

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24710086

研究課題名(和文)未利用廃熱を活用した溶融高炉スラグの高付加価値化技術

研究課題名(英文)High value-added technology of molten blast furnace slag using unutilized waste heat

研究代表者

和嶋 隆昌(Wajima, Takaaki)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00380808

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：溶融高炉スラグの持つ未利用熱を用いてアルカリ溶融処理を施し、機能性素材への転換を試みた。炭酸ナトリウムを添加することで1500℃の溶融高炉スラグにアルカリ溶融処理を施し高反応性の溶融物を作成でき、溶融物からヒドロカルマイト、ヒドロガーネット、ヒドロキシソーダライト、ゼオライトA、ゼオライトXなどの機能性物質を作成することができた。ヒドロカルマイト含有物は溶融物を室温で蒸留水中で処理することで生成し、高いリン除去能を示した。ヒドロガーネット含有物は溶融物を80℃の蒸留水中で処理することで生成し、ゼオライト類含有物は溶融物を80℃でEDTA溶液中で処理することで生成した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we attempted to convert molten blast furnace slag into functional materials via alkali fusion using unutilized waste heat. With addition of sodium carbonate, blast furnace slag molten at 1500 °C can be converted into alkali fused materials with high reactivity, and fused materials can be converted into functional materials, such as hydrocalumite, hydrogarnet, hydroxysodalite, zeolite-A and zeolite-X. The product including hydrocalumite can be synthesized from fused material in distilled water at room temperature, and has high removal ability for phosphate from aqueous solution. The product including hydrogarnet can be synthesized in distilled water at 80 °C, and those including zeolites can be synthesized in distilled water with addition of EDTA at 80°C.

研究分野：資源循環工学

キーワード：鉄鋼スラグ 未利用廃熱 アルカリ溶融 機能性素材 ヒドロカルマイト 炭酸ナトリウム ケイ酸  
ナトリウム 酸化カルシウム

### 1. 研究開始当初の背景

鉄鋼スラグは鉄鋼生産の際に発生する副産物であり、鉄鋼生産量の増加に伴い発生量も増加している。鉄鋼スラグの利用方法としては、主にセメント・コンクリート用骨材、路盤材などの土木資材としての利用が9割近くを占めるが、土木資材を用いる建設投資は減少傾向にあるため、新たな有効利用法の開発が望まれている。そのため、これまでの鉄鋼スラグ自体を利用する方法のみならず、高炉スラグに酸処理や水熱処理を行うことでトバモライトやゼオライトを製造する方法など鉄鋼スラグを原料として新たな機能性素材を製造し利用する方法も数多く研究・報告されている。

このような中で、報告者は、新たなスラグの高付加価値化法として鉄鋼スラグと水酸化ナトリウム粉末を混合し加熱するアルカリ溶融処理を用いてスラグを高反応性の前駆体に転換し、その前駆体からゼオライトなどの機能性素材を合成することに成功している。本方法は、湿式処理であり連続処理が困難な酸処理や水熱処理に比べて、乾式処理で連続的に前駆体を作成可能であるため大量のスラグを高付加価値化できる可能性がある。

しかしながら、アルカリ溶融処理のみならず酸処理や水熱処理を含めたこれまで提案されてきた方法は、すべて高温熔融状態(1500°C以上)のスラグを冷却し得られた鉄鋼スラグを用いており、高温熔融状態のスラグが持つ熱エネルギーはすべて未利用に廃棄されている。さらに、得られたスラグに酸処理、水熱処理、アルカリ溶融処理など再びエネルギーをかける処理を行う方法であり、非効率的なプロセスであった。

本研究の申請時点では、これまで培ってきたスラグへのアルカリ溶融処理と機能性素材の生成に関する知見を活かしながら、高温熔融状態のスラグにアルカリ溶融剤を添加し冷却することで、スラグの持つ熱を溶融処理に用いながら冷却処理を行い、エネルギーを加えずに反応性の高い前駆体を効率的に製造する新たな溶融処理法の開発を考えていた。しかしながら、これらの基本となる高温下におけるスラグのアルカリ溶融処理に関する研究はほとんど行われていなかった。

