課題番号 02302 / 補助事業番号 JPMXP0723833151

２０２３年度　各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	製鋼スラグからのリン溶出と回収資源化プロセス構築
重点課題	Ⅱ－Ａ（リサイクルとプロセス）
新規・継続	新規
研究代表者	ウエダ　シゲル
氏名	植田　滋
所属機関・部局・職名	東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究目的

りん資源を持たない日本では製鋼スラグ中のりんを代替資源とすることが検討されている。本研究は、製鋼スラグ中のりんを選択的に分離しりんの代替資源として回収するとともにりんを含まないスラグを製鋼工程にリサイクルすることを目的に、鉱物相制御と溶出制御により製鋼スラグから黄燐やりん肥料などの高付加価値資源の生成とスラグのリサイクルプロセスの構築を目指す。

実験内容と研究成果

製鋼スラグを模擬した試料を高温合成し、浸出・沈殿実験を行い、製鋼スラグからのりんの回収、および浸出残渣リサイクルによるスラグの系外排出量削減の検討を行った。MgO るつぼに所定スラグ組成で混合した試薬を装入し、大気雰囲気下 1843K で溶融後、3K/min で徐冷することで、鉱物相制御を行ったスラグを合成した。浸出はスラグ／浸出液比=4g/400mL として硝酸を用いて pH=3 に調整しながら行い、沈殿はろ過後の浸出液に NaOH 溶液を pH=7 となるように添加した。

表 1 に浸出に供したスラグと浸出残渣の組成と量、および浸出前後スラグ中の各元素の重量から計算した溶出率を示す。浸出により、スラグ中のりん、カルシウム、けい素の溶出率はそれぞれ 92%、98%、75%となり、りんとカルシウムのほとんどは浸出液に溶出する。一方で鉄やマンガンはほとんど溶出しない。その他の元素としては、アルミニウムやマグネシウムの溶出率も低く、カルシウムとけい素は溶出が進んでいる。沈殿処理において生成した沈殿物組成と実験前の浸出液中の元素重量と実験後に生成した沈殿物中の元素重量の比から計算した各元素の沈殿率を表 2 に示す。表より、84%のりんを沈殿させることができ、沈殿物中の P_2O_5 濃度は 24.8mass%となった。浸出処理時の溶出率と沈殿処理時の沈殿率をかけ合わせることで、製鋼スラグからのりんの回収率を計算したところ、りん回収率は 78%となった。製鋼スラグの湿式処理により高濃度 P_2O_5 の生成物を高回収率で得られることが分かった。

表 1 の結果より、スラグの浸出により鉄鋼生産で除去する元素であるりんは除去され、鉄やマンガンといった鉄鋼生産に重要となる元素は残渣中に濃縮されることが分かる。そこで、スラグ浸出残渣を鉄鋼生産プロセスにリサイクルすることを検討した。リサイクルをして鉄やマンガンを回収することを考えると、浸出残渣は還元雰囲気の反応器に投入することが望ましい。浸出残渣中に存在するアルミニウムやマグネシウムの酸化物は、鉄鋼プロセス内での還元雰囲気ではスラグ相になるが精錬能をほとんど持たない。つまり、クローズドリサイクルではスラグ量を単調に増やすのみの存在であるため、これらの酸化物は系外に排出する必要がある。還元雰囲気が望ましいことと、系外排出が必須となることを考えると、製鋼工程でリサイクルするより製銑工程にリサイクルするべきである。リサイクルに際して、浸出残渣中に存在する微量の P_2O_5 がスラグ量増加に影響する可能性があるため、プロセス内でのスラグのマスフローを計算して、スラグ量の変化を見積もった。図 1 にスラグの系外排出量について浸出しない場合、浸出してリサイクルしない場合、浸出してリサイクルした場合の計算結果を示す。スラグは浸出処理をしない場合は、スラグの系外排出量は高炉スラグ+溶銑脱リンスラグの 356.5kg/t-HM である。浸出によりりんやカルシウム、けい素を分離することで、溶銑脱リンスラグは減量され、系外排出量は高炉スラグ+浸出残渣で 328.0kg/t-HM となる。さらに浸出残渣をリサイクルすると浸出残渣から鉄分やマンガンが回収でき、その他の成分は高炉スラグになる。高炉スラグの排出量は増加するが、溶銑脱リンスラグ、あるいは浸出残渣の排出はなくなり、303.2kg/t-HM の系外排出で浸出なしの場合の約 85%にまで減量可能である。図 2 にリサイクルを続けて定常状態に至った時のスラグとリンのマスフローを示す。以上より、製鋼スラグの浸出残渣を製銑工程にリサイクルすることで、スラグの系外排出量を削減できることが分かった。本研究により製鋼スラグから高りん濃度資源を回収するとともにスラグをリサイクルするプロセスを提案することができた。さらに、製鋼スラグ中にりんを富化したスラグについても同様の実験と検討を行い、こちらもりんの回収とスラグリサイクルプロセスを提案することができた。

Table 1 Slag compositions and dissolution ratios.

	CaO	P_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	MnO	Al_2O_3	Mass g
製鋼スラグ mass%	28.9	2.5	17.2	29.9	13.2	5.3	3.0	4.00
浸出残渣 mass%	1.2	0.4	8.0	58.0	9.9	16.5	6.1	2.11
溶出率 %	98	92	75	0	60	0	0	

Table 2 Precipitates composition and precipitation ratio.

	CaO	P_2O_5	SiO_2	FeO	MgO	MnO	Al_2O_3	H_2O
沈殿物 mass%	12.9	16.9	35.5	9.1	2.8	2.8	0.6	21.5
沈殿率 %	3	84	11	77	2	32	99	

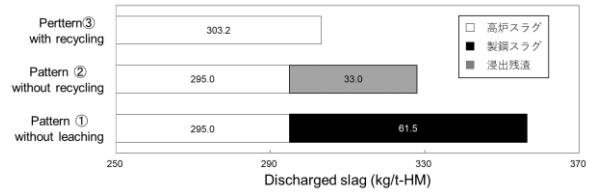

Fig.1 Total slag discharge for various operating patterns.

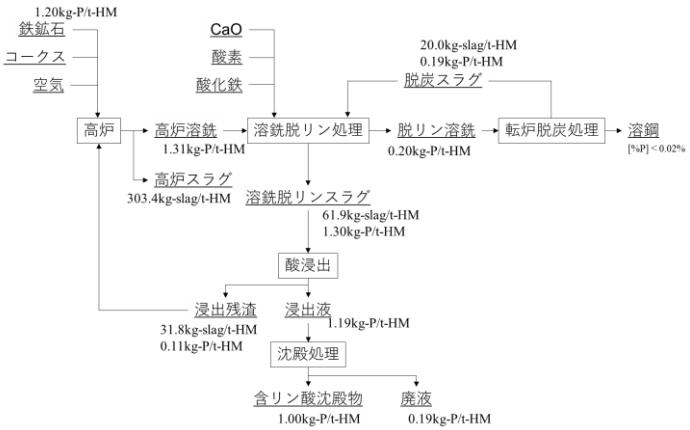

Fig.2 Slag and phosphorus mass flow in the slag recycling process.

研究成果の公表状況（論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財）

特になし