

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289278

研究課題名(和文) 製鋼スラグを原料としたフェロアロイのノーベルリサイクリングプロセス

研究課題名(英文) Novel recycling process of ferro-alloy using steelmaking slag

研究代表者

北村 信也 (KITAMURA, SHINYA)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：80400422

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：製鋼スラグにはマンガンやクロムが含まれ、これを還元すれば鉄基合金が製造できる。しかし、リンも還元されるためその価値は低い。本研究では、マンガン、クロムをリンと分離して、それぞれ鉄基合金として分離回収するプロセスの開発を目的とした。その要素技術は、製鋼スラグの硫化処理によるマンガンとリンの分離、浸出処理によるスラグ中水溶性燐酸濃縮相の選択溶解である。については基礎実験と反応モデルにより、多段硫化プロセスを提案したがマンガン歩留は45%、マンガンと鉄の比は0.46に留まった。については、酸化、徐冷したスラグをクエン酸で浸出した結果、マトリックスを溶出させず、99%のリンを選択溶出できた。

研究成果の概要(英文)：Ferro alloy can be produced by steelmaking slag using carbothermic reduction as it contains Mn and Cr. However, as P is also reduced, its value is low. The purpose of this research is the development of recovery process of Mn and Cr as ferro alloy by the separation of P from them. The elemental technologies are (1) separation of Mn and P by sulfurization, (2) selective leaching of P-rich water soluble phase in slag. For the technology (1), by the fundamental test and reaction model, multi-sulfurization process was proposed. However, the Mn yield was only 45% and ratio of Mn to Fe was 0.46. For the technology (2), by the leaching of oxidized slag after slow cooling using citric acid, without the dissolution of matrix, 99% of P was recovered selectively.

研究分野：金属資源生産工学

キーワード：製鋼スラグ マンガン リン 硫化 浸出

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼材料は各種金属元素の合金化により特性を顕現させており、我が国の鉄鋼産業が高級鋼にシフトする中で、材料特性に対する非鉄金属への依存度が益々高まっている。しかし、鉄鋼材料は使用後にはスクラップとしてリサイクルされるものの、そこに各合金元素の価値は反映されず、よりグレードの低い鉄鋼製品としてカスケード利用されるに過ぎない。つまり鉄鋼は「元素の活躍の場」であるとともに「元素の墓場」でもある。合金元素の中でもマンガンやクロムは鋼材特性に欠かせない元素である。両元素とも輸入量の大部分が鉄鋼添加用として消費されているが、埋蔵量は上位5カ国で独占されている資源の偏在が著しい元素である。しかし、これらの元素には国内資源がある。それは製鋼プロセスで排出されるスラグである。製鋼スラグにはマンガンが比較的高濃度に含まれており、将来的にはフェライト系ステンレス鋼スクラップの混入によりクロム濃度も高くなることが予測されているが、スラグとして排出される量は輸入量全体に匹敵する。製鋼スラグを還元すればフェロアロイが回収できることは自明である。しかし、単純に還元すると、不純物である燐も還元されるためフェロマンガ、フェロクロムとしての価値は低いものでしかない。このような背景を考えると、スラグを鉄鋼添加合金の資源と認識し、スラグに含まれるマンガン、クロムを燐と分離して、それぞれ鉄基合金として分離回収するプロセスの開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究は製鋼スラグからマンガンやクロムを燐と分離・抽出し高純度のフェロアロイとすることを目的としている。その要素技術は、製鋼スラグの硫化処理による燐とマンガンの分離、浸出処理によるスラグ中水溶性燐酸濃縮相の選択溶解である。については、探索実験で、硫化により燐とマンガンが分離可能な事と、各種スラグと硫化物相間の平衡分配については知見を得ていた。本研究では、当該反応の反応速度に対する諸条件（スラグと硫化物の量比等）の影響を把握し、その律速段階を求め、競合反応モデルを適用したプロセスがシミュレーションできる反応速度モデルを構築する。に対しては、各種鉱物相の各 pH での溶出挙動から、燐酸濃縮相である $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の固溶体がマトリックス相よりも容易に溶解することは探索実験で確認していた。しかし、製鋼スラグを模した酸化物から燐の浸出試験では燐の溶出分離率は不十分であった。そこで、本研究ではこの原理を発展させて、製鋼スラグから燐濃縮相を、分離性を高めて選択浸出できる条件を、スラグ側、溶液側から検討しプロセスを確立させる。

