

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14278

研究課題名(和文) プロセスミネラロジーに基づいたスラグからのマグネタイト回収プロセスの構築

研究課題名(英文) Construction of magnetite recovery process from slag based on process mineralogy

研究代表者

所 千晴 (Tokoro, Chiharu)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90386615

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：銅製錬スラグの新たな用途開発の1つとして、スラグを徐冷し、マグネタイトを析出、結晶化させ、物理選別により分離濃縮するプロセスの構築を目指した。多くの有用金属のキャリアとしても期待されるマグネタイトに着目し、徐冷や温度保持などのプロセス条件が析出するマグネタイトの生成量およびグレインサイズに及ぼす影響を、自作した模擬スラグおよび実スラグの双方を用いて系統的に把握した。冷却速度を3 K/minまで緩やかにすることによって、物理選別の適用が可能なグレインサイズが得られることが確認され、粉碎および高勾配湿式磁選によって、銅が混入せず一般的な鉄鉱石と同等な鉄品位の磁着産物を得られることを確認した。

研究成果の概要(英文)：As one of the new applications of copper smelting slag, we aimed to construct a process of slowly cooling for the slag, crystallizing magnetite, and separating by physical separation. Focusing on the magnetite expected as both iron resources and a carrier of many other useful metals, the influence on the production amount and grain size of magnetite by process conditions such as slow cooling rate and temperature retention was systematically examined using both the simulated and the actual slag. It was confirmed that grain size that is enough for physical separation can be obtained by slow cooling rate under 3 K/min. After slow cooling, by grinding and high gradient wet magnetic separation, it was confirmed that magnetic products with equivalent iron grade without copper contamination could be obtained.

研究分野：資源循環工学

キーワード：リサイクル スラグ 分離濃縮 物理選別 徐冷

1. 研究の背景

近年、天然銅鉱石中の銅品位の低下等によって、銅製錬スラグの発生量は増加している。現在、世界では約 4000 万 t の銅製錬スラグが発生しているといわれているが、その利用先の多くはセメントやサンドブラスト材である。しかし、国内ではセメントやサンドブラスト材の需要は低下しており、銅製錬スラグの利用量も低下傾向にある。今後、銅鉱石の品位のさらなる低下も予測されることから、スラグから可能な限り資源を回収し、利用できる技術やプロセスの開発が求められている。

2. 研究の目的

銅製錬スラグにはモリブデン、アンチモンやビスマスなどの有用金属が含まれているが、現状の水砕処理ではスラグ中の成分は均一な非晶質体となるため、有用金属を選択的に回収することが困難である。そこで、スラグを徐冷処理することで、スラグ内に含まれる有用金属を特定の相に結晶化させ、有用金属を回収する方法が検討されている。本研究では徐冷（緩冷却）処理および温度保持を行うことによって、多くの有用金属のキャリアとしても期待されるマグネタイトを結晶化させるプロセスの構築を目指した。特に、磁選などの物理選別法の適用を目指して、結晶化するマグネタイトのグレインサイズの増大および回収量を増加させるプロセス条件を系統的に検討した。

3. 研究の方法

(1) 実験に用いた試料

本研究では、実際の銅製錬スラグ（以下、実スラグと呼称する）と酸化鉄（III）、電解鉄粉と非晶質二酸化ケイ素の純試薬を混合して作製した模擬水砕スラグ（以下、模擬スラグと呼称する）を用いて実験を行った。模擬スラグの作成方法は次項で述べる。また、模擬スラグに対して、実プロセスで想定される微量元素を混入させた実験も実施し、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン（IV）、酸化亜鉛の試薬を用いた。

(2) 模擬水砕スラグの作製方法

本研究では徐冷によるマグネタイト生成挙動を系統的に把握するため模擬スラグを自作した。模擬スラグは $\text{FeO} : \text{SiO}_2$ の重量比が 65 : 35 となるように酸化鉄（III）、電解鉄粉と二酸化ケイ素の試薬を混合し、それを電気炉にて 1573 K で溶解し水で急冷することで作製した。模擬スラグと実スラグの X 線回折（XRD）分析の結果を図 1 に示す。実スラグと模擬スラグに対してどちらもブロードな波形が得られたことから、スラグはともに非晶質固体であることが確認された。同時にファイアライト（ FeSiO_4 ）とマグネタイト（ Fe_3O_4 ）のピークが僅かに確認され、スラグの一部にファイアライトとマグネタイトの

析出が確認された。

なお、実スラグの成分は蛍光 X 線（XRF）分析の結果より、Fe : 51.47, O : 25.15, Si : 12.95, Cu : 1.22, その他 9.54 wt%であることを確認した。

模擬スラグに対して、実プロセスで想定される微量元素を 1 wt%または 5 wt%混入させた模擬スラグ作成したが、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン（IV）、酸化亜鉛の試薬を混入させたこと以外は、上述と同様に模擬スラグを作成した。

