

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21246114

研究課題名（和文） スラグメイキングテクノロジーの開発

研究課題名（英文） Development of Slag-making Technology

研究代表者

長坂 徹也（NAGASAKA TETSUYA）

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30180467

研究成果の概要（和文）：本研究では、溶銑脱リンスラグからのマンガンとリン、電炉酸化スラグからのクロムの回収法について実験的に検討した。脱リンスラグは、一般的にリン濃縮相とマンガン濃縮相が酸化鉄系マトリックス相中に分散している不均一な結晶構造を持つことが示された。本研究では、この3種類の相の磁気的特性が大きく異なることを利用し、高磁場勾配を利用した磁気分離法によってそれぞれを分離・回収することを試みた。表面磁場強度 0.03～0.3T の範囲で、空気吹き込みによる攪拌条件下で段階的に湿式磁気分離実験を行った結果、32 μm 以下に粉碎した現場脱リンスラグを用い、 P_2O_5 濃度が 31wt% に達するリン濃化物を回収することができた。他方、マンガン濃縮相の約 14% が 0.03T における最初の磁気分離操作で回収され、この時のリン濃縮相の混入率は約 20% 以下であった。また、電炉スラグから、クロム濃度が約 50% の鉄クロマイトとして分離回収することが出来た。これらの結果から、スラグをリン、マンガン、クロムの2次資源化できることを示した。

研究成果の概要（英文）：Magnetic separation was applied to the recovery of manganese and phosphorus from dephosphorization slag and chromium from EAF slag. Dephosphorization slag consists of phosphorus enriched phase and manganese enriched phase together with matrix phase. The magnetic property of each phase has found to be significantly different. In the present experiment, about 31% of phosphorus enriched slag could be recovered at untrapped 3 of 0.30T and about 14% of manganese enriched slag could be recovered with less than 20% of phosphorus enriched phase contamination at trapped of 0.03T, particle size of less than 32 μm with physical agitation. Chromium was also recovered from EAF slag as iron-chromite with about 50% of Cr. It was thus demonstrated from the present experimental results that phosphorus, manganese and chromium can be recovered from steelmaking slag which can be recognized as their secondary resource.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	19,700,000	5,910,000	25,610,000
2010 年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2011 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	33,200,000	9,960,000	43,160,000

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：製鋼スラグ、リン資源、マンガン資源、磁気分離、脱リンスラグ

1. 研究開始当初の背景

資源の乏しい我が国にとって、最近の資源価格の高騰、需給逼迫トレンドは憂慮すべき状況にあり、その安定確保は以前に増して急務の課題となっている。数ある鉱物資源は需要量に大きな差はあるものの、いずれも先進工業国である我が国にとって欠くことのできないものばかりである。中でもマンガンおよびリンは、我が国および隣国の韓国にはその天然資源が存在しない反面、両国の工業生産にとって需要量が大きく、重要な位置を占めている鉱物資源である^{1~3)}。マンガンは、その大部分が合金元素、脱硫材、脱酸材として鉄鋼産業で使用されており、鉄鋼生産にとって欠くことのできない必須元素のひとつである。一方、リンは主に肥料原料として利用されており、世界的な食糧生産量の増加やバイオエタノールフィーバーに伴って、需給逼迫が懸念されている戦略物質である。その反面、リンは鉄鋼材料にとって最も有害な不純物成分のひとつであり、製鋼工程で徹底的な脱リンがなされている。マンガンおよびリンは、鉄鋼製造原料である鉄鉱石、コークス、石灰石中に希薄に存在し⁴⁾、両元素の化学的に卑な特性から、酸化精錬工程においてスラグ中に優先的に移行する。脱リンにとっては酸化しやすいリンの性質は好都合であるが、鋼中に残したいマンガンにとっては防ぐべき酸化ロスが生じることになる。このように、現状の鉄鋼製錬プロセスにおいては、マンガンおよびリンは製鋼スラグ、特に溶銑脱リンスラグ中に高度に濃縮する。我が国及び韓国の粗鋼生産量は両国の工業生産活動の中でも群を抜いて大きく、結果的に鉄鉱石等からスラグ中に移行するマンガン及びリンのトータル量も著しく大きなものとなる。

