寄 書

減圧不活性ガス誘起スプラッシュ還流法による
熔融硫化銅からの Sb, Bi および Pb の除去

小 野 勝 敏*

Removal of Sb, Bi and Pb from Molten Copper Sulfide with Cycling Splash Flow

Induced by Low Pressure Inert Gas

Katsutoshi Ono

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto

Keywords: copper smelting, white metal, antimony bismuth lead elimination, cycling splash flow, low-pressure

I. 結 言

一般に熔融媒体からの微量不純物成分の揮発現象においては温度と気相圧が与えられているとき、静止融体からの揮発精製効果が最も小さい。不純物濃度が希薄になるにしたがって、融体内部から蒸発表面への成分の拡散が全体の除去速度を律するからである。逆に最大の精製効果が期待できるのは気相が高い真空度に保たれており、かつ瞬時瞬時に融体内部から気相へ新しい露出面ができる限り大きな表面積で現れてくる場合である。

熔融硫化銅中に不活性または窒素ガスを吹き込むことによりスプラッシュとして減圧気相へ噴出させると、液滴は激しく空間運動を行うために絶えず内部が露出面へ現れる。この条件の下では Sb, Bi, Pb など溶質不純物の拡散過程は無視でき、蒸発分子の気相中への解放と気相内拡散のみが脱ガスの主過程となる。

銅製錬の将来構想における最も重要な検討課題の一つは不純物制御、とりわけ銅精鉱に高純度で随伴してくる Vb 属不純物除去対策である。そこでそのための最大限に効果的な処理技術を、現在の自溶炉-転炉プロセスを乱すことのない炉外精錬方式(Fig. 1)として確立しておくことは、今後の銅精鉱事情から考えて必要不可欠であろう。本研究は減圧不活性(窒素)ガス誘起スプラッシュ炉外精錬による Sb, Bi, Pb の除去の可能性を基礎的に追究しようとするものである。

II. 原 理

As, Sb, Bi, Pb などの硫化物の高温での揮発性には著しいものがあるので、銅精錬の最終工程に近い熔融硫化銅(白鉍)から揮発除去させることが最も能率的かつ効果的であると考えられる。

Fig. 2 の原理図において、熔融硫化銅の下部よりガス

Fig. 2 Principal sketch of the inert gas induced splash refining.

を吹き込むと、連続排気の減圧空間へ膨張する際の運動量で融体スプラッシュが形成され、落下後融体内を還流して再び減圧空間へ吹き上げられる。これを繰り返す過程において揮発性不純物の濃度レベルは低下していく。

Fig. 3 は減圧空間に置かれ熔融硫化銅液滴の表面から不純物および硫化銅分子の蒸発過程を1次元的に単純化して図示したもので、融体のごく表面の気相に気体分子が熱的に安定な熱拡散領域が存在する。蒸発点からフラックス F_0 で飛び出した分子流は、熱拡散領域内で衝突を繰り返して一部は滞留し、逆に融体へ再凝縮する部分もある。減衰したフラックスは熱的安定性を失う C 点で分子間の再結合が起こり、フラックス F_c の凝縮体となって減圧空間を飛行し最初の衝突点で微粉体状に析出する。したがって定常状態では熱拡散領域内に蒸気密度の極大点が存在し

Fig. 1 Concept of ladle refining furnace in the conventional copper making process.

Fig. 3 One dimensional profile of vapor transport in the reduced pressure.

* 京都大学工学部冶金学科

Table 1 Refining conditions and impurity concentrations (mass%).

	No. 1			No. 2			No. 3			No. 4		
Conditions	150 g, 1523 K, 1.3×10^2 Pa Ar			150 g, 1523 K, 1.3×10^2 Pa Ar			150 g, 1573 K, 1.3×10^2 Pa Ar			150 g, 1573 K, 4.0×10^2 Pa Ar		
Refining time (min)	Sb	Bi	Pb	Sb	Bi	Pb	Sb	Bi	Pb	Sb	Bi	Pb
0	0.380	0.942	1.102	0.748	1.052	1.213	0.830	1.058	0.993	1.876	1.107	1.024
15	0.244	0.039	0.060	0.522	0.008	0.245	0.688	0.434	0.696	0.932	0.091	0.305
30	0.194	0.001	0.002	0.438	0.004	0.061	0.662	0.246	0.665	0.818	0.002	0.039
45	0.179	<0.001	0.002	0.391	0.006	0.001	0.651	0.099	0.485	0.715	0.005	0.018
60				0.367	0.001	<0.001	0.638	0.048	0.372	0.649	0.004	0.007
75							0.633	0.018	0.248	0.645	0.003	0.018
90							0.627	0.007	0.172	0.594	0.003	0.010
105							0.617	0.004	0.110	0.532	<0.001	0.002
120							0.614	0.063	0.001	0.447	<0.001	<0.001
	No. 5				No. 6				No. 7			
Conditions	150 g, 1573 K, 5.3×10^2 Pa Ar				150 g, 1573 K, 9.3×10^2 Pa Ar, CuS added				200 g, 1573 K, 2.6×10^2 Pa Ar, CuS added			
Refining time (min)	Sb	Bi	Pb	S	Sb	Bi	Pb	S	Sb	Bi	Pb	S
0	1.765	1.099	1.246	20.2	0.794	1.071	1.206	20.4	1.537	0.964	4.910	
15	1.184	0.084	0.547	19.6	0.518	0.077	0.355	19.7	0.896	0.077	0.740	
30	1.085	0.067	0.364	19.5	0.406	0.032	0.175	19.7	0.712	0.008	0.229	
45	1.064	0.026	0.284	19.5	0.318	0.011	0.103	19.7	0.589	0.004	0.107	
60	1.059	0.023	0.230	19.5	0.208	0.009	0.030	19.7	0.478	0.006	0.095	
75	—	—	—	—	0.152	0.001	0.014	19.9	0.555	0.028	0.436	
90	0.895	0.003	0.013	19.3	0.140	0.033	0.056	19.9	0.538	0.006	0.268	
105					0.093	0.002	0.013	19.9				
120					0.073	0.005	0.007	19.8				
	No. 8				No. 9							
Conditions	190 g, 1473 K, 2.6×10^2 Pa Ar-5 vol% H_2				40 g, 1473 K, 6.5×10^2 Pa Ar-5 vol% H_2							
Refining time (min)	Sb	Bi	Pb	S	Sb	Bi	Pb	S				
0	0.913	1.072	1.149	—	0.770	—	—	—				
15	0.650	0.043	0.416	—	—	—	—	—				
30	0.525	0.009	0.089	—	—	—	—	—				
45	0.382	0.001	0.012	—	—	—	—	—				
60	0.386	<0.001	<0.001	—	—	—	—	—				
75	—	—	—	—	—	—	—	—				
90	—	—	—	—	—	—	—	—				
105	—	—	—	—	—	—	—	—				
120	0.314	<0.001	<0.001	0.009	—	—	—	—

