

平成21年 5月 7日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18360433

研究課題名（和文） 新たな磷資源としての製鋼スラグの高度リサイクル

研究課題名（英文） Advanced recycling of steelmaking slag as a new phosphorus resource

研究代表者

長坂 徹也（NAGASAKA TETSUYA）

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：30180467

研究成果の概要：製鋼スラグから磁場によって磷酸カルシウムを分離・回収し、新たな磷資源を得る技術の基本を確立した。本研究では、スラグ組成、冷却速度、雰囲気制御によって、スラグ中に磷酸カルシウム結晶を積極的に析出させ、これを回収するための磁場強度、粒度、分離方法を系統的に明らかにした。また、残渣スラグをフラックスとしてリサイクルすることにより、石灰投入量、スラグ発生量を大幅削減できることを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2007年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：磷資源、製鋼スラグ、溶銑予備処理、磁気分離、磷酸カルシウム

1. 研究開始当初の背景

磷は農業用肥料等として必要不可欠な資源であり、国家戦略物質のひとつとして安定確保策を模索している状況にあり。実際に磷鉱石輸入量は年々減少しており、価格は高騰の傾向にある。近年のバイオエタノールフィーバーは磷資源の需給逼迫に拍車をかけており、磷資源を全量輸入に頼る我が国では、新たな磷資源の確保が強く求められている。

他方、磷は鋼の低温脆性を著しく助長する典型的有害不純物元素であることから、鉄鋼製造プロセスにおける製鋼工程では、原料である鉄鉱石や石炭から鋼中にわずかに混入する磷をスラグ処理によって徹底的に除去

している。我が国は、年間粗鋼生産量が約1億1千万トンもの量に上る世界有数の製鉄大国であり、不可避免的に年間1千万トン以上発生する製鋼スラグ量の削減、あるいはスラグの高度リサイクル法の開発は急務である。スラグ発生量が1千万トン規模と膨大であるため、その中に除去される磷の総量も相当大きいことは容易に予想される。従って、製鋼スラグを磷資源化すると同時にスラグ発生量を大幅に削減できる技術を開発することは、極めて波及効果が大きいと予想される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、製鉄副産物である製鋼スラグから磁場によって磷酸カルシウムを分

離・回収し、廃棄物から新たな磷資源を得ると同時に、残分を製鋼工程にリサイクルし、製鋼スラグの発生量を大幅に削減しようというものである。申請者らによる過去の研究結果によれば、スラグ中で磷は主に磷酸カルシウムの形態で存在し、磷をほとんど含まない酸化鉄系結晶マトリックス中で、かなり粗大な結晶粒として著しく偏析していることを明らかにした。このことを受けて、スラグ中の磷酸カルシウム結晶を積極的に析出・成長させるために、スラグ組成、冷却速度、雰囲気等の制御条件を系統的に研究する。次に磷酸カルシウムをマトリックス相から磁場を利用して回収するために、印加磁場強度、スラグ粒度、分離方法について調査する。また、スラグを CO₂ 雰囲気下で冷却させてマトリックス相を強磁性体のマグネタイト固溶体に転化させ、永久磁石レベルの磁場によって磷酸カルシウムを分離・回収する方法を検討する。これらの研究によって、製鋼スラグを新たな磷資源とする可能性を明らかにする。また、磷回収後の残渣スラグを溶銑予備処理用フラックスとしてリサイクルすることによる波及効果を、廃棄物産業連関モデルを用いて定量的に明らかにする。

3. 研究の方法

本申請テーマである「新たな磷資源としての製鋼スラグの高度リサイクル」は、製鋼スラグ中における磷酸カルシウム固溶体の析出および結晶成長と、各析出相の磁気的特性の違いを利用した磁気分離操作を基礎原理としている。この基礎原理を確立するために、本研究の実施方法は以下の4項目とした。

(1) 現場スラグ中の各結晶相の存在形態と組成の関係の解明

鉄鋼メーカー協力企業から提供された数十種類の製鋼スラグについて、トータル組成、冷却条件等をパラメーターとして EPMA による結晶相の組成分析結果を解析し、磷酸カルシウム相の回収に適したスラグ排出条件を検討する。またこの結果を基に、後述する研究項目③の磁気分離実験に供する合成スラグの組成を選択し、模擬スラグを作成する。

