

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360343

研究課題名(和文) 鉄鋼製造プロセスを利用したレアメタルの分離回収

研究課題名(英文) Separation and recovery of rare metals by using iron- and steelmaking processes

研究代表者

井上 亮 (INOUE RYO)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：70111309

研究成果の概要(和文)：

溶銑中V溶解度の温度依存性、高炉スラグ／溶銑間V分配比から、鉄鉱石中のVは炭化物を析出せずに溶銑に移行することがわかった。溶銑予備処理および転炉工程でV及びNbが含FeOスラグ中に取り込まれることを見出した。このスラグの冷却凝固過程でVはCalcium silicate相およびCaO-FeO-Al₂O₃相に、NbはCaO-FeO-Al₂O₃相に、PはCalcium silicate相にそれぞれ濃縮したことから、これらの鉱物相を分離することによって、高濃度のV、Nb、Pを含む鉱石代替品とすることが可能であった。

研究成果の概要(英文)：

It has been found from the V solubility in pig iron and the distribution ratio between BF slag and pig iron that V in iron ore moves to molten pig iron without carbide precipitation. V and Nb were easily contained in FeO-containing slag in the hot metal pretreatment and BOF process. V concentrated in calcium silicate and CaO-FeO-Al₂O₃ phases, Nb concentrated in CaO-FeO-Al₂O₃ phase, and P concentrated in calcium silicate phase during cooling of slag. Therefore, it was expected that the ore substitute including large amounts of V, Nb and P could be obtained by separating those mineral phases from the other slag phases.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：レアメタル、鉄鋼製造プロセス、還元、酸化、分離

1. 研究開始当初の背景

至近の資源高騰、資源ナショナリズムの高揚、資源メジャーの力の増大から、資源戦略が国家的重要課題となりつつある。天然資源に乏しい日本では、経済発展に必要な資源の多くを輸入しているにもかかわらず、石油、鉄鉱石以外に

有効な長期資源戦略は十分に機能していない。特に近年の中国における鉱物資源の需要拡大は国際的な鉱物資源相場の高騰を招いており、先端産業に大きな影響を及ぼしている。このような背景を基に、レアメタル(以下、RMと略称する)の短期的な供給障害への備えとして、代替的に乏しく資源の偏在が著しい7元素(Ni, Cr, Mn,

W, Co, Mo, V)が我が国の国家備蓄に指定されている。これらの元素以外にも多くのRMが自動車、電気、電子、航空、宇宙等の先端技術に不可欠となっているが、いずれのRMも地域的な偏在が著しい。また、RM以外の元素の中でリンは肥料、化学工業品、医薬品、鋼板表面処理、燃料電池に不可欠とされる重要な元素であるが、リン鉱石も地域的な偏在が著しい。これらの鉱石は将来的な安定供給が確保されておらず、今後、何らかの理由で資源を有する国からの供給がストップしたり、急激な価格上昇が起これば、直ちに産業活動が停滞し我々の生活が脅かされることは自明である。よって、外部環境に影響されない新たな資源対応技術を独自に開発、保有することは我が国の資源戦略上、極めて重要である。

2. 研究の目的

我が国では鉄鉱石の長期的な安定供給が確立されているが、RMの中でいくつかの元素(Mn, Nb, V)はPと共に鉄鉱石に含まれることから、鉄鋼の副産物としてRMおよびPを回収するプロセスの確立は極めて有効である。本研究は、製鋼工程におけるV, Nb, Pのスラグへの取り込みだけでなく、高炉での還元、スラグ中V, Nb, Pの濃化、金属としてのV, Nbの回収についても要素研究を行った。

3. 研究の方法

(1) VC共存時における炭素飽和溶鉄のV溶解度

実験試料にはFe-3mass%V合金4gとVCペレット0.5gを用いた。ここで、VCペレットはVC粉末0.5g+炭素粉末0.05gを圧粉成形後、アーク溶解により作製した。黒鉛坩堝に試料を充填し、縦型抵抗炉、Ar 100 ml/min 流通下で50h保持した。実験温度は1673, 1723, 1773, 1823 Kである。保持時間経過後、炉内から試料を取り出し速やかに氷水により急冷した。未反応のVCペレットおよびその周辺を試料から取り除き分析用試料とした。試料を王水により溶解し、ICP発光分光分析によりV濃度を測定した。C濃度は高周波燃焼-赤外線吸収法により測定した。

