

機関番号 : 13904

研究種目 : 基盤研究 (C)

研究期間 : 2008~2010

課題番号 : 20560692

研究課題名 (和文)

炭酸溶液による製鋼スラグからの有価物の抽出

研究課題名 (英文)

Extraction of the valuable substances from steelmaking slag in carbonic acid solution

研究代表者

横山 誠二 (YOKOYAMA SEIJI)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号 : 60191524

研究成果の概要 (和文) : 電気炉スラグに含まれる有価物の抽出を目的として, 弱酸である炭酸溶液へのスラグの溶出挙動を調査した. 二酸化炭素分圧の増大に伴い, 水溶液中の pH は低下した. したがって, スラグ中の各成分の溶出は二酸化炭素分圧の増加に伴い増加した.

スラグの二酸化炭素中での湿式による亜鉛の水溶液への回収率は, 普通鋼の酸化および還元スラグのそれは 10%以下であったが, ステンレス鋼のそれらは 80%以上であった.

研究成果の概要 (英文) : Elution behavior of slags discharged from electric arc furnaces to the carbonic acid solution, which was weak acid, was investigated in order to extract the valuable substances included in the slags, The pH in the aqueous solution decreased with an increase of the partial pressure of carbon dioxide, Therefore, the elution of each substance of slag increased with the increase of the partial pressure of carbon dioxide. In the process of wet grinding of slag at atmospheric pressure of carbon dioxide, the recovery of zinc from the oxidizing and the reducing slag discharged from normal steelmaking process to the water solution was less than about 10 %, whereas it for the oxidizing and the reducing slag discharged from smelting process of stainless steel was more than approximately 80 %. The recovery of chromium during wet grinding was less than  $1.4 \times 10^{-4}$  %, and it was very small. Therefore, most chromium could be remained in the slags. Calcium carbonate was formed by the wet grinding of slag at atmospheric pressure of carbon dioxide, and it also formed in the water solution after tank leaching.

交付決定額

(金額単位 : 円)

|         | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2008 年度 | 2,300,000 | 690,000   | 2,990,000 |
| 2009 年度 | 700,000   | 210,000   | 910,000   |
| 2010 年度 | 700,000   | 210,000   | 910,000   |
| 年度      |           |           |           |
| 年度      |           |           |           |
| 総計      | 3,700,000 | 1,110,000 | 4,810,000 |

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：鉄鋼スラグ，溶出，二酸化炭素，環境規制物質

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 鉄鋼業では副産物としてスラグが恒常的に排出されている。日本国内におけるその生成量は、高炉スラグ 24,278 千トン、製鋼スラグ（転炉スラグ+電気炉スラグ）13,865 千トンであり、合わせて年間約 38,143 千トンにも上る。

(2) 鉄鋼スラグには鉄、マンガンなどの金属の製・精錬に有用な酸化物が含まれている。また、スラグにはクロム、亜鉛などの環境規制物質が含まれており、それらの溶出はスラグの再利用の妨げになっている。これら環境規制物質は、資源的には有用な物質である。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究では、鉄鋼スラグに含まれる有価な物質の弱酸である炭酸溶液への抽出分離を主目的とした。

(2) 抽出分離は、有価な物質を水溶液に抽出する、あるいは不有用な物質を水溶液に抽出する、の2つの考え方がある。そこで、スラグの水溶液への溶出挙動を明らかにする。

(3) スラグには酸化カルシウムや酸化マグネシウムなどの炭酸塩を生成しやすい物質が含まれている。炭酸溶液中での炭酸塩の生成挙動を調査し、二酸化炭素の固定について検討する。

### 3. 研究の方法

(1) 実験には、電気炉の普通鋼およびステンレス鋼溶製時に排出される結晶質の酸化スラグと還元スラグを用いた。その組成を表1に示す。溶出実験では、ステンレス鋼酸化スラグ OB と普通鋼酸化スラグ OC を主に用いた。

