論文

鉄と鋼 Vol. 84 (1998) No. 4

減圧下の尿素吹き付けによる溶鉄からの銅の蒸発速度

丸山 徹*・片山 博*2・桃野 正*2・田湯 善章*2・竹之内 朋夫*3

Evaporation Rate of Copper from Molten Iron by Urea Spraying under Reduced Pressure

Toru MARUYAMA, *Hiroshi G.* KATAYAMA, *Tadashi* MOMONO, *Yoshinori* TAYU and *Tomoo* TAKENOUCHI

Synopsis : Experiments were done by spraying urea (NH_2CONH_2) as its pyrolysis gases at the intervals of 5min onto molten iron containing 0.4 mass% Cu at 1600°C under reduced pressure. If urea amount per each spraying was more than 0.4g, the molten iron was suddenly splashed and slopped over the top of crucible during the experimental run, so that 0.3g of urea was sprayed in the subsequent experiments. Nitrogen concentration of the molten iron increased with increasing the number of urea spraying and the pressure of gas phase. It was 5 to 8 times higher than the concentration in equilibrium with nitrogen gas.

The following relationships were found between the rate constant (k) of copper evaporation and the pressure (P in Pa) : In the case of urea spraying, $\log k = -\log P - 0.762$; without urea spraying, $\log k = -\log P - 0.996$. These results show that even in the case of urea spraying the evaporation rate of copper was controlled by mass transfer through gaseous film on the surface of the molten iron. It was concluded that acceleration of copper evaporation by urea spraying may be mainly due to the evaporation as $Cu(N_3)_2$ which has higher vapor pressure than metallic copper.

The evaporation rate of copper somewhat decreased in the case of the molten iron containing 0.34 mass% C, because some part of urea was probably consumed by the formation of iron cyanide. Sulfur had little influence on the evaporation rate.

Key words : secondary steelmaking ; iron scrap ; copper removal ; urea spraying ; reduced pressure ; accelerative evaporation.

1. 緒言

鉄スクラップ，とくに老廃屑を製鋼原料として有効利用するには，トランプエレメント，なかでも銅の効率的な除去法の開発が前提となる[1]。溶鉄・溶鋼中の銅は約10Pa以下の高真空下では製鋼温度において比較的速やかに低濃度まで蒸発除去できる[2-5]。しかし，このような高真空は現在鋼の真空精錬に用いられている装置では到達困難なレベルである。そのため，10^2Pa以上の比較的高圧下における蒸発機構の検討[6]や蒸発促進を図る試み[7,8]がなされている。たとえばMatsuoら[8]は減圧下の酸化剤吹き付けによる脱炭反応を利用して溶鋼中銅および錫の蒸発促進を図っているが，その促進の程度はあまり高くない。これに対して，最近小野ら[9,10]が提案したNH_3ガス吹き付け法は，10^2〜10^4Paの減圧下においても高真空下に匹敵する銅の蒸発速度を達成できる特長がある。しかしその蒸発促進機構は十分解明されていないので，著者ら[11]はNH_3ガスの代わりに取り扱い上安全な尿素を用いて，大気圧下における溶融純銅および高炭素溶鉄の蒸発促進挙動を検討し，溶銅の場合はアジ化第2銅，高炭素溶鉄の場合はシアン化鉄として蒸発することを明らかにした。本研究では，引き続いて減圧下の尿素吹き付けによる溶鉄中銅の蒸発実験を行ない，窒素濃度の変化，銅の蒸発速度に及ぼす雰囲気圧力，炭素および硫黄の影響を検討し，蒸発促進機構を考察した。

2. 試料および実験方法

2・1 試料

鉄試料はほとんどの場合電解鉄を用い，一部は低炭素鋼(0.004%C,0.22%Si,0.22%Mn,0.018%S)を用いた。銅試料は純銅板を切断して作製した。一部の実験では炭素および硫黄を添加したが，炭素添加用には電解鉄と高純度黒鉛から作製した高炭素鉄(5.51%C)，硫黄添加用には市販の硫化鉄(28.28%S)を用いた。添加物を含めた試料の合計量は400g，銅および炭素の目標初期濃度は0.4%と一定し，硫黄濃度は無添加，0.06%および0.4%の3レベルに変化させた。

2・2 実験方法

溶鉄試料の作製および蒸発実験には最大出力20kW，周波数10kHzの高周波誘導真空溶解炉を用いた。炉内圧は圧力測定範囲1.3〜1.3×10^4Paのセラミックキャパシタンスマノ

平成9年9月10日受付 平成9年12月5日受理(Received on Sep. 10, 1997 ; Accepted on Dec. 5, 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 Hokkaido University)
* 2 室蘭工業大学(Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050-8585)
* 3 (株)日本製鋼所経営戦略室(Strategic Planning Office, The Japan Steel Works, Ltd.)

