

# 尿素添加による溶融純銅 および高炭素溶鉄の蒸発促進機構

丸山 徹\*・片山 博\*<sup>2</sup>・桃野 正\*<sup>2</sup>Accelerative Evaporation Mechanism of Molten Pure Copper  
and High Carbon Iron by Urea Addition

Toru MARUYAMA, Hiroshi G. KATAYAMA and Tadashi MOMONO

**Synopsis :** In order to obtain the fundamental information concerning accelerative evaporation of copper dissolved in molten steel with ammoniacal compound, experiments were done by adding urea onto molten pure copper and high carbon iron containing 0.4%Cu at 1150 to 1450°C under an argon atmosphere.

Evaporated amount of the molten copper increased with the increase of urea amount. At constant urea amount, it increased with increasing temperature at 1150 to 1250°C, while it became constant above 1250°C. Based on the mass balance of evaporated copper to added urea, it was concluded that the molten copper was evaporated as  $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$  and this compound decomposed to liberate copper immediately after evaporation.

In the case of high carbon iron containing 0.4%Cu, iron was preferentially evaporated, so that copper was concentrated in the molten iron. At constant urea amount, evaporated amount of the molten iron increased abruptly with increasing temperature up to 1250°C, while it reached almost constant value at 1250 to 1300°C. After again increasing at 1300 to 1350°C, it remained unchanged above 1350°C. X-ray diffraction analysis showed that the matter entrapped from exhaust gas was composed of graphite,  $\text{Fe}_3\text{C}$  and  $\text{Fe}_3\text{N}$ . Based on this result and the mass balance, it was concluded that the high carbon iron was evaporated as  $\text{Fe}(\text{CN})_3$  below 1300°C and  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  above 1350°C.

**Key words :** iron scrap ; molten copper ; molten high carbon iron ; urea addition ; accelerative evaporation.

## 1. 緒言

鉄スクラップの溶融状態における脱銅法には、真空蒸発法、硫化物フラックス法、溶融鉛浴法等があり、今日まで多くの試験・研究が行なわれてきた<sup>1,2)</sup>。これらのうち、真空蒸発法は処理後の溶湯が硫黄や鉛により汚染されないのので、他の方法より有利と考えられる。しかし、銅の蒸発速度を高めるには高温・高真空を必要とし、このことが実機化のネックとなっている<sup>1,3)</sup>。

最近、小野らは溶鋼中Cuの蒸発促進除去法として減圧下の $\text{NH}_3$ ガス吹きつけ法を提案し、一連の基礎研究を実施している<sup>4-8)</sup>。この方法は比較的高い雰囲気圧力下でも通常の製鋼温度においてCuを速やかに蒸発除去できる特長があるが、 $\text{NH}_3$ が臭気の強い危険性ガスであるという問題がある。そのため、著者らは $\text{NH}_3$ 源として $\text{NH}_3$ ガスの代わりに、取り扱い上安全で輸送および貯蔵も容易な尿素( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ )を用いて研究を進めてきた。本報では、1450°C以下の低温域においてAr雰囲気中で溶融純銅および炭素飽和溶鉄に尿

素を添加し、両者とも蒸発が著しく促進されることを明らかにするとともに、その蒸発促進機構を考察した。

## 2. 実験方法

### 2・1 試料

銅試料は純金属板を切断して用いた。高炭素鉄試料は2種類で、その化学組成をTable 1に示す。C-1およびC-2の両試料ともCuを約0.4%含有し、他の元素の含有量も近似するが、C-2試料はS含有量が高い。添加剤の尿素( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ )は試薬特級品である。

Table 1. Chemical composition in mass% of the high carbon iron used.