(2) CO₂ 雰囲気下での冷却による磷酸カルシウム相の形態変化の解明

冷却過程における磷濃縮相、すなわち磷酸カルシウムシリケート相とマグネタイト系固溶体の析出、成長を制御するためには、実際に鋼をスラグ処理する温度 (1450~1350°C) からスラグの最終凝固温度に至る固液間相平衡を N₂-CO₂ 雰囲気中の酸素分圧下で明らかにする必要がある。白金るつぽに Fe_tO-CaO-SiO₂-P₂O₅ スラグ試料を入れ、N₂-CO₂ 雰囲気中所定実験温度で保持して平衡状態にした後急冷する。急冷試料を XRD、EPMA、ICP により各相の組成を分析する。実験前後で磷酸カルシウムシリケートおよびマグネタイト

系固溶体が安定に保持されていることを XRD によって確認する。これらの実験によって、Fe_tO-CaO-SiO₂-P₂O₅ スラグにおける固液間平衡を解明する。なお、1000°C 以上では N₂-CO₂ 雰囲気 (CO₂=1-100%) の酸素分圧範囲内でマグネタイトは安定保持できるはずであり、予備実験でもマグネタイト系固溶体の生成が確認されている。なお、製鉄所内では高炉排ガス等から CO₂ を容易に供給することができる。

(3) 磁気分離実験

別途測定したスラグ中各結晶相の磁気特性データを用い、磁場中で各結晶相が受ける磁気力を理論的に解析する。すなわち、一定粒度の被分離物質に対して初期速度、磁場強度、磁場勾配のベクトルを様々な形で与え、磁場方程式、運動方程式に基づいてそのベクトル変化をシミュレートする。また、粒度分布を調整した合成試料をキログラム単位で用いた磁気分離実験を行う。これらの結果から、磁気分離の可能性を確認すると共に、高効率の分離のための磁場および装置設計を行う。

(4) 磷回収後の残渣スラグリサイクル効果のシミュレーション

本プロセスが実用化された場合の磷のマテリアルフローをシナリオ分析し、廃棄物産業連関モデルと組み合わせて本法の経済的優位性および環境負荷低減効果を定量的に行う。

4. 研究成果

(1) 現場スラグ中の各結晶相の存在形態と組成の関係

通常の溶銑脱リン条件では、スラグ中のリン濃縮相は、基本的に 3CaO·P₂O₅ (以下 C₃P と略記) と 2CaO·SiO₂ (以下 C₂S と略記) の固溶体 (以下 C₃P-C₂S_{s.s.} と略記) とみなせた。本研究で提案している磁気分離法では、原理的にリン濃縮相の P₂O₅ 濃度以上の回収物を得ることはできないため、P₂O₅ 濃度が高いリン濃縮相を有するスラグを作ることが高品質のリン回収物を得ることにつながる。

模擬スラグの平均組成および EPMA 分析結果をそれぞれ表 1、図 1 に示す。図 1 より、P₂O₅ 濃度が約 14 mass% (P 換算で約 6.1 mass%) の部分と約 8 mass% 程度 (P 換算で約 3.5 mass%) の結晶が混在したリン濃縮相 (P 相) と、Fe_tO 濃度が約 70 mass% (Fe 換算で約 55 mass%) の Fe_tO-CaO-SiO₂ 系の相内に、ほぼ純粋な Fe_tO に近い相が分散したリンを含まないマトリックス相 (M 相) よりなる組織になっている。P 相の平均 P₂O₅ 濃度は約 12 mass% (P 換算で約 5.2 mass%) であり、50~200μm 程度まで成長していることがわかる。P 相の平均粒径は、顕微鏡組織の画像解析より、約 120μm と見積もられた。このスラグを鉄乳鉢で <32μm、<53μm、粗粉碎 (10μm

