

硫化物フラックスによる溶鉄からの銅の除去

物質系専攻 47-086040 仲 正洋

指導教員：月橋 文孝（教授）

キーワード：スクラップ、脱銅、トランプエレメント、リサイクル

1. 研究背景と目的

鉄鋼は、日本で年間1億1900万トン、世界で年間13億3000万トン(2008年)生産され、日本国内には13億tの蓄積量があると推定されており²⁾、現在最も多く使用されている金属材料である。鉄鋼製品の多くは使用された後、スクラップとして回収されリサイクルされている。一度市中に出回った製品のスクラップは、主に電気炉法で処理がなされている。電気炉法とは、鉄鋼スクラップを溶解、精錬、鑄造してリサイクルする方法で、鉄鉱石を還元して鉄鋼製品を生産する高炉・転炉法よりも消費するエネルギー量および発生する二酸化炭素量は少ない。昨今の温室効果ガス排出削減要請の高まりや、今後スクラップ発生量の増加が予測されていることから、鉄鋼スクラップリサイクルの重要性はますます大きくなっている。

電気炉法による処理の問題点は、鉄鋼スクラップ中の不純物である。製品の複雑化に伴い、完全に分別することが出来なかったプラスチック、ゴムや他の金属が混入する。不純物の除去は主に酸化除去であり、鉄よりも酸化されにくい元素は分離が非常に難しい。このような不純物元素はリサイクルを繰り返すと鉄鋼中に濃化するため循環性元素と呼ばれている。循環性元素の中で、その除去が最も喫緊の課題となっているのが銅である。銅は鉄鋼製品中で導線として用いられており、スクラップの処理で完全に分離することは難しいため混入しやすい。鋼中銅濃度が高くなると、表面赤熱脆性を示し鋼材表面のキズの原因となる。したがって、鉄鋼製品に対して鋼中許容銅濃度は決められており、このまま不純物濃度が増加するとリサイクルできない低級スクラップが増加してしまい、2011年にはその量が1億tになると予測³⁾されている。

そのため、Table1に示すように、鉄鋼スクラップから銅を除去するための様々な方法が研究された。本研究では、その中の一つであるフラックス精錬法に注目した。現在、鉄鋼中からの脱硫および脱りんはフラックス精錬法により行われ、その設備を使用できる可能性がある。既往の研究においては、Table1に示すように、

Table1 Comparison of copper removal rate⁴⁾.

(固相処理)			(液相処理)			
方式	溶解速度	脱銅率	方式	脱銅率	脱銅速度	
金属浴浸漬	Mg : 3×10^3 Al : $2 \sim 5 \times 10^3$ (物質移動係数 Mg, Al : 8×10^3 cm/sec)	90%以上 /10min.	蒸発精錬	真空(10kg)	約95%(0.1torr ; 2hr)	0.0047 (cm/sec) = 3.7×10^{-4} (sec ⁻¹)
	真空+脱炭 (10kg)			40%(1torr) : 2hr	7×10^{-5} (sec ⁻¹)	
真空+プラ ズマ(1.5kg)	93%(Ar-25%He, 2Hr)					
アンモニア ガス(1kg)	94%	温度: 1873~1900K (1~30torr) $1.7 \sim 5 \times 10^{-3}$ (cm/sec)				
塩化精錬	1.4×10^{-5} (cm/sec)	全て塩化 /30min.	塩化精錬(100g)	40%(炭素飽和鉄) 40%(溶鉄)	2.7×10^{-5} (sec ⁻¹)	
融点差利用		95%以上		脱銅率	分配比	
湿式 処理	濃硫酸	2×10^6 (g/cm ² · s)	フラックス 精錬 (10g~ 2kg)	硫化物	FeS : 50%, FeS-X (X=K ₂ S : 66%, Na ₂ S : 70%, Li ₂ S : 75%, Sr : 69%, BaS : 65%, CaS : 50%, MgS : 47%, Al ₂ S ₃ : 74%) フラックス原単 位 : 100kg/t	FeS : 10, FeS-X (X=K ₂ S : 20, Na ₂ S : 24, Li ₂ S : 30, Sr : 22, BaS : 19, CaS : 10, MgS : 9, Al ₂ S ₃ : 29)
	濃硝酸	1×10^4 (g/cm ² · s)				
	アンモ ニア水 溶液	0.42 (g/min.) = 1×10^4 (g/cm ² · s) 反応定数 = $2 \sim 4 \times 10^{-3}$ (cm/s)				
	チオン 酸 アンモ ニウム	3×10^5 (g/cm ² · s)	硫酸塩	Na ₂ SO ₄ : 40%, K ₂ SO ₄ : 30%, CaSO ₄ : 8%, BaSO ₄ : 10% フラックス原単 位 : 100kg/t		

