

# FeCl<sub>2</sub>による炭素飽和溶鉄からの脱銅

雀部 実\*・原田 衛司\*<sup>2</sup>・山下 智司\*

Removal of Copper from Carbon Saturated Molten Iron by Using FeCl<sub>2</sub>

Minoru SASABE, Eishi HARADA and Satoshi YAMASHITA

**Synopsis :** Possibility of removal of copper from molten iron by using FeCl<sub>2</sub> is experimentally examined in a small size experimental apparatus. Pulverized FeCl<sub>2</sub> is injected with nitrogen gas into molten iron saturated with carbon. The iron chloride is first vaporized in molten iron and then reacts with copper alloyed in molten iron. 0.7 and 0.06% of copper contents are decreased to 0.5 and 0.04%, respectively, under 230hPa in partial pressure of FeCl<sub>2</sub> at 1450°C.

Rate equation can be written as an apparent first order reaction for the copper contents:

$$-\log [\%Cu]_t / [\%Cu]_0 = \{ \exp(-3.72 \times 10^3 / T + 1.04) \} t,$$

where T is temperature in Kelvin and t is time in minute.

No effect of mass of specimen on the reaction rate is observed under the experimental condition. Rate determining step of the reaction is estimated as diffusion process of copper in the molten metal. It is estimated that the minimum ratio of mass of FeCl<sub>2</sub> to molten iron is 18.5kg-FeCl<sub>2</sub>/1t-iron when 0.5% of the copper content change to 0.1%.

**Key words :** steelmaking; injection; copper; iron chloride; temperature; efficiency; reaction rate.

## 1. 緒言

鉄スクラップから銅を除去するための最近の研究には、大きく分けて二つの流れがある。その一つは、シュレッダーで切断後の選別過程で分離しきれなかったが、鉄とはまだ合金化していない残留銅を除去するための研究であり、もう一つは、すでに鉄と合金化してしまった銅を除去するための研究である。本研究は後者に属するものである。

後者に関する研究として、鉄中の銅を硫化銅として除去するための研究と、銅を金属銅蒸気として蒸発させて除去するための研究がある。硫化銅として除去する研究では、フラックス中にNa<sub>2</sub>Sが存在すると溶鉄-フラックス間の銅の分配比が大きくなることが明らかになっている<sup>1-3)</sup>。また、脱銅剤として、硫酸塩を用いることが可能であることも報告されている<sup>4)</sup>。最近では、Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を利用することも提案されている<sup>5)</sup>。しかし、これらフラックスを用いる方法は、大量のフラックスを使用する必要のあること、精錬後のフラックスの処理方法が未解決であることなどが、問題点として指摘されている。

一方、銅を蒸気として溶鉄中から連続的に除去しようという研究<sup>6-9)</sup>は、反応生成物処理に関する問題が少ないという点から、注目されている。溶融純銅の平衡蒸気圧は、1450から1650°Cの間では約14Pa<sup>10)</sup>と低い。溶鉄中に0.5mass%

のCuのみが溶解しているときのCuのRaoult基準の活量 $a_{Cu}$ は、 $\gamma_{Cu}^0 = 8.6^{11)}$ を用いると、 $a_{Cu} = 0.038$ となり、この値をCuの分圧 $P_{Cu}$ に換算すると、 $P_{Cu} = 0.53\text{Pa}$ という低い値となる。しかし、炭素飽和溶鉄中では、 $a_{Cu}$ はRaoult則からさらに正に偏倚する<sup>11)</sup>ので、0.5mass%の場合、 $a_{Cu} = 0.067$ と炭素の無い場合の約2倍の値となる。これから、 $P_{Cu} = 0.94\text{Pa}$ が得られるが、それでもなお、かなり低い値である。

そこで本研究は、溶鉄中のCuをいったん蒸気圧の高い化合物としたのち、この蒸気を系外に排出する方法の存否を実験的に検討する。本研究以外に、溶鉄中のCuが蒸気圧の高い化合物となったのち、系外に排出されているのではないかと考えている研究に、酸素を含有する溶鉄からのCuの除去がある<sup>8)</sup>。その研究では、Cuが気体低級酸化物となって系外に排出されているのではないかと、推定している。しかし、その機構はまだ明確にはなっていない。

溶鉄中のCuを気体として除去する別の方法として、Cuを塩化物として除去する方法が考えられる。しかし、鉄の塩化物が生成する標準自由エネルギー変化と銅が塩化するそれとでは、後者の方が値が大きく、塩素ガスを利用して溶鉄中の銅を除去することは困難が予想される。事実、N<sub>2</sub>に10%のCl<sub>2</sub>を混ぜて0.5mass%のCuを含有する溶鉄に反応させたところ、脱銅せずに溶鉄中に銅が濃化した。すなわち、鉄の方が優先的に塩化された。そこで本研究では、FeCl<sub>2</sub>を用

平成7年8月3日受付 平成7年11月29日受理 (Received on Aug. 3, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

\* 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

\* 2 千葉工業大学大学院生 (現: 大同特殊鋼(株)) (Graduate Student, Chiba Institute of Technology, now Daido Steel Co., Ltd.)

