

令和元年6月26日現在

機関番号：51601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K21582

研究課題名(和文) 銅製錬スラグの物質転換によるゼロエミッション型資源循環プロセスの創成

研究課題名(英文) Construction of Resource Recycling Process via Chemical Conversion of Copper Smelter Slag

研究代表者

羽切 正英 (Hagiri, Masahide)

福島工業高等専門学校・化学・バイオ工学科・准教授

研究者番号：70435410

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：銅製造にともなって発生する銅製錬スラグを化学的に物質転換することにより、資源を効率的に回収する方法を明らかにし、さらにその成果に基づいた低環境負荷型の資源循環プロセスの構築を目指した。種々の湿式処理媒体を用いた検討によって、塩酸、硫酸およびリン酸などの種々の酸を用いた抽出処理で主な構成成分の回収が可能であること、抽出条件の適切な選定によってスラグ中の元素資源の選択的回収が可能であること、などが明らかとなった。また、回収した成分元素より機能材料を合成することも試み、銅製錬スラグを出発物質として、多孔質シリカやリン酸鉄、リン酸鉄リチウムなどの種々の無機材料を得るプロセスを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本では毎年250万トン、全世界では2500万トンの銅スラグが銅製錬の副産物として生産されている。その一部は建設材料としてリサイクルされているが、堆積保管されるものも多い。本研究によって得られた成果は、この銅スラグの化学的性状、特に酸等に対する抽出性について明らかにしたことのみならず、銅スラグの利用可能性や銅スラグ中の元素資源の利用方法についてその可能性を提示している。前者は製錬冶金分野や資源化学分野における学術的な意義があり、後者については社会の持続可能な発展に向けて重要な意義を持つと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Copper smelting slag is a by-product generated during the copper production.

It was clarified that chemically convert copper slag and recover resources efficiently. Furthermore, we aimed at the construction of a low environmental load type resource circulation process based on the result. Wet processing was performed using various media, and the extractability of the components was examined. As a result, it was found that recovery of components was possible by recovery methods using various acids such as hydrochloric acid, sulfuric acid and phosphoric acid. It was also found that selective recovery of elements in slag is possible by setting appropriate extraction conditions. We also tried to synthesize functional materials from the recovered component elements. As a result, we constructed a process to obtain various inorganic materials such as porous silica, iron phosphate and lithium iron phosphate, using copper smelting slag as a starting material.

研究分野：材料化学

キーワード：銅製錬スラグ リサイクル 資源循環プロセス 抽出処理

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

スラグ(鋳滓)は金属製錬の過程で多量に発生する副産物であり、主成分として、鋳石の母岩に由来するケイ酸塩と金属酸化物に富む。日本国内の銅製錬業者からは毎年およそ200万トンの銅スラグが産出されている。銅スラグは硬度ならびに密度が高く、砂状の水砕産物として得られるため、一部がコンクリート細骨材やセメント原料、サンドブラスト材などに用いられてきたが、有効利用されているとはいえないのが現状である。これまで銅スラグに関して様々な利用方法が検討されてきたが、化学的な視点に立ったものは極めて少ない。そこで研究代表者らは、この銅スラグの高付加価値化ケミカルリサイクリングに取り組んできた。研究代表者らは、銅スラグを資源として有効利用するため、含有成分の有効利用およびそこから高付加価値物質の合成、といった化学的な視点で研究を進めてきた。その結果、銅スラグの酸リーチングによって得られる成分から、機能性材料を合成することに成功した。銅スラグを希塩酸中で処理すると、主成分であるケイ酸鉄が溶脱される。これによって得られるケイ酸鉄水溶液は、時間の経過とともに常温でシリカヒドロゲルを形成する。このヒドロゲルを乾固することにより、シリカ材料が得られる。このシリカは、メソ孔をもつ物質に特有の窒素ガス吸着等温線を示し、本法により不溶性で比表面積の大きいメソ多孔質シリカ材料を得られることが明らかとなった。また、得られた多孔質シリカに対して再度の酸洗浄処理を行うことで、鉄成分が除かれ、外観もよく、シリカ純度>95%、比表面積>600 m²/gという高純度・高比表面積の多孔質シリカを得ることができる。

