

令和 5 年 5 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H04367

研究課題名(和文) 製鋼スラグ中に含まれるリンの選択的分離回収法の開発

研究課題名(英文) Development of a Selective Separation and Recovery Method for Phosphorus in Steelmaking Slag

研究代表者

坪内 直人 (TSUBOUCHI, Naoto)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90333898

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：炭素還元による製鋼スラグからのP回収を妨害するFeを塩素化法で分離したのち、H₂O改質で塩化物を酸化物に転換し、次に鉄フリースラグの炭素還元でPのみを選択的に分離回収する技術の開発を行った。製鋼スラグをC12中で1000℃に加熱後60分保持するとFeとTiがほぼ全て放出され、Mg揮発率も35%となった。つまり、Fe、TiそしてMgの一部を選択的に分離できた。次に、塩素化後の残渣を50%H₂O中で1000℃まで加熱すると、Clがほぼ完全に除去され、塩化物は酸化物に変化した。さらに、60分改質後の残渣と炭素物質を混合しN₂中で加熱すると、Pの放出が進み、揮発率は1500℃で95%に上った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術上の最大の成果は、製鋼スラグをC12ガス中で1000℃まで加熱するとFe、TiならびにMgの一部を選択的に揮発分離できること、その塩素化後の残渣を50%H₂Oガス中で1000℃に加熱すると、Clイオンがほぼ完全に除去されること、その改質残渣と炭素物質を混合しN₂中で加熱するとAlとSiも揮発するが、その程度は小さい一方、P放出は顕著に進み、揮発率は1500℃で95%に上ることを見出した点にある。本成果は、新しいP回収技術として大いに期待され、また、海外からのP鉱石輸入依存からの脱却が可能な希少資源確保の戦略的效果が期待され、非資源保有国である我が国にとってその意義は非常に大きい。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study was to develop a technique to selectively separate and recover only P from steelmaking slag (C-slag) by carbon reduction of de-Fe C-slag after pre-separation of Fe, which interferes with P recovery from C-slag by the carbon reduction method, by converting chloride to oxide by H₂O reforming, and then by carbon reduction of de-Fe C-slag in C12. After heating to 1000℃ and holding for 60 min, Fe and Ti were almost completely released, and the volatilization rate of Mg was 35%. In other words, this method enabled selective volatilization separation of Fe, Ti, and a part of Mg. Next, when the chlorinated residue was heated to 1000℃ in a 50%H₂O stream, the Cl ions were almost completely removed and the chlorides were converted to oxides. Furthermore, when the residue after 60 min reforming was mixed with carbon materials and heated in N₂, P was released and the volatilization rate reached 95% at 1500℃.

研究分野：有機資源化学、触媒化学、環境化学

キーワード：有価物回収 分離精製高純度化 リサイクル化学 資源循環

1. 研究開始当初の背景

リン(P)は、動植物にとって必須元素で、肥料や工業製品などにも大量に使用されているが、近年、原料となるP鉱石の低品位化と枯渇が問題となっている。また、その鉱石は限られた国に偏在するため、入手の困難さが増しており、P資源確保が焦眉の課題となっている。これに対し、鉄鉱石中のPは除去対象元素の1つであり、製鋼スラグ中に固溶体(Ca₂SiO₄-Ca₃P₂O₈)形態で濃縮される。したがって、安定的にPを確保するためには、製鋼スラグからの効率的なP分離回収法の開発が重要であるが、実用化には至っていない。一般に、P鉱石からのリン酸の製造は湿式(硫酸分解)と乾式(炭素還元)に大別されるが、後者は前者より純度の高いリン酸を製造可能なことから、炭素還元によるP回収が検討されている。しかし、スラグ中のFeOの還元で生成するFeが、脱離したガス状のPをFe-P合金として固定化するため、P回収率が低く(50%程度)、これが実用化への弊害の一因となっている。

