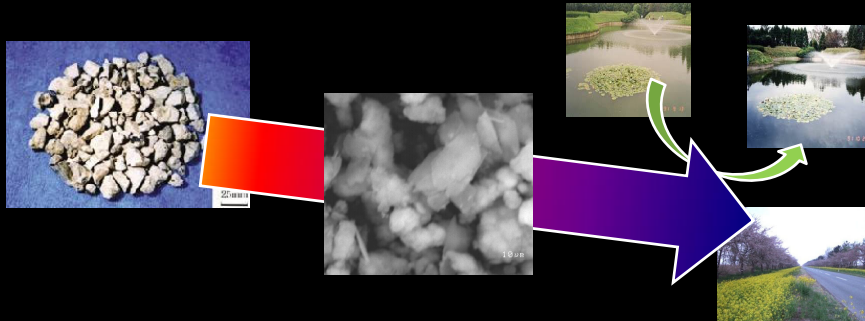


鉄鋼スラグからの機能性材料の創製



千葉大学大学院工学院地球環境科学専攻
都市環境システムコース

和嶋 隆昌

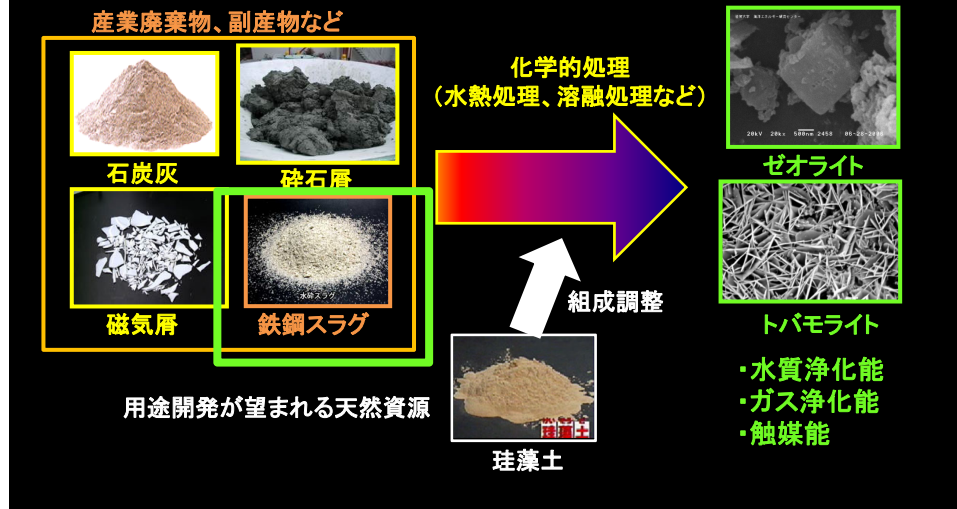
第39回環境資源工学会シンポジウム (2021.10.26)

Agenda

- 自己紹介・研究紹介
- 鉄鋼スラグからの機能性材料の創製
 - 溶融高炉スラグのアルカリ溶融処理
 - 層状複水酸化物の合成
 - ハロゲンガス捕獲材の合成
 - ゼオライトの合成
- まとめ

簡単なこれまでの研究紹介

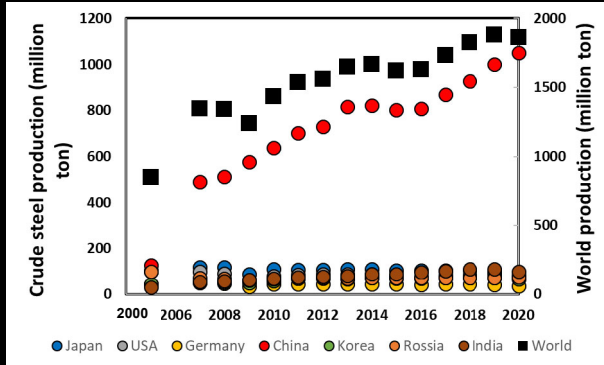
未利用資源を原料とする機能性物質の調製



Agenda

- ・ 自己紹介・研究紹介
- ・ 鉄鋼スラグからの機能性材料の創製
 - 溶融高炉スラグのアルカリ溶融処理
 - 層状複水酸化物の合成
 - ハロゲンガス捕獲材の合成
 - ゼオライトの合成
- ・ まとめ

世界の粗鋼生産量



2020年度
 世界の粗鋼生産量: 18.6億トン
 粗鋼生産量シェア
 1位 中国: 10.5億トン(56.5%)
 2位 インド: 1.0億トン(5.4%)
 3位 日本: 0.83億トン(4.5%)
 4位 米国: 0.73億トン(3.9%)
 5位 ロシア: 0.73億トン(3.9%)
 6位 韓国: 0.67億トン(3.6%)
 7位 ドイツ: 0.36億トン(1.9%)

世界の主な製鉄会社の2020年粗鋼生産量

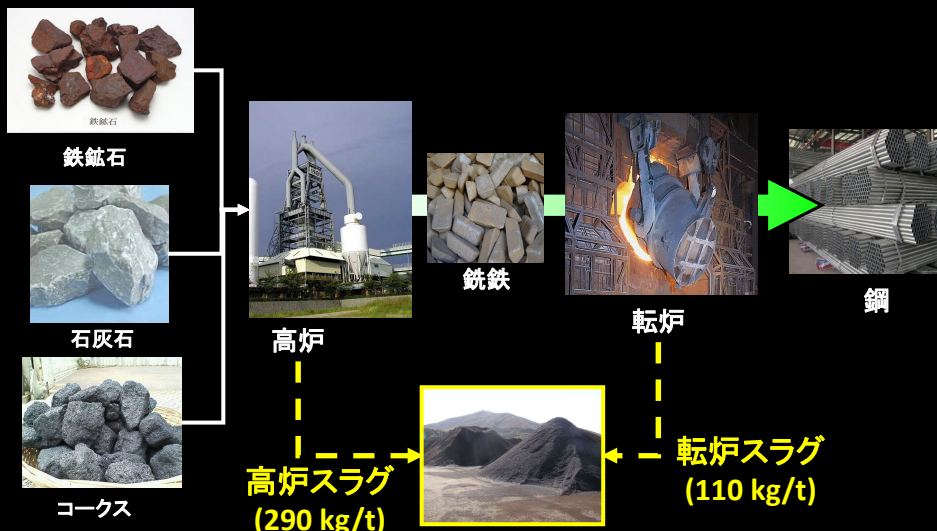
- 1位 宝武鉄鋼(中国): 1.15億トン(6.19%)
- 2位 アルセロールミタル(ルクセンブルク): 0.78億トン(4.21%)
- 3位 河北鉄鋼(中国): 0.44億トン(2.35%)
- 4位 江蘇沙鋼(中国): 0.42億トン(2.23%)
- 5位 日本製鉄(日本): 0.42億トン(2.23%)
- 6位 ポスコ(韓国): 0.41億トン(2.18%)
- 7位 鞍山鋼鉄(中国): 0.38億トン(2.05%)
- 8位 建竜鋼鉄(中国): 0.36億トン(1.96%)

日本は世界第3位の鉄鋼生産国

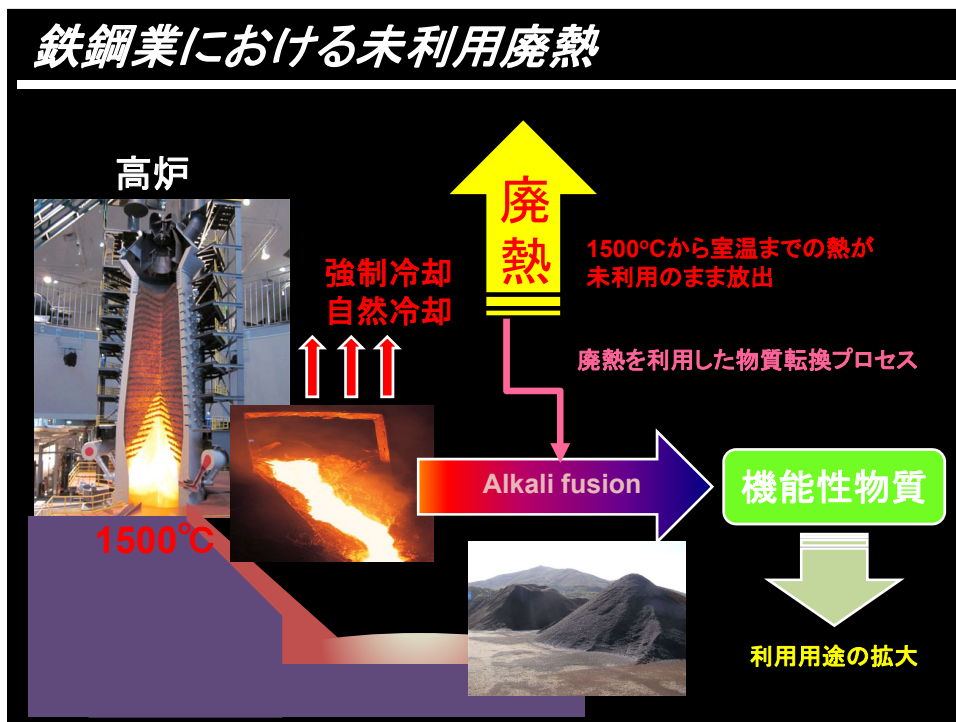
- 12位 タタ製鉄(インド): 0.28億トン(1.51%)
- 14位 JFE(日本): 0.24億トン(1.31%)
- 15位 ニューコア(米国): 0.23億トン(1.22%)

