製銅に関する物理化學的研究(第4報) 熔銅中における硫黄と H_2S-H_2 混合瓦斯間の平衡の測定*

柳 橋 哲 夫**

Tetsuo Yagihashi : Physico-Chemical Investigation of Copper Smelting (4th Report). Measurement of the Equilibrium Relation between Sulphur in Molten Copper and H_2S-H_2 Gas Mixtures.

It is well-known that the Cu O-S reaction in molten copper plays a very important role in the copper smelting process. Nevertheless, the mechanism of this reaction is exceedingly complex and not well understood, especially in the higher range of oxygen and sulphur content. Therefore, in order to establish the essential information concerning the behaviour of sulphur in molten copper, the author has measured the equilibrium between H_2S-H_2 gas mixtures and sulphur in molten copper for the temperature range of $1100\sim 1200^\circ$ and sulphur concentrations up to 0.92 pct. by an improved experimental method. From the experimental results, it is found that the relation between PH_2S/PH_2 and sulphur at a given temperature cannot be expressed by a straight line as the sulphur content increases, namely this phenomenon is called non-ideal solution in such a molten state of copper. Next the author has determined the solubility limit of sulphur in molten copper from the diagram of Cu-S- PH_2S/PH_2 system. Result is as follows:

Solubility limit of S = 1.5 wt % at 1150° .

(Received May 8, 1953)

I. 緒 言

銅製錬において反應の主體は銅鐵石あるいは熔融銅中の硫黄を酸素によつて亜硫酸瓦斯となし、融體の硫化物からさらに融體の酸化物となし、最後にポーリングなる還元反應によつて金屬銅が得られるわけである。その實際の爐内反應は他の複雑な副反應を伴つたものであるが、それらを

解析してみると単一な反應の集りであつて、われわれはまず個々の反應について實驗室的に研究を確立して行かねばならない。從來上記の反應に関しては基礎研究が數人の人々によつて行われている。すなわち亜硫酸瓦斯の熔銅への瓦斯吸収および熔銅中の酸素と硫黄と亜硫酸瓦斯の平衡關係を求めることによつて研究されている⁽¹⁾。この問題につ

- (1) 伊澤, 日本鑛業會誌, 158 (1942), 70; Floe and J. Chepman, A. I. M. E. Tech. Pub. No. 1308 (1941); A. Sieverts & W. Krumbhuar, Z. Phys. Chem., 74 (1910), 295.

** 東北大學金屬材料研究所

* 1953 年 4 月本會東京大會に發表

いては充分な反應機構が解析されず幾多の疑問が存在している。著者は先に熔銅中の酸素の舉動を解析したので、次に熔銅中の硫黄の舉動を正確に求め、これらの結果から上記の反應機構を説明せんために本研究を行った。

熔銅中の硫黄の舉動を知るための反應としては水素と硫化水素と熔銅中の硫黄の平衡關係を求めることによつて得られる。この反應の平衡測定は非常に少なく本邦において梅津⁽²⁾、須藤⁽³⁾、平社、田中兩氏⁽⁴⁾の報告のみで外國の報告はないようである。これらの人達の結果はかなりの相違が認められ、また一方には温度に對する勾配が小さいために正確な測定が行われておらない。次に實驗結果の熱力學的説明においても疑問の點が非常に多く、これらの測定結果は實際の平衡値でなく一種の偽平衡と考えられる。またこの反應は理想溶液としては取扱えず熔銅中の硫黄-硫黄原子間には相互作用が存在しているために非理想溶液として考察を行つてゆくべきである。以上の考えのもとに著者は前研究者と同じような實驗方法を一通り行つてその缺陷を知り、さらに一步改良を加えた實驗裝置によつて所期の目的を達することが出來た。これらの測定結果を利用して熔銅に對する硫黄の溶解限の決定を行い、さらに統計熱力學的解析の資料となし、最後の目的である亜硫酸瓦斯と熔銅中の硫黄と酸素間平衡の解析に對する基礎を得ることが出來た。