2. 研究の目的

上記の背景に基づき、本研究では「製鋼スラグ中のFeを事前を選択的に分離できれば、炭素還元によるPの分離回収が可能である」との発想と「製鋼スラグを塩素化処理するとFeのみを揮発分離させることが可能である」という本研究者の発見に基づき、「製鋼スラグからの高効率P回収技術の開発」を最大の目的に掲げた(図1)。具体的には、塩化揮発法によるスラグ中のFeの選択的分離、塩素化残渣の水蒸気改質による塩化物の酸化物への転換ならびに水蒸気改質後の残渣の炭素還元過程におけるPの揮発挙動を主に検討し、~の結果に基づき製鋼スラグからの高効率P回収法の開発基盤の確立を目指した。

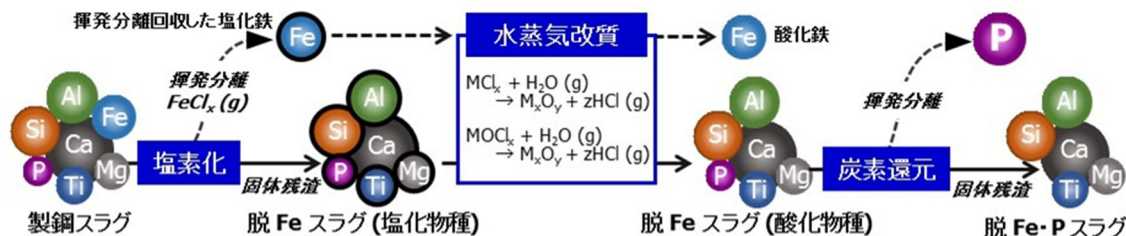


図1 本研究の概要

3. 研究の方法

鉄鋼メーカーから入手した製鋼スラグ(C-slag)とフェノールフタレインをN₂中10°C/minで500°Cまで加熱して得た炭素物質(H, 3.6; C, 88; O, 8.4 wt%)を用いた。粒径は、いずれも250µmアンダーである。C-slagの化学組成(Si, Al, Ca, Mg, Ti, Fe, P)と結晶形態は、各々、強酸溶解液を誘導プラズマ発光分光(ICP-ES)法とX線回折(XRD)法で調べた。表1に、C-slagの組成を示す。P濃度は1.1 wt%で、C-slagの主な結晶形態はCa(OH)₂であった。

表1 C-slagの元素組成

Sample	Elemental composition, mass%-dry						
	Si	Al	Ca	Mg	Ti	Fe	P
C-slag	6.2	2.4	26.6	4.2	0.4	17.4	1.1

実験には、石英製固定床反応器を使用した(図2および図3)。塩素化(図2を使用)ではC-slag(0.10g)を高純度Cl₂雰囲気中、H₂O改質(図3を使用)では後の固体残渣を10~90 vol% H₂O/N₂中、炭素還元(水蒸気発生器なしの図3を使用)では後の固体残渣と炭素物質(0.06g)の混合物(0.12g)を高純度N₂中で種々の温度まで加熱し、所定時間保持した。なお、いずれの場合もガス流量・昇温速度・加熱温度・保持時間などをパラメータとして変化させた。揮発率は、~後の固体試料中に含まれる構成元素の濃度を強酸溶解/ICP法で定量し求めた。