メータを用い，その検出端子を溶解室の側壁に挿入して測定した。この圧力計は低・中領域の圧力をガスの種類に関係なく精度良く測定できる特長がある。試料溶解用容器は大抵アルミナるつぼであり，一部はマグネシアるつぼを用いた。それらの寸法はいずれも内径50.5mm，深さ85mmである。所定量の鉄試料をるつぼに入れ，130Pa以下の減圧下で溶解したのち，Arガスをニードルバルブで流量を制御しつつ導入し，炉内圧を0.3～7kPa間の所定の圧力に調整した。その後，純銅および添加用試料を添加し，その5min後に試料採取を行い，ついで溶鉄表面への尿素吹き付けを開始した。実験温度は約1600℃とし，その測定にはPt-5％Rh/Pt-20％Rh熱電対および赤外線放射温度計を用いた。

尿素の吹き付け方法をFig. 1に示す。尿素吹き付け用ランスは石英ガラス製で，その形状および寸法をFig. 2 (a)に示す。ランスの先端から10mm上方に所定量の尿素を詰め込んでおき，その部分を溶鉄表面から約60mm上方に4 min間保持することにより，尿素を熱分解ガスとして溶鉄表面に吹き付けた。4 min保持後1 min間でランスを交換し，合計5 min間隔で25～30回尿素吹き付けを行なった。尿素吹き付け時の圧力上昇はわずかで，圧力調整の変動幅(低圧では±0.1kPa，高圧では±0.3kPa)の範囲内であった。試料採取は通常5～7回の尿素吹き付け毎に行なった。その際に用いたサンプラーは石英製で，その形状および寸法をFig. 2 (b)に示す。先端から10mm上方の孔は溶鉄の流入孔であり，同時にサンプラーの引き上げ時に余分の溶鉄を流下させるためのものである。

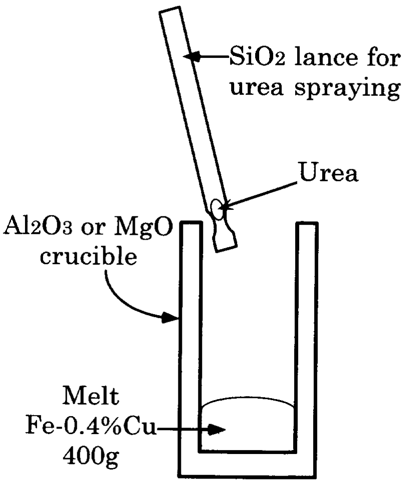

Fig. 1. Illustration of urea spraying.

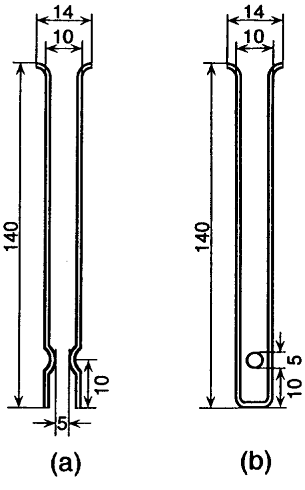

Fig. 2. Shapes and sizes of glassy silica tubes (a) for urea spraying and (b) sampling.

比較のため尿素を吹き付けない単純蒸発実験も実施した。その際，炉内圧は0.3～2.0kPa間の3レベルに変化させ，尿素吹き付けの場合と同様の方法および時間間隔で試料を採取した。

採取した全試料について銅を定量し，一部の試料では窒素，炭素および硫黄を定量した。分析方法はいずれもJISに従った。

3. 実験結果

3・1 窒素濃度の変化

0.3～0.4kPaおよび1.3～2.0kPaの炉内圧において，尿素を0.3gずつ吹き付けた場合について，溶鉄の窒素濃度の時間変化を検討した。なお，0.3～0.4kPaの実験では電解鉄，1.3～2.0kPaの場合は低炭素鋼試料を用いた。

窒素濃度はFig. 3に示されるように初めは時間の経過，すなわち尿素吹き付け量の増加とともに増大し，長時間後にはほぼ一定値に達した。またその濃度は炉内圧が高い方が高い傾向を示した。図中の破線および一点鎖線は次の反応の平衡定数[12]から求めた窒素の平衡溶解度を示す。

$$1/2N_2 = \underline{N} \quad \cdots\cdots (1)$$

その際，窒素の分圧は炉内圧に等しく，また溶鉄中窒素の

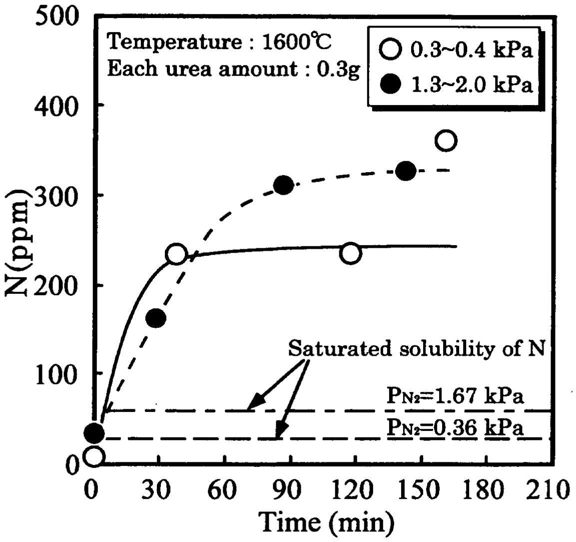

Fig. 3. Change in nitrogen concentration of molten iron with time.

活量は質量%に等しいと仮定した。このようにして求めた平衡溶解度と比較して，長時間の尿素吹き付け後の窒素濃度は0.3～0.4kPaの炉内圧では8.7倍，1.3～2.0kPaの場合は5.3倍も過飽和である。小野ら[9,10]は溶鉄へのNH_3ガス吹き付けによる脱銅研究において窒素が著しく過飽和に溶解し，NH_3ガスの吹き付けを中止すると窒素濃度が比較的速やかに低下することを見いだした。そして窒素の過飽和溶解の原因についてはNH_3の熱分解時に生成す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している。本実験における窒素の過飽和溶解も同様に発生期の窒素に起因すると考えられる。

3・2 銅の蒸発速度

銅の蒸発速度は次の一次式により整理した。

$$\log[\%Cu]_t/[\%Cu]_0=-k(A/V)t \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

ここで，$[\%Cu]_0$，$[\%Cu]_t$：銅の初期およびt時間(s)後の濃度(mass%)，k：総括蒸発速度定数(cm/s)，A，V：それぞれ溶鉄の表面積(cm^2)および体積(cm^3)。

3・2・1 1回ごとの尿素吹き付け量の影響

初めに，1.3～2.0kPaの炉内圧において銅の蒸発速度に及ぼす1回ごとの尿素吹き付け量の影響を検討した。得られた結果をFig. 4に示す。0.4gまでは尿素量の増加とともに銅の蒸発速度は増大するが，0.5gではむしろ低下した。この原因としては，尿素吹き付け量の増加にともなう溶鉄表面の圧力上昇および尿素の熱分解による温度低下などが考えられるが，詳細は不明である。なお，1回ごとの尿素吹き付け量が0.4g以上ではほとんどの場合，実験の途中でスロッピングが起こり，溶鉄がるつぼから溢れ出すとともに，るつぼの内壁に付着・凝固したため実験を中止せざるを得なかった。そのため，以後の実験では，1回ごとの尿素吹き付け量は0.3gとした。

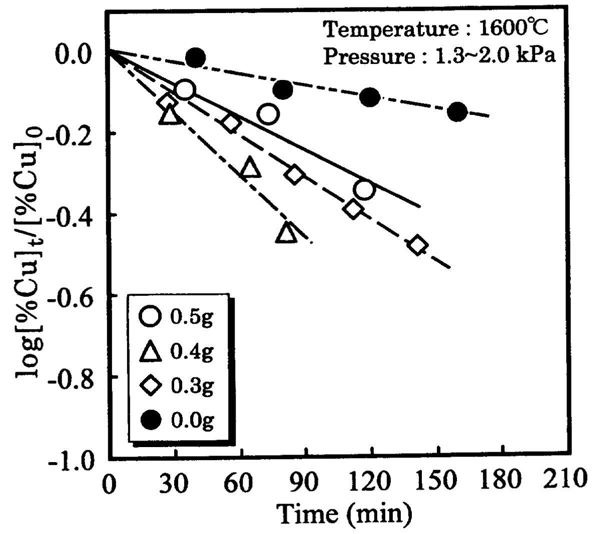

Fig. 4. Effect of urea amount sprayed each time on evaporation rate of copper.

3・2・2 炉内圧の影響

炉内圧を0.3～7.3kPaの範囲内で6レベルに変化させて蒸発実験を行なった。銅濃度の時間変化および$[\%Cu]_t/[\%Cu]_0$対tのプロットをそれぞれFig. 5，6に示す。当然のことながら銅の蒸発速度は炉内圧の低下にともない増大した。本実験における最低の炉内圧(0.3～0.4kPa)では，0.1%Cu以下に達するのは約60min後，初期銅濃度の1/10に達するのは約100min後であった。

Fig. 6の各直線の勾配からk値を求め炉内圧との関係を検討した。Fig. 7はlog k対log Pのプロットを示す。図中には単純蒸発の結果も比較して示した。いずれの場合もlog kと

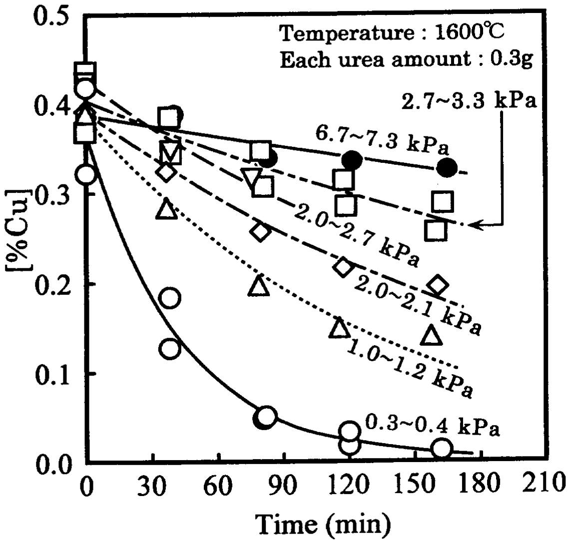

Fig. 5. Change in copper concentration with time under various pressures.

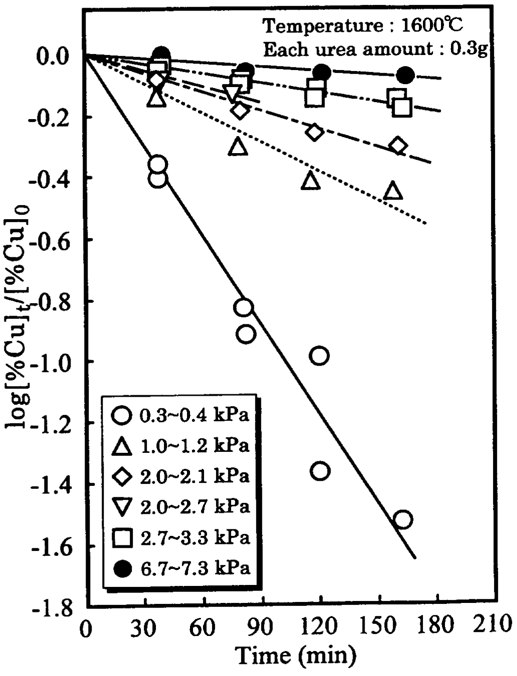

Fig. 6. Effect of pressure on evaporation rate of copper.

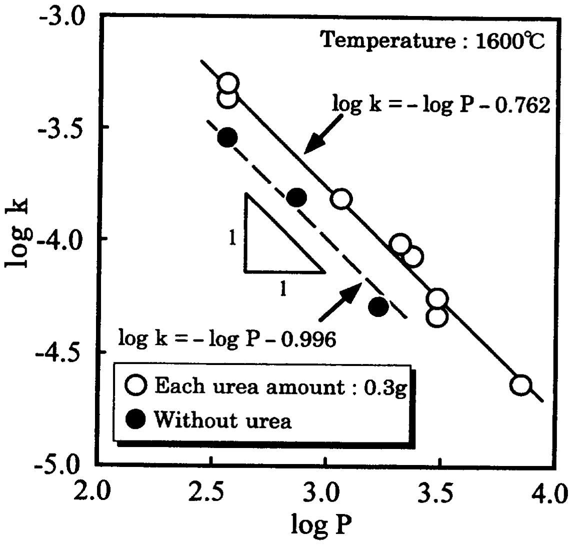

Fig. 7. Relationship between log k and log P.

log Pの間には良好な直線関係が成り立ち，それぞれ次式が導かれた。

尿素吹き付けの場合：log k＝－log P － 0.762

単純蒸発の場合　　：log k＝－log P － 0.996

ここで，圧力の単位はPaである。

単純蒸発の場合のk値は，同一の温度および炉内圧で比較すると高CrNi鋼についてのFischerら[5,13]の結果と近似するが，高炭素溶鉄についての陳ら[6]の結果よりはいくぶん低かった。

単純蒸発と比較して，尿素吹き付けの場合のkは約1.7倍しか高くない。これは1回ごとの尿素吹き付け量が0.3gの少量であり，加えて吹き付け時間間隔が5minと比較的長いためである。

3・2・3　炭素の影響

尿素の吹き付け下における炭素の挙動およびその銅の蒸発速度に及ぼす影響は，0.3～0.4kPaの炉内圧において単純蒸発の場合と比較して検討した。炭素の目標初期濃度は0.4%とし，所定量の高炭素鉄試料を添加した。その際，アルミナるつぼを用いると減圧下のため還元されて溶鉄中にAlが溶解し，その後炭素濃度が低下すると再酸化されてAl_2O_3が溶鉄表面に生成した。このAl_2O_3被膜は尿素の熱分解ガスと溶鉄との接触を阻害するので，実験を続行できなかった。そのため，マグネシアるつぼを用いて大気圧のArガス雰囲気中で溶解後，所定の圧力まで減圧した。この方法ではMgOが還元されても，生成物のMgが蒸発してしまうので，溶鉄表面に酸化被膜は形成されなかった。

Fig. 8は銅の蒸発速度に及ぼす炭素の影響を示す。初期炭素濃度が0.34%の溶鉄では，尿素吹き付けによる銅の蒸発速度は単純蒸発の場合より高く，尿素の蒸発促進効果が認められた。しかし，炭素無添加の場合より銅の蒸発速度はいくぶん低下した。この原因は前報[11]で述べたように炭素が溶存するとシアン化鉄が生成して尿素が消費されるためと

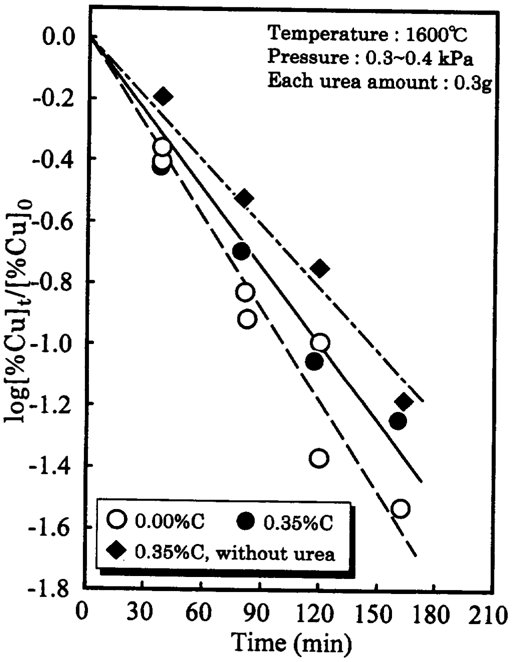

Fig. 8. Effect of carbon in molten iron on evaporation rate of copper.

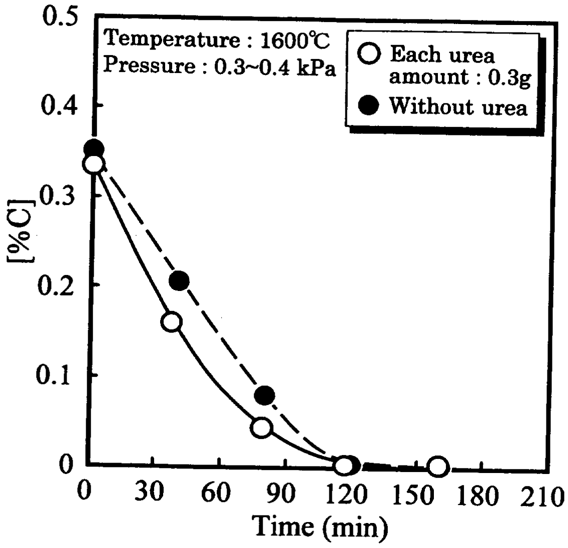

Fig. 9. Change in carbon concentration of molten iron with time.

考えられる。なお，炭素含有溶鉄からの銅の単純蒸発速度は，前述の炭素無添加の場合より高いが，これは後述のように減圧下のため脱炭反応が進行し，発生したCOガスにより蒸発界面積が増大するためと説明できる。

これらの試料についての炭素濃度の分析結果をFig. 9に示す。尿素吹き付けおよび単純蒸発の両者とも，炭素濃度は時間とともに急速に低下したが，その低下速度は前者の方が大きかった。単純蒸発の場合の脱炭は，溶鉄中の酸素，るつぼの酸化物および雰囲気中の酸素ガスによる酸化によって起こる。これに対して，尿素吹き付けの場合は前述のようにシアン化物としての脱炭も起こるため脱炭速度が増大したものと考えられる。

3·2·4　硫黄の影響

0.3～0.4kPaの炉内圧において，硫黄無添加，0.06%および0.4%Sの場合について蒸発実験を行なった。銅の蒸発速度および硫黄濃度の分析結果をそれぞれFig.10, 11に示す。高炭素溶鉄の尿素添加による蒸発実験[11]では，硫黄はわずかながら溶鉄の蒸発を阻害した。しかし，炭素無添加の溶鉄からの銅の蒸発速度は，Fig.10に見られるように硫黄を高濃度に含んでもほとんど影響されなかった。またFig.11の結果は尿素が溶鉄中の硫黄と反応しないことを示す。

単純蒸発の場合，硫黄は銅の蒸発を促進するとの報告[6,7]がある。Katsnelsonら[7]は0.01Paの高真空下で硫黄の添加により銅の蒸発速度が増大することを見いだし，その原因としてマランゴニ効果あるいは界面反応の促進をあげている。一方，陳ら[6]は高炭素溶鉄について0.5kPaの比較的高い炉内圧でも硫黄が銅の蒸発を促進する結果を得ているが，その原因は不明としている。本実験の場合，銅の蒸発が硫黄により促進されなかったのは，後述のように気相側境膜内物質移動律速の条件のために硫黄による溶鉄側の蒸発促進作用が現われなかったものと説明できる。

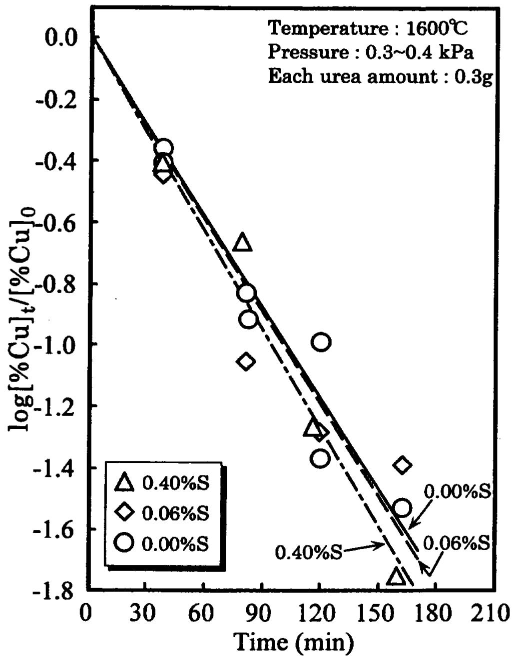

Fig. 10. Effect of sulfur in molten iron on evaporation rate of copper.

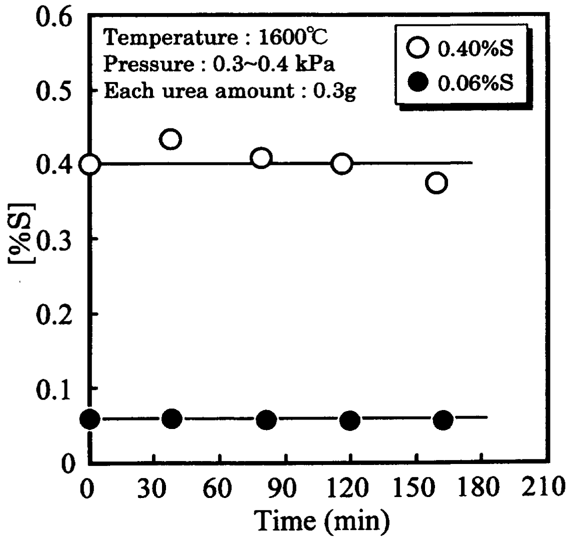

Fig. 11. Change in sulfur concentration of molten iron with time.

4. 考察

本研究では尿素の吹き付けにより銅の蒸発速度はわずかしか増大しなかった。その原因は前述のように尿素の吹き付け量が少ないためであり，スロッピングの発生を防止して吹き付け量の増加を図れば，蒸発速度の大幅な増大が期待できる。ここでは尿素による溶鉄中銅の蒸発促進および本実験条件下における蒸発機構について考察する。

4・1　銅の蒸発促進機構

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_3と$HCNO$ガスを生成する[14]。

$$NH_2CONH_2 = NH_3(g) + HCNO(g) \quad \cdots\cdots (3)$$

高温ではNH_3および$HCNO$はさらに分解して，N_2，H_2およびCOになる。結局，COの生成を除けばNH_3の分解過程と同様である。小野ら[9,10]はNH_3の分解過程で生成する発生期の窒素と水素は，化学ポテンシャルが極めて高いので，溶鉄中への窒素および水素溶解度を著しく増大させ，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とし，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鉄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考察した。ここでは，前報[11]の結果に基づき，溶鉄中に過飽和に溶解した発生期の窒素は，さらに次式に従って銅と反応してアジ化第2銅($Cu(N_3)_2$)[15,16]を生成するとして考察する。

$$\underline{Cu} + \underline{N} = Cu(N_3)_2(g) \quad \cdots\cdots (4)$$

なお，高温における$Cu(N_3)_2$の状態は知られていないが，ここでは気体として表示した。この化合物は爆発しやすい[15,16]ので，溶鉄表面から蒸発したのち分解して銅を遊離する。結局，NH_3系化合物による銅の蒸発促進は溶鉄中における$Cu(N_3)_2$の生成とその気相への蒸発が主因であり，付随的に過飽和に溶解したガスの気相への放出にともなう表面積の増大効果が寄与する可能性がある。ただし，尿素を0.3gずつ吹き付けた場合は，気泡の発生等が観察されなかったので，後者の寄与は相対的に小さいであろう。

4・2　本実験条件下における蒸発機構

一般に溶鉄中の元素の蒸発速度は溶鉄側境膜内物質移動，溶鉄表面からの蒸発および気相側境膜内物質移動の3過程により律速される[2,4,13]。本研究では前述のように尿素吹

き付けおよび単純蒸発の両者ともlog k対log Pのプロットは−1の勾配を示した。この結果はいずれの場合も銅の蒸発が溶鉄表面の気相側境膜内物質移動の単一律速であることを示す[2,13)]。両者とも同様に気相側境膜内物質移動律速であるにもかかわらず，尿素吹き付けの場合k値が大きい理由は次のように説明できる。この律速過程におけるkは単純蒸発の場合では次式で表される[6,13)]。

$$k = 100D_g/2.303\delta_g(p_{Cu}{}^{\circ}\gamma_{Cu}/n_t\rho RT) \cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

ここで，D_g：気相中の拡散係数，δ_g：境膜厚さ，$p_{Cu}{}^{\circ}$：純銅の蒸気圧，γ_{Cu}：溶鉄中銅の活量係数，n_t：溶鉄100g中の総モル数，ρ：溶鉄の密度。

上式において，尿素の吹き付けの有無によってn_tおよびρはほんど変化しないと考えられるので，変化する可能性があるのはD_g/δ_g，$p_{Cu}{}^{\circ}$およびγ_{Cu}である。前述のように，溶鉄中の銅が尿素の吹き付けにより$Cu(N_3)_2$として蒸発するとすると，$p_{Cu}{}^{\circ}$より$p_{Cu(N_3)_2}{}^{\circ}$の方が高いために気相側境膜内物質移動の駆動力が増大すると説明できる。また，過飽和に溶解したガスの放出にともなう気相の流動によるδ_gの減少や蒸発面積の増大も多少寄与しているかも知れない。なお，窒素および水素の過飽和溶解によるγ_{Cu}の変化については，相互作用助係数($e_{Cu}{}^{i}$)で見ると$e_{Cu}{}^{N}=0.025$に対して$e_{Cu}{}^{H}=-0.19$である[12)]ので，γ_{Cu}はむしろ減少する。