Fig. 4 General aspect of the droplets.

ており、融体表面の蒸気圧は飽和蒸気圧よりも低くなっているはずである。実際の脱ガス過程では液滴が刻々空間位置を変えたとともに変形し、熱拡散領域内の物質移動も様々な影響を受ける。

鉄鋼用 RH 真空脱ガス装置では溶鋼のスブラッシュは CO 脱ガスの初期を除いて著しくはなく、真空槽内での流動時に脱ガスさせている。本プロセスにおいてもスブラッシュからのみではなく還流融体表面からも不純物は揮発除去される。

Ⅲ. 実験方法および結果

スブラッシュ精錬実験のための真空槽として一端封じのアルミナ管を用い、上部には排気系への接続ポート、試料採取口およびガス吹き込み用アルミナ管導入口などを装備した。

硫化銅試料は CuS と Cu 粉を Cu₂S の組成比に混合、Sb, Bi および Pb をそれぞれ硫化物で添加後、Ar 中 700 K で 5 h, 1100 K で 5 h 焼成して調製した。

精錬実験の条件については Table 1 に試料重量、温度、真空度および還流用ガス種を示している。なお吹き込みガス量は 10⁵ Pa に換算して 100~500 mL/min である。

実際の熔融硫化銅スブラッシュを Fig. 4 に示した。またアルミナ反応管は硫化銅融体によって全く侵されず、濡れ性も無いことが判明した。

Table 1 において No. 1~No. 5 の実験結果によれば Bi と Pb は 60 min 以内に 100 mass ppm のレベルまで速やかに除去されることが明らかとなった。しかし Sb については初期に急激に低下したのち除去速度は緩慢となり 0.1% 以下への除去は困難であった。精錬過程における試料中の硫黄濃度の変化も測定した。No. 5 に見られるように初期の S 濃度 20.2 mass% は Cu₂S であるが、Cu-S 系平衡状態図⁽¹⁾によれば、熔融硫化銅から溶銅が析出する濃度は 19.5 mass% であるから精錬時間 15 min 以降に溶銅が析出し始めていることが十分に考えられる。そこで 60

min 経過した時点で試料を採取急冷し EPMA により銅相の析出および銅相中への Sb の濃縮を確認した。Cu と Sb の間にはきわめて強い化学的親和性のあることが知られており、Sb 脱ガス遅延の原因であると考えられる。さらに 1473 K の熔融硫化物中の Sb の活量係数は S 濃度 20.2 mass% で 22.4, 19.5 mass% ではその 56 分の 1 の 0.4 と小さくなることも知られている⁽²⁾。すなわち S 濃度の低下とともに Sb の活量がかなり低下してその除去が困難になっていることが予想される。

そこで溶銅の析出をおさえ、なおかつ S 濃度を Cu₂S 組成近傍に保つために精錬途中で CuS を添加することを試みた。その結果は No. 6 の実験結果から明らかなように S 濃度は 19.8 mass% に保持され、精錬時間 120 min で Sb レベルは 700 mass ppm のオーダーまで低下した。

本精錬法の効果を左右する操作因子として温度、真空槽内圧力、硫黄濃度制御のほか融体の還流率と吹き込み還流用ガス種が考えられる。本研究では試みとして水素を Ar に 5 vol% 添加した還流用ガスを用い、還流率を No. 1~No. 8 より 4~5 倍とするために試料重量を 40 g とし、さらに CuS を添加する条件で精錬実験を行った。その結果は No. 9 のように Sb が 100 mass ppm 以下の低濃度まで除去することが可能となった。

還流用ガスに水素の添加が不純物とくに Sb の揮発に効果があったことについては、融体表面で気化しやすい水素化合物を形成するか、あるいは水素が融体表面で不純物原子の脱着を助長する一種の触媒的な作用をするなど表面化学な効果によるものと推察されるが、現在のところ不明である。

Ⅳ. 結 言

熔融硫化銅(白銅)中に 1 mass% 前後の高濃度で含まれている Sb, Bi, Pb を減圧下スブラッシュ還元法により揮発除去した結果、H₂ を 5 vol% 添加した還流用吹き込み不活性ガスを用いることにより、いずれも 0.01 mass% 以下の低濃度への除去が可能となった。

文 献

- (1) R. C. Sharma and Y. A. Chang: Met. Trans. B, 11(1980), 575.
- (2) A. Roine and H. Jalkanen: Met. Trans. B, 16(1985), 129.

(1992年4月23日受理)