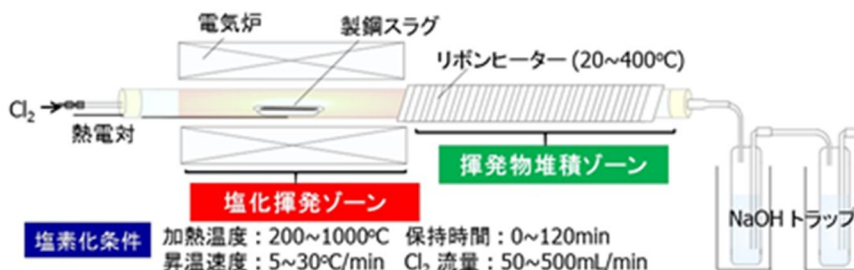


図2 塩素化装置の概略

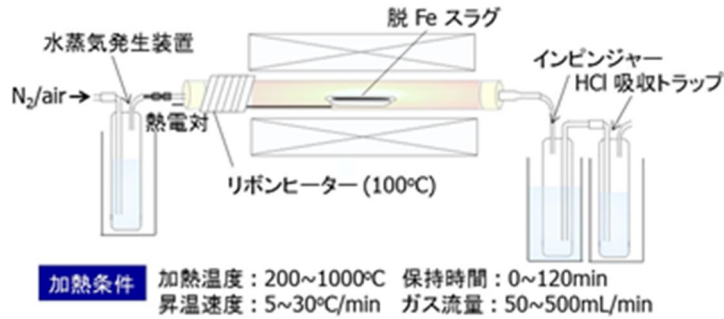


図3 水蒸気改質装置の概略

4. 研究成果

(1) スラグ構成元素の塩化揮発挙動に及ぼす諸因子の影響

C-slag の塩素化処理を様々な条件下 (ガス流量 50 ~ 500 ml/min、昇温速度 5 ~ 30°C/min、加熱温度 200 ~ 1000°C、保持時間 0 ~ 60 min) で行った。図 4 に、200 ml/min・5°C/min・200 ~ 1000°C・0 ~ 60 min の操作条件で塩素化したときのスラグ構成元素の揮発挙動を表わす。1000°Cでの保持無し (図 4 中の破線) では、揮発率は Fe が 80% を上回り、Ti は約 5% であった。具体的には、Fe は 400°C 付近から揮発し、その現象は 800°C 以上で顕著となり、揮発率は 1000°C で約 85% に達した。一方、Ti は 800°C 以降に少量のみ放出された。つまり、1000°C までは、ほぼ Fe のみを揮発させることが出来た。次に、揮発率の更なる向上を目指し、Fe の揮発が進行する 1000°C で保持を行なったところ、揮発率は 20 min 後にほぼ 100% に達したが、Ti の揮発も同時に起こり、60 min 後には全てが気相中に移行した。また、保持時間の増加にともない Mg の揮発も進行し、60 min までに 35% が脱離した。一方、Al・Si・P・Ca の揮発は全く認められなかった。加えて、Cl₂ 流量や昇温速度に依らず、1000°C で 60 min 以上処理したあとの試料では CaCl₂・nH₂O の回折シグナルが明確に現れた。以上の結果から、Cl₂ ガス中 1000°C で保持を行なうと Fe、Ti そして Mg の一部を選択的に揮発分離でき、その他の元素は固相中に濃縮できることが明らかとなった。なお、本実験条件下においては、Fe 揮発率は昇温速度が増加すると低下する傾向を示し、一方、ガス流量の影響は殆ど認められなかった。