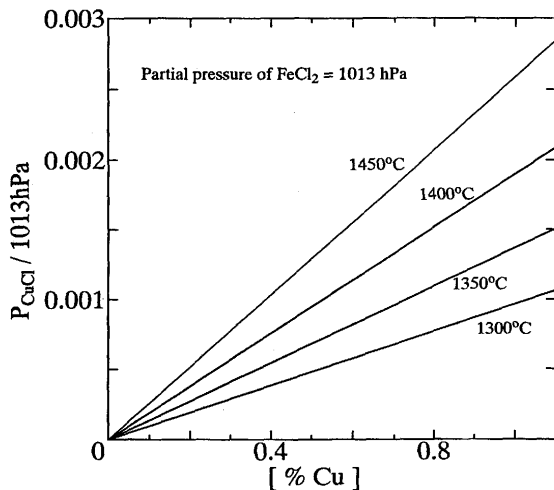


Fig. 1. Relationship between partial pressure of copper chloride and copper content in molten iron under 1013hPa of iron chloride partial pressure.

い、(1)式にしたがって溶鉄中のCuと反応させ、気体のCuClとして系外に排出除去することを試みた。

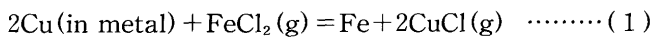


Fig. 1に、炭素飽和鉄中の銅と1013hPa (=1atm)のFeCl<sub>2</sub>が平衡したときのP<sub>CuCl</sub> (CuClの分圧)を、熱力学データ<sup>12)</sup>を用いて計算した結果を示す。計算に用いたa<sub>Cu</sub>は、炭素の相互作用も考慮している<sup>11)</sup>。これによると、1450°Cの炭素飽和溶鉄中で0.5mass%のCuがFeCl<sub>2</sub>と平衡しているときのP<sub>CuCl</sub>は約120Pa (=0.0012atm)であり、金属Cuの蒸気圧の約120倍となる。これは、気体FeCl<sub>2</sub>中に気体CuClが約0.12mol%含まれることを意味する。反応生成物であるCuCl(沸点1367°C)は、未反応のFeCl<sub>2</sub>(沸点1024°C)と混合したままキャリアガスあるいは真空ポンプで系外に排出できるが、排出途中で沸点の差を利用して、両者の分離が可能であると考えられる。したがって、未反応のFeCl<sub>2</sub>は、繰り返し使用できる可能性もある。

## 2. 実験方法

使用した装置の概略を、Fig. 2に示す。外径60mm、内径52mm、長さ1000mmのムライト製反応管の中に、外径38mm、内径27mm、深さ95mmの黒鉛のつぼを置いた。図には示していないが、つぼと反応管の間に、外径50mm、内径40mmの黒鉛製管を置き、ムライト製反応管と塩化物蒸気が直接接触することを防いだ。反応管の上下端はシリコンゴム製の栓で封じているが、上部の栓には粉体導入管、ムライト製サンプリングホール、ガラス製のガス導入管がついている。粉体導入管の上部はムライト管で、その下部に黒鉛ノズルが高温用接着剤で接着されている。ノズルの先端は、つぼの底付近にまで達している。サンプリングホ

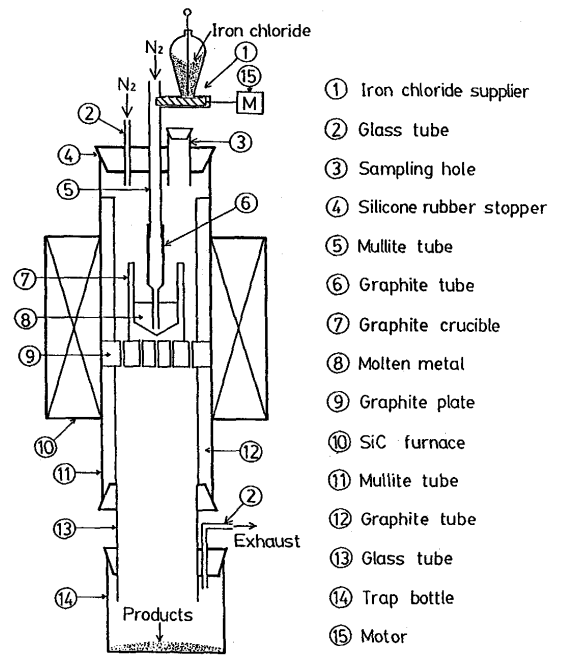


Fig. 2. Schematic illustration of experimental apparatus.

