



# 銅スラグの重金属溶出性に及ぼす 冷却及び熱処理条件の影響

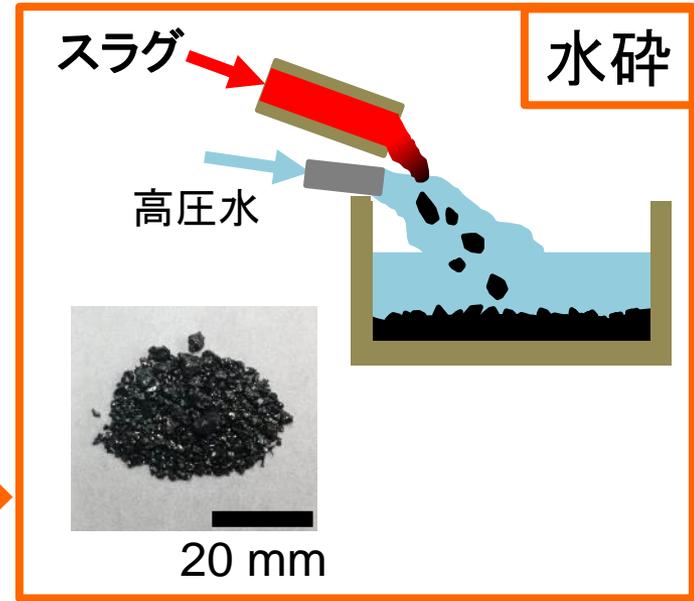
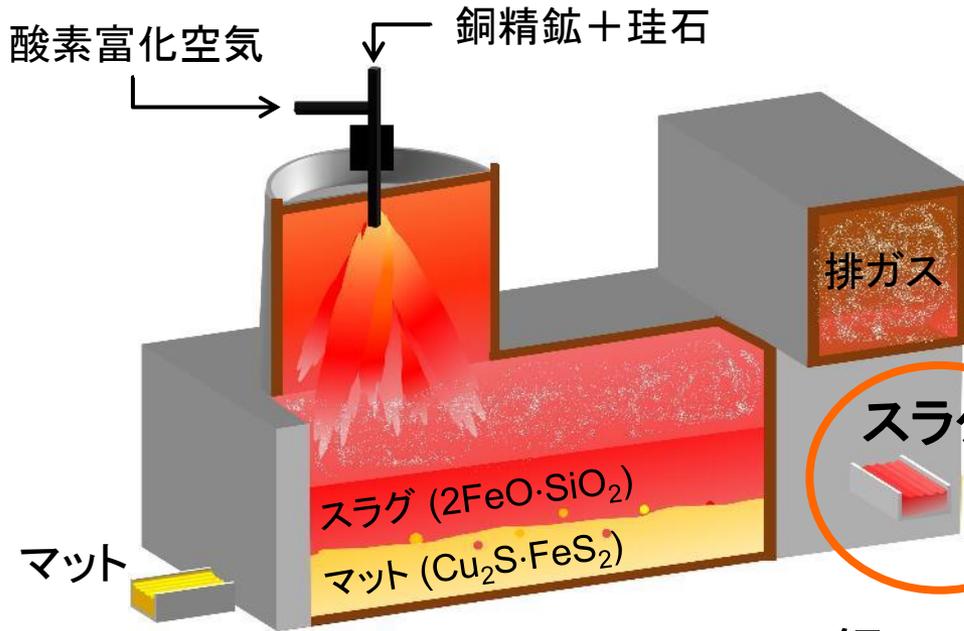
愛媛大学  
武部 博倫

(研究協力者: 富田 さゆり, 吉福 秀斗, 大西 知華)

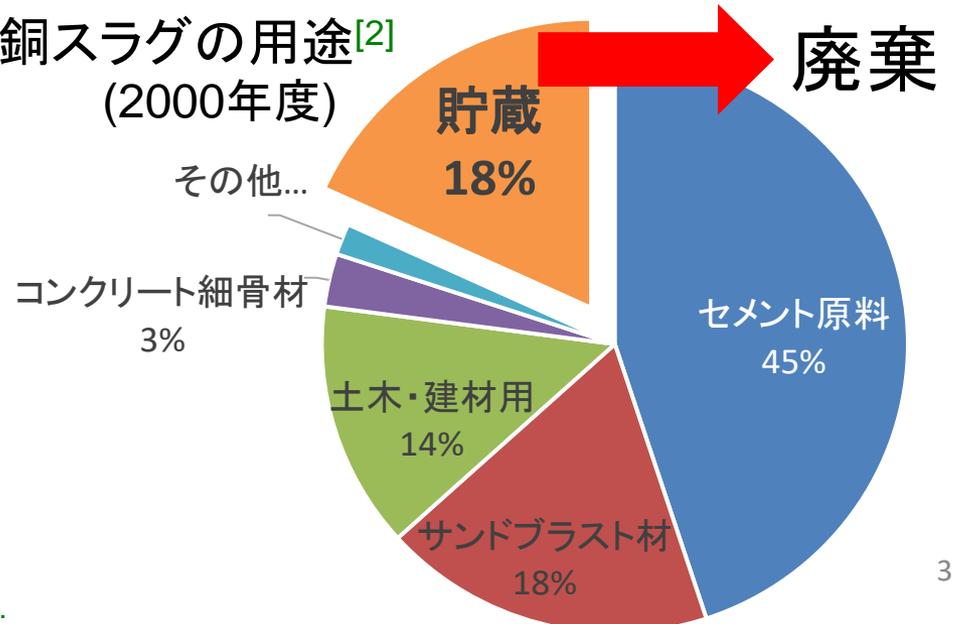
# 銅スラグ関連：本講演の背景

年度	研究会・学会等発表	課題・検討内容
2012	•学振69「素材プロセッシング」スラグ小委員会	•新用途開発
2013	•資源・素材学会 素材部門委員会企画「スラグの現状と課題」 •日本鋳業振興会助成「スラグの有効利用に関する調査研究」	•スラグロス •データベース •規制対策
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
2016	 •2016.3.30_Copper2016プレシンポジウム(資源・素材学会春季大会) 「銅スラグのヒ素及び鉛の溶出性に及ぼす相と微細構造の影響」 •2016.11.11_日本鋳業振興会研究助成 平成28年度研究成果報告会 「スラグの有効利用に関する調査研究」(富田 さゆり) •2016.11.14_Copper2016, Kobe “EFFECT OF COOLING RATE ON PHASE AND MICROSTRUCTURE IN COPPER SLAG”	[1]
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
2018	•2018.3.28_資源・素材学会春季大会 「砂粒状銅スラグの作製と重金属溶出性評価」(吉福 秀斗)	[2]
2021	•2021.2.25_愛媛大学大学院理工学研究科 機能材料工学コース 修士論文発表会 「銅スラグの結晶化挙動と重金属溶出性」(大西 知華) •2021.10.26_環境資源工学会シンポジウム:スラグの有効利用 「銅スラグの重金属溶出性に及ぼす冷却及び熱処理条件の影響」	[3]