(2) 炭素飽和溶鉄-模擬高炉溶融スラグ間におけるV分配

実験には炭素飽和鉄4gとV含有(2~4 mass%)模擬高炉スラグ2gを用いた。模擬高炉スラグは塩基度(CaO/SiO₂)を変化させたTable 1に示す組成を対象とした。V₂O₅, SiO₂, CaO, Al₂O₃, MgOの混合物を白金坩堝に充填し、縦型SiC抵抗炉、大気雰囲気下、温度1773 Kで2h保持後、坩堝中のスラグを銅板上へ流し出し、急冷した。

(3) 溶銑予備処理スラグによる溶銑からのV, Nb回収

縦型抵抗炉を用いMgO坩堝に300gのV又はNbを0.05~0.10%含みSiを含まない組成の

Table 1 Compositions of slag (mass%).

No	(%V)	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	C/S
1	2	34.3	39.2	19.6	4.9	1.14
2	2	39.2	34.3	19.6	4.9	0.88
3	4	57.6	14.4	19.2	4.8	0.25

溶銑を1673Kで溶解し、CaO-SiO₂-FeOからなる脱磷剤30gを3分間隔で8回に分けて添加した。脱磷剤は試薬を混合後にPt坩堝で予備溶解し、その後2mm以下に粉碎したものを用いた。一定間隔で溶鉄とスラグの試料を採取し、蛍光X線分析で組成を調べた。

(4) 転炉スラグによる溶鋼からのV, Nb回収

縦型抵抗炉を用い、Ar雰囲気下、MgO坩堝中でV又はNbを0.05~0.10%含む溶鉄30gとCaO-SiO₂-FeO-MgOスラグを1873Kで溶解した。3時間保持後、るつぼごと急冷し、分析に供した。

(5) 製鋼スラグの冷却凝固時におけるV, Nbの濃化

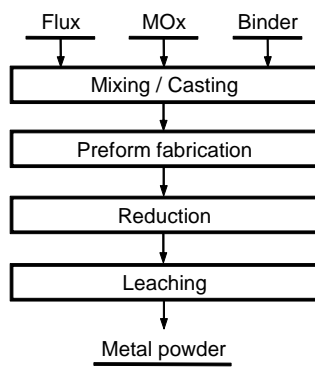
縦型抵抗炉を用い、Ar雰囲気下、MgO坩堝中でV₂O₅又はNb₂O₅を1%含むCaO-SiO₂-FeO-MgO-4%MnO-4.5%P₂O₅スラグを、純鉄共存下で1873Kで溶解した。種々の降温速度で1073Kまで冷却してからるつぼごと急冷した。スラグ試料断面を研磨し、EPMAによる元素マッピングを行うことにより、V又はNbが濃化した鉱物相を同定した。

(6) プリフォーム還元法による金属バナジウムおよびバナジウム合金の製造法の開発

プリフォーム(原料成形体)をMgやCaなどの活性金属蒸気で還元するプリフォーム還元法(Preform Reduction Process: PRP)の開発を進めた。均一な熱処理とプロセスの拡張性を併せ持つ新しいタイプの還元プロセスの開発を目指して多角的な検討を行った結果、V酸化物の原料を予めプリフォームとして成形し、これを還元剤の蒸気で還元することで、均一で高純度の金属粉末を効率良く製造できることがわかった。本手法はプロセスの大型化・(半)連続化が容易であり、フラックスの使用量も従来の方法に比べて大幅に削減できる可能性がある。