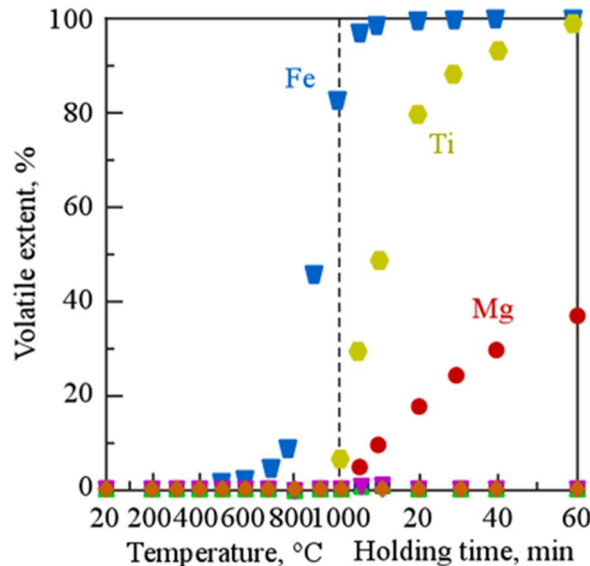


図4 C-slag の塩素化処理過程における構成元素の揮発挙動

(2) 塩素化残渣中に残存する元素の炭素還元時の揮発挙動

上記した実験 (図 4) で得た塩素化残渣にフェノールフタレイン由来の炭素質を物理的に 0.1 g 混合した試料を N₂ 中で加熱したときの残渣構成元素の揮発挙動を調べた。Si と Al は還元温度が 1500°C まで殆ど揮発しなかった。Mg 揮発率は 1300°C までは若干 (10%) 増加したが、その後はほぼ一定であった。これに対して、P 揮発率は 1000 ~ 1300°C 間では直線的に増加し、1500°C での値は 95% 以上に達した。Ca は 1200°C 以上で揮発が進行し、1500°C では 99% 以上が放出された。さらに、XRD 分析から、図 4 に示した塩素化残渣中の Ca の一部は CaCl₂ 形態で存在した。よく知られているように、この化合物は種々の先行研究において、塩素化剤として使われている。そのため、本条件下で P の揮発が進んだ理由として、(i) CaCl₂ が塩素源として作用した可能性ならびに (ii) 固相中の P 種が炭素質により還元されガス形態で揮発した可能性が考えられる。一方、CaCl₂ の融点と沸点は各々 730°C と 1600°C であることから、塩素化残渣中に CaCl₂ で存在する Ca は 1500°C までに CaCl₂ ガスとして揮発した可能性もある。Si、Al ならびに Mg の揮発は全く生じないもしくは小さいことから、これらの元素種は熱的に安定な

形態で残渣中に共存しているのかもしれない。以上より、塩素化残渣の炭素還元処理時には、当初の狙い通り Fe が存在しないため P 揮発が進み、1500°C までにはほぼ 100% 放出させることが出来た。しかし、Mg の一部（塩素化時の揮発を除くと約 10%）と Ca の大部分が 1500°C までに揮発することが判明し、P の選択的な揮発分離には Ca の固定化が重要であると言える。

(3) 水蒸気改質による塩化物の酸化物への転換

本研究の目的は、C-slag からの P の選択的分離回収であり、他の元素の揮発は望ましくない。一方、本研究者らは、これまで塩化揮発法による Dy 含有 NdFeB 磁石からの希土類元素の分離回収技術の開発を行い、磁石中の Fe は塩化鉄として低温から揮発すること、ならびに分離回収した塩化鉄種を H₂O/N₂ 雰囲気下にて加熱すると 300°C の低温から酸化鉄に変化することを明らかにしている¹⁾。つまり、水蒸気処理は塩化物の酸化物への転換法として大変有効であった。そこで、塩素化残渣の H₂O 改質を種々の条件下（H₂O 濃度 10~90%、ガス流量 50~500 ml/min、昇温速度 5~30°C/min、加熱温度 200~1000°C）で検討した。図 5 に、50% H₂O・420 ml/min・5°C/min・200~1000°C・0 min の操作条件で H₂O 改質処理したときの Cl⁻ の除去の程度を表わす。Cl⁻ は、温度が 200°C を超えると放出され、除去率は 600°C では約 20% であったが、800°C では 90% 前後に上り、1000°C ではほぼ 100% に達した。つまり、塩化物は酸化物形態に転換された。また、幾つかの条件では Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂ の XRD ピークが検出された。なお、Cl⁻ 除去率は H₂O 濃度やガス流量には殆ど依存せず、一方、昇温速度が増加すると減少する傾向を示した。