Sample	C	Cu	Sn	Si	Mn	P	S
C-1	4.01	0.397	0.032	0.032	0.316	0.048	0.008
C-2	4.04	0.396	0.032	0.025	0.297	0.048	0.190

平成9年7月22日受付 平成9年10月3日受理 (Received on July 22, 1997; Accepted on Oct. 3, 1997)

\* 室蘭工業大学大学院生 (現: 北海道大学大学院生) (Graduate Student, Muroran Institute of Technology, now Graduate Student, Hokkaido University)

\* 2 室蘭工業大学 (Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050)

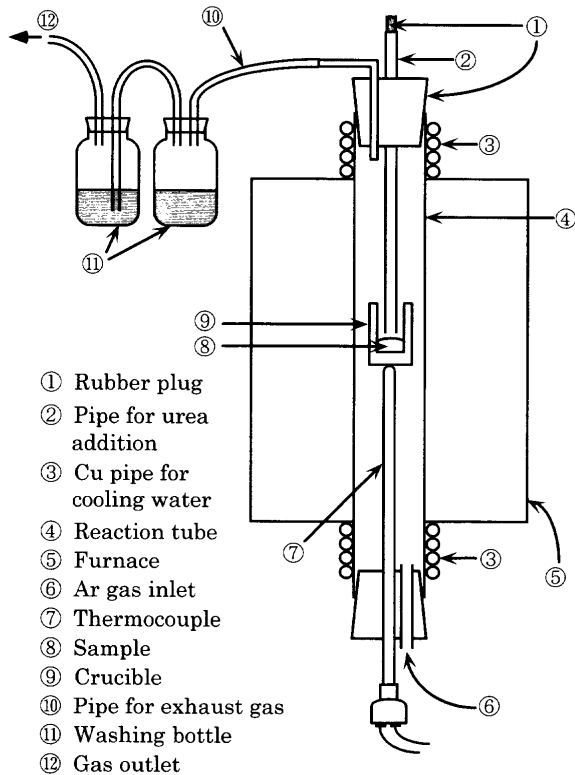


Fig. 1. Experimental apparatus.

### 2・2 実験装置および方法

実験装置の概略図をFig. 1に示す。加熱炉はSiC抵抗加熱式の電気炉である。反応管および尿素添加用ランスはいずれもムライト製で、内径はそれぞれ42mmおよび9mmである。試料溶解用容器は内径32mm、深さ75mmの黒鉛製のつぼであり、その中に純銅または高炭素鉄試料50gを入れて実験に供した。

試料を反応管内の所定位置に設置し、Arガス雰囲気としたのち昇温を開始した。試料の温度が目標値に到達し安定してから尿素有添加を開始し、この時点を実験開始時間とした。純銅試料の場合は、尿素有添加間隔を0.25~4 min、1回の添加量を0.1~0.3g、実験温度を1150~1400°Cの範囲で変化させた。高炭素鉄試料の場合は、尿素有添加量を1 min間隔で0.2gずつ添加し、添加回数を15~60回、温度を1200~1450°Cの範囲で変化させた。一部の蒸発実験では蒸発物を捕集しX線回折試験を行なった。所定量の尿素有添加後は、Arガスを流しながら試料を炉中冷却した。蒸発量は実験前後の質量を測定して求めた。また、一部の高炭素鉄試料についてはCuを定量した。

## 3. 溶融純銅の蒸発挙動

### 3・1 実験結果

溶融銅の表面に尿素有添加すると間もなく煙が立ち昇り、ついで排出ガス用のビニールホースの内壁に赤銅色の微細な粉末が沈積するのが観察された。この粉末はX線回折に

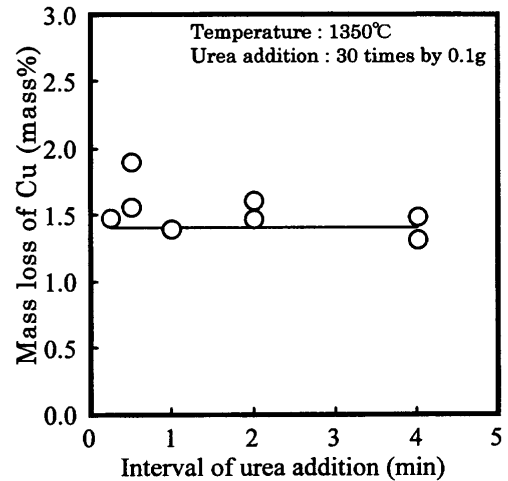


Fig. 2. Relationship between mass loss of molten copper and interval of urea addition.