表1 スラグの化学組成[mass%]

| Slag  | CaO | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | CaS | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------|-----|------------------|--------------------------------|-----|-----|--------------------------------|
| Oxi A | 35  | 36               | 14                             | 6.9 | 0.2 | 2.1                            |
| Oxi B | 33  | 44               | 5                              | 7.7 | 0.3 | 3.3                            |
| Oxi C | 20  | 20               | 20                             | 6.2 | 0   | 1.7                            |
| Oxi D | 20  | 19               | 15                             | 4.1 | 0   | 0.43                           |
| Red A | 47  | 31               | 11                             | 5.8 | 2.5 | 1.3                            |

|       |     |                  |     |      |      |      |
|-------|-----|------------------|-----|------|------|------|
| Red B | 50  | 21               | 19  | 4.1  | 4.0  | 0.2  |
| Slag  | MnO | TiO <sub>2</sub> | FeO | NiO  | CuO  | ZnO  |
| Oxi A | 3.3 | 2.0              | 0.2 | 0.03 | 0.06 | 0.01 |
| Oxi B | 1.0 | 1.0              | 0.7 | 0.06 | 0.2  | 0.01 |
| Oxi C | 4.1 | 0.0              | 27  | 0.03 | 0.03 | 0.07 |
| Oxi D | 5.1 | 0.0              | 35  | 0.03 | 0.03 | 0.07 |
| Red A | 0.5 | 0.4              | 1.2 | 0.06 | 0.01 | 0.01 |
| Red B | 0.6 | 0.0              | 0.9 | 0.02 | 0.07 | 0.01 |

(2) 実験は大きく分けて3つに分けられる。  
① 大気圧下でのタンクリーチングに用いた装置を図1に示す。本実験では、繰返し連続溶出試験、アルゴンと二酸化炭素の混合ガスを用いた溶出実験を行った。

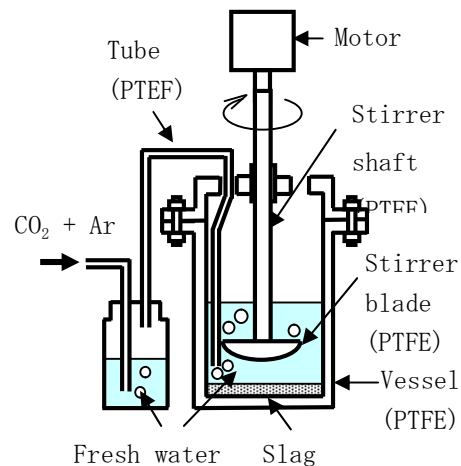


図1 大気圧下での溶出に用いた装置

② 二酸化炭素1~9気圧下での高圧下での溶出実験に用いた装置を図2に示す。二酸化炭素の圧力を増加させることによってpHを低下させ、スラグからの溶出促進を目的とした。

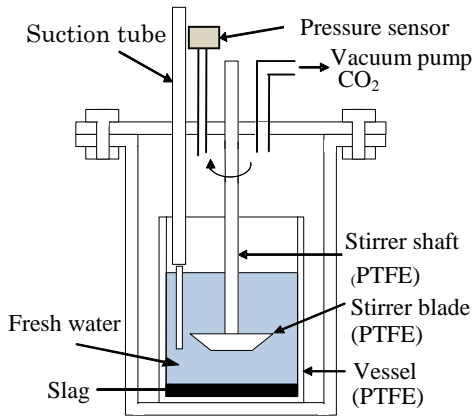


図2 二酸化炭素高圧下での溶出に使用した実験装置

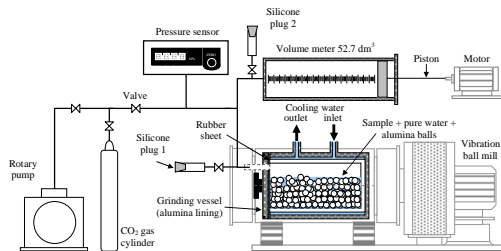


図3 二酸化炭素雰囲気中での湿式粉碎に使用した装置。

③ 二酸化炭素雰囲気中の湿式粉碎時の溶出挙動の調査に用いた装置を図3に示す。スラグの微細化，カルシウムなどの炭酸化为目的とした。

#### 4. 研究成果

(1) 二酸化炭素1気圧以下における溶出

① アルゴンと二酸化炭素の混合ガス中の二酸化炭素分圧が大きくなるにつれて，水溶液のpHは低下した。

② 図4に示すように，pH値安定状態における，カルシウムの溶出濃度の経時変化は

$$C = \alpha t^{1/2} + \beta$$

で表わされる放物線則にしたがった。ここで， $C$ は溶出濃度， $t$ は時間， $\alpha$ ， $\beta$ は定数である。マグネシウムの溶出濃度の経時変化も放物線則で表わされた。 $\alpha$ ， $\beta$ ともにpHが小さくなるとおおきくなった。また，シリコンとマンガンの溶出濃度の経時変化は直線則