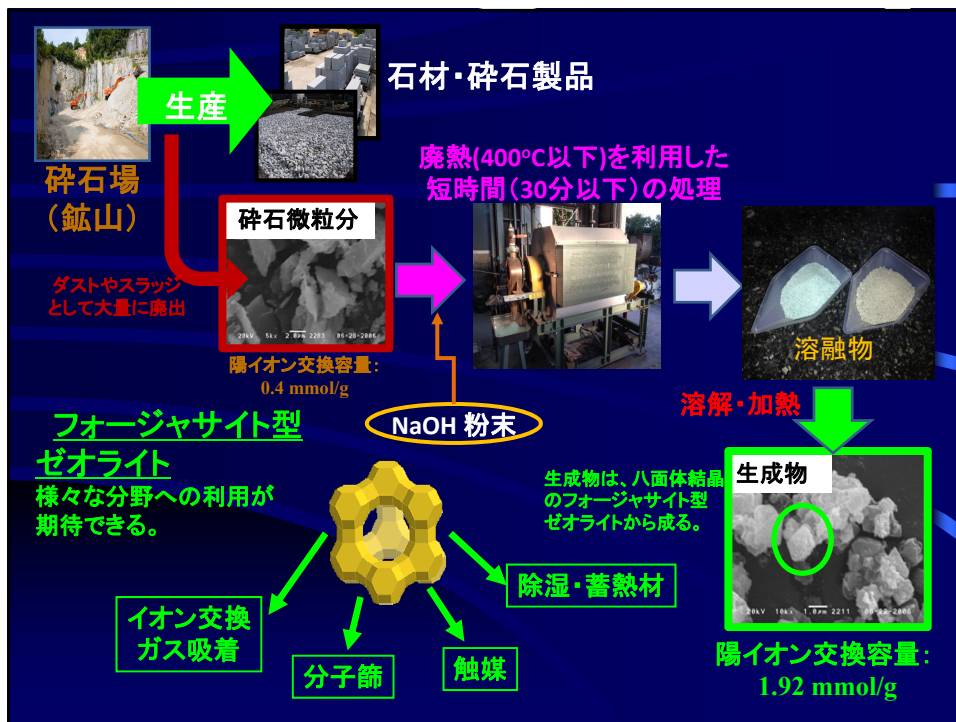
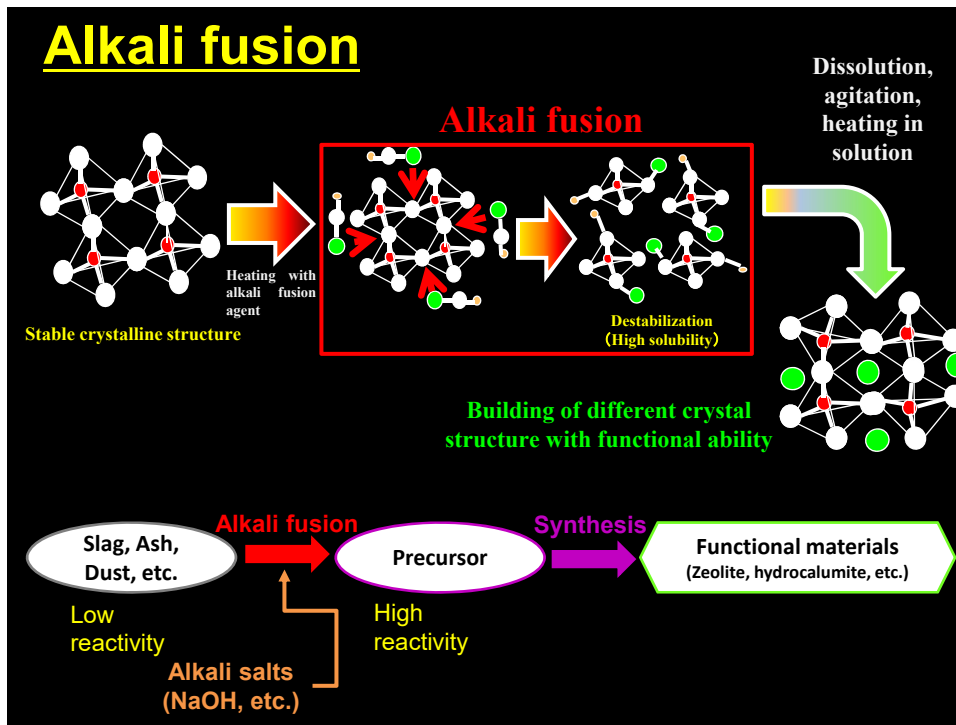
日本鉄鋼連盟「2020年12月主要国粗鋼生産」、
 世界鉄鋼協会データをもとに作成

鉄鋼スラグ

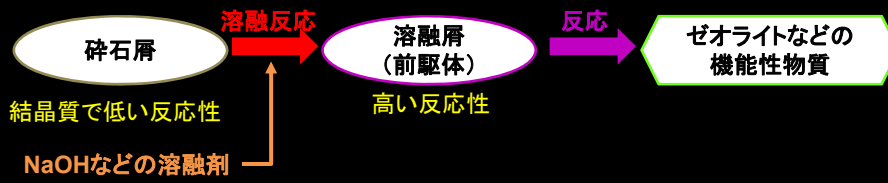


鉄鋼生産量の増加とともに、スラグの発生量も増加
 鉄鋼生産量世界第3位 = 鉄鋼スラグ副産量世界第3位

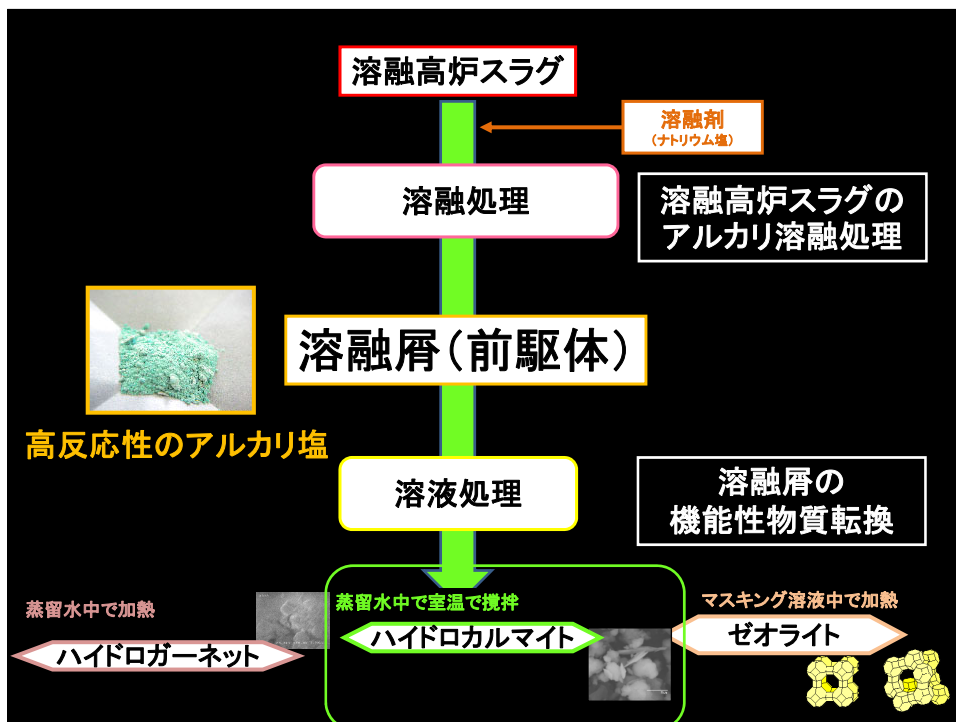
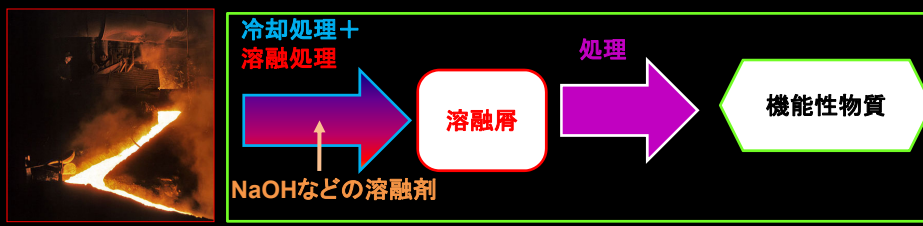