ールは、通常、小型のシリコンゴム栓で閉じておき、所定時間毎にゴム栓をはずして、ここから注射器につないだ石英管を差込んで、試料を吸い上げた。1回のサンプリング量は約2gである。下部の栓には、反応後に温度が下がって粉体となったFeCl<sub>2</sub>とCuClを集めるための、トラップボトルが接続されている。

実験手順は次の通りである。予め作成しておいた、銅を含有する炭素飽和鉄を、るつぼ内で溶融する。このとき、ノズルの先端は、るつぼの上端付近まで引き上げられており、粉体導入管とガス導入管の両方から、それぞれ50ml/minの流量でN<sub>2</sub>を流す。このガスはシリカゲルと過塩素酸マグネシウムで脱水したのち、加熱した金属マグネシウムチップ充填層を通過させて、脱酸している。

試料が溶融したのち、所定温度に達したら、粉体導入管経由のN<sub>2</sub>流量を300ml/min、ガス導入管経由のN<sub>2</sub>流量を100ml/minとしたのち、ノズル先端を溶鉄の底付近まで下げる。そして、十分に乾燥した粉末FeCl<sub>2</sub>を投入量0.5g/minとなるよう、直流モーターで回転するスクリーフィーダーで、粉体導入管経由のN<sub>2</sub>ガス中へ、連続的に切出す。ガスとともに溶鉄中に運ばれた粉末FeCl<sub>2</sub>は、溶鉄中で気化したのち、反応する。N<sub>2</sub>ガスとともに反応管を出たFeCl<sub>2</sub>とCuClは、トラップボトルで凝縮する。トラップボトルを出たのちのN<sub>2</sub>ガスは、チオ硫酸ナトリウム水溶液を入れたブリーダを経由して、大気中に放出した。すなわち、反応中の容器内の全圧は、ほぼ1013hPa (=1atm)である。したがって、N<sub>2</sub>の流量300ml/min (=0.0134mol/min)、FeCl<sub>2</sub>の投入量0.5g/min (=0.0039mol/min)の場合、P<sub>FeCl<sub>2</sub></sub> = 230hPa (=0.23atm)となる。粉体導入管のN<sub>2</sub>流量を300ml/min以上にした

ところ、溶鉄がるつぽから吹きこぼれたので、この値に固定した。

FeCl<sub>2</sub>は、溶鉄に塩素ガスを作用させて自作したものを用いた。生成した塩化鉄を重クロム酸滴定法により分析したところ、FeCl<sub>2</sub>=61mass%、FeCl<sub>3</sub>=39mass%となっていた。また、塩化銅含有率はCuCl換算で0.009mass%であった。試料の質量は約100gとしたが、質量の効果を調べるときのみ、50あるいは25gとした。ほとんどの測定で、約0.6-0.7%のCuを含有する炭素飽和溶鉄を用いたが、一部の実験では、初期Cu濃度を0.1mass%以下とした。実験温度は1300から1450°Cの50°Cおきとした。溶鉄中の銅の分析は、ICP発光分光分析によった。

### 3. 実験結果

#### 3・1 反応速度

実験結果の一例として、試料質量が100g、温度1450°Cの場合を、Fig. 3に示した。また、この条件で複数回実験を繰り返したのちに、トラップボトル内にたまった粉体をICP発光分光分析法により分析したところ、CuCl換算で0.137mass%のCuが認められたので、銅が気化して除去されていることが確認された。

見かけの反応速度定数を求めるため、Fig. 3に示したデータを、0次反応、1次反応、2次反応を仮定してグラフ化し、見かけの反応の次数を決定した。0次反応を仮定したときのグラフをここには示していないが、明らかに曲線となった。1次反応を仮定してプロットしたFig. 4と、2次反応を仮定してプロットしたFig. 5のいずれも、各ヒート毎のデータは、図中の点線で示す直線のどれかにのった。Fig. 4の2本の点線の傾きの大きさは、それほど大きな差はないが、Fig. 5の各点線のそれはかなり異なる。また、Fig. 4の傾きの大きさは初期銅濃度(以下、[%Cu]<sub>0</sub>)に依存しない

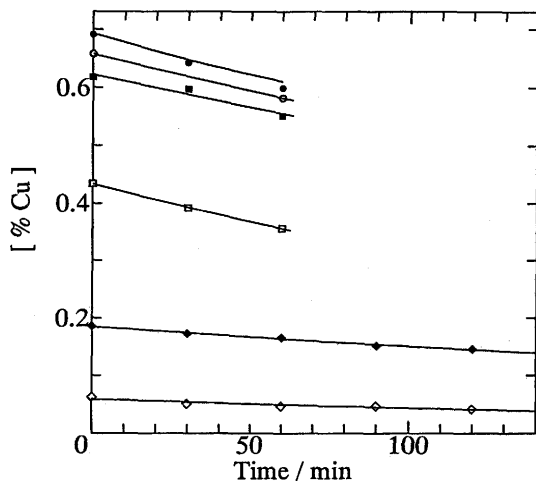


Fig. 3. Change in copper contents in molten iron with time in the case of 100g of mass of specimen at 1450°.