そこで、1500°Cにおけるアルカリ溶融処理を調べ、未利用廃熱を用いて効率的にスラグから高機能素材を製造する新規プロセスの開発を目標に掲げ研究を行った。

### 2. 研究の目的

本研究は、アルカリ溶融処理に溶融高炉スラグの未利用廃熱を活用することでエネルギーの投入なしで高機能素材を合成可能な高反応性前駆体をえる溶融処理法を開発し、新たなスラグの高付加価値化技術を確立することを目的としている。

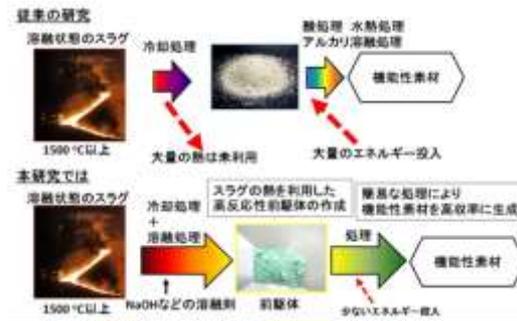


図1 研究の目的

### 3. 研究の方法

#### (1) 1500°Cにおけるアルカリ溶融処理

本実験では、高炉スラグの一種である徐冷スラグと、代表的なアルカリ塩である水酸化ナトリウム (NaOH)、塩化ナトリウム (NaCl)、炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、酢酸ナトリウム (CH<sub>3</sub>COONa) を用いた。

徐冷スラグ 2.0 g と各種アルカリ塩 4.0 g を白金坩堝内で混合し、1500°C に設定・加熱した高温電気炉に坩堝ごと設置した。その後、10 分間加熱を行い、電気炉から坩堝を取り出し自然冷却を行った。冷却後、坩堝内の生成物を砕き粉末にして回収した。回収物については、粉末 X 線回折装置を用い、反応物として同定を行った。

また、同様の方法を用いてアルカリ塩 (炭酸ナトリウム) と徐冷スラグの混合比、加熱時間の影響を調べた。混合比は徐冷スラグに対してアルカリ塩が重量比で 0.5 ~ 5 倍添加した混合物を 6 g 用いて、1500 °C で 10 min 加熱し得られた溶融物を調べた。さらに、2 倍重量のアルカリ塩を混合し、1500 °C の炉内に 5 ~ 60 min 設置し回収した溶融物を調べた。

#### (2) 溶融物からの機能性素材の生成

スラグからアルカリ溶融処理を用いて得られた溶融物を用いて機能性素材の生成に関する検討を行った。溶融物は高炉スラグに 1.6 倍量の水酸化ナトリウムを加え、600°C で加熱した溶融物を用い、以下の 3 パターンの方法で機能性素材の生成を試みた。

① 溶融物 6 g を蒸留水または 1 M NaCl、1 M NaOH、1 M NaNO<sub>3</sub>、1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 mL に添加し、6 h 攪拌した。攪拌後、濾過し残渣を 60 °C に設定した乾燥器で一晩乾燥し生成物とした。生成物は、粉末 X 線回折装置で鉱物相の同定を行い、さらにリン除去能を調べた。

② 溶融物 50 g を 200 mL の蒸留水に添加し、室温で 24 h 攪拌した後に 80 °C で 12 h 加熱を行った。加熱後、濾過し残渣を 60 °C に設定した乾燥器で一晩乾燥し生成物とした。生成物は、粉末 X 線回折装置で鉱物相の同定を行った。

③ 溶融物 2 g を EDTA (0 - 0.5 M) を含んだ蒸留水 20 mL に添加し室温で 24 h 攪拌を行った。攪拌後、10 mL のスラリーを耐圧容器に

