

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12646

研究課題名(和文) 廃棄物・水・空気による循環型排煙脱硫プロセス

研究課題名(英文) Desulfurization process by using waste material, water and air for resource recycling

研究代表者

平木 岳人(Hiraki, Takehito)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：60550069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化カルシウム、窒化アルミニウム、硫酸水溶液を原料として、80℃・48時間の加熱処理によりエトリンガイト単相を合成できることを明らかにした。また、合成したエトリンガイトを200℃で加熱処理することによりフッ素の高度処理が可能であることがわかった。実還元スラグ、実アルミニウムドロス残灰、硫酸水溶液を原料としてもエトリンガイトを合成可能であることを明らかにしたが、pHの調整が適宜必要であることがわかった。シンプルなプロセスで難処理性の還元スラグとアルミニウムドロスを本提案プロセスにて有効利用できる可能性は高く、排煙脱硫プロセスなど硫酸酸性雰囲気における副生物リサイクル技術としても展開できる。

研究成果の概要(英文)：Ettringite can be synthesized in single phase from calcium oxide, aluminum nitride and sulfuric acid holding at a temperature 80 degree Celsius for 48 hours. Synthesized ettringite has also ion-exchange capacity and fluoride concentration of model waste water decreased from 25.43 mg/L to 7.96 mg/L by addition of synthesized ettringite holding at a temperature 25 degree Celsius for 120 minutes.

研究分野：環境化学工学

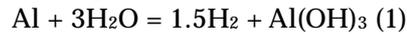
キーワード：アルミニウムドロス残灰 製鋼スラグ リサイクル エトリンガイト

1. 研究開始当初の背景

鋼を製造する製鋼工程で副生する製鋼スラグは、転炉から生成する転炉系スラグと、スクラップを原料とする電気炉製鋼工程で生成する電気炉系スラグに大別できる。転炉系スラグは転炉鋼 1ton あたりおよそ 110kg 副生し、高炉徐冷スラグと同様に冷却ヤードで放冷や散水により徐冷処理される。電気炉系スラグは、酸化精錬で副生する酸化スラグと還元精錬で副生する還元スラグにさらに大別でき、酸化スラグは電気炉鋼 1ton あたり約 70kg、還元スラグは約 40kg 副生する。高炉スラグおよび製鋼スラグはその大半が JIS 規格製品として道路等の建設資材に利用されているが、このうち電気炉還元スラグについては、産出する事業所が点在していること、鋼種ごとに化学成分が異なるためスラグの組成が不安定であること、他のスラグよりも成分中に多く含む CaO に起因する膨張特性、冷却時の粉化による微粒子形状などの問題点があり、土木材料としての利用が困難であることから鉄鋼スラグの中で最もリサイクル率が低く、これまでに土壌改良剤や酸化スラグを用いて希釈した混合スラグによる建設資材への利用などの研究がなされてきたが、他の産業廃棄物との同時利用に関してはコンクリートとしての利用が報告されているのみである。国内の年間生産量が 2500 万トンに上る電気炉プロセスからは、年間約 100 万トンもの難リサイクル性還元スラグが排出されていることから、還元スラグの新規用途開発は重要な課題である。

一方、アルミニウムの製造における溶解鑄造工程では、ドロスとよばれる金属と酸化物の混合物が、年間約 40 万トンもの規模で不可避に発生している。ドロスは酸化が原因で主に溶湯表面に発生し、一般的に溶解工程で使用される反射炉では、バーナーの輻射伝熱を妨げるばかりか介在物の原因となるため適宜掻き取られる。またドロスには、溶湯中の合金元素・介在物除去や掻き出し時のドロスと溶湯の分離性向上等を目的に投入されたフラックス由来の化合物が含まれている。溶解炉から掻き出したドロスには金属アルミニウムが 50%以上含まれているため、国内では灰絞り機と呼ばれる装置で金属分の回収が行われている。国内で使用されている灰絞り機は、鉄製ルツボ内に掻き出して間もない高温のドロスを投入し、鋼製の回転攪拌羽根による攪拌で金属分と酸化物を分離するタイプのものが多い。またこのとき、金属分の回収率を高めるため多量の発熱性フラックスを添加する場合がある。灰絞り機で発生する残灰(：アルミニウムドロス残灰)は、その処理に課題が多い。特に未回収の金属アルミニウムと窒化アルミニウムがそれぞれ、水との反応により以下のような発熱を伴うガス発生を起こすことから、埋め立て処理には発熱および可燃性ガスによる火災やアンモニアによる悪臭を防ぐために何らかの安

定化処理が必要となり、結果として 4~5 万円の処理費を必要とする。国内では処理場の枯渇等が原因で、残灰の埋め立て処理が困難である。



国内で推計約 20 万トン程度発生するアルミニウムドロス残灰は、現在そのほとんどが鉄鋼プロセスにて、電気炉プロセスにおける助燃や酸素の除去(脱酸剤)のため利用されている。これは 2003 年に規定された JIS G 2402: 鉄鋼用アルミニウムドロスによるところが大きく、残灰の有効利用に関して極めて効果的な規格であった。しかし最近では、中国からの高炉材安値大量輸出による鉄鋼業の不況や、JIS で規格化されていない残灰に含まれるフッ素に関する鉄鋼メーカーの独自規制から、鉄鋼業における残灰の使用量は減少傾向にある。アルミニウムドロス残灰の新規有効利用法確立は、国内外を問わず持続可能なアルミニウム産業の発展において急務の課題である。

2. 研究の目的

本研究では、難処理性廃棄物である還元スラグとアルミニウムドロス残灰を同時にリサイクルするため、優れた水質浄化機能が近年明らかにされた機能性材料であるエトリンサイト($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$)を目的物質とした合成プロセス(図 1 参照)を提案し、硫酸水溶液をベースとして還元スラグからカルシウムおよび硫黄、アルミニウムドロス残灰からアルミニウムをそれぞれ合成成分とした抽出と混合によりエトリンサイトの合成を試みた。またそこでは、還元スラグ・アルミニウムドロスの溶解液作成を指向した溶解反応機構、エトリンサイト合成反応機構、および水質浄化性能を主とした合成エトリンサイトの物質機能性を明らかにすることを目的として検討を行った。

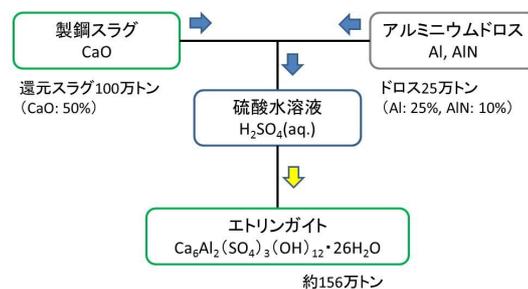


図 1 提案プロセスフロー

3. 研究の方法

エトリンサイト合成試験の概略を図 2 に示す。試薬炭酸カルシウム(99.5%)を温度 1100°C において 4 時間焼成して得た酸化カルシウムを乳鉢で粉碎したのち、0.06mol-Ca 相当の 3.50g 分取し PFA 製反応器へ投入した。その後反応器に純水 300mL を投入しオイルバスターラー内で容器内の溶液の温度が 80°C に

なるまで保持した。温度を保持した状態で約 300rpm の速度で溶液を攪拌しながら、平均粒径 73 μm の試薬粉末状窒化アルミニウム (99.9%) を 0.02mol-Al 相当の 0.82g 分取し反応器に投入した。その後 1mol/L 硫酸 25mL (0.025mol-S 相当) および純水 75mL を混合した溶液を 80 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したものを反応器へと投入し、同様に 80 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した純水 100mL でこれを洗い込み反応器内の溶液を 500mL となるように調整した。この時点から反応開始点 (保持時間: 0 時間) とした。合成条件はモル比で Ca:Al:S=6:2:3 とし、エトリンガイトの量論比と一致するように調整した。反応開始以降も同様に 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持の下で 300rpm の速度で溶液を攪拌した。また反応器は溶液の揮発を防ぐため、これを密閉状態で試験を行った。さらに反応開始後所定の時間毎に反応溶液と固体反応物のサンプリングを適量行い、反応溶液の pH を pH 電極により測定した。回収した溶液はフィルターユニットにより濾過したのち溶液中のカルシウム、硫黄およびアルミニウムの各イオン濃度を ICP 発光分光分析装置により測定した。固体回収物は純水で洗浄し、常温の下で約 24 時間真空乾燥させたのち X 線回折装置によりその構成相を解析した。

