



私の論文

今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

製鋼スラグリサイクルを目的とした スラグ高温還元による鉄・りん回収技術

Recovery Technique of Iron and Phosphorus by Steelmaking Slag
Reduction at High Temperature for Steelmaking Slag Recycling

中瀬憲治 JFEスチール(株)スチール研究所
製鋼研究部
Kenji Nakase

1 はじめに

この度、伝統ある鉄鋼協会の本誌に記事を掲載頂く機会を頂戴したことを深く感謝申し上げます。本企画「私の論文」の目的は、鉄と鋼に投稿させて頂いた「還元処理による製鋼スラグからのりん分離挙動に及ぼすスラグ組成の影響¹⁾」に関して、読者の皆様に興味を持って頂ける様、研究のきっかけや今後の発展性などについて記述するようにご依頼頂いた。貴重なこの場をお借りして、鉄鋼スラグを取り巻く環境をご紹介すると共に、本研究に至るまでのきっかけ、当該論文の解説および今後の発展性について簡単に述べさせて頂きたい。

2 鉄鋼スラグを取り巻く環境

鉄鋼スラグとは、鉄鋼製錬プロセスにおける副産物であり、鉄鉱石中の脈石成分と、不純物除去のために添加するフラックスに由来しており、その主成分はCaO、SiO₂、Al₂O₃、酸化鉄などである。

鉄鋼製錬プロセスにおいては、製鉄工程で高炉からおおよそ290kg/t-pig ironの高炉スラグが発生する²⁾。製鋼工程では、鋼材の熱間・冷間脆性の原因となる硫黄やりんを不純物として精錬工程で除去する。不純物除去を効率的に行うため、溶銑予備処理、転炉、二次精錬など種々のプロセスに分割して処理がなされており、合計でおおよそ120kg/t-pig ironの製鋼スラグが発生する²⁾。これらの鉄鋼スラグは、セメント原料、コンクリート用骨材、道路路盤材、土工用材料、肥料など「鉄

鋼スラグ製品」として加工・販売されている。日本国内で製造される鉄鋼スラグ製品の年間販売量は約34百万tの膨大な量である²⁾。

鉄鋼スラグの内、製鋼スラグは精錬剤として広く使用される石灰が主成分である。添加する石灰分には、精錬反応に寄与しなかった未反応の石灰が存在し、製鋼スラグ中に残留する。

このような未反応の石灰を含むスラグは、製鉄工程や予備処理等の上工程で石灰源として寄与するため、精錬剤として所内リサイクルが実施されている^{3,5)}。ただし、リサイクルスラグには精錬除去した硫黄やりんが含まれているため、リサイクル量が多いとスラグから溶鉄へ硫黄やりんが移行する復硫・復りん現象が生じることがあり、鋼材の品質を低下させる。

以上の様に、製鋼スラグの製品化および鉄鋼プロセスにおけるリサイクルを促進するため、更なる技術開発が望まれている。

3 研究開発のきっかけ

今回、製鋼スラグの中でも予備処理脱りんスラグと転炉スラグの有効利用方法として、鉄とりの回収に着目した。転炉スラグ中に含まれる鉄とりはそれぞれ約1,975千t-Fe/年、85.0千t-P/年であるが、現在回収は行われていない。鉄回収は鉄鋼プロセスにおける歩留り向上に貢献する。また、りんについては、松八重ら⁶⁾が、日本国内のりんのマテリアルフローについて報告しており、製鋼スラグに含まれるりんの量は93.1千t-P/年であり、日本にりん鉱石として輸入されるりんの量110.6千t-P/年に匹敵する。

* [今回の対象論文]

中瀬憲治, 松井章敏, 菊池直樹, 三木祐司: 「還元処理による製鋼スラグからのりん分離挙動に及ぼすスラグ組成の影響」, 鉄と鋼, Vol.102 (2016), No.9, pp.485-491 (第80回俵論文賞受賞)