3. 研究の方法

(1) 製鋼スラグの硫化処理とマットの酸化による Mn 濃化

製鋼スラグを硫化し燐とマンガンを分離した後、生成したマットを酸化し酸化スラグにマンガンを濃化させる必要がある。硫化試験は CaS-FeS 系マットと製鋼スラグ組成の酸化物を種々の混合比で装入し、既設の縦型炉を用いて所定の温度条件で保持した。一定時間経過後に各相から試料を採取し ICP で分析した。実験温度は 1673K を基準にし、反応速度とその律速過程を明確にした。マットの酸化試験は MnS-FeS 系マットと酸化スラグ組成の酸化物を種々の混合比で装入し、既設の縦型炉を用いて所定の温度条件で保持した。酸化スラグは CaO-SiO₂-MgO-FeO 系とした。一定時間経過後に各相から試料を採取し ICP で分析した。実験温度は 1673K を基準にし、反応速度とその律速過程を明確にした。これらの結果を、競合反応モデルを応用したプロセスモデルで解析し最適条件等を検討した。

(2) 製鋼スラグの選択浸出による燐の分離・回収

製鋼スラグ組成の酸化物を溶解し 53μm 以下に粉碎後、硝酸で pH を制御した水溶液で浸出させた結果、pH=3 の場合に固溶体部分だけが溶けてバルク部分が残存する状況が確認された。そこで、本研究では、まず、この知見が 600μm 以下に整粒されている市販の製鋼スラグ系肥料にも適用できる事を確認した。実験は、20g のスラグを 2L の脱イオン水に添加し、硝酸ではなくクエン酸を用いて pH を 3 に制御した。一定時間経過後に、水溶液組成と残渣の量と組成を測定した。さらに、選択性を高める方法を研究するため、試薬によりマトリックス相組成の酸化物を混合・溶融し、Fe の価数と冷却条件の影響、及び、浸出酸の影響を調査した。

4. 研究成果

(1) 製鋼スラグの硫化処理とマットの酸化による Mn 濃化

製鋼スラグの硫化実験では、製鋼スラグ組成の酸化物と CaS-FeS 系マットをスラグ/マットの比を変えて 1450 で保持し反応速度を求めた。その結果、製鋼スラグ中の Mn の硫化とともに Fe や Ca の硫化も同時に進行し、約 10 分で定常状態になった。マット中 Ca 濃度の増加に伴いマットへの Mn 歩留まりは上昇し、最大 80% 以上になったが、スラグとマットとの重量比の増加に伴い Mn 濃度は 10% 程度まで上昇した。つまり、歩留まりとマット中 Mn 濃度は反比例の関係になり、マットへ移行する Mn の歩留を 80% 程度と高くするとマット中の Mn は 5mass% 程度になり、逆に、マット中の Mn を 10mass% まで上げると Mn 歩留が 40% 程度に低下した。尚、得られたマットは硫化物ではなく酸素を含む硫酸化物で、それに含まれる P は 0.1mass% 以下であり、これはスラグの懸垂に起因する

ものだった。

一方、MnS-FeS系マットの酸化実験では、製鋼スラグの硫化実験で得られた硫化物とFeO-MnO-SiO₂系酸化スラグを、スラグ組成を変えて1350で保持し反応速度を求めた。その結果、酸化処理においても、マットは硫化物ではなく酸素を含む硫酸化物であり、反応は10分程度で定常状態になった。マット中にCa濃度が高い場合には、Mnが酸化されず、Caが優先的に酸化されるため、MnSの酸化のためには先にCaSの除去が必要であることが分かった。また、硫化段階でのマット中Mn濃度が高い程、スラグ中におけるMnO/FeO比率が上昇した。また、初期スラグ中FeO/(SiO₂+Al₂O₃)比率が小さい程スラグへのMn歩留まりが高いことが分かった。

これらの結果は、平衡実験からの予測より劣っていた。これは界面での硫黄分圧と酸素分圧の比が実験では十分に制御できなかったためである。そこで、反応モデルを構築した。モデルは2重境膜説を基礎とし、界面平衡と電気的中性条件を仮定する事でスラグとマットの組成変化を計算するものである。これらの結果を反応モデルで解析したところ良い対応が得られ、反応モデルの有用性が確認できた。そこで、仮に1000kgの製鋼スラグを処理する場合のプロセスをモデル計算でシミュレーションしたが、硫化工程、酸化工程とも多段製錬が必要で全体のMn歩留は45%、酸化スラグのMn/Feは0.46になるという結果を得た。

(2) 製鋼スラグの選択浸出による燐の分離・回収

600μm以下に整粒されている市販の製鋼スラグ系肥料を用いた実験では、クエン酸を用いてpH=3に制御しながら浸出を行うと、スラグ全体からPは61%が溶出し、2CaO·SiO₂·3CaO·P₂O₅の固溶体相(C₂S-C₃P相)の溶出率は89%に達した。これより、粒径が比較的の粗い実機の製鋼スラグにおいても、C₂S-C₃P相を選択的に浸出できることが分かった。一方、pH=5にすると、スラグ全体からのPの溶出率は16%、C₂S-C₃P相の溶出率は37%へ低下し、pH=3でも硝酸を用いた場合には、スラグ全体からは6%、C₂S-C₃P相は36%へと低下した。これは、硝酸の場合、Fe³⁺-P系沈殿の溶解度によりPの溶解が抑制されるのに対して、クエン酸の場合は、クエン酸陰イオンと鉄が強い錯体を形成するためと考えられる。しかし、クエン酸でpH=3の場合、マトリックス相も25%が溶損した。また、数種類の異なる銘柄の製鋼スラグ系肥料を用いて浸出を行うと、各スラグによって選択的浸出性が異なることが分かった。