～300 μm) の 3 種類の粒度に粉碎して磁気分離実験に供することができた。

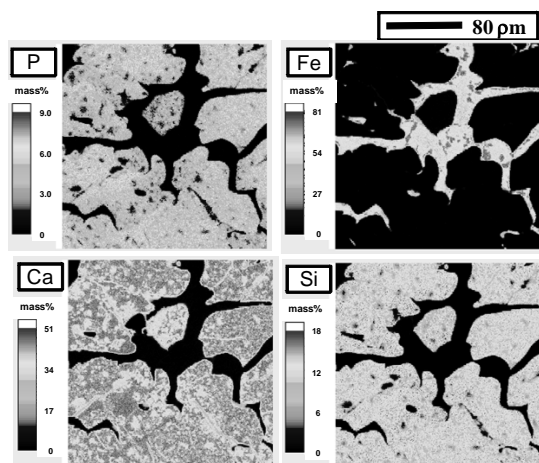


図1 模擬脱リンスラグのEPMA 元素マッピング

表1 模擬脱リンスラグの組成 (mass%)

	組成 (mass%)						構成比 (%)
	FeO	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	MnO	MgO	
平均組成	18.1	6.6	45.9	20.3	2.5	5.5	
リン濃縮相 (P相)	0.6	11.8	60.5	26.7	0.2	0.3	56.2
マトリックス相 (M相)	40.5	0.2	27.2	12.0	5.7	12.5	43.8

(2) CO₂ 雰囲気下での冷却による磷酸カルシウム相の形態変化の解明

N₂-10%CO₂ 雰囲気下で作成したスラグ試料の EMPA 画像例を図2に示す。通常の脱リンスラグ同様 P と Fe は異なった相に存在している。また XRD 解析結果より、スラグは Fe₃O₄ 系であり、C₃P-C₂S_{s.s.} とマトリックスが共存していることが確認できた。

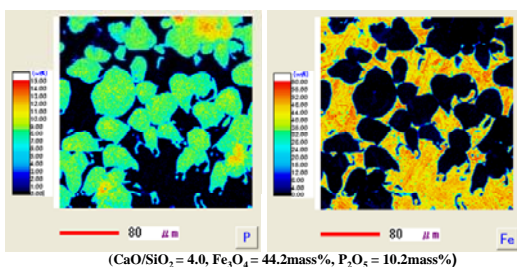


図2 N₂-CO₂ 雰囲気下での結晶相

実験結果の例として、高塩基度側における 3 相共存条件の結果を図4に示す。実験範囲では図に示すように C₂S-C₃P_{s.s.} および高塩基度側の液相に加え、Fe_xO_y と CaO の固溶体 (Fe_xO_y_{s.s.} と略記)、ダイカルシウムフェライト (2CaO·Fe₂O₃) が関与する複雑な相関係が認められる。共役面は交差しないので、3 相共存領域において共役面は C₂S から C₃P に向かってシフトすると考えられ、スラグの平均 P₂O₅ 濃度が高いほど磷濃縮相の磷濃度が高くなることが予想される。また低塩基度側の液相中の P₂O₅ 濃度が 1%

以上に上昇するのに対して、高塩基度側の液相中の P₂O₅ 濃度は 0.5% 以下と低いので、スラグ中の磷の大部分が C₂S-C₃P_{s.s.} に濃化すると考えられる。このように、酸化性雰囲気下では平衡相は複雑に変化するものの、磷が存在する結晶相は基本的に同じであり、Fe₃O₄ に転化したマトリックス相とは容易に磁気分離できると考えられた。