アルカリ溶融法



鉄鋼スラグ



Agenda

- 自己紹介・研究紹介
- 鉄鋼スラグからの機能性材料の創製
 - 溶融高炉スラグのアルカリ溶融処理
 - 層状複水酸化物の合成
 - ハロゲンガス捕獲材の合成
 - ゼオライトの合成
- まとめ

試料

高炉スラグ: 水砕スラグ (W-slag), 徐冷スラグ (S-slag)

Table Chemical composition of blast furnace slag

Oxide (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	MnO	TiO ₂	K ₂ O	SrO	P ₂ O ₅
W-slag	42.9	34.5	13.7	0.6	6.1	1.1	0.3	0.4	0.3	0.1	
S-slag	41.5	33.9	14.2	1.1	6.6	1.3	0.3	0.5	0.3	0.1	0.1

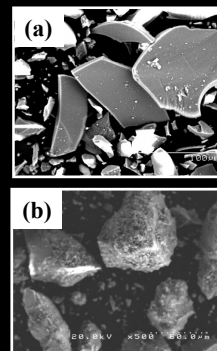
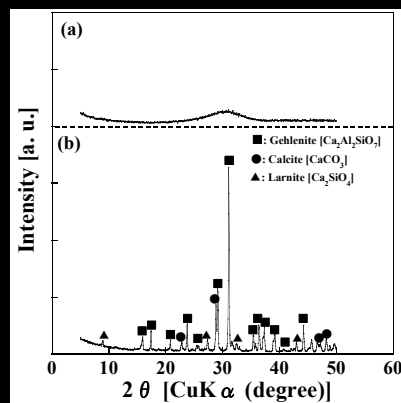
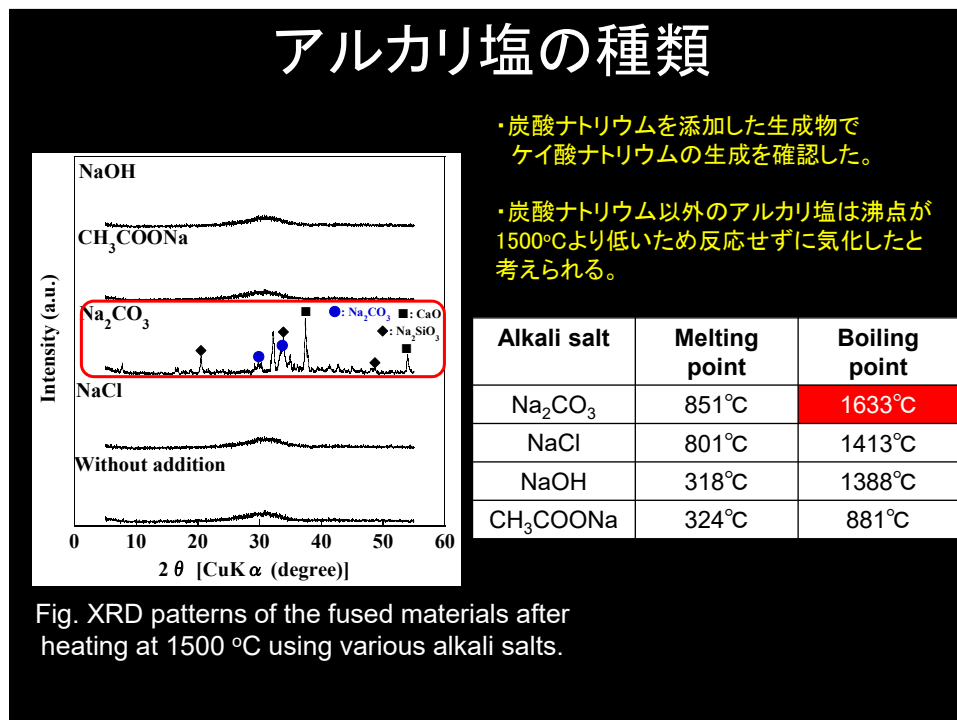
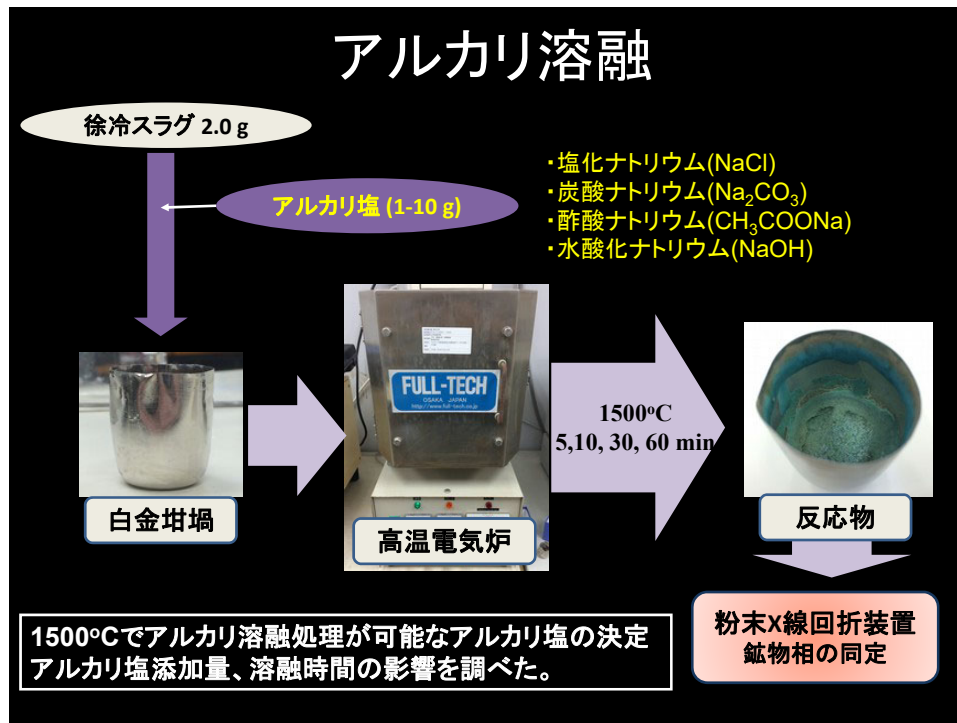


Fig. SEM photos of (a) W-slag and (b) S-slag

Fig. XRD patterns of (a) W-slag and (b) S-slag



アルカリ塩添加量・反応時間の影響

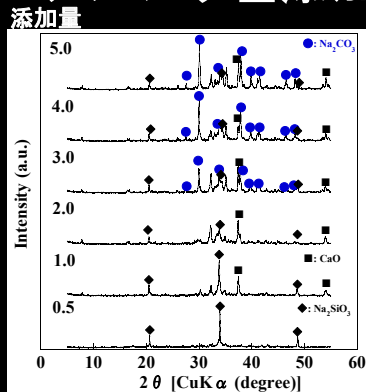


Fig. XRD patterns of the fused materials after heating at 1500 °C using various amount of Na_2CO_3 .

