

鋼板塩酸酸洗廃液からの フェライト用酸化鉄粉とその製造技術の進歩

村瀬 徹*・平井 直兄*2

Recent Development of Iron Oxide for Ferrite and Its Manufacturing Technique
from Pickling Waste Liquor of Steel Sheet

Tohru MURASE and Naoe HIRAI

Key words : pickling of cold rolled steel sheet ; hydrochloric acid pickling line ; hydrochloric acid recovery ; roasting furnace ; ferrous chloride ; iron oxide powder ; ferric oxide ; ferrite.

1. はじめに

熱延鋼板の酸洗プロセスは当初、硫酸酸洗方式であったが、昭和40年代はじめより逐次塩酸酸洗へ切替えられた。それにともなう塩酸と同時に副生する酸化鉄粉も回収可能となった。当時、回収された酸化鉄粉は殆どが焼結原料としてリサイクルされていたが、一方、時を同じくして急速に発展していたエレクトロニクス分野の必須基礎材料であるフェライトの主原料として注目され、回収技術と利用技術の絶え間ない交流の結果、この分野で重要な位置を占めるに至った。換言すれば、鋼板酸洗プロセスは、一方では今日のエレクトロニクスを原料の面で支える重要な役割を担っていると云っても過言ではないであろう。本稿ではこのような観点から、まずフェライトの概要と酸化鉄原料との関連について解説し、ついで、塩酸酸洗廃液から製造されるフェライト用酸化鉄の最近の製造技術について述べる。

2. 酸化鉄とフェライトの展望

2.1 酸化鉄とフェライトの歴史

酸化鉄は江戸時代より弁柄という名称で、主として赤色顔料として使用されていた。当時は家内工業的に硫化鉄鉱やそれから得られる緑ばんをホウロクと呼ばれる陶器の上で焼いてつくられていた。明治以降、我が国の近代化にともなう顔料需要の伸びにつれて、生産量は徐々に増加していった。しかし、その用途は殆どが建物用、船底用等の塗料の顔料用やガラスの研磨用等であった。

昭和初期に、我が国の加藤、武井両博士らによって、酸

化鉄を主原料とする複合酸化物磁性材料であるフェライトが発明された¹⁾²⁾。引き続き同10年頃世界に先駆け、東京電気化学(現在のTDK)や三菱電機によって、電磁材料としてのフェライトの工業生産が開始された。

その後、我が国のフェライト業界は長い低迷期を経たが、昭和20年代前半のラジオの普及や同後半から30年代前半にかけてのテレビの実用化等によって、発明以来ようやく重要な電子材料として利用されるようになった。この間、原料酸化鉄としては後述のように主として硝酸鉄や硫酸鉄結晶を焙焼して得られたものが使用されていた。ついで同30年代中頃からのエレクトロニクスの開花の時期に、フェライトは高周波域でのコイルやトランスの磁芯材料として重要な地位を占めるようになった。さらに今日のエレクトロニクス全盛時代においては、テレビ、ビデオ、コンピュータ、通信機器等のトランスやコイルの磁芯や磁気ヘッド、さらには、スピーカー、マイクロモーター、冷蔵庫扉のガスケット等あらゆる電気・電子機器類に使用され、現代の最新技術を支える重要な要素となっている。現在は、このようなフェライトの原料酸化鉄は殆どが鋼板塩酸酸洗から得られたものとなっている。

2.2 フェライトのあらまし

フェライトは磁石としての特性からみて、ソフトフェライトとハードフェライトに大別される。金属磁性材料でいえば、前者はパーマロイ、センダスト、けい素鋼板のような軟質磁性(ソフト磁性または一時磁性)、後者はMS鋼やアルニコのような硬質磁性(ハード磁性または永久磁性)を有する磁性材料である。言い換えれば、ソフトフェライトは磁場印加時のみ磁性を発現し、ハードフェライトは常時磁性を発現するものである。図1にソフトおよびハード

平成5年3月9日受付 平成5年4月9日受理 (Received on Mar. 9, 1993; Accepted on Apr. 9, 1993) (依頼解説)

* ケミライト工業(株) 常務取締役 君津事業所長 (Chemirite, Ltd., Daiei-Kaikan Bldg., 7-12-14 Ginza Chuo-ku Tokyo 104)

* 2 ケミライト工業(株) 顧問 (Chemirite, Ltd.)

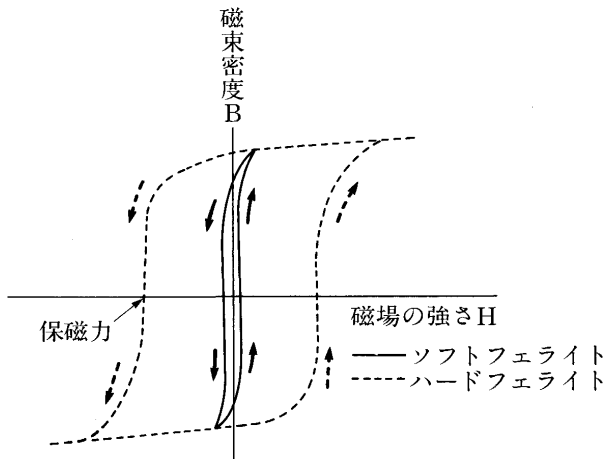


図1 ソフトおよびハードフェライトの磁気履歴曲線

フェライトの磁気履歴曲線を示す。例えば、ソフトフェライトの重要な磁気特性の一つである透磁率は B/H で、またハードフェライトの重要な特性である最大エネルギー積は $(B \times H)_{MAX}$ で表される。

ついでフェライトの構造について簡単に述べる。ソフトフェライトは一般的に化学式では $MO \cdot Fe_2O_3$ (M はMn, Ni, Mg, Cu, Zn等の2価金属で、2種以上含まれている)で表され、この式量が8個集積して単位胞をつくり、全体としてスピネル型の結晶構造を形成している。代表的なソフトフェライトにはMnO-ZnO系、NiO-ZnO系、MgO-ZnO系等がある。ハードフェライトは一般的に化学式では $MO \cdot 6Fe_2O_3$ (M はSr, Ba等)で表され、マグネトプランバイト型の結晶構造のものが多く。これらの物質が、一時磁石や永久磁石として機能するメカニズムについては本稿では省略する。

