

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
大阪大学大学院工学研究科	准教授	桑原 泰隆

研究テーマ

CO₂回収を目的とした鉄鋼スラグからの多孔質酸化物吸着材の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

製鉄プロセスにおいて鉄鉱石から鋼を作り出す還元・精錬工程で鉄鋼スラグが副生成する。令和元年度における鉄鋼スラグの国内総生産量は3600万トン近くに及ぶ（高炉スラグ：2275万トン、製鋼スラグ：1342万トン(2019年)）。現在その多くはセメント・コンクリート、路盤材、埋立て材など土木建築用材料として用いられているが、公共事業の縮小化、環境基準の厳格化などといった背景から、鉄鋼スラグの新規有効利用法の開発が求められている。また、鉄鋼産業が直面しているもう一つの重要な問題が、高炉でのコークスや石灰石(CaCO₃)の使用により発生する大量の二酸化炭素(CO₂)の排出である。鉄鋼産業から排出されるCO₂（年間1億6346万トン(2017年)）は日本の産業全体から排出されるCO₂排出量の約14%を占める。CO₂回収法の一つとして、固体である酸化カルシウム(CaO)の可逆的炭酸化/脱炭酸反応 ($\text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CaCO}_3(\text{s})$)を利用する方法（カルシウムループिंग）がある。再生に必要な温度域（700～900℃）は高いものの、良好なCO₂吸収能を有しており、鉄鋼所の高炉や電気炉などの高品位熱源がある環境では有効なCO₂吸着回収プロセスとして運転可能であると考えられる。

鉄鋼スラグのうち大部分を占める高炉スラグは主成分としてCaO、SiO₂、Al₂O₃、MgOを含んでいる。精錬工程で副生成する製鋼スラグはCaO、SiO₂、FeOを多く含んでいる。これらの組成のうち、CaO成分はCO₂吸着に利用できる成分である。また、残りの多くを占めるSiO₂成分は規則配列したメソ細孔と高い比表面積を有するメソポーラスシリカの構成元素である。筆者らは、製鉄プロセスで副生成する鉄鋼スラグを原料として、高性能なCO₂吸着材が合成できれば、鉄鋼スラグの再利用とCO₂排出量削減に同時に貢献し得る環境技術となりえるのではないかと着想した（図1）。そこで本研究課題では、鉄鋼スラグを原料として多孔質酸化物を合成するとともに、CO₂吸着材として応用することを目的とした。

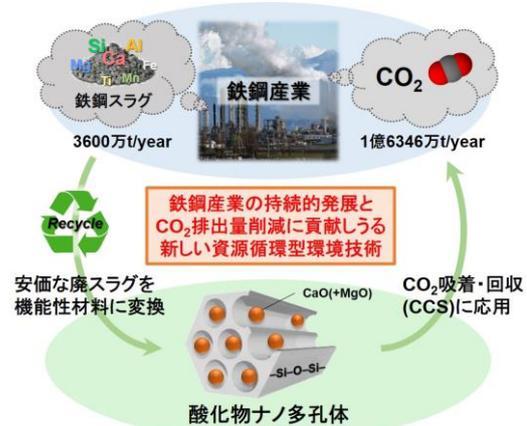


図1 本研究課題の概要

2. 研究成果および考察

(1) 高炉スラグからの酸化物ナノ多孔体合成プロセスの最適化

高炉スラグを原料とした多孔質酸化物(BFslag CaO-MS)の合成は、筆者が過去に開発した手法を用い、以下のようにして行った（図2）。まず、高炉スラグに3.0 mol/Lのギ酸を加え、溶解させて高炉スラグに含まれる金属イオンを抽出した。この酸溶液に、細孔形成剤であるPluronic P123®を加え、このときの各物質のモル比がP123 : Si（高炉スラグに含まれるSi） : ギ酸 : H₂O = 0.017 : 1 : 5.7 : 193となるように調整した。得られた溶液を40℃で24時間熟成した後、テフロンボトルに移し100℃の静置条件下でさらに24時間水熱処理した。この段階で、Si⁴⁺イオンがP123ミセルを取り込みながら縮合重合し、メソポーラスシリカが形成される。得られた懸濁液からエバポレーターを用いて水を蒸発乾固させ、大気中600℃で焼成した。この段階で溶液中に残存していたCa²⁺イオンが析出することでCaO結晶が形成される。最終的に5.0 gの高炉スラグから約5.3 gの多孔質酸化物が合成できた。