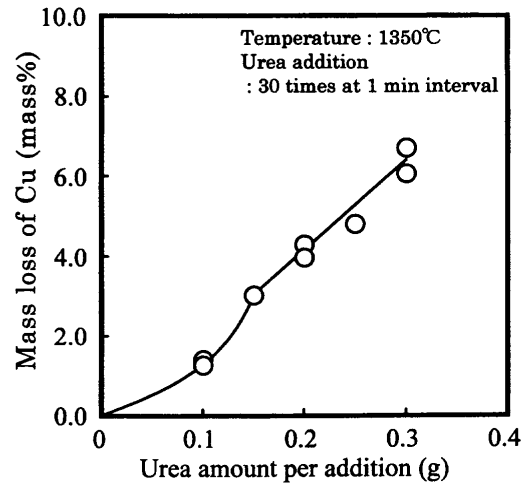


Fig. 3. Relationship between mass loss of molten copper and urea amount per addition.

よりCuであることが確認された。

Fig. 2は1350°Cにおいて尿素有0.1gずつ30回添加した場合について、溶銅の質量減少率と尿素有添加間隔の関係を示す。これより0.25~4 minの添加間隔の範囲では蒸発量が変化しないことがわかる。

毎回の尿素有添加量の影響は、1350°Cにおいて1 min間隔で30回添加の条件で検討した。得られた結果をFig. 3に示す。溶銅の蒸発量は1回の尿素有添加量が0.15g以上ではその増加とともに直線的に増加するが、0.1gの少量添加では直線関係より低い値を示した。

温度の影響は尿素有1 min間隔で0.2gずつ30回添加する条件で検討した。その結果をFig. 4に示す。溶銅の蒸発量は1250°Cまでは温度の上昇とともに直線的に増加した。しかし、1250°C以上では温度が上昇してもほとんど変化せず、実験誤差の範囲内で一定した。

### 3・2 蒸発促進機構の考察

溶融純銅の蒸気圧は、たとえば1300~1400°Cの温度範囲では2.6~11Pa程度と低い<sup>1)</sup>。小野らは純銅の蒸気圧の値が

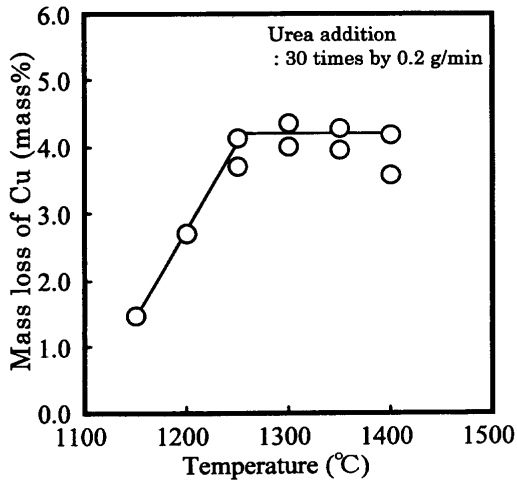


Fig. 4. Relationship between mass loss of molten copper and temperature.

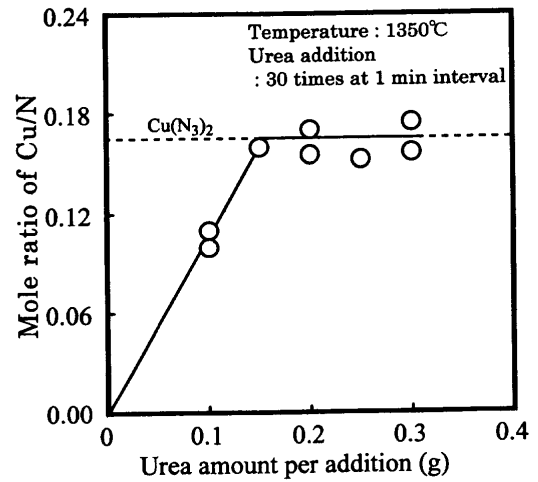
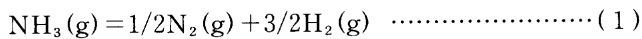


Fig. 5. Relationship between mole ratio of Cu/N and urea amount per addition.