パーマロイやけい素鋼板のような金属軟質磁性材料は、商用周波数付近では透磁率、飽和磁化等で優れた特性を示す。しかし、それらは、一般に周波数の高い領域で作動するエレクトロニクスの分野においては磁気損失が大きいためあまり使用されず、専らソフトフェライトが使用される。

この理由はソフトフェライトの電気抵抗率が $10^{-2} \sim 10^6 \Omega m$ であるのに対し、例えばパーマロイのそれは $10^{-7} \Omega m$ 程度であり、前者は後者の $10^5 \sim 10^{13}$ 倍も大きく、従って、渦電流に起因する損失が著しく小さくなるためである。多くの電子機器が作動する高周波域ではこの現象はより顕著となる。

ハードフェライトでは焼成前のプレス成型時、磁界中で成型するものと磁界なしで成型するものがある。前者は結晶磁気異方性の性質を利用し、とくに一定方向に強い磁性を付与するものであり、その製品を異方性フェライトマグネットと云い、後者を等方性フェライトマグネットと云う。

ソフトフェライトは上述のように、とくに高周波域での特性が優れており、また、ハードフェライトは原料および製造費も安く、コストパフォーマンスが優れているため、フェライトは今日磁性材料の一大分野を占めるに至っている。そのほか、金属材料に比し下記の利点を有している。

- ①粉末冶金法で製造されるので、複雑な形状を付与することができる (ソフトおよびハードフェライト)
- ②軽量である (ソフトおよびハードフェライト)

ソフトおよびハードフェライトの種類や特性、用途を表1と表2に、また、それらの我が国の生産量推移を図2に示す。世界的にみても我が国のフェライト生産量は圧倒的に多いことは云うまでもない。なお、いろいろなソフトフェライトコアの実例を図3に示す。

2・3 フェライト原料としての酸化鉄

フェライトの原料の70～90%は酸化鉄である。そしてその酸化鉄は $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ であり、結晶構造はコランダム型である。塩酸酸洗廃液の焙焼で得られる酸化鉄は、このタイプであり、その粒子形状は図4の電顕写真に示すとおり粒状で、磁気は帯びていない。一方、オーディオやビデオのテープ、その他の記録材料として用いられる酸化鉄は $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ で、結晶構造はスピネル型である。 $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ は一般に硫酸鉄を原料とし、湿式の化学反応によりゲータイト $FeOOH$ を経て製造され、その粒子形状は針状で、磁気を帯びている。なお、一般的に $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ は $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ に比しはるかに製造コストが高

表1 ソフトフェライトの種類と特性

	低 周 波 材		高 周 波 材
	高透磁率材	低損失材	高周波材
材 質	Mn-Zn系		Ni-Zn系, Ni-Cu-Zn系
適 用 周 波 数 [MHz]	<0.2	<2.0	0.1~250
初 透 磁 率	3000~18000	800~2000	10~1000
相 対 損 失 係 数 ($\times 10^{-6}$)	<7.0 [at 10kHz]	<2.5 [at 100kHz]	<1500 [at 250MHz]
比 抵 抗 [$\Omega \cdot cm$]	$\sim 10^2$	$\approx 10^3$	$\approx 10^7$
用 途	通信・コンピュータ ; 高周波トランス、サーキュレータ、アイソレータ、スイッチング電源 民生用 (テレビ, VTR等) ; フライバックトランス、偏向ヨーク、ロータリートランス、アンテナコア 磁気ヘッド ; VTR用、音響用、HDD用、FDD用 その他 ; ノイズフィルター、コピー用磁気トナー、電波吸収体、磁歪振動子		

[参考] けい素鋼板 (方向性); 適用周波数<0.1MHz

表2 ハードフェライトの種類と特性

	Baフェライト		Srフェライト
	等方性	異方性 (高エネルギー積型)	異方性 (高エネルギー積型)
残留磁束密度 B_r [kGaus]	2.0~2.2	4.0~4.3	4.1~4.5
保磁力 H_c [kOersted]	1.5~1.7	1.7~2.2	1.9~2.0
最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ [MGOe]	0.8~1.0	3.5~4.0	3.8~4.5
用 途	モータ：DCモーター，マイクロモーター，ステッピングモーター 音 響：スピーカー，ヘッドホン，消磁ヘッド その他：一般磁石，マグネットロール，ボンド磁石，回転センサー		

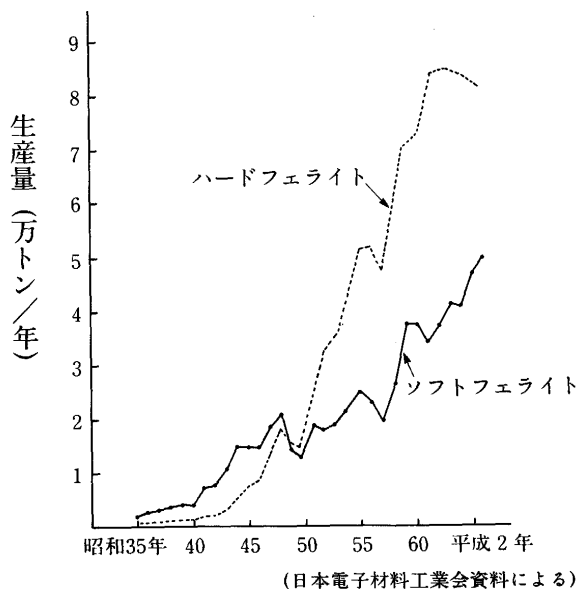


図2 我が国のソフト及びハードフェライトの生産量推移

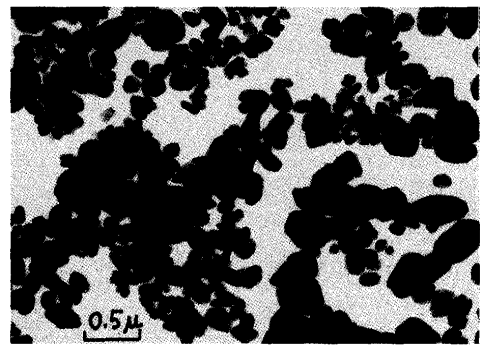
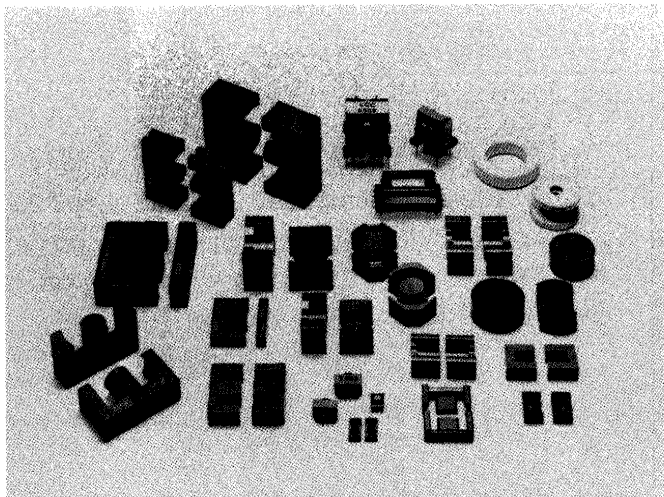


