研究報告

熔融 FeS-PbS および Cu₂S-PbS 系の熱力学的研究

小池 一男,* 渡辺 斉,** 田中 聡一郎***

Thermodynamic Studies of the Molten FeS-PbS and Cu₂S-PbS Systems

by

Kazuo KOIKE†, Hitoshi WATANABE††, Sohichiroh TANAKA†††

Vapour pressures of PbS in the pure PbS, FeS-PbS and Cu₂S-PbS systems were measured by the transportation method within a temperature range from 1115 to 1170°C, and the activities of the components in the two binary systems were calculated. Also, the phase diagrams of the FeS-PbS and Cu₂S-PbS systems were determined by the DTA method to compare with the experimental data of activities.

The experimental results obtained are summarized as follows :

- (1) The vapour pressure of PbS in the range of 1115-1170°C was given as :

$$\log P_{\text{PbS}}/\text{atm} = -9193/T + 5.69$$

and the boiling point and heat of vaporization of PbS calculated from the equation of vapour pressure were 1341°C and 42.0kcal/mol, respectively.

- (2) The activities of FeS and PbS in the FeS-PbS system at 1150°C exhibited nearly the ideal behavior, and the calculated activities from the phase diagram supposing a regular solution agreed with the experimental results.

- (3) The activities of Cu₂S and PbS in the Cu₂S-PbS system in the range of 1130-1170°C showed negative deviation from the Raoult's law, and they were little changed by differences in temperature. The activity coefficients at the infinite dilution of the components in the system were estimated 0.04 and 0.22 for Cu₂S and PbS at 1150°C, respectively.

Key words : vapour pressure, activity, phase diagram, FeS-PbS, Cu₂S-PbS system

平成4年7月30日受付

*秋田大学鉱山学部資源・素材工学科, 〒010 秋田市手形学園町1-1

**秋田大学鉱山学部物質工学科, 〒010 秋田市手形学園町1-1

***神岡鉱業(株), 〒506-11 岐阜県神岡町鹿間

†Department of Geoscience, Mining Engineering and Materials Processing, Mining College, Akita University, 1-1 Tegatagakuencho, Akita, 010 JAPAN

††Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College, Akita University, 1-1 Tegatagakuencho, Akita, 010 JAPAN

†††Kamioka Mining and Smelting Co., LTD., Kamioka Gifu pref., 506-11 JAPAN

1. 諸 言

Cu₂S-PbS系, FeS-PbS系およびCu₂S-FeS-PbS系の熱力学的性質や平衡状態図を知ることは, 銅製錬や鉛製錬の平衡論的な挙動を考察する上で重要なことである。

現在までに, FeS-PbS系の活量は, 気体輸送法によるNesterovら¹⁾, 露点法によるEricら²⁾の測定があり, Cu₂S-PbS系の活量は, 露点法による吾妻ら³⁾,

Eric ら²⁾、気体輸送法による Nesterov ら³⁾ の測定があるが、不明な点や不一致がある。また、 Cu_2S - FeS - PbS 三元系融体の活量については、露点法で測定した Eric ら²⁾ による報告があるのみである。

本研究は、 PbS の蒸気圧が Cu_2S や FeS の蒸気圧に比べて著しく大きいことから、気体輸送法によって、 FeS - PbS および Cu_2S - PbS 系融体の全組成範囲にわたり、 PbS の蒸気圧を測定して活量を算出した。また、 FeS - PbS および Cu_2S - PbS 二元系状態図を示差熱分析法及び顕微鏡観察によって作成し、活量測定値と正則溶液理論を適用した状態図液相線からの活量計算値について比較検討した。

引き続き次報で Cu_2S - FeS - PbS 三元系融体の活量測定、さらに実験で得られた活量値を利用して、製錬プロセスにおける鉛の挙動について報告する予定である。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

PbS は、酢酸鉛を出発原料とする湿式一熔融法で、 Cu_2S と FeS は、電気銅または電解鉄の切削粉と試薬特級硫黄粉末とをそれぞれの目的組成に調合して、拡散一熔融法によって調製した。合成試料の化学分析、X線回折による同定を行ったところ、各試料共に化学量論値が認められた。以上の方法で合成した PbS 、 Cu_2S および FeS 試料は、細かく砕いてから目的の組成に調合して実験に供した。