入れ、100 °C で 6 h 加熱を行った。加熱後、濾過し残渣を 60 °C に設定した乾燥器で一晩乾燥し生成物とした。生成物は、粉末 X 線回折装置で鉱物相の同定を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 1500°C におけるスラグのアルカリ熔融処理

各種アルカリ塩と徐冷スラグを混合し、1500°C で加熱し得られた反応物の XRD パターンを図 2 に示す。なお、加熱温度は 1500 °C、加熱時間は 10 min である。

アルカリ塩無添加で徐冷スラグを 1500 °C で加熱し冷却して得られた反応物は、非晶質構造を表すと考えられる 20–30° にかけてのブロードなピークを示した。高温で熔融したスラグが室温で急冷されるため非晶質になると推察される。また、アルカリ塩として、塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウムを添加し得られた反応物の結果も無添加の場合と同様にブロードなピークを示した。一方、炭酸ナトリウムを添加し得られた反応物は、明確なピークが確認され、酸化カルシウム、ケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウムが含まれることがわかった。アルカリ塩の融点・沸点を調べると、炭酸ナトリウム以外のアルカリ塩の沸点は 1500 °C 以下であり、炭酸ナトリウム以外のアルカリ塩では、アルカリ塩がスラグと反応する前に気化し熔融反応が起こらなかったと推察される。これらのことより、1500 °C における熔融反応は、炭酸ナトリウムを用いて可能であることがわかった。

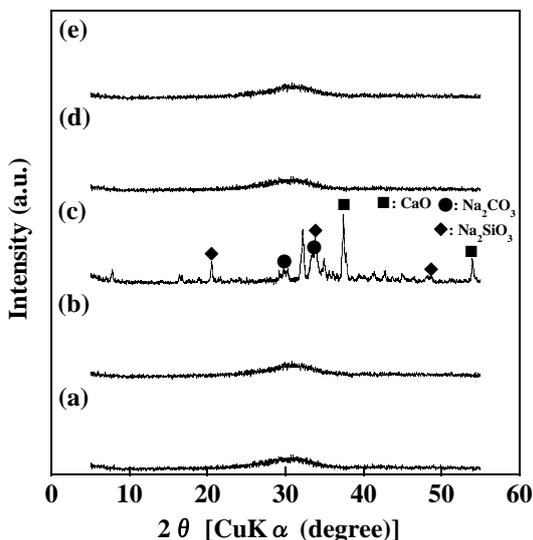


図 2 1500°C におけるアルカリ熔融後の反応物: (a) アルカリ塩無添加、(b) NaCl 添加、(c) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加、(d) CH<sub>3</sub>COONa 添加、(e) NaOH 添加

炭酸ナトリウムの添加量を変えてアルカリ熔融反応を行った反応物の XRD パターンの結果を図 3 に示す。添加量が 0.5–2 倍量の際に得られた反応物では、ケイ酸ナトリウム

と酸化カルシウムのピークが確認できた。さらに添加量を増やすと炭酸ナトリウムのピークが確認された。3 倍量の炭酸ナトリウムを添加した場合、未反応の炭酸ナトリウムが残ると考えられる。このことより、炭酸ナトリウムの添加量は 2 倍量程度で十分であると考えられる。

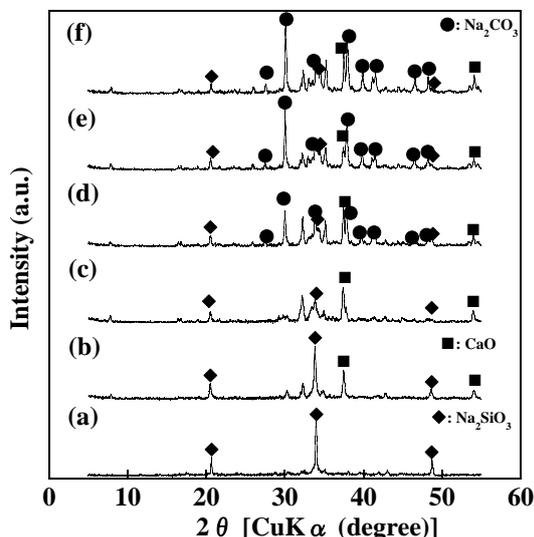


図 3 炭酸ナトリウム添加量による反応物への影響: (a) 0.5 倍量、(b) 1 倍量、(c) 2 倍量、(d) 3 倍量、(e) 4 倍量、(f) 5 倍量