様々なフラックス組成と温度で銅の平衡分配比が測定されている。しかし、鉄鋼スクラップからの脱銅処理を実現するための速度論的知見が不足している。

そこで本研究では、硫化物フラックス精錬法による溶鉄からの脱銅速度の調査を目的とした。

2. 実験方法

【電気炉による脱銅実験】

電気炉内にムライト製反応管（内径 52×外径 60×長さ 1000mm）を設置し、1400°Cに保持した後、反応管内にArガス(33cm³/min)を導入した。反応管内の均熱帯部分に、銅を約 1mass%含む炭素飽和鉄を入れた黒鉛坩堝（内径 28×外径 36×高さ 90mm）を設置した。坩堝中試料の溶解を確認した後、ステンレス管（内径 20×外径 25×長さ 720mm）を使って粉状の硫化鉄を装入し、黒鉛蓋をはめて所定の時間保持した。保持後は電気炉から坩堝を取り出し、Ar気流で急冷した。

【高周波溶解炉による脱銅実験】

黒鉛坩堝(内径 48×外径 62×高さ 130mm)に電解鉄 500gおよび銅片 5gを入れて高周波溶解炉中に設置し、内側に耐火シートを貼ったアクリル板で周囲を囲った。囲いの中にArガス(1000cm³/min)を流しながら試料を加熱し、溶解を確認した後、炭素飽和になるまで 1400°Cで 2 時間保持した。その後、薬包紙に包んだ粉状のFeS 50gを坩堝中に装入した。フラックス装入直前と装入後から所定の時間毎に、炭素飽和溶鉄は不透明石英管で採取し水中急冷、硫化物フラックスは鉄板を使って掬い取りArガスで急冷することでサンプリングを行った。

【分析方法】

ICP-OES により、実験後分離した炭素飽和鉄試料とフラックス試料中の Cu の定量分析を行った。

3. 結果

【電気炉による脱銅実験】

電気炉の実験では、炭素飽和鉄 20g および FeS 10g と、炭素飽和鉄 100g および FeS 10g の二つの試料の量で実験を行った。前者の結果を Figs.1, 2 に、後者の結果を Figs.3, 4 に示す。

【高周波溶解炉による脱銅実験】

実験結果を Figs.5, 6 に示す。高周波溶解炉では反応時間を変えた実験を行った。実験 No.1 が 30 分まで 5 分毎のサンプリング、No.2 が 0 分、1 分、2 分、4 分、5 分と 10 分後にサンプリングした実験である。

また、Figs.2, 4, 6 中の白丸で示す点は、フラックスから溶鉄へ銅が移動した実験結果である。

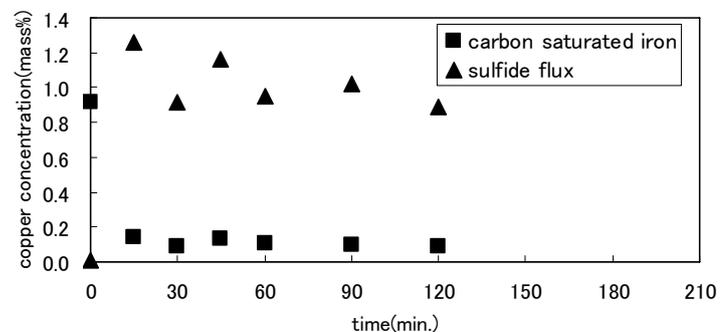


Fig.1 Change of copper concentration in molten iron and flux at electric resistance furnace. (carbon saturated iron: 20g)