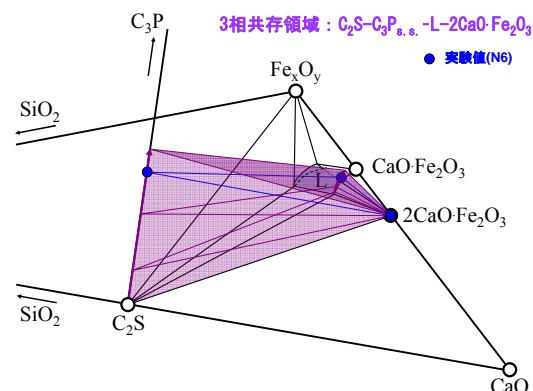


図3 N₂-10%CO₂ 雰囲気下における C₂S-C₃P_{s.s.}-L-2CaO·Fe₂O₃ 共存領域の模式図

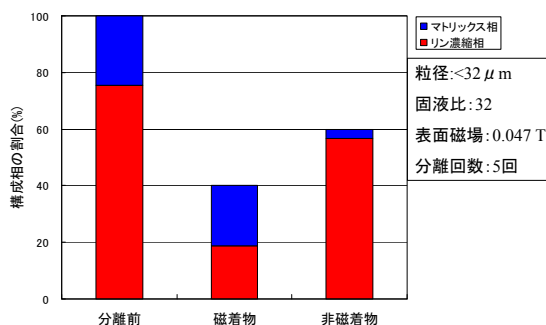


図4 N₂-10%CO₂ 雰囲気下で冷却させたスラグの磁気分離実験結果

そこで表面磁場強度 0.047T の等方性フェライトマグネット (φ30mm×5mm、POLARIS) を用い、図2に示した模擬スラグを対象に、磁気分離実験を行った。実験条件は固液比 32、分離回数 5 回とした。結果を図4に示す。図に見られるように、良好な分離率を達成できた。また大気雰囲気下においても同様の結果が得られた。しかしながら、本法はひとつの技術オプションを示すものであるが、実際の製鋼現場では CO₂ 雰囲気下での冷却のためには新たな設備が必要である。そのため、今後の研究では、通常の冷却で得られる Fe₃O₄ 系マトリックス相からの磷濃縮相の分離回収を主体に研究を進めることにした。

(3) 磁気分離実験

本研究では、図1、表1に示したスラグを粉碎後、スラグ粒子径を、<32 μm 、<53 μm 、粗破碎 (10 μm ～300 μm) の 3 種類に調整して

実験を行った。それぞれのスラグ試料について、イオン交換水 4.5mL (固液比 32)、分離回数 1 回の条件で磁気分離実験を行った。スラグから非磁着物として得られたリン回収率に及ぼす超電導磁石の表面磁場強度の影響を、粉碎粒子径をパラメータとして図 5 に示す。いずれの粒子径においても、リン回収率は磁場強度の増加と共に低下する傾向が認められる。一方、磁場強度一定の下では、リン回収率は粒子径が小さいほど向上した。この理由は、次のように説明できる。すなわち、完全に単離した P 相、すなわちリン濃縮相は非磁着物に、M 相、すなわちマトリックス相は磁着物に入るが、実際の粉碎スラグでは両相が混在した粒子が多数存在するため、リン濃縮相が主体であってもマトリックス相を含む粒子は磁着されることになる。この傾向は、磁場強度が高いほど顕著になると考えられる。粒子径が大きい場合は単離した粒子が少ないため、リン回収率が低くなり、小さい場合は単離した粒子が多くなるためリン回収率が高くなると考えられる。図 5 の結果を踏まえ、以後の実験は $<32\mu\text{m}$ のスラグ試料を用いて行った。

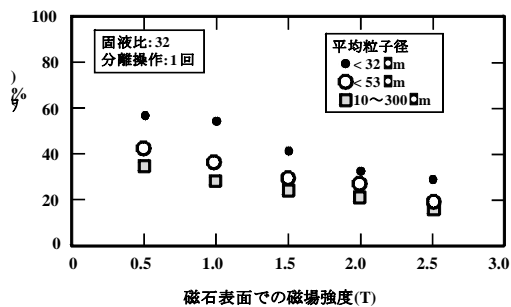


図 5 リン回収率に及ぼす粒子径の影響

本研究で定義しているリン回収率は、スラグ中のリンのトータル存在量に対する回収された非磁着物中のリン存在量の割合である。従って、マトリックス相の混入量は考慮されておらず、リン回収物の質を表現できていない。すなわち、投入したスラグの全量が非磁着物として分離されたとしても、リン回収率は 100%になる。そこで、図 5 に示した結果を、磁気分離前後の構成相の割合で再整理を行った。結果を図 6 に示す。左端が分離前のスラグ中におけるリン濃縮相とマトリックス相の存在割合を表しており、黒地がリン濃縮相、白地がマトリックス相の存在割合を示している。各磁場強度における磁気分離実験の結果では、実線枠内が非磁着物の構成、破線枠内が磁着物の構成を表している。表面磁場強度が 0.5T や 1 T と比較的弱い場合、非磁着物としてのリン濃縮相の量は多い反面、混入するマトリックス相の量も多く、資源として見た場合のリンの質は必ずしも十分とは言えない。一方、磁場強度が高くなると、

リン回収率は低下するものの、マトリックス相の混入量が少なく、リン濃縮相の組成に近い回収物が得られている。粉碎後のスラグ粒子のうち、リン濃縮相とマトリックス相が混在した粒子は、磁場強度が強ければ磁着されるため、回収物にはリン濃縮相の割合が高くなる。一方、磁場強度が弱ければ、多くのリン濃縮相が非磁着物として残留するのでリン回収率は大きくなる反面、マトリックス相も混入量も多くなる。そのため、リン回収率と回収物の質は背反の関係にあると言える。

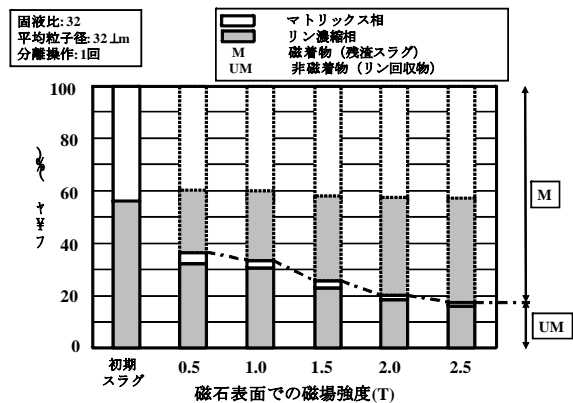


図 6 磁気分離実験後の磁着、非磁着物の構成比

なお、いずれの磁場強度においても、 Fe_2O_3 の混入が 6~3.5mass%認められるものの、 P_2O_5 濃度は限界値に近い 11mass%程度に達していることが認められ、十分なリンの分離回収が行われたと言える。

粒径 $<32\mu\text{m}$ 、固液比 32 の条件で、前節までに述べた手順にて 1 回磁気分離して非磁着物の懸濁液を回収した後、磁着物が残るセル内に同量のイオン交換水を投入し、同じ磁気分離操作を繰り返した。5 回目以降では液中に非磁着物の懸濁がほぼ認められなくなったため、分離回数は最多で 5 回までとした。

表面磁場強度 0.5T におけるリン回収物の構成に及ぼす分離回数の影響を図 7 に示す。分離操作の回数を増やすことによってリン回収率は向上するが、マトリックス相の混入も増加する傾向が認められる。また、同じ分離操作回数で比較した場合、表面磁場強度が高いほどリン回収率は低い反面、マトリックス相の混入量は減少することがわかった。従って、回収物のリン資源としての質を求めるなら強い磁場で 1 回、リン回収量を求めるなら弱い磁場で回数を重ねるのが適した条件であると言える。いずれの条件を選択するかは、リン資源としての回収物の用途やそれに応じた後段のプロセスがどの程度までマトリックス相の混入を許容できるかに依存する。リン回収率の向上は、磁着物中のリン濃度の低減と等価であり、次章で詳しく述べるように、残渣を焼結原料や溶融処理用フラックスとしてリサイクルできる可能性があり、

鉄鋼メーカーにとっては更なるメリットが期待される。

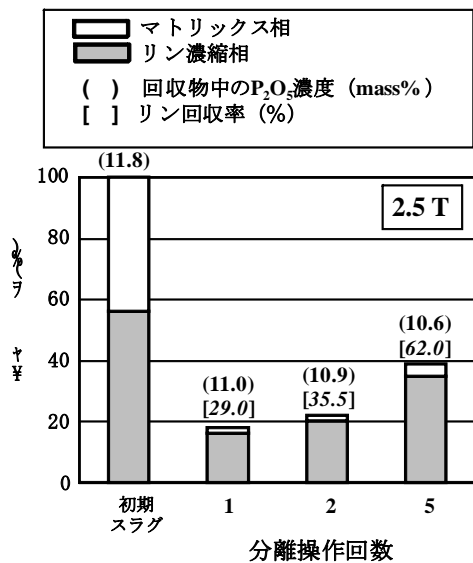


図7 リン回収物の構成に及ぼす分離回数の影響

(4) 磷回収後の残渣スラグリサイクル効果のシミュレーション

磁気分離法は、図2に示されるリン濃縮相とマトリックス相を、それぞれ非磁着物、磁着物として分離しようというものである。表1よりわかるように、両相の分離が十分であれば、磁着物、すなわちリン回収残渣は、リンをほとんど含まないFeOベースの酸化物であり、焼結、溶銑予備処理などの製精錬上工程へリサイクル可能と考えられる。

本研究では、脱リン前後の溶銑成分変化を高炉メーカー各社の実績を参考にして設定し、1チャージ目の溶銑脱リンの結果、前述の磁気分離実験に使用した表1の組成のスラグが発生する場合を仮定した。前提条件として、スラダーメタル間でP、Si、Mn、Cの4成分の酸化反応のみが化学量論的に進行し、飛散ロスや蒸発等が起こらないと仮定すると、溶銑成分変化と物質収支より、1チャージ目のスラグ生成量が計算できる。(計算条件等については発表論文③参照)

残渣リサイクルによる副原料投入量およびスラグ発生量の削減効果は、前段の磁気分離効率に依存する。そこで、同様の手順にて、磁気分離によるリンの回収効率が向上した場合の残渣リサイクル効果を計算した。まず前章での磁気分離実験結果を踏まえ、残渣中に含まれるFeO系マトリックス相は初期スラグ中に存在した量の92%一定とし、ここに残留するリン濃縮相の割合を40%の場合から、10%毎に低下させて残渣スラグ組成を設定した。これらの残渣スラグリサイクルした場合の副原料投入量およびスラグ発生量

を同様の手順で計算した。結果を図8に示す。CaO添加量はほぼ一定値であるが、FeO投入量はリン濃縮相の残留率が低下するに従って減少する。いずれの分離率においても残渣リサイクルを導入しない場合に比べてスラグ排出量は大幅に削減でき、リン濃縮相の残留率が10%では、スラグ発生量削減率が48%にも達することがわかった。これより、本研究で提案する方法は、スラグを新たな磷資源とするのみではなく、製鋼スラグ発生量の大幅削減にも結びつくことが示された。

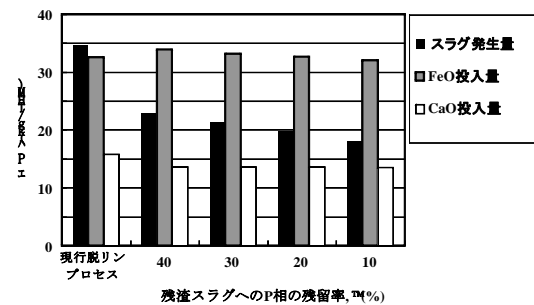


図8 残渣スラグリサイクル効果に及ぼす残渣スラグへのP相の残留率の影響

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

- ① Y.-S. Jeong, H. Kubo, K. Matsubae-Yokoyama, J.-J. Pak and T. Nagasaka: Substance Flow Analysis of Phosphorus and Manganese Correlated with Korean Steel Industry, Resource Conservation and Recycling, 53, in press, 2009 【査読有】
- ② K. Matsubae-Yokoyama, H. Kubo, K. Nakajima and T. Nagasaka: Material Flow Analysis of Phosphorus in Japan, Considering the Iron and Steel Industry as a Major Sector, Journal of the Industrial Ecology, 13, in press, 2009 【査読有】
- ③ 松八重(横山)一代、久保裕也、長坂徹也: 磁気分離法による溶銑脱リンスラグからのリン回収法で生成する残渣スラグリサイクル効果、鉄と鋼, 95, 306-312, 2009 【査読有】
- ④ 久保裕也、松八重(横山)一代、長坂徹也: マルチフェーズ脱リンスラグからのリン濃縮相の磁気分離、鉄と鋼, 95, 300-305, 2009 【査読有】
- ⑤ 松八重一代、久保裕也、大竹久夫、長坂徹也: 廃棄物からの人工リン資源回収、社会技術研究論文集, 5, 106-113, 2008 【査読有】
- ⑥ 横山一代、中島謙一、中村慎一郎、長坂徹也: 随伴元素成分を考慮した鉄鋼リサイクルフロー分析、日本エネルギー学会

