OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	CONVERSION OF WASTE SLAGS INTO FUNCTIONAL OXIDE MATERIALS AND THEIR APPLICATION IN CARBON DIOXIDE CAPTURE
Author(s)	Hashim, Binti Zaza Hazrina
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/91925
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Form 3

Abstract of Thesis

Name （ZAZA HAZRINA BINTI HASHIM）	
Title	CONVERSION OF WASTE SLAGS INTO FUNCTIONAL OXIDE MATERIALS AND THEIR APPLICATION IN CARBON DIOXIDE CAPTURE （廃スラグの機能性酸化物材料への変換と二酸化炭素回収への応用）

Abstract of Thesis

Slag is a by-product of the smelting process for ores and scrap metals. The issue of excessive slag waste generated in the iron and steel industries has spurred an investigation on slag utilization. Blast furnace slag (BFS) is recovered by melting and separation from blast furnaces that produce molten pig iron, while dephosphorization slag and desiliconization slag are generated during the purification of steel to reduce the phosphorus and silicon content, respectively, and mostly consist of CaO, FeO, SiO_2 and other minor oxides. In addition, CO_2 emitted from the iron and steel industry accounts for about 5-7% of the total CO_2 emissions worldwide, and its separation and recovery is a challenge.

Chapter 1 provides background information on global warming and CO_2 emissions from the iron and steel industries, as well as carbon capture and sequestration using calcium looping technologies. The problem statement, research objectives, scope of the study, and contents of the thesis are also addressed.

Chapter 2 summarizes the iron and steel making process and discusses global steel slag production, chemical composition of steel slag, and CO_2 emissions from the steel industry. Carbon capture and sequestration using calcium looping technology, examples of the use of waste slags as CO_2 adsorbents and some methods to control sintering of CaO-based adsorbents are also addressed.

In chapter 3, the general methodology for converting waste slags into metal oxide composites is addressed, which includes i) synthesis of CaO-$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ composite adsorbent from blast furnace slag, ii) synthesis of CaO-Fe_2O_3-SiO_2 composite adsorbent from dephosphorization slag, and iii) synthesis of CaO-mesoporous silica composite adsorbent from desiliconization slag. It also describes the chemicals and materials, the methods used to evaluate the CO_2 adsorption performance, and the details of the equipment used in the experiments.

Chapter 4 describes the structure and CO_2 adsorption performance of the CaO-based oxide composites synthesized from three types of slag (blast furnace slag, dephosphorization slag, and desiliconization slag) using various acids (HCl, HNO_3, formic acid, acetic acid, and citric acid). In Part I, a CaO-$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ composite is synthesized from blast furnace slag using HCl and HNO_3 as dissolving acids. It is found that the sample synthesized using HNO_3 shows a superior CO_2 adsorption performance compared to that synthesized using HCl due to easy removal of nitrate ions by a thermal treatment. In Part II, a CaO-Fe_2O_3-SiO_2 composite is synthesized from dephosphorization slag using three kinds of acids (formic acid, HCl and HNO_3) and a pore-forming agent (P123). The composite synthesized with formic acid shows the highest CO_2 adsorption of 17 wt% under a flow of 10% CO_2/N_2 and at 700 °C. It is found that the use of organic acids and the addition of a pore-forming agent are effective for the synthesis of an efficient CO_2 adsorbent. In Part III, a CaO-mesoporous silica composites are synthesized from desiliconization slag using three types of organic acids (formic acid, acetic acid, and citric acid). The sample synthesized with acetic acid shows a high CO_2 adsorption uptake of about 21 wt% and reusability. It is considered that the use of acetic acid promotes the separation of crystalline CaO and SiO_2 particles by the reaction of acetate ions and leached Ca^{2+} ions to form calcium acetate, which suppresses the sintering during CO_2 adsorption and improves the durability of the adsorbent.

Chapter 5 summarizes this thesis and provides future recommendations for research.

This paper develops a method for converting various steel slags discharged from the irona and steel industry into functional oxide composites with CO_2 adsorption capacity, and clarifies the effects of the synthesis method and the structure of the composites on the CO_2 adsorption performance. The renewable CaO-based adsorbents synthesized from steel slags provide guidelines for two important issues including effective utilization of waste slag and CO_2 recovery from the irona and steel industry, which contribute to the sustainable development of the iron and steel industry. Therefore, this thesis is recognized as a valuable doctoral dissertation.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（ZAZA HAZRINA BINTI HASHIM）		
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	山下　弘巳
	副 査	教授	藤本　愼司
	副 査	教授	関野　徹
	副 査	教授	森川　良忠
	副 査	准教授	栗原　泰隆
	副 査	教授	Abdul Rahman Bin Mohamed（マレーシア科学大学）
	副 査	教授	Noorashrina Binti A Hamid（マレーシア科学大学）
	副 査	教授	Aishah Abdul Jalil（マレーシア工科大学）
	副 査	教授	Lee Keat Teong（マレーシア科学大学）
	副 査	准教授	Mohamad Zailani Bin Abu Bakar（マレーシア科学大学）

