増加する。

(2) TiO_2 の添加により $4\pi I_s$ の増加が最も顯著に認められるのは、Ba 系では $n=4$ 、 $\text{TiO}_2=5\%$ 、Sr および Pb 系では $n=4$ 、 $\text{TiO}_2=3\%$ である。また I_{Hc} は TiO_2 添加で一般に減少する。

(3) Al_2O_3 または TiO_2 添加による磁性の向上は見掛上

のもので單獨フェライトの極大點がこれらの添加によつて移動したに過ぎないと考えられる。

終りに終始熱心に指導して戴いた故岡村俊彦教授および實驗に協力された藤澤敏雄、赤間 寛、宮川長二の三君に深く感謝致します。

製銅に関する物理化學的研究 (第7報)*

轉爐銅製鍊における SO_2 反應について

鶴 本 多 門** 柳 橋 哲 夫***

Tamon Tsurumoto and Tetsuo Yagihashi: Physico-Chemical Investigation of Copper Smelting (7th Report). On the SO_2 Reaction in Copper Refining converter. The equilibrium relation among SO_2 gas oxygen and sulphur in molten copper, calculated from the theoretical equation obtained in the previous report, was numerically compared with the data observed in a copper converter furnace. The results were as follows: (1) The partial pressure of converter furnace gas was measured from 10% to 12% at the slag forming stage and from 14% to 18% at the blister forming stage. (2) It was observed that the temperature was in the range of 1200° to 1300° at the slag forming stage and in the range of 1150° to 1200° at the blister forming stage. (3) Next, the condition of the converting operation may be varied according to the blowing conditions as follows:—

Condition of converter	Oxygen and Sulphur % in molten copper		Partial pressure of SO_2 (P_{SO_2} atmosphere)
	O %	S %	
Over-blowing	over 0.35	below 0.03	0.036
Standard blowing	0.35	0.03	0.06
Insufficient blowing	below 0.35	over 0.03	0.09

(Received June 13, 1955)

I. 緒 言

銅製鍊の基本的反應である SO_2 と熔銅との理論的關係は著者の一人⁽¹⁾によつて求められた。この理論式と從來測定された結果とを比較することによつて今まで明瞭に説明のつかなくつた現象が熔銅中の溶質原子間の相互作用力によつて明らかにされ、状態圖的關係をはつきりすることが出来た。次にこの反應の對象となる代表的なものは銅製鍊における轉爐操業である。まず熔鑛爐で製鍊された熔銅はそのまま轉爐に裝入され空氣を爐體の側部より熔體中に吹きこむことにより粗銅が製鍊され同時にその時發生した SO_2 は硫酸製造の原料ガスとして使用される。この反應は殊に粗銅期から鑄銅期にかけて適用される重要な反應である。しかるにこの問題に關し理論的に實際操業データを解析するような研究はほとんど行なわれていない。その原因は銅製鍊が經驗的操業法によつて大過なく行いうることに基礎研究者がこのような問題に直接關心を持たなかつた爲と思われる。ところが最近新しい銅製鍊方式が種々考案され、一方山元採掘原鑛が低品位となる傾向を有する今日、基礎研究に立脚した新しい銅製鍊の研究が望ましいわけであ

る。その一端として著者らは各現場の方々の多大なる御援助により、轉爐操業データの SO_2 反應の解析を行つてみた。

II. Cu-O-S 系の状態圖の考察

銅製鍊の基礎となる亞硫酸ガスと熔銅中の硫黃と酸素との平衡關係については統計熱力學的立場から理論式⁽²⁾が導き出されている。次に種々なる爐内 SO_2 に対する熔銅中の硫黃と酸素の關係は、前述の理論式を變形することによつて求められる。

$$x^2 \cdot y = \frac{P_{\text{SO}_2} \{1 - 2(x+y)\}^3}{A \cdot B} \exp \left\{ \frac{2x}{kT} p_{\text{O}_2} + \frac{2y}{kT} p_{\text{S}_2} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{しかし } A(T) = \left(\frac{\theta_0^3}{j_0} \right)^2 \left(\frac{\theta_s}{j_s} \right) \cdot e^{\frac{2\psi_0 - \psi_s}{kT}},$$

$$B(T) = T^{-5} \pi v (1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}})^{-1} \cdot B_{\text{SO}_2}.$$

ここで x, y は各々酸素と硫黃との熔銅中の原子率を示す。上式中の各項の數値は前報告で求められており、それらの値を代入すると次のような半實驗、半理論式が得られる。

$$\log P_{\text{SO}_2} \frac{\{1 - 2(x+y)\}^3}{x^2 y} = \frac{14731}{T} + 4.5301$$

$$+ \frac{-2}{1-x-y} \left(\frac{20499}{T} x + \frac{1164^2}{T} y \right) \dots \dots \dots (2)$$

(2) 式を用い (1) 式の關係について 1 氣壓における 1100° ,

** 日本鑛業株式會社日立鑛業所

*** 東北大學金屬材料研究所

* 1955 年 4 月本會東京大會に發表

(1) 柳橋, 本誌, 18(1954)No 9. 504.