本研究では、より大細孔・高表面積・高CO₂吸着能を有する酸化ナノ多孔体を合成するため、水熱反応温度の最適化を行った。水熱合成温度を100℃から130℃、150℃に変えて合成を行った場合でも、CaO粒子とメソポーラスシリカ粒子から成る混合物が得られ、結晶構造に変化はなかった。

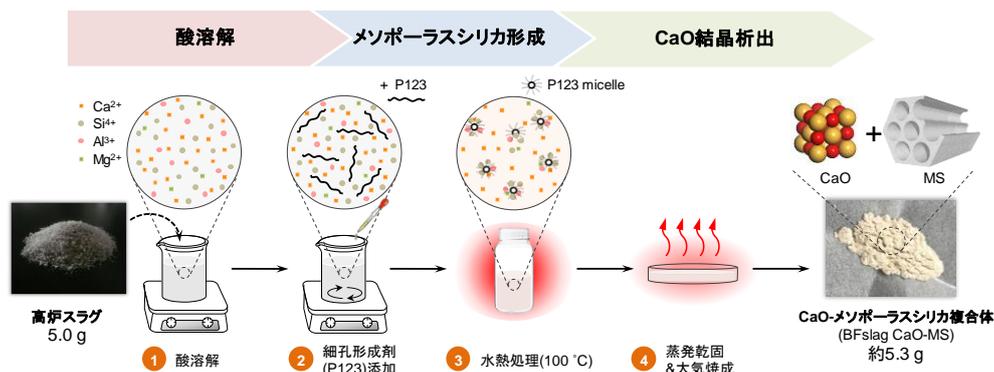


図2 高炉スラグを原料としたCaO-メソポーラスシリカ複合体(BFslag CaO-MS)の合成スキーム

一方で、 N_2 吸脱着測定により多孔質構造を評価したところ、水熱合成温度が $100\text{ }^\circ\text{C}$ の場合比表面積は $128\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ細孔容積は $0.227\text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均細孔径は 12.3 nm と見積もられたが、水熱合成温度を $150\text{ }^\circ\text{C}$ にした場合では比表面積は $154\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ細孔容積は $0.251\text{ cm}^3/\text{g}$ 、細孔径は 12.3 nm と見積もられ、より発達したメソ細孔を有することが確認された(図3(a))。これらの試料について吸着温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10\%\text{CO}_2/\text{N}_2$ 流通下で CO_2 吸着性能を評価したところ、水熱合成温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ で合成した場合の CO_2 吸着量は $18.8\text{ wt}\%$ (吸着材単位重量あたり)であったのに対し、水熱合成温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$ で合成した場合の CO_2 吸着量は $23.0\text{ wt}\%$ に増加した(図3(b))。吸着材の多孔性が向上すると、i) CaO粒子が高分散化されることで露出したCaO微粒子の割合が増加する、ii) 粒子内の CO_2 ガスの拡散が促進される、などの理由により高い CO_2 吸着量が得られたものと推察された。

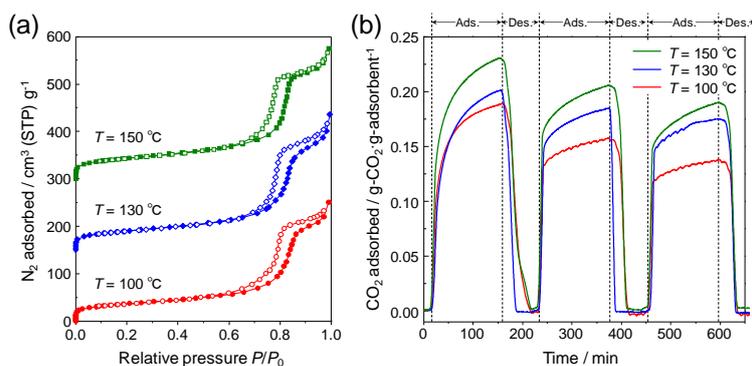


図3 水熱合成温度($T = 100, 130, 150\text{ }^\circ\text{C}$)を変えて合成したBFslag CaO-MSの(a) N_2 吸脱着等温線および(b) CO_2 吸着脱離プロファイル (吸着： $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10\%\text{CO}_2/\text{N}_2$ 、脱離： $750\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100\%\text{N}_2$)

(2) 製鋼スラグからの酸化物ナノ多孔体合成プロセスの開発

上述したギ酸を用いた溶解・水熱合成プロセスにより、製鋼スラグの一種である転炉スラグを多孔質酸化物へと変換することを試みた。転炉スラグを 3.0 mol/L のギ酸を用いて処理したところ、室温での攪拌でスラグ粒子の大部分は溶解したが、一部黒い粒子が酸に溶けずに残った。残存した粒子は Fe_3O_4 粒子であり、酸による溶解プロセスでは転炉スラグに含まれるFeO成分を溶出させることはできなかった。本手法では、これら未溶解の Fe_3O_4 粒子は、ろ過等などのプロセスで除去せずに続けて合成を行った。得られた溶液にP123を加え、 $40\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 h 攪拌した後テフロンボトルに移し、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ で 24 h 保持し、その後この懸濁液からエバポレーションにより水分を除去し、乾燥させた粉末を大気中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ で焼成した。このようにして 3.0 g の転炉スラグから約 3.4 g の多孔質酸化物複合体(Cslag CFS)を合成した。

XRD測定、透過型電子顕微鏡観察および元素分析から、Cslag CFSには CaCO_3 粒子、 Fe_3O_4 粒子、メソポーラスシリカ粒子の三種類の粒子が含まれていることがわかった(図4(a))。化学分析により求めたCslag CFSの最終組成と原料の転炉スラグの化学組成はほぼ一致しており、転炉スラグに含まれるほぼすべての金属成分が再利用されたことを意味している。 N_2 吸脱着測定により多孔性を評価したところ、比表面積は $64\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ細孔容積は $0.066\text{ cm}^3/\text{g}$ と見積もられ、転炉スラグを原料とした場合もメソ細孔が形成され、多孔質酸化物が形成されていることがわかった。吸着温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10\%\text{CO}_2/\text{N}_2$ 流通下で CO_2 吸着性能を評価したところ、転炉スラグから合成したCslag CFSの CO_2 吸着量($23.4\text{ wt}\%$)は高炉スラグから合成したBFslag CaO-MSの吸着量($21.5\text{ wt}\%$)と比較して約1.1倍の値を示した(図4(b))。これは転炉スラグのCaO含有量($43.8\text{ wt}\%$)が高炉スラグのCaO含有量($40.1\text{ wt}\%$)よりも多く、吸着材単位重量あたりに含まれるCaO粒子の割合が多かったためだと考えられる。原料の転炉スラグも遊離CaO相の存在により約 $3.3\text{ wt}\%$ の CO_2 吸着量を示したが、その CO_2 吸着量はCslag CFSと比較するとは

るかに低いものであった。また、P123を添加せずに合成した試料はCslag CFSと同じ化学組成・結晶構造を有するにもかかわらず、若干低いCO₂吸着量を示した。P123を添加することで、CaO粒子が高表面積メソポーラスシリカ上に高分散化されたことや、粒子内のCO₂ガスの拡散性が増したことでCO₂吸着量が向上したものと推測された。