らLangmuirの式を用いて完全真空下における蒸発速度を計算し、それに比べて大気圧下のNH<sub>3</sub>ガス吹きつけによる溶銅の蒸発速度は10~100倍も高いことを明らかにした<sup>7)</sup>。またNH<sub>3</sub>ガスの吹きつけにより溶銅中には窒素が平衡濃度の約50倍も過飽和に溶解することを見出した<sup>4,8)</sup>。

これらの実験結果について、小野らは次のように考察した<sup>7,8)</sup>。高温度ではNH<sub>3</sub>ガスは緩和期間を経たのちにN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>に分解する。この緩和期間内では窒素と水素は発生期の活性状態にあり、その化学ポテンシャルは次の分解反応の自由エネルギー変化から求められる。



さらに、質量作用の法則を適用して、それぞれの化学ポテンシャルに相当するN<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>の圧力を1700KではP<sub>N<sub>2</sub></sub>=6.6MPaおよびP<sub>H<sub>2</sub></sub>=20MPaと見積もっている。このような高圧のN<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>と等価な化学ポテンシャルは、溶銅の窒素溶解度を著しく増大させた原因であり、また不安定な状態ながら気体の水素化銅および窒化銅を生成させ得るものと考察している。さらに過飽和に溶解したガスの気相への放出にともなう溶銅の沸騰およびスプラッシュの発生も銅の蒸発を促進するとしている。

著者らは溶銅中に窒素が著しく過飽和に溶解するとの小野らの実験結果<sup>4,8)</sup>に注目し、銅と窒素の化合物について文献調査を行なった。その結果、アジ化第一銅(CuN<sub>3</sub>)および第二銅(Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)の存在が古くから知られており<sup>9)</sup>、それらの調製法と性質が記述されていた<sup>10,11)</sup>。

そこで、Fig. 3およびFig. 4のデータを尿素1/2モル当たり、すなわち尿素中の窒素1モル当たりの蒸発Cuモル数(以下Cu/N比と呼称)に換算し、Fig. 5およびFig. 6に示した。これらの図において、1回の尿素添加量が0.15g以上で1250°C以上の温度では、Cu/N比は0.14~0.17の範囲で一定した。この値はCuN<sub>3</sub>のCu/N比(0.333)より低く、Cu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のCu/N比(0.167)とおおよそ一致するので、溶銅はCu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

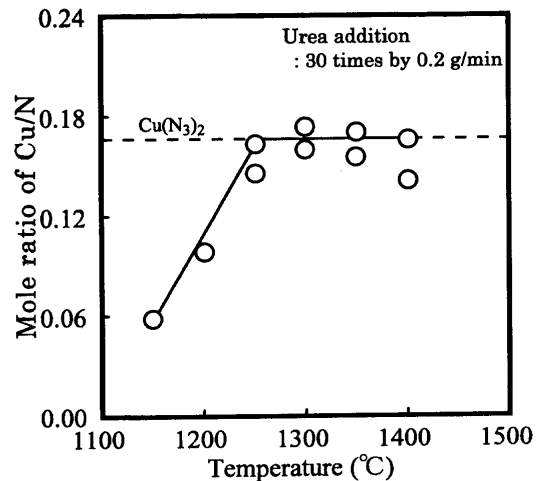


Fig. 6. Relationship between mole ratio of Cu/N and temperature.

として蒸発すると結論できる。なお、1回の尿素添加量が0.1gの時、Cu/N比が0.167より低くなった原因については後で考察する。

上記の前提に基づいて小野らのNH<sub>3</sub>ガスによる溶銅の蒸発実験データ<sup>4)</sup>についても検討した。Fig. 7は蒸発Cuモル数とNH<sub>3</sub>モル数との関係を示すが、蒸発Cuモル数の最大値はCu/N比=1/6の直線とほぼ一致し、したがってNH<sub>3</sub>ガス吹きつけの場合も溶銅はCu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>として蒸発すると言える。