が、Fig. 5は[%Cu]<sub>0</sub>が大きくなると傾きが大きくなる。見かけの2次反応を仮定すると、見かけの反応速度定数が初期濃度によって変化すること、Fig. 4の2本の点線の傾きの違いが小さいことなどから、本研究結果はみかけの2次反応を仮定するよりも、見かけの1次反応を仮定して整理することの方が妥当であると判断した。Fig. 4中の全データを最小2乗法により平均したものを、実線で示した。実線は、(2)式で与えられる。

$$-\ln[\%Cu]_t / [\%Cu]_0 = 2.68 \times 10^{-3} t \quad (2)$$

ここで、[%Cu]<sub>t</sub>は時間t(min)における銅の濃度である。

本研究では、装置の耐久性から長時間の測定ができず、最も高い[%Cu]<sub>0</sub>、すなわち0.69mass%Cuのときに終点の[%Cu]を0.47mass%までに、最も低い[%Cu]<sub>0</sub>、すなわち0.063mass%のときに終点の[%Cu]を0.042mass%にまで下げることができたが、[%Cu]<sub>0</sub>≒0.7mass%のものを1ヒート

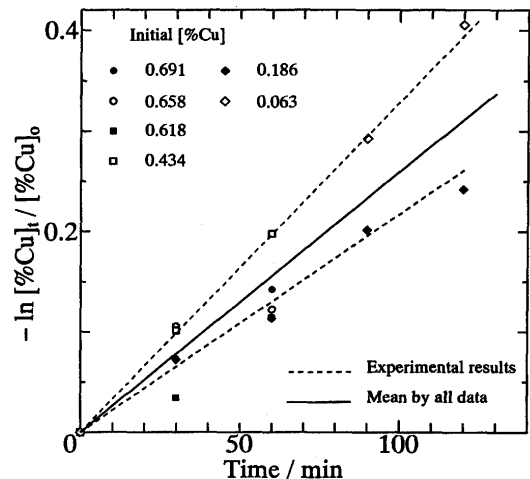


Fig. 4. Apparent first order reaction plots for copper content in the case of 100g of mass of specimen at 1450°.

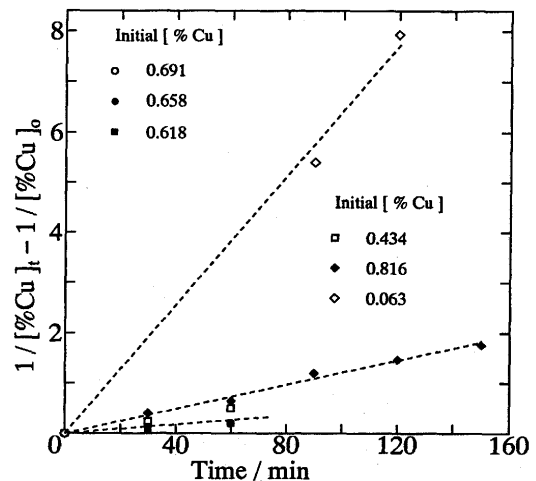


Fig. 5. Apparent second order reaction plots for copper content in the case of 100g of mass of specimen at 1450°.

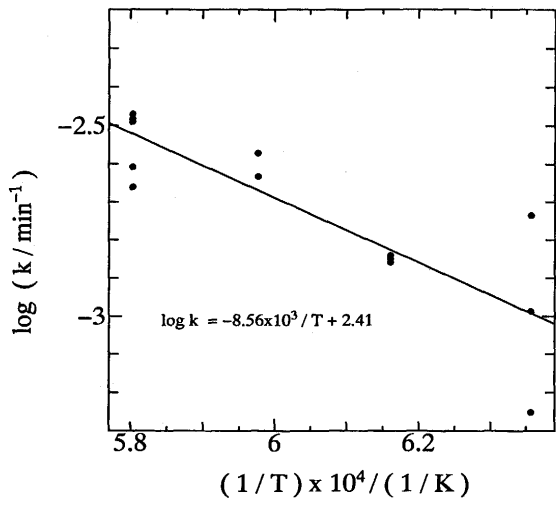


Fig. 6. Relationship between decimal logarithm of rate constant and reciprocal temperature.

トで0.1mass%程度にまで下げることができかどうかは、確認できなかった。しかし、銅の初期濃度に依存しない見かけの反応速度定数が得られているので、反応時間を十分に取れば到達可能であると考えられる。

3・2 温度の効果

試料質量100gの場合の種々の温度での実験結果を、見かけの1次反応として整理し、その見かけの反応速度定数と温度の関係を、Fig. 6に示した。多少のばらつきはあるものの、ほぼアレニウスの関係を満たしている。銅濃度に関する見かけの1次反応の反応速度定数と温度の関係は、(3)式で記述できる。

$$\log k' = -8.56 \times 10^3 / T + 2.41 \dots \dots \dots (3)$$

ここで、見かけの反応速度定数 $k'$ の単位は1/min,  $T$ は絶対温度である。これより、見かけの活性化エネルギーを求めると、71.2kJ/mol(=16.9kcal/mol)となる。したがって、温度も考慮した反応速度式は、(4)式で与えられる。

$$\begin{aligned} & -\log [\%Cu]_t / [\%Cu]_0 \\ & = \{ \exp(-3.72 \times 10^3 / T + 1.04) \} t \dots \dots \dots (4) \end{aligned}$$

3・3 試料質量の影響

1450℃にて試料の質量を変えて測定した結果を、Fig. 7に示した。この整理は、試料質量が25g, 50g, 100gと変化したとき、測定値にばらつきがあるものの、試料質量毎に最小2乗法で見かけの反応速度定数を求めると、25gのとき $k' = 4.20 \times 10^{-3} / \text{min}$ , 50gのとき $3.13 \times 10^{-3} / \text{min}$ , 100gのとき $2.68 \times 10^{-3} / \text{min}$ であることを示している。すなわち、試料質量が小さくなると見かけの反応速度定数はやや大きくなる。しかし、質量が1/4倍になっても見かけの反応速度定数は1.6倍しか大きくならない。見かけの反応速度定数におよぼす試料質量の影響がそれほど明確ではないため、ここでは全測定値の平均も実線で示した。全測定の平均の見かけ

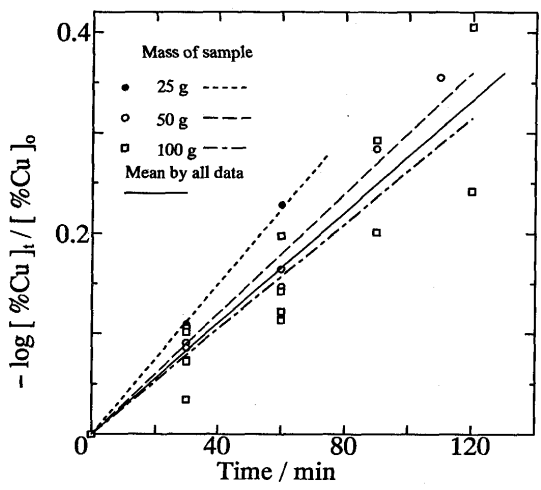


Fig. 7. Effect of mass of specimen on the reaction rate constant.

の反応速度定数は、 $k' = 2.77 \times 10^{-3} / \text{min}$ となった。また、実験終了後の試料回収率は、いずれの質量でも85-95%であった。ただし、試料質量100gの場合は、他に比べやや回収率が悪い。この場合は、試料の一部が直径1-3mmの粒鉄となって、吹きこぼれていた。

4. 考察

4・1 塩化鉄の利用率

投入された塩化鉄が、銅の除去のために、どの程度利用されているのかを求める。まず最初、系内には $[\%Cu]_0$ の濃度の溶鉄だけが存在し、 $FeCl_2$ は存在しないものとする。そこに $dn$ モルの $FeCl_2$ を投入し、溶鉄のCu濃度が $d$   $[\%Cu]$ だけ変化し $[\%Cu]_1$ となって平衡に達したとする。(1)式の平衡が成立しているときの $[\%Cu]_1$ ,  $P_{CuCl}$ ,  $P_{FeCl_2}$ の関係は

$$P_{CuCl} = 0.1348 [\%Cu]_1 (K \cdot a_{Fe} \cdot P_{FeCl_2})^{1/2} \dots \dots \dots (5)$$

である。ここで、 $K$ は(1)式の平衡定数であり、

$$K = 3.35 \times 10^5 \exp(-35546 / T) \dots \dots \dots (6)$$

で与えられる。(5)式を得るにあたって、Cu-C間の相互作用を考慮している<sup>11)</sup>。平衡に達したら、すべての気体を系外に排出し、新たに $dn$ の $FeCl_2$ を投入し、再び平衡を達成させる。平衡に達したときのCu濃度を $[\%Cu]_2$ とする。この操作をCu濃度が $[\%Cu]_t$ になるまで繰り返したとする。

ここで、 $dn$ を平衡を維持するために $FeCl_2$ のまま系内に存在するもの(以下、 $dn_{FeCl_2}$ )と、Cuと反応し $CuCl$ となったもの(以下、 $dn_{Fe-Cu}$ )に分ける。 $dn$ を $d$   $[\%Cu]$ あたりの変化量として記述すると、

$$dn / d[\%Cu] = dn_{FeCl_2} / d[\%Cu] + dn_{Fe-Cu} / d[\%Cu] \dots \dots \dots (7)$$

となる。反応容器の有効容積を $V_0$ とし、気体成分はすべて理想気体であることを仮定すると、繰り返し操作の任意の

1回あたりについてd[%Cu]あたりのCuClのモル数変化(以下,  $dn_{CuCl}/d[%Cu]$ )とFeCl<sub>2</sub>のモル数変化(以下,  $dn_{FeCl_2}/d[%Cu]$ )は, それぞれ,

$$dn_{CuCl}/d[%Cu] = (P_{CuCl}V_o/RT) \quad (8)$$

$$dn_{FeCl_2}/d[%Cu] = (P_{FeCl_2}V_o/RT) \quad (9)$$

となる。ここで, Rは気体定数, Tは絶対温度である。(1)式に従って反応が進行する場合, 化学量論の関係から,

$$dn_{CuCl} = 2dn_{Fe-Cu} \quad (10)$$

が得られるから,  $a_{Fe} = 0.8$ を仮定すると, (5)から(10)式までを用いて,

$$\begin{aligned} dn/d[%Cu] \\ = (P_{FeCl_2} + 2 \times 0.1206[%Cu](K \cdot P_{FeCl_2})^{1/2})V_o/RT \quad (11) \end{aligned}$$

が得られる。(11)式における[%Cu]は, 繰り返し操作の任意の1回におけるCu濃度である。[%Cu]<sub>o</sub>を[%Cu]<sub>t</sub>とするのに必要なFeCl<sub>2</sub>のモル数を $n_t$ とすると,

$$\begin{aligned} n_t &= \int_0^{n_t} dn \\ &= \int_{[%Cu]_o}^{[%Cu]_t} \{P_{FeCl_2} + 2 \times 0.1206[%Cu](K \cdot P_{FeCl_2})^{1/2}\}V_o/RT d[%Cu] \quad (12) \end{aligned}$$

である。よって,

$$\begin{aligned} n_t &= \{P_{FeCl_2}([%Cu]_o - [%Cu]_t) + 0.1206(K \cdot P_{FeCl_2})^{1/2} \\ &\quad ([%Cu]_o^2 - [%Cu]_t^2)\}V_o/(RT) \quad (13) \end{aligned}$$

が得られる。見かけの1次反応の速度式から

$$[%Cu]_t = [%Cu]_o \exp(-k't) \quad (14)$$

が得られるので(13)式は(15)式とすることができる。

$$\begin{aligned} n_t &= \{P_{FeCl_2} + 0.1206(K \cdot P_{FeCl_2})^{1/2}(1 + e^{-k't})\} \\ &\quad ([%Cu]_o V_o)/(RT) \quad (15) \end{aligned}$$

(15)式は脱銅するための必要最小限のFeCl<sub>2</sub>のモル数を与えている。これをFeCl<sub>2</sub>の質量 $W_t$ にすると,

$$\begin{aligned} W_t &= M_{FeCl_2} n_t = \\ &\quad \{P_{FeCl_2} + 0.1206(K \cdot P_{FeCl_2})^{1/2}(1 + e^{-k't})\} \\ &\quad ([%Cu]_o V_o \times 127)/(RT) \quad (16) \end{aligned}$$

となる。ここで $M_{FeCl_2}$ はFeCl<sub>2</sub>の分子量である。

塩化鉄の利用率 $\eta_{FeCl_2}$ を(17)式で定義する。

$$\eta_{FeCl_2} = W_t/(Jt) \quad (17)$$

ここで, Jは単位時間あたりのFeCl<sub>2</sub>の投入量, tは時間である。(16)(17)式と1次反応の速度式から, (18)式が得られる。

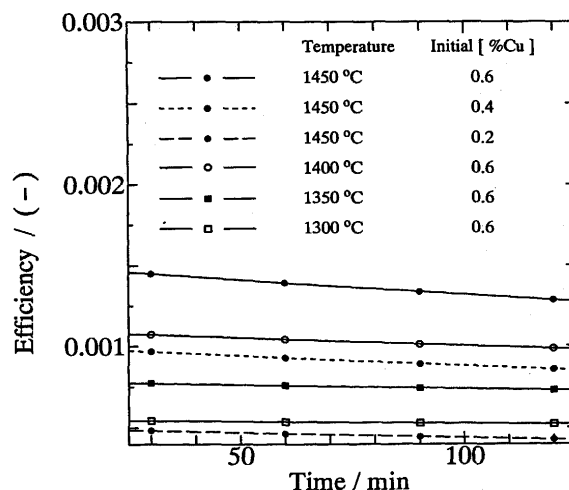


Fig. 8. Efficiency change of FeCl<sub>2</sub> injected into molten iron with time.

$$\begin{aligned} \eta_{FeCl_2} &= 127 \{P_{FeCl_2} + 0.1206(K \cdot P_{FeCl_2})^{1/2}(1 + e^{-k't})\} \\ &\quad V_o [%Cu]_o (1 - e^{-k't}) / (RTJt) \quad (18) \end{aligned}$$

(18)式を用いて求めた本研究結果の $\eta_{FeCl_2}$ の数例を, 時間の関数としてFig. 8に示した。Fig. 8を作成するにあたって, 見かけの反応速度定数は, Fig. 6に示した平均値を用い,  $V_o$ は反応容器の内容積として8.5lを仮定し, また, 窒素ガス流量300ml/min(=0.0134mol/min)とFeCl<sub>2</sub>の投入量0.5g/min(=0.0039mol/min)および全圧1013hPa(=1atm)から,  $P_{FeCl_2} = 230hPa$ (=0.23atm)とした。また,  $R = 0.082l \cdot atm/mol$ である。求めた $\eta_{FeCl_2}$ は, 0.0004から0.0015と非常に小さく, 投入されたFeCl<sub>2</sub>のほとんどは, 反応に関与せず, 吹き抜けていたものと考えられる。

次に, 本研究条件で, 1450°Cにて[%Cu]<sub>o</sub>=0.5の溶鉄100gを[%Cu]<sub>t</sub>=0.1とするために必要なFeCl<sub>2</sub>の質量 $W_t$ を, (16)式を用いて求める。 $k' = 2.77 \times 10^{-3}/min$ であるから, 必要とする時間を(2)式から求めると,  $t = 581min$ となる。したがって,  $W_t = 1.85g$ となる。すなわち, 溶鉄に対する精錬剤の比は18.5g-FeCl<sub>2</sub>/1kg-ironに相当することになる。ただし, この値は $V_o$ に大きく影響される。ここでは,  $V_o$ に容器の室温に近い部分まで算入しているため, 多少大きめの見積りとなっている。

#### 4・2 試料質量の影響

本研究では, 試料の質量の影響をわずかしき受けなかった。その理由を考察する。試料の体積と反応表面積を考慮した反応速度式は(19)式で書ける。

$$-\ln[%Cu]_t/[%Cu]_o = (A/V)k''t \quad (19)$$

ここで, Aは反応界面積, Vは試料体積,  $k''$ は見かけの反応速度定数( $k' = (A/V)k''$ )である。気体を強く溶鉄中に吹き込んでいること, およびFeCl<sub>2</sub>が気化することによる気相の急激な膨張により, 溶鉄は気体中に全部跳ね上げられ, い

くつかの粒滴に分割されたまま気相中を運動している、というモデルを考える。この溶鉄粒滴の平均半径を $r$  (以下、相当半径とよぶ)、気相中に存在する溶滴粒の個数を $m$ とすると

$$A = 4\pi r^2 m \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$V = (4/3)\pi r^3 m \quad \dots\dots\dots (21)$$

であるから、(19)から(21)式を用いることにより

$$-\ln[\%Cu]_t/[\%Cu]_0 = (3k''/r)t \quad \dots\dots\dots (22)$$

が得られる。したがって、 $k''$ と $r$ が一定である限り、 $k'$ も一定である。 $k''$ は律速段階が変わらないかぎり一定と考えてよい。本研究では、試料質量が変化すると $m$ は変化するが、相当半径は試料の質量によってわずかにしか変化しないので、見かけの反応速度定数 $k'$ も質量の影響をわずかにしか受けなかったものと考ええる。

### 4・3 反応の律速段階

反応速度は、銅濃度に対する見かけの1次反応として記述することがほぼ妥当であると判断された。このような場合、律速段階として、1)溶鉄内の銅の拡散過程、2)溶鉄-気相界面の化学反応過程、3)溶鉄表面付近の気相内の反応生成物の拡散過程、のいずれか、あるいはこれらの過程による混合律速が考えられる。しかし、気相内の反応生成物の拡散過程が律速段階となることは、得られた見かけの活性化エネルギー71kJ/molが気相内の拡散に対して通常得られる値<sup>13)</sup>の約10倍ほどとなっていること、試料がかなり激しく攪拌されていることなどから、採用しなくてもよいと考えられる。また、(1)式で記述される化学反応が律速段階であるとすると、銅濃度に対する見かけの2次反応として記述される可能性が高いから、化学反応過程が律速段階であることも、否定されることになる。

残された可能性は、溶鉄中のCuの拡散過程である。溶鉄中のCuの拡散係数に関するデータは見当たらないが、溶鉄中の他の元素の相互拡散の活性化エネルギーのデータ<sup>14)</sup>と比較すると、炭素が50.4kJ/mol, Crが65kJ/mol, Mnが54.6-70.6kJ/mol, Moが90kJ/molなどであり、本研究の値とそれほど大きな隔たりはない。見かけの反応の次数がCu濃度に対して1次であること、活性化エネルギーの値が不自然でないことなどから、溶鉄中の銅が反応界面へ拡散する過程が律速段階である可能性が大きい。

## 5. 結言

溶鉄中の銅を、塩化鉄を用いて精錬除去する方法の基礎研究のため、炭素飽和鉄中の銅とFeCl<sub>2</sub>との間の反応の、反応速度を測定した。その結果、以下のことが明らかとなっ

た。

(1) FeCl<sub>2</sub>による溶鉄の脱銅は可能である。

(2) 最も高い初期銅濃度の場合で0.69%Cuを0.47%Cuへ、最も低い初期銅濃度の場合に0.063%Cuを0.042%Cuに下げることのできることを、実験的に確認した。

(3) 反応速度は、銅濃度に対する見かけの1次反応として、整理できる。この見かけの反応速度定数は、銅の初期濃度に依存しないので、耐久性のある装置を作製できれば、0.7%Cuを0.1%Cu以下にまで1ヒートで精錬することは可能であるとえられる。

(4) 理論的に必要とされるFeCl<sub>2</sub>量を求め、これと実験に使用したFeCl<sub>2</sub>量と比較した。その結果、本研究での最もよい反応効率でも、0.15%と低いものであることが分かった。

(5) 本研究装置で0.5%Cuを0.1%Cuまで下げるのに最小限必要なFeCl<sub>2</sub>の量は、1.85g-FeCl<sub>2</sub>/100g-ironと計算された。

(6) 反応の律速段階は、溶鉄中の銅の拡散過程にある可能性が大きい。

本研究の研究費の一部に、千葉工業大学研究所助成金および平成6年度文部省科学研究費一般研究Cがあてられた。また、実験には、当時千葉工業大学金属工学科学生であった富沢康二、生川雅之、岡崎政行の諸君の協力があつた。以上、記して謝意を表する。

## 文 献

- 1) T.Imai and N.Sano: Trans. ISIJ, 28 (1988), 999.
- 2) I.Jimbo, M.S.Sulsky and R.J.Fruehan: Proc.W.O. Philbrook Memorial, (1988), 4133.
- 3) 萬谷志郎, 日野光元, 長坂徹也, 王 潮: 循環性元素分離部会中間報告書 Vol.1, 日本鉄鋼協会特基研究会循環性元素分離部会編, (1993) 4月, 15.
- 4) 松尾 亨: 循環性元素分離部会中間報告書, Vol.1, 日本鉄鋼協会特基研究会循環性元素分離部会編, (1993) 4月, 19.
- 5) 深谷祐一, 真保良一, 小川 修: 資源・素材'95(春期大会)講演概要集, (1995) 3月, 106.
- 6) 森 克巳, 陳 曉, 岸本 誠, 伊藤桂祐: 循環性元素分離部会中間報告書, Vol.1, 日本鉄鋼協会特基研究会循環性元素分離部会編, (1993) 4月, 1.
- 7) 姉崎正治: 循環性元素分離部会中間報告書, Vol.1, 日本鉄鋼協会特基研究会循環性元素分離部会編, (1993) 4月, 5.
- 8) 平賀由多可, 平間 潤, 沖村利昭, 中島義夫: 循環性元素分離部会中間報告書, Vol.2, 日本鉄鋼協会特基研究会循環性元素分離部会編, (1994) 3月, 17.
- 9) 小野勝敏, 鈴木亮輔, 菊池 潤, 小泉 敦: 材料とプロセス, 7 (1994), 1142.
- 10) C.J.Smithells: Metals Reference Book 5th ed., Butterworths, (1976), 232.
- 11) 第3版鉄鋼便覧, I 基礎, 日本鉄鋼協会編, 丸善, (1981), 19-21.
- 12) I.Barin and O.Knacke: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, (1973), 255, 259, 275, 282.
- 13) F.Habashi: Principle of Extractive Metallurgy, Gordon and Breach Science Publishers, (1969), 143.
- 14) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会, (1971) 1月, 86-93.