日谷ら[10)]は1900Kの溶鋼表面へ30mm上方からNH_3ガスを$1Lmin^{-1}$の流量で吹き付けた。この条件下では溶鋼の沸騰は起こらないにもかかわらず，本研究より1桁高いk値を得るとともに，その値は0.1～10kPaの範囲では炉内圧にほとんど依存しないとしている。この結果はNH_3ガスを比較的高い流速で近距離から吹き付けたので，比較的高い炉内圧下でも気相側境膜内の物質移動が促進されたためと考えられる。

本研究では溶鉄のスロッピングを防止するため，1回ごとの尿素吹き付け量を0.3gの少量にせざるを得なかった。スロッピングは過飽和に溶解した窒素および水素が気相へ突発的に放出されることにより起こると考えられるので，今後はその突発的放出の防止策を見いだし，1回ごとの尿素吹き付け量を増加して銅の蒸発速度のいっそうの増大を図る予定である。

5. 結言

本研究では，減圧下において溶鉄表面へ尿素を熱分解ガスとして吹き付けた。溶鉄中の窒素濃度の変化，銅の蒸発速度に及ぼす1回ごとの尿素吹き付け量，炉内圧，炭素および硫黄含有の影響を検討し，尿素による銅の蒸発促進および本実験条件下における蒸発機構を考察した。得られた結果は次のようである。

(1)溶鉄中の窒素濃度は尿素吹き付け回数の増加とともに増大し，長時間後には窒素ガス雰囲気における飽和溶解度を大幅に上回るレベルでほぼ一定した。また炉内圧が高い方が高濃度であった。

(2)1回ごとの尿素吹き付け量が0.4g以上では溶鉄のスロッピングが発生した。

(3)銅の総括蒸発速度定数kと炉内圧P(Pa)の間には次の関係が成り立ち，

尿素吹き付けの場合：$\log k = -\log P - 0.762$

単純蒸発の場合　　：$\log k = -\log P - 0.996$

いずれの場合も銅の蒸発は気相側境膜内物質移動の単一律速であると推定した。

(4)尿素による銅の蒸発促進は，銅単原子としてではなく蒸気圧の高い$Cu(N_3)_2$として蒸発することに主に起因すると考察した。

(5)溶鉄に炭素を添加すると銅の蒸発速度は低下した。この原因は尿素がシアン化鉄の生成により消費されるためと考察した。一方，硫黄は銅の蒸発速度にほとんど影響しなかった。

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.
2) R.G.Ward : J.Iron Steel Inst., **201** (1963), 11.
3) R.Ohno and T.Ishida : J.Iron Steel Inst., **206** (1968), 904.
4) R.Ohno : Trans. Iron Steel Inst.Jpn., **17** (1977), 732.
5) W.A.Fischer, D.Janke and K.Stahlschmidt : Arch.Eisenhüttenwes., **45** (1974), 361.
6) 陳 暁煜，伊藤直子，中島邦彦，森 克巳：鉄と鋼，**81** (1995), 959.
7) A.M.Katsnelson, L.Kuchur, V.I.Kashin, Y.D.Kuzmin and G.A. Anachenko : 材料とプロセス，**5** (1992), 1013.
8) T.Matsuo, K.Maya, T.Nishi, K.Shinme, A.Ueno and S.Anezaki : ISIJ Int., **36** (1996), S62.
9) K.Ono, E.Ichise, R.Suzuki and T.Hidani : Steel Res., **66** (1995), 372.
10) 日谷知嗣，竹村康司，鈴木亮輔，小野勝敏：鉄と鋼，**82** (1996), 135.
11) 丸山 徹，片山 博，桃野 正：鉄と鋼，**84** (1998), 91.
12) Steelmaking Data Sourcebook, ed.by The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1988), 21 ; 283.
13) W.A.Fischer, D.Janke and K.Stahlschmidt : Arch.Eisenhüttenwes., **45** (1974), 509.
14) 理化学辞典第4版，岩波書店，東京，(1987), 516 ; 519 ; 943.
15) J.W.Mellor : A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Ⅷ, Longman,Green and Co Ltd., London, (1953), 348.
16) 化学大辞典1，共立出版，東京，(1960), 63.