

# 様式 C-19

## 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 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360367

研究課題名（和文） 鉄鋼添加元素リサイクルシステムの基盤研究

研究課題名（英文） Development of recycling process of alloying elements for steel

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

研究成果の概要（和文）：

FeS-MnS 系硫化物（マット）と酸化物（スラグ）液相間における平衡実験を種々の酸素 - 硫黄ポテンシャルの下で行った。その結果、リンがマットに分配せず、Mn のマット分配は高硫黄分圧ほど高くなることが明らかとなった。また、分配に及ぼす酸化物組成の影響、温度、酸素 - 硫黄ポテンシャルの影響について実験的に検討した。スラグ中の C<sub>2</sub>S と C<sub>3</sub>P の水溶液に対する溶解度を測定し、燐の分離回収について検討した。以上の結果よりスラグから Mn を硫化を介して回収するプロセスの基本的な方法が確立できた。

研究成果の概要（英文）：

The equilibrium distribution of Mn and Fe between Fe-Mn-Ca-S-O system and FeO-MnO-CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> slag was determined under the controlled partial pressure of oxygen and sulfur at 1673K. It was found that phosphorus was not distributed to the matte in equilibrium with the molten slag. The effects of slag compositions, temperature, and oxygen and sulfur potential in gas phase on the distribution behavior of manganese and iron between the matte and slag were experimentally examined. It was also found dissolution behavior of (C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P)<sub>ss</sub> in water depended on the C<sub>3</sub>P ratio and mineral phase in sample. From these results, fundamental technique has been established to obtain manganese through sulfurization of the steelmaking slags.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	11,100,000	3,330,000	14,430,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

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：スラグ、マンガン、燐、硫化、リサイクル

### 1. 研究開始当初の背景

マンガンは鋼材特性に欠かせない元素であり、厚板や鋼管に留まらず、近年は薄板でもハイテン化を指向する中で使用量が急増している。特に、鉄鋼材料の高付加価値化の

中でリン濃度が低く純度の高いフェロマンガンの需要が大きい。マンガンの年間総輸入量は約 440 千トン（Mn 純換算）で、その 95% 異常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 90% を占めてお

り、資源の偏在の著しい元素の一つである。このため、マンガンは国家備蓄元素にも指定されている戦略物質であるが、一旦、鉄鋼材料に添加されるとリサイクルされる事は無く、将来の資源確保に向けた有効な戦略が全くないのが実態である。

一方、我が国では年間 10 百万トンの転炉スラグと 3.5 百万トンの電気炉スラグが排出されているが、そこには 5~10%の MnO が含まれている。しかし、このスラグを単純に還元すると、不純物であるリンも還元されるためにフェロマンガンの価値が低いものしか得られない。つまり、代表的な転炉スラグを単純に還元すると、Fe:Mn:P の比率から、マンガンは 25%程度しか含まれず、逆にリンは 7%も含まれることになる。このような背景の下、スラグに含まれるマンガンをリンと分離して、鉄基合金として分離回収する条件を明らかにする。具体的には酸化物であるスラグから鉄、マンガンを硫化物として分離し、次いで残スラグを水溶液処理しリンを鉄から分離するという新しい技術を開発する。

## 2. 研究の目的

我が国は天然金属資源を持たないため、マンガン、クロムは他の元素とともに国家備蓄元素に指定されているが、これらの元素には国内資源がある。それは製鉄プロセスで排出されるスラグであり、そこに含まれるマンガンやクロムは輸入量全体に匹敵するとも言われている。マンガン、クロムはスラグを還元処理すれば容易に鉄基合金として分離できるがリンも同時に還元される事と金属品位が低すぎるため商品価値が無い。本研究では、スラグを資源と認識し、これに含まれるマンガン、クロム、リンをそれぞれ混合させずに鉄基合金として分離回収する条件を明らかにする。具体的には、鉄やマンガンは硫化物を形成するがリンは形成しない点に着目し、熔融硫化物相を生成させる事でリンをマンガンを完全に分離し、かつ Mn/Fe の品位を高めるものである。さらに、残渣であるクロムやリンを含む酸化物スラグにおいて、リンは  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  と  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  の固溶体相に含まれ、この相が低 pH では水溶液に選択的に溶解するという点に着目し、リンを鉄、クロムから分離しようとするものである。