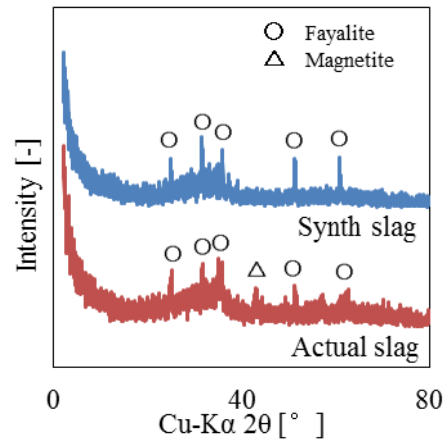


図 1 スラグの XRD パターン

(3) 徐冷実験の方法

アルミナるつばに試料を 20 g 投入し、電気炉により 1573 K で 1 時間熔融させたスラグを用いて、徐冷実験を行った。1573 K までの昇温時間は一律 3 時間とし、1 時間熔融した後に冷却速度を自然放冷（約 16 K/min）、10 K/min、3 K/min、1 K/min の 4 条件と設定して冷却した。以後、自然放冷は冷却速度 16 K/min として取り扱った。

(4) 温度保持実験の方法

温度保持実験においては 1573 K で 1 時間スラグを熔融した後に冷却速度 1 K/min または 3 K/min で徐冷を行う際、1323 K、1373 K、1423 K、1473 K において 1 時間および 3 時間温度保持を行った。温度保持後、再度同じ冷却速度で徐冷を行った。

(5) 高勾配湿式磁選実験の方法

本研究では最後に高勾配湿式磁選によるマグネタイトの回収を実スラグに対して検討した。徐冷および温度保持実験で得た試料 15 g を 20 μm 以下になるように粉碎し、磁束密度を 2000 G として高勾配湿式磁選を行った。

4. 研究成果

(1) 徐冷実験

模擬スラグに対して得られたマグネタイトの 80% 粒径と冷却速度との関係を図 2 に、同様に模擬スラグに対して得られた各鉱物種の割合と冷却速度との関係を図 3 に示す。こ

ここで、マグネタイトの粒径および各鉱物種割合はMLA (Mineral Liberation Analyzer) を用いて分析した。得られた結果から冷却速度が遅くなるほどマグネタイトの80%粒径および析出量が増加する傾向が確認された。一般に、粒子径が10 μmを下回ると、磁選などの物理選別の適用は極めて困難であることが知られている。このことから、1 K/min および3 K/minの冷却速度で得られたマグネタイトは、磁選で回収可能であると期待される。一方、実スラグでもほぼ同様な傾向が確認されたが、微量元素の影響により模擬スラグより総じてグレインサイズが小さい傾向が得られた。

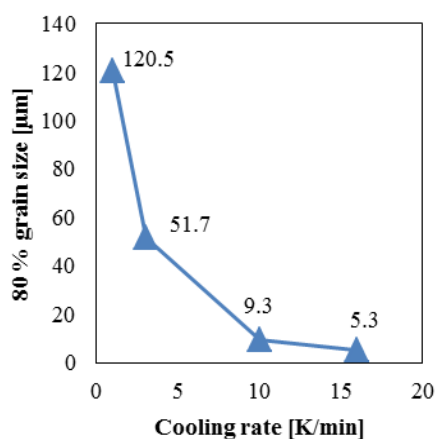


図2 冷却速度とマグネタイトの80%粒径の関係

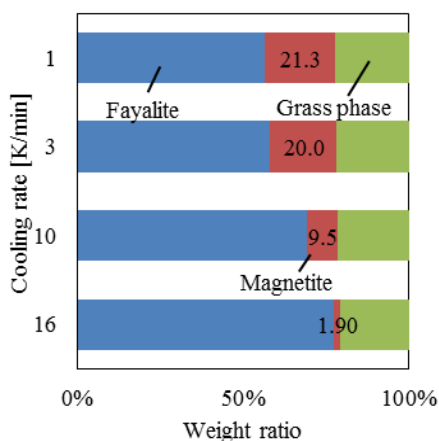


図3 各冷却速度における鉱物種の重量割合

(2) 微量元素の影響

前項において、模擬スラグおよび実スラグでは、冷却速度を遅くすることによってマグネタイトのグレインサイズおよび析出する重量割合が増加する傾向を確認したが、実スラグ中のマグネタイトの方が模擬スラグのもの比べてグレインサイズが小さくなることも確認された。そこで、実スラグ中に含まれる微量元素がマグネタイトのグレインサイズおよび析出量に及ぼす影響を調査するため、Zn, Ti, Mg, Caを1 wt%または5 wt%模擬スラグに混入させた試料を用いて、同様