・添加量の増加とともに、ケイ酸ナトリウム、酸化カルシウムの生成を確認した。
 ・3倍以上の添加で炭酸ナトリウムの残存が確認された。

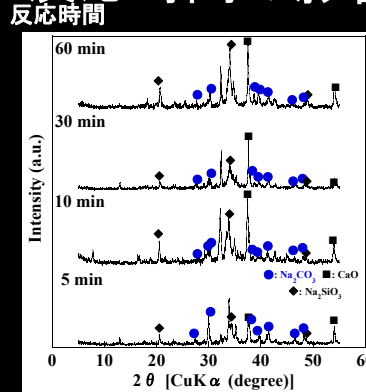


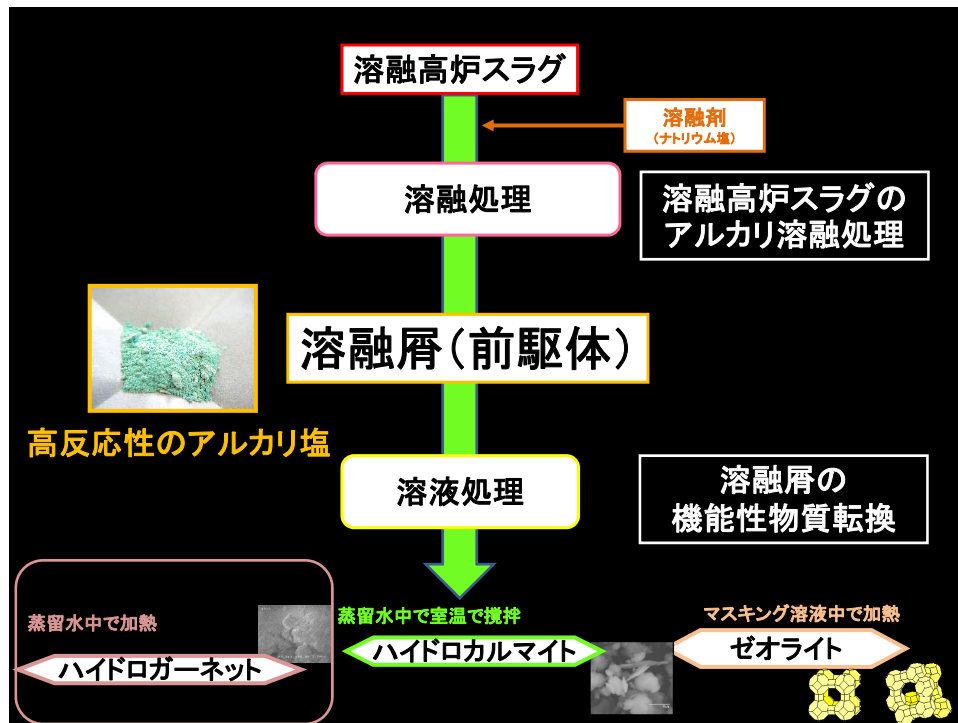
Fig. XRD patterns of the fused materials after heating at 1500 °C for various times using Na_2CO_3 .

・時間の経過とともに炭酸ナトリウムのピークが減少し、酸化カルシウムケイ酸ナトリウムのピークが現れ増加することが確認された。

炭酸ナトリウムを用いて1500°Cの溶融高炉スラグをアルカリ溶融処理できることがわかった。

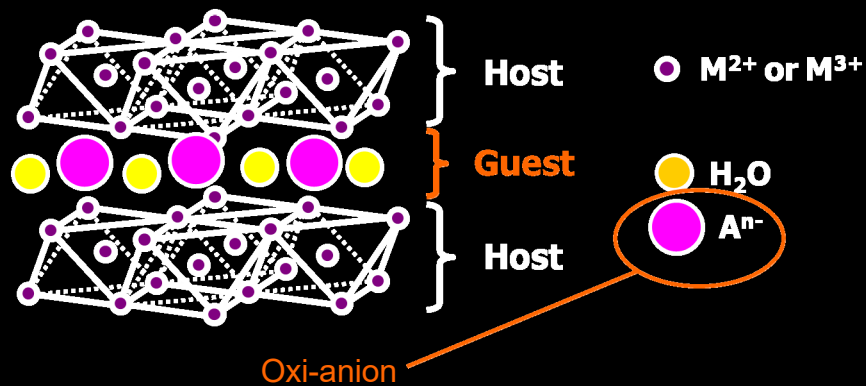
Agenda

- ・ 自己紹介・研究紹介
- ・ 鉄鋼スラグからの機能性材料の創製
 - 溶融高炉スラグのアルカリ溶融処理
 - 層状複水酸化物の合成
 - ハロゲンガス捕獲材の合成
 - ゼオライトの合成
- ・ まとめ

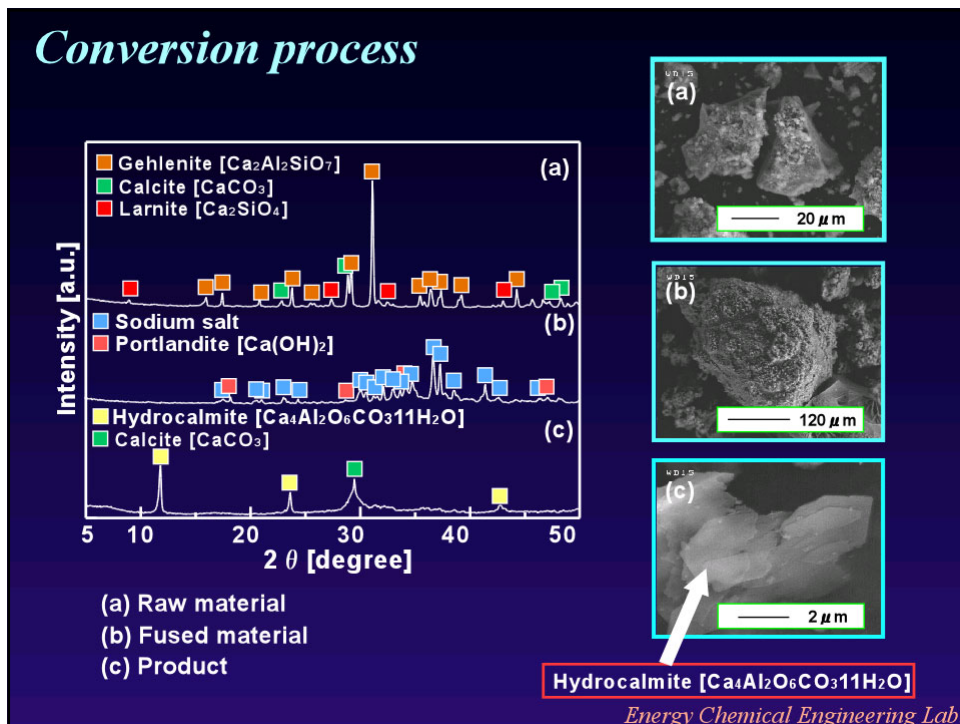
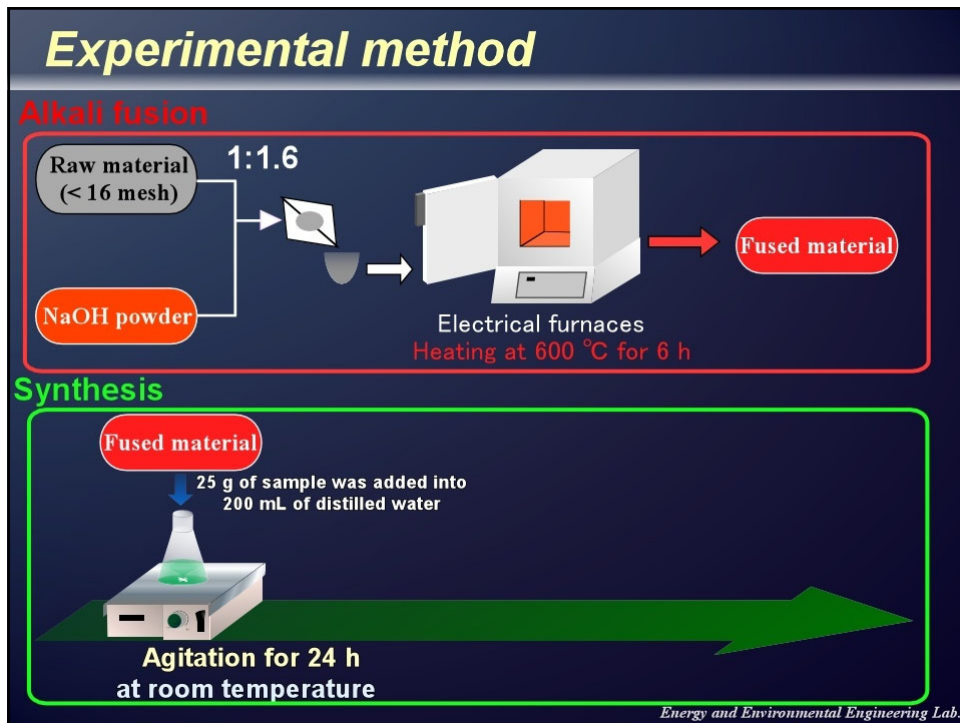