で表された。

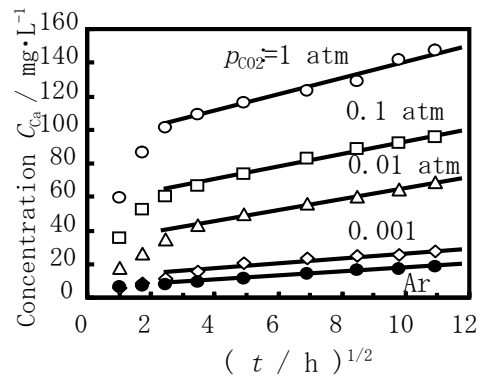


図4 カルシウムの溶出濃度の経時変化の放物線則へ適合性

③ 溶液中のpHの平均が7以下では，溶出速度の比はスラグ中の重量比よりも大きいので，スラグ中のMgOの溶出がCaOの溶出より優先している。平均pHが7以上においては，溶出速度の比はスラグ中の重量比に近い値を示しており，スラグ中のMgO，CaO含有量に近い値で溶出していると考えられる。

(2) 高圧の二酸化炭素雰囲気下での溶出

① 電気炉酸化スラグの溶出挙動におよぼす二酸化炭素分圧の影響を図5に示す。二酸化炭素分圧1気圧と9気圧でのカルシウムの溶出濃度は，溶解初期に急激に増大した後，ほぼ一定になった。二酸化炭素分圧2気圧と4気圧でのカルシウムの溶出濃度は，初期に急激に増大した後低下し，その後ほぼ一定になった。カルシウムの溶出の濃度の低下と一定になるのは，溶出にともなう水溶液のpHの変動による炭酸カルシウムの生成が原因として考えられる。カルシウムの溶出濃度は二酸化炭素分圧が増大するにつれて大きくなった。

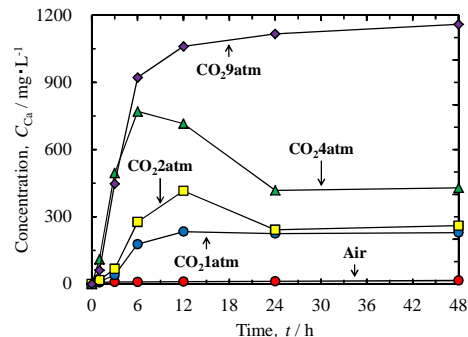


図5 二酸化炭素高圧下でのステンレス鋼酸化スラグからのカルシウムの溶出濃度の経時変化

表2 普通鋼酸化スラグ (Oxi C) の溶出濃度 (6時間)

|          | Air   | CO <sub>2</sub><br>1atm | CO <sub>2</sub><br>4atm | CO <sub>2</sub><br>9atm |
|----------|-------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Total V  | 0.01  | 0.008                   | 0.005                   | 0.013                   |
| Total Zn | 0.014 | 0.26                    | 0.16                    | 0.41                    |
| Total Al | 1.8   | 0.30                    | 0.58                    | 1.6                     |
| Total Ba | 0.094 | 1.1                     | 0.56                    | 1.4                     |
| Total Co | ND    | 0.003                   | 0.001                   | 0.003                   |
| Total Cr | ND    | ND                      | ND                      | ND                      |
| Total Fe | 0.23  | 11                      | 8.9                     | 45                      |
| Total Mg | 1.1   | 7.5                     | 6                       | 15                      |
| Total Mn | ND    | 4.4                     | 3.3                     | 13                      |
| Total K  | 4.8   | 1.4                     | 11                      | 1.9                     |
| Total Si | 1.9   | 8.5                     | 8.4                     | 34                      |
| Total Na | 3.6   | 1.5                     | 1.2                     | 2.8                     |
| Total Sr | 0.074 | 0.69                    | 0.4                     | 0.94                    |
| Total W  | 0.056 | 0.046                   | 0.016                   | 0.035                   |

ND: 未検出

② 二酸化炭素分圧が1気圧以上では、実験終了後水溶液を大気圧の空気にさらすと白色の沈殿物がスラグ上部に生成していた。したがって、溶出物を沈殿回収できる可能性が見出された。

③ 溶出6時間後の普通鋼酸化スラグからの溶出濃度を表1に示す。全般的に見て、二酸化炭素分圧の増大に伴い各元素の溶出濃度は増大する。ただし、溶出量はそれほど大きくないので、抽出の観点からはカルシウムを抽出して、その他の金属をスラグに残せるといふ指針が得られた。