2.2 活量測定法

純 PbS 、 FeS - PbS 及び Cu_2S - PbS 系中の PbS の蒸気圧は気体輸送法によって測定した。

気体輸送法においては、試料を反応管内で一定温度

に保ち、その試料上に不活性のキャリアガスを適当な時間、一定流速で流して運ばれる飽和試料蒸気をコンデンサーに凝縮し、この時の凝縮物の化学分析あるいは重量増加から運ばれた蒸気の量が求められ、蒸気圧さらに活量が算出される。

ここで、キャリアガス流量と試料蒸気圧との関係で、低流速及び高流速範囲を除くある流速範囲において、蒸気圧が一定値を示すことが平衡蒸気圧を得るための必須条件であり、この一定値（水平部分）が試料の蒸気圧を示す。

キャリアガス流速に対する蒸気圧の水平部分を得るためには、反応管内の試料表面積を大きくしたり、空間容積を小さくする等装置に工夫を要する。

成分 i の蒸気圧 p_i は次式で表される。

$$p_i = n_i \cdot p / (n_i + n_g) \\ = [22.4 \cdot W_i / M_i] \cdot p / [(22.4 \cdot W_i / M_i) + V_g] \quad (1)$$

ただし、 p は反応管内全圧（本実験の場合以後 1 atm とする）、 n_i 、 n_g はそれぞれ運ばれた試料とキャリアガスのモル数、 M_i および W_i は発揮物の原子量（または分子量）と質量 (g)、 V_g は標準状態におけるキャリアガス量 (ℓ) を表す。

2.2.1 実験装置及び操作

本法の実験装置および操作法等は、矢沢ら⁴⁾ によって報告されたものとほぼ同一であるが、多少の改良がなされている。実験装置の主要部分である反応管部を Fig. 1 に示す。反応管は内径 18mm の不透明石英製で、試料部とコンデンサー部からなっており、操作がし易いように試料部は一部透明石英にしている。試料室とコンデンサー部の間には内径 1 mm のキャピラリ付き隔壁を設け、補助ガスをキャピラリ出口外周からコンデンサー内方向に流すことにより、試料蒸気で飽和した

Fig. 1 Arrangement of reaction tube.

ガスが試料室を出たあとは速やかにコンデンサー低温部に達するようにした。また、試料部の空間域を出来るだけ小さくするために、試料ボードを狭んで隔壁と対峙するように石英製の遮蔽ブロックを取り付けた。試料ボードは幅10mm、長さ80mm、深さ7mmの高アルミナ質製である。コンデンサーは内径5mm、長さ310~330mmの不透明石英製で、その内部にはガラスウールを2~3箇所軽く詰めて蒸気凝縮を完全にする。電気炉はカンタル線巻管状炉で、中央部に均熱帯が80mmあり、PID式自動温度調節器により目的温度の±1℃以内に制御した。ガス精製系列を含めて装置全体の概略をFig. 2に示す。

試料ポートを反応管の所定の位置に挿入するなど装置全体をセットした後、電気炉を試料部をはずした位置で目的温度の約50℃上に予熱しておく。反応管内を充分ガス置換し、キャリアガスを逆方向（コンデンサー側から試料側へ）に少量流しておく。これは、測定時以外にコンデンサーに試料蒸気が凝縮するのを防ぐためである。次に電気炉を所定位置に移動し、試料を目的温度までなるべく急速に昇温し、温度が一定になったことを確かめた後、ガスを順方向（試料側からコンデンサー側へ）に切り替え、測定を開始する。所定のガス流量で予定した時間の実験が終了すれば、再びキャリアガスを逆方向に切り替えると共に、電気炉を移動して試料を冷却する。測定前後および測定中のガスの流れをFig. 2中矢印で示した。実験終了後は反応管

試料部を冷却し、コンデンサーを取り外してデシケータに保存する。測定前後のコンデンサーの重量差がキャリアガスによって運ばれた試料の量となり(1)式より蒸気圧が定まる。

2. 3 状態図作成法

FeS-PbS 及び Cu₂S-PbS 系状態図は自作の示差熱分析装置及び顕微鏡観察によって作成した。装置は電気炉（カンタル線巻無誘導炉）、プログラム温度調節器、示差熱増幅器（微小直流電圧計）及びペン記録計で構成される。試料及び基準物質（αアルミナ）用の容器は、約1gが容れられる内径7mm、長さ45mmの透明石英で出来ており、低部には熱電対用の約5mmのくぼみをつけている。この容器は試料を入れた後、真空ポンプで排気後封入される。このようにすれば試料の酸化は考えられず、また揮発などによる組成変動無しに何回も測定できる利点がある。この試料容器はニッケル製ホルダーに固定し、ゆっくり加熱され、予備実験で定めた融点と思われる温度よりも約100℃高い温度で2時間保持した後0.35~1.6℃/minで温度を下げて行き、降温時の示差熱曲線を得るが、ピークの立ち上がり時点での温度を読み取って変態点とした。同一試料について、冷却速度を変化させて測定を繰り返して再現性のあるデータを採用するようにした。

3. 実験結果と考察

3. 1 純 PbS の蒸気圧

任意の融体中の成分*i*の活量 a_i は次式で定義される。

$$a_i = p_i / p_i^0 \quad (2)$$

p_i^0 は純粋な*i*成分の蒸気圧、 p_i は試料中*i*成分の蒸気圧である。

まず、活量計算の基準となる純 PbS の蒸気圧を1115~1170℃にわたって測定した。Fig. 3に測定結果の一例を示した。キャリアガス流速がおおよそ30~90ml/minの範囲で一定の蒸気圧であり、先に述べた気体輸送法の原則を満たしており、本実験の装置、方法の妥当性が認められる。また、Fig. 4には、キャリアガス流量と単位時間当りの揮発量との関係を示したが、測定範囲においては、原点を通る直線となっていることがわかる。

これらの蒸気圧測定から最小二乗法により、温度と蒸気圧との関係式を求め(3)式が得られた。

$$\log p_{\text{PbS}} / \text{atm} = -9193 / T + 5.69 \quad (3)$$

Fig. 2 Schematic layout of the experimental apparatus.

Fig. 3 Relation between carrier gas flow rate and vapour pressure of PbS

Fig. 4 Relation between carrier gas flow rate and evaporated amount of PbS

Fig. 5 Vapour pressures of PbS

測定値と実験式から計算した PbS の蒸気圧を従来の値と共に Fig. 5 に示す。この図からわかるように、従来の値とほぼ一致しており特に Eric らの値に良く合致していることが認められた。

PbS の蒸気圧測定値より、PbS の沸点は1341°C となった。蒸発の自由エネルギーは(4)式のようになり、蒸発熱42.0 (kcal/mol) が計算された。

$$\Delta G^\circ = 42020 - 26.03 T \text{ (cal/mol)} \quad (4)$$

3. 2 FeS-PbS 系の活量

1150°Cにおける FeS-PbS 二元系全組成範囲にわたり、PbS の蒸気圧を測定した。キャリアガス流量と蒸気圧との関係を Fig. 6 に示し、(2)式から PbS の活量を計算して Fig. 7 に示した。

Fig. 7 からわかるように、FeS-PbS 系中の PbS の活量は、理想溶液に近いことが見いだされた。従って FeS の活量値も PbS の活量値と対称となり、活量係数は全組成に渡ってほぼ 1 に近いと考えられる。

示差熱分析法で測定した FeS-PbS 系状態図を Fig. 8 に示した。本系は 50.1 mol % FeS-49.9 mol % PbS の組成に共晶点を有し、共晶温度 853°C の共晶型であり、FeS, PbS 側それぞれに固溶限は無かった。同状態図を見ると、FeS の融点は 1187°C であるので、活量測定温度の 1150°C においては FeS 側の 99.3 mol % 組成から固液共存領域をとることになる。この温度における FeS 側の固液共存領域では活量はある値で一定値となるが、測定範囲から外れているので Fig. 7 からは明確に知られない。本実験では計算の都合上、本系は全

Fig. 6 Relation between carrier gas flow rate and vapour pressure of PbS in the FeS-PbS system at 1150°C

Fig. 7 Activities of FeS and PbS in the FeS-PbS system at 1150°C

系にわたり均一融体であるとして処理した。

一般に共晶型を示す二元系融体の活量は、正則溶液または理想溶液に従うことが多いといわれている。そこで、共晶型である FeS-PbS 系状態図の液相線より、正則溶液を仮定した計算式から活量の算出を試みた。

Kubaschewski ら⁶⁾ は正則溶液理論を適用して、固溶限の無い場合の共晶型状態図から任意の温度 T での x_i なる組成の融体中の活量 a_i を算出する式を提案している。

$$\log a_i = -(T_0 - T_c) \cdot L_f / (4.576 \cdot T \cdot T_0) + (T - T_c) \cdot \log x_i / T \quad (5)$$

ここで、 T_0 は融点、 T_c は組成 x_i での液相線温度、 L_f は融解熱 (PbS : 8700, FeS : 7730 cal/mol)⁶⁾、 T は計算温度を示す。Fig. 8 よりそれぞれの T_0 、 T_c を読み取り、(5)式にて計算した FeS-PbS 系中の FeS 及び PbS の活量を Fig. 7 中に示した。状態図から計算した PbS の活量は理想溶液の挙動を示しているが、FeS の活量は、FeS 側では理想溶液挙動を示しているのに対し、PbS 側に移行するにつれて少し負の方向に偏倚する傾向を示している。しかしその偏倚は小さく、計算値は測定値と良く一致していると見なして良いと思われる。以上から熔融 FeS-PbS 系は理想溶液であると認められた。

3.3 Cu₂S-PbS 系の活量

1130°C、1150°C および 1170°C における Cu₂S-PbS 系中の PbS の蒸気圧を測定したが、キャリアガス流量と蒸気圧の関係は前述したような結果が得られたので

Fig. 8 Phase diagram of the FeS-PbS system determined by the DTA method

Fig. 9 Activities of Cu_2S and PbS in the Cu_2S - PbS system

ここでは省略し、Fig. 9 に活量曲線を示す。Fig. 9 より Cu_2S - PbS 系中の PbS の活量は、理想状態より負に偏倚していることがわかる。また、測定温度の差による活量値の変化は、その温度差がきわめて小さいので明確ではないが、高温になるにつれてラウールの理想溶液に近づく傾向は認められている。1150°C における Cu_2S の活量は Gibbs-Duhem の式を用いて計算した。Eric 等²⁾ の測定値も示したが、 PbS の活量は PbS のモル分率が 0.75 以下では本実験値よりも低く、0.75 以上では少し高い値となっている。Fig. 10 に示差熱分析法で作成した Cu_2S - PbS 系状態図を示したが、この系も先に述べた FeS - PbS 系と同様に固溶限の無い単純共晶型で、共晶点 62mol% Cu_2S -38mol% PbS 、共晶温度は 547°C である。この状態図から(5)式を用いて Cu_2S - PbS 系の活量を計算した。なお、 Cu_2S の融解熱は 2600 cal/mol⁶⁾ である。1150°C にて計算した活量を Fig. 9 中に示した。状態図から計算した Cu_2S 及び PbS 活量は本実験値よりやや高い値を示している。(5)式においては、 Cu_2S - PbS 系が正則溶液であることが仮定されている。本系が正則溶液であるかどうかを判断する一つの手法として、溶融合金系の熱力学的性質、特に正則性の指標として用いられる α 関数⁷⁾ を取り上げた。

$$\alpha_{\text{PbS}} = \ln \gamma_{\text{PbS}} / (1 - x_{\text{PbS}})^2 \quad (6)$$

Fig. 10 Phase diagram of the Cu_2S - PbS system determined by the DTA method

Fig. 11 に Cu_2S - PbS 系の PbS についての組成と α 関数との関係を示した。 α 値はおよそ 45mol% PbS まではほぼ一定値を示しているが、それ以上の組成では 1 次関数を示しており、したがって本系は全組成に渡って正則溶液ではないことが推測出来、状態図からの計算値と合致しないことが理解される。しかし、測定値と計算値にはおおよその傾向が類似していることは認められた。

Fig. 11 α function for PbS in the Cu_2S - PbS system at 1150°C

Fig. 12 $\ln \gamma_{\text{PbS}}$ and $\ln \gamma_{\text{Cu}_2\text{S}}$ in the Cu_2S - PbS system at 1150°C