図4 塩化鉄系酸化鉄の電顕写真

期を迎えた。その当時、銅板の硫酸酸洗や、チタンホワイトをイルミナイト鉱石から製造する際副生する硫酸鉄の結晶 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を、かなり大規模な設備で焙焼し、顔料用やフェライト用に供給できる体制が整い、硫酸鉄系酸化鉄がフェライト原料の主流を占めるようになった。しかし、同30年代後半の我が国電子工業の本格的な立ち上げ期には、早くも酸化鉄不足の懸念が生じてきた。

同40年代に入り、鉄鋼業において熱延銅板の酸洗に塩酸酸洗が導入され、それと同時に廃液の高温噴霧焙焼プロセスも導入された。このような新しいシステムの導入により、塩酸の循環使用が可能になるとともに、新たな酸化鉄が多量に回収されるようになった。この酸化鉄は従来品とはかなり性質を異にしていたが、量的にも價格的にもフェライト原料として満足すべきものであったため、フェライトメーカーはこぞってこの原料を使いこなすための努力を重ねた。一方、酸化鉄メーカーにおいても、初期の品質改善が行われたことともあいまって、同42~45年にかけて、この塩化鉄系酸化鉄へのソース切替えが本格的に進んだ。図2にもみられるように、我が国のフェライト生産が著しく拡大したのは、エレクトロニクスの発展によることは云うまでもないが、同時に良質で安価な酸化鉄が、鉄鋼業から大量に供給されるようになったことも大きな要因であったと云って過言でない。現在この塩化鉄系酸化鉄は磁気ヘッドの一部を除き、殆どのソフトおよびハードフェライト用原料として広く使用されている。なお、酸洗通板量に対する酸化鉄生成量は、通板サイズその他の条件によって変わるが、銅板1万トン当り30~50トン程度である。この塩化鉄系のほか、ハードフェライト用として硫化鉄鉱の焙焼品や



(TDK株式会社提供)

図3 ソフトフェライトコア

く、高価である。

フェライトの生産が始まった昭和10年以降、その原料酸化鉄は、電解鉄を硝酸に溶解して得られる硝酸鉄の結晶 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ やシュウ酸鉄の結晶 $Fe(COO)_2 \cdot 2H_2O$ を乾式焙焼することによって製造されていた。昭和20年代の後半に至り、我が国のフェライト工業はその後の発展の黎明

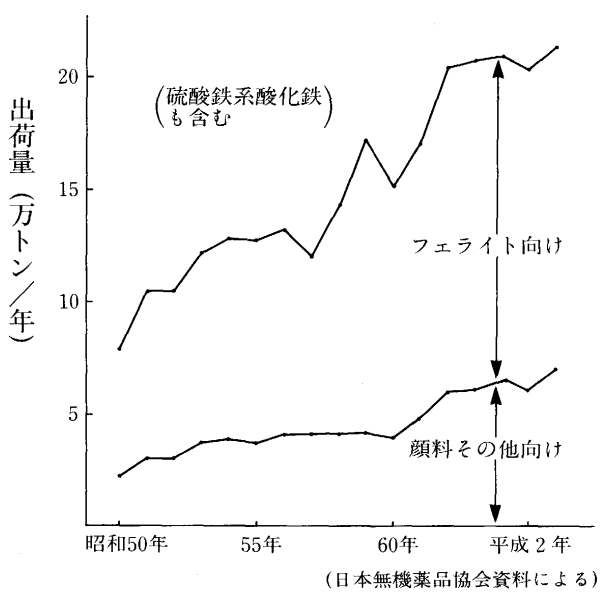


図5 我が国の酸化鉄出荷量推移

鉄鉱石粉砕品も使用されている。

図5に我が国の酸化鉄の出荷量推移を示す。同図中のフェライト向け出荷量のうちハードとソフト向けの比率は現在ほぼ6：4とみられるが、後者の比率が増加傾向にある。また、正確な数字はないが、我が国のフェライト用酸化鉄の生産量は、世界的にみても圧倒的な地位を占めていることは間違いない。さらに、ソフトフェライト用酸化鉄の品質は世界のトップレベルにあることは云うまでもない。

フェライト用酸化鉄においては、ソフトとハードの用途の差異やそれらの成り立ちの違いによって要求される内容が異なっている。前者は高純度で、かつ、安定した粉体特性が必要とされるのに対し、後者は安定した粉体特性のほか、供給量的な安定性や低価格であることがとくに重視される。またソフトフェライトのうちでも、ことにMnO-ZnO系ソフトフェライトは、本質的に磁気特性が優れており、用途も多種多様で、従って使用量も多く、それだけに高品質の酸化鉄を必要とする。従来から鋭意進められてきた塩化鉄系酸化鉄の品質改善や新製品開発は、まさにMnO-ZnO系フェライトの品種・材質の拡大、磁気特性の向上、製造効率の向上等の要請に応えるためのものであったと云える。従って本稿ではMnO-ZnO系フェライトとそれに用いられる酸化鉄について重点的に述べる。

3. フェライトの製造法およびその特性に及ぼす酸化鉄の影響

3・1 フェライトの製造法

ソフトフェライトの材質には前述のとおりMnO-ZnO系、NiO-ZnO系、MgO-ZnO系等があり、ハードフェライトにはBaO系、SrO系等がある。ソフトフェライトの製造プロセス概略の一例を図6に示す。例えば、MnO-ZnO系では酸化

