

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：37112

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24860067

研究課題名(和文) 溶融スラグからの固相分離

研究課題名(英文) Solid phase separation from molten slag

研究代表者

久保 裕也 (KUBO, Hironari)

福岡工業大学・工学部・准教授

研究者番号：90604918

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、鉄鋼製錬で発生する製鋼スラグ(特に脱リンスラグ)からリンを分離回収することによって、製鋼スラグ発生量の削減と貴重なリン資源の確保を達成することを目指した。排出時の製鋼スラグがリン濃縮固相と鉄含有液相が共存した溶融状態であることに着目し、製鋼スラグの溶融状態での遠心分離実験を行った。その結果、低塩基度組成のスラグでリン濃縮固相が上層に濃縮することが確認され、比重分離が原理的に可能であることが示された。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to reduce the amount of steelmaking slag, especially dephosphorization slag, and to recover valuable phosphorus from the slag. When discharged, the dephosphorization slag exists as phosphorous-enriched solid phases together with matrix liquid phases containing FeO. Because of these characteristics, centrifugation experiments of molten dephosphorization slag were carried out using a centrifugal separator combined with an electric furnace. Consequently, most of the phosphorus-enriched solid phases accumulated in the upper layer of the obtained low-basicity slag.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：スラグ リン 比重分離 資源化 鉄鋼製錬

1. 研究開始当初の背景

リンは鋼の低温脆性を引き起こす有害不純物である。そのため、鉄鋼製造プロセスの製鋼工程では、原料である鉄鉱石や石炭から鋼中に混入するリンを製鋼スラグ(脱リンスラグ、転炉スラグなど)として徹底的に除去している。日本は世界有数の製鉄大国であり、製鋼スラグ発生量は年間 1000 万トン以上にも達する。

製鋼スラグの発生量を抑制するためには、リンの除去剤である石灰(CaO)の使用量を削減することが有効である。しかし、高級鋼の需要増加や環境対策で蛍石(スラグの熔融を促進するので効率的な脱リンが可能だがフッ素を含有する)を使用しないプロセスへのシフトもあって大きな成果は上がっていない。また、製鋼スラグの多くは土木建築資材として利用されているものの、必ずしも良質な原料でない(石灰含有量が高いので、水と反応して体積が膨張することを防ぐための前処理や他の原料との混合が必要)こともあって需要は限られている。

このような背景のもと、研究代表者らは製鋼スラグの中でも特にリン含有量が高い脱リンスラグからのリン濃縮固相の分離回収に取り組んできた。脱リン処理は溶鉄に石灰、酸化鉄、酸素を吹き込みながら 1300 前後で行われ、スラグは図 1 に示すように鉄を含まないリン濃縮固相(P_2O_5 -CaO- SiO_2)が鉄含有液相(Fe_1O -CaO- SiO_2)と共存した状態である。研究代表者らは凝固後のこれら 2 つの相の磁気特性の違いに着目し、粉碎したスラグを水に懸濁させ磁場によって両相を分離する湿式磁気分離法を開発した。またリン濃縮固相が分離された残渣はリン濃度が低いため、再度上工程で使用することが可能であり、スラグ発生量を大幅に抑制可能であることを定量的に示した(H.Kubo et al., ISIJ International, Vol.50, No.1, 2010, pp.59-64.)。

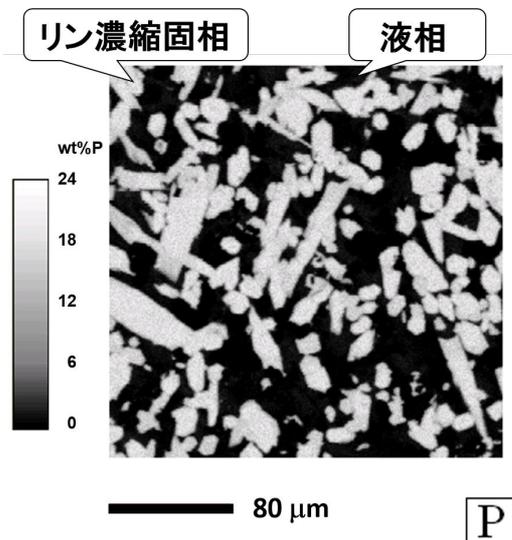


図 1 凝固脱リンスラグの EPMA 画像

しかしながら、湿式磁気分離法はスラグの粉碎工程、残渣を上工程で使用するための乾燥工程でのエネルギー消費量が大きく、設備も大型になるので、実用化するには磁気分離に供するスラグ量を削減することが求められる。