当該論文の技術開発は上記の背景に基づいたものであり、製鋼スラグに含まれる鉄・りんを資源として回収するとともに、前記の復りんを生じずに製鉄プロセスにおいてリサイクルすることを狙いとしている。想定プロセスフローをFig.1に示す。製鋼スラグを高温還元すると、スラグ中のFeOとP₂O₅が還元され、りん濃度の高いメタルと低FeO、P₂O₅濃度のスラグが得られる。高りんメタルは従来同様の酸化脱りんによるりん濃縮処理を行い、りん濃度の下がったメタルを従来の製鋼プロセスへ戻し、りん濃縮スラグをりん資源として活用することを想定している。

製鋼スラグからのりんの除去に関する研究⁷⁻¹²⁾については当該論文に記載した通りだが、小型実験による原理確認がほとんどである。著者らは前報^{13,14)}において、工業規模での実施を想定し、処理温度、時間等を調整して調査を行った。転炉スラグ相当の塩基度3.0および4.0のスラグの還元処理を実施したが、1500~1600℃の高温が必要であるため、工業規模での処理は困難だと考え断念した。一方で、塩基度1.0~2.0程度のスラグであれば、1300~1400℃程度の比較的低温でも、製鋼スラグ中のFeOおよびP₂O₅を30分程度で還元可能であることを見出した。

また、竹内ら⁸⁾や永田⁹⁾により、スラグを還元した際にりんの一部がメタルにもスラグにも残留せず「行方不明」となることが報告されており、気相へと除去されたと考察している。本研究においても、りんの一部が「行方不明」となる実験条件が存在した。このりんの不明分が気相へと除去されたり

んだとすると、極めて高純度のりんとして回収出来る可能性があると共に、得られるメタル中のりん濃度を低減し、りん濃縮処理の負荷低減が期待される。

上記の想定プロセスの下、気相へと除去された考えられるりんの割合を増加させる条件を明確にすることが本研究開発のきっかけである

4 当該論文の解説

4.1 スラグ中成分の還元されやすさ

著者らは製鋼スラグ中のFeOおよびP₂O₅の還元されやすさの違いに着目し、Fig.2に示す様に計算条件を変えて熱力学検討を実施した。ここで、計算条件はTable1に示した通りである。図中の曲線は、(1-1)、(1-2)はスラグ中FeO濃度が異なる場合のFe/FeO平衡反応、(2)はスラグ中P₂O₅が還元されてメタル中へ吸収される反応、(3)はスラグ中P₂O₅がP₂ガスとして直接除去される反応における温度と酸素分圧の関係をそれぞれ示す。Fig.2より、スラグ中のFeOはP₂O₅よりも還元されやすく、以下の順番で反応が進行することが分かる。

- ① FeOの還元によりFeが生成
- ② P₂O₅の還元により、りんがメタルへと吸収
- ③ ①、②の還元が進行し、FeOが低位となる
- ④ P₂O₅の還元により、りんがP₂として気相へ移行

ここで、還元されたりんが吸収されるメタルが存在しなけ

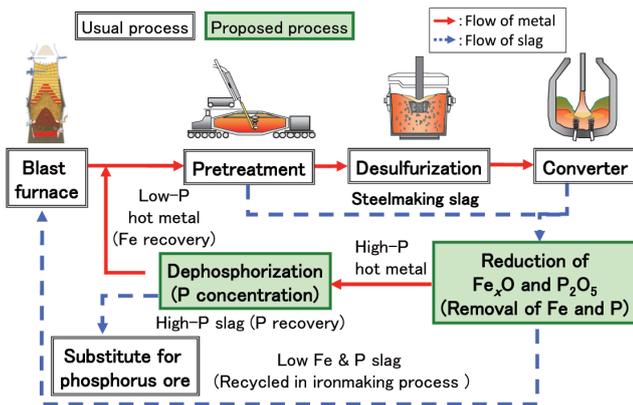


Fig.1 Process image of rational slag recycling system.