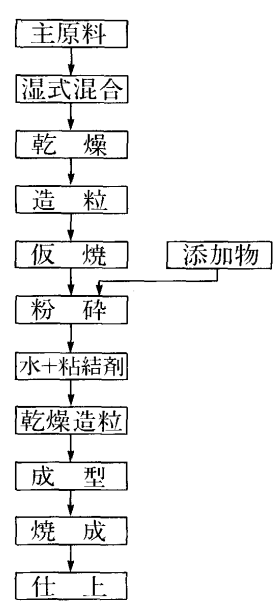


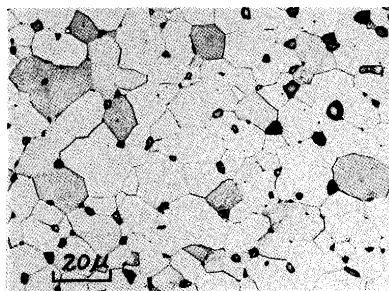
図6 ソフトフェライトの製造プロセス

鉄、酸化マンガン(または炭酸マンガン)および酸化亜鉛を Fe_2O_3 ：MnO：ZnOの重量比がほぼ70：20：10となるように混合したものを原料とし、図6のプロセスを経てフェライトコアが製造される。仮焼工程は固体間反応の第1段階を進めることを主目的としており、その温度は一般に900℃～1100℃である。これに対し成型後のコアの焼成温度は1200℃～1400℃である。MnO-ZnO系では焼成時、炉内へ窒素と空気の混合ガスを導入し、その酸素分圧をコントロールすることにより焼結体内部の化学反応を制御し、同時に微細構造の適正化をはかっている。すなわち、焼成過程で焼結体の組成($\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系)は酸素分圧、温度と化学平衡関係にある。

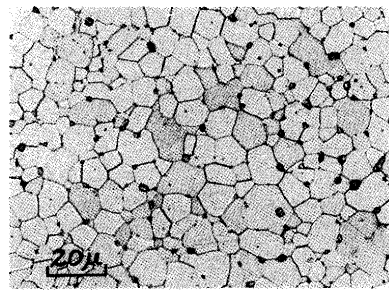
ハードフェライトの製造プロセスフローは大筋ではソフトフェライトのそれと同様と云える。例えば、SrO系では酸化鉄と炭酸ストロンチウムを Fe_2O_3 ：SrOの比でほぼ90：10に混じったものを原料としている。異方性フェライトマグネットを製造するには、前述したように磁界中で成型する。また、ハードフェライトでは最後に着磁工程がある。

3・2 フェライトの結晶組織と特性

殆どのフェライトは多結晶体である。ここではソフトフェライトの代表的な系としてMnO-ZnO系フェライトについて述べる。MnO-ZnO系フェライトの結晶組織の顕微鏡写真を図7に示す(写真の(a)は高透磁率材で、(b)は低損失材)。結晶粒径は数～数10 μm で、個々の結晶方位はランダムである。結晶粒界には、原料や添加物に由来する、粒内に固溶し難い不純物が析出して薄い境界膜を形成している。この粒界層は主として SiO_2 やCaO等から形成されるガラス質から成っていることが多い。ソフトフェライトには用途に合わせて多種多様な材質があるが、それらは例えばMnO-ZnO系の場合、基本的な Fe_2O_3 ：MnO：ZnOの比率や、添加



(a) 高透磁率材



(b) 低損失材

図7 ソフトフェライトの顕微鏡写真

剤、製造条件等の適切な選定により、結晶の組成と粒径、粒界層の厚さと質等をコントロールすることによってつくられる。ソフトフェライトには磁気特性からみて、透磁率が高く、かつ、磁気損失が小さいことが重要視されるもの（高透磁率材と称す）と、磁気損失がとくに小さく、かつ、飽和磁束密度が大きいことが要求されるもの（低損失材と称す）がある。

MnO-ZnO系の高透磁率材料では、磁区の磁壁移動や回転磁化を円滑に行わしめるため、不純物を低減し、高温焼成により結晶粒を20~40 μm とある程度大きく、かつ、均一にし、同時に粒界層はできるだけ薄くすることが必要である。

一般に、MnO-ZnO系では粒界層の方が結晶粒内より電気抵抗率が高い。従って、低損失材では主として渦電流による損失を防止するため、コア全体としての電気抵抗率を高めることを目的に、ある程度の厚さを持った高抵抗性のガラス質の粒界層を形成させ、さらに低温焼成により、結晶粒を一般的に5~20 μm 程度に細粒化し、内部の粒界の総面積を大きくしている。全体の磁性を高めるため組織の緻密化をはかることも重要である。

また、ソフトフェライトの組織は、例えば、けい素鋼板の場合のように微細な磁区に分かれており、その大きさは10 μm 程度である。個々の磁区内の磁化の方向は一定であるが、それぞれの磁区はランダム方向を向き、全体として打消し合い、見掛け上、外部に対する磁化はゼロになっている。その状況を図解的に図8に示す。このようなフェライトに十分強い磁界が作用すると、磁壁の移動等によって磁区が全て磁界の方向を向き、ついには磁化が飽和する。交流磁界の中では上述の変化が周波数に応じて繰り返される。

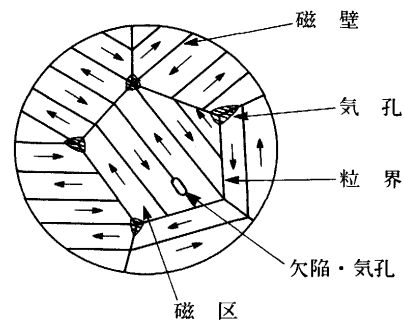


図8 多結晶フェライトの微細構造モデル

3・3 酸化鉄の品質とソフトフェライトの特性

ソフトフェライトの原料のうち酸化鉄は約70%を占めており、フェライトの特性に大きな影響を及ぼす。酸化鉄の品質は主として不純物の種類と量ならびに粉体特性で定まる。優れた特性を持ち、多種多様な形状のコアをつくるにはそれぞれに適した酸化鉄の選択が必要である。ソフトフェライト用として生産されている代表的な酸化鉄の品質特性を表3に示す。

3・3・1 化学成分

前述のとおりMnO-ZnO系フェライトにおいては、 SiO_2 やCaOがその特性や品質に非常に大きな影響を及ぼす。これらを含むある種の酸化物の質や量の制御は高透磁率材や低損失材をつくる場合の重要な手段の一つである。一般に、酸洗廃液中には、酸化鉄中の含有量に換算して500~1000 ppmという多量の SiO_2 が含まれているので、MnO-ZnO系フェライト用の酸化鉄を製造するには、後述のように噴霧焙焼する前の溶液をあらかじめフェライトにとって有害にな

表3 ソフトフェライト用酸化鉄粉の品質

	メーカー名	化 学 成 分 (%)								平均粒径 (μm)
		Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Cl	Al	Cr	Ti	P	
一般品	A社	≥ 99.0	≤ 0.020	≤ 0.035	≤ 0.15	—	—	—	—	0.6~1.0
	B社	≥ 99.3	≤ 0.020	≤ 0.020	≤ 0.15	≤ 0.042	≤ 0.014	≤ 0.006	≤ 0.018	—
	C社	≥ 99.3	≤ 0.025	≤ 0.030	≤ 0.15	(0.045)	(0.020)	(0.003)	—	—
	D社	≥ 99.0	≤ 0.025	≤ 0.020	≤ 0.20	(0.018)	(0.020)	(0.005)	(0.015)	0.5~0.7
中・高純度品	E社	≥ 99.0	≤ 0.010	≤ 0.020	≤ 0.10	—	—	—	—	0.45~0.75
	F社	—	≤ 0.008	—	—	—	—	—	—	0.50~0.65
	G社	≥ 99.3	≤ 0.007	≤ 0.014	≤ 0.015	(0.001)	(0.001)	(0.002)	(0.001)	0.50~0.70

()内は平均値

らない程度の低い水準まで脱SiO₂処理しておく必要がある。市販の酸化鉄の品質グレードは通常SiO₂の含有量で区分されており、一般品では100～200ppmあるいはそれ以上であるが、高グレード品には70ppm以下という極低SiO₂品もある。

高透磁率のフェライトをつくるには、あらかじめできるだけSiO₂等の不純物の少ない酸化鉄を使用し、少量の後添加調整により厳密に所要の含有量とした後、高温焼成によって結晶粒をやや大きめにしている。原料中の不純物は少ない方が上記のような組成調整がしやすいので、高透磁率材には上述の極低SiO₂品が使用されることが多い。

一方、低損失材では電気抵抗率を高めるため、SiO₂、CaO等の含有量を高透磁率材の場合より多くし、前述のとおり結晶粒を細粒化する必要がある。このような結晶組織を付与するには、結晶粒の成長を促進するPのような元素は少ない方がよいとされており、一部にはPは第二のSiO₂とさえ云われている。従って最近各酸化鉄メーカーで開発されている塩化鉄系の高純度品には前述のSiO₂やCaOのほか、鋼に由来する不純物、すなわち、P、Al、Cr、Ti、Cu等の酸化物が大幅に低減されているものもある。

また、目的によって有用元素の添加が行われる。通常よく利用される添加元素とその効果を表4に示す³⁾。

塩化鉄系酸化鉄には不可避免的に有害な不純物であるClが混入する。製造法によっても異なるが、焙焼したままの状態の酸化鉄には2～3%も含まれている場合がある。Clは仮焼や焼成の工程でHClやその他の塩化物として放出され、設備腐食や炉材損傷の原因となるほか、フェライト製品の特性劣化を惹起する場合もある。すなわち、Clは種々の元素と反応し、低融点化合物や低沸点化合物を形成するため、炉内の高温個所での炉材の損傷やフェライトからの構成元素の散逸による組成ずれ等の原因となる。従って、塩化鉄

系酸化鉄では後述のとおり何らかの方法で脱Cl処理がなされており、市販品のCl含有量は一般に0.05～0.2%程度になっている。

一方、フェライト製造工程においてもClを無害化する努力がなされている。

3.3.2 粉体特性

ソフト、ハードを問わず、フェライトは通常2種類以上の化合物の焼結体であるため、各原料はあらかじめ粒度調整、混合・粉碎等によって高く、かつ、安定した焼結反応性を付与しておく必要がある。焼結反応性は粉体の高温活性度や不純物、そのほか粉体の物理的特性、いわゆる粉体特性によって左右される。また、焼成後のフェライトの形状や寸法精度は、プレスによる粉体の圧縮とそれに続く粉末冶金的な過程でもたらされるので、全体として高密度で、かつ、部分的な密度のバラツキの少ないフェライトをつくるには、粉体特性の管理が極めて重要となる。このように酸化鉄の粉体特性はフェライトの焼結反応性と形状性を支配する重要な因子である。酸化鉄の粉体特性は主として平均粒子径、粒子形状、粒度分布、超微粒子の存在、さらに、圧縮密度、嵩密度、タップ密度等で評価される。しかし、最適の粉体特性はフェライトの製造方式や製造条件によっても異なるので、必ずしも一義的には定まらない。例えば、あるフェライトメーカーでは適切と評価された酸化鉄が、別のメーカーでは使用困難という場合もある。また、酸化鉄メーカー間でも、通常、製品の粉体特性に差があるので、供給メーカーが変わるとフェライトメーカー側の製造条件や、場合によってはプレス金型の変更を余儀なくされることもある。他の副原料との混合性の良否も焼結反応性や形状性に大きな関係がある。このように原料酸化鉄の粉体特性は最終製品にまで影響を及ぼすので、その選択や取扱いにはフェライトメーカーの重要なノウハウの一つになっている。

表4 微量成分の分類(Mn-Zn系フェライトの場合)

群	代表的な化合物	作用効果	備 考
1 群	CaO, SiO ₂	粒界に高抵抗層を形成する 焼結を促進する	高性能フェライトの製造において効果的に使用される
2 群	V ₂ O ₅ , Bi ₂ O ₃ , In ₂ O ₃	粒成長を促進する	結晶粒子を大きくする必要がある高透磁率材に用いる
3 群	Ta ₂ O ₅ , ZrO ₂	粒成長を抑制する	結晶粒子を小さくする必要がある低損失材に用いる
4 群	B ₂ O ₃	微量で粒成長を著しく促進する	50ppm程度であっても著効を示す
5 群	MoO ₃ , Na ₂ O	第4群の効果を抑制する	第4群との関連で選定する
6 群	SnO ₂ , TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , CoO, Al ₂ O ₃ , MgO, NiO, CuO	主成分と置換して、スピネル格子へ固溶する	主として飽和磁束密度、キュリー温度、温度特性、熱膨張係数などの制御に用いる