2. 研究の目的

脱リンスラグ中のリン濃縮固相は鉄含有液相より比重が軽いので、熔融状態で静置すればある程度浮上することが報告されている(H.Ono et al., ISIJ, Vol.66, No.9, 1980, pp.1317-1326.)。しかし、既報は脱リンスラグよりリン濃度が低い転炉スラグで行ったためリン濃縮固相中のリン濃度は低く、また粘性、拡散の影響もあって長時間の保持時間が必要であった。そこで、本研究では熔融状態の脱リンスラグに強い遠心力を与えることによってリン濃縮固相を迅速に上層側に濃化できると考え、電気炉内に遠心分離機構またはサイクロン機構を備えた独自の装置を作製してスラグの分離実験を行った。

3. 研究の方法

(1) 模擬スラグの溶製

模擬スラグは、図 2 の SiO_2 -CaO- Fe_1O 系状態図上に示した A、B、C にそれぞれ 6%の P_2O_5 および 3%の MnO を加えた組成とし、その配合組成は表 1 の通りである。

リン酸三カルシウム(化学用、和光純薬)、 $CaCO_3$ (特級、キシダ化学)、 SiO_2 (特級、キシダ化学)、 $MnCO_3 \cdot nH_2O$ (特級、キシダ化学)および試薬より合成した Fe_1O の粉末を所定量配合し、鉄るつぼに入れ、Ar 雰囲気下で電気炉によって 1450 に昇温、保持後、1100 まで 2.0 /min で徐冷し、その後室温まで炉冷してスラグを作製した。作製したスラグはスタンプミルで $< 150 \mu m$ に粉碎し、均一混合した後分離実験に供した。

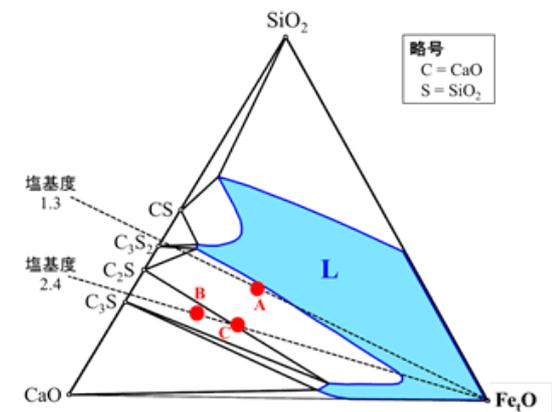


図 2 SiO_2 -CaO- Fe_1O 系状態図(1400)における実験組成

表1 模擬スラグの配合組成

サンプル	組成(%)					塩基度 CaO/SiO ₂
	CaO	SiO ₂	FeO	P ₂ O ₅	MnO	
A	36.4	27.3	27.3	6.0	3.0	1.3
B	50.5	22.3	18.2	6.0	3.0	2.6
C	44.2	19.5	27.3	6.0	3.0	2.6

(2) 遠心分離実験

遠心分離部はステンレス鋼 (SUS310S) を図3に示す寸法に加工して作製した。粉碎したスラグサンプルを蓋付きの円筒形のるつぼ (外径 24×内径 20×40mm) に入れ、円盤上に水平配置した。

実験装置の模式図を図4(a)に示す。実験装置は電気炉内に遠心分離機構を備えた構成で、鋼材、耐火レンガ、アルミナ管、カーボンブロック、シリコニット発熱体、R型熱電対などを用いて自作したものである。回転軸や発熱体とレンガの間には間隙があるため、炉体上下にも Ar ガスを流入する空間を設けることによって不活性雰囲気を保った。