(2) 柳橋, 本誌, 18(1954), 506 (10) 式參照.

1200°, 1270° の各温度の場合熔銅中の酸素と硫黄の關係を求め Cu-O-S 系の状態圖について圖示したのが Fig. 1 である。この計算法は後に詳述する。×印は 1100°, 1200° の伊澤氏⁽³⁾×印は 1270° の Sieverts と Bergner⁽⁴⁾の實測

	Cu(%)	Fe(%)	(S%)
(1) 造鉄期			
熔鉄装入	34	3.2	24
造鉄期(第1~第3)	75	2.4	19
(2) 造銅期			
白鉄期	98	0.027	0.046
粗銅期	9.85	0.005	0.03

Fig.1 Cu-S-O equilibrium diagram.

値でこれらの實驗方法は豫め試料に酸素および硫黄を含有させたものに對する SO_2 のガス吸収から求められた平衡値である。伊澤氏の結果は良く理論曲線上についているが、一方□印の結果は状態圖の硫黄側において高濃度までも非常に良い一致を示しているが、酸素側にはかなりの相違が見受けられる。伊澤氏は Cu-Cu₂O 系の共晶點 0.39%O と Cu-Cu₂S 系の共晶點 0.77% S との間において $[\text{S}] \cdot [\text{O}]^2 = K$ の關係が成立し特に 0.35%

O から 0.5% S までは良く一定値を示すと述べている。さらにそれより高酸素、高硫黄含有の部分は一定値から次第に K の値が増大し稀薄溶液として取扱えないことを示している。□印の結果も同様に考えられる。この點に関しては(1)式によつて説明され前述の一定と考えられた部分も溶質原子の相互作用として O-O, O-S, S-S, 原子間の相互作用が總合されているわけである。もしもその相互作用が無視された場合には(1)式の指數函數の部分がなくなりその結果、理想溶液の平衡關係式となり圖の△印の破線で示される。特に高酸素の部分では O-O 原子間の相互作用力 ϕ_{oo} の値がきき高硫黄の部分では S-S 原子間力を示す ϕ_{ss} の値がきいてくることになる。次に各温度における平衡曲線は熔銅中の酸素と硫黄の共存限界を示すものでこれより左下側の面は溶質原子間の反應による SO_2 の壓が1氣壓以上になるわけである。

以上で理論式は實測値を良く代表し製銅温度範圍で高硫黄高酸素の部分まで充分適用されることが示されたので、次に轉爐の操業データおよび次の報告の反射爐操業の比較検討を行つてみた。

III. 轉爐反應に對する理論式の適用

最初に轉爐操業の状態を述べると、熔鐵爐で製鍊された熔鉄は直接轉爐に移されて次の2段階に大別される時期を経て製鍊される。その際の Cu, Fe, S の代表的變化を示した。

(3) 伊澤, 日本鑛業會誌, 58(1942), 70.

(4) Sieverts & Bergner, Z.Phys. Chem., (281913), 257.

要するに造鉄期では FeS が Cu₂S に比して生成遊離エネルギーが小さいために、爐體の側部から熔體中に吹込まれた送風によつてさきに酸化され、Fe は SiO_2 を主體とした flux と結合して鏝に移る。この時の熱源は次の四つになる。S → SO_2 , Fe → FeO, FeO + SiO_2 → 鏝, 熔鉄自身の熱量(1100°)。この時 FeO の一部はさらに酸化して Fe_3O_4 まで進みこのマグネタイトは爐内煉瓦の保護作用をするものと考えられている。次に造銅期は便宜上白鉄期と粗銅期に別けられる。造鉄期に生成した熔鉄が流出された後の爐底には白鉄(70% Cu 程度の Cu₂S の組成に近く冷却時の破面は青白色の金屬光澤をもつ)が存在する。Cu₂S はさらに送風によつて急激に分解し S → SO_2 になつて精鍊が進行しこの際の熱源はこの反應熱のみである。硫化銅から金屬銅が析出して来る2液相の時期までを白鉄期と稱する。次に Cu に S の固溶した1液相の時期が粗銅期といわれ現場操業ではその終點を決定するに熟鍊を要する點である。この場合爐の焰の色とか煙の状態 Sample rod に附着した粗銅などによつて判斷を行つている。次に各製鍊所の轉爐の排ガス中の SO_2 の分壓と製鍊時間の關係を示したのが Fig. 2 である。3製鍊所のデータであるが、大體の傾向としては造鉄期の曲線は同じような状態を示し 0% から急に SO_2 が増加して 11~12% に達している。特に B 製鍊所の計算による想定曲線は一定時間ごとにパンチングロッドに附着したものを分析してその値と物量收支により求められた。次に造銅期

Fig. 2 Plot of sulphur dioxide in converter gas at each copper refining, Co against blowing time.