の実験を行った。以下に、それぞれの微量元素の影響について得られた知見を述べる。

亜鉛について

亜鉛を混入させた場合のマグネタイトの80%粒径と重量割合を表1に示す。酸化亜鉛を模擬スラグに添加し、3 K/minで徐冷した際のマグネタイトの粒子径は、他成分を添加しない模擬スラグを徐冷した場合のマグネタイトよりも、小さくなり、その影響は1 wt%添加の際よりも5 wt%添加の方が大きいことがわかった。また、Znを添加することで、マグネタイトの析出量は純粋な模擬スラグよりも減少することが確認された。SEM-EDS分析より、亜鉛がマグネタイトに固溶している様子が確認されたことから、Znはマグネタイトに固溶することによってその析出と結晶成長を阻害すると推察された。

表1 亜鉛共存下におけるマグネタイトの80%粒径と重量割合

	模擬スラグ	Zn (1%)	Zn (5%)
80%粒径 [μm]	51.7	24.6	22.8
重量割合 [%]	20.0	14.8	12.3

チタンについて

チタンを混入させた場合のマグネタイトの80%粒径と重量割合を表2に示す。酸化チタンを模擬スラグに添加し、3 K/minで徐冷した際のマグネタイトの粒子径は、他成分を添加しない模擬スラグを徐冷した場合のマグネタイトと比べて、チタンを1 wt%を添加した場合は小さくなるのに対して、チタンを5 wt%を添加した場合には大きくなることが確認された。チタンも亜鉛と同様にマグネタイトに固溶することがSEM-EDS分析で確認されたが、これはチタンとして酸化チタンを添加していることが原因であると考えられた。

表2 チタン共存下におけるマグネタイトの80%粒径と重量割合

	模擬スラグ	Ti (1%)	Ti (5%)
80%粒径 [μm]	51.7	16.4	27.9
重量割合 [%]	20.0	9.3	25.7

カルシウムについて

カルシウムを混入させた場合のマグネタイトの80%粒径と重量割合を表3に示す。酸化カルシウムを模擬スラグに添加し、3 K/minで徐冷した際のマグネタイトの粒子径は、他成分を添加しない模擬スラグのマグネタイトよりも大きく、酸化カルシウムを添加することでマグネタイトの結晶成長を促進することが確認された。同時に、マグネタイトの析出量もわずかながら増加する傾向が確認された。これは酸化カルシウムを添加する事

によってスラグの粘性が低下したことが原因であると考えられた。

表3 カルシウム共存下における
マグネタイトの 80 %粒径と重量割合

	模擬スラグ	Ca (1%)	Ca(5%)
80 %粒径 [μm]	51.7	67.9	83.2
重量割合 [%]	20.0	21.6	22.3

マグネシウムについて

マグネシウムを混入させた場合のマグネタイトの 80%粒径と重量割合を表 4 に示す。酸化マグネシウムを模擬スラグに添加し、3 K/min で徐冷した際のマグネタイトの粒子径と析出量は、他成分を添加しない模擬スラグのマグネタイトと大きな変化は確認されなかった。これは SEM-EDS 分析よりマグネシウムはマグネタイトに固溶せず、マグネタイトの結晶成長および析出に影響を及ぼさないことが考えられた。

表 4 マグネシウム共存下における
マグネタイトの 80 %粒径と重量割合

	模擬スラグ	Mg (1%)	Mg(5%)
80 %粒径 [μm]	51.7	56.8	56.7
重量割合 [%]	20.0	22.3	20.1

(3) 温度保持実験

模擬スラグを 1323 K から 1473 K まで 50 K 刻みで 1 時間温度保持した際のマグネタイトの 80%粒径を図 4 に示す。温度保持なしの条件と比べて、1323 K と 1373 K において温度保持を行った条件では、マグネタイトの 80 % 粒径は大きくなるが、1423 K と 1473 K 条件では逆に小さくなることが確認された。また、1373 K において温度保持を行った条件において、マグネタイトの 80%粒径が最大となることが分かった。

次に、粒径が最大となった 1373 K 条件において 1 時間および 3 時間の温度保持を行い、その後 1 K/min と 3 K/min で徐冷を行った。その際のマグネタイトの 80%粒径を図 5、1 K/min で徐冷を行った条件での各鉱物種の重量割合を図 6 に示す。図 5 よりマグネタイトの 80%粒径は温度保持時間に依存し、1 K/min と 3 K/min で徐冷を行った場合、1 時間の温度保持で最大となることが確認された。一方、図 6 よりマグネタイトの析出量は保持時間に依存しないことが確認された。