加熱時間を変化させて得た反応物の XRD パターンを図 4 に示す。加熱時間が 5 min では炭酸ナトリウムと酸化カルシウムのピークが確認でき、加熱時間 10 min 以上で新たにケイ酸ナトリウムのピークが現れ、酸化カルシウムのピーク強度の増加と炭酸ナトリウムのピーク強度の減少が確認された。このことより、スラグ中の成分と炭酸ナトリウムが反応していき、酸化カルシウムとケイ酸ナトリウムが生成していくと考えられる。

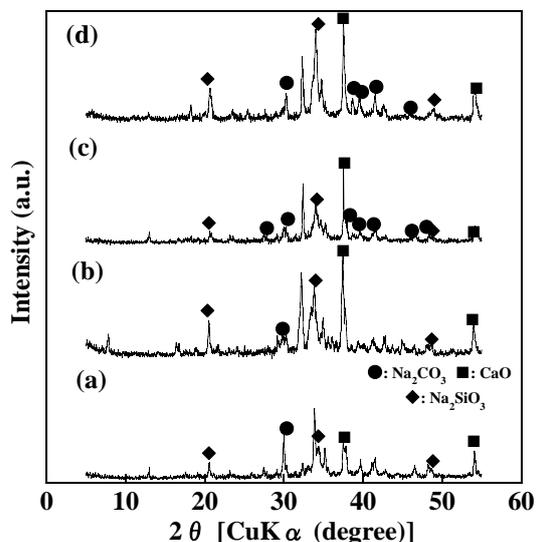


図 4 加熱時間の熔融反応物への影響: (a) 5 min、(b) 10 min、(c) 30 min、(d) 60 min

(2) スラグ溶融物からの機能性素材

① 高炉水砕スラグとスラグにアルカリ溶融処理を行った溶融物を各溶液で処理して得られた生成物の XRD パターンを図 5 に示す。水砕スラグは非晶質であるが溶融処理し溶融物を溶液で処理すると、すべての生成物で hidrocalumite と calcite が確認された。hydrocalumite は、層状複水酸化物の一つであり、陰イオン交換体として知られている。そこで、生成物の溶液中からのリン除去能について調べた。

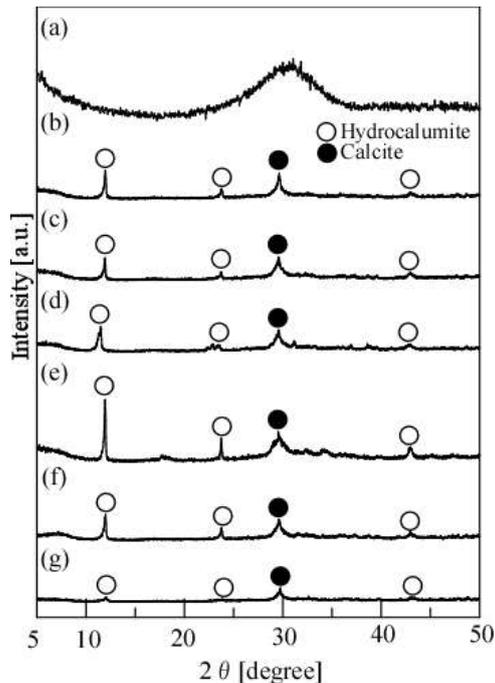


図 5 水砕スラグと各溶液を用いた溶融物からの生成物の鉱物組成：(a) 水砕スラグ、(b) 蒸留水での生成物、(c) NaOH 溶液での生成物、(d) NaCl 溶液での生成物、(e) NaNO<sub>3</sub> 溶液での生成物、(f) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液での生成物、(g) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液での生成物