高純度マンガン鉱石、リン鉱石が枯渇傾向にあること、世界的に良質資源が偏在しており、各国間の確保競争が激化傾向にあること、これら資源の採掘が環境に対して大きな負の影響をもたらすこと、等の理由から、製鋼スラグ中に移行するマンガン及びリンを2次資源として回収する技術を開発することは、非常に意義あることであると考えられた。

2. 研究の目的

製鋼スラグの年間発生量は約1千万トンに上り、その発生量の削減や新たなスラグ利用方法の開発が急務とされている。申請者らは、製鋼スラグは操業条件によって、大略リンリッチ相、マンガンリッチ相およびFeO系マトリックス相の3相より構成されることを見出した。鉄鋼材の原料である鉄鉱石中に希薄に存在するリンとマンガンの大部分は酸化精錬によって製鋼スラグ中に濃縮し、その量は元素量換算でリン鉱石およびフェロ

マンガンの輸入量とほぼ同等であることが申請者らによって明らかにされている。そこで本研究では、スラグ中の各結晶相の磁気的性質の違いを利用してこれらを分離し、リンおよびマンガンの代替資源とすると同時に、残渣を製鋼上工程にリサイクルしてスラグ発生量の削減をも達成することを目指す。スラグにリン、マンガンが高度に偏析する条件を見出し、「出来てしまったスラグ」の処理に苦慮するのではなく、2次資源化を志向して積極的に「スラグを作る」技術開発のための基礎情報を与える。本研究の最大のミッションはこのようなパラダイムシフトに資する「スラグメイキングテクノロジー」の概念を提示することである。

3. 研究の方法

(1). P、Mn、Crのマテリアルフロー分析

本研究では、リン、マンガン、クロム等、スラグ中にロスする有価元素に関して、スラグをこれらの2次資源として捉えた場合に、その資源ポテンシャルを定量化するために、日本および比較対象として韓国におけるこれら3元素のマテリアルフロー分析を行った。各種統計データを用い、一国の経済活動を数十のセクターに分割し、各セクターにおけるリン、マンガン、クロムのインプット、アウトプットを計算すると共に、全体における質量保存則を満足するように物質収支計算を行ってマテリアルフローマップを作成した。

(2). 現場スラグの組織分析

脱リンスラグの基本系は、 $FeO-CaO-SiO_2-P_2O_5(-MgO-MnO)$ 系である。現場脱リンスラグの凝固後のマイクロ構造は、申請者をはじめ、幾つかの研究例が報告されている。申請者らによる研究¹⁶⁾では、凝固後の脱リンスラグは、(1)酸化鉄を含まず、リンを高度に濃縮したリン酸カルシウムと珪酸カルシウムの固溶体よりなる相(以後リン濃縮相と略記)、(2)リンを含まず、酸化鉄やCaOを基本成分とするその他の相よりなることが示されている。本研究では、脱リンスラグからのマンガンとリンの回収法を開発するために、現場脱リンスラグのマイクロ構造を、EPMA、SEM-EDXを用いてより詳細に分析した。

(3). 磁気分離実験

現場脱リンスラグからのリンとマンガン回収の基本原理を確立するために、磁気分離実験を行った。実験には、湿式高磁場勾配分離装置(エリーズ社モデルL-4)を使用した。JFEスチール社より提供されたTable 1に示す3種類の現場脱リンスラグを実験に供した。スラグは10ミリ径のジルコニア球によるボールミルで粉碎し、 $32\mu m$ 以下および $52\mu m$ 以下の2種類の粉碎スラグを用意した。

Table 1 磁気分離実験用スラグ組成

Slag		Composition (%)				
		FeO	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
A	average	22.51	42.36	11.05	2.24	3.49
	phosphorus enriched phase	2.79	61.96	27.41	6.82	0.28
	manganese enriched phase	63.75	2.33	0.04	0.01	9.00
B	average	22.85	32.30	21.80	6.85	9.90
	phosphorus enriched phase	0.99	56.32	12.31	32.65	1.69
	manganese enriched phase	76.68	0.26	0.07	0.01	16.98
C	average	40.40	24.20	12.70	7.85	6.05
	phosphorus enriched phase	1.53	55.95	10.78	35.08	1.11
	manganese enriched phase	64.54	4.74	4.04	0.69	15.48

10g のスラグ試料を、凝集を防止するために約 200ml のイオン交換水中に懸濁・分散させ、一定の表面磁場に制御した分離セル内に投入した。セル内には 11 枚のステンレスメッシュが挿入されており、メッシュ自身が磁化されて磁気分離媒体として作用する。磁場中で磁化された粒子は、フィルターおよびセル内壁に磁着され、セル内に留まる。これに対して磁化されない粒子はセル内で磁着されることなく、セル下部のコックを開いて試料液を排出すると同時にセル内から出て捕集される。磁着した試料、磁着せずに下部より捕集された非磁着試料は、それぞれ ICP にて組成分析を行った。Fig. 1 に実験手順を示すが、実験はまず表面磁場 0.03T よりはじめ、捕集された非磁着試料はより強い磁場に制御された次の分離ステップに供した。この操作を最高表面磁場強度 0.3T まで繰り返した。一部の実験では、セル内にエアポンプで空気を吹き込み、攪拌を施して分散を促進する効果について検討した。また、スラグを構成する結晶相について、個々の磁気特性を VSM を用いて測定した。

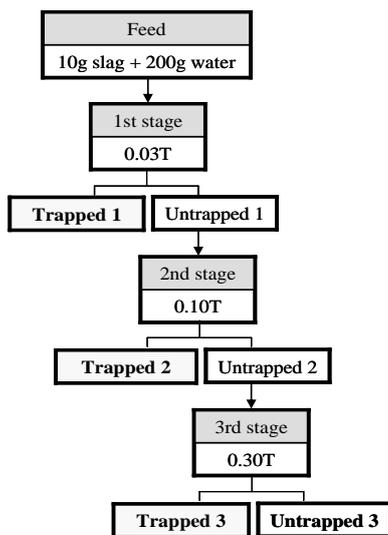


Fig. 1 磁気分離実験手順

4. 研究成果

(1). P、Mn、Cr のマテリアルフロー分析結果

肥料としてのリンの利用は農業生産活動を維持するために必須であり、他方、大きな採掘負荷、河川の富栄養化をもたらすことから、経済および環境の両面から需給方法の再考が求められている。その一方で、リンは鉄鋼材料にとっては典型的な不純物元素であり、特に我が国では溶銑予備処理段階で高度な脱リンがなされている。日本及び韓国の粗鋼生産量は、2008 年ベースでそれぞれ約 1 億 1800 万トン、約 5800 万トンであり、スラグ中に除去されるリンのトータル量も著しく大きいものと予想された。本研究では、両国におけるリンの物質フローを分析し、スラグ中に分配除去されるリンの量は、それぞれリン換算で 96400 トン（日本）、35700 トン（韓国）に上り、両国におけるリン鉱石輸入量にほぼ匹敵する量であることを明らかにした。

本研究で明らかにした日韓における鉄鋼業を介したマンガンフローを Fig. 2 に示す。鉄鋼業以外のマンガンフローは全体の 10% にも満たない。製鉄工程では、マンガンインプットは主に鉄鉱石であり、スクラップ中のマンガンがわずかに計上される。製鉄工程からのマンガンアウトプットは、主に溶銑及び高炉スラグである。溶銑および高炉スラグへのマンガンフロー量は、韓国の場合、それぞれマンガン純分換算で約 95100 トン、約 15900 トンと推計され、日本の場合は高炉製鉄規模の大きさに比例して、約 208900 トン、約 55400 トンと推計された。

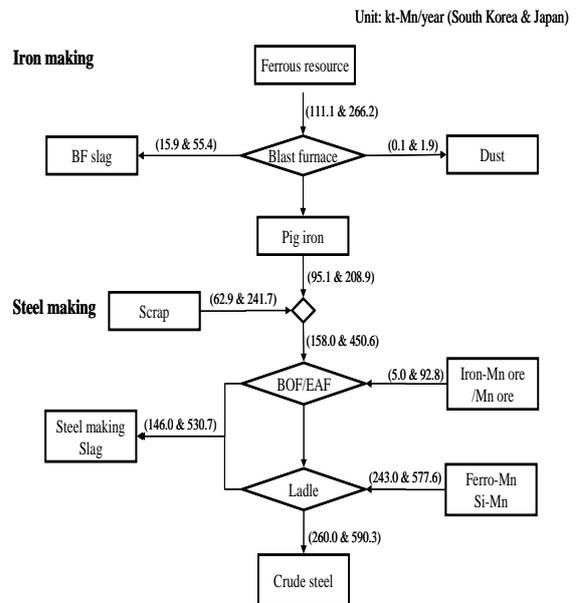


Fig. 2 日本、韓国における鉄鋼業を介したマンガンフロー

製鋼工程は、高炉法においては溶銑予備処理、転炉製鋼、2次製錬、電炉法においては酸化、還元精錬等に更に細分化されるが、Fig.2 では便宜上一括して表示した。製鋼スラグも、脱珪、脱リン、脱硫、脱炭スラグ、更には連铸フラックスのように細かく分類することができ、実際のフロー分析ではこれらを細分化して計算しているが、Fig.2 ではこれらも一括して製鋼スラグとして標記した。一方、マンガンやリンは溶銑脱リン工程で高度にスラグ中に分配除去されるため、本研究の主要ターゲットも脱リンスラグである。製鋼工程へのマンガンインプットは、原料としての溶銑、スクラップ、添加材としてのマンガン合金である。アウトプットとしては、韓国の場合、粗鋼中へ約 26 万トン、スラグ中へ 146000 トンと推計された。一方、日本においては、粗鋼へ約 590300 トン、スラグ中へ約 530700 トンと見積もられた。注目すべきはスラグ中への酸化ロス量であり、Fig.2 より明らかなように、製鋼工程における資源としてのインプット量とスラグへのロス量はほぼ等しい。すなわち、マンガンをせよリンにせよ、スラグ中に酸化ロスする量は、無視するにはあまりに大きな量であることが定量的に示された。従って、製鋼スラグからのこれら元素の回収がなされれば、両国のマンガン、リン需給に対して少なくない効果がもたらされよう。また、特にリンを分離回収できれば、残渣を精錬フラックスとして再利用できると考えられ、製鋼スラグ発生量の削減にもつながるものと期待される。

(2). 現場スラグの組織分析結果

Fig.3 は分析を行った現場脱リンスラグの微細組織に関する EPMA マッピング画像の例である。その結果、前述の (2) の相は、更に FeO-CaO-MnO を基本成分とするマンガノウスタイト相 (マンガン濃縮相) とマンガンをわずかに含む FeO-CaO-SiO₂ 相 (マトリックス相) に分類できることがわかった。

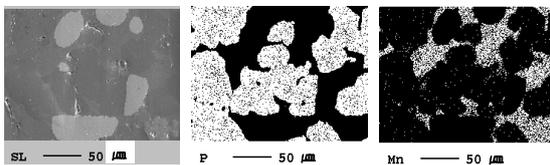


Fig.3 スラグマイクロ構造の一例 (スラグC)

脱リンスラグをはじめとする製鋼スラグは、製造鋼種や操業条件、冷却方法によって、組成および凝固後のマイクロ構造は大きく異なるのが一般的である。しかしながら、構成結晶相はいずれの場合も前述の3種類に大別できることがわかった (Table 1)。

(3). 磁気分離実験結果

典型的な例として、スラグCを用いた実験結果をFig.4に示す。スラグCの平均組成は、MnOが6.1%、P₂O₅が7.9%であり、マンガン濃縮相のMnO濃度及びリン濃縮相のP₂O₅濃度は、Table 1に示すようにそれぞれ15.5、35.1%である。リン濃縮相のリン濃度はスラグBより高く、スラグBより粗大な結晶相より構成されていた。粉碎後粒子径は実験4では53μm以下、実験5では32μm以下のものを使用した。Fig.4より、他の実験と同様に、粒子径が小さい場合の方が回収物のリン濃度、マンガン濃度は向上した。そこで以下の実験では32μm以下の粉碎スラグを使用した。

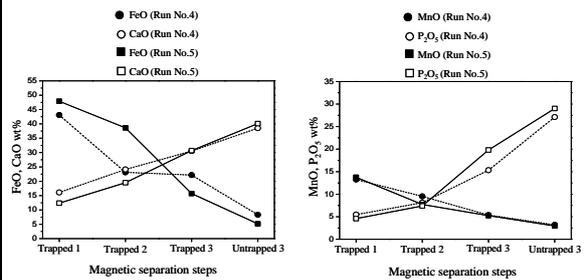


Fig.4 スラグCの磁気分離実験結果 1

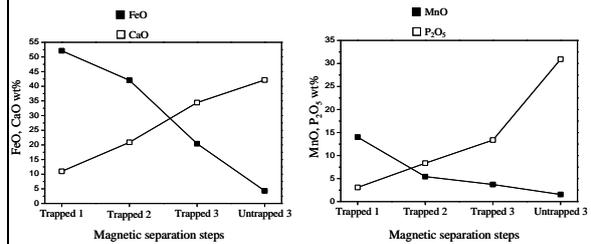


Fig.5 スラグCの磁気分離実験結果 2

Fig.5は、実験5の条件で、更に分離セル内に空気を0.03L/minの流量で吹き込み、攪拌による懸濁粒子の分散を促進させた結果 (実験6)である。同じスラグであっても、粉碎粒子径を細かくし、空気吹き込み等によって粒子の分散を促進することにより、マンガンの回収効率は大きく向上していた。Fig.5より、「untrapped 3」として回収された非磁着物は、31%P₂O₅のリン濃度を持ち、「trapped 1」として回収された磁着物は、約14%MnOのマンガン濃度となっていた。初期の平均濃度と比較すると、マンガンは約2.3倍、リンは約3.9倍に濃縮できていることになる。両者のマンガンまたはリン濃度は、マンガン濃縮相またはリン濃縮相の組成に近く、各結晶相がほぼ単独で回収されたことを意味している。各磁気分離ステップでの構成結晶相の割合をFig.5に示すが、「untrapped 3」として回収された非磁着物はリン鉱石のリン濃度に匹敵し、マトリックス相の混入を更に低下できれば、十分リン鉱石代替物として利用できる可能性が高い。

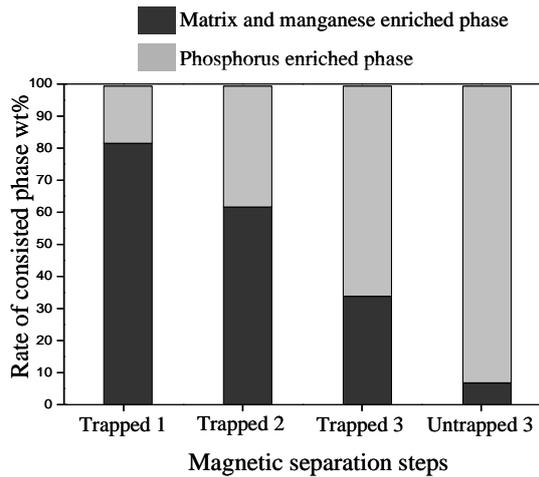


Fig. 6 磁気分離後の各結晶相の存在割合

本実験では、磁気分離操作によってリン濃縮相、マンガン濃縮相、マトリックス相をそれぞれ個別に分離回収することを目指したが、使用したスラグ中におけるマンガン濃縮相の偏析が十分ではなかったため、マンガン濃縮相とマトリックス相の分離回収は十分な結果が得られなかった。しかしながら、Fig. 6 に示すように、マンガン、リン濃度に応じた3者の分離はおおむね達成されており、特に「untrapped 3」として回収された非磁着物のリン濃度は十分高く、初期スラグのマイクロ構造さえ制御できていれば、より高効率の分離が十分行えるものと思われる。申請者らは、スラグをマンガン及びリンの2次資源として性状を積極的にコントロールする技術開発が必要であると考えている。

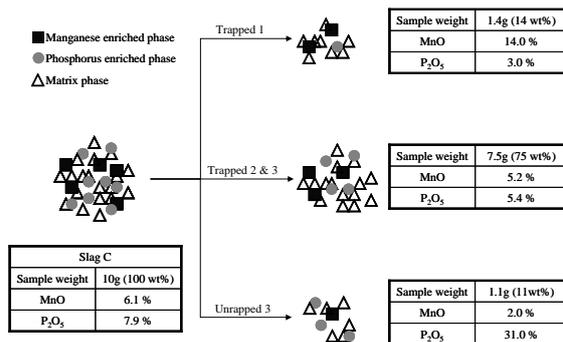


Fig. 7 磁気分離による回収物の量と組成

スラグは本来、高品質な鋼を精錬するために不可避免的に副成するものであり、後の利用を考慮してスラグの性状を制御しようというアクションは基本的にとられておらず、スラグをマンガン及びリンの2次資源として性状を積極的に制御する技術開発が伴えば、回収率は格段に改善されると思われる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 14 件)

- ① T. Hiraki, K. Kobayashi, S. Urushibata, K. Matsubae and T. Nagasaka: Removal of Sulfur from CaF₂ Containing Desulfurization Slag Exhausted from Secondary Steelmaking Process by Oxidation, Metallurgical and Materials Transactions B, 43B, 2012, in press 【査読有】
- ② K. Nakajima, K. Nansai, K. Matsubae, Y. Kondo, S. Kagawa, R. Inaba, S. Nakamura and T. Nagasaka: Identifying the Substance Flow of Metals Embedded in Japanese International Trade by use of WIO-MFA model, ISIJ International, 51, 1934–1939, 2011 【査読有】
- ③ S. Shimasaki and S. Taniguchi: Formation of uniformly sized metal droplets from a capillary jet by electromagnetic force, Appl. Math. Modelling, 35, 1571-1580, 2011 【査読有】
- ④ K. Matsubae, J. Kajiyama, T. Hiraki, and T. Nagasaka: Virtual Phosphorus Ore Requirement of Japanese Economy, Chemosphere, 84, 767–772, 2011 【査読有】
- ⑤ K. Nakajima, O. Takeda, T. Miki, K. Matsubae and T. Nagasaka: Thermodynamic Analysis for the Controllability of Elements in Recycling Process of Metals, Environmental Science & Technology, 45, 4929-4936, 2011 【査読有】
- ⑥ S. Nakamura, Y. Kondo, K. Matsubae, K. Nakajima and T. Nagasaka: UPIOM: A New Tool of MFA with Application to the Flow of Iron and Steel Associated with Car Production, Environmental Science & Technology, 45, 1114–1120, 2011 【査読有】
- ⑦ K. Matsubae, K. Nakajima, S. Nakamura and T. Nagasaka: Impacts on CO₂ of the Recovery of Secondary Ferrous Materials from Alternative ELV Treatment Methods: A Waste Input Output Analysis, ISIJ International, 51, 151-157, 2011 【査読有】
- ⑧ S. Taniguchi: Limits to Resources, Economic Growth and Happiness, Proceedings of 10th International Conference in Eco-materials (ICEM2011), Shanghai, China, 87-93, 2011 【査読有】
- ⑨ H. Okada, N. Hirota, S. Matsumoto, H. Wada: Simulation of fluid flow during protein crystal growth in magnetic fields, Journal of Applied Physics, 110, 043903-1 ~043903-6, 2011 【査読有】
- ⑩ 松八重一代、長坂徹也：アジアにおける

- るリンフローと未利用リン資源の回収ポテンシャル, Phosphorus Letter, 68(6), 27-33, 2010 【査読有】
- ⑪ Y.-S. Jeong, K. Matsubae, H. Kubo and T. Nagasaka: Phosphorus and manganese from steelmaking slag, Proceedings of Association of Iron and Steel Technology, 1, 137-146, 2010 【査読有】
- ⑫ 松八重一代、長坂徹也：製鋼スラグからのリン回収の可能性、月刊資源環境対策, 46, 37-44, 2010 【査読有】
- ⑬ K. Matsubae-Yokoyama, H. Kubo, K. Nakajima and T. Nagasaka: A Material Flow Analysis of Phosphorus in Japan - The Iron and Steel Industry as a Major Source, Journal of Industrial Ecology, 13, 687-705, 2009 【査読有】
- ⑭ Y.-S. Jeong, H. Kubo, K. Matsubae-Yokoyama, J.-J. Pak and T. Nagasaka: Substance Flow Analysis of Phosphorus and Manganese Correlated with Korean Steel Industry, Resource Conservation and Recycling, 53, 479-489, 2009 【査読有】
- [学会発表] (計 12 件)
- ① 松八重一代、梶山純、長坂徹也：リン資源のマテリアルフローと製鋼スラグの二次資源ポテンシャル. 資源・素材学会春季大会、2012、3.27、東京
- ② 梶山純、松八重一代、長坂徹也：未利用リン資源の有効利用に向けたリン資源循環モデル開発、日本 LCA 学会研究発表会、2012、3.8、野田
- ③ K. Matsubae, R. Inaba, K. Nakajima, K. Nansai and T. Nagasaka: Embodied phosphorus flow analysis based on the international trade of agricultural products and food, 3rd Sustainable Phosphorus Summit, 2012, 3.1, Sydney, Australia
- ④ K. Matsubae, J. Kajiyama, T. Nagasaka: WIO-MFA on Phosphorus Recovery from Waste Materials, 9th Intern. Conf. Ecobalance, 2011, 11.9, Tokyo
- ⑤ N. Hirota, and T. Ando: Contactless control of the behavior of feeble magnetic materials using high magnetic fields, Intern. Conf. Magneto-Sci., 2011, 10.9, Shanghai, China
- ⑥ 松八重一代、梶山純、平木岳人、長坂徹也：バーチャルリン鉱石需要から見た日本の食糧消費、環境経済・政策学会 2011 年大会、2011、9.24、長崎
- ⑦ K. Matsubae, J. Kajiyama, T. Hiraki and T. Nagasaka: Virtual Phosphorus Ore Requirement of Japanese Economy, 6th Intern. Conf. ISIE, 2011, 6.8, Berkeley, USA
- ⑧ T. Nagasaka: Removal of Sulfur from Desulfurization Slag for Secondary

- Steelmaking by Oxidation, Richard J. Fruehan Symposium, 2011, 6.2, Pittsburgh, USA
- ⑨ 梶山純、松八重一代、長坂徹也：二次資源に着目した日本国内のリンのマテリアルフロー分析、第 6 回日本 LCA 学会研究発表会、2011、3.4、仙台
- ⑩ K. Matsubae, J. Kajiyama, T. Hiraki and T. Nagasaka: Virtual Phosphorus Ore Requirement of Japanese Economy, Sustainable Phosphorus Summit, 2011, 2.5, Phoenix, USA
- ⑪ E. Yamasue, K. Matsubae, K. Nakajima, T. Nagasaka: Total Materials Requirement of Phosphoric Acid Reclaimed from Steel Making Slag, ISIE-ConAccount meeting, 2010, 11.8, Tokyo
- ⑫ K. Matsubae, J. Kajiyama, Y.S. Jeong, T. Nagasaka: International Phosphorus Flow in Asia with focus on the accompanying substances, ISIE-ConAccount meeting, 2010, 11.8, Tokyo

[図書] (計 1 件)

大竹久夫、長坂徹也、松八重一代、黒田章夫、橋本光史：リン資源枯渇危機とはなにか、大阪大学出版会、1-226, 2011

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長坂 徹也 (NAGASAKA TETSUYA)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30180467

(2) 研究分担者

松八重 一代 (MATSUBAE KAZUYO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50374997

谷口 尚司 (TANIGUCHI SHOJI)

東北大学・大学院環境科学研究科・教授

研究者番号：00111253

島崎 真一 (SHIMASAKI SHINICHI)

東北大学・大学院環境科学研究科・助教

研究者番号：00447145

廣田 憲之 (HIROTA NORIYUKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主任研究員

研究者番号：10302770

(3) 連携研究者

なし