

## 含 Cr 製鋼スラグのマイクロ波処理による Cr 酸化物選択分離に関する研究

研究代表者 東北大学大学院環境科学研究科 助教授 吉川 昇

### [1]緒言

現在、製鉄工程で発生するスラグは、大別すると高炉スラグと製鋼スラグの2種類がある。高炉スラグは、道路用路盤材、地盤改良材、セメント原料、コンクリート骨材、肥料等の製品として、ほぼ 100%利用されている。

製鋼スラグも、アスファルトコンクリート用骨材、路盤材、肥料等への利用がある<sup>[1]</sup>。

ところで、ステンレス鋼の精錬においては、主原料である合金鉄が高価である。脱炭精錬時にスラグ中に Cr が混入してしまうためロスしてしまうため、Cr を回収する必要がある。この点を考慮した上で、スラグの再利用を考える必要があると考えられる。

製鋼過程では、脱燐を行うため、CaO や MgO を添加してスラグの塩基度を高めるが、このような CaO の一部が未消化のまま遊離石灰としてスラグ中に存在し、水和して体積膨張する。一方 P を含有しない製鋼スラグでは、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  の相変態によって冷却中に体積膨張を生じるため、同スラグは粉化している場合が多い。

このような現状を踏まえた上で、本研究においては、マイクロ波加熱を応用した含 Cr 製鋼スラグからの Cr の分離回収を試みることを目的とする。それは、マイクロ波プロセスは物理的な処理であり、クリーンなプロセスであると考えられるとともに、本研究を基に、マイクロ波加熱を今後の有価物回収技術の一つとして展開させることが期待されるためである。

本研究は、マイクロ(MW)波処理により含 Cr 相をスラグから分離除去することを目的としてスタートした。これは、申請者らは、Ti を多く含有する中国南西部産の高炉スラグにおいて、 $\text{CaTiO}_3$  (ペロブスカイト)相をマイクロ波による優先加熱を行い、同相を肥大化させた上で、低温でのサイクリック加熱によりペロブスカイト相と母相との界面にクラックを導入し、粉碎を容易にすることを以前の研究で明らかにした<sup>[2]</sup>。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  もマイクロ波を吸収し、加熱が急激に生じやすい物質である<sup>[3]</sup>ため、この方法を含 Cr スラグからの Cr 回収に適用することを意図した。しかしながら本研究においては、後述するように含 Cr スラグにグラファイト粉末を添加し、これをマイクロ波加熱し、Cr や Fe の還元を起こし、Cr の回収を行うことに方針を変更した。

### [2]実験方法

#### 1. 試料

加熱用の試料として、純  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  試薬(高純度化学、99%、粒径 3mm)、および含クロムスラグである。また還元剤として、グラファイト粉末(粒径 5・m)を用いた。

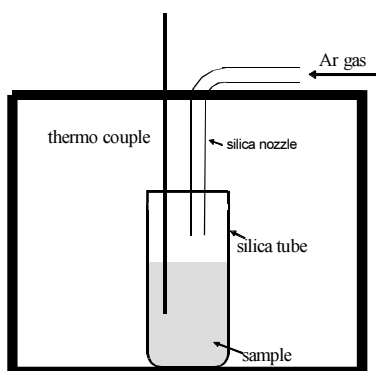


Fig. 1: Schematic illustration of apparatus.

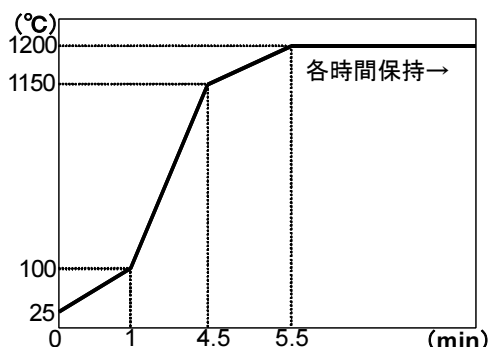


Fig. 2: An example of heating curve.

## 2. 実験装置

実験装置としては、2.45GHz、マルチモードマイクロ波加熱装置(四国計測製、簡易型マイクロ波反応装置 SMW-083)を用い、Ar 流通下において、温度制御を行いながら、所定温度時間、加熱を行った。試料粉体は、不透明石英ガラスチューブ(直径10mm)に入れ、熱電対により温度計測、制御が行われている。試料配置、加熱温度過程の一例をそれぞれ、Fig.1, Fig.2 に示す。

## 3. 分析方法

本研究においては、加熱前後の試料の光学顕微鏡(Olympus BX60)による組織観察、構成相同定(XRD:理学 Rad-C system)を行うとともに、組成変化(SEM/EDX: Hitachi 6-6501)に関して調べた。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1. 加熱処理

含 Cr スラグは、そのままではマイクロ波加熱を行うことが不可能であった。それは、マイクロ波を比較的良好に吸収し、加熱を起こすと考えられる Fe,Cr の酸化物が、少ないためである。

本研究では、粉状のスラグにグラファイト粉末を混合し、マイクロ加熱を行うことにした。これにより、含スラグ製鋼スラグ中に存在する、Fe や Cr の酸化物の還元が生じる。本研究においては、含 Cr 製鋼スラグに対し、グラファイト混合を行い、加熱処理を行う。以下の節においては、これらに関する実験結果について述べる。

### 3-2. $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の還元

まず始めに、本研究の基本となる  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の還元条件に関して調べた。Fig. 3 には、モル比  $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{C}=1:1$  で  $1200^\circ\text{C}$ において 2 分間加熱し、還元が生じた部分の光学写真を示す。Cr 酸化物の場合、温度の上昇とともにマイクロ波吸収の吸収が良くなるため、加熱が加速的に生じ

ることが知られている<sup>[3]</sup>。このため、加熱中に温度の高い領域が生じると、そこにマイクロ波の吸収が集中し、その部分が更に加熱されやすいという特徴があることが分かった。従って、図のような一部分のみが還元されるといった現象が生じたと考えられる。

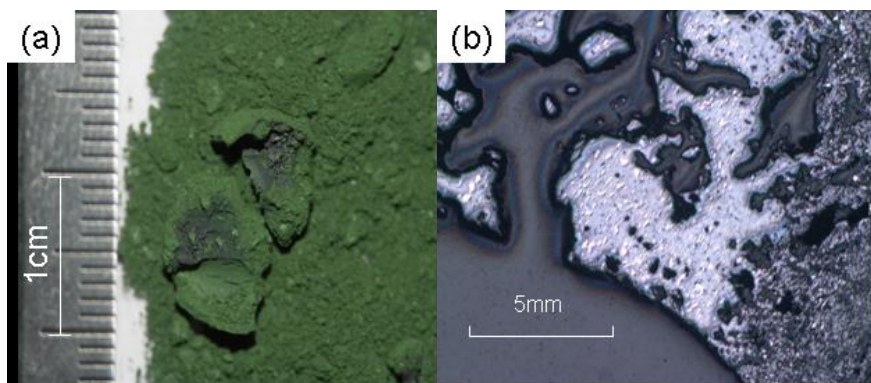


Fig. 3: (a) Photograph and (b) optical micrograph of reduced Cr by microwave carbo-thermal reaction.

本系における反応の熱力学的考察を行うと、Cr の還元反応は、Ellingham 図<sup>[4]</sup>によれば、



もしくは



の2種類の還元反応が考えられ、どちらも固-固反応である。CO(g)による気-固反応はない。ここでは省略するが、この他に Cr 炭化物の生成もあり、複合酸化物の形成も考慮する必要がある<sup>[5]</sup>。(1)による反応は 1700°C、(2)による反応は 1200°Cにおいて起こり得ると考えられる。

一方 Fe の酸化物の還元は、より低い温度(600°C以下)で起こると考えられる。

### 3-3. 含 Cr 製鋼スラグの as-received 状態の分析

As-received 状態におけるスラグの SEM/EDX マッピング画像の例を Fig. 4 に示す。これによると、Fe と Cr とは必ずしも同一位置には見当たらない。すなわち Fe-Cr の複合酸化物は存在せず、それぞれの酸化物として存在していることが分かった。これは、XRD の結果からも Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークが得られていることから明らかである。

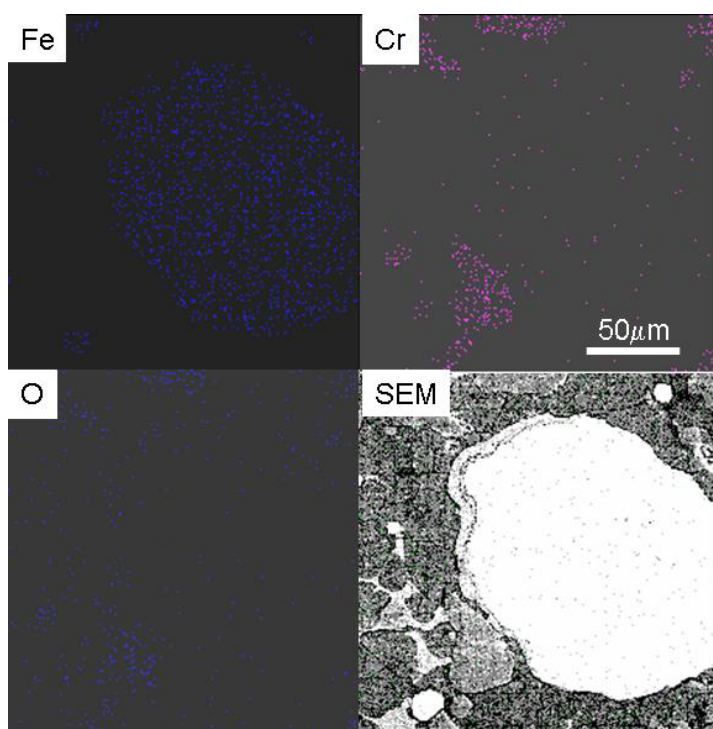


Fig. 4: SEM/EDX mapping images of as-received state of Cr-containing slag.

#### 3-4. マイクロ波加熱還元処理した含 Cr 製鋼スラグの分析

Fig. 5 には、スラグに 4 mass% の C を添加し 1200°C 45 分加熱を行った試料の XRD パターンを示す。プロファイル中には、Ca-Si-O 系、MgO のピークの外に、Cr(もしくは Fe、分離不能)のピークが出現しているのが分かる。

次に、炭素還元処理したスラグの SEM/EDX 分析を行った。Fig. 6 には、4 mass% の C を添加し 1200°C 20 分加熱を行った試料において、還元されて金属が出現した領域部分を示している。これによると、Fe と Cr とが合金状態になって存在していることが分かった。Fig. 7 には、点分析により得られた合金組成を示している。合金組成としては、Cr 濃度において 10～30% 程度のバラツキが存在することが分かった。

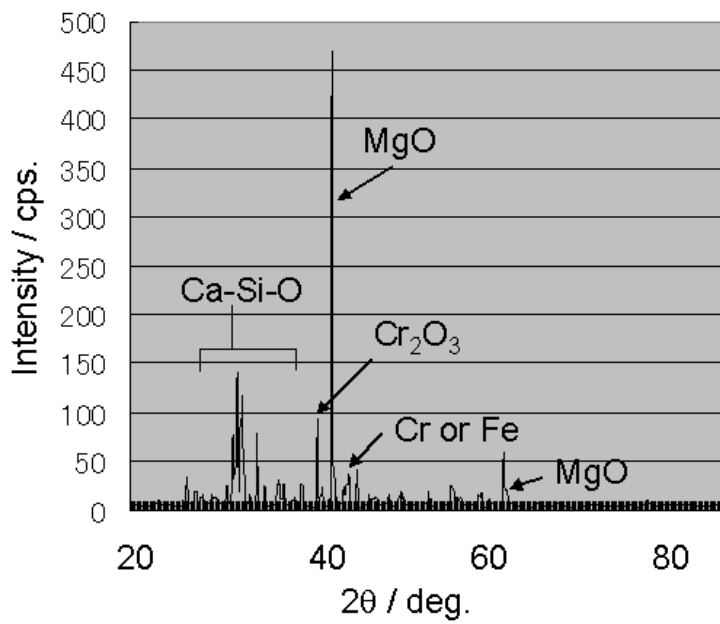


Fig. 5: XRD profile obtained from Cr-containing slag after microwave carbo- thermal treatment.

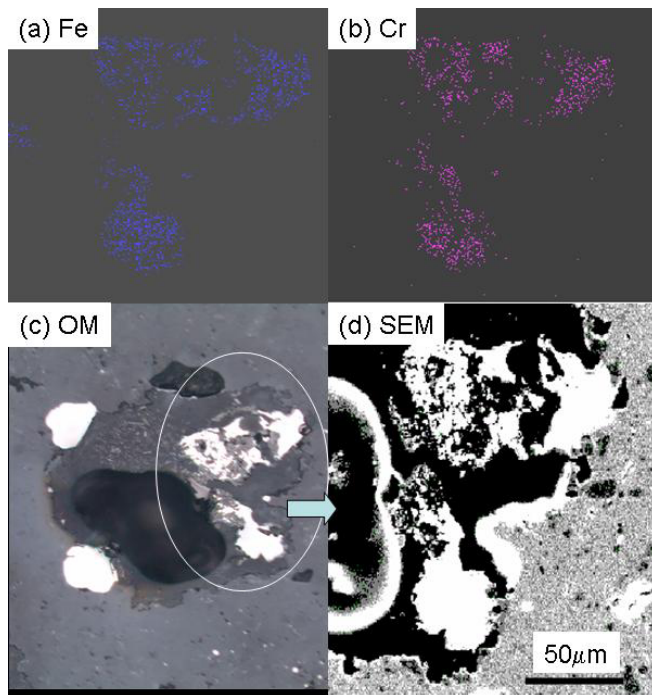
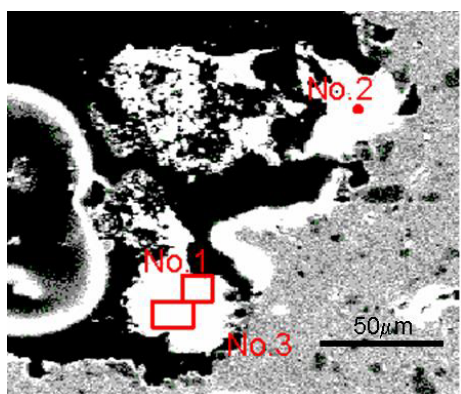


Fig. 6: (a),(b) SEM/EDX mapping images of Fe and Cr, (c), (d) OM and SEM micrographs of microwave heat-treated Cr-containing slag.



原子数濃度 [%]			
No.	Cr K	Fe K	トータル
1	11.48	88.52	100.00
2	30.25	69.75	100.00
3	23.59	76.41	100.00

Fig. 7: SEM/EDX analysis of microwave heat-treated Cr-containing slag.

As-received 状態において、Fe と Cr の酸化物とが分離して存在していたが、1200°Cにおけるマイクロ波加熱炭素還元法により、Fe-Cr 合金として得られることが分かった。還元によってこのような合金が生じる機構に関しては、現在明確ではなく、今後系統的に還元条件を変化することにより解明していくことが必要であると考えられる。

#### 4. 結言

含 Cr 製鋼スラグのマイクロ波処理を目的として、研究をスタートしたが、塩基度を高めるために添加された CaO と SiO<sub>2</sub> により形成されるダイカルシウムシリケートが原因で、スラグは粉状となっている。またダイカルシウムシリケートは、スラグ中に多量に存在するにも拘らず、マイクロ波吸収が小さい。このためマイクロ波によるスラグの直接加熱は不可能であった。そこで、マイクロ波の吸収剤としてカーボンを添加して加熱を行うとともに、Cr 酸化物の還元を試みた。

本研究では、基礎的な側面を明らかにするために、純 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の炭素還元を行った。この結果、熱力学から予想されるように、1200°Cにおいて、Cr が還元されて得られることが分かった。

含 Cr スラグについても 1200°Cでマイクロ波加熱炭素還元を試みたが、同様に還元金属が得られた。As-received 状態では Fe と Cr の酸化物が分離していたが、還元状態では合金として得られることが分かった。この現象に関しては、反応機構の解明とともに、今後更に検討を行う必要がある。

本研究は、実験室的な規模で少量の試料を対象として行ったのであるが、今後、最適な還元条件を定めた上で、電気エネルギー効率を考慮した反応プロセスの設計を検討していく必要があると考えられる。

## 5.参考文献

1. 鉄鋼スラグ協会ホームページ:<http://www.slg.jp/>
2. C.Yan, N.Yoshikawa and S.Taniguchi: ISIJ Int. **45** (2005) 1232-1237.
3. 森田一樹: ふえらむ、第 10 巻、第 6 号、(2005) 23-28.
4. 冶金物理化学、日本金属学会、(1982) p.73
5. Ping Ma, Bo Lindblom and Bo Bjorkman:  
Scand. J. Metal. **35** (2005) 31-40.