そこで、製鋼スラグの選択的浸出性を向上させるために製鋼スラグを構成する鉄を含有したそれぞれの相の浸出実験を行った。その結果、各相の鉄の溶出率を比較すると、

MgO-Fe₂O₃相は3%、2CaO-FeO相は2%であり、ガラス相が90%程度であるのに比べると非常に小さい事がわかり、スラグを急冷させてガラス相を出すことは避けて、徐冷することで上記の結晶相を析出させればマトリックス相の溶出を抑えられることが分かった。このことから、酸化した製鋼スラグをMgOるつぼ中で徐冷することによって改質を行った。改質した合成スラグを、クエン酸を用いてpH=3に制御しながら浸出を行うと、下図のように、スラグ全体でのPの溶出率は99%で、鉄はほとんど溶出せず、りんを選択的浸出性が、改質をしない実製鋼スラグに比べて大幅に向上した。

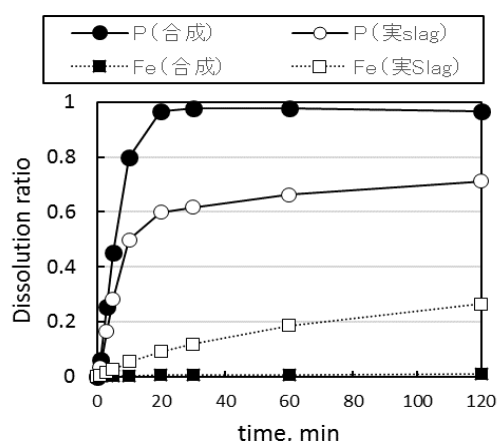


図 実製鋼スラグと酸化・徐冷した合成スラグとのPとFeの溶出挙動比較

しかし、その浸出液からのPの回収については、浸出液の乾燥によるりん酸肥料の作成と、ハイドロタルサイトを用了浸出液中のPの吸着を検討したが、浸出液に多量に存在するクエン酸イオンの妨害を受け、本研究では回収することができなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

S.Kim, J.Suzuki, X.Gao, S.Ueda and S.Kitamura, A Kinetic Model to Simulate the Reaction Between Slag and Matte for the Production of Ferromanganese Alloy from Steelmaking Slag, Journal of Sustainable Metallurgy. 査読有 2[2] (2016), p.141-151, DOI 10.1007/s40831-016-0042-z

M.Numata, N.Maruoka, S.Kim and S.Kitamura, Fundamental Experiment to Extract Phosphorus Selectively from Steelmaking Slag by Leaching, ISIJ International, 査読有, 54[8], (2014), p.1983-1990 DOI:10.2355 / isijinternational. 54. 1983

〔学会発表〕(計 5件)

S.Kim, J.Suzuki, X.Gao, S.Ueda and S.Kitamura, Feasibility Study on the Mn recovery process by Kinetic model, 日本鉄

鋼協会第 172 回秋季講演大会, 大阪大学(大阪府豊中市) (2016.9.23) 材料とプロセス, 29(2016), 662

岩間崇之, 高旭, 植田滋, 北村信也, S. Kim, 有機酸を用いた製鋼スラグからのリンの選択的浸出, 日本鉄鋼協会第 172 回秋季講演大会, 大阪大学(大阪府豊中市) (2016.9.23) 材料とプロセス, 29(2016), 664

S.Kitamura, S.Kim, J.Suzuki, X.Gao and S. Ueda, A Kinetic Assessment of Manganese Recovery from Steelmaking Slag by Sulfurization and Oxidation, Proceedings of the 5th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking (SCANMET-V), Sweden (Lulea) (2016.6.14), CD-ROM

S.Kim, X.Gao, S.Ueda and S.Kitamura, Extraction of Phosphorous from Steelmaking Slag by Leaching, Proceedings of the 10th CSM Steel Congress and the 6th Baosteel Biannual Academic Conference, China(Shanghai) (2015.10.22), CD-ROM

S.Kim, H.Shibata and S.Kitamura, Fundamental Research on the Production of Fe-Mn alloy from Steelmaking Slag, Proceedings of the 2nd International Conference on “Advances in Metallurgical Processes & Materials” (AdMet2015), Kiev, Ukraine(Kiev) (2015.6.4), USB

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kitamura/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北村 信也 (KITAMURA SHIN-YA)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：80400422

(2) 研究分担者

高 旭 (XU GAO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80707670

金 宣中 (SUN-JOONG KIM)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：40724430