製銅に関する物理化學的研究 (第3報)
熔銅と $\text{CO-CO}_2\text{-SO}_2$ 混合ガスとの平衡*

佐野 幸吉** 坂尾 弘**

Kokichi Sano and Hiroshi Sakao. Physico-Chemical Investigation on the Copper Smelting (3rd Report). Study of the Equilibria between Liquid Copper and $\text{CO-CO}_2\text{-SO}_2$ Gas Mixtures. In the previous papers, we reported that the relation between the activity and the concentration of oxygen in liquid copper represented the negative deviation from Henry's law. In the present paper, the equilibria between liquid copper and $\text{CO-CO}_2\text{-SO}_2$

** 名古屋大薬工學部

* 1954 年 4 月本會東京大會に發表

gas mixtures have been measured. The reactions and their equilibrium constants may be expressed as follows:

From the experimental results, it is found that K'_0 and K'_s diminish with an increase of the sulphur content.

(Received February 21, 1955)

I. 緒 言

著者等はさきに熔銅と CO-CO_2 混合ガスとの平衡の測定を行い、熔銅中の酸素の活動量は濃度に比例せず Henry の法則に對して負の偏移を示すことを報告⁽¹⁾した。さらにこれに硫黄が入つた場合酸素におよぼす影響を究明するのは基礎的な製鋼反應を理解する意味で重要な問題と考えられる。熔銅中の硫黄の挙動についてはかなり多くの研究⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾があるが、特に柳橋博士⁽⁵⁾により濃度の廣い範圍について詳細な研究結果が報告され、Henry の法則に對して負の偏移を示すことが明らかにされた。また熔銅と SO_2 との平衡については伊澤博士⁽⁶⁾、Floer & Chipman⁽⁷⁾ の測定が行われたが、これらは著者等の Cu-O 系における酸素の活動量ならびに柳橋博士の Cu-S 系における硫黄の活動量のみからはなお充分説明できず、熔銅中の酸素および硫黄の間には相互作用の存在することが推察される。著者等は第 1 報と同様硫黄を含む熔銅と CO-CO_2 混合ガスとの平衡關係を測定することによつて熔銅中の酸素の活動量におよぼす硫黄の影響を解明せんと試みた。

II. 實 験

熔銅と $\text{CO, CO}_2, \text{SO}_2$ 混合ガスとの反應ならびに平衡恒数は次のように示すことができる。

熔銅と $\text{CO-CO}_2\text{-SO}_2$ 混合ガスが平衡に達した後氣相中の $P_{\text{CO}}, P_{\text{CO}_2}, P_{\text{SO}_2}$ ならびに熔銅中の酸素含量、硫黄含量を分析して (1) 式より酸素の活動量 a_0 を、(2) 式より硫黄の活動量 a_s を決定することができる。

- (1) 佐野, 坂尾, 本誌, 19 (1955), 431.
- (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 Memories of the Faculty of Eng. Hokkaido Univ., 9 (1952), No. 2, 125.
- (5) 柳橋, 本誌, 17 (1953), 483.
- (6) 伊澤, 日本鑛業會誌, 58 (1942), 70.
- (7) Floer & Chipman; AIME, T. P., No. 1308 (1941); No. 1435 (1942).