Fig.1に、酸化物原料を含むプリフォームをMgもしくはCa蒸気で還元するプリフォーム還元法の工程と還元装置の概略を示す。酸化物原料(V₂O₅, TiO₂)とフラックス(MgO, CaO, CaCl₂)を様々な混合比でバインダーとともに混合して均一なスラリーを合成し、これを鋳型に流し込んで50×20×4mmの長方形のプリフォームを作製した。出発原料のV₂O₅は、融点が963Kと還元温度1273Kよりも低く、還元工程においてプリフォームの機械的強度を保つことが難しい。そのため、出発原料とフラックスを物理的に混合して成形した後のプリフォームを焼結させることで、機械的強度のあるプリフォームを製造した。焼成後のプリフォームは還元剤のMgやCaとともにFig.1(b)に示す還元容器に封入し、1273Kの一定の温度で6時間保持してプリフォーム中の酸

(a) The production flowchart of PRP



(b) Schematic illustration of PRP

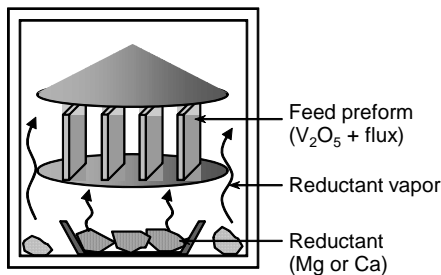


Fig.1 (a) The production flowchart in PRP. (b) Schematic illustration of the production equipment in PRP.

化物原料を Mg もしくは Ca 蒸気で還元した。還元後のプリフォームは、MgO や CaO といった反応生成物を除去するリーチング(酸浸出)処理を行うことで、目的の金属粉末を回収できた。

4. 研究成果

(1) VC 共存時における炭素飽和溶鉄の V 溶解度

本研究により得た炭素飽和溶鉄中の V 濃度の対数と温度の逆数との関係を Fig. 2 に示す。1673K から 1823K の温度範囲で C、VC と平衡する溶鉄中に V は 8~10 mass%程度溶解していた。Fig. 2 から、VC、C と平衡する Fe-V-C 合金中の V 濃度 [%V] と温度 T との関係を表す以下の式を得た。

$$\log [\%V]_{C,VC,sat} = - 2,200 / T + 2.20 \quad (1673 \text{ K} < T < 1823 \text{ K}) \quad (1)$$

また、Fig. 3 に示す VC、C と平衡する Fe-V-C 合金中の V 濃度 [%V] と C 濃度 [%C] の溶解度積の対数と温度の逆数の関係から、溶解度積の温度依存性の式が以下のように得られる。

$$\log \{ [\%V][\%C] \}_{C,VC,sat} = - 3,580 / T + 3.82 \quad (1673 \text{ K} < T < 1823 \text{ K}) \quad (2)$$

Fig. 4 に炭素と平衡する Fe-V-C 系溶融合金

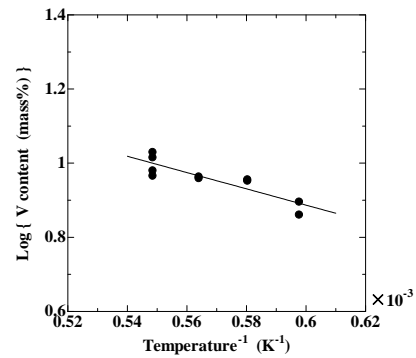


Fig.2 Temperature dependence on logarithm of measured V content in liquid Fe-V-C_{sat}.

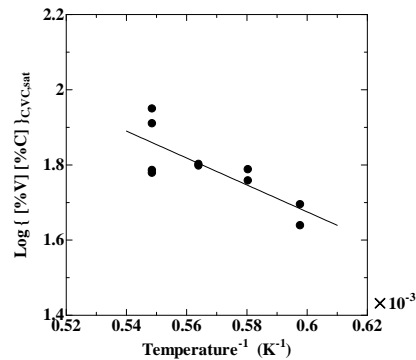
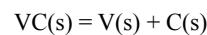


Fig.3 Temperature dependence on logarithm of solubility product $\{ [\%V][\%C] \}_{C,VC,sat}$.