上述のように、溶銅表面に添加された尿素中の窒素はほぼ100%反応してCu(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を生成する。この事実は尿素中の窒素と銅の化学親和力が極めて大きく、かつその反応速度も著しく高いことを意味する。尿素は300°C以上まで急速に加熱すると、次のように分解してNH<sub>3</sub>とHCNOガスを生成する<sup>12,13)</sup>。



高温ではNH<sub>3</sub>およびHCNOはさらに分解して、最終的にはN<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>およびCOになる。小野らの見解<sup>7,8)</sup>に基づけば、NH<sub>3</sub>

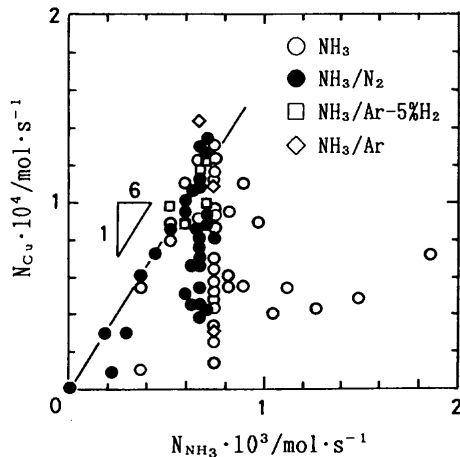
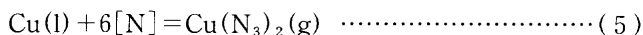
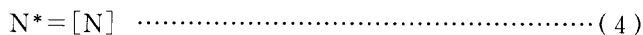
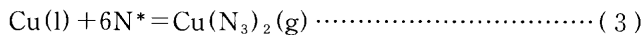


Fig. 7. Relationship between evaporated copper and supplied  $\text{NH}_3$ <sup>4)</sup>.

およびHCNOの分解により生成する発生期の窒素は、化学ポテンシャルが極めて高いので、溶銅と直接あるいはいったん溶解したのち反応し、 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ を生成すると考えられる。これらの反応は次の各式により表される。



ここで、 $\text{N}^*$ 、 $[\text{N}]$ はそれぞれ発生期の窒素および溶銅中に過飽和に溶解した窒素を表す。なお、 $1300^\circ\text{C}$ 前後の高温における $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ の状態は不明であるが、上記の各式では気体であるとして表示した。

ところで、 $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ は爆発しやすく、爆発温度は $174^\circ\text{C}$ <sup>10)</sup>あるいは $202^\circ\text{C}$ <sup>11)</sup>とされ、また室温でも水溶液からの調製時に濾過用濾紙の微かな摩擦により爆発するとされている<sup>10)</sup>。したがって生成した $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ は溶銅から気相へ蒸発する際に爆発的に分解してCuを遊離するものと考えられる。実際に、尿素的の添加後間もなく溶銅の表面から煙が立ち昇り、反応管および排ガス用ビニール管の内壁に銅の微細粉末が沈積した。また、小野ら<sup>8)</sup>は $\text{NH}_3$ ガスの吹きつけ時に溶銅が激しく流動し、同時に煙が立ち昇るのを観察している。これらの現象も $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ の爆発的分解に起因すると考えられる。なお、Fig. 5において1回当たりの尿素添加量が0.1gの少量の時、Cu/N比が0.167より低く、尿素中の窒素が溶銅と100%反応しない結果を示した。この原因は1回当たりの尿素添加量が少ないと $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ の生成量も少なくなるために、その分解にともなう溶銅の流動・攪拌が弱まり、結局反応が十分進行しなかったためと考えられる。

以上のように、 $\text{NH}_3$ 系化合物による溶銅の蒸発促進は $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ の生成によるものとして現象的には矛盾なく説明できる。ただ、爆発性の不安定な $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ がほぼ100%の反応率で生成するのは、化学の常識からは理解しがたいところである。このことを説明できる唯一の根拠は、 $\text{NH}_3$ 系化合

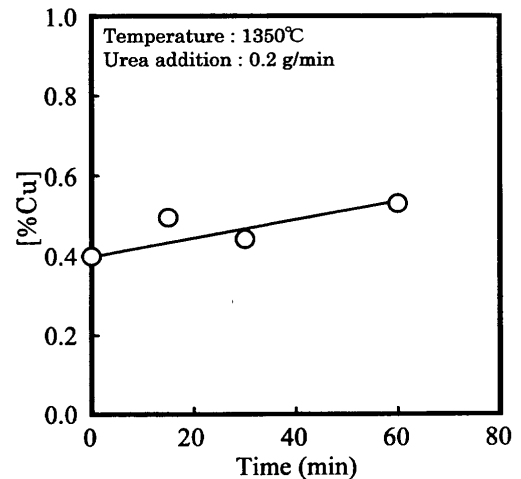


Fig. 8. Change in copper content in molten high carbon iron with time.