アルカリ溶融物から各溶液処理で得られた hidrocalumite を含む生成物の陰イオン混合液中からの各陰イオンの除去率を図 6 に示す。なお、各陰イオン濃度は 1 mM でありすべてナトリウム塩で調製している。すべての生成物において顕著にフッ素とリンを除去しており、生成物はフッ素、リン除去に対して高い選択性を持つことがわかった。中でも、NaNO<sub>3</sub> 溶液での生成物が高い能力を示した。なお、生成物のリン除去能は最大で 7.42 mmol/g であり、他の報告されているリン除去材と比べても非常に高い能力を持つことを確認した。

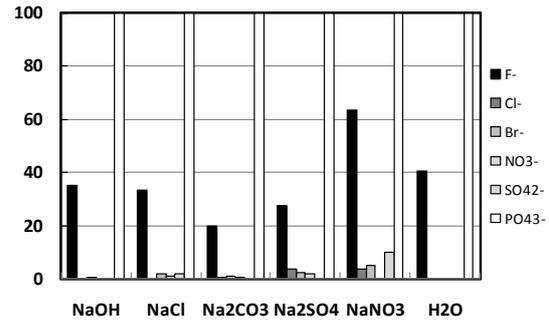


図 6 各溶液からの生成物の陰イオン混合液中における各陰イオンの除去率

各濃度のリン酸溶液からリンを除去した後の生成物中の鉱物相を図 7 に示す。リン除去後の生成物では、hydrocalumite のピークは確認されず、低濃度では hidroxyapatite の生成が確認され、高濃度になると calcite のピークもなくなり、brushite のピークが確認された。このことより、生成物の高いリン除去能は、含まれる hidrocalumite と cataphte がリンと反応し、リン酸塩鉱物を生成する反応が寄与していると推察される。

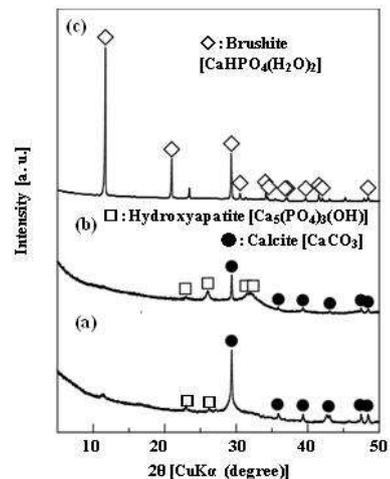


図 7 各濃度のリン酸溶液におけるリン除去後の生成物中の鉱物相：(a) 10 mM、(b) 50 mM、(c) 100 mM

② スラグのアルカリ溶融物を蒸留水で処理し加熱した際の加熱時間における生成物の XRD パターンを図 8 に示す。加熱前は calcite のみのピークであったが、加熱すると cataphte と hidrocalumite のピークの生成が確認された。どちらも加熱後 0.5–1 h と加熱開始からすぐに生成が始まることを確認された。