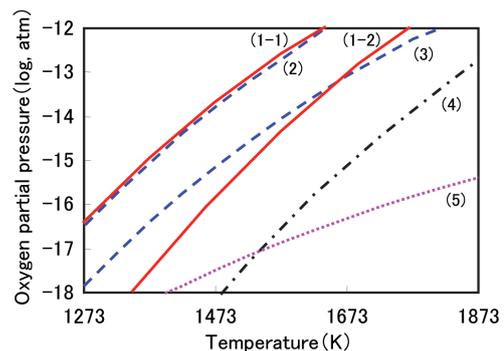


Fig.2 Equilibrium oxygen partial pressures for various chemical reactions.

Table1 Chemical reactions and calculation assumptions.

Line	Chemical equations	Calculation assumptions
(1-1)	$(\text{FeO}) = \text{Fe} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	FeO activity = 0.20 (high FeO content), Fe activity = 1
(1-2)	$(\text{FeO}) = \text{Fe} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	FeO activity = 0.04 (low FeO content), Fe activity = 1
(2)	$(\text{P}_2\text{O}_5) = 2\text{P} + 5/2\text{O}_2(\text{g})$	P ₂ O ₅ activity = 0.01, [%P] = 1mass%, [%C] = 4mass%
(3)	$(\text{P}_2\text{O}_5) = \text{P}_2(\text{g}) + 5/2\text{O}_2(\text{g})$	P ₂ O ₅ activity = 0.01, P _{P2} = 10 ⁻⁸ atm
(4)	$3(\text{CaO}) + (\text{P}_2\text{O}_5) = \text{Ca}_3\text{P}_2(\text{s}) + 4\text{O}_2(\text{g})$	Ca ₃ P ₂ activity = 1, CaO activity = 0.3, P ₂ O ₅ activity = 0.01
(5)	$\text{CO}(\text{g}) = \text{C} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	P _{CO} = 1 atm, [%P] = 1mass%, [%C] = 4mass%

れば④のりん気相除去が促進されると考え、予めFeO濃度を低位としたスラグを高温還元する実験を行った。

結果はFig.3に示す通りであり、低FeO濃度スラグを還元した実験2-1~2-3において多くの不明Pが生じており、予想通りFeO濃度低減によるメタル量低減がりん気相除去に有効であった。

4.2 りん気相除去条件の定量化

本研究の目的であるスラグからのりん気相除去は、スラグの組成、還元温度、酸素ポテンシャルの影響を受ける。これら全ての影響を評価するには膨大な実験回数が必要となるため、これら3つの影響を表す指標を検討した。

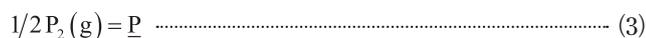
製鋼スラグ還元において、りんはスラグ相、メタル相、気相の三相へ分配される。りんの気相への分配を促進するためには、スラグ相およびメタル相へのりん分配を低減する、すなわち、スラグ中へのりん吸収能力の尺度であるフォスフェイトキャパシティーが小さいスラグ条件とすること、メタル中のりん活量を増加させることの2つが有効である。スラグおよびメタル中のりん濃度の影響を同時に考える上で、溶鉄の脱りん反応の指標としてよく用いられるスラグ-メタル間の平衡りん分配比 L_p を用いることに思い至った。平衡りん分配比 L_p は以下の(1)式で表される。

$$L_p = \frac{(\%P)}{[\%P]} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、ガス-スラグ間のフォスフェイトキャパシティー $C_{PO_4^{3-}}$ は(2)式で定義される。

$$C_{PO_4^{3-}} = (\%PO_4^{3-}) / (P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2)式と、(3)式に示す P_2 ガスの溶鉄への溶解反応¹³⁾を組み合わせることで、(5)式を得る。



$$\Delta G_3^\circ = -157700 + 5.4T (J/mol) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = \log L_p = \log C_{PO_4^{3-}} - \frac{8236}{T} + 0.204 + \log f_p + \frac{5}{4} \log P_{O_2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $C_{PO_4^{3-}}$ については、還元処理後のスラグ組成からスラグ/メタル界面のフォスフェイトキャパシティー C_p を水渡ら¹⁴⁾による(6)式にて算出し、(7)式による変換を行った値を用いた。