# 乾式銅製錬 自溶炉工程



## ■ 銅スラグの用途<sup>[2]</sup> (2000年度)



ある国内製錬所における生産量<sup>[1]</sup>

電気銅: 45.4 万t/年

銅スラグ: 97.6 万t/年

(2018年)

[1] 製錬所見学会資料

[2] Mitsuru TANAHASHI, Fumitaka TSUKIHASHI, et al.,  
“非鉄スラグの現状と課題”, 資源と素材 Vol.119, p. 687-692 (2003).

# 未解決課題：重金属溶出性

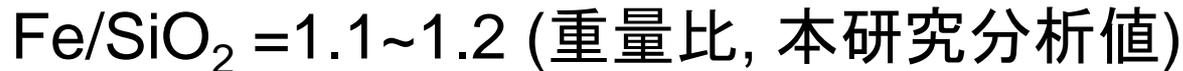
銅精鉱の低品位化 → スラグ発生量の増大 → 利用方法の拡大

## ■ 課題：重金属 (Pb, As)の溶出性<sup>[3]</sup>

	環境省告示第46号 (水への溶出量)	環境省告示第19号 (1 mol/L HClへの溶出量)
想定状況	地下水、雨水への溶出	体内で胃酸 (0.1 mol/L HCl)に溶出
検査を必要とする用途	<u>水に接触する可能性がある。</u> <ul style="list-style-type: none"><li>・コンクリート骨材</li><li>・路盤材</li><li>・埋立柱材</li><li>・</li></ul>	<u>直接摂取する可能性のある。</u> <ul style="list-style-type: none"><li>・地表面への露出</li><li>・摩耗による粉塵の発生</li><li>・再利用の可能性のある。</li></ul> ex)道路用材料

# 銅スラグの材料デザイン

## (1)組成系に注目



## (2)(微視的)構造に注目

※冷却及び熱処理条件による相と微細構造の制御  
⇒重金属(Pb, As)の溶出性

[1]

# 実験方法：スラグ試料作製

真空封入

$\leq 5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

熔融

1250 °C, 1h

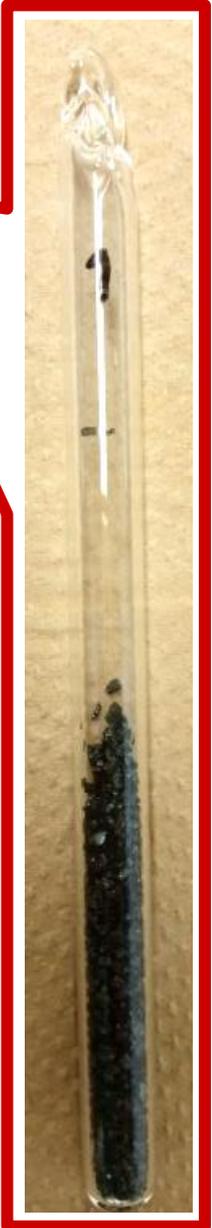
冷却

冷却速度  
(°C/min)<sup>[4]</sup>

- 水冷  $\sim 3 \times 10^3$
- 空冷  $\sim 3 \times 10^2$
- 炉冷  $\sim 3$

評価

- XRD
- SEM-EDS
- ICP-MS



速い

冷却速度

遅い

水砕スラグ



空冷スラグ

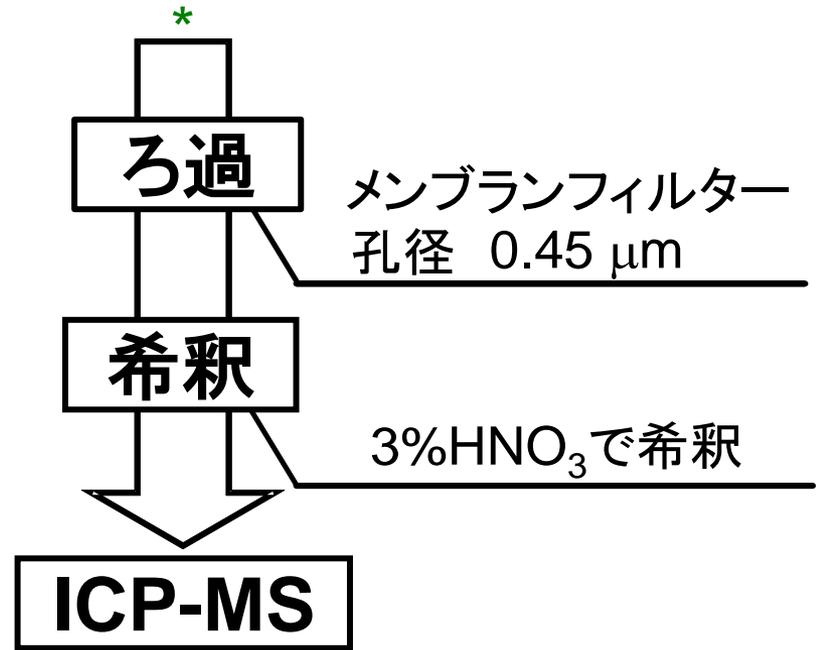
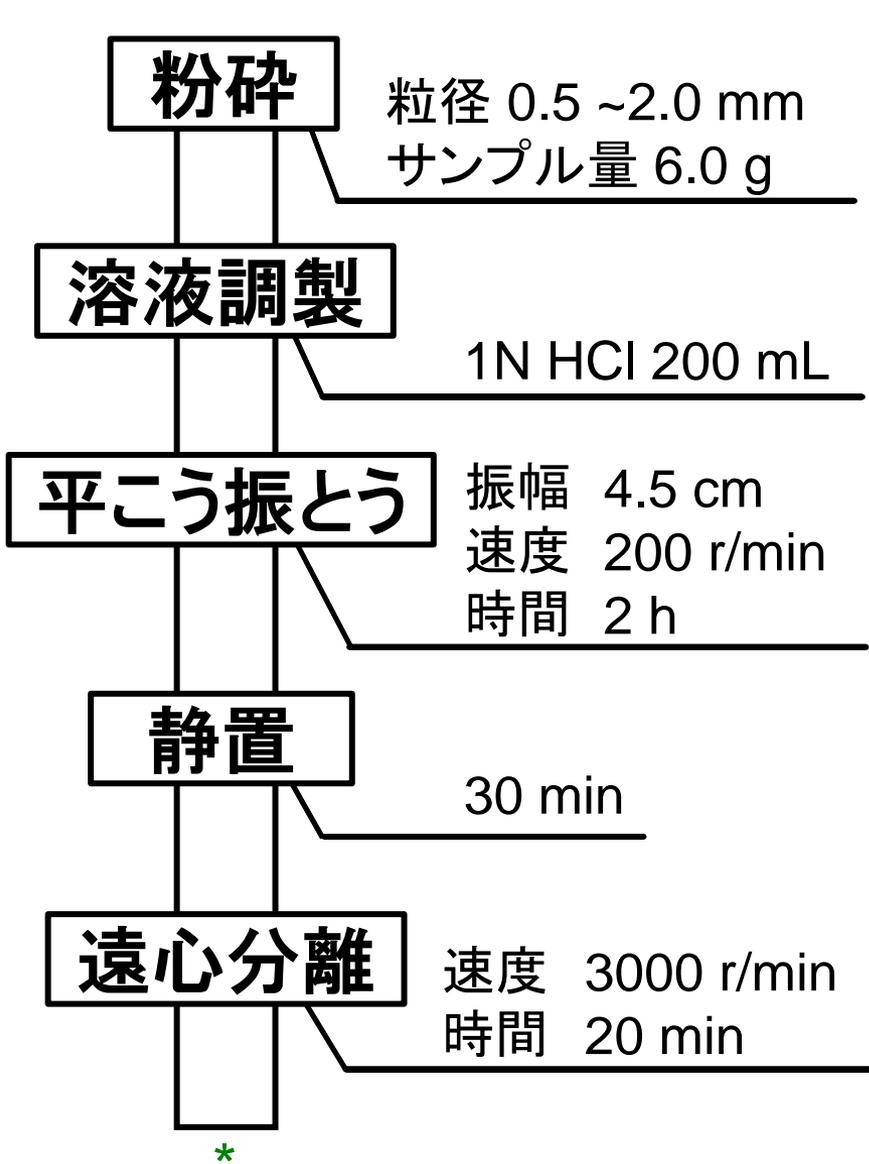


炉冷スラグ

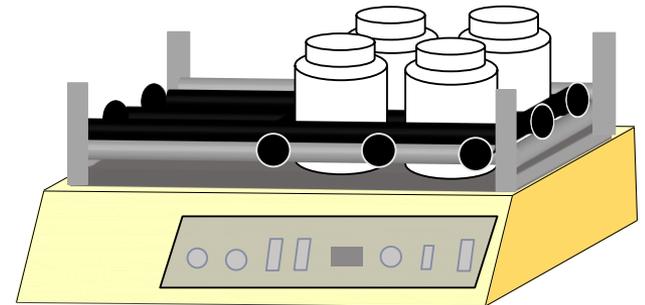


[4] 松尾, 武部, 太田, 森永, “フェロニッケルスラグの冷却条件組織に関する研究”, 資源・素材学会, 105(1989),1067-1071.

# 実験方法：環境安全品質基準評価

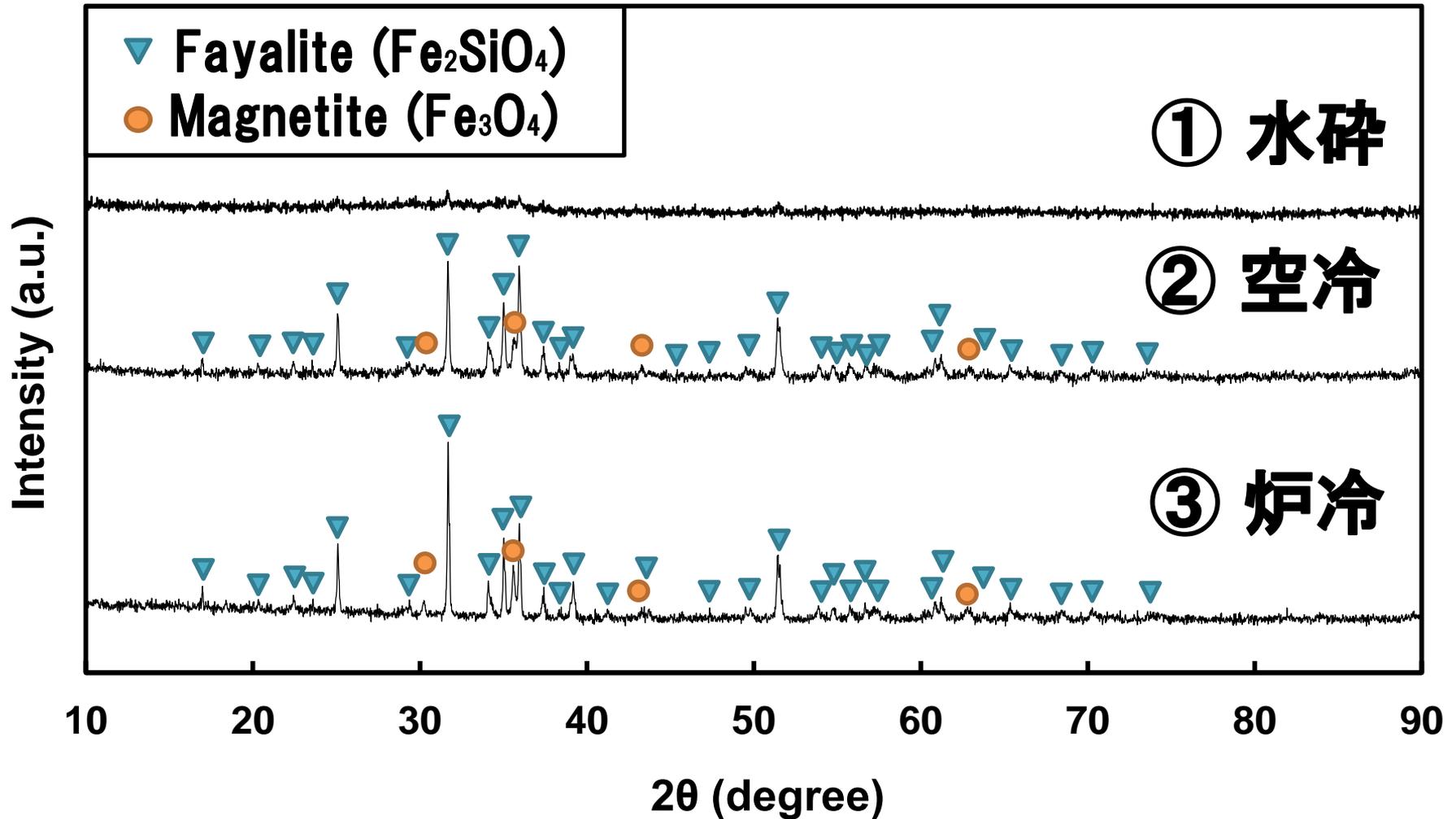


ICP-MS(VARIAN 820-MS)



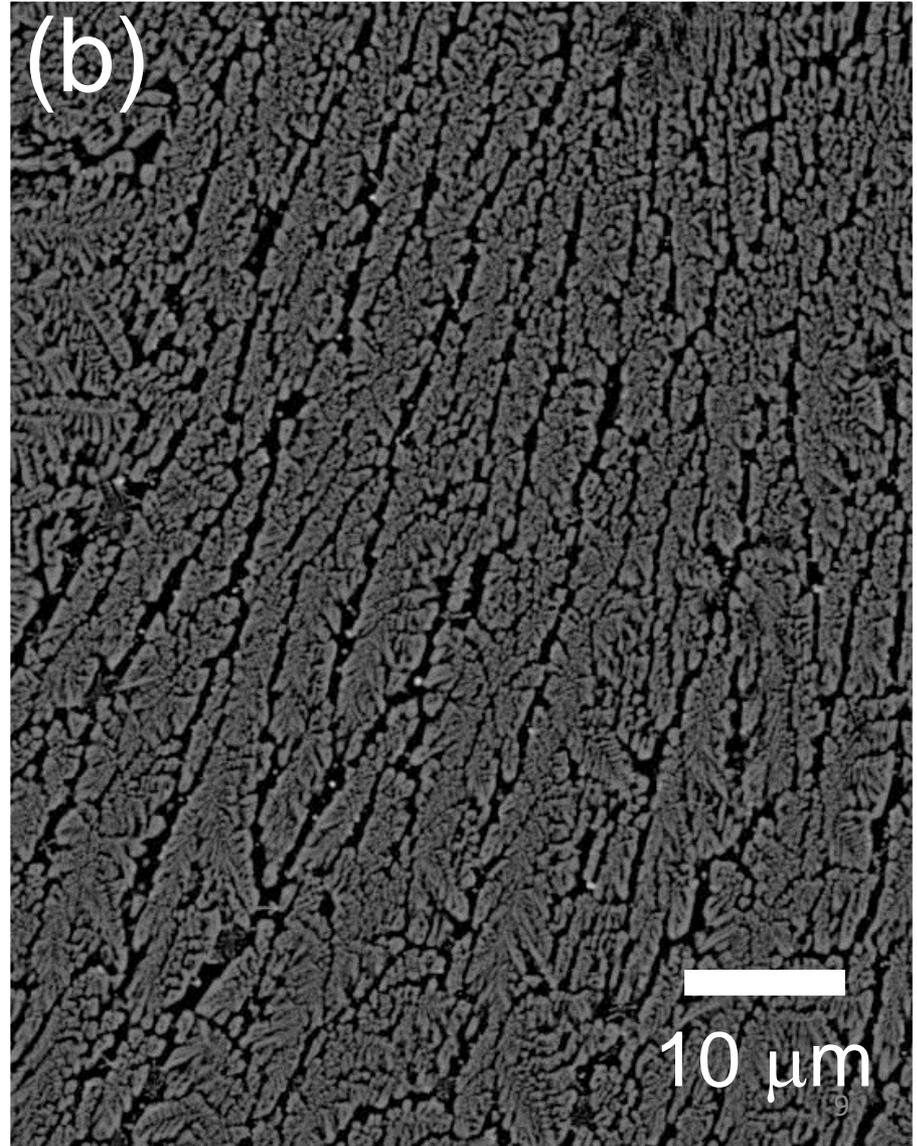
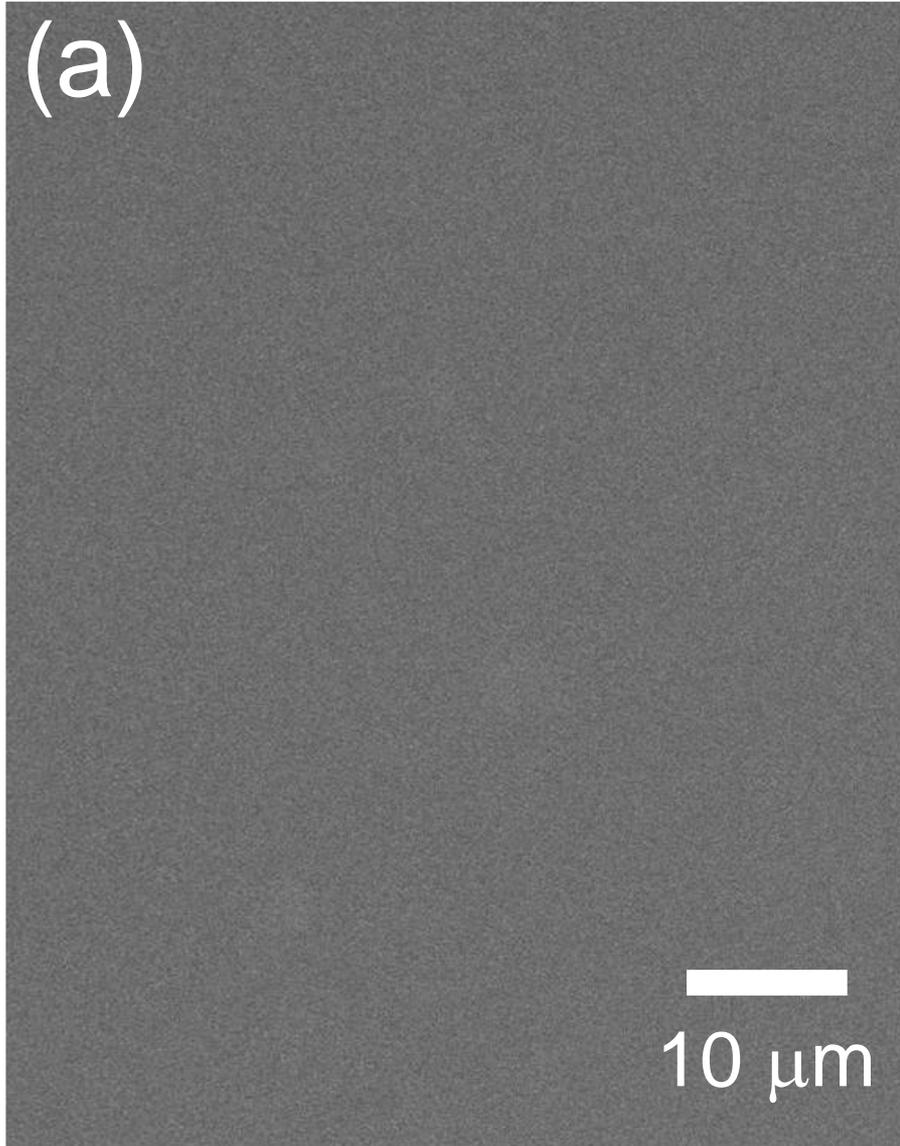
# スラグサンプルのXRDパターン

As-prepared



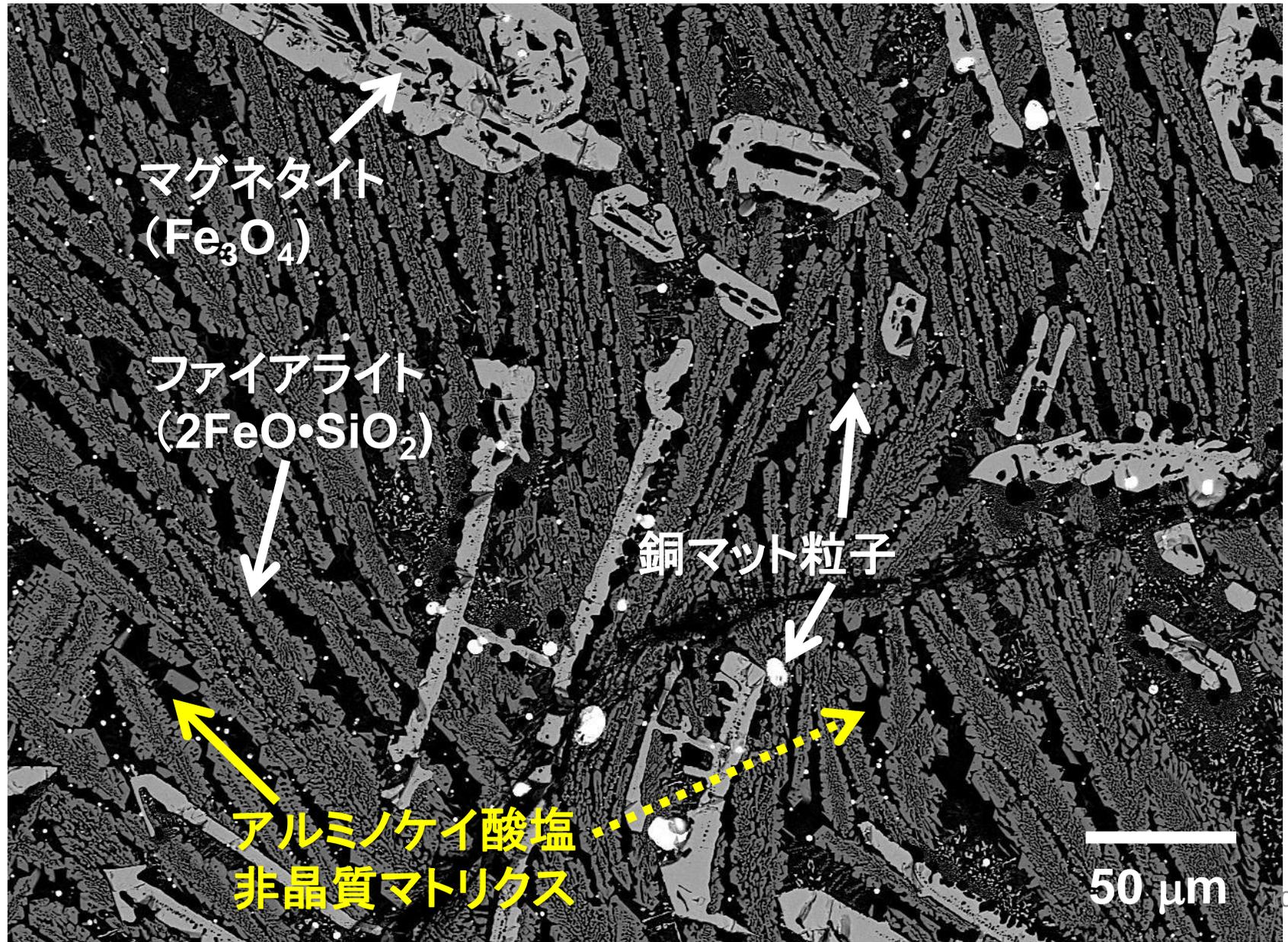
# (a)水砕及び(b)空冷スラグSEM像(例)

Before elution test



# 炉冷スラグSEM像(一例)

Before elution test



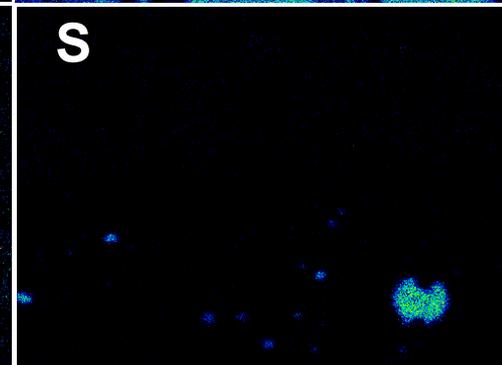
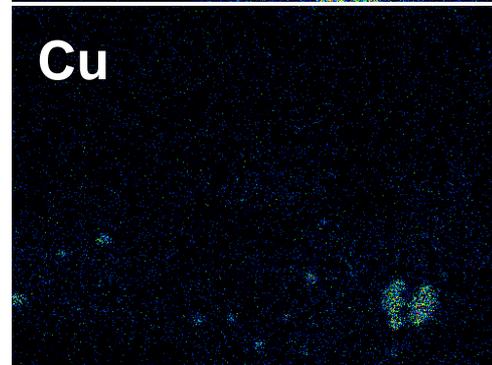
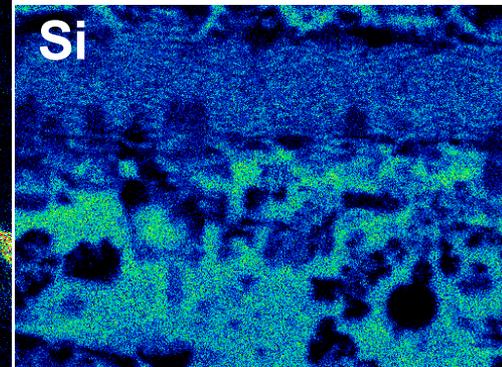
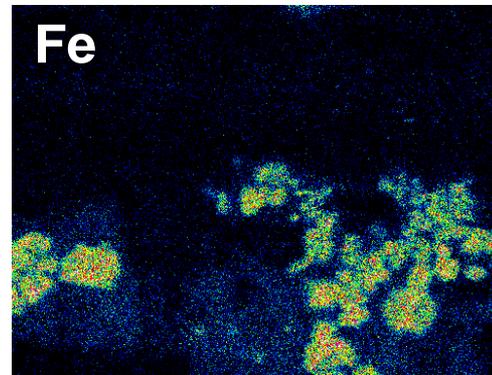
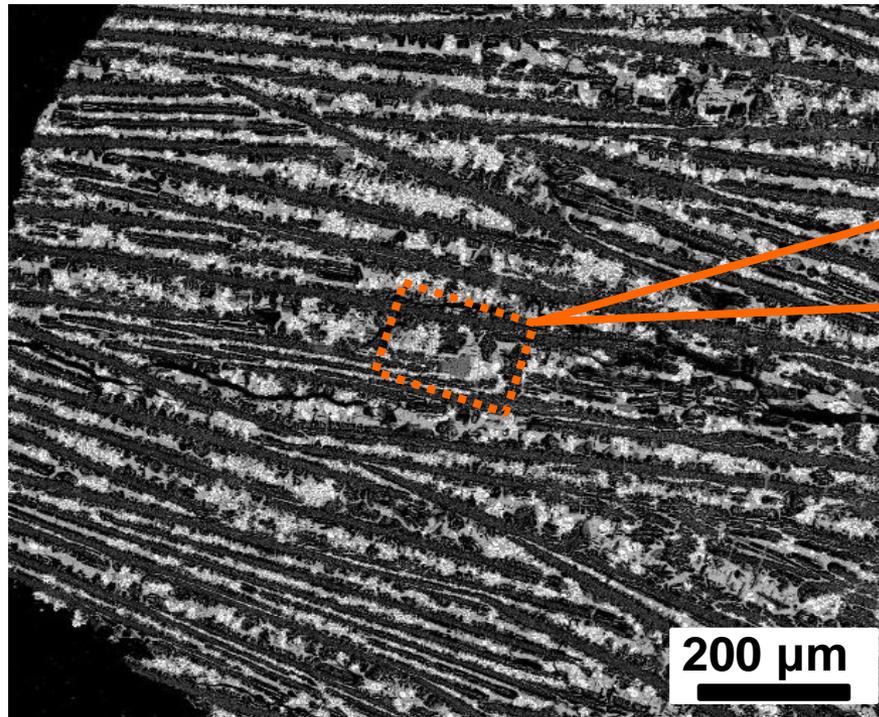
# 環境省告示19号試験(1N HClへの溶出試験) によるPb及びAs含有量基準の評価結果

含有量基準150 mg/kg

完全溶解試験		mg/kg
Pb	水砕	739
	空冷	833
	炉冷	861
As	水砕	345
	空冷	559
	炉冷	495

含有量試験		mg/kg
Pb	水砕	368
	空冷	21
	炉冷	28
As	水砕	179
	空冷	4
	炉冷	2

# 炉冷スラグ溶出試験後：SEM-EDS像

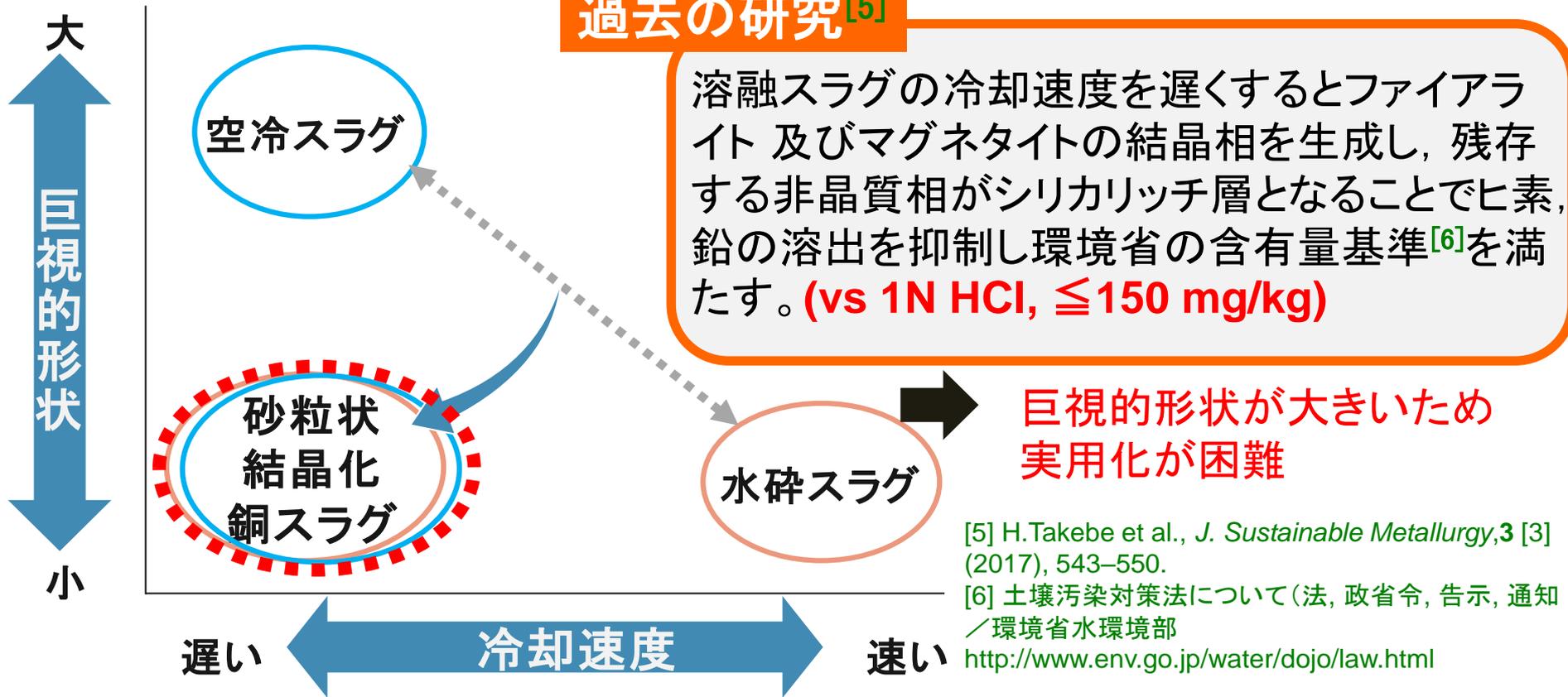


# 小括1

- 環境安全品質基準による含有量基準に対して、水砕銅スラグではPb及びAsが基準値より高い値を示したが、熱処理及び冷却速度の制御による結晶化スラグではPb及びAsの含有量が低減され(溶出量減少により)基準値未満を示すことが明らかとなった。
- 結晶化させた空冷及び炉冷スラグでは、ファイアライト及びマグネタイト相が晶出するとともに、残部の非晶質相が $\text{Al}_2\text{O}_3$ -、 $\text{SiO}_2$ -richアルミノケイ酸塩組成と変化し、Pb及びAsが(1)その非晶質相部と(2)非晶質相に囲まれたスラグ銅ロス部へ取り込まれることで、Pb及びAsの含有量が低減され基準値未満を示すものと考えられる。

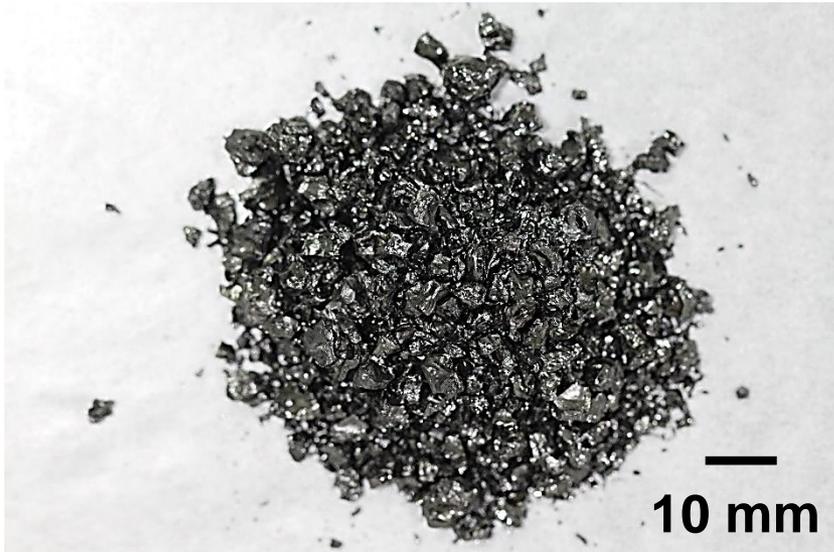
[2]

# 未解決課題と本研究の目的



【目的】巨視的形狀を砂粒状に制御し、Pb, Asの含有量基準を満たす砂粒状結晶化銅スラグの作製が可能か否かを検討する。

# スラグ試料の外観

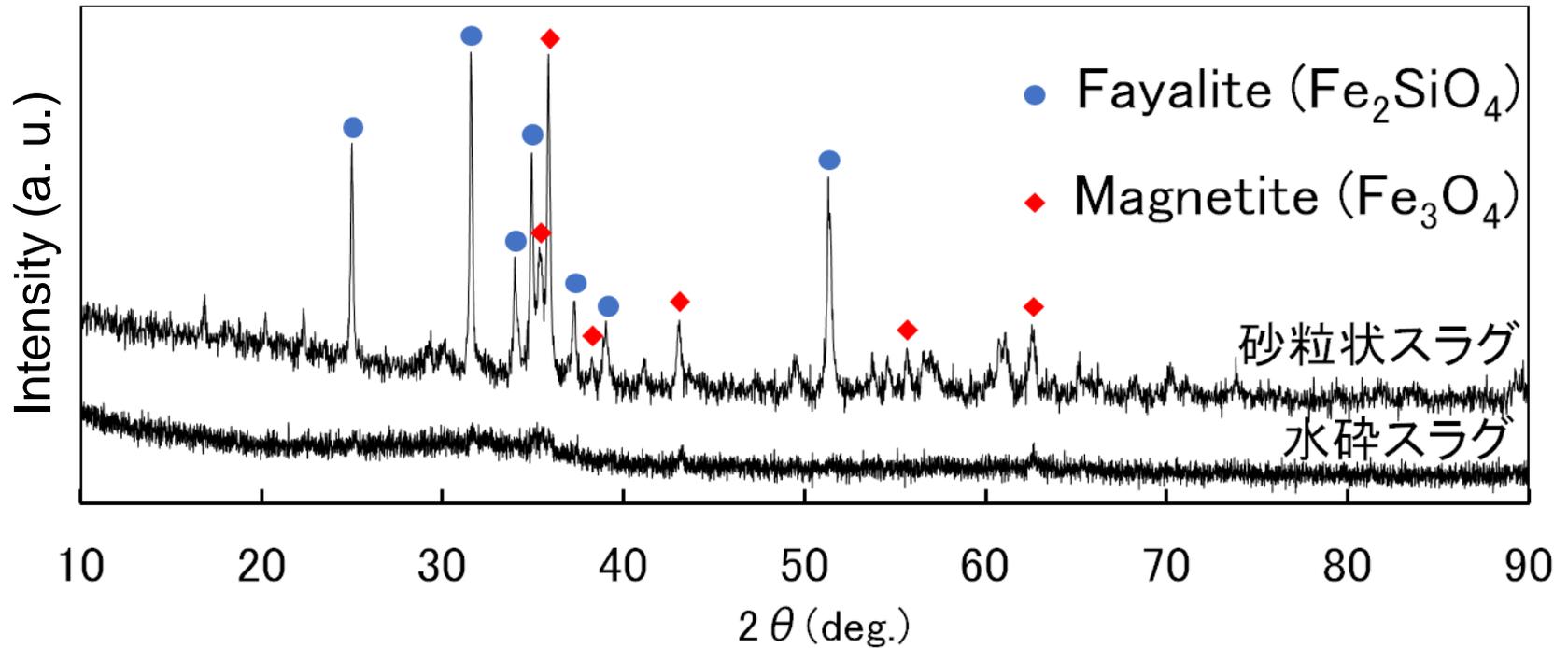


入手した水砕スラグ



作製した砂粒状スラグ

# スラグ試料のXRD



砂粒状・空冷スラグでは**ファイアライト**と**マグネタイト**の**結晶相**が確認される。

# ヒ素 (As)と鉛 (Pb)の含有量試験

全量溶解	水砕	空冷
As (mg/kg)	345	559
Pb (mg/kg)	739	833

1N HClに対する溶出量  
(環境省告示第19号試験)

**含有量基準150 mg/kg**

含有量 試験	水砕	砂粒状・空冷			
		1回目	2回目	3回目	平均
As (mg/kg)	225	18	10	10	13
Pb (mg/kg)	552	20	24	13	19

## 小括2

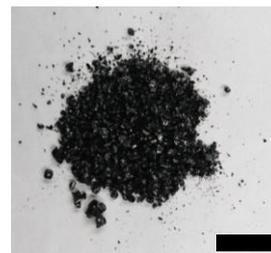
- 銅スラグを不活性雰囲気中でアルミナルツボを用いて溶解し、セラミックス製のふるいを通してカーボン板にて弾き飛ばすプロセスにより、巨視的形狀が砂粒状かつヒ素と鉛の溶出量を抑えた結晶化銅スラグが**作製可能**である。
- 本プロセスでのスラグの粒径制御には、比較的低速（**430 r/min**）で回転する**カーボン板の外側**で適切な遠心力を与えながら弾き飛ばすことが有効である。
- 本研究の結果を基に、乾式アトマイズ法などによる銅スラグ融体の空冷による粒状化・結晶化プロセスが有効と考えられる。

# 本研究の目的

## ■ 徐冷の実用化における課題

- 巨視的形が大きい.
- 新規設備のコスト, 敷地確保

水砕スラグ



20 mm

徐冷 (空冷)スラグ



20 mm

水冷

- ・現在の冷却方法
- ・粒状のスラグ

徐冷

- ・結晶化  
⇒ 重金属溶出抑制効果

結晶化した粒状の水砕スラグを得るため、銅スラグの結晶化挙動と重金属溶出性の関係性を明らかにする。

# 小括3

## 大気中での冷却時間 $t$ を変化させると

- $t=30$  s のとき, X線的に結晶化した水砕銅スラッグの作製が可能
- $t \geq 15$  s で, Si-rich な非晶質相の存在が確認された.
- 水砕した  $t=5 \sim 15$  s において, 重金属溶出量は大気中での冷却時間の増加に伴い減少した.

$t=20$  s の試料



10 mm

- 銅スラッグ融体を水冷前に20~30 s大気で冷却することで, 環境基準を満たした粒状の水砕銅スラッグが得られる可能性がある.

# 本研究のまとめ

- 環境安全品質基準による**含有量基準**に対して、水砕銅スラグではPb及びAsが基準値より高い値を示したが、**熱処理及び冷却速度の制御による結晶化スラグ**ではPb及びAsの含有量が低減され(溶出量減少により)基準値未満を示すことが明らかとなった。
- 銅スラグ融体の空冷によるアトマイズ法により、巨視的形狀が砂粒状かつヒ素と鉛の溶出量を抑えた結晶化銅スラグが**作製可能**である。
- 銅スラグ融体を水冷前に適切な時間大気中で冷却することで、環境基準を満たした粒状の水砕銅スラグが得られる可能性がある。