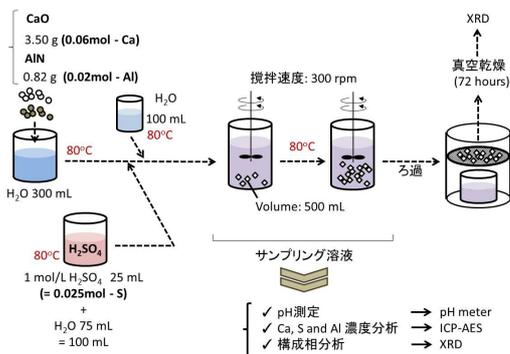


図 2 実験方法

4. 研究成果

合成試験で得られた固体回収物の XRD パターンを図 3、同試験における各イオン濃度の経時変化を図 4 に示す。図 3 より、反応開始から 4 時間後の固体構成相は硫酸カルシウム二水和物と水酸化カルシウムであるが、24 時間後においては水酸化カルシウムの示すピークが消失し、エトリンガイトのピークが検出されたことがわかる。さらに 48 時間後には硫酸カルシウム二水和物の示すピークも消失し、検出ピークがエトリンガイトと全て一致したことから、その構成相はエトリンガイト単相であることがわかる。72 時間後においても固体の構成相はエトリンガイト単相であり、構成相の変化は認められなかった。また、反応開始以降の溶液の pH は硫酸溶液の投入後であっても 12 前後の値を終始維持していた。図 4 より、溶液中カルシウムおよび硫黄のイオン濃度は時間の経過とともに

減少しており、反応開始から 29 時間と 46 時間との間においてその値が大きく減少したことがわかる。48 時間後ではサンプリングを行った固体回収物の構成相がエトリンガイト単相であったことから、エトリンガイト単相へ遷移する上での水溶液中に存在するイオンの固相への供給による変化であると推察される。一方でアルミニウムのイオン濃度は反応開始直後から非常に低く、変化はほとんどないことがわかる。これは溶液中のアルミニウム成分が水酸化アルミニウムあるいはエトリンガイトの固体として存在しているためと考えられる。また、実副産物を原料とした同試験においてもエトリンガイトを合成可能であることを明らかにした。

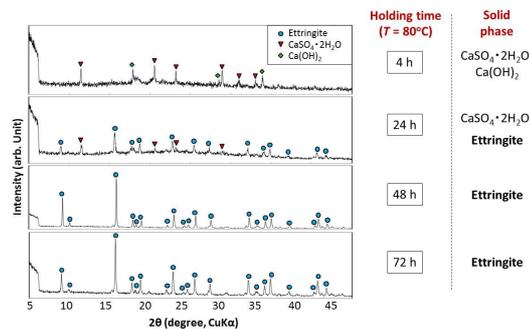


図 3 固体回収物の XRD パターン

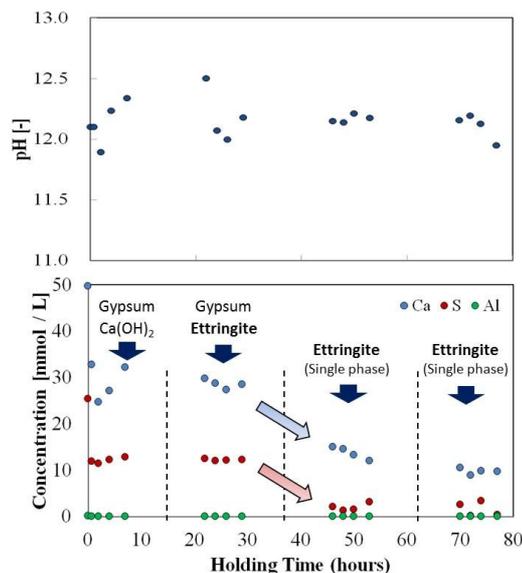


図 4 pH およびイオン種の経時変化

本研究ではシンプルなプロセスで難処理性の還元スラグとアルミニウムドロスを本提案プロセスにて有効利用できる可能性を示した。構造材料としてのエトリンガイト利用価値が高まれば大量のスラグドロスを処理可能となる。また、排煙脱硫プロセスなど硫酸酸性雰囲気における副生物リサイクル技術としても展開できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計3件)

平木岳人、田矢真介、長坂徹也：“鉄鋼用アルミニウムドロス中ハロゲン化合物の選択的除去”、鉄鋼協会第175回春季講演大会、2018年3月19日、千葉工業大学 習志野

吉田実生、平木岳人、長坂徹也：“硫酸を用いたアルミニウムドロス残灰の改質処理”、軽金属学会第132回春期大会、2017年5月20日、名古屋大学 名古屋

平木岳人：“アルミニウムドロスと鉄鋼産業について”、鉄鋼協会第173回春季講演大会、2017年3月15日、首都大学東京 東京

6. 研究組織

(1)研究代表者

平木 岳人 (HIRAKI, Takehito)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60550069