$$\log C_p = 0.0938 \{ (\%CaO) + 0.50(\%MgO) + 0.30(\%Fe_xO) + 0.35(\%P_2O_5) + 0.46(\%MnO) \} + \frac{32500}{T} - 17.74 \quad \dots\dots (6)$$

$$\log C_{PO_4^{3-}} = \log C_p + \frac{21680}{T} + 1.87 \quad \dots\dots\dots (7)$$

また、活量係数 f_p の計算には、各実験におけるメタル中 C と P の分析値及び熱力学データ¹⁵⁾より $e_p^P=0.054$ 、 $e_p^C=0.126$ を用いた。また、酸素分圧は正則溶体モデル¹⁶⁾により Fe_2O 活量を計算し、 Fe_2O/Fe 平衡により求めた。

(5)式を用いて計算した $\log L_p$ と、不明りん率の関係を後述のFig.4に示すつば実験結果として示す。 L_p と不明りん率にはおよそ良い相関関係が認められ、スラグ組成、還元温度、酸素ポテンシャルの3つの影響を表す指標として L_p が利用可能であることが確かめられた。

ここで、目標とする不明りん率を設定すれば、必要となる $\log L_p$ が決まり、(5)式を用いてスラグの組成、還元温度、酸素ポテンシャルの影響を定量的に求めることが出来る。これにより、りんを高純度な資源として回収することが可能となると考えている。

5 今後の発展性

これまで述べてきた様に、製鋼スラグの高温還元による鉄・りん回収を工業規模で行う設備として、以下の理由からロー

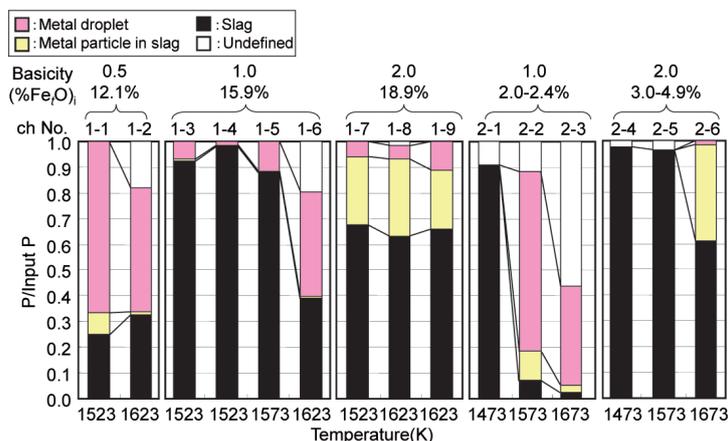


Fig.3 Mass balance of P in experiments.

タリーキルン炉を選定した。

- (a) 高温処理での攪拌付与が可能
- (b) 操業に関する知見がある
- (c) 排ガス回収が可能

H26～H29年度に国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成を受け、30kg規模の小型ラボキルンと排ガス中りん回収装置を導入し、製鋼スラグ高温還元実験と排ガス中りん回収実験を実施した。ラボキルンの加熱はバーナーを用い、燃料はLPG、燃烧酸素として空気あるいは酸素富化空気を用いた。当該論文と同等のスラグ塩基度と温度において、ほぼ同様のFeO、P₂O₅の還元率および不明りん率が得られた。4.2で述べた様に平衡りん分配比L_pを指標として整理したが、Fig.4に示す様にほぼ同様の傾向が得られた¹⁸⁾。

また、排ガスを散水冷却することで、水中にりんを取り込むことが出来た。このことから当該論文で「不明りん」としていたりんが、予想通り気相へと除去されていたことを確認するとともに、気相除去されたりんの回収が可能であることを確認した¹⁸⁾。

今後は還元処理の熱効率向上および回収りん、還元後スラグの付加価値向上が課題である。

6 おわりに

製鋼スラグの高温還元による鉄・りん回収技術開発について、研究のきっかけ、現状の開発状況、今後の展開について拙いながらご説明した。多少なりとも製鋼スラグに関して興味をお持ち頂けたなら幸甚である。

今後、鉄鋼生産の重要な副産物であるスラグを有効利用する技術の重要性は増していくと予想される。従来の高炉法と比べて少ないエネルギー量で鉄源回収が可能な技術としても

本技術は極めて重要だと考える。

謝辞

本成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成事業の結果得られたものである。

参考文献

- 1) 中瀬憲治, 松井章敏, 菊池直樹, 三木祐司: 鉄と鋼, 102 (2016) 9, 485.
- 2) 鉄鋼スラグ統計, 鉄鋼スラグ協会, <http://www.slg.jp/statistics/index.html>, (参照2018.03.18)
- 3) 八幡稔文, 黒瀬芳和, 奥田治志, 大島健二, 青柳昭宏: 材料とプロセス, 8 (1995) 4, 1101.
- 4) 木村雅保, 中島慎一, 三村毅, 星川郁生, 小野玲児, 瀬村康一郎: 神戸製鋼技報, 51 (2001) 2, 50.
- 5) 製鋼スラグ極小化にむけての開発動向と課題, 製鋼スラグ極小化研究会最終報告書, 日本鉄鋼協会, (1999)
- 6) K.Matsubae-Yokoyama, H.Kubo, K.Nakajima and T.Nagasaka: J. Ind. Ecol., 13 (2009), 687.
- 7) 塩見純雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 9, 1520.
- 8) 竹内秀次, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 66 (1980) 14, 2050.
- 9) 永田和宏: 日本鉄鋼協会研究会, 製鋼スラグの発生量低減と資源化 鉄鋼スラグの基礎と応用研究会 最終報告書, (1997), 49.
- 10) K.Morita, M.Guo, N.Oka and N.Sano: J. Mater. Cycles Waste Manag., 4 (2002), 93.
- 11) 戸石禎之, 伊藤公久: 材料とプロセス, 18 (2005) 1, PS-1.
- 12) 久保裕也, 松八重(横山)一代, 長坂徹也: 鉄と鋼, 95(2009) 3, 300.
- 13) 松井章敏, 中瀬憲治, 菊池直樹, 岸本康夫, 後藤逸男, 長坂徹也: 鉄と鋼, 97 (2011) 1, 10.
- 14) K.Nakase, A.Matsui, N.Kikuchi, Y.Miki, Y.Kishimoto, I.Goto and T.Nagasaka: J. Manuf. Sci. Prod., 13 (2013), 39.
- 15) 水渡英昭, 井上亮: 材料とプロセス, 8 (1995) 1, 183.
- 16) Steelmaking Data Sourcebook Revised Edition, The 19th Committee (Steelmaking), The Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), Tokyo, (1984)
- 17) S.Ban-ya: ISIJ Int., 33 (1993), 2.
- 18) 中瀬憲治, 松井章敏, 菊池直樹, 三木祐司: 材料とプロセス, 31 (2018) 1, 177, CD-ROM.

(2018年4月25日受付)

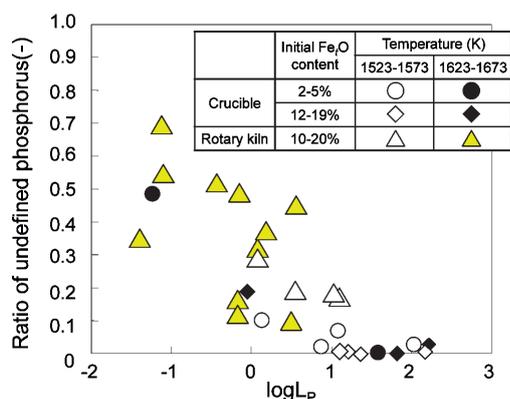


Fig.4 Relationship between logL_p and ratio of undefined phosphorus.