物の熱分解により生成する発生期の窒素が極めて高い化学ポテンシャルを有するとの小野らの見解<sup>7,8)</sup>である。溶融純銅の平衡窒素溶解度は著しく低いにもかかわらず、 $\text{NH}_3$ ガスの吹きつけ時には窒素が50倍も過飽和に溶解するとの小野らの実験結果<sup>8)</sup>は、上記の見解の妥当性を証明するものと言えよう。

## 4. 高炭素溶鉄の蒸発挙動

### 4・1 実験結果

高炭素溶鉄への尿素の添加実験は、当初銅の優先的蒸発除去の可能性を検討するために実施した。溶融純銅の蒸発実験の結果に基づき、尿素は1 min間隔で0.2gずつ添加し、温度および時間を変化させた。なお、主にC-1試料を用い、硫黄含有量の影響を検討する場合にのみC-2試料を用いた。

Fig. 8は $1350^\circ\text{C}$ における高炭素溶鉄中の[%Cu]の経時変化を示す。尿素は前述のように1 min間隔で0.2gずつ添加したので、15, 30, 60minの実験では尿素の全添加量はそれぞれ3, 6, 12gである。[%Cu]は時間の経過にもなるとむしろ上昇し、したがって高炭素溶鉄からの低濃度銅の優先的蒸発除去は不可能であることが判明した。

Fig. 9は $1350^\circ\text{C}$ におけるC-1およびC-2試料の質量減少率の経時変化を溶銅の場合と比較して示す。1回当たりの尿素添加量、添加間隔および全添加量はFig. 8の場合と同じである。なお、これらの高炭素鉄試料は炭素が不飽和のため、黒鉛をつぼ中での溶解時に炭素が溶解し溶鉄量が増加する。そのため質量減少率の算出に際しては、炭素は飽和状態まで溶解するとみなして溶鉄量を補正した。Fig. 9において高炭素溶鉄の蒸発量は、約30minまでは時間の経過とともに直線的に増加するが、さらに長時間になると直線関係より低い値を示す。これは尿素の添加時に用いたパラフィン紙が炭化して溶鉄表面に堆積するので、その量が多くなると尿素と溶鉄との接触を妨げるためと考えられる。溶銅に

比較して、溶鉄の蒸発量は著しく多い。またC-1よりC-2試料の方がいくぶん蒸発量が少なく、硫黄は溶鉄の蒸発を阻害することを示す。

尿素を1min間隔で0.2gずつ30回添加した場合について、高炭素溶鉄の質量減少率に及ぼす温度の影響を調査した結果をFig.10に示す。質量減少率は温度の上昇とともに段階的に増大する。すなわち、1250°Cまでは温度の上昇とともに急激に増大するが、1250~1300°C間ではわずかしか増大せ

ず、1300~1350°C間では再び急激に増大したのち、1350°C以上ではほぼ一定する。

1350°Cにおいて尿素を30回添加した場合に捕集した蒸発物についてX線回折試験を行なった。その回折チャートをFig.11に示す。Fe<sub>3</sub>Cおよび黒鉛が同定され、またFe<sub>3</sub>Nに相当する回折ピークも検出された。この結果から高炭素溶鉄の場合は、鉄が炭素および窒素との化合物として蒸発するものと推測される。