の C 濃度と V 濃度に関して、従来測定値¹⁻⁴との比較を示す。どの温度においても V 濃度を増加させることにより C の溶解度は直線的に増加している。一方、本研究で得られた VC、C と平衡する Fe-V-C 溶融合金中の V 濃度、C 濃度はその直線よりわずかに C 濃度が高くなっている。炭素飽和溶鉄の V 溶解度を Table 2 に示す熱力学データ^{2,4-7})を用いて C、VC 共存までの範囲において計算し、実験値との比較を行った。計算結果は炭素と平衡する Fe-V-C 系の溶鉄中の V 濃度、C 濃度を良く再現している。一方、本研究で得られた Fe-V-C 系において C、VC と共存する C 濃度、V 濃度と比較して、特に V 濃度が低く計算される傾向がある。このことから、Fe-V-C 系において C、VC と共存する C 濃度、V 濃度を正確に予測するためには高 C 濃度、高 V 濃度における相互作用

Table 2 Thermodynamic parameters^{2,4-7}.

γ_C^s	0.538 (1873 K)	γ_V^s	0.08 (1873 K)
ϵ_C^C	10.7 (1833 K)	ϵ_V^V	3.24 (1873 K)
ϵ_C^V	-4.52 (1623 K) -4.77 (1723 K) -4.87 (1823 K)	ϵ_V^C	$\epsilon_C^V = \epsilon_V^C$



$$\Delta G^{\circ} = 102090 - 9.58T \text{ (J/mol)} \quad \text{at } 298\text{--}2273 \text{ K}$$

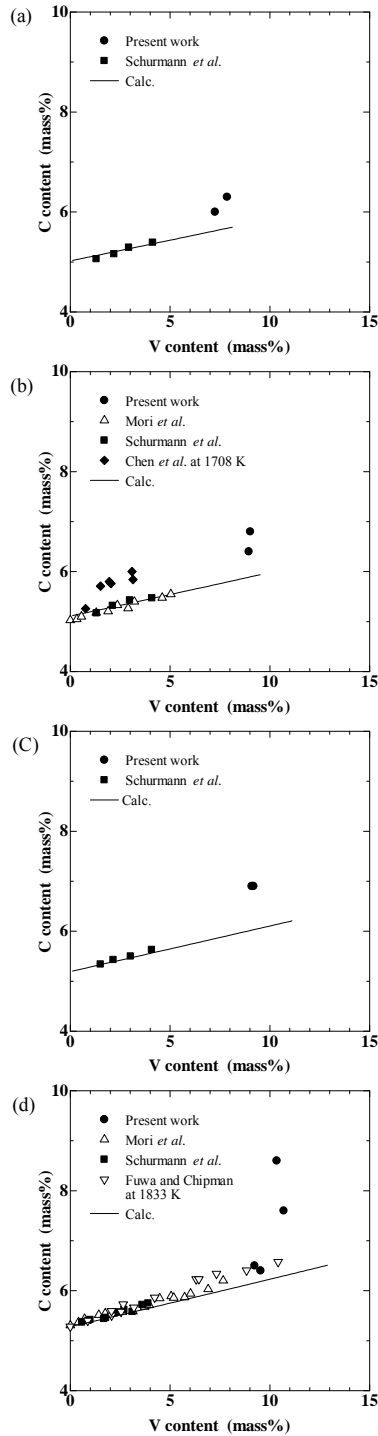


Fig.4 Relationship between [%V] and [%C] in liquid Fe-V-C system with C at (a) 1673 K, (b) 1723 K, (c) 1773 K and (d) 1823 K¹⁻⁴). In this study, liquid Fe-V-C_{sat} with VC.

用係数、または、2 次の相互作用係数の算出が必要と考えられる。

(2) 炭素飽和溶鉄－模擬高炉熔融スラグ間における V 分配

実験後の鉄中の V 濃度[V]、スラグ中の V 濃度(V)の分析結果を Table 3 に示す。時間と

ともにスラグ中の V 濃度が減少し、最終的に 24 h において分析限界の 0.01mass%以下の値となった。一方、炭素飽和鉄中の V 濃度は増加した。このことは、スラグ中に存在する V は還元され、炭素飽和鉄中に移動したことを意味している。以上の結果から高炉内雰囲気に近い CO ガス雰囲気、炭素飽和下において V は還元され、炭素飽和鉄中に分配することがわかった。ただし、最終的にスラグ相中の V 濃度が分析限界以下になっていたために正確な分配比が分からず、スラグ組成による違いを確認することは出来なかった。

Table 3 Contents of V in iron [%V] and in slag (%V).