1. 熔銅と $\text{CO-CO}_2\text{-SO}_2$ 混合ガスとの平衡における副反應

著者等が企圖した硫黄を含む熔銅と CO-CO_2 混合ガスとの平衡においては、氣相には當然 CO-CO_2 の他に SO_2 が存在する。かゝる多種の混合ガスが熔銅試料との接觸部あるいは反應管を通過する際に副反應により、他の種類のガスが生成する可能性がある。もしかゝる副反應がある程度進むとすれば今問題にしている平衡反應とは全く別のものとなるので、實驗に先だつてこれらの存否を検討しておく必要がある。 $\text{CO, CO}_2, \text{SO}_2$ が共存する場合生成の可能性があるものは $\text{SO}_3, \text{SO, S}_2, \text{COS, CS}$ および CS_2 であり、これらの生成條件を文献による熱力學的諸數値⁽⁸⁾から計算すると Table 1 のようになる。表より明らかなように温度 1200° , $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = 10 \sim 100$, $P_{\text{SO}_2} \leq 0.01$ atm, 全壓 = 1 atm の實驗條件では何れのガスも CO_2 に對しては勿論、 CO, SO_2 に對しても $1/100$ 以下でその存在は無視し得るものと考えられる。しかし温度が下るに従つて $\text{S}_2, \text{COS, CS}_2$ は急激に増大して平衡ガスの分析組成は熔銅との平衡組成とは相違してくる可能性がある。今 $\text{S}_2, \text{COS, CS}_2$ について相互の安定度を比較すると著者等の實驗條件では $P_{\text{SO}_2} \leq 10^{-2}$ atm の程度であるから P_{S_2} あるいは P_{COS} も當然 10^{-2} atm 以下である。従つて Table 1 の下部の數値から計算すると S_2, CS_2 は温度が低下するに従つて大部分 COS となる。すなわち熔銅と平衡状態にある混合ガスが低温部へ移行する際に副反應がおこるとすれば、生成するガスはほとんど COS になると見做される。これらの計算には反應速度を考慮に入れていないので實際には計算値通り生成するものとは考えられないが、少くとも COS については各實驗ごとにその存否を確認しておく必要がある。

2. 平衡反應實驗

實驗裝置ならびに方法の大部分は第 1 報と同様であるが、この平衡反應の特殊性に適合するよう次の諸點を變更した。

試料: 電解銅と硫化第一銅とより熔製した含硫黄銅ならびに第 1 報に述べた如く、作製した含酸素銅を適當量配合してほぼ平衡組成に近いものとして實驗に使用した。

反應部: 前述の如き副反應を出来るだけ防止する意味

- (8) Basic Open Hearth Steel Making, (1952), AIME, New York; Richardson, J. Iron & Steel Inst., 171 (1952), Part II; Chipman, in Press, Private communication.

で熔銅をバブリングした混合ガスは急速に低温部に通過するよう移行部の断面積を充分小さくした。Fig. 1 の (a),

れでも不十分であつたので Fig. 1(b) あるいは (c) の如き石英製の容器を作り反応終了後コックをとして循環系から

Table 1 Limit of the formation of SO_3 , SO , S_2 , COS , CS_2 or CS by the reaction of SO_2 with CO and CO_2 .

Product	Reaction	$P_{\text{SO}_3}, P_{\text{SO}}, P_{\text{S}_2}, P_{\text{COS}}, P_{\text{CS}_2}$ or $P_{\text{CS}}/P_{\text{SO}_2}$; Total press=1 atm					
		$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}=10$			$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}=100$		
		1200°	800°	400°	1200°	800°	400°
SO_3	$\text{SO}_2 + \text{CO}_2 = \text{SO}_3 + \text{CO}$	2×10^{-6}	6×10^{-9}	3×10^{-14}	2×10^{-5}	6×10^{-8}	3×10^{-13}
SO	$\text{SO}_2 + \text{CO} = \text{SO} + \text{CO}_2$	3×10^{-2}	3×10^{-2}	2×10^{-2}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	2×10^{-3}
S_2	$\text{SO}_2 + 2 \text{CO} = 1/2 \text{S}_2 + 2 \text{CO}_2$	$6 \times 10^{-1} \times P_{\text{SO}_2}$	$10^5 \times P_{\text{SO}_2}$	$2 \times 10^{16} \times P_{\text{SO}_2}$	$6 \times 10^{-5} \times P_{\text{SO}_2}$	$10 \times P_{\text{SO}_2}$	$2 \times 10^{12} \times P_{\text{SO}_2}$
COS	$\text{SO}_2 + 3 \text{CO} = \text{COS} + 2 \text{CO}_2$	2×10^{-2}	10^2	3×10^{10}	2×10^{-5}	10^{-1}	3×10^7
CS_2	$2 \text{SO}_2 + 6 \text{CO} = \text{CS}_2 + 5 \text{CO}_2$	$4 \times 10^{-5} \times P_{\text{SO}_2}$	$10^3 \times P_{\text{SO}_2}$	$3 \times 10^{19} \times P_{\text{SO}_2}$	$4 \times 10^{-11} \times P_{\text{SO}_2}$	$10^{-3} \times P_{\text{SO}_2}$	$3 \times 10^{13} \times P_{\text{SO}_2}$
CS	$\text{SO}_2 + 4 \text{CO} = \text{CS} + 3 \text{CO}_2$	10^{-20}	4×10^{-23}	2×10^{-23}	10^{-24}	4×10^{-27}	2×10^{-32}
$P_{\text{COS}}/P_{\text{S}_2}$ or $P_{\text{COS}}/P_{\text{CS}_2}$							
COS	$1/2 \text{S}_2 + \text{CO} = \text{COS}$	$2 \times 10^{-2} / \sqrt{P_{\text{S}_2}}$	$4 \times 10^{-1} / \sqrt{P_{\text{S}_2}}$	$2 \times 10^2 / \sqrt{P_{\text{S}_2}}$	$2 \times 10^{-3} / \sqrt{P_{\text{S}_2}}$	$4 \times 10^{-2} / \sqrt{P_{\text{S}_2}}$	$2 \times 10 / \sqrt{P_{\text{S}_2}}$
COS	$\text{CS}_2 + \text{CO}_2 = 2 \text{COS}$	$3 / \sqrt{P_{\text{CS}_2}}$	$4 / \sqrt{P_{\text{CS}_2}}$	$6 / \sqrt{P_{\text{CS}_2}}$	$3 / \sqrt{P_{\text{CS}_2}}$	$4 / \sqrt{P_{\text{CS}_2}}$	$6 / \sqrt{P_{\text{CS}_2}}$

(b) および (c) はその略圖を示す。Fig. 1 (a) の装置では酸素および硫黄を含有する熔銅が凝固する際に発生する SO_2 のため良好な試料が得られなかつたので、Fig. 1 (b) あるいは (c) のような石英製の反応容器をつくり反応終了後たゞちに爐外に取出し水中に急冷した。

平衡達成に要する時間：Cu-O 系の平衡は比較的早く

Fig. 1 Apparatus of reaction part.

S 系の平衡においても恐らくこの程度の時間が必要と考えられるが、著者等の実験条件ではガス組成ならびに熔銅の組成を適当にすれば 3 hr で充分平衡に達することが豫備実験により明らかになつた。実際には安全のため 4~6 hr 反応を行つた。

分析試料採取：熔銅中に酸素ならびに硫黄が共存する場合は凝固時発生する SO_2 のため前報⁽¹⁾のように単にバブリング・チューブに試料を吸上げるような方法では満足な結果は得られなかつた。そこでバブリング・チューブに試料を吸上げた後、たゞちに反応管からキャップをはずしてチューブを直接水冷することによりほぼ満足な試料を得ることができた。しかし酸素、硫黄濃度が高くなるとなおこ

切りはなしたゞちに爐外に取出し、水冷して SO_2 ガスの発生を極力防止するようにして良好な試料を得た。

3. 平衡ガス分析

混合ガスは CO , CO_2 , SO_2 の他に COS の存否を検討しなければならぬので結局 CO , CO_2 , SO_2 , COS の分離定量が必要である。 COS は液體空氣の温度で蒸氣壓⁽⁹⁾が 10^{-4} mm Hg の程度であるから液體空氣で冷却して適当な真空度ひくことにより、 CO_2 , SO_2 とともに凝結して CO と分離することができる。 SO_2 と COS との分離定量にはいろいろ報告があるが、こゝでは Treadwell⁽¹⁰⁾による沃度と臭素の酸化力の差を利用する方法、すなわち沃度の中性溶液では SO_2 のみが酸化され、臭素水-苛性加里の溶液では兩者とも酸化吸収されるので、その差から COS を定量する方法を採用した。次頁に 4 種のガスの分離定量指針を表示する。

Fig. 2 はその分析装置を示す。 CO と CO_2 , SO_2 (COS) との分離は前報⁽¹⁾と全く同様で CO は CO_2 として液體空氣のトラップ (F) に捕集した後、定容積バルブ (E) 内に蒸發させてマンオメーター (G) により壓力を読み、バルブ (A) とバルブ (E) の容積比より (A) に對する CO の壓力 P_1 を求める。トラップ (B) に捕集した CO_2 , SO_2 , (COS) は蒸發させた後定容積 (A) に對する壓力 P_2 を読む。次に (K_{11}) , (K_{10}) , (K_3) , (K_5) の間を (K_1) より真空にひいた後バルブ (A) 内の CO_2 , SO_2 , (COS) を液體空氣のトラップ (H) に捕集する。蒸發させた後三方コック (K_{10}) より窒素を通して矢印の方向に混合ガスを送り出す。吸収びん (I) には初め沃度吸収液を入れて混合ガス中の SO_2 のみを酸化吸収させた後硫酸バリウムとして重量法で定量し SO_2 の分壓 P_3 に換算する。次に臭素水-苛性加里

(9) A. Farkas & H. W. Melville; *Experimental Method in Gas Reaction*, (1939), London

(10) T. P. Treadwell, W. Hall, *Anal. Chem.*, (1935).

- A : Gas sampling bulb
B, F, H : Liquid air trap
C, G : Mercury manometer
D : Oxidizing tube with CuO, 500~600°
E : Bulb
I : Absorption bottle
K : Cock
P : Gas reservoir

Fig. 2 Apparatus for gas analysis,

溶液を入れて新しく (P) より (A) に分析ガス試料を前と同量だけ取出し全く同様の操作を行い P_1, P_2 ならびに $SO_2 + (COS)$ の壓力 P_4 を求める。かくして分析を行ったところ全實驗例について分析誤差範囲内で $P_3 = P_4$ となつた。すなわち著者等の實驗條件では COS の存在は無視し得る。従つて熔銅と平衡する混合ガスの CO, CO₂, SO₂ の各分壓は次のようになる。

$$P_{CO} = \frac{P_1}{P_1 + P_2} \cdot P, \quad P_{CO_2} = \frac{P_2 - P_3}{P_1 + P_2} \cdot P, \\ P_{SO_2} = \frac{P_3}{P_1 + P_2} \cdot P$$

たゞし P は平衡反應の際に測定しておいた全壓 (atm) を示す。なおまた P_{CO_2}/P_{CO} が小さくかつ P_{SO_2} が大きい二三の混合ガスについてガス試料をバルブ (A) に取出し液體空氣で冷却することなくマンメーター (C) 側より (K_1), (K_2), (K_3), (K_{10}), (K_{11}) の方向に窒素で送り出し、臭素水—苛性加里溶液に吸収させたがその結果は液體空氣で分離後同じ操作を行った結果との間には差は認められない。このことから COS が液體空氣で完全に捕集できること、ならびに液體空氣では完全に捕集できない SO が混合ガス中

には存在しないことを確認した。

4. 銅試料の酸素および硫黄の定量

酸素分析の装置ならびに方法は前報⁽¹⁾において述べた通りであるが、この場合は水素による還元生成物の水の他に硫化水素も同時に液體空氣のトラップに捕集されるので、後で液體空氣を -105° の石油エーテルにかえて真空にひき硫化水素を水と分離した。硫化水素と水は -105° で真空にひくことにより定量的分離豫

備の出来ることを實驗で確かめたが、實際の試料の分析直を真空熔融法による値と比較することはできなかった。これは硫黄含量の高い試料の酸素は普通の真空熔融法の装置では分析が困難なことによる。硫黄の定量は硫黄バリウムとして秤量する重量法によつた。

III. 實驗結果

Table 2 に測定結果を示す。實驗番號に R を附けたものは高酸素側から平衡に到達させたもので、他は何れも低酸素側から出發したものである。また * 印は試料採取の際 SO₂ 發生のため良好な試料が得られず酸素分析には適しないものであつたが、硫黄はその含有量が酸素に比べて非

Table 2 Summarized Equilibrium data at 1206°

Run No.	$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$	P_{SO_2} atm × 10 ₂	[O %]	[S %]
4	51.3	0.996	0.0259	0.271
5	50.0	1.199	0.0259	0.314
6	60.2	2.301	0.0336	0.485
16	91.2	0.712	0.0422	0.054
17	84.3	0.594	0.0388	0.054
18	91.3	1.052	0.0427	0.075
24	44.50	0.637	0.0210	0.173
27	54.6	0.169	0.0338	0.029
28	47.02	0.111	0.0224	0.034
29	63.1	0.436	0.0334	0.043
30	59.3	0.573	0.0276	0.078
31	77.6	1.027	0.0369	0.075
32	64.3	1.204	0.0315	0.158
36	32.32	0.273	0.0160	0.096
41	43.72	0.829	0.0252	0.358
42	28.31	0.285	0.0141	0.155
43R	50.6	0.902	0.0253	0.268
44R	75.4	1.217	0.0366	0.149
46	15.91	0.317	0.0087	0.657
47	13.68	0.208	0.0091	1.141
48	25.25	0.335	0.0121	0.301
50	45.09	1.471	0.0275	0.617
51	15.67	0.335	0.0098	0.780
53	52.2	3.015	0.0301	0.614
54	53.7	2.137	0.0273	0.409
55	73.8	2.585	0.0357	0.235
57	17.07	0.349	0.0112	0.850
19*	35.36	1.223	—	0.761
25*	21.53	0.486	—	0.942
34*	47.15	3.124	—	1.051

R: Start from higher [O %]; *: Unsuitable sample for oxygen analysis.

常に高いので分析値はほぼ信頼できるものと見て表に示した。COS の存在について何等表しなかつたのは前述したように事實上その存在が認められなかつたからである。表より明らかになり硫黄含量についてはかなり廣い範囲に實際を行つたが、酸素含量については低い狭い範囲を測定

したに過ぎない。これは硫黄が比較的低い場合でも酸素が高くなると良好な分析試料を得ることができなかつたためである。

1. $O(\text{in } l\text{-Cu-O-S}) + CO = CO_2$ 反應

Fig. 3 はこの反應の見掛けの平衡恒数 $K'_0 = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot [O\%]$ が硫黄含量の増加とともに次第に小さくなることを示す。勿論 K'_0 は前報から明らかなように酸素自身によつても影響を受けるから圖には硫黄の他に酸素の影響も含まれている。しかし實驗結果は酸素含量は低くかつ餘り大きな變化がないので、その影響は一應無視して K'_0 の變化はほとんど硫黄のみによると見ても差支えない。すなわち平衡恒数 K'_0 は温度のみの函数ではなく温度ならびに酸素、硫黄の濃度の函数となる。

Fig. 3 Relation between apparent equilibrium constant K'_0 and sulphur content at 1206°
 $O(\text{in } l\text{-Cu-O-S}) + CO = CO_2$;
 $K'_0 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot [O\%]}$.

2. $S(\text{in } l\text{-Cu-S-O}) + 2CO_2 = SO_2 + 2CO$ 反應

熔銅と $CO-CO_2-SO_2$ 混合ガスが平衡にある場合は當然この反應も平衡にあるはずで、Fig. 4 は實驗結果について縦軸に硫黄の活動量に相當する値すなわち $P_{CO}^2 \cdot P_{SO_2} / P_{CO_2}^2$ を横軸に $[S\%]$ をとつて兩者の關係を示した。この實驗の主目的が酸素の活動量の測定にあつて硫黄の活動量の測定精度はぎせいにしてあるため硫黄含量の高いところでは實驗結果がかなりばらついているが、硫黄の活動量と濃度との間には直線關係が成立せず Henry の法則に對して負に偏移する。圖には熔銅と H_2-H_2S 混合ガスとの平衡測定に基づく須藤⁽³⁾ならびに柳橋兩氏⁽⁶⁾の結果を $Cu-CO-CO_2-SO_2$ 系に換算した値を併示した。著者等の結果には硫黄自身の相互作用の他に僅かではあるが酸素の影響が含まれているの

でこれらの酸素の含まれていない結果とたゞちに比較することは嚴密には正しくないが、0.5% S 位までは何れもかなりよく一致しているものと考えられる。

Fig. 4 Relation between activity and concentration of sulphur in liquid copper containing oxygen at 1206°.
 $S(\text{in } l\text{-Cu-S-O}) + 2CO_2 = SO_2 + 2CO$;
 $asK_s = \frac{P_{SO_2} \cdot P_{CO}^2}{P_{CO_2}^2}$

果を硫黄の高い濃度まで外挿して Schumann & Moles の値との交点より硫黄の溶解度を求めることができる。すなわち 1200° では概算 1.3% と見積られる。

IV. 總 括

熔銅と $CO-CO_2-SO_2$ 混合ガスとの平衡を循環法により測定して次の結果を得た。

- (1) 熔銅中の酸素の活動量は硫黄濃度の増加とともに低下する。
- (2) 熔銅中の硫黄の活動量は濃度に比例せず Henry の法則に對して負の偏移を示す。

本研究の經費の一部は文部省科學研究助成金によつたものであり感謝の意を表する。

(11) R. Schumann & O. W. Moles, J. Metals, (1951), March.