

化合物飽和析出による鉄スクラップからの銅の除去

研究代表者 岩手大学工学部材料物性工学科・教授 山口 勉功

1. 緒言

ごみ焼却施設やシュレッダーダスト焼却施設などで発生する金属残渣は低品位の銅を含んだ鉄スクラップであり、今後、多量に発生すると予想されている。銅を含んだ鉄は冷間加工性が悪く、割れの原因になるなど、鉄の原料としてそのまま使用することは難しく、これらの金属残渣を鉄の原料として利用するためには、金属残渣からの脱銅処理が必要となる。一方、銅原料として低品位含銅鉄スクラップを現行の銅製錬工程や他の新しいスクラップ処理を行なう場合、低品位の銅スクラップをそのまま処理することは効率が悪いので、スクラップの銅品位を高める方法が望まれている。

筆者は、熔融 Fe-Cu-C 系合金は鉄が富化した溶鉄相と銅が富化した溶銅相に二液相分離することを利用して、低品位の含銅鉄スクラップから鉄と銅を濃縮分離することが可能か 1453K で実験を行った¹⁾。その結果、溶鉄相中には 4~5mass% の銅が溶解、残存することが分かった。溶鉄相中の銅は回収される銅の収率低下を引き起こし、また、この二液相分離処理を行った際に生成する鉄の再利用に制約を与える。溶鉄相と溶銅相の二液相分離を用いた鉄と銅の分離プロセスの普及にあたっては、如何に溶鉄相中の銅溶解度を低減するかが大きな課題となっている。

廃棄物のガス化熔融炉から排出されたスラグを顕微鏡観察する過程で、筆者らはスラグ中で懸垂している金属粒子(図1)が2相に分離していることを偶然見つけた。分析の結果、この2相は鉄の富化した溶鉄相と銅の富化した溶銅相であり、溶鉄相には10mass%程度のリンが含まれていることが分かった。また、Fe-Cu-P 3元系融体は比較的低リン濃度側で溶鉄相と溶銅相の二液相に分離することが知られている^{2,3)}。図2には金属粒子の特定 X 線像を掲げる。A相には銅が富化し、B相には鉄とリンが富化している。また、鉄相中にはリンが濃化している部分と希薄な部分があることが分かる。表1に EPMA により定量分析の結果を示す。溶鉄相1はリンの希薄な部分を、溶鉄相2はリンの濃化している部分の値を示す。リンは溶銅相にほとんど入らず、溶鉄相に濃縮されていることが特徴的である。また、リン濃度の高い溶鉄相中の銅濃度は2~3%程度と Fe-Cu-C 系合金の溶鉄相に比べ低

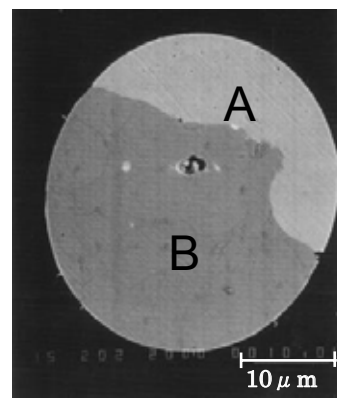


図1 スラグに懸垂していた金属粒子の SEM 像

い値であることが興味深い。Fe-P2 元系状態図によると 11mass%程度のリンを含む場合、冷却過程で Fe₃P 化合物が析出する⁴⁾。このスラグに懸垂していた金属粒子の挙動から、金属粒子の二液相分離は Fe-Cu-P 系ないしは Fe-Cu-P-C 系の二液相分離によるものと考えられ、Fe₃P 化合物が析出するようなリン濃度の高い Fe-Cu-P 系の二液相分離は、Fe-Cu-C 系の二液相分離に比べて溶鉄相中の銅濃度を低減できる可能性がある。

そこで本研究では Fe-Cu-P 3 元系の二液相分離の現象を利用して、低品位含銅鉄スラグから銅を濃縮し、また、溶鉄相中の銅を低減することが可能か調べる目的で、Fe-Cu-P3 元系の状態図を実験的に決定することを試みた。また、得られた Fe-Cu-P 3 元系状態図に基づき、リン濃度の高い領域、例えば FeP₃ や FeP₂ 化合物が析出するようなリン濃度で、溶鉄相中の銅溶解度を低減することが可能か調べた。

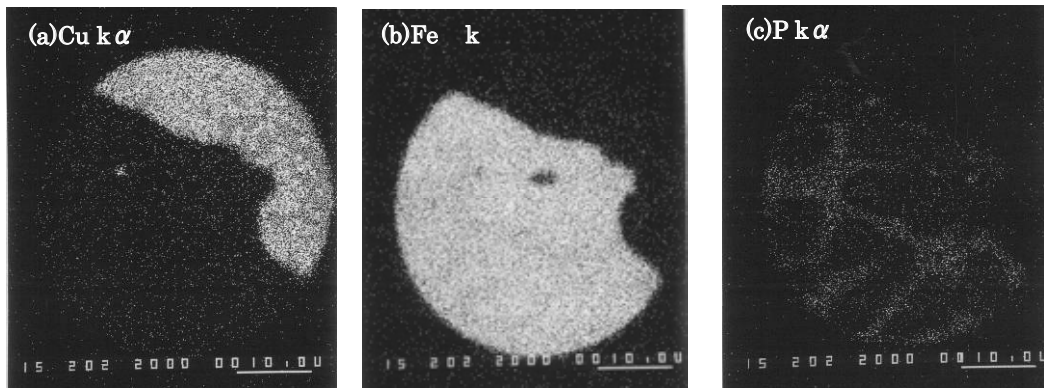


図2 金属粒子の特定 X 線像, (a)Cu ka, (b) Fe ka, (c)P ka

表1 金属粒子の組成 (mass%)

	Cu	Fe	Sn	Zn	P	C
Cu-rich phase	85.5	1.8	6.6	4.0	0.1	—
Fe-rich phase 1	2.7	91.4	0	0.2	2.6	2
Fe-rich phase 2	2.0	81.1	0	0.03	11.3	3.6

2. 実験方法

Fe-Cu-P3 元系状態図を決定する実験では、純銅と Cu₃P、Fe₃P、電解鉄を目的組成となるよう秤量混合した試料 3g を内径 9mm、長さ 150mm の石英管に真空封入した。試料を炉内に設置し、1373K ないしは 1473K で 24 時間加熱保持し、相平衡到達後水冷した。冷却後、試料断面組織の顕微鏡観察と EPMA 分析を行ない Fe-Cu-P 系の平衡相を決定した。また 2 相分離している試料については溶鉄相と溶銅相に分離し、ICP-AES 法により定量分析し各相の組成を決定した。実験は試料の組成範囲をモル比で Cu : P を 3 : 1 とし鉄濃度を 2~50mass% Fe の範囲と重量比で Fe : Cu=1 : 1 と

したリン濃度を 2~7mass% の範囲で行った。なお、予備実験として Fe-Cu-P 系試料の熱分析を行ない、2 液相分離が生ずる温度の確認を行なった。その結果より溶鉄相の共晶温度 1351K 以上を実験温度とした。

Fe₃P ないしは Fe₂P 化合物飽和による溶鉄中の銅濃度の低減を目指す実験では、純銅と Fe₃P、Fe₂P 化合物を用いて、試料中のリン濃度を 11~17mass% とし、冷却方法を変化させいくつかの実験を行った。

一つ目の実験では 60mass%Fe-28mass%Cu-12mass%P の試料を 1473K に加熱して、銅製の水冷棒により溶鉄相を冷却した。次いで 44mass%Fe-40mass%Cu-16mass%P の試料を 1473K で 1 時間加熱した後、傾斜させた水冷しているステンレス板に溶湯を流し込み冷却した。最後に 64mass%Fe-20mass%Cu-16mass%P の試料を 1643K で 0.5 時間加熱し保持した後、約 1.7K/min の冷却速度で 1373K の温度まで下げて 1.5 時間保持した。得られた試料を ICP-AES 法により定量分析し、溶鉄相中の銅濃度を測定した。

3. 結果および考察

3. 1 Fe-Cu-P 系状態図

Cu-rich 側の液相線を決定することを目的として、1473K において銅とリンのモル比を Cu:P=3:1 とし、鉄濃度が 2~14mass%、リン濃度が 4~14mass% となるよう計 12 種類の試料を作製し、急冷後の組織を観察した。液相線は銅の液相 (L₂) 中での初晶の存在の有無により決定した。1 例として Cu-10mass%Fe-5.9mass%P の試料と Cu-12mass%Fe-5.5mass%P の試料の組織写真を図 3 に示す。図に示されるように、Cu-10mass%Fe-5.9mass%P の試料には均一液相が冷却で生成された共晶組織が観察されるが、Cu-12mass%Fe-5.5mass%P の組織には成長した初晶が観察され、この組成の間に液相線が存在していることが分かる。EPMA によりこの初晶の組成を同定したところ全て Fe₂P の固相であり、本実験組成範囲においては Cu-rich 側の液相は Fe₂P と平衡していることがわかった。

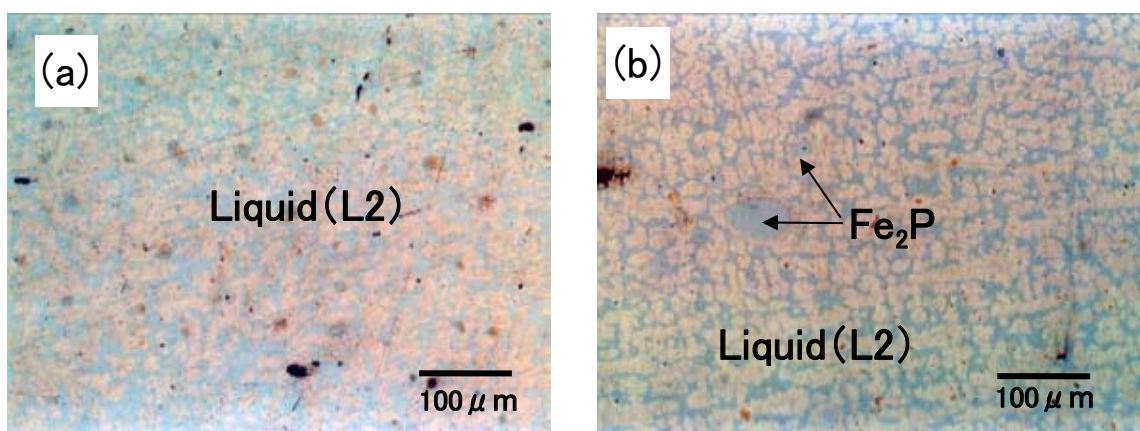


図 3 Fe-Cu-P 合金の Cu-rich 側の組織写真 (1473K)

(a) Cu-10mass%Fe-5.9mass%P、(b) Cu-12mass%Fe-5.5mass%P

本実験で決定された Cu-rich 側の液相線を図 4 に示す。図中には同じ方法で決定された 1373K における液相線も破線で示した。1373K における平衡相は 1473K の場合と同じ Fe_2P である。温度の上昇に伴い銅の液相(L_2)の範囲は鉄側に拡大し、溶銅相中の鉄濃度は増加する。すなわち温度の上昇に伴い 2 液相分離範囲は狭まくなる

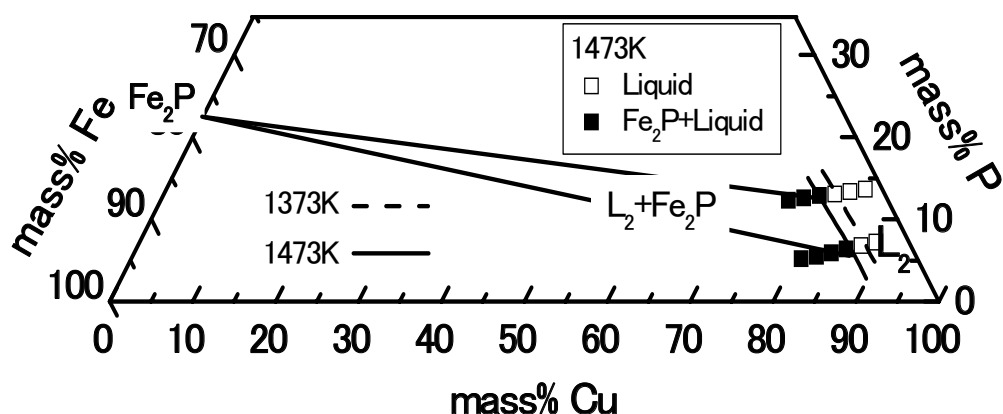


図 4 1473K における Fe-Cu-P 系の Cu 側の液相線

鉄と銅の重量比を $\text{Fe} : \text{Cu} = 1 : 1$ とし、リン濃度が 2~7mass%となる試料および銅とリンのモル比を $\text{Cu} : \text{P} = 3 : 1$ とし、鉄濃度が 30~50mass%となる試料を作製し、溶鉄相(L_1)と溶銅相(L_2)の 2 相に分離した試料の溶鉄相を EPMA で分析し、実験組成範囲における平衡相を調べた。

鉄と銅の重量比を $\text{Fe} : \text{Cu} = 1 : 1$ とし、リン濃度が 2~7mass%となるように作製した試料の実験結果を図 5 に示す。なお実験組成範囲において作製した全ての試料が溶鉄相と溶銅相の 2 相に分離していた。リン濃度が 4~7mass%の試料の溶鉄相中を EPMA で分析した結果、溶鉄相中は均一相であった。一方 2~3mass%P の試料の溶鉄相中には溶鉄相とともに αFe の固相が共存していることが確認された。このことから 1473K、鉄と銅の重量比を $\text{Fe} : \text{Cu} = 1 : 1$ 、リン濃度が 2~7mass%の組成範囲では、リン濃度の増加に伴い相平衡は $\text{L}_1 + \text{L}_2 + \alpha\text{Fe} \rightarrow \text{L}_1 + \text{L}_2$ と変化することが分かった。

次に銅とリンのモル比を $\text{Cu} : \text{P} = 3 : 1$ とし、鉄濃度が 30~50mass%となる試料の平衡実験を行なった。本実験により決定された平衡相を図 5 に示した。リン濃度が 7~9mass%の試料は溶鉄相と溶銅相の 2 液相に分離していた。図 6 (a)には一例として 47mass%Fe-46mass%Cu-7mass%P の試料の溶鉄相の SEM 像を示す。溶鉄相以外の組織が確認できる。EPMA で組成分析したところ Fe_3P 化合物であった。しかし、Fe-P2 元系状態図において Fe_3P 化合物の融点は 1439K であり⁴⁾、1473K では析出しない。このことから、 Fe_3P 化合物は冷却過程に析出したものであり、溶鉄相は均一融体相と判断して相平衡を決定した。また 9~10mass%P の試料も溶鉄相と溶銅相の 2 相に分離していたが、SEM 観察と EPMA による分析の結果、図 6 (b)に示されるように溶鉄

相中には Fe_2P の固相が共存していることが分かった。これらのことから 1473K においてリン濃度の増加に伴い、相平衡は $\text{L}_1+\text{L}_2+\alpha\text{Fe} \rightarrow \text{L}_1+\text{L}_2 \rightarrow \text{L}_1+\text{L}_2+\text{Fe}_2\text{P}$ と変化する。

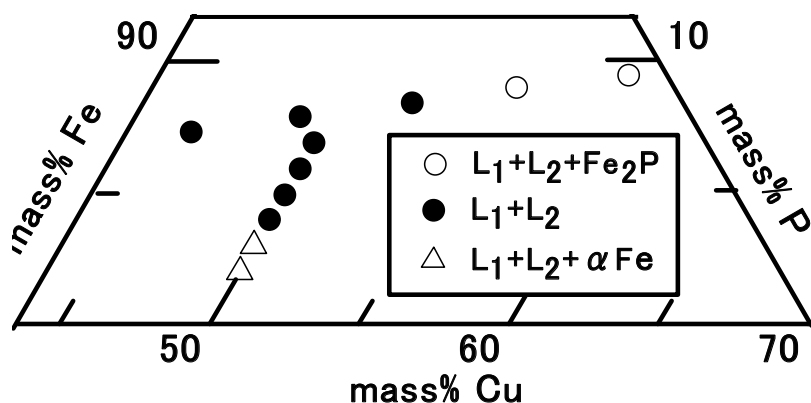


図5 1473Kにおける二相分離範囲の相平衡

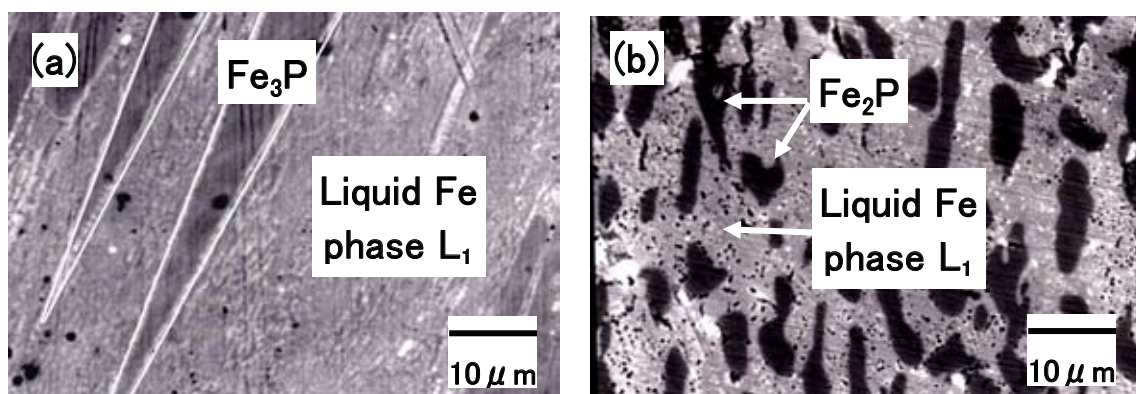


図6 1473Kにおける二相分離範囲における溶鉄相のSEM像

(a) 47mass%Fe-46mass%Cu-7mass%P、(b) 31mass%Fe-59mass%Cu-10mass%P

本実験で得られた Cu-rich 側の液相線と 2 相分離範囲での平衡相ならびに日野らによるリン濃度が 1~3mass% の範囲のデータ⁵⁾に基づき作成した、1373K および 1473K における Fe-Cu-P3 元系状態図をそれぞれ図 7、8 に掲げる。

Fe-Cu-P3 元系における 2 液相分離範囲 (L_1+L_2) は温度の上昇に伴い、高リン濃度側にリン濃度 5mass% 程度広がる。これは 1373K では Fe_3P の固相が存在していたが、1473K では Fe_3P 化合物が融解してしまうため⁴⁾、 Fe_3P が L_1 になることに起因する。しかしながら、温度の上昇に伴い 2 液相分離範囲 (L_1+L_2) は溶鉄-溶銅相間では狭くなる。これは 1373K と 1473K では溶鉄相中の銅濃度で 1.3mass% 程度、溶銅相中の鉄濃度で約 3.3mass% の差があるためである。よって含銅鉄スラップからの銅の除

去、回収プロセスにおいては、1373K で処理する方が溶鉄相中の銅濃度が小さいため、溶鉄相からの銅の除去と回収率は向上するものと考えられる。

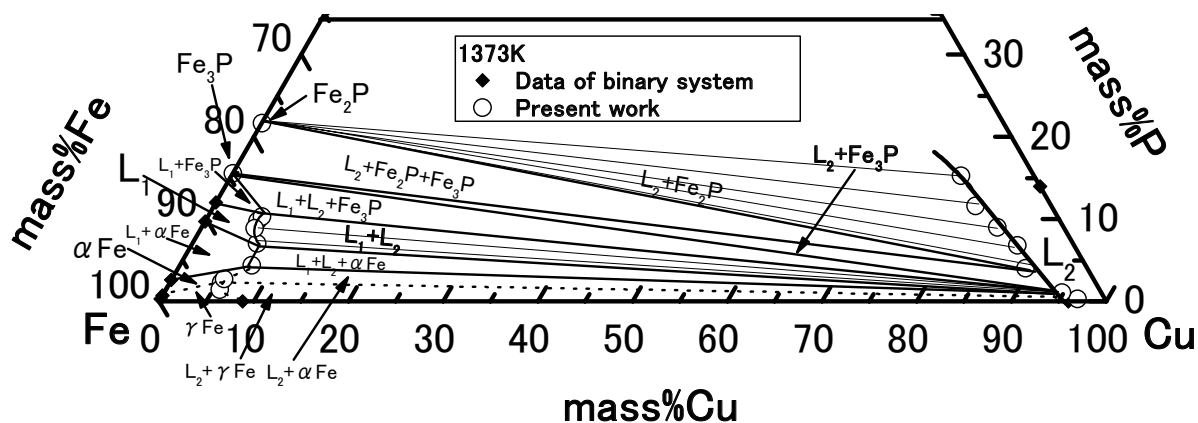


図7 1373KにおけるFe-Cu-P3元系状態図

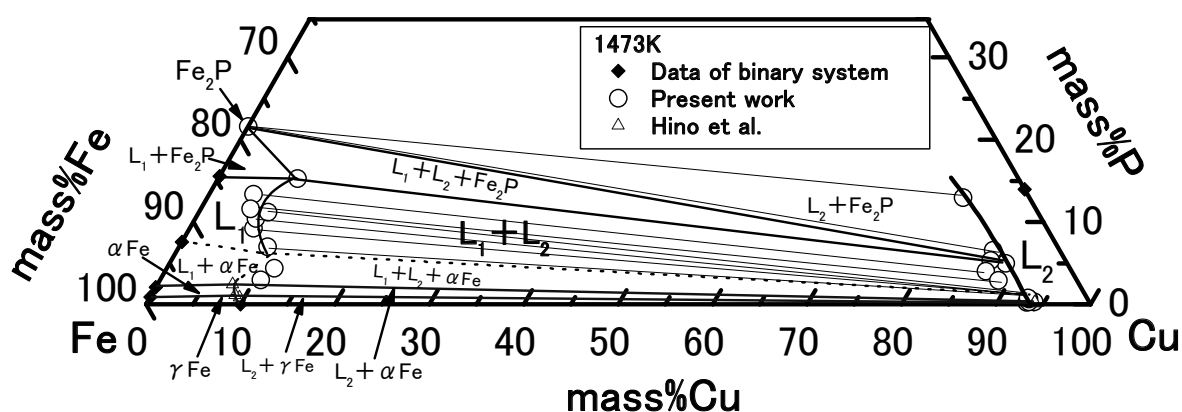


図8 1473KにおけるFe-Cu-P3元系状態図

3. 2 化合物飽和析出による溶鉄相からの銅の除去

得られた Fe-Cu-P 系の状態図に示されるように、リン濃度が低い領域では銅を含む溶鉄相と溶銅相の2液相分離が存在し、リン濃度が高い領域は、銅を含まない Fe₃P、Fe₂P 化合物と溶銅相 (Fe、P を含有する Cu-rich phases) が平衡することが分かった。冷却速度の制御や冷却方法を検討することにより Fe-Cu-P 3 元系融体から、銅を含まない Fe₃P ないしは Fe₂P 化合物相を析出させ、溶銅相と分離することが可能か、試料組成と冷却方法を変化させ調べた。

表2 化合物飽和下における溶鉄相中の銅濃度 (mass%)

No.	Initial composition of alloy			Fe-rich phase		備考
	Fe	Cu	P	Cu	P	
1	60	28	12	8.9	12.2	1473K 水冷棒で付着
2-a	44	40	16	41.7	15.1	1473K 水冷ステンレス板 初期凝固物
2-b				42.1	14.7	1473K 水冷ステンレス板 中期凝固物
2-c				44.2	14.4	1473K 水冷ステンレス板 最終凝固物
3	64	20	16	5.7	15.3	1643K から 1.7K/min の 冷却速度で 1373K へ冷却

表2に初期試料の組成と冷却手法を変えた場合の溶鉄相中の銅濃度を一括して示す。60mass%Fe-28mass%Cu-12mass%Pの試料を1473Kに加熱して、銅製の水冷棒により溶鉄相を冷却した。1473Kにおいて本試料はFe-9mass%Cu-14mass%Pの溶鉄相とCu-7mass%Fe-5mass%Pの溶銅相の二液相領域にある。銅製の水冷棒に付着した溶鉄相の組成はFe-8.9mass%Cu-12.2mass%Pであり、この温度で平衡する溶鉄相がそのまま凝固したものであった。

44mass%Fe-40mass%Cu-16mass%Pの試料は1473Kの状態図において、Fe₂P化合物とCu-8mass%Fe-15mass%Pの液相が平衡する。傾斜した水冷ステンレス板上で凝固した試料を、初期、中期、最終と凝固時期に分けて目視により冷却試料の観察と定量分析を行った結果、いずれの凝固物もFe₂P化合物と溶銅相が混合したもので、優先的にFe₂P化合物を析出凝固させることはできなかった。しかしながら、初期段階に凝固した試料は、僅かであるが銅濃度が低く、リン濃度が高い傾向を示した。これは、凝固時初期に融点の高いFe₂P化合物が析出したためと推測される。

64mass%Fe-20mass%Cu-16mass%Pの試料を1643Kで0.5時間加熱し保持した後、約1.7K/minの冷却速度で1373Kの温度まで下げて1.5時間保持した試料は、1373Kにおいて、Fe₃P+Fe₂P+溶銅相の三相が平衡する領域にある。分析の結果、溶鉄相中の組成はFe-5.7mass%Cu-15.3mass%Pであった。状態図では、前述のとおり溶鉄相はFe₃PとFe₂P化合物相となり、銅を含有しない鉄相が得られると考えられたが、約6mass%の銅を含んでいた。この理由としては、均一融体からFe₃PとFe₂P化合物が析出する際に溶銅相を固相間に巻き込んだためと想像される。溶鉄相中のリン濃度と溶鉄相中の銅溶解度の関係を図9に掲げる。図中には、リンを含まない1453KのFe-Cu-C系の値¹⁾と1373KにおけるFe-Cu-P系の値²⁾も共に示した。Fe-Cu-P系の実験値を高リン側へ延長した銅溶解度に比べ、本実験で得られた化合物飽和下における溶鉄相中の銅濃度は5mass%程度低いことが分かる。このことは、化合物析出により鉄相中の銅濃度が減少したことによるものと考えられる。

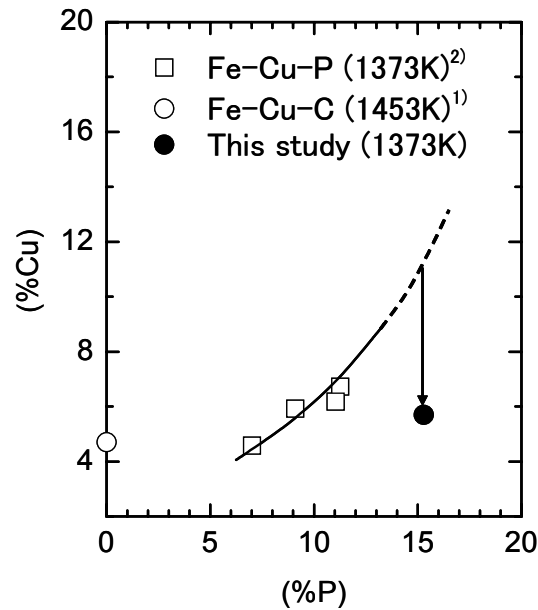


図9 溶鉄相中のリン濃度と溶鉄相中の銅溶解度の関係

4. 結言

ごみ焼却施設やシュレッダーダスト焼却施設などで発生する含銅鉄スクラップ中の銅を除去することを目的として、Fe-Cu-P系の状態図を実験的に決定した。また、状態図に基づき、Fe-Cu-P 3元系融体から銅を含まないFe₃PないしはFe₂P化合物相を析出させ、溶鉄相中の銅を分離、除去することが可能か調べた。

その結果、64mass%Fe-20mass%Cu-16mass%Pの試料を1643Kから1373Kへ徐冷した場合、溶鉄相中の銅濃度を5.7mass%程度まで低減することができた。一方向凝固や円心鑄造などの凝固プロセスを用いることにより、溶鉄相中の銅濃度を下げる可能性がある。

謝辞 本研究は(財)JFE21世紀財団の助成により行われたものであることを付記し、謝意を表す。

参考文献

- 1) 山口勉功, 武田要一: 資源と素材, 113(1997), pp.1110-1114
- 2) Y.A.Chang, Y.P.Neumann, A.Mikula and D.Goldberg (1979): Phase diagrams and Thermodynamic properties of Ternary Copper-metal Systems, International Copper Research Association Inc., National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards, USA
- 3) K.Yamaguchi, T.Ohara, S.Ueda and Y.Takeda: Mater. Trans., 47(2006), pp.1864-1868
- 4) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, p.916, 945, 1090
- 5) M.Hino, T.Washizu and T.Nagasaka: ISES'98, (1998), pp.234-239