4. 酸化鉄の製造プロセス

酸洗廃液をソースとしてフェライト原料用の高品質酸化鉄を製造するプロセスは機能的に二つに大別される。

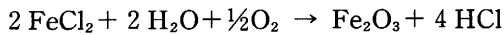
すなわち、第一は廃液中に主としてFeCl₂の形で存在するFeを高温の酸化熱分解によってFe₂O₃として回収する基本プロセスであり、第二は得られる酸化鉄の品質をフェライト原料として必要なレベルまで高めるための各種の精製プロセスである。

本章では、まず基本プロセスであるFeCl₂からFe₂O₃への焙焼プロセスについて概説する。

4.1 酸洗廃液からの酸化鉄の回収

塩酸酸洗ラインでは一般的に銅板1万トン当たり200～250 m³の酸洗廃液が排出され、そのFeCl₂濃度は通常15～25%程度である。このFeCl₂は次式の反応により、Fe₂O₃とHClと

に酸化分解される。



すなわち、酸洗鋼板 1 万トン当りの酸化鉄生成量は前述のとおり 30～50 トン程度となるが³、この数値は鋼板サイズやその他の条件によって変動する。

4・2 焙焼工程

酸洗廃液の酸化熱分解は通常 500℃ 以上の高温焙焼によって行われているが、現在国内で採用されている方式は噴霧焙焼法と流動焙焼法とに大別される。前者に属するものとしてルスナー法⁴⁾、ドラボー法等があり、後者に属するものとしてケミライト法⁶⁾、ルルギ法⁷⁾等がある。これらの焙焼炉はそれぞれ異なった特徴を有しており、得られる酸化鉄の品質、とりわけ粉体特性は、焙焼炉の方式およびその操炉条件によってきまると云える。

以下、噴霧焙焼法と流動焙焼法のそれぞれの代表例とし

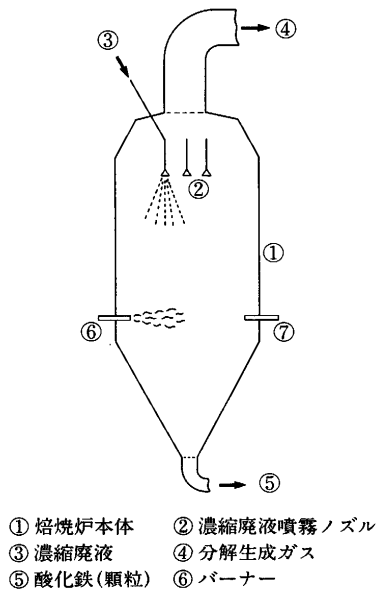


図9 ルスナー法噴霧焙焼炉

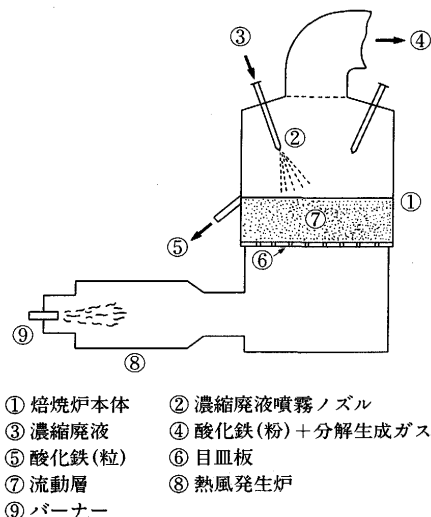


図10 ケミライト法流動焙焼炉

表5 焙焼炉におけるルスナー法とケミライト法の主要な相違点

項 目	ルスナー法	ケミライト法
焙焼方式	噴霧焙焼	流動焙焼
生成酸化鉄の主排出口	炉底部	炉頂部
排出口での酸化鉄形状	顆粒状	微粉状
炉内の温度範囲(℃)	400～850	500～700
熱風の送入方式	炉内下部側壁より円周方向に	流動層下部目皿板より上方向に
炉内容積	大	小

て、ルスナー法とケミライト法について詳述する。図9および図10に各焙焼炉の構造を、また表5に両者の主要な相違点を示した。両法とも、酸洗廃液を濃縮装置において焙焼炉から排出された熱ガスと接触させて濃縮し、炉の上部から噴霧する点は共通している。

ルスナー法では、炉の下部に設けられたバーナーによって燃焼ガスが炉内周方向に供給され、ガス流は渦巻状となり、噴霧された濃縮廃液はそのガス流中で酸化熱分解される。生成した酸化鉄の大部分は炉底に降下し、そこから排出される。従って、炉内での燃焼ガスの上昇速度を小さくする必要があり、このため焙焼炉の炉容は比較的大きくなっている。生成した酸化鉄は炉底において700℃以上の高温域を通過することによって脱Clが進み、平均粒径200μm以上の顆粒状で回収される。しかし、この顆粒は比較的軟らかく、簡単な解砕工程等を経ることにより微粉状の酸化鉄製品が得られる。

一方、ケミライト法では、焙焼炉の外側に取り付けられた熱風発生炉からの燃焼ガスを炉下部の目皿板から噴出させ、目皿板の上に粒状酸化鉄からなる流動層を形成させる。この粒状酸化鉄は生成した酸化鉄の一部からなるもので、2～5 mmφの粒子である。炉の上部に噴霧された濃縮廃液の大半はこの流動層において酸化熱分解され、生成した酸化鉄の大部分は微粉状となって分解ガスとともに炉頂から排出される。この酸化鉄粉はサイクロンおよび電気集じん機によって分離捕集され製品となる。反応が熱容量の大きい流動層を熱媒体として行われ、かつ、酸化鉄が炉頂から排出されるため、焙焼炉の炉容はルスナー法に比してかなり小さい。また、流動層の温度が一定に保たれ、炉内の温度分布も安定であるため、反応の均一性、すなわち製品の均質性が得られやすい。

4・3 酸洗廃液処理プラント

酸洗廃液の処理プラントは上述の焙焼炉のほか種々の装置から構成されているが、炉以外のプロセスフローは各方式とも基本的には大差はない。不純物除法のための精製工程については次章で詳述するが、ここでは図11に示したケミライト法を例としてプロセスフローを説明する。

酸洗ラインから受入れられた廃液は、熱交換塔において炉からの分解生成熱ガスとの接触によって濃縮された後、

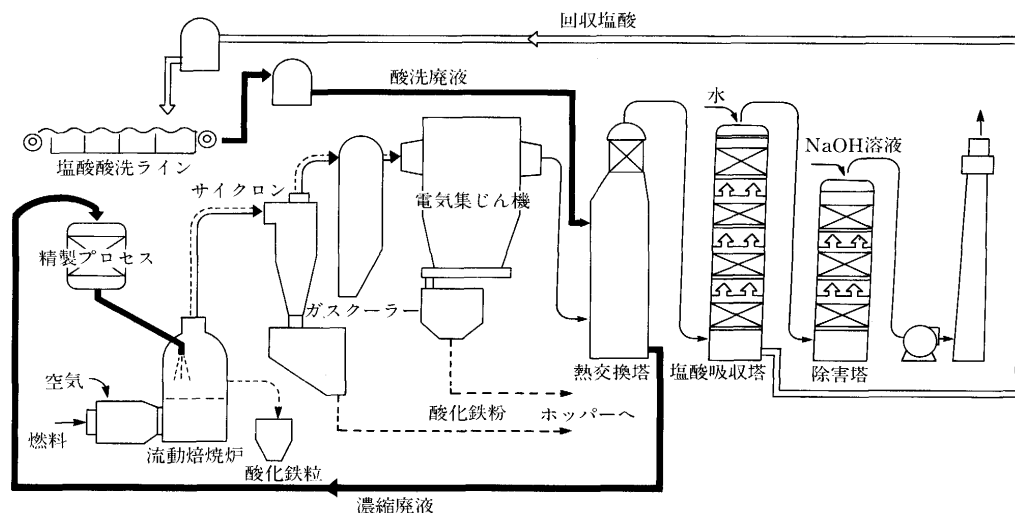


図11 酸洗廃液処理プロセス
(ケミライト法)

焙焼炉へ送られる。酸洗廃液は後述のように、必要に応じて、熱交換塔の前または後において精製工程にかけられる。焙焼炉で生成され分解生成熱ガスとともに炉頂から排出された酸化鉄粉は、まずサイクロン、ついで電気集じん機で分離回収される。この両者の間には、電気集じん機の作動温度まで冷却するためのガスクーラーが設けられている。なお、焙焼炉で生成された酸化鉄の一部は前述のように流動層の流動粒子となり、その余剰分は炉側壁の排出口から排出される。この粒状酸化鉄は廃酸等に溶解して再び焙焼炉に装入されることもある。

電気集じん機を通過した分解生成熱ガスは、前記の熱交換塔で廃液の濃縮に利用された後、塩酸吸収塔に送られ、ここで純水との接触により約18%の塩酸として回収される。塩酸吸収塔通過後の廃ガスは、除害塔において、カセイソーダ溶液との接触によって残存する微量の塩酸ガス、塩素ガス等の有害成分が除かれた後、スタックから大気放散される。

このプラントの標準的能力としては、内径約3mの焙焼炉1基当たり月間約3000m³の酸洗廃液が処理され、約500トンの酸化鉄が生産される。

5. 酸洗廃液および生成酸化鉄の精製技術

前述のように、ソフトフェライトの高品質化にともなう、その主原料である酸化鉄に対しても高純度化の要求が高まり、各種の精製技術が開発されてきた。しかし、この種の技術については公知の報文や論文として発表されたものが極めて少ないので、本章では主として特許情報を用いてこの分野の技術動向を概説する。

精製方法を大別すると、焙焼炉装入前の溶液を対象とするものと、生成分離された酸化鉄を対象とするものとに分けられる。しかし、一般に、一旦粉体として回収された酸化鉄から不純物を除去するのは容易でないので、後者の方法は主として酸化鉄に残留したCl分の除去に適用されてお

り、精製方法の主流は溶液精製である。

5・1 溶液精製によるシリカの除去

酸洗廃液中のSi分は酸洗される鋼板の鋼種等によって変動するが、通常の冷延用鋼板を処理する場合、酸化鉄中のSiO₂含有率に換算した値で前述のとおり500～1000ppm程度存在する。従って、このSi分をソフトフェライト原料として要求されるレベルにまで低減させるため、溶液精製による多種多様な除去方法が提案されている。

一般に、酸性溶液中でのSi分は、モノケイ酸、ケイ酸ポリマー、ケイ酸コロイド等の形態で存在し、共存イオンやpHに応じて複雑な挙動を示すが⁹⁾、多くの除去技術もこれらのSi分の形態や特徴に着目して開発されたものと云える。

まず、単純にケイ酸コロイドの粒子を成長させてろ過する方法があり、これには、高分子凝集剤等の添加⁹⁾¹⁰⁾、攪拌後ろ過¹¹⁾、静置沈降¹²⁾等の手段が用いられる。また限外ろ過¹³⁾を用いる方法もある。さらに、ケイ酸コロイドが固形のシリカなどに吸着されやすい性質を利用して、シリカゲル¹⁴⁾を吸着媒体とする方法や、廃液そのものから分離されたシリカスラッジ等を利用して、吸着層を構成させたり¹⁵⁾¹⁶⁾、吸着材として液中に分散し、その後ろ過する方法¹⁷⁾等も提案されている。

また、酸洗廃液をアンモニアや鉄でpH調整した後、SiO₂をAlやFeの水酸化物と共沈除去する方法も実用化されているが、これらの方法はSiO₂とともにその他の不純物の除去にも適用されるので次節で述べることにする。

さらに、SiO₂、CaO等の低減対策として、酸洗ラインでの使用水や塩酸吸収塔の吸収水に蒸気凝縮水やイオン交換水等の高純度水を用いることによって、これらの不純物の混入・増加を防止する方法も広く行われている¹⁸⁾¹⁹⁾。

5・2 溶液精製によるシリカ以外の不純物の除去

主として酸洗鋼板の成分に由来すると考えられる廃液中の不純物としては、Si以外に、Al、Cr、Ni、Ti、Cu、P等があり、前述のようにこれらもまたフェライトの特性に大きな影響を及ぼす。

廃液段階で簡単な精製処理のみを行った一般の酸化鉄と、高度な精製工程を経た中・高純度酸化鉄の不純物組成の一例を前出の表3に掲げた。

不純物除去の基本となる原理は、主として溶液のpH調整による不純物の不溶化とそのろ過分離である。前述のとおり、この原理による方法は SiO_2 の除去に対しても有効である。pH調整には、溶液にアルカリや鉄その他の金属を添加して、遊離酸を中和する方法が用いられる²⁰⁾²¹⁾。また、Alなどを添加し、その水酸化物の生成、沈降によって不純物の分離を促進することも行われる²²⁾²³⁾。

pH調整以外では、廃液を予備処理後、加熱濃縮して酸化鉄を晶出させ、これを再溶解して焙焼する方法²⁴⁾があり、プロセスは複雑であるが得られる酸化鉄の純度は高い。

5・3 酸化鉄からのClの除去

廃液焙焼による酸化鉄の回収プロセスでは、熱分解生成ガス中に多量のHClが含まれているため酸化鉄へのClの吸着が避けられない。酸化鉄中のClの含有量は、回収工程の温度や酸化鉄粉の粒径などによって大きく異なり、多いものでは3%を越えることもあるが、通常のプロセスでの回収直後では0.1~0.5%程度である。

脱Cl技術としては、水洗法と加熱法がある。前者は原理的には極めて単純であるが、大量の精製水を要し、また、洗浄後の乾燥が必要である。しかし、この方法はClのほかアルカリ、Ca等の除去効果も期待できる²⁵⁾。工業的には水洗によるCl低減の下限は0.02%程度である。

他方、酸化鉄を400℃程度以上の温度で加熱すればClの脱離が進み、例えば、700℃で処理することによって0.02%以下までの低減も可能である。しかし、酸化鉄粉の高温加熱

は微粒子の焼結による粒子径の増大をとまなうため、ソフトフェライト原料では粉体特性上好ましくない場合が多い。従って、できるだけ低温度、短時間で脱Cl効果をあげるための検討がなされ、 SO_2 含有空気中での加熱²⁶⁾²⁷⁾や加湿空気中での加熱²⁸⁾²⁹⁾が実施されている。図12に SO_2 含有空気による処理の効果を示す。

6. おわりに

製鉄所の鋼板塩酸洗廃液から副生する酸化鉄粉は、今日のエレクトロニクスを支える重要な素材であるフェライトの主原料という重責を果たしているが、多くの鉄鋼関係者にはこのことがあまり認識されていないようである。本稿では日頃酸化鉄粉やフェライトに馴染みの少ない方々に、それらに対するご理解をいただくことを目的として、主にソフトフェライト用の酸化鉄について最近の製造技術の動向を解説した。

読みやすさに重点をおいて記述したため、学術的、技術的には厳密を欠く部分もあるが、上記の意をお汲み取りいただいた上で、ご参考にしていただければ幸いである。

最後に当り、本稿についてご校閲とご助言をいただいたTDK株式会社フェライト事業本部北川武生部長に厚く御礼を申し上げたい。

文 献

- 1) 日本特許 98844 (1932)
- 2) 加藤与五郎、武井 武：工化誌、(1933)、p.36
- 3) 平賀貞太郎、奥谷克伸、尾島輝彦：フェライト、(1986)、p.47 [丸善]
- 4) 伊藤俊治、遠藤一哉、牧 克己、上坂 彰：鉄と鋼、62 (1976)、p.1035
- 5) M.J.Ruthner and O.Ruthner：Iron Steel Eng., (1979) Nov., p.36
- 6) 小尾達郎、大久保武彦：鉄と鋼、70 (1984)、p.1758
- 7) P.Marnell：Chemical Eng., (1972) Nov., p.102
- 8) 樽谷俊和：日本化学雑誌、77 (1956)、p.1721
- 9) 日本特許 1408381 (1987)
- 10) 公開特許公報 昭63-144122
- 11) 公開特許公報 昭63-144123
- 12) 公開特許公報 昭61-53123
- 13) 特許公報 昭61-289
- 14) 公開特許公報 昭61-222925
- 15) 日本特許 1499694 (1989)
- 16) 公開特許公報 昭63-100021
- 17) 公開特許公報 平03-40923
- 18) 公開特許公報 昭59-162139
- 19) 公開特許公報 昭62-72530
- 20) 公開特許公報 昭63-295442
- 21) 公開特許公報 平02-64024
- 22) 公開特許公報 平03-40922
- 23) 公開特許公報 平01-153532
- 24) 山崎儀典、松江政彦：粉体粉末冶金協会春季大会講演概要集、(1992)、p.118
- 25) 公開特許公報 昭63-222019
- 26) 菅沼恭子、八木忠翁：日本化学会誌、(1981)、p.196
- 27) 日本特許 1623900 (1991)
- 28) 菅沼恭子、小尾達郎：日本化学会誌、(1984)、p.1202
- 29) 特許公報 平04-13295

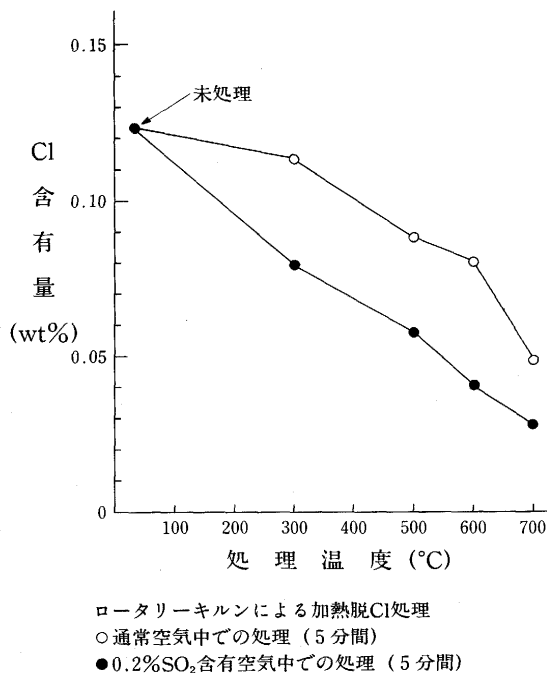


図12 加熱脱Cl処理における SO_2 の効果