上記の傾向は、実スラグに対してもほぼ同様に確認された。

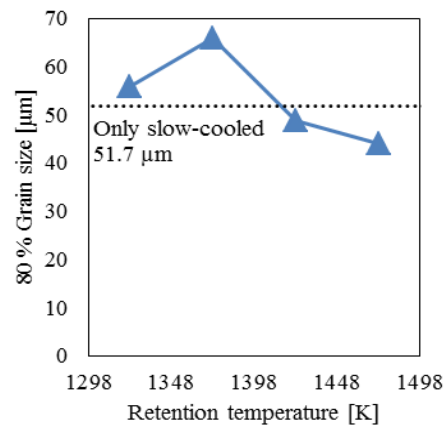


図 4 保持温度とマグネタイトの 80%粒径の関係

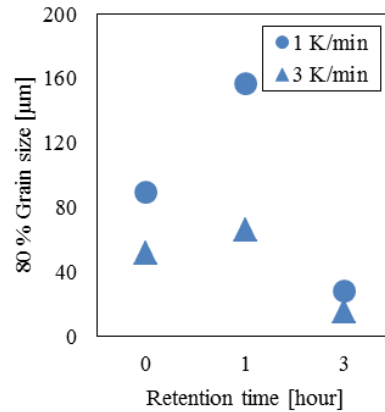


図 5 1373 K における温度保持時間とマグネタイトの 80%粒径の関係

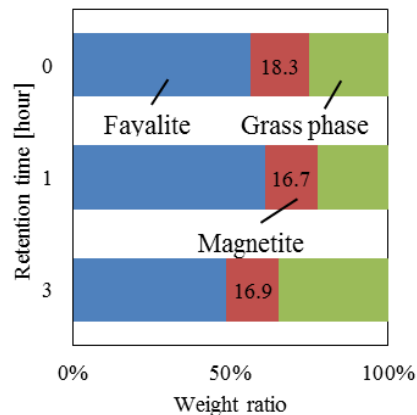


図 6 1373 K における温度保持時間と各鉱物種の重量割合

(4) 磁選によるマグネタイトの回収

最後に実スラグを用いて磁選によるマグネタイトの回収を検討した。また、磁選により回収されたマグネタイトを電炉原料として利用することを想定し、最終磁着産物の Cu 品位が 0.3 %以下となることを目的として多段磁選を行なった。表 5 にその結果を示す。最終的に 2 段の磁選を行なうことで Cu 品位 0.21 %を達成し、マグネタイト品位は 50.1 %にまで濃縮することが達成された。また、最終磁着産物への分配率が約 20%であったことから、この産物を鉄源として利用すればスラ

グを 20%削減する見込みがあることが示唆された。

表 5 磁選結果[%]

	マグネタイト品位	マグネタイト回収率	Cu 品位
Mag1	18.3	62.9	0.59
Nonmag1	36.5	31.9	1.02
Mag2	50.1	52.1	0.21
Nonmag2	7.59	5.79	0.54

Mag:磁着産物, Nonmag:非磁着産物

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Y. Tsunazawa, C. Liu, R. Toi, Ta. Okura, C. Tokoro, “Crystal formation and growth by slow cooling for recovery of magnetite particles from copper smelting slag”, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Reviewing.

〔学会発表〕(計7件)

劉暢之, 堀内健吾, 松岡光昭, 大蔵隆彦, 所千晴, “温度制御による銅製錬スラグ中のマグネタイト結晶生成および物理選別による回収”, 第13回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会, 2016年8月4日, 茨城県つくば市, P23.

C. Liu, K. Horiuchi, M. Matsuoka, C. Tokoro, “The Crystal Growth Promotion of Magnetite in Copper Smelting Slag by Temperature Retention and Recovery by Physical Separation”, The 14th Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, 2016年7月7日~8日, Incheon, Korea, p.276.

所千晴, 大和田秀二, “早稲田大学における分離工学研究”, 第135回環境資源工学会学術講演会, 2016年6月23日, 東京都新宿区, p.79-87. (招待講演)

劉暢之, 堀内健吾, 松岡光昭, 大蔵隆彦, 所千晴, “温度保持による銅製錬スラグ中のマグネタイト結晶成長促進および物理選別による回収”, 環境資源工学会, 2016年6月12日, 東京都新宿区, p.16.

劉暢之, 堀内健吾, 大蔵隆彦, 所千晴, “温度制御による銅製錬スラグ中のマグネタイト結晶促進および物理選別による回収”, 粉体工学会春季大会, 2016年5月17日~18日, 京都府京都市, p.66-67.

所千晴, “循環型社会構築に寄与する固体分離技術”, 第29回環境工学連合講演会, 2016年5月13日, 東京都千代田区, p.73-76. (招待講演)

劉暢之, 所千晴, 大蔵隆彦, 戸井龍太

郎, “温度保持による Magnetite の結晶成長促進と物理選別による回収”, 第12回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会, 2015年7月30日, 東京都文京区, P28.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

所千晴 (TOKORO, Chiharu)

早稲田大学理工学術院教授

研究者番号: 90386615

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし