

N-5

## 噴霧乾燥法による鉄鋼スラグから得られた炭酸カルシウム球状中空粒子の物性制御 Property control of calcium carbonate spherical hollow particles from steelmaking slag by spray drying

○小野寺舜祐<sup>1</sup>, 遠山岳史<sup>2</sup>\*Shunsuke Onodera<sup>1</sup>, Takeshi Toyama<sup>2</sup>

Abstract: The calcium was extracted from steelmaking slag as calcium bicarbonate ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) by  $\text{CO}_2$  blowing method, and the resulting filtrate was spray-dried to precipitate calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ). The  $\text{CaCO}_3$  particles obtained were spherical hollow particles of 1–3  $\mu\text{m}$ , with the whiteness depending on the  $\text{CO}_2$  blowing time, with the highest whiteness value of 90 being achieved at 90 min. The compressive strength and other properties of the particles could also be controlled by controlling the particle size and hollow wall thickness with the spray pressure.

### 1. 緒言

昨今、地球温暖化の原因の一つとされる二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) の排出の削減が求められており、鉄鋼業における  $\text{CO}_2$  の排出量は年間 13 億 t と日本全体の約 12% を占めている。このため、削減に向けた取り組みとして鉄鋼プロセスにおける炭素の代替として水素を使用する直接還元法や、高炉の代替に電気炉を使用する電炉プロセスが研究・開発されている。また、発生した  $\text{CO}_2$  の回収・利用方法としてアミン系溶媒による分離回収や、メタネーションによるメタンの合成などの開発が行われている。そこで、本研究では CCU (Carbon dioxide Capture and Utilization) プロセスとして、製鉄所などから排出される排ガス中に含まれる  $\text{CO}_2$  と鉄鋼スラグ中のカルシウム (Ca) を反応させることで炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) として  $\text{CO}_2$  を固定化する手法に注目した。鉄鋼スラグは鉄鋼プロセスにおいて必ず産出される副産物である。また、製鋼スラグは主に Ca 塩であるケイ酸カルシウムで構成されているが、Ca の他に鉄 (Fe)、マグネシウム (Mg) などの元素を含有しているため、製鋼スラグから  $\text{CaCO}_3$  を合成するためには Ca のみを抽出する必要がある。Ca の抽出方法として、酸やアミン系溶媒による抽出が広く用いられているが、いずれも不純物元素の混入や高コストであることが問題となっている。そこで、本研究では水に懸濁させた鉄鋼スラグに  $\text{CO}_2$  を吹き込むことでスラグ中の Ca 分を可溶性の炭酸水素カルシウム ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) として抽出する方法に着目した。さらに、抽出溶液から  $\text{CaCO}_3$  を析出する手法として噴霧乾燥法に着目した。噴霧乾燥法は乾燥温度、噴霧圧力、送液流量などの条件を変化させることで形態制御された球状中空粒子を得ることができる。このため、 $\text{CO}_2$  吹き込みによる鉄鋼スラグからの  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  水溶液の作製と、噴霧乾燥法を組み合わせることで、効率よく工業製品として利用可能な  $\text{CaCO}_3$  を製造できるものと考えられる。そこで、本研究では  $\text{CO}_2$  吹き込みによって調製した  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  を噴霧乾燥することにより得られた  $\text{CaCO}_3$  球状中空粒子の物性に及ぼす作製条件の影響について検討を行った。

### 2. 方法

純水中に鉄鋼スラグを 8 mass% となるように添加した鉄鋼スラグ懸濁液を調製し、この懸濁液を 600 rpm で攪拌しながら、 $\text{CO}_2$  ガスを 5~180 分間、 $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  で吹き込むことで Ca 分を抽出した。その後、これをろ過することで  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  水溶液を得た。得られた  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  水溶液を噴霧乾燥温度  $100^\circ\text{C}$ 、噴霧圧力 50~250 kPa、送液流量  $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  で噴霧乾燥することで  $\text{CaCO}_3$  球状中空粒子を得た。なお、得られた試料のキャラクタリゼーションはエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により行い、粒子の内部構造観察はエポキシ樹脂に包含した試料をマイクロームで切断することにより行った。また、得られた粒子一粒の圧縮強さを微小圧縮試験機で測定した。ろ液の化学分析は誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) により測定した。

### 3. 結果

$\text{CO}_2$  による鉄鋼スラグからの Ca および Fe の溶出に及ぼす吹き込み時間の影響について Figure. 1 に示す。Ca 濃度は吹き込み時間の経過に伴い増加傾向を示し、360 分において 340 ppm となった。一方、Fe 濃度は吹き込み時間に関係なく 0.3 ppm 程度であり、 $\text{CO}_2$  吹き込みでは溶解しないことが確認された。このため、鉄鋼スラグ懸濁液への  $\text{CO}_2$  吹き込

1: 日大理工・院(前)・応化, 2: 日大理工・教員・応化

みにより Ca の選択的抽出が可能であることが確認された。また、抽出溶液の Fe/Ca 原子比を算出したところ、吹き込み時間が短いときには Fe/Ca 原子比が高く不純物含有率が高いが、吹き込み時間の経過に伴い Fe/Ca 原子比は減少し 90 分以降では最小となった。つぎに、この水溶液を用いて噴霧乾燥を行い CaCO<sub>3</sub> 粒子を作製したところ、いずれの吹き込み時間においても粒径 1~3 μm 程度の球状中空粒子が得られたが、吹き込み時間により色相に相違がみられた。そこで、CO<sub>2</sub> 吹き込み時間を変化させて得られた CaCO<sub>3</sub> 粒子の白色度について Figure. 2 に示す。白色度は CO<sub>2</sub> 吹き込み時間 5 分において 85.5 と低いが、CO<sub>2</sub> 吹き込み時間の経過により白色度は向上し、180 分において 92.5 となった。このことから、試料中における Fe 含有率が低下することで白色度が向上することが確認され、CO<sub>2</sub> 吹き込み時間を変化させることで得られた CaCO<sub>3</sub> 粒子の白色度の制御が可能であることが確認された。つぎに、噴霧乾燥条件を変化させることで得られる粒子の形態および物性制御を行った。噴霧圧力を変化させて得られた粒子の走査型電子顕微鏡写真を Figure. 3 に示す。いずれの噴霧圧力においても球状の粒子が得られ、噴霧圧力の低い 50 kPa では平均粒径は 3.3 μm 程度であるが、噴霧圧力の上昇に伴い粒径は小さくなる傾向がみられ、250 kPa では 1.7 μm となった。また、粒子破断面の内部構造を観察したところ、いずれの条件下でも粒子内に空洞がある球状中空粒子であることが確認された。また、得られた CaCO<sub>3</sub> 中空粒子の壁厚と圧縮強さに及ぼす噴霧圧力の影響について Figure. 4 に示す。粒子を構成する中空壁の厚さは 50 kPa では 0.17 μm であるが、噴霧圧力の上昇により壁厚は増大し、250 kPa では 0.23 μm となった。そこで、得られた球状中空粒子一粒の圧縮強さを測定したところ、噴霧圧力 50 kPa では圧縮強さは 0.8 MPa であるが、噴霧圧力の増加に伴い圧縮強さも増大し、250 kPa で 4 MPa となるため、中空壁が厚くなることで圧縮強さが増大することが確認された。

4. 結言

CO<sub>2</sub> 吹き込みにより、鉄鋼スラグから Ca の分離抽出が可能であることが確認された。また、噴霧乾燥法により得られた CaCO<sub>3</sub> は球状中空粒子であり、白色度は 90 程度であった。また、噴霧圧力により粒径や中空壁厚を制御でき、さらに粒子の圧縮強さなどの物性も制御できた。

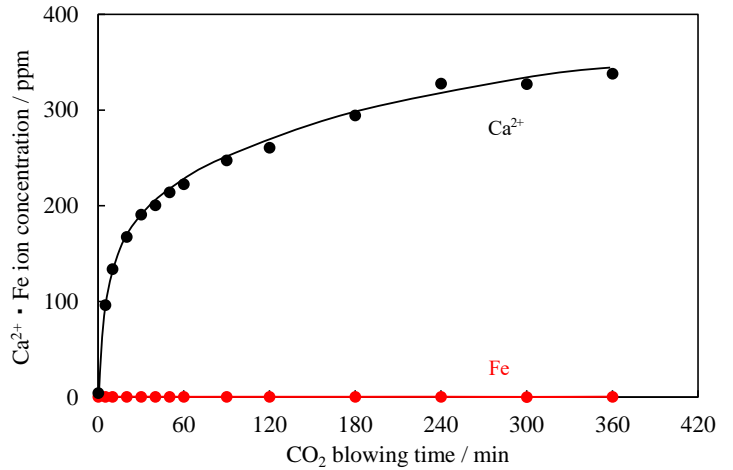


Figure. 1 Effect of CO<sub>2</sub> blowing time on Ca<sup>2+</sup> and Fe ion concentration from steelmaking slag

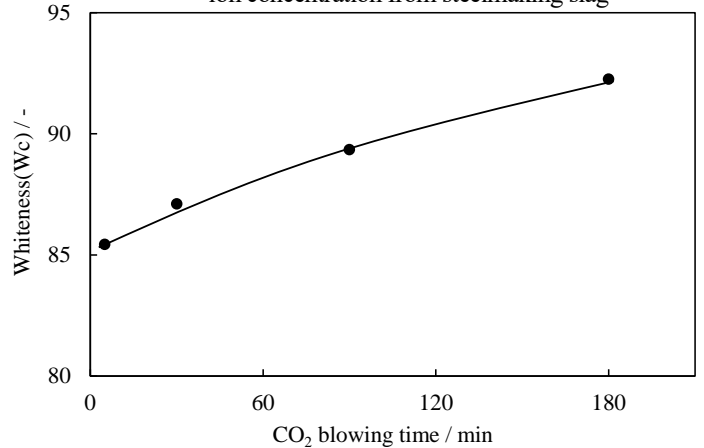
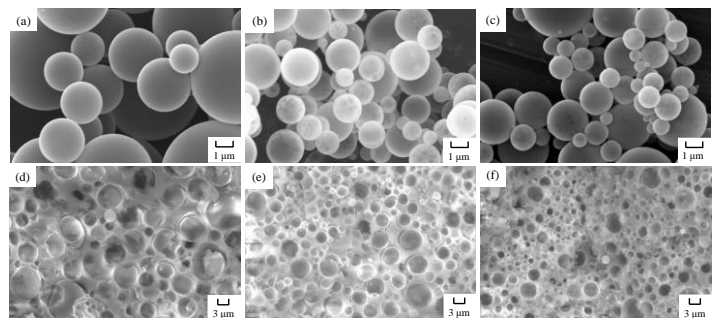


Figure. 2 Whiteness of particles obtained by varying CO<sub>2</sub> blowing time



Drying temperature : 100°C, CO<sub>2</sub> blowing time : 90 min, (a)~(c) : Surface, (d)~(f) : Inside  
Atomizing Pressure / kPa, (a) : 50, (b) : 150, (c) : 250, (d) : 50, (e) : 150, (f) : 250

Figure. 3 Scanning electron micrograph images of particles surface and inside obtained by spray drying

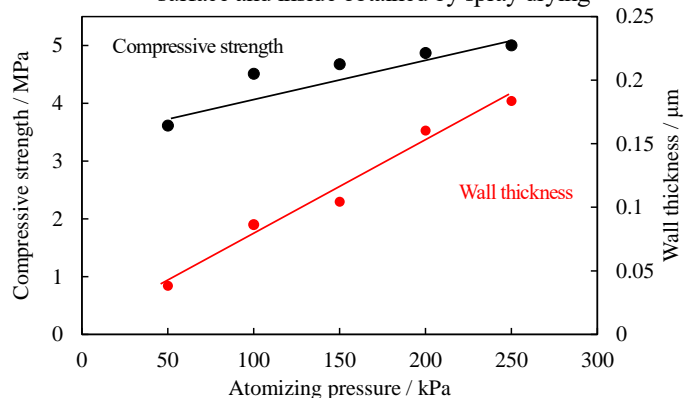


Figure. 4 Effect of atomizing pressure on compressive strength and wall thickness of the obtained particles