II. 實驗方法

本研究のための實驗方法は數回にわたつて工夫改良が行われた。最初水素と硫化水素の混合瓦斯を得るために、的場、鶴靜兩氏⁽⁵⁾が熔鐵と水素-硫化水素平衡に利用された硫化蒼鉛の分解反應を用いたが、水素瓦斯の流速が速いために適當に一定した混合瓦斯とならず、長時間使用すると

最初と終りの瓦斯組成にかなりの變化が認められたので目的を達することが出來なかつた。そこで次ぎに水素と硫化水素は瓦斯タンクに混合装入する方法をとり、一晝夜放置して均一化をへかつた。反應せしめる混合瓦斯は熔銅の直上に吹きつけ、反應後の瓦斯は出来るだけ反應素外に出すように工夫した。温度の測定には直接 Pt-PtRh 熱電對を熔銅中に挿入した。

以上のような方法で大體前研究者とほぼ一致する測定結果が得られた。しかし著者の考えではこれらの値は單なる偽平衡であつて特に硫黄濃度の高いところでは理想溶液として取扱えないので、さらに次ぎに述べるような改良を加えた裝置によつて實驗を行つた。

1. 實驗裝置

裝置は Fig. 1 に示されるが如く、水素瓦斯はポンベに充填した壓縮水素を使用した。この水素は水銀マンオメータおよび水銀バブル管を通じ、次ぎに 400° に加熱した白金アスベストを通じて水素瓦斯中の微量の酸素を水となし、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ でこの水蒸氣を除き瓦斯タンクに装入する。一方硫化水素は硫化鐵に鹽酸を滴下して發生せしめたものを多硫化カリ溶液を通じて鹽酸分を除き 2 個のトラップに貯藏する。タンクに装入するにはタンクに通ずる硝子管内を減壓にして、そこに硫化水素を適當な壓力まで装入してから乾燥した水素瓦斯を一氣壓になるまで送込んでから次ぎに瓦斯タンクのコックを開いてこの混合瓦斯を装入する。

このようにして貯藏された混合瓦斯は 24 時間放置すると大體實驗に使用出来る程度に均一化されることが瓦斯分析によつて確められた。タンク中には硫化水素の吸収を防ぐために流動パラフィンを入れた。實驗に際しこの混合瓦斯は

$\text{CaCl}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 管を通じて微量の水蒸氣を除き次ぎに流量計を通じて反應管に送込んだ。反應管は急冷しやすいように徑 25 mm、長さ 400 mm の石英管を使用し瓦斯の導入には反應管の上部に上下する擦合部分をつくり（注射器を利用す）の先端に高温に耐える材質のアルミナ管を連結して直接熔銅中に深く挿入して瓦斯をバブルさせるようにした。反應管および爐體は約 30° の傾斜を與えた。その理由は熔銅の高さを淺くして瓦斯のバブルにより熔銅が坩堝壁に飛散させないためである。もし滴粒が壁に附着すると平衡はずれて正しい値を求めることは不可能である。坩堝はアルミナ製で上部に同じ材質のキャップをのせて熔銅の飛散を防いだ。爐の加熱はエレマを使用した。熔銅の温度および爐の温度調節には白金-白金ロジウム熱電對を補正して使用した。この熱電對は反應管と爐體との間隙に挿入して正確な測定を行ふことが出來た。反應して排出される混合瓦斯は吸収瓶で硫化水素を吸収せしめ、残りの水素は 250 cc のメスフラスコ中に捕集してその容量を知り、吸収した硫化水素は滴定法により決定して兩瓦斯の容積比から瓦斯の組成を決定した。反應瓦斯は濃硫酸の吸収瓶を通じて外部に排出した。

Fig. 1 Experimental Apparatus

(2) 梅津, 日本鑛業會誌, 66 (1950), 337.

(3) 須藤, Sci. Rep. R. I. T. U., A2 (1950), 519.

(4) 平社, 田中, The Memoirs of the Faculty of Eng. Hokkaido Univ., 9 (1952), No. 2. 125.

(5) 的場, 鶴靜, 鐵と鋼, 28 (1942), 659.