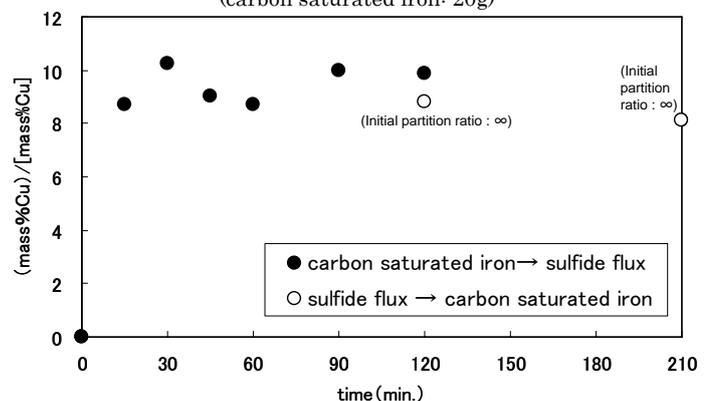


Fig.2 Change of copper partition ratio at electric resistance furnace. (carbon saturated iron: 20g)

4. 考察

炭素飽和鉄 20gおよびFeS 10gの電気炉における実験では、溶鉄中銅濃度は約 1mass%から 0.15mass%まで減少した。15 分以降の分配比は約 10 で、文献値⁵⁾とほぼ同じ値であった。一方、炭素飽和鉄 100gおよびFeS 10gの実験では、溶鉄中銅濃度は約 1mass%から約 0.6mass%まで減少した。分配比は約 6 であり、復銅方向の実験結果から 15 分の反応で既に定常値に到達していると考えられる。

高周波溶解炉の実験結果では、フラックス装入 1 分後が、フラックス中銅濃度、銅分配比ともに最大で、徐々に減少し、5 分後以降は一定値となった。

また、これらの系では硫化鉄フラックスによる脱銅の速度は非常に大きいことが分かった。

【文献】

- 1) (社)日本鉄鋼連盟：「鉄鋼生産速報」, <http://www.jisf.or.jp/data/seisan/index.html>, 2010/01/18, および「worldsteel 銑鉄・粗鋼生産量・時系列表」, <http://www.jisf.or.jp/data/iisi/index.html>, 2010/01/18.
- 2) (社)日本鉄源協会：「鉄源需給基礎情報-日本の鉄鋼蓄積量推計-」, <http://www.tetsugen.gol.com/kiso/5chikujapan.htm>, 2010/01/18.
- 3) 山内秀樹、三輪守、小林日登志：ふえらむ, Vol.4(1999)No.6, p.378-383.
- 4) (社)日本鉄鋼協会 高温プロセス部会 循環性元素分離研究会：「スクラップ中のトランプエレメント分離法に関する基礎的検討」, (1996), p.143.
- 5) 王潮、長坂徹也、日野光元、萬谷志郎：鉄と鋼, Vol.77(1991)No.5, p.644-651.

【学会発表】

1. 仲正洋、松浦宏行、月橋文孝、内田祐一：「硫化物フラックスによる溶鉄からの脱銅挙動」第 158 回 日本鉄鋼協会秋季講演大会, CAMP-ISIJ, Vol.22(2009)No.2, p.808.