(3) 湿式粉碎時の水溶液への抽出

① ステンレス鋼酸化スラグを湿式粉碎した時の、亜鉛とクロムの水溶液への溶出結果図6に示した。亜鉛の溶出濃度は粉碎開始と同時に増大し、その後ほぼ一定であった。クロムの溶出濃度は粉碎時間とともに増大した。

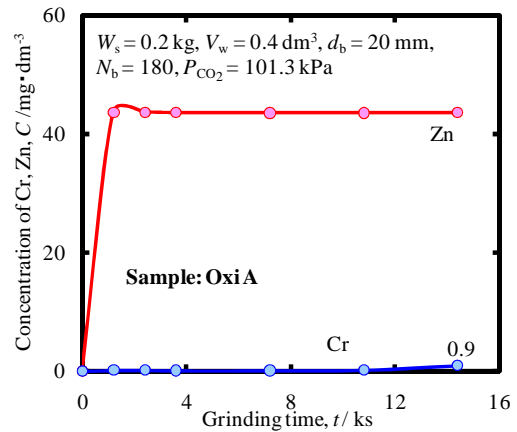


図6 湿式粉碎時のスラグ中亜鉛とクロムの溶出濃度の経時変化

② 湿式粉碎時の各スラグの亜鉛の水溶液への抽出率を表3に示す。ステンレス鋼酸化スラグ (Oxi A, B), ステンレス鋼還元スラグ (Red A) の亜鉛の抽出率は80~100%であった。普通鋼酸化および還元スラグ (Oxi C, Red B) の抽出率は10%以下であった。クロムの抽出率は $1.4 \times 10^{-4}$ %以下であり、湿式粉碎中の水溶液に、クロムはほとんど溶出せず、クロムはスラグに残せると言える。

表3 亜鉛の抽出率 [%]

|    | Oxi<br>A | Oxi<br>B | Oxi<br>C | Red<br>A | Red<br>B |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|
| Zn | 100      | 81       | 3        | 88       | 10       |

④ 粉碎後のスラグ粒子を“高炉スラグ微粉末のモルタルによる活性度指数およびフロー値比の試験方法”(JIS A 6206 (1997))で試験した結果、モルタルの圧縮強度は25~35 MPaであった。この強度は、コンクリート用のモルタルとしては小さいが、それ以外のモルタルとして十分使用できることを示している。

(4) 今後の課題

① イオンの溶出濃度が振動的な変動を示す場合があり、溶出イオン間の酸化還元反応、スラグに含まれる金属粒子との不均化反応を考慮する必要がある。

② 雰囲気的气体種(酸素, 空気, アルゴン)により、溶出濃度が異なることを見出されており、酸素によるイオンの酸化、沈殿も影響していると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① 横山誠二, 鈴木玲人 (他 6 名, 第 1 番目): “普通鋼精錬プロセスから抽出された電気炉酸化スラグの淡水への繰返し溶出試験”, 鉄と鋼, Vol. 96 (2010), p. 698-705, 査読有
- ② Muhd Nor Nik Hisyamudin, Seiji Yokoyama, Minoru Umemoto: “Storage of CO<sub>2</sub> in Low Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EAF Oxidizing Slag by Grinding with Vibration Mill”, Materials Science Forum, Vol. 634-636 (2010), p. 2927-2930, 査読有
- ③ Seiji Yokoyama, Akito Suzuki, (他 6 名, 第 1 番目): “Serial Batch Elution of Electronic Arc Furnace Oxidizing Slag Discharged from Normal Steelmaking Process into Fresh Water”, ISIJ International, Vol. 50 (2010), No. 4, p. 630-638, 査読有
- ④ Nik Hysamudin Bin Muhd Nor, Seiji Yokoyama, Minoru Umemoto: “Utilization of EAF Reducing Slag from Stainless Steelmaking Process as Sorbent for CO<sub>2</sub>.” World Academy of Science, Engineering and Technology, Vol. 56, 2009, p. 464-469, 査読有
- ⑤ 横山誠二, 鈴木玲人, 伊崎昌伸, 梅本実: “電気炉酸化スラグの淡水への溶出挙動”, 鉄と鋼, Vol. 95 (2009), No. 5, p. 434-443, 査読有
- ⑥ 横山誠二, 佐藤綾祐, Nik Hysamudin Bin Muhd Nor, 梅本 実: “振動ボールミルによる電気炉還元スラグの湿式粉碎時の二酸化炭素吸収挙動”, 鉄と鋼, Vol. 95 (2009), No. 5, p. 444-451, 査読有
- ⑦ Seiji Yokoyama, Akito Suzuki, Minoru Umemoto: “Repeating Elution of Electronic Arc Furnace Oxidizing Slag into Fresh Water”, Proceedings of Asia Steel International Conference 2009, (Asia Steel 2009), Busan, Korea, S10-15 (CD-ROM), 査読有
- ⑧ Nik Hysamudin Bin Muhd Nor, Seiji Yokoyama, Minoru Umemoto: “Absorption of CO<sub>2</sub> in Electronic Arc Oxidizing Slag Discharged from Stainless Making Process under Wet Grinding”, Proceedings of Asia Steel International Conference 2009, (Asia Steel 2009), Busan, Korea, S10-16 (CD-ROM), 査読有
- ⑨ Seiji Yokoyama, Shunsuke Sasaki, R. Sato, Nik Hysamudin Bin Muhd Nor, Akito