2. 試料および測定方法

實驗に使用した試料は最純の電解銅及び硫黄の配合には眞空爐で電解銅に硫化第一銅を添加して熔解した合金を用いた。また硫黄含量の高い場合には硫化第一銅そのものを用いた。試料は 5~10 g をアルミナ坩堝に入れこれを反應管に挿入し全裝置を眞空に引き、眞空度は水銀マンオメータで計り、裝置の漏洩無きを確認してから次ぎに水素瓦斯で置換し、一定流速で瓦斯を通しながら所定温度に加熱された反應管を移動せしめて反應管に挿入し加熱を開始する。普通 10 分間ぐらいで熔解する。そこで瓦斯導入管を熔銅中深く挿入し水素瓦斯から水素-硫化水素混合瓦斯に切變えて反應を開始する。流速は 40~50 cc/min で行つた。混合瓦斯の分析は吸収瓶に醋酸亜鉛の醋酸酸性溶液を入れた

N 苛性ソー標準液で滴定を行つた。この方法を確めるために硫黄を BaSO_4 にして定量する重量法と比較しながら實驗を行つた。

III. 測定結果

實驗結果は Table 1 に總括されている。從來の研究結果からこの反應は温度の影響を求めることが非常に困難であるのに鑑み、著者は一つの温度について基準になる測定値を求めることに努力した。他の温度は平衡恒数の温度勾配を知るために行つたわけである。この測定のもう一つの理由は第三元素が含有された場合の影響を研究する目的で特に一つの温度における實驗の正確を期した。

1150°の結果がそれである。これらの値を $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ と熔銅

Table. 1 Experimental Results.

eating No.	Temperature	Reciprocal of Abs. Temperature	$P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} \times 10^3$	Analysis value S%wt	Atomic fraction of Sulphur x	$\frac{2x}{1-x}$	$\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \cdot \frac{1-2x}{x}$	$\log \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \cdot \frac{1-2x}{x}$
A-31	1150°	70.26×10^5	2.131	0.58	0.0114	0.02313	0.18210	-1.7035
A-33			1.734	0.42	0.0082	0.01672	0.20564	-1.5821
A-34			0.920	0.22	0.0043	0.00572	0.20959	-1.5633
A-35			2.814	0.86	0.0169	0.03439	0.16079	-1.8285
A-36			2.780	0.92	0.0180	0.03682	0.14821	-1.9095
A-37			2.009	0.51	0.0100	0.02032	0.19566	-1.6319
A-38			2.830	0.83	0.0163	0.03315	0.16788	-1.7853
A-39			2.370	0.70	0.0137	0.02795	0.16719	-1.7894
A-40			2.702	0.86	0.0169	0.03439	0.15438	-1.8591
A-41			2.650	0.79	0.0155	0.03157	0.16520	-1.8009
A-42			2.323	0.75	0.0147	0.02996	0.15318	-1.8769
A-61			1.327	0.32	0.0063	0.01273	0.20714	-1.5748
A-62			1.097	0.25	0.0049	0.009937	0.21960	-1.5162
A-63			1.030	0.23	0.0045	0.009141	0.22429	-1.4954
A-64			1.378	0.32	0.0063	0.012730	0.21510	-1.5369
A-66			2.047	0.49	0.0096	0.019526	0.23760	-1.5724
A-76			1.943	0.48	0.0094	0.019126	0.20122	-1.6037
B-43	1200°	67.88×10^5	2.142	0.55	0.0108	0.02192	0.19320	-1.6443
B-44			2.422	0.68	0.0133	0.02714	0.17599	-1.7381
B-46			1.801	0.45	0.0088	0.01792	0.19912	-1.6142
B-50			1.290	0.31	0.0061	0.01233	0.20792	-1.570994
B-51			1.225	0.31	0.0061	0.01233	0.19760	-1.62179
B-67			1.838	0.43	0.0084	0.01712	0.21099	-1.55664
B-68			1.585	0.32	0.0063	0.01273	0.24742	-1.39699
B-69			1.456	0.29	0.0057	0.01153	0.25101	-1.38255
B-70			1.220	0.28	0.0055	0.01113	0.21791	-1.52398
B-77			1.647	0.36	0.0071	0.01432	0.22825	-1.4777
B-78			1.471	0.35	0.0069	0.01392	0.20974	-1.562351
B-79			2.012	0.47	0.0092	0.01872	0.21286	-1.54768
C-57	1100°	72.82×10^5	0.906	0.22	0.0043	0.008743	0.20633	-1.5787
C-59			1.683	0.44	0.0086	0.01752	0.19037	-1.6594
C-81			2.012	0.48	0.0094	0.019106	0.20858	-1.56808
S-155			0.894	0.165	0.00326	0.006551	0.27201	-1.30218
S-156	1250°	65.65×10^5	1.074	0.190	0.00375	0.007576	0.28242	-1.2646
S-157			1.268	0.244	0.00482	0.009696	0.26024	-1.3457
S-158			1.300	0.256	0.00506	0.010175	0.25421	-1.3698
S-160			1.592	0.346	0.00683	0.013763	0.22972	-1.4712
S-161			1.550	0.339	0.00669	0.013484	0.22834	-1.4773