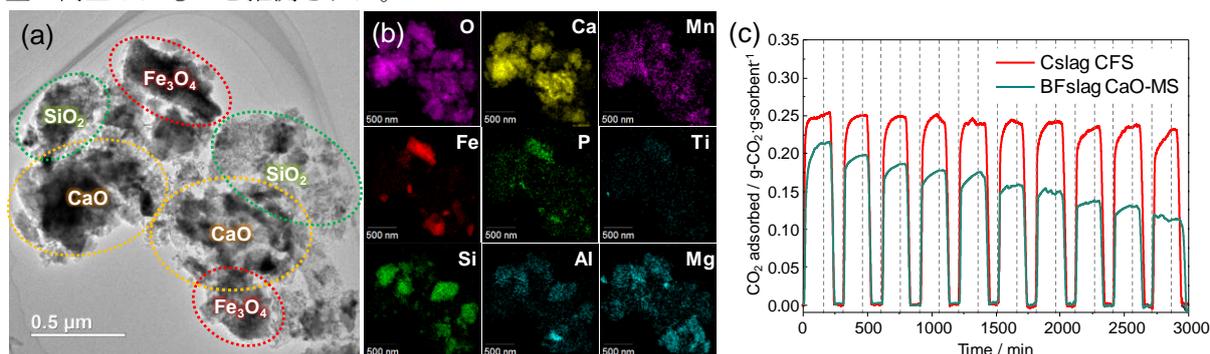


図4 Cslag CFSの(a) 透過型電子顕微鏡像と(b) 元素マッピング像。(c) Cslag CFSおよびBFslag CaO-MSのCO₂吸着脱離プロファイル (吸着：700 °C, 10%CO₂/N₂、脱離：700 °C, 100%N₂)

3. 将来展望

従来用いられているCO₂吸着材の代替材料として鉄鋼スラグから合成した安価な吸着材が利用できれば、鉄鋼スラグを出発原料とする新しい資源循環プロセスの創成につながるものと期待される。実用化に向けて、今後、実際の排ガスを模擬した条件での吸着実験や合成に係る経済性の評価を実施していく予定である。開発したプロセスは現在鉄鋼産業が直面している『廃スラグの有効利用』と『CO₂排出量の削減』という二つの重要な問題に貢献しうる技術であると考えており、鉄鋼関連企業との連携・共同研究の可能性を模索しながら研究の進展を図っていく予定である。

4. 研究発表

【論文発表】

1. Yasutaka Kuwahara, Aiko Hanaki, and Hiromi Yamashita, “Direct Synthesis of a Regenerative CaO-Fe₃O₄-SiO₂ Composite Adsorbent from Converter Slag for CO₂ Capture Applications”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10 (1), 372–381 (2022).
2. Zaza Hazrina Hashim, Yasutaka Kuwahara, Aiko Hanaki, Abdul Rahman Mohamed, and Hiromi Yamashita, “Synthesis of a CaO-Fe₂O₃-SiO₂ Composite from a Dephosphorization Slag for Adsorption of CO₂”, *Catalysis Today*, in press (DOI: 10.1016/j.cattod.2022.03.030).
3. 桑原泰隆、山下弘巳、“鉄鋼スラグを原料とした機能性多孔質材料の合成と環境浄化への応用”、*ゼオライト*、Vol. 39, No. 2, in press (2022).

【学会発表】

1. 花木愛子、桑原泰隆、山下弘巳、“転炉スラグを原料とした機能性材料変換プロセスの開発とCO₂吸着への応用”、日本鉄鋼協会 第182回秋季講演大会、オンライン開催、2021年9月3日（ポスター）。
2. 花木愛子、桑原泰隆、山下弘巳、“転炉スラグを原料とした機能性酸化物複合体の合成とCO₂吸着への応用”、日本金属学会2021年秋期講演大会、オンライン開催、2021年9月15日（口頭）。
3. 花木愛子、桑原泰隆、山下弘巳、“廃鉄鋼スラグを原料としたCaO-Fe₃O₄-多孔質シリカ複合体の合成とCO₂吸着への応用”、第37回ゼオライト研究発表会、オンライン開催、2021年12月3日（口頭）。
4. 桑原泰隆、“化学プロセスによる鉄鋼スラグの機能性酸化物への転換と環境保全・CO₂吸着への応用”、日本鉄鋼協会 評価・分析・解析部会フォーラム 第2回フォーラム研究発表会、日本鉄鋼協会、オンライン開催、2022年2月4日（口頭、招待講演）。
5. 桑原泰隆、花木愛子、山下弘巳、“転炉スラグを原料としたCaO系酸化物複合体への転換とCO₂吸着への応用”、日本鉄鋼協会 第183回春季講演大会、オンライン開催、2022年3月16日（口頭）。
6. 桑原泰隆、花木愛子、山下弘巳、“転炉スラグを原料としたCaO-Fe₃O₄-SiO₂複合体の合成とCO₂吸着への応用”、日本金属学会2022年春期講演大会、オンライン開催、2022年3月16日（口頭）。