Suzuki and Minoru Umemoto: “Enhancement of Reaction between CO<sub>2</sub> and Electric Arc Furnace Oxidizing Slag by Grinding,” 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking (ICS2008), Gifu, p. 195-198, 査読有

- ⑩ Seiji Yokoyama, Ryosuke Sato, Shunsuke Sasaki and Minoru Umemoto: “Reaction between CO<sub>2</sub> and Electric Arc Furnace Reducing Slag under Wet Grinding,” 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking (ICS2008), Gifu, p. 199-202, 査読有
- ⑪ Seiji Yokoyama, Akito Suzuki, Masahiro Kawakami, Masanobu Izaki and Minoru Umemoto: “Elution Behavior of Electric Arc Furnace Oxidizing Slag into Fresh Water,” 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking (ICS2008), Gifu, p. 191-194, 査読有

[学会発表] (計 28 件)

- ① 下村徹也: “電気炉ステンレス鋼酸化スラグの溶出に及ぼすガス種の影響”, 第 161 回日本鉄鋼協会講演大会, 2011 年 3 月 26 日, 東京都市大学 (東京)
- ② 横山誠二: “二酸化炭素中で湿式粉碎された電気炉スラグで調製されたモルタルの圧縮強度”, 2011 年 3 月 26 日, 東京都市大学 (東京)
- ③ 高橋利幸: “電気炉酸化スラグ溶出成分の植物プランクトンを用いた影響評価”, 2011 年 3 月 26 日, 東京都市大学 (東京)
- ④ 下村徹也: “電気炉ステンレス鋼酸化スラグの溶出挙動に及ぼすガス種の影響”, 2010 年 11 月 25 日, 第 20 回学生による材料フォーラム, 名古屋大学 (愛知)
- ⑤ 横山誠二: “Safety Assessment of Oxidizing Slag Discharged from EAF Used in Normal Steelmaking by Conventional Leaching Test and Biological Evaluation”, 17th Asian Symposium on Ecotechnology, 2010 年 11 月 12 日, Unazuki (富山)
- ⑥ Muhd Nor Nik Hisyamudin: “Dissolution of chromium and zinc from EAF slags in water with wet grinding method”, 第 160 回日本鉄鋼協会秋季講演大会. 2010 年 9 月 25 日, 北海道大学 (北海道)
- ⑦ 下村徹也: “炭酸溶液への電気炉ステンレス鋼酸化スラグの溶出挙動”, 第 160 回日本鉄鋼協会秋季講演大会. 2010 年 9 月 25 日, 北海道大学 (北海道)
- ⑧ 兼松秀行: “鉄鋼スラグの海洋浸漬によるバイオフィルム形成”, 第 160 回日本鉄鋼