遠心分離実験の手順を以下に述べる。まずスラグを固液共存状態にするため、Ar 雰囲気下で 1400 まで昇温し 1 時間保持した。続いて遠心分離部を回転速度 1600rpm で 30 秒間遠心分離し、熔融スラグを外周方向へ分離させた。回転状態を保持しながら図4(b)に示すように遠心分離部を炉外へスライドさせ、スラグが固化する 1000 以下まで速やかに空冷した。この際 Ar ガス流量を増加させることにより約 2 分間で 1000 に到達した。

得られたサンプルをるつぼと共にフィンカッターで切断し、断面をダイヤモンド研磨剤で鏡面研磨した後に金蒸着を行った。サンプルの上層 1/4 および下層 (外周側) 1/4 の EPMA マッピング分析を行い、リン濃縮相の分布状態を確認した。

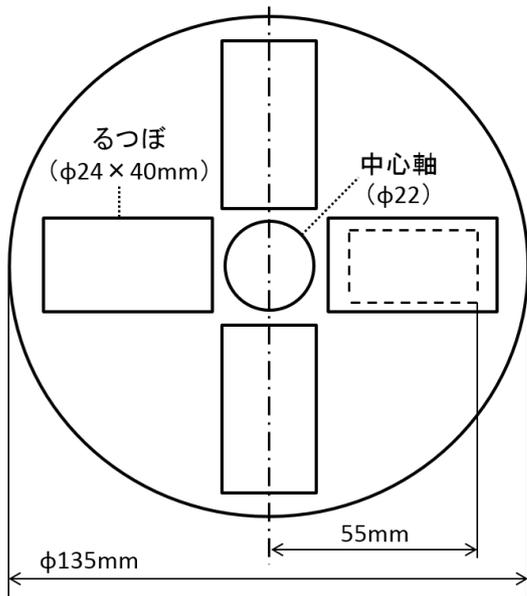
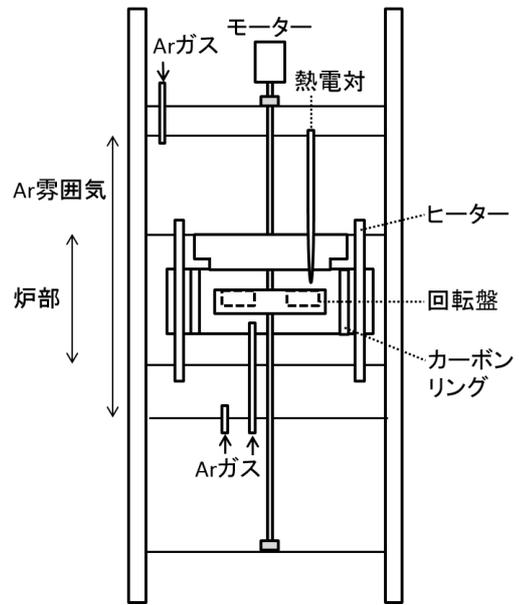
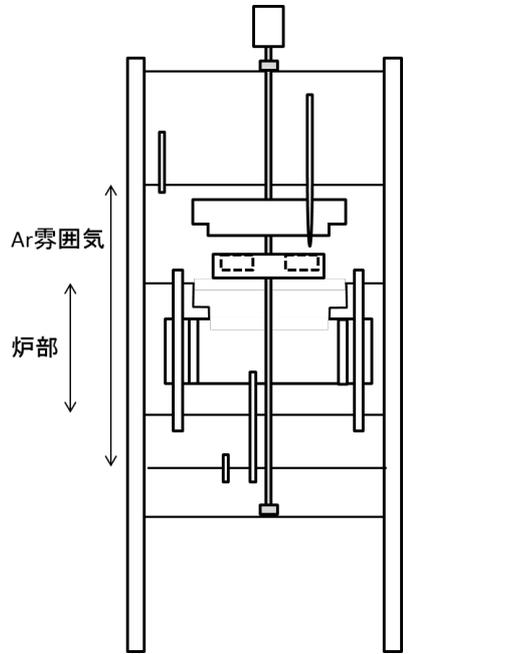