には大體曲線に二つの山をつくり、前者は硫化銅が送風によつて酸化して SO_2 の出る所謂白鉍による反応である。後者の山は硫化銅と金屬銅との2液相から金屬銅に硫黄の固溶した1液相から粗銅程度の硫黄含有量までの酸化反応と思われる。最後の粗銅期では P_{SO_2} は10~4%前後となり、この時の操作は重要視されている。爐内のガス分析法は主にオルザート法がとられている。ガス採取法としては現場では屢々鐵管が用いられているが石英管使用の時と比較すると前者はやゝ低目の値が得られる。また爐内爐頂煙道、コットレル入口および出口における SO_2 の値は空気で薄められ小さくなる傾向を有する。C製鍊所の例では爐頂のガスでも大體爐内と類似の状態を示し、爐の SO_2 の値を代表せしめることが出来るように思われる。次に爐内温度測定の問題であるが、實測の例が少なく操業温度の推定値としては次のように示される。
A 工場 中間 {1200~1300° 操業 {1120~1150°
B 工場 操業中 {1200~1300° 終期 {1200°
一方實測値として Fig. 13 に製鍊時間と温度の関係が示されている。D製鍊所では光高温計が使用された。造鍊期では1100~1220°前後で變動し造

銅期にはいとと反応が激しくなるために爐内温度が上昇し1200~1250°前後になる。續いて操業終期では1200~1230°になり鑄銅期に1100°前後になつている。C製鍊所の例では温度測定はPt-PtRh線を爐體の側壁より挿入し湯面の直上で測定された。保護管は二重とし外側はクローム鋼管、内部はアルミナ保護管になつている。時間と温度との関係は鉍、故銅、硅酸鐵の裝入毎に温度は950°前後に低下しているが全般的に見て造鍊期では1200~1300°前後操業中鑄流直前が一番高く1250~1300°に達する。1300°を超えることはライニングの損傷を招くおそれがあるので温度のあげ過ぎは避くべきである。造銅期では前例に比較してあまりす温度は高くなく、1150°に一定になつている。この時の熱収支が一定とも考えられる。最後に停風操業終了後取銅に取る時は1146°になつており鑄造はこの温度よりさらに低いものと推定される。以上で轉爐操業における各製鍊期の爐内 SO_2 と温度の状態がわかるので、次に著者らが適用する理論式の問題であるが、これは丁度造銅期の最後の1液相から粗銅となつて操業終了し取銅から鑄銅される間の反応が問題となるわけである。それにつきさらに考察してみる。前述せる理論式(1)および(2)式は指數函數なる故次のようにグラフィカルに計算を行つた。温度は操業結果から判斷して粗銅期の代表温度を1200°および1150°を選び一方爐内の SO_2 分壓を造銅期の終りには0.09~0.065~0.036氣壓の範圍内に操業されている

Fig. 3 Relation between temperature in converter at each copper refining Co and blowing periods.

Fig. 4 Comparison of copper converter oxygen-sulphur relation with equilibrium values at various partial pressures of SO_2 and temperatures.

ものとして計算を行った。(2)式は各温度各 SO_2 分壓に従つて次のような二つの形に分離して示される。

1200° の場合、

$$2 \log x + 14.526 - \log P_{\text{SO}_2} = L \quad (3)$$

SO_2 の場合の分壓を代入すると

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{SO}_2} = 0.036 \text{ 気壓 } & 2 \log x + 17.8508 = A \\ P_{\text{SO}_2} = 0.09 \text{ 気壓 } & 2 \log x + 16.9343 = B \end{aligned} \right\} L \quad (3')$$

$$-\log y + 3 \log \{1 - 2(x+y)\} + \left(\frac{27.832}{1-x-y} x + \frac{15.807}{1-x-y} y \right) = q \quad (4)$$