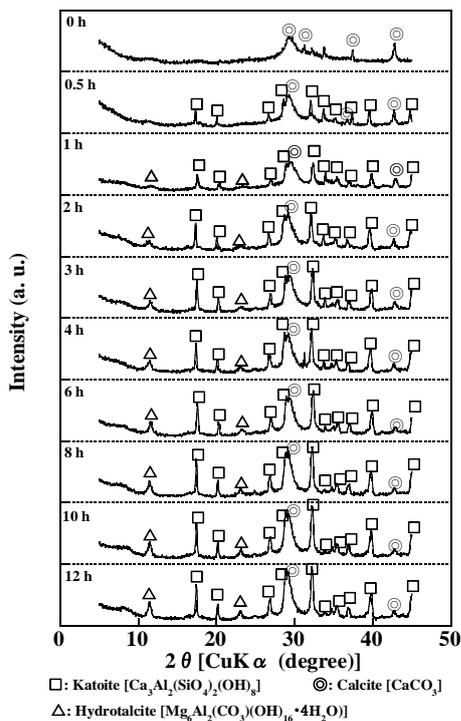


図 8 スラグ溶融物の水処理物の加熱時間における生成物の鉱物組成変化

加熱時間における溶液中のケイ素、アルミニウム、カルシウム濃度の変化を図 9 に生成物中の生成相の強度変化を図 10 に示す。溶液中にはカルシウム、ケイ素、アルミニウムが溶解しているが加熱開始によりカルシウムとケイ素が減少し、その後徐々にアルミニウム濃度が減少する傾向が見られた。生成相の変化はカトアイトが徐々に生成する傾向とアルミニウムの減少傾向が類似しており、溶液中のアルミニウムの反応が生成物中のカトアイトの生成に寄与していると推察される。また、同様に Ca-Si-Al からなる製紙スラッジ焼却灰を用いて行ったカトアイトの生成プロセスとほぼ同様の傾向であった。

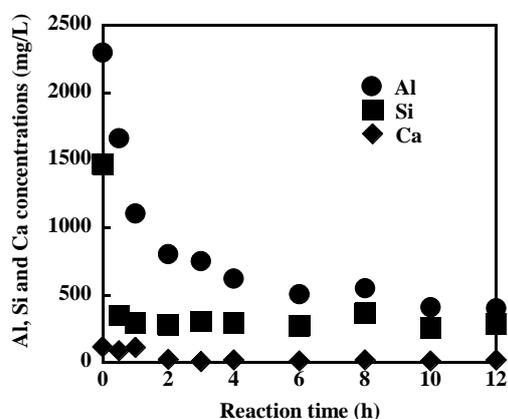


図 9 加熱による溶液中のカルシウム、ケイ素、アルミニウムの濃度変化

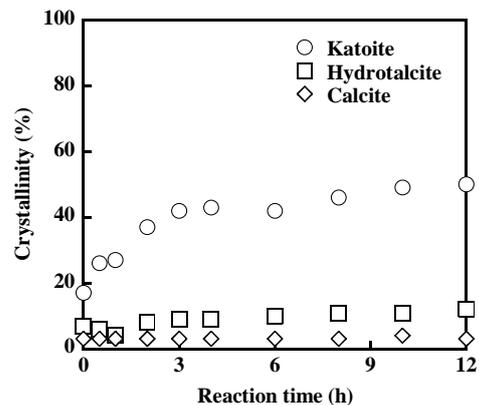


図 10 加熱による生成物中の生成相の変化

③ 蒸留水に EDTA を添加し水処理、加熱処理を行った場合の生成物の XRD パターンを図 11 に示す。無添加の場合、カルサイトが生成しており、添加量が増加するとゼオライト A、ゼオライト X、ヒドロキシソーダライトなどのゼオライト類の生成が確認された。ヒドロキシソーダライトは高温における塩化水素ガスの除去に利用できることを確認しており、機能性素材として、ゼオライト A、ゼオライト X とともに利用できることを確認した。

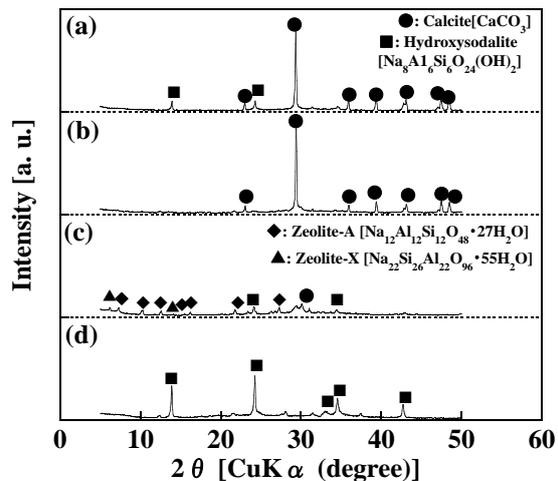


図 11 EDTA 添加によるスラグ溶融物からの生成物への影響 : (a) 無添加、(b) 0.1 M、(c) 0.25 M、(d) 0.5 M

## 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)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① T. WAJIMA: Synthesis of zeolite from blast furnace slag using alkali fusion with addition of EDTA, Advanced Materials Research, Vol. 1044-1045, p. 124-127 (2014), 査読有り
- ② T. Wajima, J. F. Rakovan : Removal behavior of phosphate from aqueous solution by calcined paper sludge, Colloids