ハイロカルマイト

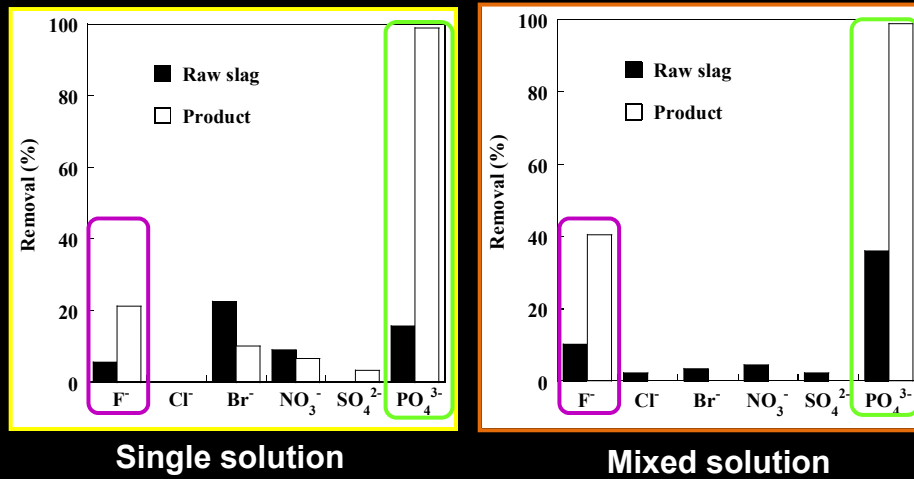
Hydroculmite $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ is a layered double hydroxide (LDH) with anion exchange properties.



フッ化物イオン、リン酸イオン、硝酸イオンなどアニオンの除去に利用可能



生成物の陰イオン除去能



The adsorbent has high adsorption potential and high selective removal ability for PO₄³⁻.

リン除去能のpH依存性

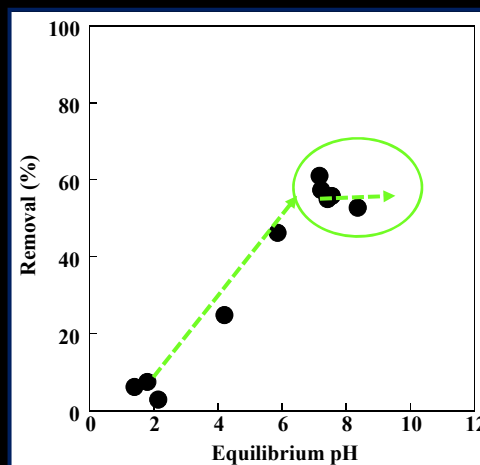
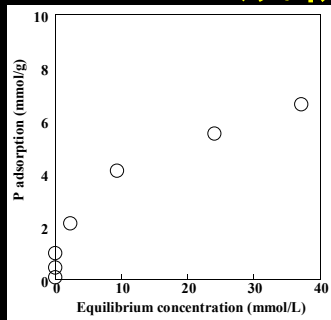


Fig. Phosphate removal by the product from solution at different pH values.

生成物のリン除去能



Langmuir model has better fitting than the Freundlich one.
 The maximum adsorption capacity of the adsorbent for PO_4^{3-} calculated from Langmuir model is **7.67 mmol/g**.

Table Reported maximum sorption capacities of adsorbents for phosphate in the literatures.

Adsorbent	Q_{max} (mmol/g)	References
Steel-making slag	6.96	Jha et al (2008)
Calcined alunite	3.81	Özcar (2003)
Amorphous calcium silicate	1.90	Southam et al (2004)
Zr(IV)-loaded orange waste gel	1.84	Biswas et al (2008)
Hydrotalcite	1.53	Kuzawa et al (2006)
Amorphous Al hydroxide	1.30	Lookman et al (1997)
Amorphous hydrous iron oxide gel	0.95	Parfitt et al (1975)
Red mud	0.75	Pradhan et al (1998)
Coal fly ash	0.75	Pengthamkeerati et al (2008)
Crystalline blast furnace slag	0.61	Kostura et al (2005)
Zirconium ferrite	0.42	Biswas et al (2008)

Higher than other adsorbent reported previously.

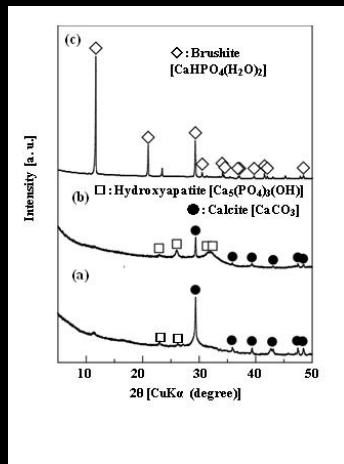
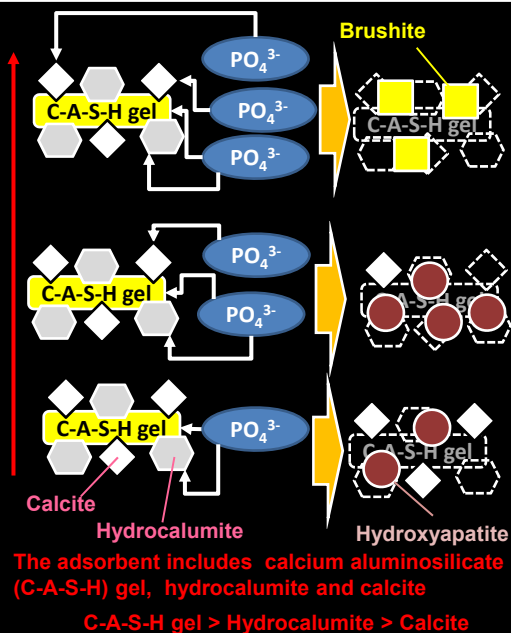


Fig. XRD patterns of the synthesized product after phosphate adsorption in $NH_4H_2PO_4$ solution with (a) 10 mM, (b) 50 mM and (c) 100 mM.



The product can remove phosphate from aqueous solution by forming calcium phosphate minerals, hydroxyapatite and brushite.

リン飽和除去後の生成物

リン鉱石と同等のリン含有量

Table 1 Chemical compositions of slag , product and product after adsorbed phosphorus (1mmol/L)[wt.%]

Sample	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	MnO	SrO	P ₂ O ₅	Br
Slag	42.9	34.5	13.7	6.1	0.6	0	0.3	0.4	1.1	0.3	0.1		
Product	62.4	20.9	8.6	3.2	0.7	3.7	0.1	0	0.1	0	0.3		
Product(After adsorbed)	48.0	16.6	4.8									29.3	1.3

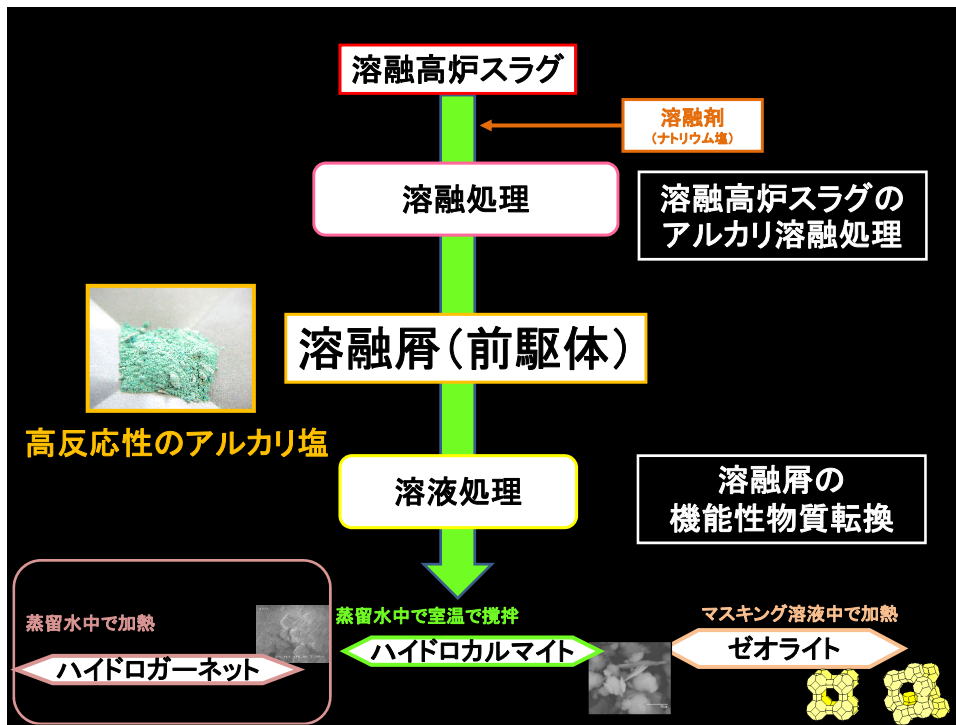
- ・リンは農業に必要不可欠な資源であるが、我が国は100%輸入
- ・リン価格が上昇



リンの回収・再利用は我が国にとって重要な課題！

Agenda

- ・ 自己紹介・研究紹介
- ・ 鉄鋼スラグからの機能性材料の創製
 - 溶融高炉スラグのアルカリ溶融処理
 - 層状複水酸化物の合成
 - ハロゲンガス捕獲材の合成
 - ゼオライトの合成
- ・まとめ



ハイドロガーネット

$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ [$x = 0 - 3$] ← ガーネット: $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

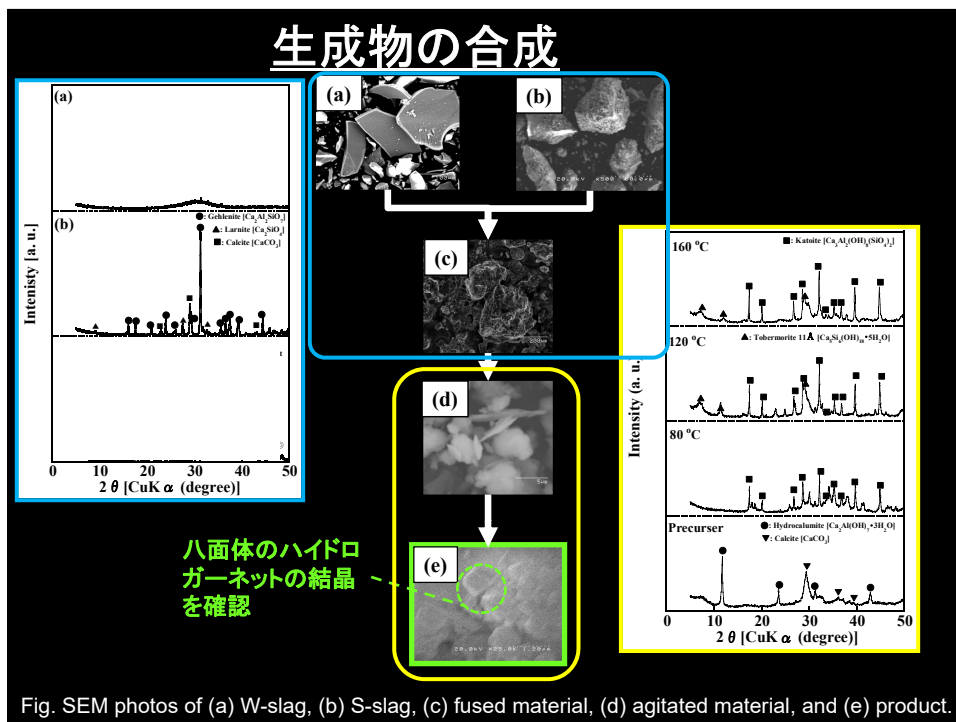
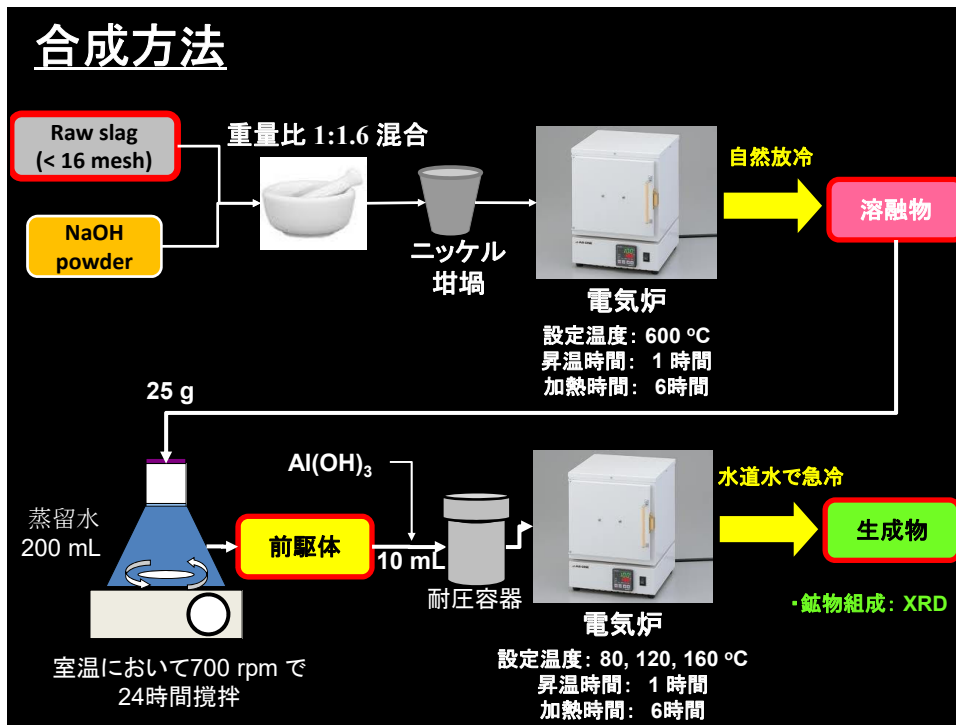
$5\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.8}(\text{OH})_{8.8}$
 $\rightarrow \text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35} + 3\text{CaO} + 22\text{H}_2\text{O}$ [320 °C]
 Mayanite

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35} + 3\text{CaO} + 12\text{HCl}$
 $\rightarrow \text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6 + 3\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ [700-1000 °C]

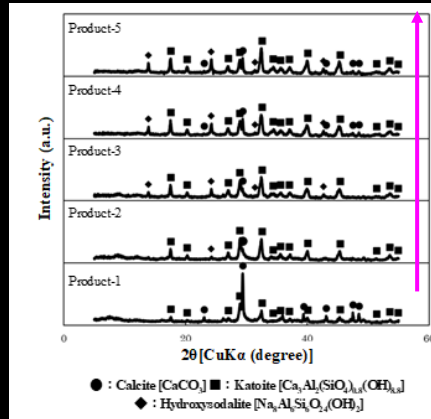
塩化水素ガスを高温で固定 → 塩化水素ガスの捕獲
 溶出しない。

除去に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が使われている。
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 焼却灰中に残り、埋立後に溶出する。

高炉スラグ [Ca, Si, Al] → ハイドロガーネット → 塩化水素ガスの捕獲 → 埋立ても再溶出しない



生成物

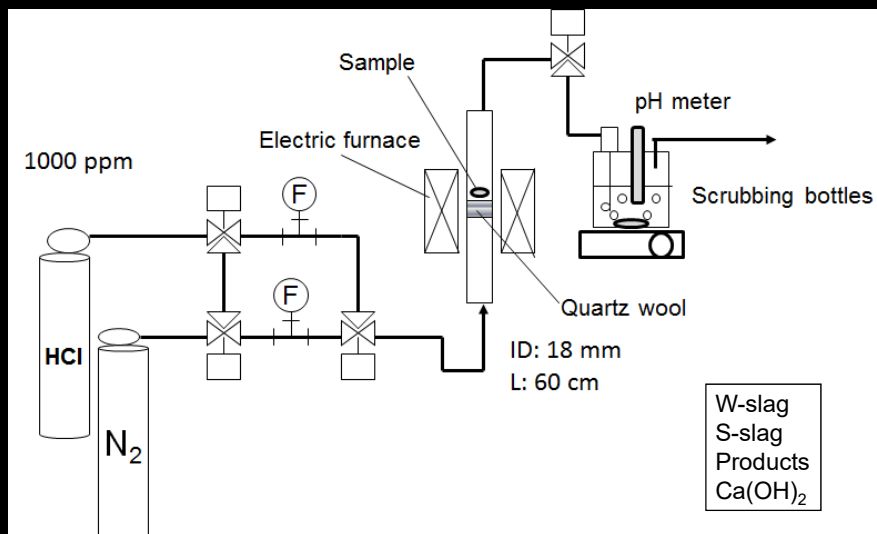


Al increases

Al(OH) ₃ /Fused slag	Mineral phases
Product-1 0	Cal. Kat.
Product-2 0.05	Cal. Kat.
Product-3 0.1	Cal. Kat. HS.
Product-4 0.15	Cal. Kat. HS.
Product-5 0.2	Cal. Kat. HS.