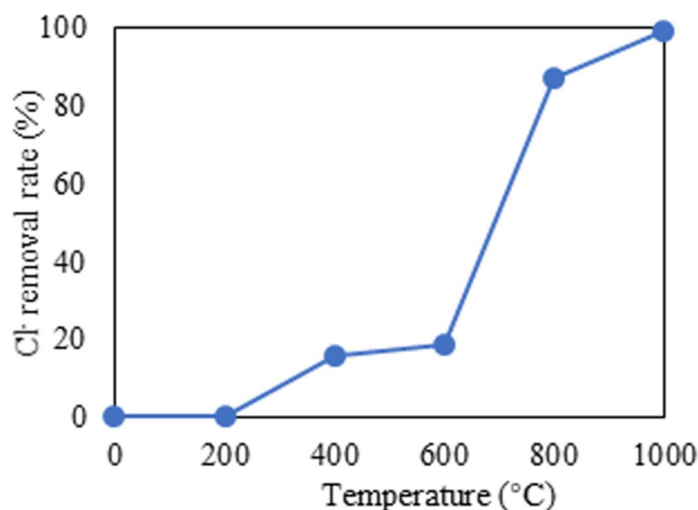


図 5 図 4 に示した塩素化処理後の残渣の H₂O 改質時における Cl⁻ イオン除去率の温度依存性

(4) 水蒸気改質した塩素化残渣の炭素還元時における元素の揮発挙動

図 4 の塩素化残渣を 50% H₂O 雰囲気下 1000°C で 0 min もしくは 60 min 改質処理して得た固体残渣を N₂ 気流中で加熱したときの元素の揮発挙動を調べた（炭素質未添加試料）。なお、改質処理後の反応器出口壁には白色固体の析出が認められ、XRD での H₂O 処理固体の定性分析では Ca-Si-Mg-Al-O-Cl から成る化合物が認められた。H₂O 処理した固体の熱処理では、改質時間 0 min 並びに 60 min のいずれの試料でも、1300°C 以下では元素の揮発は殆ど認められず、この温度を超えると固溶し、ガラス状態で試料導入セル上に強固に付着したため、回収できなかった。

図 6 は、上記の H₂O 改質物に炭素質を物理的に約 0.1 g 添加した試料を N₂ 気流中において熱処理したときの元素の揮発挙動を示す。ここでは、各元素の揮発率は塩素化前の入手した試料基準で表記した。なお、H₂O 改質試料に炭素質を混合すると、上述のような 1300°C 以上での試料の固溶は全く認められず、試料の回収は容易に行うことが出来た。1000°C、0 min の H₂O 処理サンプル（図 6a）では、1100°C を超えると急激な P の揮発が生じ、1500°C での揮発率は 95% 以上に達した。Mg は 1300~1500°C 間で 10% ほど放出された。一方、Ca の揮発率は 1200°C から増加して、1500°C では 75% に上った。このような Ca と P の揮発は、炭素未添加のサンプルでは認められなかったため、炭素の添加により P と Ca の揮発が進行したと結論できる。Mg の揮発挙動は「(2) 塩素化残渣中に残存する元素の炭素還元時の揮発挙動」の結果と類似していた。これに対し、P の揮発開始温度は「(2)」と比較し 100°C ほど高温側にシフトしており、さらに、各温度における揮発率も「(2)」に比べて小さなものであった。先に述べたように（図 5）、H₂O 処理にて塩素化残渣中の Cl は除去されたので、塩素種が反応（塩化物による低温揮発反応）に寄与する割合が低下し、その結果、P 揮発率が小さくなった可能性が考えられる。しかし、1000°C、0 min の H₂O 処理では、P の選択的な分離は難しい。例えば、1400°C での P の揮発率は約 80% に達したが、Ca の揮発も約 60% 進行しており（図 6a）、P のみを選択的に揮発分離できているとは全く言えない。

そこで、1000°C における H₂O 改質時間を 60 min とする検討を行なった。その結果を図 6b に示す。Mg の 1000~1500°C での揮発率の上昇は約 10% であった。P の揮発は 1100°C を超えると生じ、1200~1400°C では急激に増大し、90% 以上に達した。一方、Ca の揮発は 1200°C まで殆ど

認められず、1300～1400℃でも15～20%の小さい値に留まったが、1500℃では約50%となった。Pの揮発開始温度は1000℃、0 minでの結果(図6a)に比べ100℃ほど高温にシフトしたものの、Pの揮発が進行する1200～1400℃においてCaの放出を抑制できる点は注目に値する。これらの結果は、塩素化によりFeを除去して調製した固体残渣をH₂Oで改質処理し、次いで炭素還元を施すことで、Pを選択的揮発分離可能であることを明確に示すものであり、本提案法の妥当性を立証するものであると言える。