- 協会秋季講演大会. 2010年9月25日, 北海道大学(北海道)
- ⑨ Muhd Nor Nik Hisyamudin: "Storage of CO<sub>2</sub> in Low Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EAF Oxidizing Slag by Grinding with Vibration Mill", The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM7), 2010年8月3日, Cairns (オーストラリア)
- ⑩ Seiji Yokoyama: "Chemical Property of Ground Calcium Carbonate as Carbon Dioxide Absorbent", The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM7), 2010年8月3日, Cairns (オーストラリア)
- ⑪ 小川亜希子: "電気炉特殊鋼スラグ溶出物と普通鋼スラグ溶出物の生体毒性比較", 第159回日本鉄鋼協会講演大会, 2010年3月30日, 筑波大学(茨城)
- ⑫ Muhd Nor Nik Hisyamudin: "ステンレスボールの使用による電気炉スラグへのCO<sub>2</sub>吸収の促進" 第159回日本鉄鋼協会講演大会, 2010年3月30日, 筑波大学(茨城)
- ⑬ 高橋利幸: "生物検定法を用いた水域使用時における電気炉酸化スラグの安全性評価", 第159回日本鉄鋼協会講演大会, 2010年3月30日, 筑波大学(茨城)
- ⑭ 横山誠二: "シリアルバッチ溶出試験時の電気炉ステンレス鋼酸化スラグの淡水への溶出挙動", 第159回日本鉄鋼協会講演大会, 2010年3月30日, 筑波大学(茨城)
- ⑮ 下村徹也: "特殊鋼酸化スラグの淡水への繰返し溶出試験", 第19回学生による材料フォーラム, 2009年12月4日, 豊橋サイエンスコア(愛知)
- ⑯ Muhd Nor Nik Hisyamudin: "低アルミナ含有量の電気炉特殊鋼酸化スラグへのCO<sub>2</sub>の吸収挙動", 2009年12月4日, 豊橋サイエンスコア(愛知)
- ⑰ 横山誠二: "炭酸溶液への電気炉酸化スラグの溶出挙動", 第158回日本鉄鋼協会講演大会, 2009年9月16日, 京都大学(京都)
- ⑱ Muhd Nor Nik Hisyamudin: "Absorption of CO<sub>2</sub> in EAF reducing slag from stainless steelmaking process under wet grinding", 第158回日本鉄鋼協会講演大会, 2009年9月16日, 京都大学(京都)
- ⑲ Seiji Yokoyama: "Repeating Elution of Electronic Arc Furnace Slag into Fresh Water", Asia Steel International Conference 2009, 2009年5月26日, Paradise Hotel (釜山, 韓国)
- ⑳ Muhd Nor Nik Hisyamudin: "Absorption of

- CO<sub>2</sub> in Electronic Arc Oxidizing Slag Discharged from Stainless Making Process under Wet Grinding", Asia Steel International Conference 2009, 2009年5月26日, Paradise Hotel (釜山, 韓国)
- ㉑ 横山誠二: "繰返し溶出試験時の電気炉酸化スラグの溶出挙動", 第157回日本鉄鋼協会講演大会, 2009年3月29日, 東京工業大学(東京)
- ㉒ Muhd Nor Nik Hisyamudin: "Absorption of CO<sub>2</sub> in Electronic Arc Reducing Slag Discharged from Stainless Steel Making Process under wet Grinding", 第157回日本鉄鋼協会講演大会, 2009年3月30日, 東京工業大学(東京)
- ㉓ Muhd Nor Nik Hisyamudin: "Absorption of CO<sub>2</sub> in Electronic Arc Oxidizing Slag Discharged from Stainless Steel Making Process under wet Grinding", 第157回日本鉄鋼協会講演大会, 2009年3月29日, 東京工業大学(東京)
- ㉔ 鈴木玲人: "CO<sub>2</sub>吹込み下での電気炉酸化スラグの溶出挙動", 第18回学生による材料フォーラム, 2008年12月2日, 名古屋工業大学(愛知)
- ㉕ Muhd Nor Nik Hisyamudin: "特殊鋼精錬時に排出された電気炉酸化スラグへの湿式粉碎時のCO<sub>2</sub>の吸収", 第18回学生による材料フォーラム, 2008年12月2日, 名古屋工業大学(愛知)
- ㉖ 鈴木玲人: "電気炉酸化スラグからpH調整した淡水への溶出挙動", 第156回日本鉄鋼協会講演大会, 2008年9月23日, 熊本大学(熊本)
- ㉗ 鈴木玲人: "CO<sub>2</sub>吹き込み下での電気炉酸化スラグの溶出挙動", 第156回日本鉄鋼協会講演大会, 2008年9月24日, 熊本大学(熊本)
- ㉘ Muhd Nor Nik Hisyamudin: "CO<sub>2</sub> Sorption into AOD Slag under Wet Grinding", 第156回日本鉄鋼協会講演大会, 2008年9月24日, 熊本大学(熊本)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

横山 誠二 (YOKOYAMA SEIJI)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号: 60191524

### (2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

なし ( )

研究者番号: