



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

鉄リサイクルへのヨウ素の利用

The Use of Iodine to Iron Recycling

永井 崇
Takashi Nagai

千葉工業大学
先端材料工学科
准教授

1 鉄リサイクルにおける トランプエレメント

国内で取り扱われた鉄スクラップの約80%以上が電気炉で鋼材として再生され、残りは転炉での製鋼用や鋳物用として消費されたり、海外へ輸出されたりしている。日本は使用する鉄鉱石の100%を輸入に頼っているため、リサイクルの重要度は増加している。国内鉄鋼蓄積量の推移を図1に示す。鉄スクラップ発生量は、年間蓄積量の約2~3%程度とされており、蓄積量は2020年度には約14億tに増大し、鉄スクラップの発生量は約4200万tとなっている¹⁾。

鉄スクラップのリサイクルにおいて、問題とされているのが、鉄鋼中に含まれる不純物の存在である。鉄スクラップに含まれる不純物のうち、通常の製鋼工程で除去しにくい元素としてCu, Sn, Ni, Crなどがある。このように鋼中に添加された不純物元素はトランプエレメントと総称される。また、Zn, Pbなどのように、蒸発によって鋼から分離することは比較的容易であるが、ダストの処理を考えると、検討すべき課題を抱えている。これらの元素を鋼から分離し、最終的に安

定な形にして環境にある影響をおよぼさないようにすることが、製鋼法の重要な課題である。トランプエレメントにおける問題は「どの程度の濃度から鋼材に悪影響を及ぼすか」、および「実際、スクラップにどの程度含まれているのか」に依存する¹⁾。表1に鋼中に含まれる主な元素と鋼材への影響を記す⁹⁾。

Cuは、家電製品の小型モーターや配線、自動車のワイヤーハーネスなど鉄スクラップ中への混入機会が多く、トランプエレメントの中で蓄積度が0.1-0.3%と最も高い。鉄スクラップ中へのCuの蓄積程度の増加量推定から50%程度の脱銅率の達成が必要になると試算されているため、鉄スクラップのリサイクルにおいて銅の除去は必要不可欠である。

鉄スクラップに合金化して混入した銅を除去する方法として大きく固体状態での除去³⁻⁵⁾と溶鉄からの除去に大別される。このうち固体状態での除去は、スクラップ表面近傍に存在する銅しか除去できない。一方、溶鉄からの除去に関しては混入するすべての銅に対処可能である可能性が大きい⁶⁾。このことから溶鉄からの脱銅精製法として主に蒸発精錬⁷⁻¹⁵⁾、フラックス精製^{6,16-24)}、ハロゲンを用いた精製²⁵⁻³¹⁾などが考案され検討されてきた。蒸発精錬は、鉄よりも銅の蒸気圧が高いことを利用して銅を気体として除去する精製法である。原

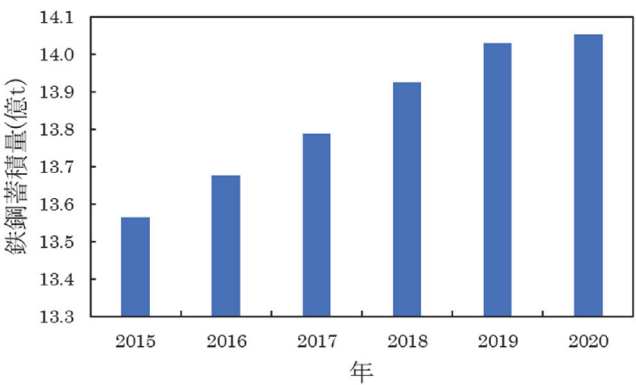


図1 国内鉄鋼蓄積量推移 (Online version in color.)

表1 トランプエレメント悪影響例

元素	鋼材への影響
Cu	0.2%で熱間加工性に悪影響
Sn	0.04%程度で熱間加工性に悪影響 0.20%程度で冷間加工性に悪影響
Ni	鋼材を硬化させ薄板などで問題
Cr	冷間加工性に悪影響 鋼材を硬化させ薄板などで問題
Zn	鋳鉄鋳込みの白煙生成

理的には可能であるが蒸発速度が遅いため実用化は難しい。フラックス精製は、溶鉄中の銅が鉄より硫化されやすい性質を利用して、銅を硫化銅としてフラックスへ除去する精製法である。この方法も多量のフラックスを必要とし、廃フラックス処理などが問題となり実用化されていない。ハロゲンを用いた精製は、溶鉄中の銅をハロゲンと反応させハロゲン化銅として除去する精製法である。ハロゲン源と塩素ガス、塩化鉄、PVC、ヨウ素などがあり、著者らの研究室ではヨウ素を利用した鉄スクラップからの脱銅について研究を進めてきた。

2 ヨウ素

ヨウ素は原子番号53、17族のハロゲン元素である。非金属元素で黒紫色の常温固体であり、金属光沢を有する鱗片状の斜方晶系結晶である。融点は387 K、沸点は457 Kと高く、固体から気体へと相転移する昇華性を有しており、独特の薬臭がある。ヨウ素が採取できる場所は世界でも限定されている。ヨウ素の主な生産地およびヨウ素の用途を図2に示す³¹⁾。ヨウ素二大生産国であるチリと日本で世界のヨウ素の約9割を供給している。日本は世界のヨウ素生産量の約3割を担っており、貴重な輸出元素資源であると同時に世界への安定供給の責務がある。特に千葉県は国内ヨウ素生産量の約8割を生産しており、世界に供給されるヨウ素の2割以上が千葉県産と言える。千葉県では、ヨウ素の需要拡大に向けた、様々な取り組みがなされている。

ヨウ素は高い殺菌作用があり、医療用殺菌剤として用いられている。現在は光学特性を生かしたレントゲン造影剤や偏向フィルムに需要が増加している。またヨウ素の高い触媒作用を活かした撥水撥油剤の製造工程に利用されるなど先端産業にとっても、不可欠な資源である。

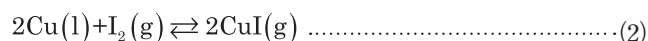
3 ヨウ素を利用した鉄スクラップからの脱銅

3.1 熱力学的検討

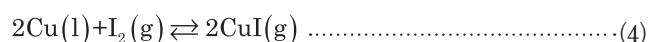
ハロゲンを用いて脱銅精製する場合、反応生成物の処理に関する問題が少ないことや、設計が容易であること、脱銅剤の再利用の可能性があることから、本研究では、ハロゲンの一つであるヨウ素を用いた鉄スクラップからの脱銅の可能性について考察した。以下に、ヨウ素による脱銅反応式を記す。



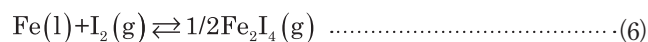
ヨウ化反応の自由エネルギー変化を示すため、熱力学データ集³²⁾より ΔG を求め、以下に各反応の温度関数を記す。また T は絶対温度を表し、この温度関数からヨウ化反応の自由エネルギー変化図を作成した。



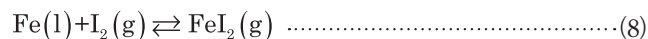
$$\Delta G^0 = 167221 - 133.12T \dots\dots\dots (3)$$



$$\Delta G^0 = -158000 + 62.80T \dots\dots\dots (5)$$



$$\Delta G^0 = -74404 + 30.03T \dots\dots\dots (7)$$



$$\Delta G^0 = 33100 - 65.7T \dots\dots\dots (9)$$

ヨウ化反応の自由エネルギー変化を図3に示す。横軸に温度、縦軸に反応の自由エネルギー変化を表している。 ΔG^0 の

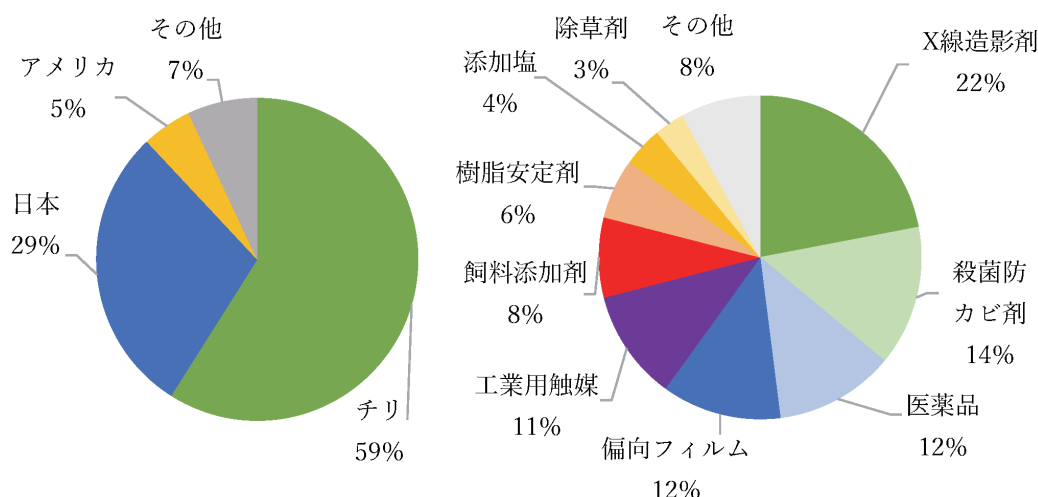


図2 (a) ヨウ素の生産地 (b) ヨウ素の用途 (Online version in color.)

値が負に大きくなるほど反応式は右辺に進みやすくなるため、1473-1573 Kでは $I_2(g)$ 投入で起こる反応によってヨウ化銅 (CuI) $\rightarrow FeI_2$ の順に生成されることがわかる。よってCuが優先的にIと反応し、 CuI として鋼中からCuが除去できると考えられる。

3.2 脱銅試験

試験装置の模式図を図4に示す。ヨウ素を投入したフラスコを恒温槽で加熱し、気化したヨウ素を、アルゴンガスをキャリアガスとして気体のヨウ素を電気炉内に導入できるように設計した。あらかじめ予備溶融して作製した、炭素含有Fe-2 mass%Cuを試料として使用した。作製した試料を黒鉛

坩堝に投入し、小型管状炉にセットした。小型管状炉内をAr雰囲気、精製温度1473, 1523, 1573 Kで、30 min保持した後、恒温槽で333 Kで昇華させた I_2 ガスを60, 180, 300 min炉内へ投入し保持した。精製試験終了後、試料を回収し、酸溶解を行い、ICP-OESによって合金中のCu濃度を測定し、精製前後のCu含有率を比較し脱銅率を算出した。

I_2 ガスの連続投入によるCuの除去率を調査するために脱銅精製実験を行った。試験結果の一例として、精製温度1473 – 1573Kでの精製時間と脱銅率の関係を図5に示す。いずれの精製温度においても精製時間の増加にともない、脱銅率の向上が示された。この結果から、ヨウ素ガスによる鉄スラップからの脱銅が可能であることが示された。

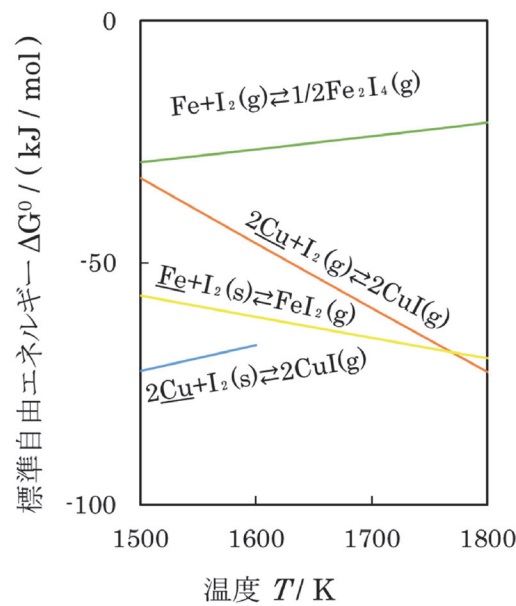


図3 ヨウ化反応の自由エネルギー変化 (Online version in color.)

4 まとめ

鉄リサイクルの問題点としてトランプエレメントの除去の問題がある。著者らの研究室では、ヨウ素を利用した鉄スラ

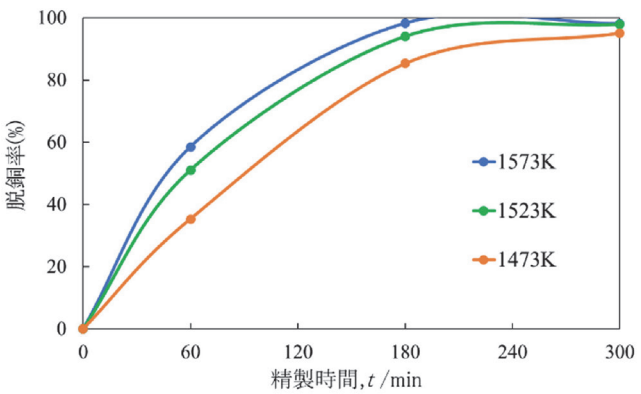


図5 精製試験結果 (Online version in color.)

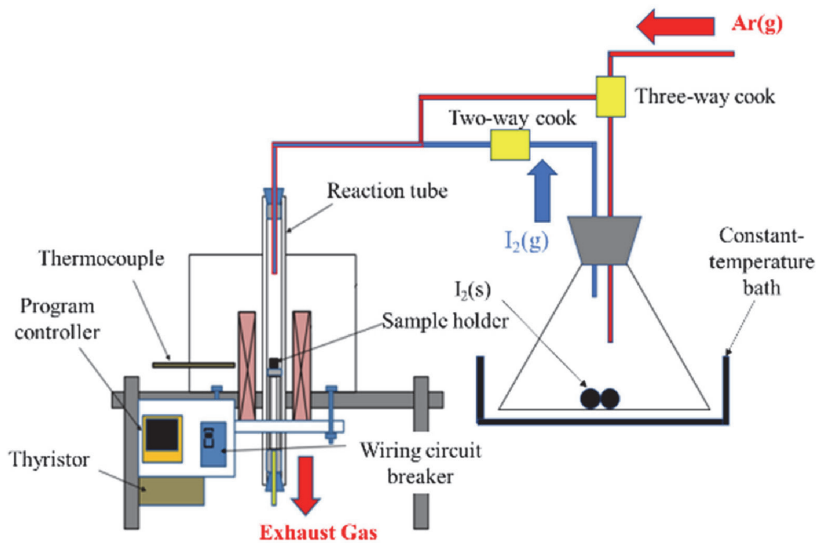


図4 精製試験装置 (Online version in color.)

ラップからの脱銅について取り組んできた。この方法では、銅だけではなく錫や亜鉛なども同時除去の可能性があり、さらなる発展も期待できる。一方、千葉県ではヨウ素の需要拡大のための様々な取り組みが行われおり、新たなヨウ素の活用法が開発されることで、地域への貢献できる。ヨウ素による鉄スクラップからの脱銅が実際にプロセスとして利用できるには、炉内へのヨウ素の供給方法、ヨウ素の鋼材に対する影響、耐火物などへの影響など調査・検討すべき課題も多いが、引き続き研究を進めていきたいと考えている。

参考文献

- 1) トランプエレメントの鉄鋼材料科学, 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会 スクラップ不純物元素の鋼材への影響研究会, (1997).
- 2) 片山 裕之, 水上 義正: まてりあ, 35 (1996) 12.
- 3) M. Iwase and K. Tokinori: Steel Res., 62 (1991), 235.
- 4) A. Hartman, L. Den and D. Davis: Ironmaking Steelmaking, 21 (1994), 59.
- 5) S. Uchida, I. Takemura, M. Tokuda and K. Osseo-Asare: ISIJ Int., 36 (1996), 522.
- 6) 松井章敏, 内田祐一, 高橋幸雄: 鉄スクラップ利用拡大のための溶銑脱銅技術, JFE技報, No.38, (2016).
- 7) R. G. Ward: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), 11.
- 8) R. Ohno and T. Ishida: J. Iron Steel Inst., 206 (1968), 904.
- 9) W. A. Fischer, D. Janke and K. Stahlschmidt: Arch. Eisen-huttenwes., 45 (1974), 361.
- 10) 陳曉煜, 伊藤直子, 中島邦彦, 森克己: 鉄と鋼, 81 (1995), 959
- 11) A. M. Katsnlson, L. Kuchur, V. I. Kashin, Y. D. Kuzmin and G. A. Anachenko: 材料とプロセス, 5 (1992), 1013.
- 12) 松尾亨: 鉄と鋼, 86 (2000) 11, 741.
- 13) K. Ono, E. Ichise, R. Suzuki and T. Hidani: Steel Res., 66 (1995), 372.
- 14) 日谷知嗣, 竹村康司, 鈴木亮輔, 小野勝敏: 鉄と鋼, 82 (1996) 2, 135.
- 15) 丸山徹, 片山博, 桃野正: 鉄と鋼, 84 (1998) 2, 91.
- 16) F. C. Langenberg, R. W. Lindsay and D. P. Robertson: Blast Furnace and Steel Plant., 43 (1955), 1142.
- 17) T. Imai and N. Sano: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 28 (1988), 999.
- 18) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: ISIJ Int., 31 (1991), 1300.
- 19) C. Wang, T. Nagasaka, M. Hino and S. Ban-ya: ISIJ Int., 31 (1991), 1309.
- 20) X. Liu and J. H. E. Jeffes: 5th Int. Iron and Steel Congress-Process Technology Proc. Washington, DC, 6 (1986), 759.
- 21) 陳曉二, 中島邦彦, 森克己: 材料とプロセス, 9 (1996), 684.
- 22) 内田祐一, 松井章敏, 岸本康夫, 三木祐司: 鉄と鋼, 100 (2014), 55.
- 23) 高橋幸雄, 中瀬憲治, 菊池直樹, 内田祐一, 三木裕司: 材料とプロセス, 25 (2012), 971.
- 24) K. Hui, W. Jianjun, G. Shangxing, Z. Li and L. Jie: High Temp. Mater. Process., 28 (2009), 67.
- 25) T. Matsuo: Fundamental Studies on Separation of Residual Elements from Steel Scraps-Interim Report, ISIJ, 1 (1993), 19.
- 26) 原田衛司, 雀部実, 山下智司: 鉄と鋼, 82 (1996) 2, 129.
- 27) 岡崎政行, 雀部実: 材料とプロセス, 7 (1994), 1218.
- 28) 鎌田剛志, 雀部実: 材料とプロセス, 12 (1999), P-4.
- 29) 斎院英昭, 雀部実: 材料とプロセス, 12 (1999), P-16.
- 30) 雀部実: 千葉工業大学プロジェクト研究年報 (千葉工業大学附属総合研究所 編), 5 (2008), 17.
- 31) 雀部実, 杉浦達郎: 千葉工業大学プロジェクト研究年報 (千葉工業大学附属総合研究所 編), 5 (2008), 16.
- 32) I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances. Third Edition, Verlagsgesellschaft mbH, (2008).

(2023年6月26日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

東北大学 多元物質科学研究所 教授

植田 滋

永井先生へのエールを、と依頼を受けて、まず「躍動を書く、若手だろうか?」と思いました。永井先生に最初に会ったのは20年ほど前でしょうか?私の出身研究室を訪ねたら、そこに彼が博士課程の学生として居た、という出会いでした。当時はクヌーセンセル質量分析法を用いた合金の熱力学特性の測定を行っていたように覚えています。永井先生は確かに後輩であり私より若いのですが、既に中枢研究者であり、多くの学生の指導を行い、卒業生を輩出し、多くの研究を行ってきています。決して、若手ではないでしょう、したがってこの記事も先輩からエールというより同僚からの賛辞とお願いといった内容になります。

以前、千葉工業大学の永井研究室を訪ねた際には、礼儀正しく良く教育を受けていると感じられる学生達に迎えられました。私学ということもあり永井先生の担当する学生の人数は多く、それぞれに十分な指導を行うのは大変だろうなと思うと同時に、教育者としての人格および研究指導者としての能力を感じました。担当する学生が多いということは、テーマを多く持てるということでもあり、多くの研究を同時に進行していることになります。

本稿で紹介されているのはそのうちのテーマですが、ヨウ素による脱トランプエレメントはとても興味深い内容です。天然資源の乏しい日本において、特異的に豊富な資源であるヨウ素の用途開発に着目したのは資源戦略的に的確です。これまで鉄鋼だけでなく資源全般を研究フィールドとして活動してきたことに起因するでしょう。また、現在カーボンニュートラル製鉄が求められる中で、スクラップの利用拡大は重要なテーマです。スクラップの循環利用により問題となるトランプエレメント除去は長年の課題であり、いまだ経済的な方法が確立されていません。そこに、千葉県産ヨウ素とトランプエレメントの組み合わせた研究に挑戦するのは慧眼と感じます。今後、ますますスクラップ利用の研究が必要なりそうですので、永井先生には多元的な視点から新たな提案をしていただけることを期待します。

現在、研究会と一緒に研究をさせていただいています。いつも大変頼りにしています。これからも一緒に鉄鋼分野を発展させていきましょう。そして、鉄鋼協会でも十分に目立ってください。

日本製鉄(株) 技術開発本部 技術開発企画部CN開発推進室 主幹

山本 研一

鋭の研究者で泰然自若とされ大いに活躍されている永井先生の先進的かつ緻密な記事「鉄リサイクルへのヨウ素の利用」として脱銅への取り組みを読み、製鉄業界の技術者、研究者として筆者からエールを送らせていただきます。

製鉄業の使命である鉄リサイクルに咽喉の薬ヨウ素を活用とは何と斬新なと思った私の無知を恥じ、資源地質の論文を読みました。何と、永井先生が仰る通り千葉県は世界有数のヨウ素の産地で、中央部の茂原ガス田と呼ばれる天然ガス鉱床で地下水にはメタンと共にかつての海底で生息した藻類起源のヨウ素が高濃度含まれているとのこと。背景を知って益々、学の地域性と広い見識から製鉄業へタイムリーに活用するご提案にとっても共感を覚えます。更には錫や亜鉛除去にも期待できると力強い。

製鉄プロセスへの活用を考えると私自身まだ解答を持ち合わせてない、ヨウ素による設備機械、容器腐食が大きな課題となると思われます。ご研究の実装加速の為に課題を製鉄業界、大学研究者へさらけ出し、良いアイデア、シーズを皆でプレストするような取り組みも、この研究ステージでセンターを執る者の重要な役割ではないでしょうか。永井先生も仰った熱力学、反応速度といっ

た本筋以外の幅広い研究開発が期待でき、まさに新たな領域への更なる取り組みが必要で永井先生の前途は大きく開けています。

京都先端科学大学前田正史学長が東大生産研で常日頃言われていた「新たに実験装置を組みなさい。多くの実験をして、それをモデル化しなさい。」という教えを、永井先生が全力で体現されている様子を想像します。しっかり準備して細やかな作業で必要な実験データをきっちり取る、自らの苦労の結果、学術的に有用なデータを得ることが出来ているはず。物静かで焦らず学生から好かれ、多くの方々のご指導、ご協力を受けこれまでの成果を得られてきたことでしょう。今後は製鉄業界含め異分野との融合がより重要になるでしょう。生来お持ちの既存の概念にとらわれない発想で新しい研究課題を設定し、周りの人々をも大勢巻き込み扇動し、導かれてはどうでしょう。躍動する研究者に最も期待することの一つだと考えます。新しいプロセスの研究開発には大きな生みの苦しみがあり、長い時間が掛かって挑戦し続けるマインドで、いくつもブレイクスルーしながらぜひとも努力を続けていって頂きたいです。永井先生の益々のご発展を祈念しております。