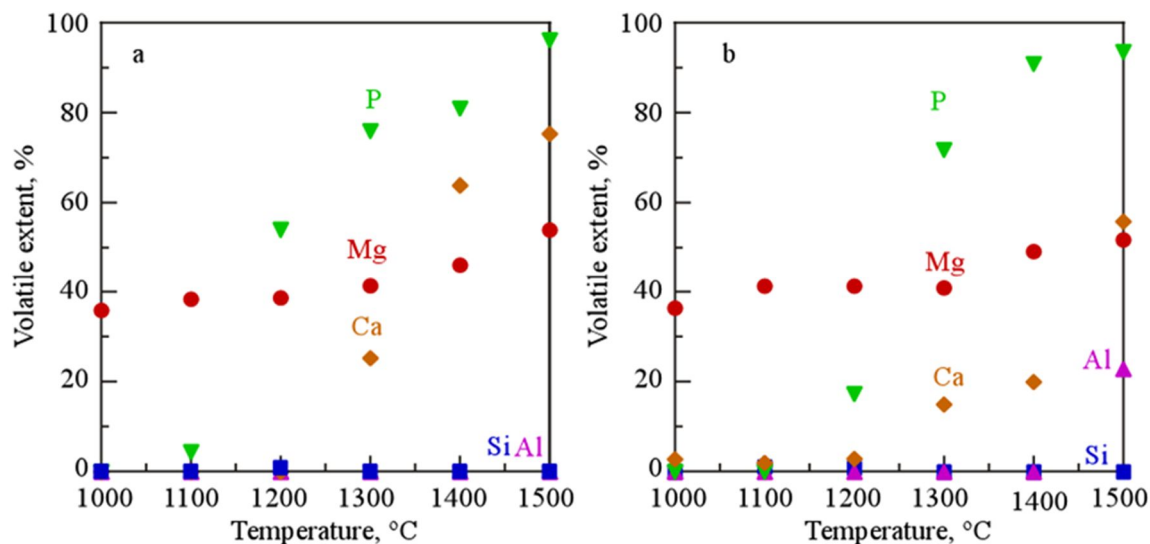


図6 塩素化残渣を1000℃で0 min (a) もしくは60 min (b) H₂O改質したサンプルの炭素還元過程における元素の揮発挙動

最後に、本研究に直接関連する論文の整理を行った。その結果、乾式によるスラグ中のPの還元分離回収は多く報告されていたが²⁻⁶、多くの場合、スラグ中に残留するPやメタルに取り込まれるPが存在し、手法によっては酸化したPの回収技術も問題となっていた。くわえて、酸などを使用する湿式法も多く報告されていたが^{7,8}、P以外の共存元素の溶出およびPを抽出・回収するための多段操作にともなう排水処理の問題が挙げられていた。一方、本研究のように塩素化法によりスラグ中のFeを事前に選択的に分離して調製した脱FeスラグからのP回収は皆無であった。特に、本法は塩素化によるスラグ固溶体の崩壊とFe揮発に起因する多孔質化の結果、炭素との接触性が向上して迅速還元が可能であった。

以上、本研究で提案した「製鋼スラグからのPの回収技術」の概念を立証することを目的に、塩化揮発法による製鋼スラグ中のFeの選択的分離、塩素化残渣の炭素還元時におけるPの揮発挙動、塩素化残渣の水蒸気改質処理による塩化物の酸化物への形態変化および水蒸気改質後の残渣の炭素還元過程でのPの揮発挙動を主に検討した。その結果、以下の知見を得た。