溶液に硫化水素を吸収せしめて沃度滴定によつて決定した。一方残瓦斯の水素はメスフラスコに水と置換して捕集してその容量を決めて $V_{\text{H}_2\text{S}}/V_{\text{H}_2}$ の値を求めた。分析値は 1 回に 2 個の吸収を行つて平均を取つた。反應時間は 3~6 時間を要した。反應終了後直ちに瓦斯導入管は熔銅よりぬき爐體をさげて反應管を水で冷却して急冷を行つた。試料中の硫黄の分析は次ぎのようにして行つた。試料は磁性ボートに無水硼酸とともに入れたものを 1100~1200° に加熱された燃焼管中で酸素気流中で燃焼せしめ發生した亜硫酸瓦斯を過酸化水素吸収液に吸収せしめる。燃焼後 1/100

中の硫黄の關係として圖示したのが Fig. 2 で三段階にわたる改良によつて満足すべき結果が得られた。特に硫黄含量の高い部分の測定も充分に行うことが出來た。○印は熔銅中に瓦斯をバブルさせたもので著者は眞の平衡値と考えている。それに對して●印は熔銅の直上に混合瓦斯を吹きつけた場合の結果で從來の測定者と大體一致した結果が得られた。特に須藤氏⁽²⁾の結果とはほとんど一致している。これらの結果は偽平衡値(見掛けの平衡値)と考えられる。その理由は瓦斯を熔銅直上に吹きつけた場合は反應は熔銅の表面のみで、特に硫黄濃度が高くなるとその擴散が悪い。

ために眞の平衡に達しがたく、適當なところで實驗を打ち切ったことが最大の原因と思われる。これらの結果は大體直線關係を示している。

Fig. 2 Relation between P_{H_2S}/P_{H_2} and Sulphur Concentration at 1150° in Molten Copper.

Fig. 3 Relation between P_{H_2S}/P_{H_2} and Sulphur Concentration at 1100°, 1200° in Molten Copper.

作用のない關係は圖の破線で示される。すなわち實線で示される曲線の零點における切線になる。次に Fig. 3 には平衡恒數の温度の影響として 1200° と 1100° の二つについての測定結果を示した。各實線は測定値を代表する曲線で 1200° と 1100° の破線は前と同様硫黄原子間の相互作用のない値で零點における各曲線の切線を示すものである。次に熔銅に對する硫黄の溶解限の決定のために Fig. 4 のような瓦斯組成と熔銅中の硫黄の關係を狀態圖的に示した。これは 1150° の關係で Cu-S 系の狀態圖と

(6) Haneman, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, 611.

最近 R. Schuhman と Moles⁽⁷⁾ によつて詳細に報告された融體の Cu_2S と水素-硫化水素の平衡の測定結果とからきめられたものである。圖の Cu_2S 側の彼等の測定點は

Fig. 4 Comparison of Solubility Limit of Sulphur in Molten Copper at 1150°C.