図3 遠心分離部の寸法



(a) 加熱時



(b) 冷却時

図4 遠心分離装置の模式図

(3) サイクロン分離実験

サイクロン部の寸法の一例を図5に示す。材質は鋼、カーボンボンド、マグネシアを用いた。実験装置の模式図を図6に示す。実験装置は電気炉内にサイクロンを備えた構成で、先述の遠心分離実験装置と同様に鋼材、耐火レンガ、アルミナ管、カーボンブロック、シリコニット発熱体、R型熱電対などを用いて自作したものである。

遠心分離実験で最も効果が確認された組成のスラグ約 200g を内径 16mm のシリンダーに挿入し、固液共存状態にするため、Ar 雰囲気下で 1400 まで昇温し 1 時間保持した。続いてシリンダーを急速に加圧し、線速度約

5m/s でサイクロンに流入させた。放冷後、上下の捕捉部に集められたスラグの分析を行った。

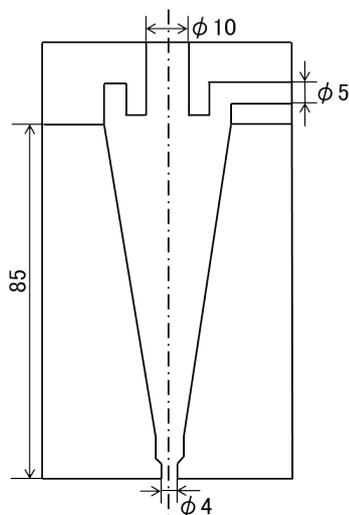


図5 サイクロン部寸法の一例

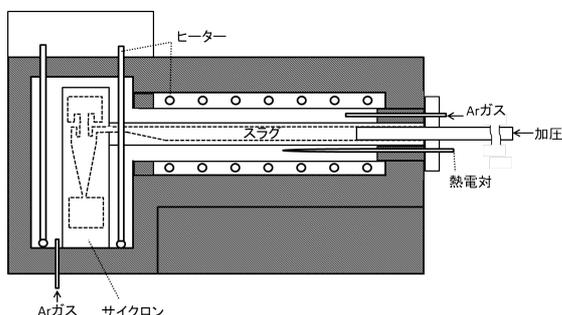


図6 サイクロン分離装置の模式図

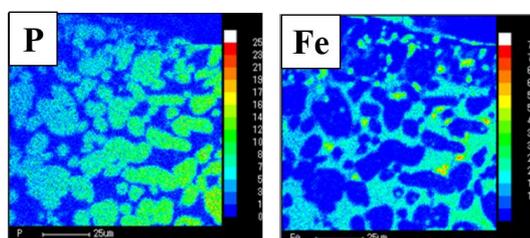
4. 研究成果

(1) 遠心分離実験の結果

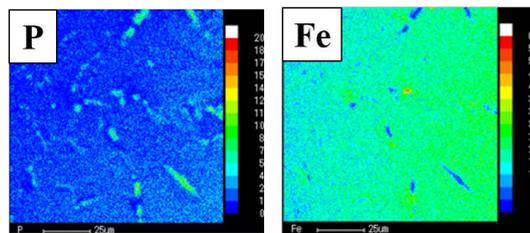
図7にサンプルA(塩基度1.3)のEPMA画像を示す。下層はリン濃度が低く大部分が鉄含有液相であるのに対して、上層はリン濃度が高い相が偏在しており、遠心分離によるリン濃縮固相の浮上・濃縮効果が確認された。

一方、図8および図9に示すサンプルBおよびC(塩基度2.4)のEPMA画像では、リン濃縮相の分布において上層と下層の間に明確な差異は確認できなかった。図2に示した1400における $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系状態図よりサンプルA、B、Cの固相率を近似的に求めると、それぞれ14.5%、66.7%、54.7%でありサンプルAに比べサンプルBおよびCは固相率が4倍程度大きい。固液共存スラグでは固相率が増加するにつれて粘度が上昇することが知られており、サンプルBおよびサンプルCにおいて遠心分離の効果が確認されなかったのは固相率が大きく粘度が高かったことが一因と推定される。

以上の結果より、塩基度および固相率が低いサンプルAをサイクロン分離実験に使用することとした。

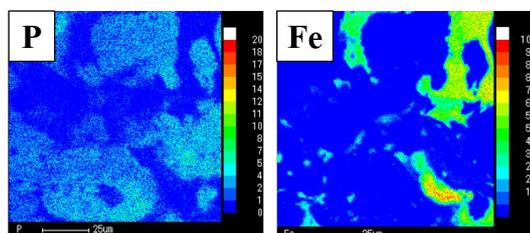


(a) 上層

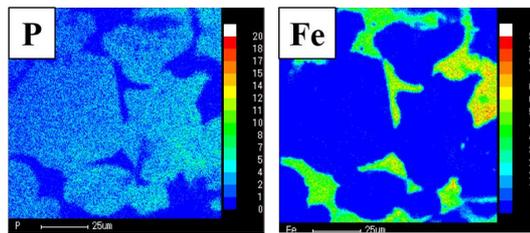


(b) 下層

図7 サンプルA断面のEPMA画像

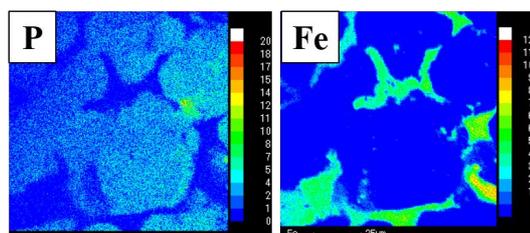


(a) 上層

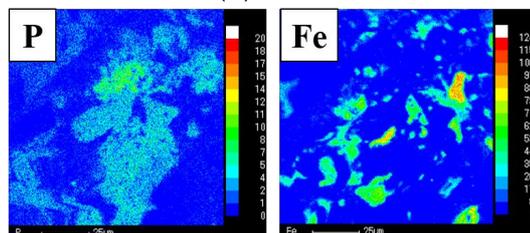


(b) 下層

図8 サンプルB断面のEPMA画像



(a) 上層



(b) 下層

図9 サンプルC断面のEPMA画像

(2) サイクロン分離実験の結果

分離実験後のサイクロン部を解体したところ、スラグはサイクロン内部および下部の捕捉部に集中しており、上部の捕捉部にはほとんど確認されなかった。スラグは通常サイクロンが適用される水系に比べ粘度が高いため、分離に必要な旋回流が形成できなかったことが原因と考えられる。

(3) まとめ

遠心分離実験の結果、塩基度および固相率が低いスラグではリン濃縮固相を上層に濃化可能であることが示された。しかし、サイクロン分離実験ではスラグの粘度が高いため分離することができなかった。

当初の狙い通り溶融脱リンスラグに遠心力を作用させることによってリン濃縮固相を迅速に粗分離可能であることは示すことができたが、大量に発生スラグを実際に処理する手法については更にブレイクスルーが必要である。

なお、磁気分離に供するスラグ量を削減するという目的に対しては、本研究期間中に実施した予備検討において凝固スラグの選択粉碎に可能性が見出されており、今後継続して検討する。

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)

[雑誌論文](計2件)

久保裕也、溶融脱リンスラグの遠心分離、福岡工業大学エレクトロニクス研究所報、査読有、第31巻、2014。(印刷中)

松八重一代、久保裕也、山末英嗣、長坂徹也、製鋼スラグからのリン資源回収の可能性、環境技術、査読有、Vol.43、No.2、2014、pp.79-85.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 裕也 (KUBO Hironari)

福岡工業大学・工学部・准教授

研究者番号：90604918