論文審査の結果の要旨

鉄鋼産業で大量に発生する鉄鋼スラグの処理が課題となっており、その有効利用の検討が進められている。高炉スラグは溶銑を生産する高炉から溶融分離して回収され、脱リンスラグおよび脱珪素スラグは鋼へと精製する過程で発生し、これらは主に CaO、FeO、SiO_2 およびその他の微量酸化物で構成される。また、鉄鋼産業から排出される CO_2 は全世界の総 CO_2 排出量の約 5〜7%を占めており、その分離回収が課題となっている。本論文研究では、鉄鋼スラグを機能性材料へと変換するプロセスを開発するとともに、変換した材料の CO_2 吸着材としての応用を行っている。

本論文は、以下のように要約される。

第 1 章では、鉄鋼産業における鉄鋼スラグおよび CO_2 排出、カルシウムルーピングを用いた CO_2 回収分離技術について、その背景および問題の提起をするとともに、本論文の研究目的と構成について述べている。

第 2 章では、製銑・製鋼プロセスについて要約するとともに、世界の鉄鋼スラグ生産量、鉄鋼スラグの化学成分、鉄鋼産業からの CO_2 排出について述べている。また、カルシウムルーピングを利用した CO_2 回収技術に焦点を当て、廃スラグの CO_2 吸着材としての利用例と、CaO 系吸着材の劣化を抑制するためのいくつかの手法について述べている。

第 3 章では、廃スラグを機能性金属酸化物材料に変換する手法について述べている。具体的には、i) 高炉スラグからの CaO-$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 複合体への変換、ii) 脱リンスラグからの CaO-Fe_2O_3-SiO_2 複合体への変換、iii) 脱珪素スラグからの CaO-メソポーラスシリカ複合体への変換方法について述べている。また、実験に用いた試薬および材料の評価手法、CO_2 吸着性能の評価手法およびそれらに用いた装置の詳細について述べている。

第 4 章では、3 種類のスラグ（高炉スラグ、脱リンスラグ、脱珪素スラグ）から各種酸を用いて CaO 系酸化物複合体を合成し、得られた酸化物複合体の構造と CO_2 吸着性能について報告している。第 1 部では、塩酸および硝酸を溶解酸に用いて高炉スラグから CaO-$Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ 複合体を合成している。硝酸を用いて合成した試料は熱処理による硝酸イオンの除去が容易であり、塩酸を用いて合成した場合に比べ優れた CO_2 吸着性能を示すことを見出している。第 2 部では、脱リンスラグを原料とし、ギ酸、塩酸、硝酸の 3 種類の溶解酸と細孔形成剤(P123)を用いて、CaO-Fe_2O_3-SiO_2 複合体へと変換している。ギ酸を用いて合成した酸化物複合体は 10% CO_2/N_2、700℃の条件下で 17 wt%と最も高い CO_2 吸着量を示し、高機能な CO_2 吸着材への変換には有機酸の利用と細孔形成剤の添加が有効であることを見出している。第 3 部では、脱珪素スラグを原料とし、ギ酸、酢酸、クエン酸の 3 種類の有機酸を用いて CaO-メソポーラスシリカ複合体を合成している。酢酸を用いて合成した試料は 21 wt%程度の高い CO_2 吸着量と再利用性を示す。酢酸を用いた場合、結晶性 CaO 粒子と SiO_2 粒子の分離が促進され、その結果、CO_2 吸着時の吸着材の耐久性向上に寄与すると考察している。

第 5 章では、本論文の総括と研究に対する今後の提言を述べている。

以上のように、本論文では鉄鋼産業で排出される種々の鉄鋼スラグから CO_2 吸着能力を有する機能性酸化物複合体へと変換する手法を開発し、合成法や得られた酸化物複合体の構造が CO_2 吸着性能に与える影響を明らかにしている。これら鉄鋼スラグから合成された再生可能な CaO 系吸着材は、廃スラグの有効利用と鉄鋼産業から排出される CO_2 回収という二つの重要な課題に対する指針を与えており、鉄鋼産業の持続的な発展に貢献し得る研究であると評価できる。本研究で得られた成果は、材料科学分野やリサイクルプロセス分野の基礎・応用面に大きく貢献する内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。