

毛細管現象を利用した製鋼スラグ中酸化鉄、酸化リンの分離回収

代表研究者 東北大学 大学院工学研究科 准教授 三木貴博

1. 諸言

近年の粗鋼生産量の伸びは目覚ましく、2004年には10.6億トンであったのに対し、2013年には16.1億トンと10年間で約50%増加した¹⁾。製鋼スラグは鉄鋼精錬工程において発生不可避な副産物であり、我が国における2013年度の排出量は約1400万トンに及ぶ²⁾。発展途上国の旺盛な鉄鋼需要を背景に、今後も粗鋼生産量は増え続け、それに付随して製鋼スラグの排出量も増加すると考えられる。製鋼スラグは転炉スラグと電気炉スラグに分類され、電気炉スラグは更に酸化製錬で排出される酸化スラグと、還元製錬で排出される還元スラグに分類される。転炉スラグには重量比で約20mass%、電気炉スラグには約30mass%のFeが含まれている。また、転炉スラグには P_2O_5 が数mass%含まれている。主な用途は路盤材として道路工事、アスファルトコンクリート用骨材として土木工事などに用いられている。

一方で、高品位な鉄鉱石が減少し、低品位鉱の利用や、鉄分を無駄にしないプロセスなどが求められている。したがって現在有効利用されていない製鋼スラグ中の鉄分を回収・利用することは今後重要になると考えられる。また、転炉スラグには数mass%の P_2O_5 が含まれている。リンはあらゆる生物にとって必須元素であり、カリウム・窒素とともに肥料の三要素である一方、鉄鋼業においては冷間脆性の原因となる有害な不純物として扱われる。そのため鉄鉱石や石炭に由来するリンは鉄鋼製造プロセスにおいて徹底的に鋼材から除去され、その大部分が転炉スラグ中に分配される。しかし、現在の製鋼スラグの主な用途は道路工事や土木工事用であり、リンを有効利用しているわけではなく、回収することも難しいため、これらに用いられたリンは損失したに等しい。横山ら³⁾は、石炭や鉄鉱石などの製鉄原料に付随して国内に流入するリンの総量がリン鉱石として輸入されるリン量に匹敵すると報告しており、転炉スラグ中のリンを濃縮・分離することができれば、転炉スラグはリンの有望な二次資源となる可能性がある。

製鋼スラグは冷却過程で $2CaO \cdot SiO_2$ が析出し、FeOが液相に濃縮することがわかっており、また、過去の研究⁴⁾⁶⁾から製鋼スラグに含まれるリンの大部分は $2CaO \cdot SiO_2$ 固相に $3CaO \cdot P_2O_5$ として固溶することが知られている。したがって、 $2CaO \cdot SiO_2$ 固相とFeOが濃縮した液相を物理的に分離することができればそれぞれリン・鉄の二次資源として再利用できる可能性があり、実現すれば資源・コスト・エネルギーの観点からメリットが大きい。以上の観点から本研究では製鋼スラグのFeO濃縮液相と P_2O_5 濃縮固相を、液相をキャピラリー効果でCaO焼結体に吸収させ固相・液相を分離することを試みた。

2. 実験方法

CaO は試薬 CaCO_3 を白金坩堝に装入し、マッフル炉を用いて大気中 1473 K で 4 時間仮焼（かしょう）して作製した。

FeO は試薬 Fe_2O_3 試薬 Al_2O_3 ボートに装入し横型電気抵抗炉で Ar ガスを 100 cc/min で流通させ 927°C まで昇温し、昇温後、CO ガス 100cc/min、 CO_2 ガス 100cc/min の混合ガスに置換し 927°C で 2 時間保持、保持後ガスを再び Ar ガスを 100 cc/min で流通させ室温まで降温させた。

予備熔融スラグは作製した CaO、FeO 及び試薬 SiO_2 、試薬 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ を 45.8 mass%CaO – 43.1 mass%FeO – 8.1 mass% SiO_2 – 3.0 mass% P_2O_5 となるように秤量・混合した。作製したスラグ試料 6g を MgO 坩堝に装入し、縦型電気抵抗炉（を用いて Ar ガスを 100 cc/min で流通させながら、試料を 200 K/hour の速度で昇温し、1823 K で 1 時間予備熔融させた後に、1673K で 1 時間保持した。保持後、炉内から坩堝を取り出し、速やかに水冷真鍮容器内に移し He ガスを吹き付けて急冷した。急冷後、MgO 坩堝部分をグラインダーを用いて削りスラグ部分を取り出したのち、いくつかの塊に分割し、必要に応じてグラインダー、SiC 研磨紙で削り、重量を調整し、予備熔融スラグ試料とした。

CaO タブレットは作製した 3g の CaO を 15mmΦ のダイスを用いて圧粉・成型し、これを白金坩堝に入れ、大気中 1100°C または 1400°C で 3 時間保持し焼結し作製した。空気中の水分や二酸化炭素と反応するのを防ぐため各温度で保持・焼結したのち速やかにデシケーターに移し徐冷した。その後、グラインダーを用いてカップ状に成形した。

実験は縦型電気抵抗炉を用いて行った。電気炉の概略を **Fig. 1** に示す。坩堝は MgO 保護坩堝（多孔質、内径 40mm、外径 50mm、高さ 100mm）と MgO 坩堝（緻密質、外径 18mm、内径 14.5mm、高さ 60mm）を用いた。炉内の温度測定は R 型熱電対を使用した。カップ状に加工した CaO 焼結体（約 2.8g）に予備熔融スラグ（約 0.2g）を載せ、MgO 坩堝内に装入した。坩堝を炉内に設置した後、Ar ガスを 100 ml/min で流通させながら、試料を 200 K/hour の速度で昇温し、1673K で一時間保持したのち、室温まで 200 K/hour で降温した。その後電気抵抗炉上部から Mo ワイヤを用いて試料を取り出した。

実験後、坩堝から試料を取り出し、スラグ、吸収体それぞれの重量を測定したのちエポキシ樹脂に包埋した。樹脂硬化後、試料表面を SiC 研磨紙によって #2400 まで乾式研磨を行った。研磨後、試料をエタノール中で超音波洗浄して表面を清浄化し、試料の導電性を高めるためにオスミウム蒸着を行った。観察・分析には走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型分析装置 (SEM-EDS) を用いた。

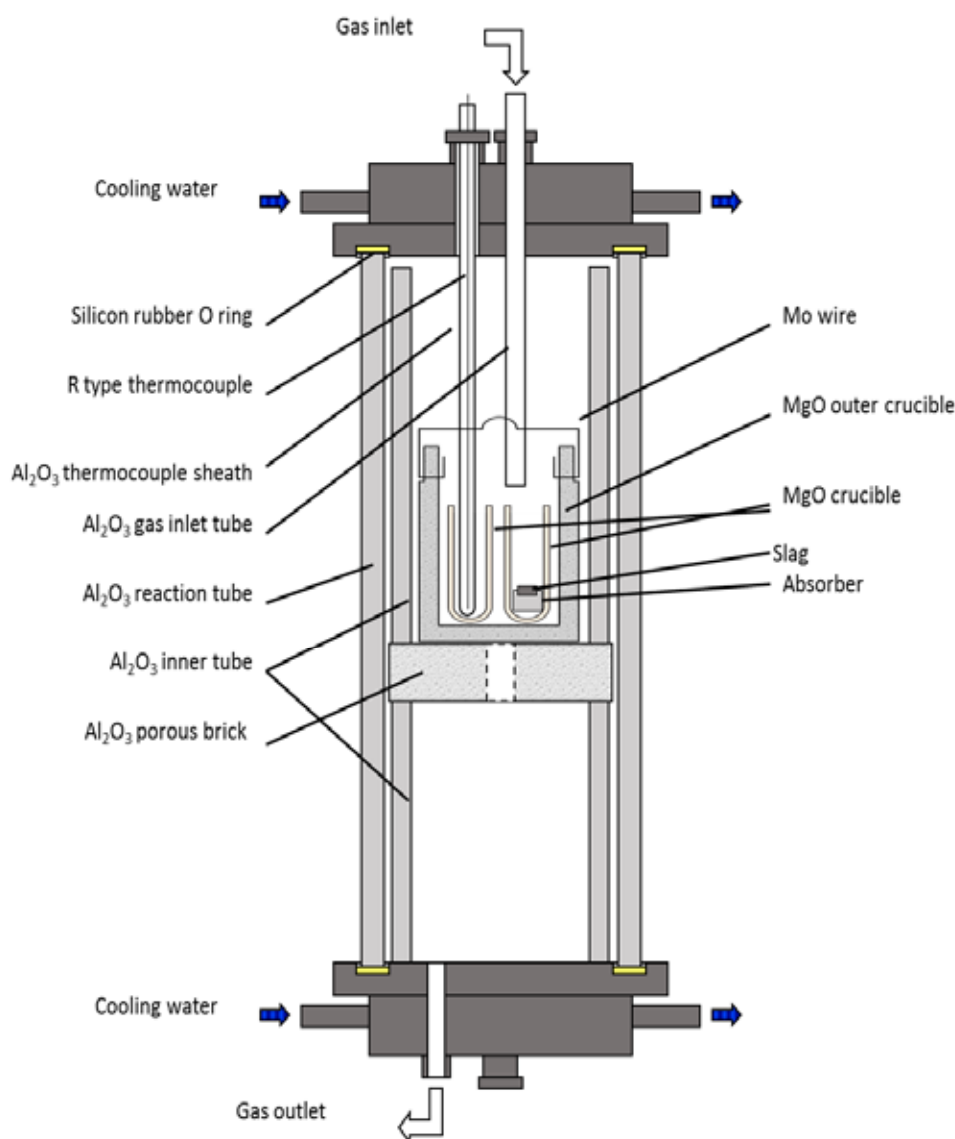


Fig. 1 Schematic diagram of resistance furnace and crucible for experiment.

3. 実験結果および考察

本実験では、試料中の Ca、Fe、Si、Mg、P は全て CaO、FeO、SiO₂、MgO、P₂O₅ として存在すると仮定した。

1100℃で焼結した CaO 焼結体を用いた実験後の様子を **Fig. 2** に示す。CaO 焼結体とスラグは容易に分離することができた。また、CaO 焼結体は茶褐色に変化していた。

実験前の CaO 焼結体の重量は 2.8036g、スラグ試料の重量は 0.2014g、実験後の CaO 焼結体の重量は 2.9115g、スラグ試料の重量は 0.0473g であった。実験前後での重量の合計がほぼ変化していないため、スラグ試料から発生した液相はすべて CaO 焼結体に吸収

されたと考えられる。

Fig. 3 に試料断面の SEM 写真を示す。CaO 焼結体の内部には CaO 固相、間隙に液相が確認された。また、分離後のスラグでは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 固相と液相スラグ相、(Mg,Fe)O 固相が確認された。(Mg,Fe)O 固相は予備溶融スラグ作成時にスラグと MgO 坩堝が反応し生じたものと考えられる。

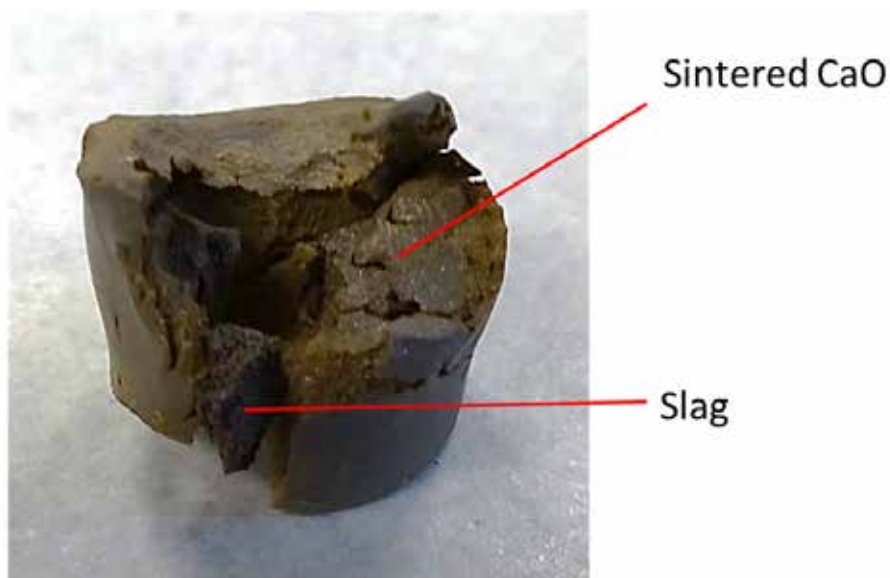


Fig. 2 Photograph of after experiment

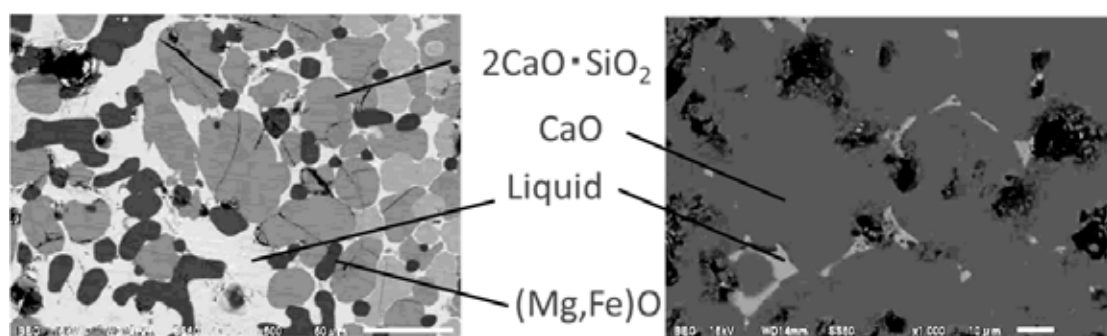


Fig. 3 SEM (left)Slag(× 500)
(right)absorber(× 1000)

SEM-EDS による分析を行った。CaO 焼結体とスラグ試料の平均組成は複数個所で面分析を行いその平均を全体の平均組成とした。これから、分離後のスラグ中 FeO 濃度は 13.08mass%であり、初期スラグの FeO 濃度の約 1/3 であった。また、分離後のスラグ中 P₂O₅濃度は 5.57mass%であり、初期スラグの約 2 倍であった。実験前後のスラグ試料の重量および組成から FeO,P₂O₅のスラグ-吸収体間の分配率を以下のように定義した。

$$\text{スラグ試料への分配率} = \frac{(\text{実験後スラグ重量}) \times (\text{実験後スラグ試料中濃度})}{(\text{実験前スラグ重量}) \times (\text{初期スラグ試料中濃度})}$$

$$\text{焼結体 (圧粉体) への分配率} = 1 - \frac{(\text{実験後スラグ重量}) \times (\text{実験後スラグ試料中濃度})}{(\text{実験前スラグ重量}) \times (\text{初期スラグ試料中濃度})}$$

上式から FeO の焼結体への分配率及び P₂O₅ のスラグ試料への分配率を求めると以下のようになった。

$$\text{FeO の焼結体への分配率} = 1 - \frac{0.0473 \times 13.08}{0.2014 \times 39.95} = 0.92$$

$$\text{P}_2\text{O}_5\text{のスラグ試料への分配率} = \frac{0.0473 \times 5.57}{0.2014 \times 3.09} = 0.42$$

FeO の焼結体への分配率及び P₂O₅ のスラグ試料への分配率をそれぞれ FeO、P₂O₅ の回収率とすると、初期スラグ中 FeO の 92%及び P₂O₅ の 42%を回収できたと言える。

1400℃で焼結した CaO 焼結体を用いた実験後の様子を **Fig. 4** に示す。CaO 焼結体とスラグは容易に分離することができた。また、CaO 焼結体は茶褐色に変化していた。

実験前の CaO 焼結体の重量は 2.7956g、スラグ試料の重量は 0.2014g、実験後の CaO 焼結体の重量は 2.9543g、スラグ試料の重量は 0.0393g であった。実験前後での重量の合計がほぼ変化していないため、スラグ試料から発生した液相はすべて CaO 焼結体に吸収されたと考えられる。

Fig. 5 に試料断面の SEM 写真を示す。CaO 焼結体の内部には CaO 固相、間隙に液相が確認された。また、分離後のスラグでは 2CaO・SiO₂ 固相と液相スラグ相、(Mg,Fe)O 固相が確認された。

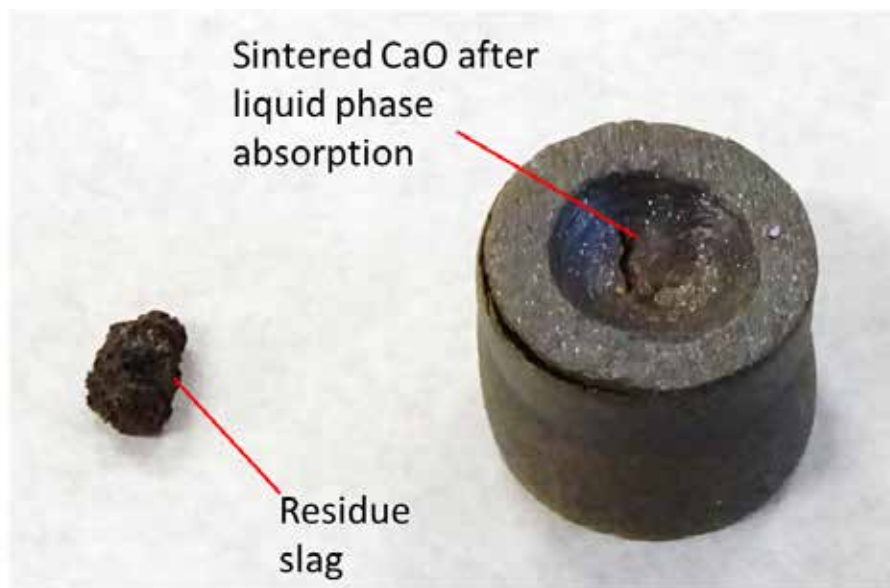


Fig. 4 Photograph of after experiment

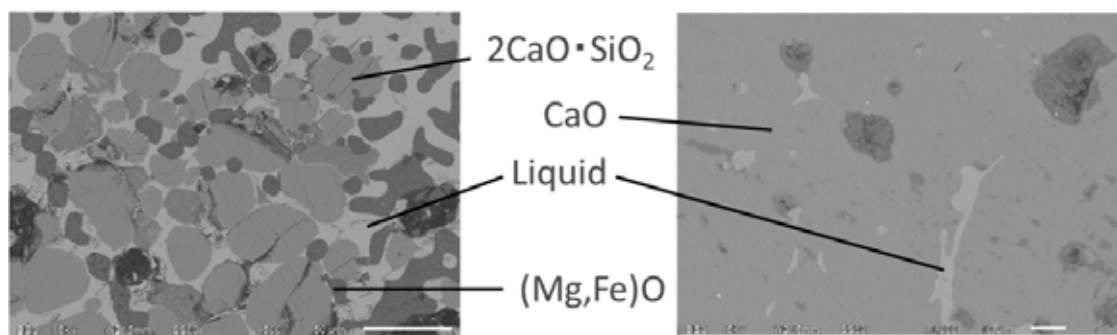


Fig. 5 SEM image
(left)Slag($\times 500$) (right)absorber($\times 1000$)

SEM-EDS による分析を行った。CaO 焼結体とスラグ試料の平均組成は複数個所で面分析を行いその平均を全体の平均組成とした。これから、分離後のスラグ中 FeO 濃度は 11.99mass%であり、初期スラグの FeO 濃度の約 1/4 であった。また、分離後のスラグ中 P_2O_5 濃度は 6.20mass%であり、初期スラグの約 2 倍であった。FeO、 P_2O_5 の回収率を求めると、

$$\text{FeO の焼結体への分配率} = 1 - \frac{0.0393 \times 11.93}{0.2014 \times 39.95} = 0.94$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{のslag試料への分配率} = \frac{0.0393 \times 6.33}{0.2014 \times 3.09} = 0.40$$

上式より初期slag中 FeO の 94%及び P₂O₅ の 40%を回収できたと言える。

初期slagからの FeO の回収率は両条件においても 90%程度であり、初期slag試料に含まれる FeO のほぼ全てを分離・回収できたと言える。P₂O₅に関しては回収率は 40%程度に留まった。

slag試料の組成を 45.8 mass%CaO – 43.1 mass%FeO – 8.1 mass%SiO₂ – 3.0 mass%P₂O₅、固相がすべて 2CaO・SiO₂ として存在すると仮定し、状態図から固相、液相の重量比はおおよそ固相：液相＝4：1 であるので P₂O₅ 分配比は固相：液相＝20：1 とした場合、理論的には 83.3%の P₂O₅、100%の FeO を分離・回収することができる。更なるりんの回収率改善のためには、CaO 焼結体への P₂O₅ の吸収を抑制する必要があると考えられる。

4. 結論

製鋼slagを模擬したslagについて、CaO 焼結体による液相吸収実験を行って、以下の結論を得た。

液相slagから発生した液相を吸収することができた。初期slagからの FeO の回収率は両条件においても 90%程度であり、初期slag試料に含まれる FeO のほぼ全てを分離・回収できたと言える。P₂O₅ に関しては回収率は 40%程度に留まった。本研究の実験条件下において、予備熔融slag試料の保持時間による影響や、焼結体作成時の焼結温度による差異は明確に表れなかった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 JFE21 世紀財団より研究助成をいただき、深甚なる謝意を表する。

参考文献

- 1) 日本鉄鋼連盟「worldsteel 銑鉄・粗鋼生産速報」
<http://www.jisf.or.jp/data/iisi/> (2015/02/09)
- 2) 鐵鋼スラグ協会、「平成 25 年度鉄鋼スラグ需給の概要」、
<http://www.slg.jp/pdf/fs-143-01.pdf> (2015/02/09)
- 3) 横山一代、久保裕也、森一宏、岡田秀彦、竹内秀次、長坂徹也：鉄と鋼, 92(2006), 683.
- 4) 水渡英昭、林田由美子、高橋愛和：鉄と鋼, 63(1977), 1252.
- 5) 伊藤公久、柳沢正和、佐野信雄：鉄と鋼, 68(1982), 342.
- 6) R. Inoue, H. Suito : ISIJ Int., 46(2006), 174.