- 誌、87、243-249、2008 【査読有】
- ⑦ H. Kubo, K. Yokoyama, K. Nakajima, S. Hashimoto and T. Nagasaka: The Application of Material Stock and Flow Accounting to Phosphorus in Japan, Journal of Environmental Engineering and Management, 18, 47-53, 2008 【査読有】
- ⑧ K. Yokoyama, H. Kubo, K. Mori, H. Okada, S. Takeuchi and T. Nagasaka : Separation and Recovery of Phosphorus from Steelmaking Slags with the Aid of Strong Magnetic Field, ISIJ International, 47, 1541-1548, 2007 【査読有】
- 〔学会発表〕(計13件)
- ① 長坂徹也 : わが国の元素フローにおける素材産業のハブ機能と課題, 2008 JST-SORSTシンポジウム「元素資源の濃縮と活用のエンジニアリング」, 2008. 9. 29, 東京
- ② 長坂徹也 : 鉄鋼材料を中心としたMn、Zn、P、Cu、等のマテリアルフロー — 鉄鋼業におけるサブスタンスフローの重要性と課題 —、日本鉄鋼協会第156回秋季講演大会「マテリアルビジョン2100—素材の長期的戦略的使用を考える」シンポジウム, 2008. 9. 24, 熊本
- ③ Y.-S. Jeong: Material flow analysis (MFA) of phosphorus and manganese correlated with Korean steel industry, 日本鉄鋼協会第156回春季講演大会, 2008. 9. 23, 熊本
- ④ T. Nagasaka: Substance Flow Control for Advanced Steel Recycling, 2008 Gordon Research Conference -Industrial Ecology-, 2008. 8. 21, Colby-Sawyer College, New London, NH, USA
- ⑤ Y.-S. Jeong: Phosphorous and manganese recovery process from hot metal pre-treatment slag with strong magnetic field, Scanmet-III, 2008. 6. 10, Lulea, Sweden
- ⑥ 久保裕也: 湿式磁気分離を用いた製鋼スラグからのリンの回収, 日本鉄鋼協会第155回春季講演大会, 2008. 3. 27, 東京
- ⑦ 松八重一代: 鉄鋼資源循環における廃棄物産業連関分析, 日本鉄鋼協会第155回春季講演大会, 2008. 3. 27, 東京
- ⑧ H. Kubo: Recovery of Phosphorus from Steelmaking Slag, International Symposium on Eco-Design 2007 (第5回環境調和型設計とインバース・マニュファクチャリングに関する国際会議), 2007. 12. 11, Tokyo
- ⑨ T. Nagasaka: Substance Flow through Iron and Steel Industry in Japan, 11th

- China-Japan Symposium on Iron and Steel Technology, 2007. 10. 29, Wohan, China
- ⑩ 久保裕也: 製鋼スラグからのリン回収に伴う残渣スラグリサイクルの影響分析, 日本鉄鋼協会第154回秋季講演大会, 2007. 9. 20, 岐阜
- ⑪ 長坂徹也: 金属素材のリサイクルにおける未利用資源の回収とマテリアルフロー 日本鉄鋼協会第153回春季講演大会「資源と環境を考慮した素材戦略モデル開発に関するシンポジウム」, 2007. 3. 28, 千葉
- ⑫ T. Nagasaka: Material/substance flow through steel industry as a HUB for materials cycle, UK-Japan Workshop on Resource Productivity, Efficiency and Management, 2006. 12. 13, Foreign and Commonwealth Office, British Embassy, Tokyo
- ⑬ 久保裕也: 高酸素分圧下で処理した脱リンスラグからのリンの磁気分離, 日本鉄鋼協会第152回秋季講演大会, 2006. 9. 17, 新潟
- 〔図書〕(計1件)
- 久保裕也、松八重(横山)一代、長坂徹也: マルチフェーズ脱リンスラグからのリンの分離回収、マルチフェーズフラックスを利用した精錬プロセス技術の新展開、日本鉄鋼協会、152-166, 2009
- 〔産業財産権〕
- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)
- 〔その他〕
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
長坂 徹也 (NAGASAKA TETSUYA)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号: 30180467
- (2) 研究分担者
伊藤 聡 (ITO SATOSHI)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 70133048
松八重一代 (MATSUBAE KAZUYO)
東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
研究者番号: 50374997
- (3) 連携研究者
なし