Cal.: Calcite, Kat.: Katoite, HS.: Hydroxysodalite

HClガス除去能



HClガスの除去挙動

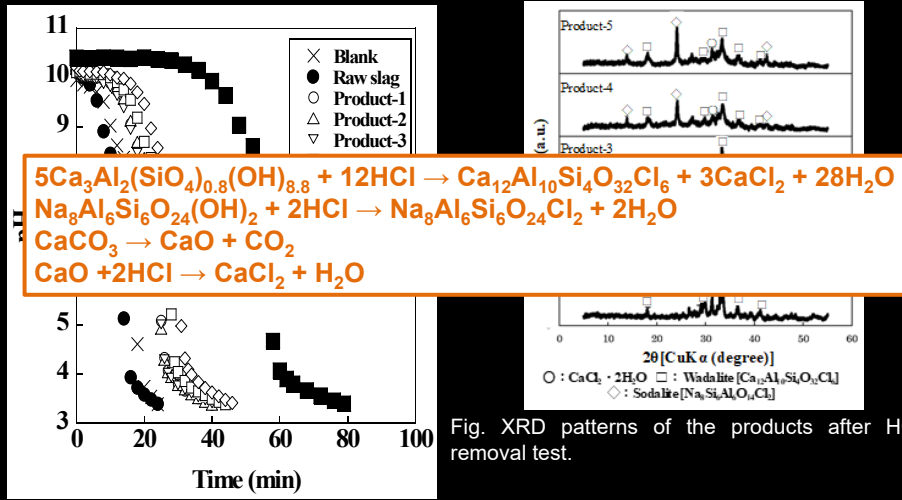
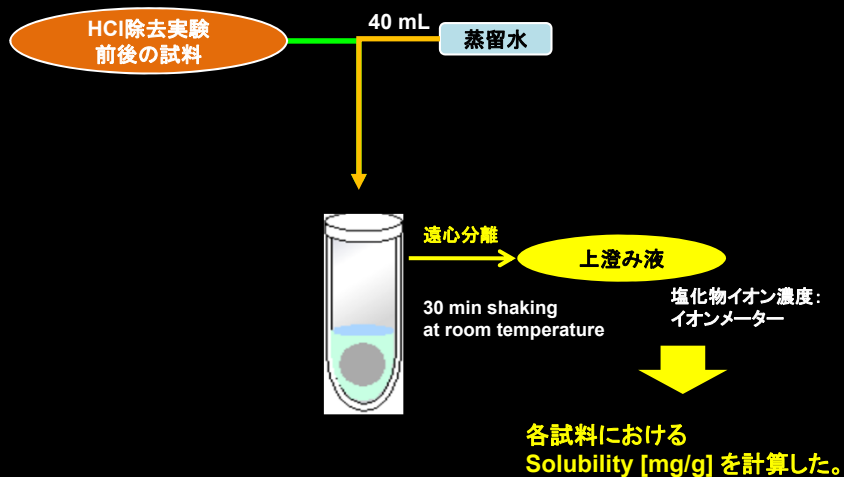


Fig. pH of the solution during HCl removal test.

Fig. XRD patterns of the products after HCl removal test.

溶出試験



HClガス除去後のCl溶出挙動

Table Solubility of precursor, the products, and $\text{Ca}(\text{OH})_2$

	Soluble Cl content (mg/g)					
	Product-1	Product-2	Product-3	Product-4	Product-5	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Before test	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.1
After test	3.1	3.0	3.2	3.5	3.6	219.0

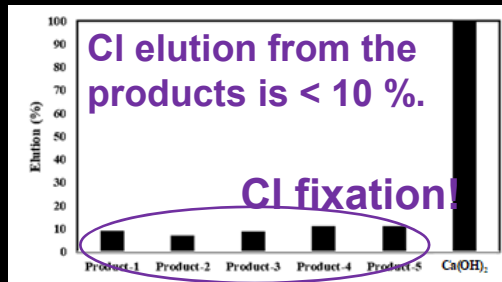
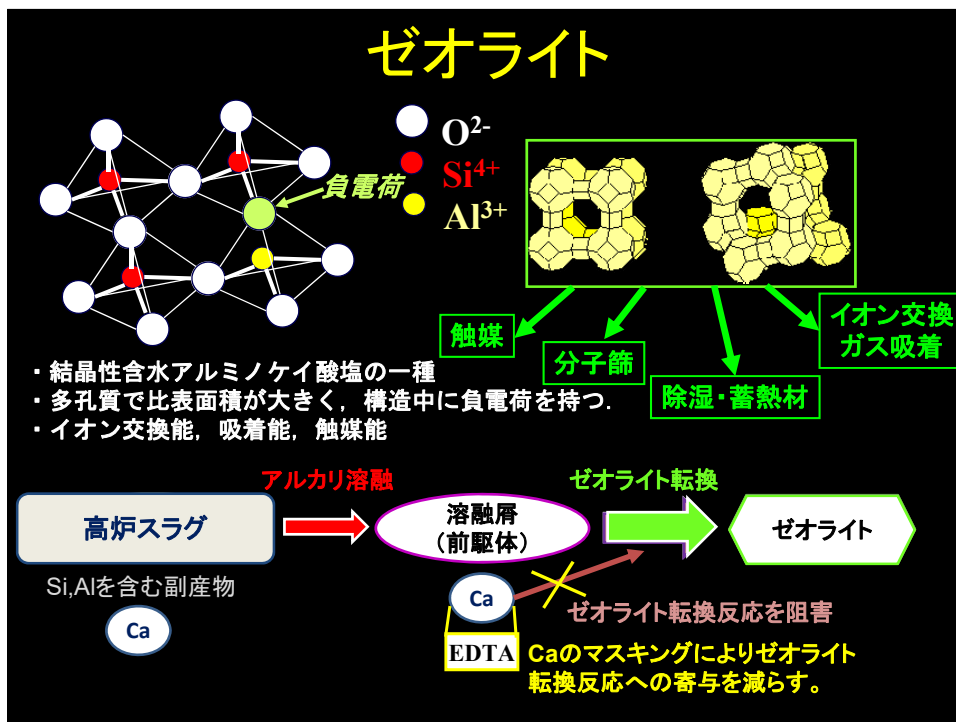
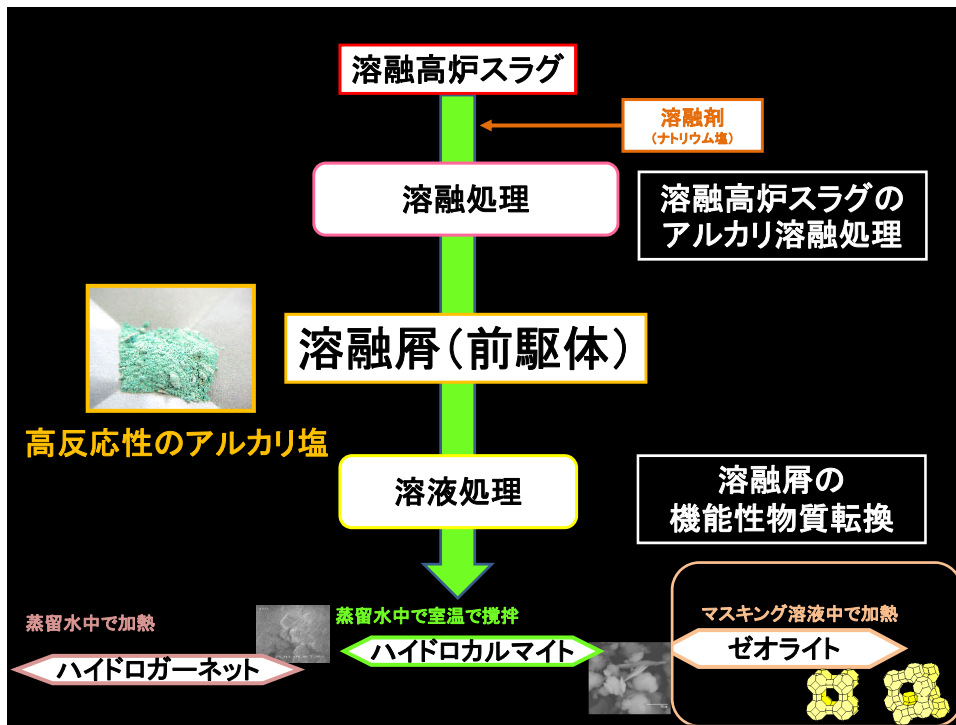