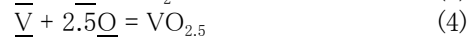
No	Time(h)	[%V]	(%V)
1	4	0.01	0.23
	8	0.04	0.17
	24	0.35	<0.01
2	4	0.15	0.37
	8	0.26	0.14
	24	0.42	<0.01
3	4	0.24	0.04
	8	0.30	0.03
	24	0.52	<0.01

(3) 溶銑予備処理スラグによる溶銑からの V, Nb 回収

フラックス添加による濃度変化速度は、塩基度や(%T・Fe)に依らず、Nb > Mn > P > V の順であった。塩基度や(%T・Fe)が高いほど、いずれの成分の濃度変化速度も大きくなったが、Nb 濃度の低下速度への影響が最も大きかった。この実験結果と反応モデル計算とによれば、脱磷時に V の酸化を抑制するには、塩基度を上げ FeO 添加速度を抑制することが効果的であるが、P と V を充分に分離するのは困難であること、Nb の場合には P の酸化を抑制して Nb を除去することが可能で、Si 濃度を上げるとより効果的に分離できることが明らかになった。

(4) 転炉スラグによる溶鋼からの V, Nb 回収

Fe/(FeO)間平衡で規定される酸素ポテンシャル下では、V はスラグ中で VO₂ および V₂O₅ として存在した。よって、スラグ/溶鋼間の反応は(3)、(4)式で表される。



1823～1923K における(%V)/[%V]・[%O]²および(%V)/[%V]・[%O]^{2.5}と塩基度との関係を Fig.5 に与える。また、脱 P 反応は(5)式で表されるので、(%P)/[%P]・[%O]^{2.5}と塩基度との関係も同図中に与える。



Fig.5からV分配比について(6)、(7)式が得られ、Vは容易に転炉スラグ中に取り込まれることが明らかであった。

$$\log(V)/[V] = 0.151(\%CaO)/(\%SiO_2) + 2 \log a_0 + 16150/T - 3.967 \quad (6)$$

$$\log(V)/[V] = 0.166(\%CaO)/(\%SiO_2) + 2.5 \log a_0 + 19530/T - 5.542 \quad (7)$$

MgOを主成分とするスラグと溶鉄間でNb分配平衡の実験を行った。実験結果をFig.6に与える。Nb分配比はFeO濃度に大きく依存し、Nbは容易にスラグ中に取り込まれることが明らかであった。

VおよびNb分配比を溶銑予備処理スラグのVおよびNb分配比を溶銑予備処理スラグの場合に換算した結果、Fe/(FeO)平衡で規定され

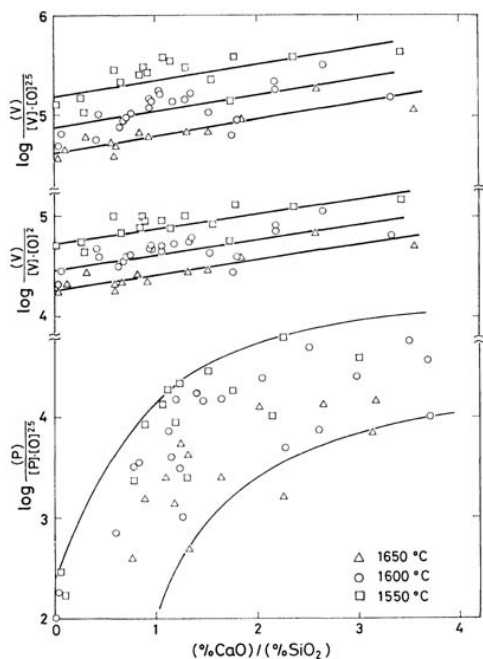


Fig.5 logarithms of $(\%V)/\{[V] \cdot [O]^{2.5}\}$, $(\%V)/\{[V] \cdot [O]^{2.5}\}$ and $(\%P)/\{[P] \cdot [O]^{2.5}\}$ plotted against basicity.