2. 研究の目的

銅スラグを希塩酸水溶液中で処理すると、スラグ成分の一部が溶脱する。この滲出液は時間が経過するとともに、常温でシリカヒドロゲルを形成する。このヒドロゲルを乾固することにより、多孔質なシリカ材料が得られることがこれまでに明らかになっている。研究代表者らは銅スラグがケイ素源として有用である点に着目し、湿式処理による簡単なプロセスでメソ多孔質シリカを合成する方法、その生成・反応機構面の解明を進め、製錬産物を原料としてメソ多孔質シリカを生産する、極低環境負荷型の資源循環プロセスを構築することを目的とし研究を進めた。また、ケイ素源のみならずスラグからの有用成分の抽出、抽出物の機能物質への転換を目的に、常温常圧下で種々の酸を用いて銅スラグを溶出処理した場合の溶出特性についても検討を行った。

3. 研究の方法

湿式処理による簡単なプロセスにより、銅製錬スラグからメソ多孔質シリカを合成する方法やその生成・反応機構面の解明、製錬産物を原料としてメソ多孔質シリカを生産する効率的プロセスを構築することを目指し、湿式抽出による銅製錬スラグからの資源回収を試みた。また、ケイ素源のみならずスラグからの有用成分の抽出、抽出物の機能物質への転換を目的に、常温常圧下で種々の酸を用いた銅スラグを溶出処理した場合の溶出特性についても検討を行った。具体的方法として、以下の点について検討を行った。

- (1)各無機酸処理前後の銅スラグの組成・構造解析
- (2)各無機酸処理後浸出液の組成分析
- (3)抽出物からの物質合成およびその化学組成や構造の解析

4. 研究成果

研究代表者らは、銅スラグがケイ素源として有用である点に着目し、湿式処理による簡単なプロセスでメソ多孔質シリカを合成する方法、その生成・反応機構面の解明を進め、製錬産物を原料としてメソ多孔質シリカを生産する、極低環境負荷型の資源循環プロセスを構築することを目的とし研究を進めてきた。種々の湿式処理媒体を用いた検討によって、塩酸、硫酸などの酸によって主な構成成分の回収が可能であること、溶出挙動は酸濃度および塩化物イオンの添加量に依存することが明らかとなった。また、酸処理時に形成するゲルはメソ多孔質シリカを与える一方で、その物性から再資源化プロセスの妨げになるケースも考えられた。そこで、金属元素成分とシリカ成分を別途回収するプロセスの開拓に取り組んだ。結果として、リン酸によって銅スラグを湿式処理することで銅スラグ中の鉄成分のみを鉄塩として選択的に回収し、さらには抽出残液を加熱処理することで高純度のシリカを得る方法を見出した。さらに処理時の諸条件の最適化をすすめ、高コントラストで鉄成分とシリカ成分が分離回収可能となった。この方法で得られる鉄塩は、高い純度(>97%)を有する非晶質のリン酸鉄であり、スラグからの鉄回収、廃棄リン酸からのリン固定化法として本法は有用と考えられる。また、得られたリン酸鉄はリチウム塩溶液との不均一反応によりリチウムイオン電池の正極材として有効なリン酸鉄リチウムを生じることが明らかとなった。本研究により、銅製錬スラグの有効利用法、成分の有効な回収方法が明らかとなり、銅スラグ資源循環プロセスの主要部分を確立できたといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

羽切 正英、本田 一史、内田 修司、銅水砕スラグの硫酸および塩酸への溶出特性、銅と銅合金、査読有、55 巻、2016、256-261

羽切 正英、本田 一史、内田 修司、Wet Chemical Synthesis of Porous Silica from Acid Extract of Copper Smelting Slag、Proceedings of the 5th Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering、5 巻、2016、836-839

〔学会発表〕(計 18 件)

羽切 正英、多田 琴音、小野 拓実、本田 一史、内田 修司、銅製錬スラグのリン酸リーチングによる鉄成分の選択的回収、日本化学会第 99 春季年会、2019

羽切 正英、多田 琴音、小野 拓実、本田 一史、内田 修司、銅水砕スラグ有効利用のための酸抽出条件の最適化、日本銅学会第 58 回講演大会、2018

羽切 正英、多田 琴音、小野 拓実、本田 一史、内田 修司、Recovery of iron from copper smelter slag by phosphoric acid、平成 30 年度化学系学協会東北大会、2018

羽切 正英、資源・エネルギー有効活用のための材料処理・合成プロセスの開拓、水環境再生のための浄化材料の開発に関する研究ネットワーク発表会、2018

本田 一史、羽切 正英、銅製錬スラグ - セッコウ系複合材料の作製と強度評価、第 23 回高専シンポジウム、ポスター発表賞受賞、2018

多田 琴音、本田 一史、小野 拓実、内田 修司、羽切 正英、鉄回収率の向上を目指した銅製錬スラグのリン酸抽出条件の検討、第 23 回高専シンポジウム、2018

本田一史、羽切正英、銅製錬スラグ セッコウ系複合材料の作製、第 3 回北関東磐越地区化学技術フォーラム、2017

多田琴音、本田一史、小野拓実、内田修司、羽切正英、銅製錬スラグのリン酸抽出特性、第 3 回北関東磐越地区化学技術フォーラム、2017

Material recycling of copper smelter slag: characterization, base metals recovery by acid leaching, and conversion to inorganic materials、羽切 正英、平成 29 年度化学系学協会東北大会、依頼講演、2017

小野 拓実、上遠野 賞、本田 一史、内田 修司、羽切 正英、銅製錬スラグ酸抽出物を原料とした無機機能材料の合成、第 22 回高専シンポジウム、2017

上遠野 賞、小野 拓実、本田 一史、内田 修司、羽切 正英、銅製錬スラグからの鉄抽出に対する酸濃度の影響、第 22 回高専シンポジウム、2017

小野 拓実、本田 一史、内田 修司、羽切 正英、銅製錬スラグ酸抽出物を原料とした機能材料合成の試み、第 2 回北関東磐越地区化学技術フォーラム、2016

上遠野 賞、小野 拓実、本田 一史、内田 修司、羽切 正英、銅製錬スラグの酸抽出特性の検討と鉄回収法の開拓、第 2 回北関東磐越地区化学技術フォーラム、2016

羽切 正英、内田 修司、銅製錬スラグ利活用の現状とケミカルリサイクルへの取り組み、化学工学会福島大会 2016、2016

羽切 正英、本田 一史、内田 修司、Wet Chemical Synthesis of Porous Silica from Acid Extract of Copper Smelting Slag、The 5th Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering、2016

羽切 正英、本田 一史、内田 修司、銅水砕スラグ塩酸抽出物からの多孔質シリカの合成とキャラクタリゼーション、日本化学会第 96 春季年会、2016

本田 一史、内田 修司、羽切 正英、銅水砕スラグ酸抽出物のヒドロゲル形成挙動、第 21 回高専シンポジウム、2016

羽切 正英、國谷 亮介、内田 修司、銅水砕スラグの酸溶出特性と資源回収、日本銅学会第 55 回講演大会、2015

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 2 件)

名称：銅スラグの処理方法
発明者：内田 修司、羽切 正英、小島 悠人
権利者：独立行政法人国立高等専門学校機構
種類：特許
番号：6363035
取得年：2018
国内外の別： 国内

名称：銅製錬スラグを原料とする高純度ケイ酸質材料及びその製造方法
発明者：羽切 正英、内田 修司、國谷 亮介
権利者：独立行政法人国立高等専門学校機構
種類：特許
番号：6300205
取得年：2018
国内外の別： 国内

〔その他〕
ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。