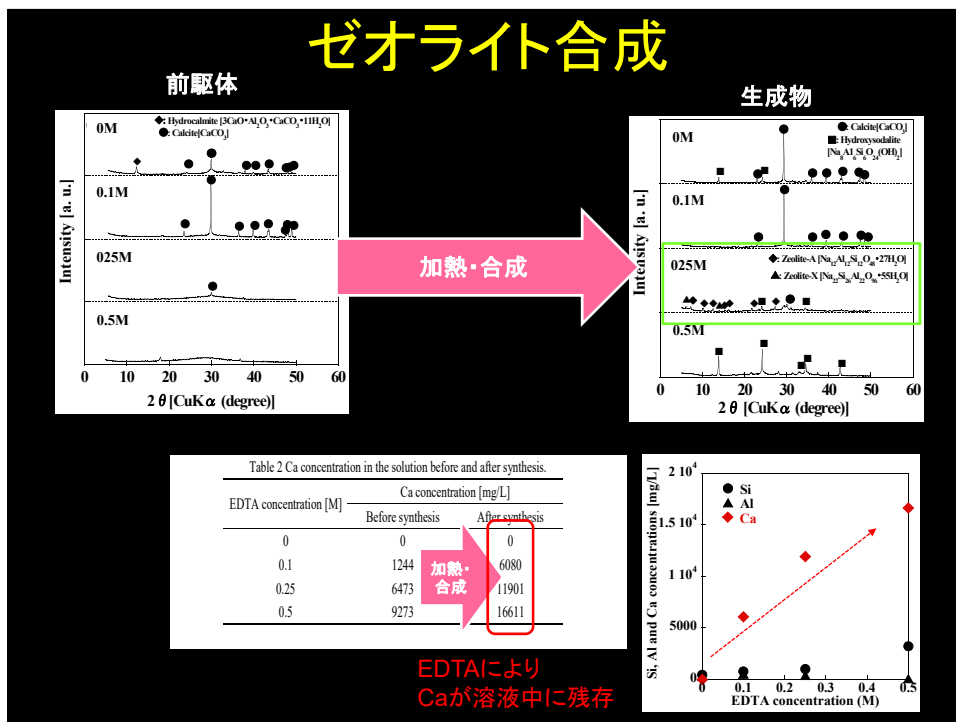
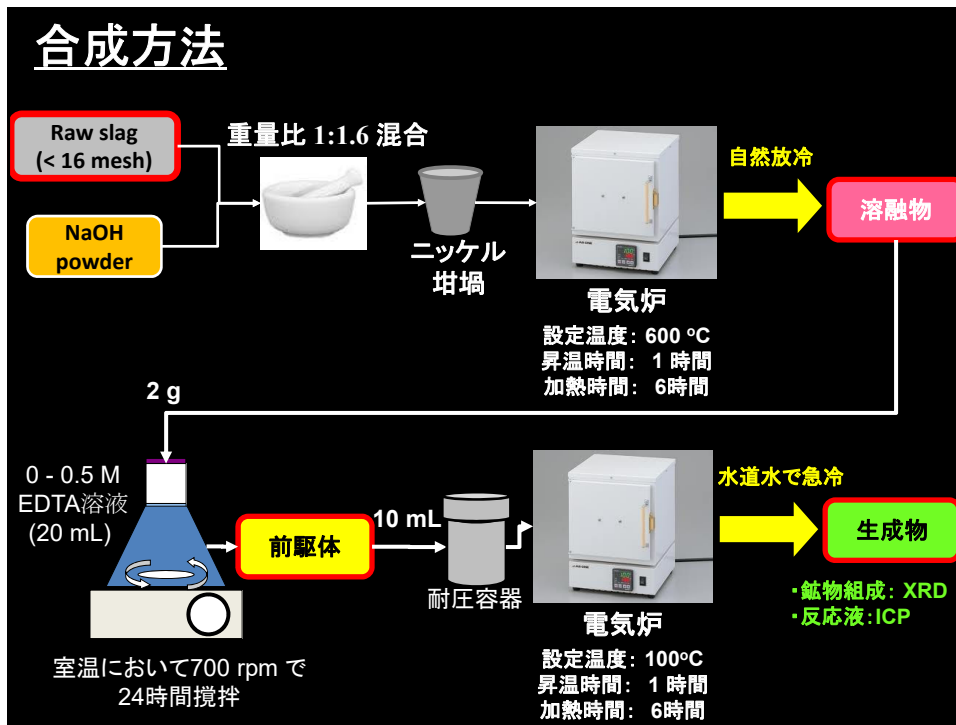
Fig. Elution percentage of Cl content from the products and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ after HCl removal test.

生成物の溶出量は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の1/100程度
生成物は90%の塩化物を固定化し溶出量は少ない。

Agenda

- 自己紹介・研究紹介
- 鉄鋼スラグからの機能性材料の創製
 - 溶融高炉スラグのアルカリ溶融処理
 - 層状複水酸化物の合成
 - ハロゲンガス捕獲材の合成
 - ゼオライトの合成
- まとめ

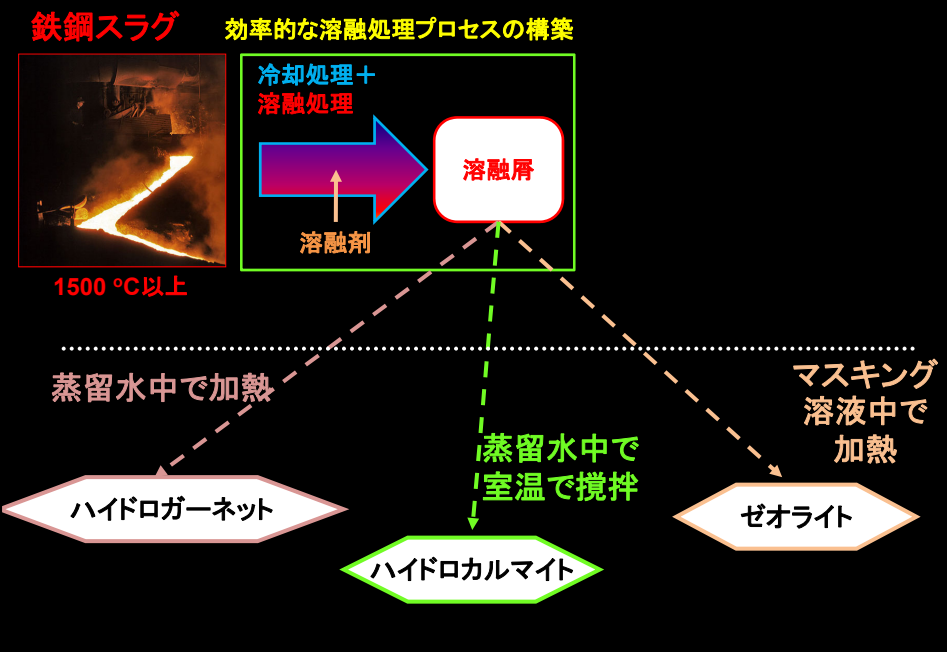




Agenda

- ・ 自己紹介・研究紹介
- ・ 鉄鋼スラグからの機能性材料の創製
 - 溶融高炉スラグのアルカリ溶融処理
 - 層状複水酸化物の合成
 - ハロゲンガス捕獲材の合成
 - ゼオライトの合成
- ・ まとめ

まとめ



鉄鋼スラグ 効率的な溶融処理プロセスの構築 高機能なリン吸着剤の作成

冷却処理+
溶融処理

溶融層

処理

高機能リン吸着剤

15

**鉄鋼スラグの高付加価値化、
富栄養化防止技術、
土壌緑化への有効利用と
カスケードにつながる
ゼロエミッションプロセスの構築**

枯渇資源であるリンの効率的な利用
最終的に土壌改良剤として利用 ⇒ ゼロエミッション