○印で示され AB 線は Cu_2S の状態から段々に Cu が増加して B 點で Cu_2S が Cu で飽和した状態を示す。さらに横軸に水平の BC 線になると Cu に S の溶解したものと Cu_2S に Cu の溶解した二液相の状態になる B 點の附近の水平線上の實測値は上記の状態を示す。著者の測定は状態圖の左側の Cu に S が溶解した均一相における平衡關係を求めたものである。前研究者によるこの平衡の温度函數式は次ぎのように示される。

$$\log K_s = \log P_{H_2S}/P_{H_2} [S\%] = \frac{-3428}{T} - 0.116 \text{ (梅津氏)}^{(2)}$$

$$\log K_s = P_{H_2S}/P_{H_2} [S\%] = \frac{-3400}{T} - 0.024 \text{ (須藤氏)}^{(3)}$$

$$\log K_s = \log P_{H_2S}/P_{H_2} [S\%] = \frac{-2057}{T} - 0.879 \text{ (平社, 田中氏)}^{(4)}$$

Table 2 Comparison of Solubility Limit of Sulphur in Molten Copper at 1150°.

Researcher	Cu Side wt %	Cu_2S Side wt %	P_{H_2S}/P_{H_2}
Yagihashi	1.5	—	3.52×10^{-3}
Umezumi	1.2	—	"
Sudo	0.9109	—	"
Hirasoko Tanaka	0.76	—	"
(8) Friedrich	1.0572	19.53	"
(9) Borneman	1.942	17.87	"
R. Schuhmann	—	19.82	"

上記の式より P_{H_2S}/P_{H_2} と S wt % の關係を計算した値が著者の實測値とともに圖示してある。○印で示される曲線と BC 線との交點が○印で示され、この點が著者の求めた熔銅に對する硫黄の溶解限になる。一般に前研究者の値は梅津、須藤、平社、田中氏の順に著者の値より小さくなっている。一方 Cu-S 系状態圖に關して熱分析によ

(7) R. Schuhman & O. W. Moles, J. Metals, (1951), March, 235.

(8) Friedrich & Waehlert, Met. u. Erz. 10 (1913), S976/79.

(9) Borneman & Wagenmann, Ferrum, 11 (1913/1), S311/12.

る溶解限の決定が数人の研究者によつて行われているので、それらの値も含めてTable 2に總括して掲げた。著者の値は Friedrich と Borneman の中間に存在し、瓦斯組成を指定して平衡實驗から得られたもので信頼出来るものと思われる。特にここで著者の用いた曲線は第5報で報告する半實驗半理論式によつて計算したものである。Cu₂S 側では Friedrich と Schumann の値は大體一致しているが Bornemann の値とは相當の相違が認められる。しかし著者は正確な瓦斯組成による平衡測定から決められた Schuhmann の値が一番信頼出来るものとする。以上從來の Cu-S 系状態圖の硫黃の溶解限について考察を行った。

IV. 總 括

著者は銅精鍊の主體をなす亞硫酸瓦斯と熔銅中の硫黃と酸素の問題を解析せんためにまず熔銅中の硫黃の舉動について硫化水素-混合瓦斯との反應を測定した。前研究者の結果は稀薄溶液として考え熱力學的に取扱つているが、

本研究によつて從來の値は一種の偽平衡値であつて反應速度を促進する實驗方法をとることによつて眞の平衡値が得られることが示された。著者の結果は理想溶液からの明瞭な背違が認められ、熔銅中の硫黃-硫黃原子間にははつきりした相互作用が存在することが實驗裝置の改良によつて見出された。次ぎに最近發表された R. Schuhmann と Moles の P_{H_2S}/P_{H_2} と融體の Cu₂S との反應結果と著者の測定値とから状態圖的に熔銅に對する硫黃の溶解限を次ぎのように決定して從來の研究者の結果と比較對照した。

$$\text{Swt}\% = 1.5 \text{ ただし } 1150^\circ \text{ で 瓦斯組成 } P_{H_2S}/P_{H_2} = 3.52 \times 10^{-3}$$

以上の結果より熔銅中の硫黃の舉動に關する統計熱力學的解析に對する資料を得ることが出來た。

終りに本研究に關して御援助をいただきました前東北大學金屬材料研究所々長石原寅次郎先生、東京大學教授小川芳樹先生、御助言をいただきました東北大學教授竹内榮先生、實驗を長い期間援助して下さいた佐藤匡君に感謝の意を表するものであります。またこの研究は文部省科學研究費の補助を受けたことを記して謝意を表する。