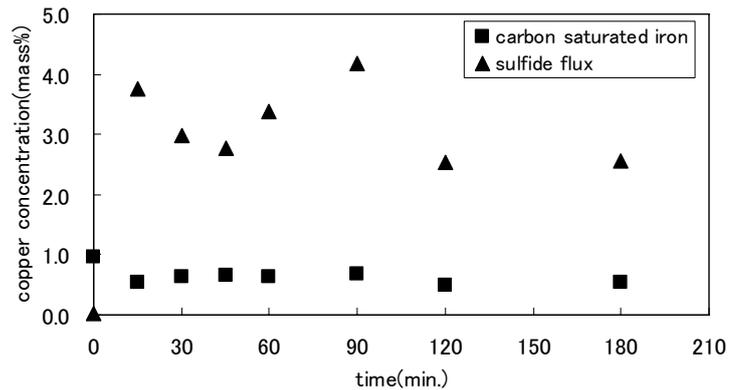


Fig.3 Change of copper concentration in molten iron and flux at electric resistance furnace. (carbon saturated iron :100g)

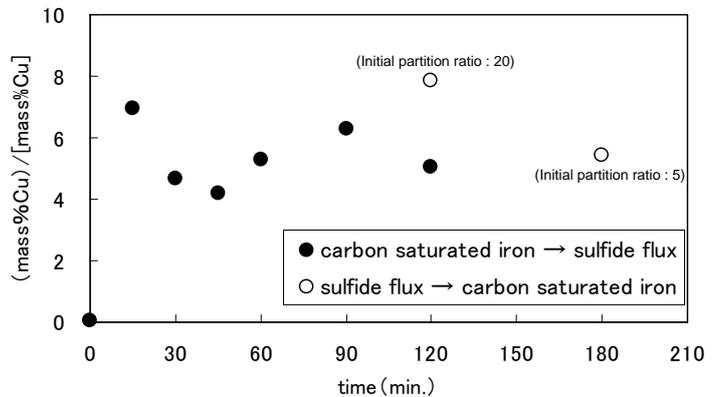


Fig.4 Change of copper partition ratio at electric resistance furnace. (carbon saturated iron :100g)

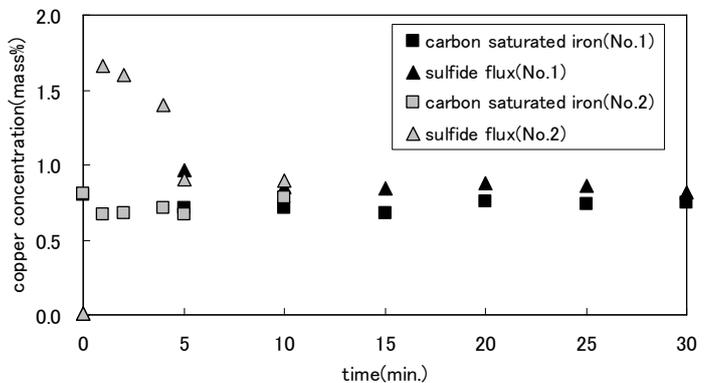


Fig.5 Change of copper concentration in molten iron and flux at induction heating furnace.

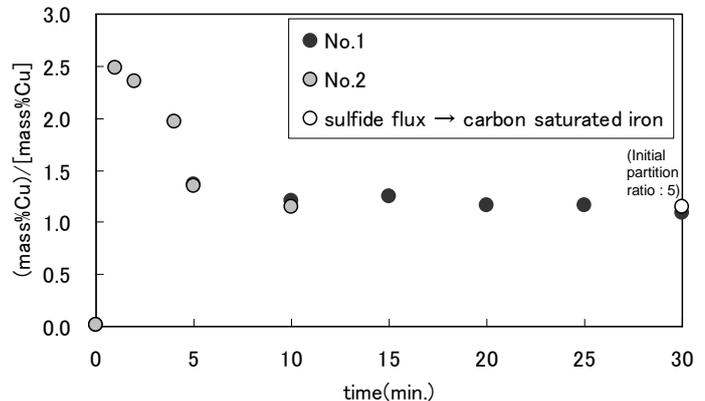


Fig.6 Change of copper partition ratio at induction heating furnace.