4・2 蒸発促進機構の考察

鉄も銅と同様にアジ化物を生成する<sup>10,11)</sup>。しかし、蒸発物中にはX線回折により黒鉛、Fe<sub>3</sub>CおよびFe<sub>3</sub>Nが同定されたので、炭素および窒素との化合物として蒸発するものと推定された。そこで、尿素中の窒素が全て溶鉄中の鉄および炭素と結合してシアン化第一鉄(Fe(CN)<sub>2</sub>)または第二鉄(Fe(CN)<sub>3</sub>)として蒸発するものと仮定し、それぞれの場合の質量減少率を求めて検討した。その際、蒸発成分がFe(CN)<sub>2</sub>の場合は尿素中の窒素2モルに対して鉄1モルと炭素2モルが蒸発し、Fe(CN)<sub>3</sub>の場合は窒素3モルに対して鉄1モルと炭素3モルが蒸発するとして溶鉄の蒸発量を計算した。尿素の全添加量6gに対する溶鉄の蒸発量はFe(CN)<sub>2</sub>として蒸発する時は7.98g、Fe(CN)<sub>3</sub>では6.12gであり、これらの値を初期溶鉄量50gに対する質量減少率としてFig.10に示した。これより、1250~1300°C間の質量減少率はFe(CN)<sub>3</sub>として蒸発した時の質量減少率に近似し、1350°C以上ではFe(CN)<sub>2</sub>としての質量減少率とほぼ一致した。この結果から高炭素溶鉄の場合は1300°C以下では主にFe(CN)<sub>3</sub>、1350°C以上ではFe(CN)<sub>2</sub>として蒸発すると推定される。

鉄のシアン化物は第一塩および第二塩のいずれも不安定であり、遊離の状態では得られない<sup>14)</sup>。それにもかかわらず生成するのは、アジ化銅の場合と同様に、尿素の熱分解により生成する発生期の窒素が極めて高い化学ポテンシャルを有するためと考えられる。このように一時的に生成したシアン化鉄は溶鉄からの蒸発直後に分解し、炭素、Fe<sub>3</sub>CおよびFe<sub>3</sub>Nを遊離する。

以上より、高炭素溶鉄の場合は尿素の添加によりそれ自体の蒸発が促進され、したがって低濃度に含有する銅を優先的に蒸発除去するのは不可能である。溶鉄の蒸発を防止するには炭素濃度の低下が不可欠であり、目下低炭素の溶

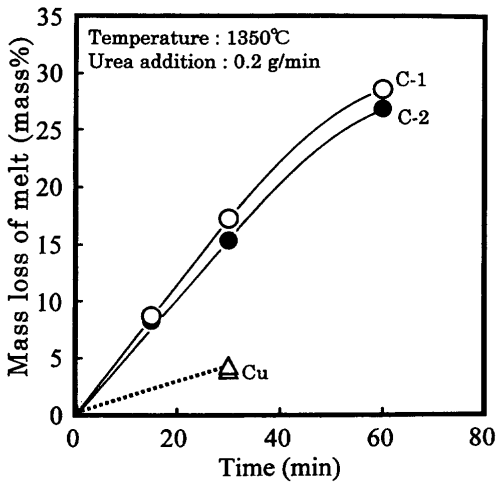


Fig. 9. Change in mass loss of molten high carbon iron with time.

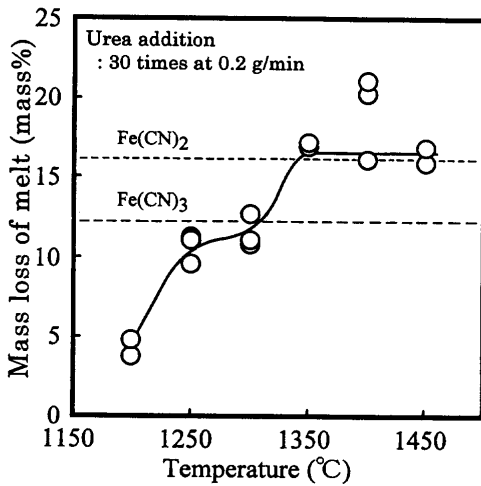


Fig. 10. Relationship between mass loss of molten high carbon iron and temperature.