and Surfaces A, Vol. 435, p. 132-138 (2013), 査読有り

- ③ T. Wajima, J. F. Rakovan, Removal of fluoride ions using calcined paper sludge, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 113, p. 1027-1035 (2013), 査読有り
- ④ T. Wajima: A novel adsorbent from blast furnace slag with phosphate sorption capacity, Proceedings of XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC2012), Vol. 1, p. 5757-5767 (2012), 査読有り
- ⑤ T. Wajima, K. Oya, A. Shibayama, K. Munakata: Preparation of adsorbent with high removal ability for phosphate ion from blast furnace slag using alkali fusion, International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources, Vol. 18, p. 59-63 (2012), 査読有り
- ⑥ T. Wajima, K. Munakata: Effect of alkali species on synthesis of K-F zeolitic materials from paper sludge ash for soil amendment, Chemical Engineering Journal, vol. 207-208, p. 906-912 (2012), 査読有り
- ⑦ T. Wajima, K. Munakata: Synthesis of zeolitic material from paper sludge ash using diatomite, Materials Transactions, Vol. 53, p. 592-596 (2012), 査読有り

〔学会発表〕(計9件)

- ① 金塚恭平, 和嶋隆昌: 未利用廃熱を利用した高炉スラグのアルカリ溶融処理とその生成物評価, 第17回化学工学会学生発表会, 2015.3.7, 八戸・八戸高専
- ② 金塚恭平, 和嶋隆昌: 炭酸ナトリウムを用いた高炉スラグの機能性物質転換法の開発, 日本海水学会若手会第6回学生研究発表会, 2015.3.9, 登別・登別グランドホテル
- ③ 和嶋隆昌, 今井敏夫, 佐野奨, 神谷隆, 高野博幸: アルカリ溶融反応を利用したパーライト砕石微粒分からのフォーჯヤサイト型ゼオライトの合成, 第30回ゼオライト研究発表会, 2014.11.26, 船堀・船堀タワー
- ④ 和嶋隆昌, 今井敏夫, 佐野奨, 神谷隆, 高野博幸: 砕石微粒分からの機能性材料製造におけるアルカリ溶融処理プロセス, 資源素材学会平成26年度秋季大会一般発表, 2014.9.17, 熊本・熊本大学
- ⑤ T. Wajima: A novel adsorbent synthesized from blast furnace slag with phosphate sorption capacity, XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC2012), 2012.9.23-28, New Delhi, India
- ⑥ T. Wajima, K. Munakata: Effect of alkali species on synthesis of K-F zeolitic materials from paper sludge ash for soil amendment, International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE22),

2012.9.2-5, Maastricht, Netherland

- ⑦ T. Wajima, J. F. Rakovan: Removal of fluoride ions using calcined paper sludge, 15<sup>th</sup> International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC15), 2012.8.20-24, 東大阪市・近畿大学
- ⑧ T. Wajima, J. F. Rakovan: Removal behavior of phosphate from aqueous solution by calcined paper sludge, 7<sup>th</sup> International Conference on Interface Against Pollution (IAP2012), 2012.6.11-14, Nancy, France
- ⑨ 和嶋隆昌, 宗像健三: ハイドロキシソーダライトの塩化水素ガス除去能, 日本素材物性学会平成24年度年会, 2012.6.26, 秋田市・秋田ビューホテル

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

和嶋 隆昌 (WAJIMA TAKAAKI)

千葉大学大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 00380808