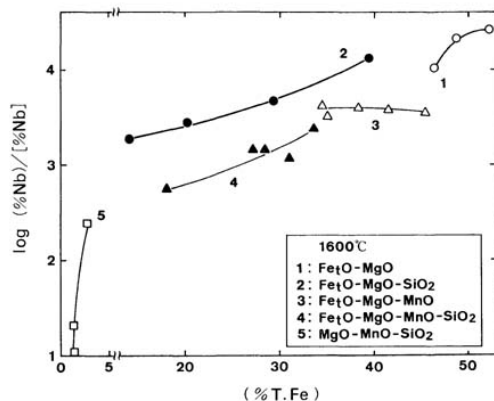


Fig.6 logarithms of $(\%Nb)/[\%Nb]$ plotted against total Fe content in slag.

る酸素ポテンシャル下では、VおよびNbのいずれも容易にスラグ中に取り込まれることがわかった。

(5) 製鋼スラグの冷却凝固時におけるV、Nbの濃化

塩基度 3.0 の $CaO-SiO_2-13\%FeO-7\%MgO-4\%MnO-4.5\%P_2O_5-1\%V_2O_5-1\%Nb_2O_5$ スラグを 1873K で溶解し、150K/min で冷却した。スラグ断面の EPMA 測定結果を Fig. 7 に示す。V は Calcium silicate 相および $CaO-FeO-Al_2O_3$ 相に濃縮し、Nb は $CaO-FeO-Al_2O_3$ 相に濃縮することがわかる。また、P は Calcium silicate 相に濃縮した。

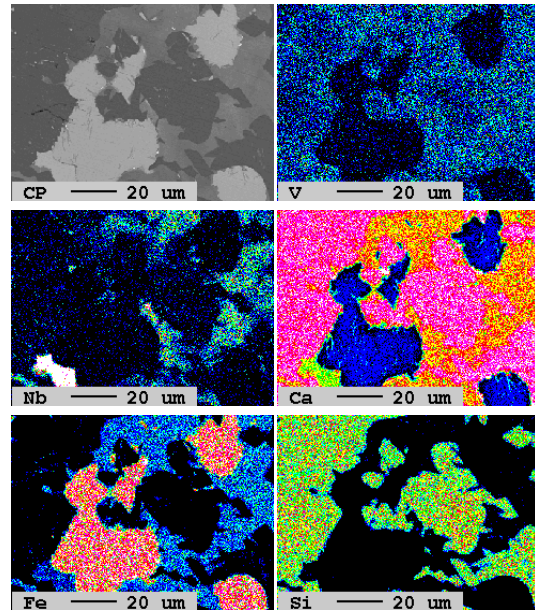
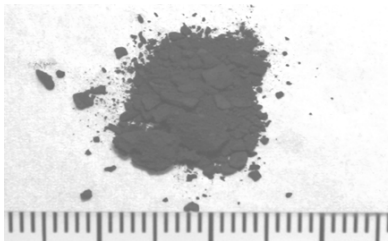


Fig.7 COMP image and the results for elemental mapping analysis on cross-section of slag.

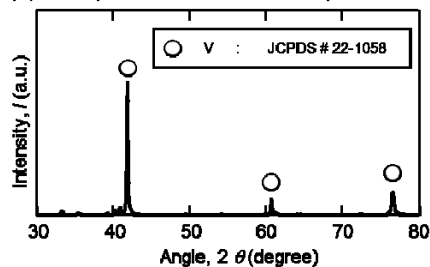
(6) プリフォーム還元法による金属バナジウムおよびバナジウム合金の製造法の開発

Fig.8は、 V_2O_5 とMgOを混合して作製したプリフォームを焼成し、1273KのMg蒸気で6時間反応させてリーチング処理を施した後に得られるV粉末の外観および粉末X線回折(XRD)パターン、電子顕微鏡像(SEM)である。図からわかるように、微細な金属V粉末を得たことを確認した。還元条件によっては、99 mass%以上の純度の金属V粉末が得られた。また、プリフォームの原料として、 V_2O_5 と TiO_2 、MgO、 $CaCl_2$ を用い、これらを混合して作製したプリフォームを焼成し、1273 KのMg蒸気で6時間反応させることで、V合金の直接製造を試みた。還元実験後、リーチング処理を施した後に得られた試料粉末は、多数の空隙を有する粉末状のV-βTi合金であった。このようにPRPは比較的簡便な方法でVやV合金の粉末を酸化物から直接製造することができるが、MgOなどの反応生成物やフラックスを除去するため、酸による浸出処理を必要とする。このため、金属イオンを多量に含む廃液が発生する

(a) Photograph of the obtained powder



(b) XRD pattern of the obtained powder



(c) SEM image of the obtained powder

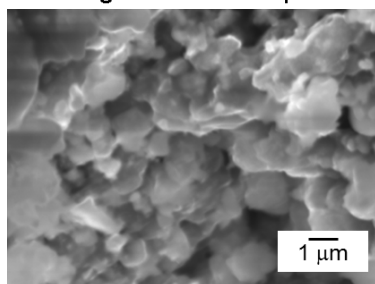


Fig.8 The obtained vanadium powder after the reduction and leaching experiments, (a) Photograph, (b) XRD pattern and (c) SEM image of the obtained powder. (Reduction experiment; R: Mg, Flux: MgO, $T_{red.} = 1273$ K, $t''_{red.} = 6$ h), (Leaching experiment; 50% CH₃COOH aq. ($t''_{lea.} = 12$ h), 20% HCl aq. ($t''_{lea.} = 1$ h)).

という欠点も抱えている。

PRP は量産手法として適しているだけでなく、得られる粉末の純度や形態などの品質管理が容易であるため、今後 PRP の技術的な改良が進めば、次世代の金属 V 製錬法として発展していく可能性があると考えられる。

参考文献:

- 1) E. Schurman and D. Kramer: Giessereiforschung, 21 (1969), 29.
- 2) T. Mori, K. Fujimura and H. Kanoshima: Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 25 (1963), 83.
- 3) E.B. Chen, S.J. Wang, Y. Zhou and B.G. Wu: The Chinese Journal of Process Engineering, 5 (2005), 529.
- 4) T. Fuwa and J. Chipman: Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 215 (1959), 708.
- 5) 萬谷志郎、的場幸雄: 鉄と鋼, 48 (1962), 925.

6) G. K. Sigworth and J. F. Elliott: Metal Science, 8 (1974), 298.

7) I. Barin, O. Knacke: "Thermochemical Properties of Inorganic Substance, Supplement, Springer-Verlag, Berlin and New York, (1977).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

1. Ryo INOUE, Shigeru UEDA and Tatsuro ARIYAMA, Removal of Mn, Nb, V and P from Iron Ore using Iron and Steelmaking Processes, High Temperature Materials and Processes, 査読有, 29巻, 2010年, 447-460.

他 9 件

[学会発表] (計 18 件)

1. F. PAHLEVANI, Hiroyuki SHIBATA, Ryo INOUE and Shinya KITAMURA, Influence of Vanadium on the Kinetic of Hot Metal De-phosphorization, 日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 2010 年 9 月 26 日, 札幌

他 17 件

[図書] (計 2 件)

1. 野瀬勝弘、岡部徹、株式会社技術情報協会、「金属(化合物)粉の選び方・使い方 第1章 一般的な金属粉・金属化合物/レアメタル粉体の特性・物性」, 2010 年, 146-154 頁.

他 1 件

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 亮 (INOUE RYO)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号: 70111309

(2) 研究分担者

有山 達郎 (ARIYAMA TATSURO)

東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 10436165

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

岡部 徹 (OKABE TORU)

東京大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00280884

山本 高郁 (YAMAMOTO TAKAIKU)

大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60467537