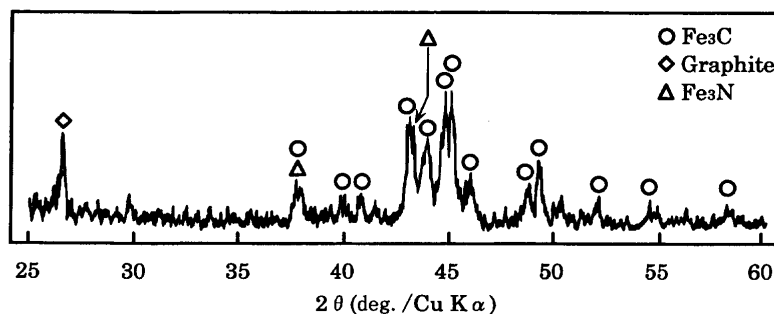


Fig. 11. X-ray diffraction diagram of dust ejected from molten high carbon iron.

銅を対象として銅の優先蒸発条件の検討を進めている。

## 5. 結言

溶融純銅および低濃度の銅を含む高炭素溶鉄に尿素を添加し、それぞれの蒸発挙動を検討した。主な結果は次のようである。

(1) 溶銅の蒸発量は尿素添加量の増加とともに増加した。尿素添加量が一定の場合、1150~1250°C間では温度の上昇とともに蒸発量が増加するが、1250°C以上では一定した。

(2) 蒸発Cu量と尿素添加量の質量収支から、Cuはアジ化第二銅( $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ )として蒸発し、その後分解してCuを遊離すると推定した。

(3) 低濃度のCuを含む高炭素溶鉄の場合は、Feの蒸発が優先的に起こり、Cuはむしろ濃縮した。一定の尿素添加量における高炭素溶鉄の蒸発量は、1250°Cまで急激に増加したのち1250~1300°C間ではほとんど増加せず、その後1350°Cまで再び急増したのち、さらに高温では一定した。

(4) 蒸発物のX線回折および蒸発量の質量収支の結果から、高炭素溶鉄は1300°C以下では主に $\text{Fe}(\text{CN})_3$ 、1350°C以上では $\text{Fe}(\text{CN})_2$ として蒸発すると推定した。なお、蒸発後の生成物は黒鉛、 $\text{Fe}_3\text{C}$ および $\text{Fe}_3\text{N}$ であった。

(5) 不安定なアジ化第二銅およびシアン化鉄が生成する原因は、尿素の熱分解時に生じる発生期の窒素が著しく高い化学ポテンシャルを有するためと考察した。

## 文 献

- 1) 鉄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, 日本鉄鋼協会高温プロセス部会循環性元素分離部会編, 東京, (1996), 7; 19; 137.
- 2) 片山 博, 桃野 正, 河内雄二, 前出弘文: 鑄物, **62** (1990), 743.
- 3) 姉崎正治: 日本鉄鋼協会特基研究会循環性元素分離部会第1回中間報告書, (1993), 5.
- 4) 小野勝敏, 鈴木亮輔, 菊池 潤, 小泉 敦: 材料とプロセス, **7** (1994), 1142.
- 5) 小野勝敏, 一瀬英爾: 材料とプロセス, **7** (1994), 1143.
- 6) 小野勝敏, 鈴木亮輔, 日谷知嗣, 酒井正則: 材料とプロセス, **8** (1995), 178.
- 7) K.Ono, E.Ichise, R.Suzuki and T.Hidani: *Steel Res.*, **66** (1995), 372.
- 8) 日谷知嗣, 竹村康司, 鈴木亮輔, 小野勝敏: 鉄と鋼, **82** (1996), 135.
- 9) 亀高德平, 榎本竹治: 理論応用無機化学, 丸善, 東京, (1948), 349.
- 10) J.W.Mellor: *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, VIII, Longmans, Green and Co.Ltd., London, (1953), 348; 354.
- 11) 化学大辞典1, 共立出版, 東京, (1960), 62; 63.
- 12) 理化学辞典第4版, 岩波書店, 東京, (1987), 516; 519; 943.
- 13) *The Merck Index*, 10th Ed., Merck & Co., Inc., N.J., (1983), No.2681; 2691; 9671.
- 14) 千谷利三: 新版無機化学(下巻), 産業図書, 東京, (1967), 1205.