## 3. 研究の方法

### (1) FeS-MnS 系マットとスラグ間の平衡実験

$\text{FeO-MnO-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$  系スラグおよび  $\text{FeO-MnO-SiO}_2\text{-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  系スラグと FeS-MnS 系マット間の平衡実験を酸素および硫黄の分圧を様々に変化させた気相条件において行い、分圧条件が及ぼす分配挙動への影響を調査した。スラグ 5g、マット 5g を MgO

坩堝内、CO/CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> 雰囲気、1400°C で 24 時間保持後、He ガスを吹き付け急冷した。ICP、EPMA、酸素及び硫黄分析装置によってスラグおよびマット中の Fe、Mn、Mg、P、S、O の濃度を測定した。

### (2) スラグ中 FeO, MnO の活量測定

スラグと平衡する酸硫化物融体中の FeS と MnS の活量係数を算出するにはスラグ中の FeO と MnO の活量係数が必要である。そこで、本研究ではマットとスラグの分配実験に用いたスラグ組成に近いスラグを用いて FeO と MnO の活量係数を決定した。熔融銀と  $(\text{CaO})\cdot\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO-MnO-P}_2\text{O}_5$  系スラグ間の平衡実験を行った。銀 10g、スラグ 5g を鉄坩堝内、CO / CO<sub>2</sub> 混合ガス雰囲気中、1673K で 24 時間保持後、水冷した。得られた銀およびスラグ中の各組成は ICP で評価した。

### (3) $(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)\text{-}(3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)$ 系酸化物の水溶液中への溶出挙動

$\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}_3\text{P}$  固溶体は、焼成した  $\text{C}_2\text{S}$  と試薬の  $\text{C}_3\text{P}$  を所定の重量比となるよう混合圧粉後 1600°C で 48 時間焼結、炉冷したものを使用した。本実験では、 $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}_3\text{P}$  固溶体 (R 相) が得られたのは  $\text{C}_3\text{P}$  が 30~40mass% の割合であった。各混合比の場合に得られた鉱物相を Table 1 に示す。試験は粉碎後 53 μm 以下に整粒した試料 1g を、pH を調整した脱イオン水 0.4L に投入し、温度 25°C、Ar ガスバブリング下で、 $\text{HNO}_3$  水溶液で pH が 7 で一定になるよう自動調整した。溶出した諸元素の挙動を ICP により分析し調査した。実験に用いた試料は実験前後で XRD により結晶相を同定した。

## 4. 研究成果

### (1) FeS-MnS 系マットとスラグ間の Mn, Fe の分配

FeS-MnS 系マットと  $\text{FeO-SiO}_2$  系スラグ間の予備実験において、保持時間を変化させて実験したところ 12 時間程度でも平衡に達することが確認された。平衡に十分な保持時間として、24 時間と決定した。ICP の結果にて、各分圧条件における、マット中の各元素の質量濃度、スラグ中の各元素の質量濃度を比べた。まず、マット中の Mg と P 濃度はほとんど 0.1 以下であったため、P や Mg がマットほとんど分配しないことが明らかになった。つまり、熔融硫化物相 (マット) を生成させる事でリンをマンガンを完全に分離するという目的が証明された。一方、 $\log P_{\text{O}_2}$  または  $\log P_{\text{S}_2}$  とマットとスラグ間の Mn, Fe の分配比を調べたところ、 $\log P_{\text{O}_2} \geq -10$  の条件では、 $P_{\text{S}_2}$  が高いほどマットへの Fe 分配率が増加した。また、 $\log P_{\text{S}_2} \leq -2$  の条件では、低酸素分圧の側 ( $\log P_{\text{O}_2} = -13 \sim -11$ ) で Fe 分配率が高くなった。

Feの分配挙動と比べると、酸素分圧の影響が少なく、硫黄分圧が高くなるほどマットへのMn分配率が増加した。EPMAの結果から、 $\log P_{O_2} \geq -10$ の条件でマット中に酸硫化物相が観察されるが、 $\log P_{O_2} \leq -12$ のマットでは酸硫化物相ではなく、メタル相(Fe)が観察された。また、 $\log P_{O_2} \approx -11$ では、酸硫化物相及びFe相が同時に観察された。これらのことから、メタルFe相の生成がMn、Feの分配に影響を与えることが分かった。

CaOの添加量が異なる4種類のスラグ組成(CaO/SiO<sub>2</sub>=0, 0.5, 1.0, 1.5)を用いてスラグ塩基度の影響を調べた。得られたスラグとマット中の各組成はICP, EPMAで、酸素及び硫黄分析は赤外吸収法で評価した。スラグ塩基度(CaO+MgO/SiO<sub>2</sub>)が高いほど分配率が大きくなる傾向が確認された。また、この分配率は溶融スラグからマットへのマンガン回収率を意味し、実際の製鋼スラグではスラグ塩基度がより高いため、マンガンの回収率が高くなると予測される。一方、マット中のMn/Feの濃度比については、スラグ塩基度の増加とともにMn/Feの濃度比が高くなる傾向にあるが顕著ではないことが分かった。さらに温度の影響についても調査し、温度が高い方がMnがマットに濃化しやすい傾向があることが分かった。また、銀浴を用いた平衡実験からスラグ中のMnOおよびFeOの活量測定を行い、スラグとマット間のMn、Feの分配の反応について、熱力学的な検討を行った。

### (2) スラグ中FeO, MnOの活量測定

溶融銀とスラグ間の平衡からSiO<sub>2</sub>-MgO-FeO-MnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系スラグ中のFeOとMnOの活量係数を算出した。FeOとMnOの活量係数はFeOの濃度の増加に伴い増加した。また活量係数の比は一定である。Fig.2には塩基度とFeO, MnOの活量係数の関係を示した。FeOとMnOの活量係数は塩基度の増加に伴い増加した。また活量係数の比は一定である。CaOを含むスラグ系においても同様の傾向が見られた。

### (3) スラグの溶出挙動

C<sub>2</sub>S:C<sub>3</sub>P=7:3の固溶体の溶出の場合にはCa, Siは試験開始後60分まで増加し、ほぼ一定値となる、Pについては開始30分までは増加し、それ以降は徐々に減少した。以下に実験を行った全ての試料について、Ca, Si, Pの溶出挙動をまとめる。

① Ca: 基本的にはpHによらず時間の経過によりほぼ一定の値となり飽和していく。しかし、C<sub>2</sub>S:C<sub>3</sub>P=4:6~1:9では、増加した溶出率が徐々に減少していくことが観察された。

② Si: C<sub>2</sub>Sのみで、溶出率のピークが観察

された。その他では、時間の経過とともにほぼ一定の値となり飽和する傾向があった。C<sub>2</sub>S:C<sub>3</sub>P=10:0~8:2の試料では、アモルファスシリカが存在することがXRDより確認された。

③ P: pHを7に制御した実験ではC<sub>3</sub>P以外で、時間とともに増加し、その後は徐々に減少した。C<sub>2</sub>S:C<sub>3</sub>P=7:3~5:5, 2:8, 1:9の試料では溶出後の結晶相にヒドロキシアパタイト[HAP:Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH]が存在したことから、P溶出率の減少はHAP生成によるものと考えられる。

以上の結果から、マンガンを製鋼スラグから分離回収するプロセスの基本原則が実験的に検証されたと考えられる。今後はマンガンをフェロマンガンとして回収する次のプロセスの検証が必要である。スラグからのリンの回収についても、水に対する溶解挙動が明らかになった。この基本的な結果に基づいたリンの効率的な回収プロセスの構築が望まれる。

## 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4件)

1. S. Kim, H. Shibata, N. Maruoka, S. Kitamura, K. Yamaguchi, Influence of Partial Pressure of Sulfur and Oxygen on Distribution of Fe and Mn between Liquid Fe-Mn Oxysulfide and Molten Slag, 査読有, Metallurgical and Materials Transactions (B), 2012 印刷中
2. S. Kim, S. Kitamura, T. Hotta, H. Shibata, K. Yamaguchi, Recovery of Manganese from Steelmaking Slag, 査読無, Proceedings of Fray International Symposium, CD-ROM, 2011
3. S. Kim, H. Shibata, N. Maruoka, S. Kitamura, K. Yamaguchi, Novel Recycling Process of Mn by Sulfurization of Molten Slag from a By-Product of Steelmaking Process, 査読有, High Temperature Materials and Processes, 30(4), 2011, 425-434
4. S. Kim, T. Hotta, H. Shibata, S. Kitamura, K. Yamaguchi, Fundamental research to produce ferro-manganese alloy from steelmaking slag, 査読無, Proceedings of the 6th European Slag Conference, 2010, 183-192.

〔学会発表〕(計 8 件)

1. 金宣中, 柴田浩幸, 北村信也, 山口勉功, Fe-Mn-Ca 系酸硫化物/スラグ間における Mn, Fe の平衡分配に及ぼすスラグ塩基度の影響, 日本鉄鋼協会第 163 回秋季講演大会, 2012 年 3 月 28 日, 横浜国立大学
2. S. Kitamura, S. Kim, H. Shibata, K. Yamaguchi, Recovery of Manganese from Steelmaking Slag, Fray International Symposium, 2011 年 11 月 29 日 Mexico, Cancun
3. 金宣中, 柴田浩幸, 北村信也, 山口勉功, Fe-Mn-O-S 系融体/溶融スラグ間における Mn, Fe の平衡分配及び MnS, FeS 活量の評価, 日本鉄鋼協会第 162 回秋季講演大会, 2011 年 9 月 20 日, 大阪大学
4. 金宣中, 柴田浩幸, 北村信也, 山口勉功, 溶融スラグ/FeS-MnS 系溶融硫化物間における Fe, Mn の分配に及ぼす  $P_{S_2}$  及び  $P_{O_2}$  の影響, 日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 2011 年 3 月 26 日, 東京都市大学 震災のため講演大会は中止となるが、論文集の公表をもって発表とみなすことが学会より周知される。
5. 寺床拓也, 丸岡伸洋, 柴田浩幸, 北村信也,  $(2CaO \cdot SiO_2) \cdot (3CaO \cdot P_2O_5)$  固溶体の溶出挙動に及ぼす固溶体組成比及び水溶液 pH の影響, 日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 2011 年 3 月 26 日, 東京都市大学 震災のため講演大会は中止となるが、論文集の公表をもって発表とみなすことが学会より周知される。
6. S. Kim, T. Hotta, H. Shibata, S. Kitamura, K. Yamaguchi, Fundamental research to produce ferro-manganese alloy from steelmaking slag, The 6th European Slag Conference, 2010 年 10 月 22 日, Madrid, Spain,
7. 北村信也, 柴田浩幸, 金宣中, 山口勉功, 硫化物を利用した製鋼スラグからのマンガン回収の試み, 日本学術振興会製鋼第 19 委員会反応プロセス研究会, 2010 年 10 月 26 日, 東京工業大学
8. 金宣中, 堀田哲朗, 柴田浩幸, 北村信也, 山口勉功, Fe-Mn 系硫化物/酸化物液相間での Fe, Mn, P の分配挙動, 日本鉄鋼協会第 160 回秋季講演大会, 2010 年 9 月 25 日, 北海道大学

〔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 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

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

柴田 浩幸 (SHIBATA HIROYUKI)  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号 : 50250824

丸岡 伸洋 (MARUOKA NOBUHIRO)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号 : 40431473

山口 勉功 (YAMAGUCHI KATSUNORI)  
岩手大学・工学部・教授

研究者番号 : 70220259