

アンモニアガスによる溶鋼の脱銅

日谷 知嗣*・竹村 康司*・鈴木 亮輔*²・小野 勝敏*²

Elimination of Copper from Molten Steel by Ammonia Gas Blowing

Toshitsugu HIDANI, Koji TAKEMURA, Ryosuke O. SUZUKI and Katsutoshi ONO

Synopsis : Based on the finding that blowing of NH₃ gas onto molten pure copper at atmospheric pressure causes its evaporation of enormously high rate, attempts have been made on elimination of copper dissolved in molten steel by NH₃ gas blowing under reduced pressure. Typical behaviors of molten steel by NH₃ gas are boiling, splashing and in a violent case slopping from the crucible.

Evaporation from liquid pure copper by top-blowing of NH₃ was observed by the laser-light sheet method and it was confirmed that a large amount of copper smoke takes off from the molten surface attacked by NH₃ gas. The condensates of the smoke were fine copper particles.

The decuprization experiments have been conducted to measure the rate at which the copper level in the molten steel is reduced by using a vacuum induction furnace and blowing NH₃ gas through a vertical water-cooled copper nozzle. For comparison, the rate of copper elimination from a small molten steel droplet has also been determined. From these experiments the rate constant for copper elimination from a flat and smooth surface of molten steel was the order of $2 \times 10^{-3} \text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ at 1900 K and the pressure range of 100~1000Pa.

Because the boiling phenomena are accompanied by an immense increase in the surface area from which volatile species are able to evaporate, NH₃ gas blowing may be useful to reduce the decuprization time. Nitrogen concentration in the molten steel increases with increasing the flow rate of NH₃ gas. It was reduced down to the initial level by vacuum degassing after stopping NH₃ gas blowing.

Key words : secondary steel making ; elimination of copper ; ammonia gas ; reduced pressure ; vaporization.

1. 緒言

鉄鋼スクラップの再生において、銅はその都度極低レベルまで除去しておかなければ、長期間にわたり再生を繰り返すことにより蓄積されていく。この観点から著者らは溶鋼からの脱銅の可能性を種々検討の結果、アンモニアガスを $3 \times 10^3 \text{Pa}$ 前後の減圧下で溶鋼に吹き付けることにより、銅を数mass ppmのオーダーまで除去し得ることを見いだした¹⁾。本研究は引き続きその基礎実験として、まずアンモニアガスによる溶融純銅の蒸発現象を観測し、次いでアンモニアガスによる0.3kg溶鋼並びに0.6g溶鋼液滴からの脱銅速度定数の測定、およびアンモニアガス吹き付けによる溶鋼中の窒素の挙動の測定などを行った。

連続排気の減圧下で、溶鋼表面へ水冷銅ノズルを通してアンモニアガスを多量に噴射したり、あるいはポーラスプラグを通じて溶鋼の底からアンモニアガスを吹き込むと、溶鋼は激しく沸騰し溶鋼液滴を多量に空間へ吹き上げる¹⁾。この現象は脱銅気-液界面積の飛躍的な増大に有利な要因と

なるが、基礎的数値としては単位表面積からの脱銅速度を測定する必要上、アンモニアガスの流量を絞り静的な溶鋼表面を保ちながら溶鋼中銅濃度の吹錬時間による変化を測定した。

2. 実験および結果

2・1 アンモニアガスによる溶融純銅の蒸発

2・1・1 現象の可視化

溶融純銅にアンモニアガスを常圧で吹き付けると著しい煙状の銅の蒸発が認められる。この蒸発速度は溶融純銅の完全真空下における理論最大蒸発速度をはるかに越えている¹⁾。しかしその蒸発機構は未だ解明されていない。そこでまず、アンモニアガスによる溶鋼の異常蒸発現象を可視化するために、Laser-Light Sheet法²⁾と呼ばれる光学系の測定を行った。

Fig. 1 に光学系の配置を示した。純銅試料はFig. 2 に描かれているようにアルミナるつぼ内でタングステンヒーター

平成 7 年 8 月 28 日 受付 平成 7 年 11 月 29 日 受理 (Received on Aug. 28, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

* 京都大学大学院生 (Graduate Student, Kyoto University)

* 2 京都大学工学研究科エネルギー応用工学専攻 (Department of Energy Science and Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606-01)

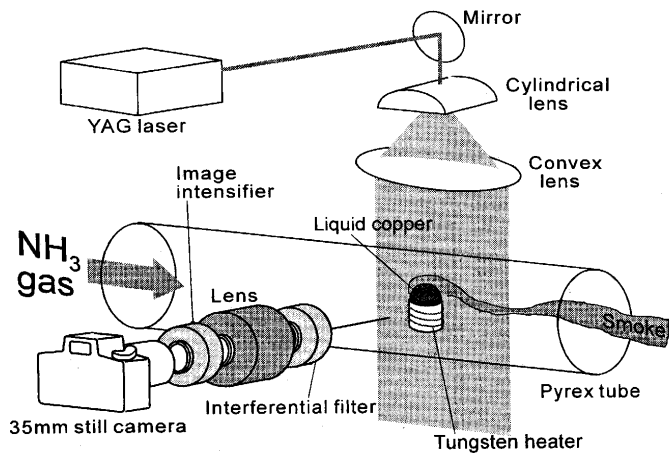


Fig. 1. Optical arrangement for laser-light sheet method.

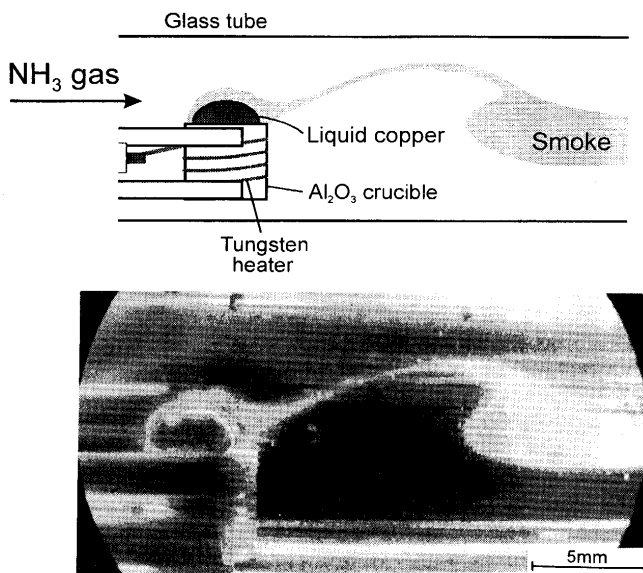


Fig. 2. Photograph showing the liquid copper and its smoke in NH₃ gas flow.

により溶解し、光源にはYAGパルスレーザーを用い、円筒レンズによりレーザーを厚さ0.2mmのシート状に調整して試料上方より10⁻⁸sの時間照射し、散乱像を直角方向から撮影した。その際、試料自体の発光の影響を除くために干渉フィルタを受光光路中に挿入するとともに、イメージインテンシファイヤの高速ゲート(約10⁻⁷s)をレーザーパルスと同期させ、蛍光面上の像を通常の35mmスティルカメラによって撮影した。この方法を用いて銅の蒸発現象を撮影した結果がFig. 2である。写真に対応する銅試料の配置を、写真の上に図示した。Fig. 2の写真は無酸素銅0.5gを溶解した後、アンモニアガス(純度99.99%以上)を流量0.15 Lmin⁻¹で系内に導入し、蒸発現象を撮影したものである。なお、反応管内壁に付着する凝縮物は走査型電子顕微鏡により観察したところ、1μm以下の球状の純銅であった。

Fig. 2の写真において半円状の溶銅上の白色部および右方

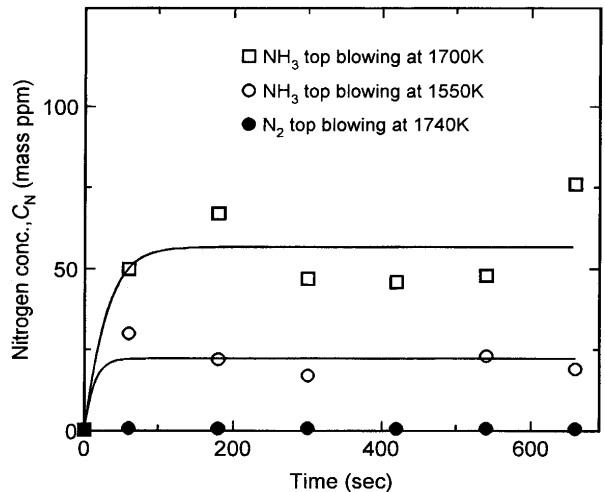


Fig. 3. Dissolution of nitrogen in liquid copper under ammonia gas top blowing at 101325 Pa. The solid circles are solubilities of nitrogen in copper under pure nitrogen gas of 101325Pa.

向へタバコの煙状にたなびいている白色部が、アンモニアガスの効果による銅の蒸気である。また溶銅表面はアンモニアガスの導入と同時に揺れを生じ、時にはスプラッシュをとまなう溶銅の沸騰現象も観察された。

2.1.2 窒素溶解度測定

次に、アンモニアガスによる溶融純銅への窒素の溶解を調べるために溶銅に101325Paの純N₂およびNH₃ガスを上吹きし、時間の経過とともに溶銅試料を急冷採取し、銅中の窒素を分析してFig. 3の結果を得た。N₂吹き付け、すなわち101325PaのN₂と平衡する溶銅中の窒素は1740Kで1mass ppm前後であるのに対して、NH₃の吹き付けにより1550~1700Kの温度範囲で40~75mass ppmの想像以上の高濃度の窒素が溶解することが判明した。

NH₃ガスは高温で分解する。すなわち高温における平衡状態はH₂とN₂の混合ガスである。NH₃が高温で存在するとすれば一種の励起状態にあると考えられ、時間とともに平衡状態へ向かってある緩和速度で緩和していく。この緩和過程で生成する水素と窒素は発生期状態にあり、NH₃結合が切れる瞬間に非常に反応性に富む水素、窒素が、熱力学的表現として高いポテンシャルで出現すると考えられる。その結果、水素と窒素は溶銅表面から一旦過飽和で溶解し、内部で再結合して水素、窒素ガスとして気相へ放出されるために溶銅の沸騰現象が起きるものと推察される。また銅の異常な蒸発は発生期の水素、窒素による銅表面での気体の窒化銅および水素化銅の生成によるものと考えられるが推察の域を出ない。

2.1.3 溶融金属とアンモニアガスの相互作用

溶融金属とアンモニアガスとの反応に関しては、Cu以外に溶融Fe, Ag, Au, Al, Ni, Zn, Si, Ge, Sn, Pbなどにアンモニアガスを作用させ、それぞれの蒸発挙動を調べたところ、

GeおよびSnにおいてのみ異常蒸発が観察されたが³⁾、その他の金属においては蒸発は促進されないことが判明している³⁾。したがって溶融Cuにみられるようなアンモニアガスによる異常蒸発現象は、少なくとも金属銅固有の性質に依存しているものと推察される。

2・2 アンモニアガスによる溶鋼の脱銅

2・2・1 0.3kg溶鋼の脱銅

溶鋼中の銅を100mass ppm以下の希薄濃度まで気相へ除去するためには、蒸発の促進にとってNH₃ガス吹きと同時に連続排気は不可欠である。そこで本実験においては主として脱銅速度に与える炉内気相圧の影響について測定を行った。

実験装置をFig. 4に示す。反応管には内径80mm、高さ500mmの石英管を用い、試料0.3kgを内径40mm、高さ100mmのアルミナるつぼ内で高周波誘導加熱により溶解した。銅は初期濃度が1.5mass%になるようにTable 1に示す組成の鋼とともに溶解した。アンモニアガスは水冷銅ノズルを通して浴湯表面から30mmの位置より溶鋼上へ連続排気の下で1Lmin⁻¹の流量で吹き付けた。この流量では溶鋼の沸騰は起こらない。なお炉内圧は1.3×10²~6.6×10³Paの範囲に、また溶鋼温度は1900Kに調節した。所定時間アンモニアガス吹錬を行った後、炉内をArガスで置換し、石英管により溶鋼試料を吸引採取した。

また、比較のためにNH₃ガスに代えてArガスのみによる溶鋼への吹き付け実験を行い、脱銅速度を測定した。

実験結果はFig. 5のように脱銅速度定数を炉内圧の関数と

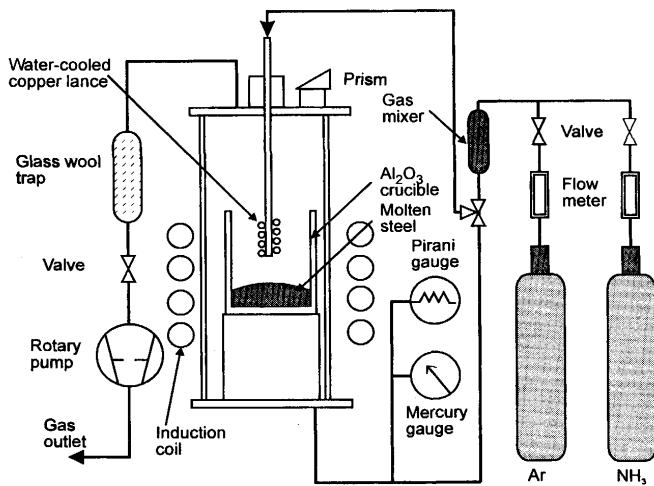


Fig. 4. Schematic illustration of experimental apparatus for elimination of copper by NH₃ top blowing under reduced pressure.

Table 1. Chemical composition of the iron used.

Sample	mass%							
	C	S	Mn	Si	Cu	Ni	Cr	O
FE01	0.0180	<0.001	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0067
FE02	0.0009	<0.001	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.034
FE03	0.0014	<0.001	<0.20	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	0.010

してまとめて示した。ここで、脱銅速度定数は以下に述べるように定義した⁴⁾。すなわち、溶鋼から気相への銅の脱銅速度は溶鋼中の銅の濃度に比例し、また銅が溶鋼中で常に均一に混合されているものとするれば次式が成り立つ。

$$\ln \frac{[\%Cu]}{[\%Cu]_0} = -K_{Cu} \cdot \left(\frac{A}{V}\right) \cdot t \dots\dots\dots (1)$$

ここで[%Cu]は時間tにおける溶鋼中の銅の濃度、[%Cu]₀は銅の初期濃度、K_{Cu}は脱銅速度定数、Aは溶鋼表面積、Vは溶鋼の容積であり、本実験では、[A/V]=29m⁻¹と見積もられる。

Fig. 5にみられるようにアンモニアガスによる脱銅速度の測定結果は大きくばらついているものの、100~10000Paの圧力範囲で大きい変動は認められなかった。一方、Ar吹錬の場合は圧力の増加とともに明らかに減少している。また、Fischerら⁵⁾による連続排気による減圧下での脱銅速度は100Pa以下で著しく低下する。なお、本実験結果から求めたアンモニアガスによる脱銅速度定数は、上記の圧力範囲において2×10⁻³m³・min⁻¹のオーダーである。

次にNH₃ガスに代えてH₂、N₂およびCH₄ガスの溶鋼への同様の上吹き実験を行った。そのときの炉内圧およびガス流量の条件と測定結果をFig. 6に示した。さらに系統的な測定に待たなければならないが、これらのガス種は溶鋼の脱銅にたいしてNH₃ガスのような顕著な効果は認められなかった。このことからNH₃ガスの分解によって発生するラジカルのHおよびNが脱銅に寄与しているものと考えられるが推論の域を出ない。

2・2・2 0.6g溶鋼液滴からの脱銅

溶鋼へのアンモニアガスの上吹きにともなう沸騰現象により、著しい量の溶鋼液滴が減圧空間へ噴き上げられ、脱

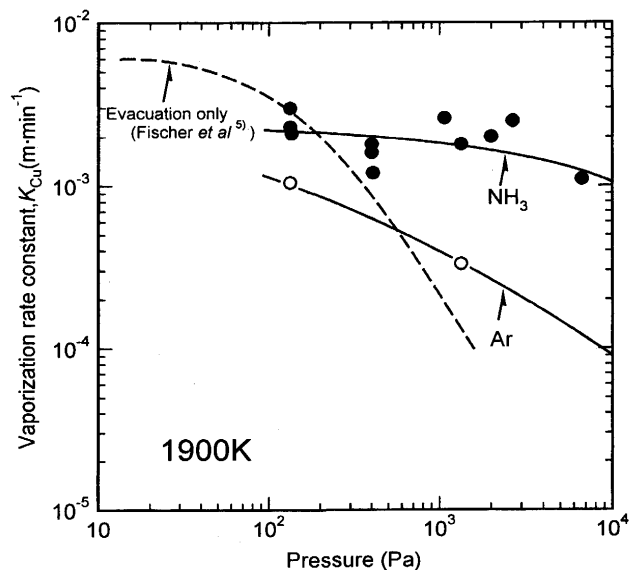


Fig. 5. Rate constant of copper vaporization from molten steel as a function of pressure.

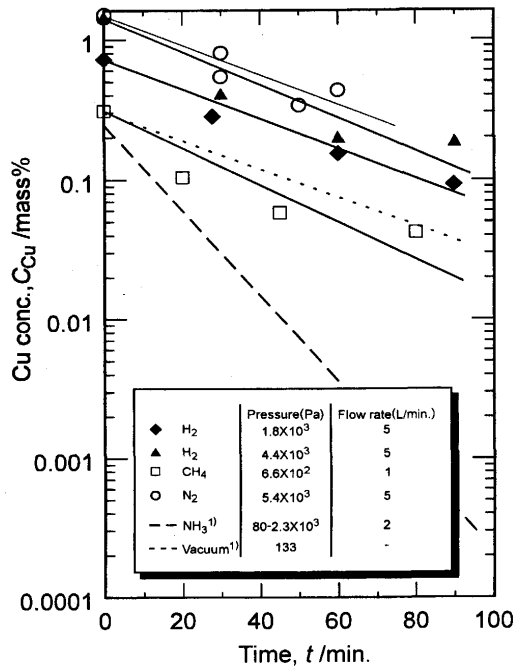


Fig. 6. Elimination of Cu from molten Steel by blowing H₂, CH₄ and N₂ gas under reduced pressure.

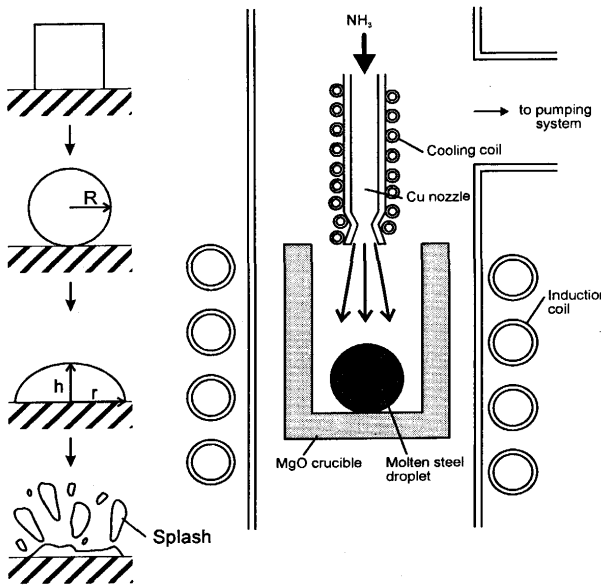


Fig. 7. Experimental setup for vaporization of copper from a molten steel droplet.

銅界面積の増大に大きく寄与する。そこで沸騰現象をとまなう溶鋼の脱銅に関する基礎的知見を得るために、一つの溶鋼液滴表面からの脱銅速度定数を測定して前項に述べた0.3kg溶鋼静止表面からの脱銅速度定数と比較した。

あらかじめ銅を均一に溶解し銅濃度が既知の鋼を、Fig. 7の左側の試料形状変化図に示すように、まず立方体に切り出し、マグネシアるつぼの底に置いて、連続排気の減圧下でアンモニアガスを上吹きしながら高周波誘導加熱により溶解する。溶解直後には溶鋼は球状の液滴となり、時間と

Table 2. Rate constant of decuprization from molten steel droplet.

Exp.No.	K _{Cu} (m·min ⁻¹)
1	0.0030
2	0.0029
3	0.0015
4	0.0026
5	0.0008
6	0.0017
7	0.0016
8	0.0010
9	0.0013
10	0.0012
11	0.0028
av.	1.9×10 ⁻³ m·min ⁻¹

ともに形状が変化して回転放物体になった時点で溶鋼中に吸収された窒素、水素の放出により破裂して溶鋼は周囲に飛散する。試料が溶解して球状になった時点から破裂するまでの時間をアンモニアガス吹錬時間とする。

正確に質量0.6gの立方体試料を多数用意し、一定の昇温速度で試料を加熱し、溶解して球状になった瞬間に電源を切って急冷し、銅の分析を行う。これらの操作によりNH₃精錬のCu初期濃度が決定される。次には同一の昇温速度で溶解球状化し、この時点から形状が回転放物体に変形して破裂する瞬間までの時間をストップウォッチで測定した。この時間、すなわちアンモニアガス吹錬時間は、11個の試料についていずれも3.0~4.0sの範囲であった。また破裂飛散した試料を回収してCu濃度を分析した。なおアンモニアガス吹き付け時の炉内圧は270Paである。

上の脱銅過程では時間とともに液滴形状の変化により脱銅表面積が変化する。そこで試料の気液界面積の算出は以下のように行った。Fig. 7の記号を用いると、球の表面積は $S=4\pi R^2$ 、容積は $V=(4/3)\pi R^3$ である。一方、回転放物体の表面積は、

$$S' = \pi h^2 + \frac{\pi h^2}{6r^2} \left\{ (h^2 + 4r^2)^{3/2} - h^3 \right\} \dots\dots\dots (2)$$

またその容積は $V'=(\pi/2)rh^2$ である。さらに試料の質量をm、溶鋼の密度をρとすれば $V=V'=m/\rho$ の関係がある。次に破裂寸前の凝固試料の形状から、 $r/h=4/3$ と見積もられるので、 $m=0.6g$ 、 $\rho=7.0 \times 10^3 kgm^{-3}$ とすれば、以上の関係式から球と回転放物体の表面積が求められ、それぞれ、 $S=83mm^2$ 、 $S'=118mm^2$ となる。そこでこれらの平均をとり、脱銅表面積を $100mm^2$ とみなし、(1)式より K_{Cu} を計算した。Table 2に溶鋼液滴表面からの脱銅速度定数の測定結果を示した。

本実験は実験技術上かなりの測定誤差をとまなうことは避けられなかった。これは主として溶解開始から液滴の破裂までの時間の計測と脱ガス表面積の再現性が必ずしも良好ではなかったことによるものであり、その結果求められた K_{Cu} の値は大きくばらついた。しかしその平均は0.3kg溶

鋼静止表面からの脱銅速度定数に近い値が得られた。

2.2.3 アンモニアガスによる溶鋼窒素濃度の挙動

アンモニアガスの高温分解におけるきわめて高い熱力学ポテンシャルを有する発生期の窒素により、溶融純銅は過飽和に窒素を吸収することを見いだしたが、溶鋼も同様に多量の窒素を溶解するものと考えられる。そこでアンモニアガスによる0.3kg溶鋼の脱銅実験と同じ装置と実験手順により、窒素の溶解量を測定した。

実験は665Paの減圧下でアンモニアガスの流量を変えて吹錬し、急冷採取試料の窒素分析を行った。実験結果をFig. 8に示す。窒素の溶解は明らかにアンモニアガスの影響を受けており、流量の増加とともに大きくなる。減圧下での吹き付けであるので、加窒と脱窒が釣り合うと一定の濃度で

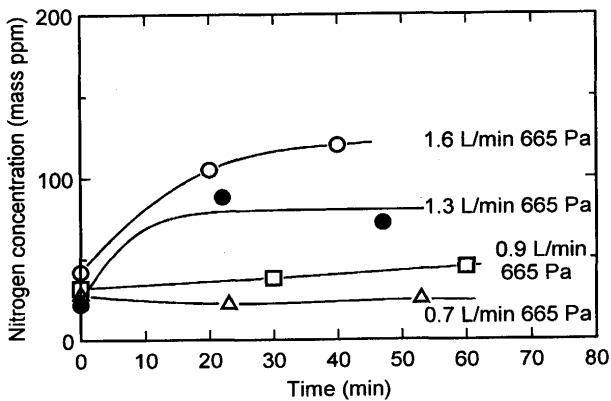


Fig. 8. Change in nitrogen content in molten steel by blowing NH_3 gas under reduced pressure at 1900K.

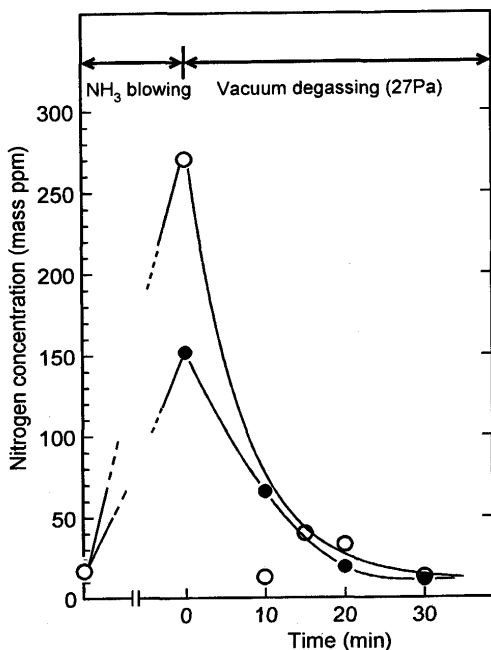


Fig. 9. Elimination of nitrogen from molten steel under reduced pressure after NH_3 gas blowing at 1900K.

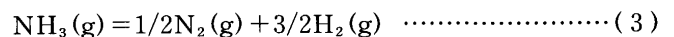
推移するものとみなされる。

次に溶鋼にアンモニアガスを一定の時間吹き付けたのちアンモニアガスを止め、27Paで減圧脱窒を行うと、Fig. 9に示すように窒素濃度は低下し元の初期濃度に戻る。

3. 考察

常圧で NH_3 ガスを溶鋼へ吹き付けても溶鋼の沸騰現象は起こらないが、減圧下において、ある流量以上を上吹きすると激しく沸騰する。 NH_3 ガスが溶鋼表面で分解するとHとNは溶鋼中へ過飽和状態で溶け込み、内部へ流動していく過程で再結合により H_2 と N_2 ガスを生成するので、気相が減圧ならば急激に気相空間へ放出されるために溶鋼のボイリングが誘起されるものと考えられる。

1kg溶鋼へのアンモニアガス上吹きにより、炉内圧2000Pa付近で銅を0.2mass%から2mass ppmの極低レベルまで確実に除去することが可能であったことから、アンモニアガスは溶鋼の脱銅に有効に作用するとみなした¹⁾。本研究では引き続きその基礎的データとして脱銅速度定数を測定した。しかし溶鋼中銅の気相への除去機構に関しては、それを立証する直接的な測定が困難であるため推論として以下のように考えた。まずCuの減圧気相中への単純蒸発も関与しているが、本実験における気相圧は2000Pa近傍と高い圧力範囲であることから、副次的な寄与しかないとみなされる。次に溶鋼中Cuと NH_3 ガスとの反応の可能性を判断するためには、 NH_3 ガスの高温分解時におけるHとNの熱力学ポテンシャルを評価しておかなければならない。 NH_3 ガスの分解反応



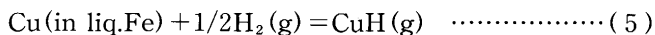
の標準自由エネルギー変化²⁾は

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(1700\text{K}) &= -142\text{kJ}, \\ \Delta G^\circ(1900\text{K}) &= -169\text{kJ} \quad \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

と与えられているので、 NH_3 ガスを常圧101325Paで作用させるとし、 H_2 と N_2 の分圧に関し、 $3p_{\text{N}_2} = p_{\text{H}_2}$ と仮定して質量作用の法則を適用すると、 H_2 と N_2 の熱力学ポテンシャル等価圧として

$$\begin{aligned} 1700\text{K}: \quad p_{\text{H}_2} &= 2.0 \times 10^7 \text{Pa}, \quad p_{\text{N}_2} = 6.6 \times 10^6 \text{Pa} \\ 1900\text{K}: \quad p_{\text{H}_2} &= 2.8 \times 10^7 \text{Pa}, \quad p_{\text{N}_2} = 9.2 \times 10^6 \text{Pa} \end{aligned}$$

と求められる。このような高圧 H_2 および N_2 と等価な熱力学ポテンシャルは、溶融純銅の窒素の溶解度を著しく増大させた原因であり、また溶鋼中のCuと反応して不安定な状態ではあるが気体の水素化銅および窒化銅を生成させ得るものと考えられる。気体 $\text{CuN}(\text{g})$ については検討するのに必要な熱力学データは報告されていないが、気体 $\text{CuH}(\text{g})$ の生成反応



の標準自由エネルギー変化⁶⁾は

$$\Delta G^\circ(1900\text{K}) = 115\text{kJ}$$

と与えられている。溶鉄中Cuの無限希薄活量係数を9.0, H₂圧を上記の $2.8 \times 10^7 \text{Pa}$ として, 1900Kで溶鉄中Cu濃度が0.01 mass%のときのCuH(g)圧すなわち逃散能を質量作用の法則を適用して計算すると0.915Paとなる。この値は同じ濃度におけるCu(g)の平衡圧0.093Paの約10倍であり, Cuの単純蒸発をはるかに上回る蒸気圧であることから気体銅分子種の生成が示唆される。

溶鋼の沸騰現象により溶鋼のスプラッシュおよび大小の液滴が減圧空間へ吹き上げられる。その結果脱銅表面積は飛躍的に増大する。本実験において求められた単位表面積当たりの脱銅速度定数 $2 \times 10^{-3} \text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ は減圧下における銅の単純蒸発と比較して, 例えば炉内圧1000Pa以上では10倍以上に相当する。しかし単に溶鋼の静止表面からのみの脱銅では溶鋼全体の能率的な脱銅は期待できないので, 実際的な観点からはアンモニアガスによる沸騰を積極的に活用することが必要不可欠であろう。

4. 結言

アンモニアガスによる溶融純銅の蒸発現象, ならびに溶鋼中銅の気相への除去に関する実験により得られた知見をとりまとめると, 以下のとおりである。

(1) アンモニアガスによる溶融純銅の異常蒸発現象をLaser-Light Sheet法により観測することが可能となり, 溶

銅表面よりの著しい銅煙の発生を確認した。

(2) 減圧下におけるアンモニアガスの上吹きにより, ある流量以上で溶鋼は激しく沸騰する。

(3) 沸騰現象が起こらないアンモニアガスの流量で測定された静止溶鋼表面からの脱銅速度定数は, 溶鋼温度1900 K, 炉内圧100~10000Paの範囲では $2 \times 10^{-3} \text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ のオーダーである。

(4) 0.6gの溶鋼液滴表面からの脱銅速度定数も上とほぼ同じ値が測定された。

(5) 溶鋼へのアンモニアガスの上吹きにより, 溶鋼中の窒素濃度はアンモニアガスの流量とともに増加する。しかしアンモニアガスを止めたのちの真空脱ガスによりアンモニアガスを吹く前の初期濃度にもどる。

(6) アンモニアガスによる脱銅の機構を実験的に立証することはできなかった。従来報告されている気体水素化銅の標準生成自由エネルギー値と平衡計算により求められるアンモニア高温分解の水素圧を用いると, 低圧CuH(g)生成の可能性は認められる。また減圧下では溶鋼からの, Cuの単純蒸発も並行して存在し, 脱銅に寄与していると推察される。

文 献

- 1) K.Ono, E.Ichise, R.O.Suzuki and T.Hidani: Steel Research, **66** (1995), 9.
- 2) 塩路昌弘, 山根浩二, 磯上尚志, 池上 詢: 日本機械学会論文集 (B編), **57** (1991), 3562.
- 3) 竹村康司, 鈴木亮輔, 小野勝敏: 日本金属学会講演概要集, 116回大会, (1995), 54.
- 4) H.Schenck and H.Domalski: Arch.Eisenh., **32** (1961), 753.
- 5) W.A.Fischer and D.Janke: Arch. Eisenh., **45** (1974), 509.
- 6) A.Roine: Outokumpu HSC Chemistry for Windows, Ver.2.03, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, (1994).