1150° の場合も同様に計算される。

$$2 \log x + 14.882 - \log P_{\text{SO}_2} = L \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{SO}_2} = 0.036 \text{ 気壓 } & 2 \log x + 18.2068 = A' \\ P_{\text{SO}_2} = 0.09 \text{ 気壓 } & 2 \log x + 17.2903 = B' \end{aligned} \right\} L \quad (5')$$

$$-\log y + 3 \log \{1 - 2(x+y)\} + \left(\frac{28.810}{1-x-y} x + \frac{16.362}{1-x-y} y \right) = q \quad (6)$$

まず計算方法として (3')(5') 式の x なる酸素値として 0.0001~0.035 原子濃度の範囲で数値を代入しその時の L の値を圖にプロットすると A, B, A', B' なる 4 本の曲線が求められ、次に (4), (5) 式に従つて適當なる數値を酸素値 x , 硫黄値 y に代入して q なる値を二つ求め、この 2 點を結びつけた線が L 曲線を切る時その交點が爐内の SO_2 分壓に平衡せる熔銅中の酸素と硫黄値になり、さらに原子濃度から重量%に換算して圖示したのが Fig. 4 の各曲線である。

IV. 轉爐の操業データと理論平衡曲線との比較

前述せる方法によつて求められた各平衡曲線は轉爐操業において酸素および硫黄が熔銅に固溶した 1 液相の部分に適用され、2 液相の部分は別な考察を必要とする。この場合熔銅中の酸素と硫黄含有量は非常に高く從來考えられて来た稀薄溶液の考えは適用されず、一般にいわれている活量をもつて考察していかなければならない。ところが著者らが計算した曲線は

すべてその溶質原子間の相互作用が考慮されてをり高濃度まで適用される平衡曲線である。次にこの平衡曲線と各製鍊所の轉爐操業データと比較検討したのが Fig. 4 である。

●印は伊澤氏⁽⁵⁾が日本の各製鍊所の轉爐吹き粗銅につき嚴密な酸素と硫黄の分析を行なわれた結果で大體理論曲線に近づいていることが認められる。このような凝固後の試料*では熔銅中の酸素と硫黄値の正確な値は得られないが一應凝固後の粗銅の分析結果について考察することにする。○印は E 工場の最近のデータで後に述べる標準操業に近いように思われる。次の○印は C 工場の 1953 年の測定で 8 月 (1953) ~ 7 月 (1954) までの 1 ヶ月間の平均値をプロットしたものである。これは普通の操業法である。⊗印は特殊製鍊法で酸素を用いたが本質的には普通操業法とは相違がない。酸素を用いたときも造銅期の仕上り數分前に普通の空氣に切換えられている。全般的にみると、造銅期の末期停風直前の理論的平衡曲線よりは實際操業における粗銅中の酸素と硫黄の値は高く、平衡に達する途中の段階にあることが認められる。しかもこの値は熔銅から直接採取した場合には、さらに高い値が出るものと推定されるが一應各製鍊所の轉爐操業の目安として考えることが出来る。次に各製鍊所の操業の基準を示すと次表になる。圖の□印は A 工場のもので一般操業状態からみて酸素の分析は行われていないが、硫黄値が低く酸素値は高いも

操業條件	◎ 印 E 工場			▲ 印 B 工場		× 印 D 工場	
	P_{SO_2}	O (%)	S (%)	O (%)	S (%)	O (%)	S (%)
吹き過ぎ	0.036	0.4~0.5	以下 0.03	0.48~0.45~0.36	0.03	—	0.0245
標準操業	0.06	0.4~0.5	0.03	0.34~0.4~0.45	0.03	—	0.025
吹き足りない	0.08~0.09	0.4~0.5	0.03~0.07	0.15~0.16	0.03	—	0.0282

(5) 伊澤, 日本鑛業會誌, 56, (1940), 403.

* 眞空採取法を取るにより解決される。

のと推定され、吹き過ぎの傾向を有するものと思われる。以上の操業条件から結論されることは酸素含有量が 0.35~0.45% までが標準操業で 0.5% 以上は吹き過ぎとなり 0.35% 以下では吹き足りないことになる。一方硫黄含有量からみると 0.03% が標準操業になり 0.03% 以上では吹き足りず 0.03% 以下の範囲では吹き過ぎになる。従つて酸素 0.5% 以上硫黄 0.03% では吹き過ぎになりまた酸素 0.35% 以下硫黄 0.030% 以上では吹き足りないことになる。前者の場合は吹き過ぎのため熔銅中の燃焼すべき硫黄分が少なく、そのため SO_2 分圧は 0.036 気圧前後になり硫黄値に平衡すべき酸素値は急激に上昇しその値は非常に高くなる。後者の場合は硫黄が高きために反応は烈しく進行し、そのため SO_2 分圧は 0.09 気圧前後になり割に平衡曲線近くになっている。△印は佐賀関で行なわれた真吹法⁽⁶⁾の結果で非常に硫黄値が高く製錬の途中の段階にあるように思われ轉爐法に比較して操業法が不完全なものである。

V. 結 論

前報告の理論式から各温度における平衡曲線を求め従来の實測値と比較し、Cu-S-O 系三元状態図について論じ高

(6) 岡田, 東北大工学部佐賀関製錬實習報告, (1929), 89.

濃度まで適用されることが證明された。次に轉爐操業における爐内 SO_2 分圧に關し考察し次の結果が得られた。造鉄期の P_{SO_2} は 10~12% 前後造銅期の P_{SO_2} は二つの山があり 14~16~18% 前後になっている。次に爐内温度は中間操業中は 1200~1300° に達するが一方操業終期から鑄銅期は 1150° である。以上の条件に従い理論式からグラフカリーに平衡曲線の計算法を示し、温度は 1200° と 1150° において 0.036~0.09 気圧の P_{SO_2} に對する平衡曲線を圖示し實際操業データと比較検討した。その結果實測値は大體平衡曲線と同じ傾向を有し平衡に達する途中の段階にあることが示された。さらに轉爐操業の状態から次のように區別される。吹き過ぎの時、酸素 0.35% 以上、硫黄 0.03% 以下、 $P_{\text{SO}_2} + 0.036$ 気圧標準操業の時、酸素 0.35% ~0.45%, 硫黄 0.03%, $P_{\text{SO}_2} = 0.06$ 気圧。吹き足りない時酸素 0.35% 以下、硫黄 0.03% 以上 $P_{\text{SO}_2} = 0.09$ 気圧以上理論平衡曲線と實際操業データとの比較により轉爐反應を考察することが出来た。

本研究に關し御援助御鞭撻を賜つた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渡邊元雄先生に厚く感謝の意を表します。また各銅製錬所の方々より多大のデータの御援助を戴き心からお禮申上げる次第です。

光電分光光度計による比色法の研究(第 11 報)*

Nitroso R 鹽による鋼中のコバルトの定量

岡 好 良** 鮎 澤 三 郎**

Yoshinaga Oka and Saburô Ayusawa: Studies on Spectrophotometry (Part 11). Determination of Cobalt in Steel with Nitroso-R-Salt. Cobalt reacts with nitroso-R-salt at pH 5~7, and gives a soluble red complex salt which is stable in strong acid solution. Though nitroso-R-salt also reacts with Fe and certain other metals to give complex salts, these complexes are easily decomposed by addition of mineral acid. Accordingly a separation of Co from the other metals was not necessary. The cobalt complex had an absorption maximum at 415 $m\mu$ and nitroso-R-salt in aqueous solution showed a strong absorption below 500 $m\mu$. Therefore, the excess of the reagent must be decomposed to measure the absorbancy of the Co complex at 415 $m\mu$. But, when the measurement was made in the wave-length range of 500~600 $m\mu$, 0.0 n% of Co in steel could be determined successfully in the presence of an excess of the reagent. The absorbancy readings changed gradually when Co and the reagent were allowed to react at room temperature, but upon warming, definite readings were obtained immediately. The complex salts of the other metals were decomposed by H_2SO_4 . A presence of Fe ions caused low results. Neither a removal of Fe with ZnO nor masking of it with citric acid gave good results. Satisfactory results were obtained when it was masked with $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. In the presence of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, differences in absorbancy readings were not observed whether Co was present alone or Fe coexisted. W, V, Cr, Ni and Cu which had absorption in the visible range did not interfere. Of these, Cr, Ni and Cu form colored complex salts with the reagent, but they were easily decomposed when the composite solution was strongly acidified with H_2SO_4 .

(Received May 24, 1955)

I. 緒 言

さきに著者らは赤血鹽を用いて鋼中の Co を定量する方法を検討したが⁽¹⁾, こゝに Nitroso R 鹽を用いて同様に鐵

鋼中の微量の Co を定量する方法を研究した。

Nitroso R 鹽は pH 5~7 において Co と反應して赤色の錯鹽を生じ、これは頗る安定で生成した後強酸性としても分解しない。他の數種の金屬も同様に錯鹽を生ずるが、これらは強酸を加えれば容易に分解する⁽²⁾。この性質を利

** 東北大學選鑄製錬研究所

* 1955 年 4 月本會東京大會に發表。

(1) 岡, 鮎澤, 本誌, 18(1954), 224.

(2) E. B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, (1950), 274.