- 製鋼スラグをCl₂雰囲気下1000℃で熱処理すると、固相中のFeがほぼ完全に揮発分離され、また、1000℃保持過程ではTiの大部分とMgの一部が揮発する。
- 塩素化残渣に炭素を加え1000～1500℃で加熱処理した場合、固相中に存在するCaCl₂による塩素化反応ならびに添加した炭素による還元反応によりCaとPの揮発が進行する。
- 塩素化残渣をH₂O改質すると、Cl⁻イオンは1000℃でほぼ完全に放出され、塩化物は酸化物形態に変化した。
- 塩素化残渣を1000℃で0 min もしくは60 min 水蒸気改質した試料をN₂中で加熱処理すると、固溶する前(<1300℃)まで各元素の揮発は認められない。
- 1000℃で0 min もしくは60 min 水蒸気改質した試料に炭素を添加すると、CaとPの揮発が進行したが、60 min改質では0 min改質と比較しCaの揮発が抑制され、Pを選択的に揮発分離可能であった。

<引用文献>

- Tsubouchi et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **1**, 2013, 655-662.
 Morita et al., *Glob. Symp. Recycl. Waste Treat. Clean Technol.*, **2**, 1999, 1583-1592.
 Ryu et al., *Iron Steelmak.*, **26**, 1999, 59-68.
 Shiomi et al., *Aust. Jpn. Extr. Metall. Symp.*, 1980, 487-495.
 Dziarmagowski et al., *Arch. Metall. Mater.*, **47**, 2002, 287-295.
 Cruz et al., *Steelmak. Conf. Proc.*, **84**, 2001, 317-327.
 Iwama et al., *ISIJ Int.*, **58**, 2018, 1351-1360.
 Du et al., *ISIJ Int.*, **58**, 2018, 860-868.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Jiaqian Liu, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi	4. 巻 4
2. 論文標題 Selective Recovery of Phosphorus Element from Steelmaking Slag	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of JIE Hokkaido Branch Seminar on Clean Coal Technology	6. 最初と最後の頁 13-15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jiaqian Liu, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi	4. 巻 262
2. 論文標題 Recovery of Phosphorus from Steelmaking Slag	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Abstracts of Papers of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jiaqian Liu, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi	4. 巻 180
2. 論文標題 Recovery of Valuable Elements in Steelmaking Slag by the Chlorination Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 材料とプロセス	6. 最初と最後の頁 CD-ROM
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 劉佳倩, 望月友貴, 坪内直人	4. 巻 29
2. 論文標題 塩化揮発法によるもみ殻からの有用元素の分離とその残渣の水銀イオン除去性能	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 第29回日本エネルギー学会大会講演要旨集	6. 最初と最後の頁 92～93
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Jiaqian Liu, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi
2. 発表標題 Selective Recovery of Phosphorus Element from Steelmaking Slag
3. 学会等名 JIE Hokkaido Branch Seminar on Clean Coal Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jiaqian Liu, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi
2. 発表標題 Recovery of Phosphorus from Steelmaking Slag
3. 学会等名 The 262nd American Chemical Society National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jiaqian Liu, Yuuki Mochizuki, Naoto Tsubouchi
2. 発表標題 Recovery of Valuable Elements in Steelmaking Slag by the Chlorination Method
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第180回秋季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 劉佳倩, 望月友貴, 坪内直人
2. 発表標題 塩化揮発法によるもみ殻からの有用元素の分離とその残渣の水銀イオン除去性能
3. 学会等名 第29回日本エネルギー学会大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 坪内直人, 劉佳倩, 望月友貴
2. 発表標題 塩素化処理による製鋼スラグからのリンの回収
3. 学会等名 北海道エネルギー懇話会講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 製鋼スラグを処理する方法、及び、製鋼スラグからリンを回収する方法	発明者 坪内直人、望月友貴	権利者 北海道大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-052137	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 リンを回収する方法、及び、鉄原子を除去する方法	発明者 坪内直人、望月友貴	権利者 北海道大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-005999	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

エネルギー変換システム設計研究室ホームページ https://chemeng-hokudai.jp/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	望月 友貴 (MOCHIZUKI Yuuki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------