次に Cu_2S - PbS 系の PbS および Cu_2S の無限稀薄溶液におけるラウール基準の活量係数 γ^* の値を推定するために 1150°C における $\ln \gamma$ と $(1 - x_{\text{PbS}})^2$ との関数を示したのが Fig. 12 である。 $(1 - x_{\text{PbS}})^2 = 0.3$ すなわち $x_{\text{PbS}} = 0.45$ より Cu_2S 側では $\ln \gamma_{\text{PbS}}$ はほぼ直線で示され、これを Cu_2S 方向 ($x_{\text{PbS}} = 0$) に挿入することにより γ^*_{PbS} が得られ、 Cu_2S - PbS 系の 1150°C における γ^*_{PbS} は 0.22 となる。この関係は先に示した α 関数の場合と傾向は一致する。同様の手法によって、1150°C における $\gamma^*_{\text{Cu}_2\text{S}}$ は 0.04 となった。なお、先に示した α 関数と関連するが、この $\ln \gamma_i$ と $(1 - x_i)^2$ の関係が全組成に渡って直線であれば正則溶液である。 Cu_2S - PbS 系の γ^*_{PbS} について、Sinha⁸⁾ らは金属銅飽

Fig. 13 Integral and partial molar free energy of mixing for the Cu_2S - PbS system at 1150°C

和の下での 1132°C での実験で 0.16, Eric⁹⁾ は 1200°C で 0.035 という値を報告している。

この γ^*_{PbS} は銅製錬プロセスにおける鉛の挙動を考察する上で重要な値であり、これについては次報にて詳しく述べる予定である。

測定結果から得られた活量、活量係数の値から種々の熱力学的数値を導くことが出来るが、それらの内で次の関係式を用いて Cu_2S - PbS 系の混合自由エネルギー ΔG^M を 1150°C で求めて Fig. 13 に示す。

$$\Delta G_i = RT \ln a_i \quad (7)$$

$$\Delta G^M = x_{\text{PbS}} \cdot \Delta G_{\text{PbS}} + x_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot \Delta G_{\text{Cu}_2\text{S}} \quad (8)$$

ΔG^M は理想溶液の混合自由エネルギー ΔG^{id} よりも負の値を示し、活量が負に偏倚していることと共に互いに混合し易いことを示唆しているが、 ΔG^M の最小値は -3.3 kcal/mol で、結合力は強力では無いことが推察出来る。

4. 結 言

FeS - PbS , Cu_2S - PbS 系について、気体輸送法による活量測定および示差熱分析法による状態図の作成を行い、次の結果が得られた。

- (1) FeS - PbS , Cu_2S - PbS 系の状態図はいずれも単純共晶型である。
- (2) 純 PbS の蒸気圧を 1115~1170°C に渡って測定し、次のような温度と蒸気圧との関係式が得られた。

$$\log P_{\text{PbS}}/\text{atm} = -9193/T + 5.69$$

PbS の沸点は1341°C, 蒸発熱は42.0kcal/mol となった。

(3) 1150°Cにおける FeS-PbS 系の活量は, ほぼ理想溶液に近く, 状態図からの活量計算値は測定値と良く一致した。

(4) 1130~1170°Cにおける Cu₂S-PbS 系の活量はラウールの法則から負に偏倚し, 温度差による活量の相違は非常に小さく, また, 正則溶液ではないことが認められた。1150°Cにおける $\gamma_{\text{PbS}}^* = 0.22$, $\gamma_{\text{Cu}_2\text{S}}^* = 0.04$ となった。

謝 辞

本研究の遂行について協力された岩本美城氏 (内橋エステック(株)) に感謝の意を表します。

References

- 1) V.N.Nesterov et al : Russ. J. Phys. Chem., **43**, 1785, (1969)
- 2) H. Eric and M. Timucin : Metall. Trans., B, **12**, 494, (1981)
- 3) 吾妻 潔, 後藤佐吉, 建部信男 : 日本鉱業会誌, **86**, 35, (1970)
- 4) 矢沢 彬, 阿座上竹四, 川島崇司 : 日本鉱業会誌, **82**, 519, (1966)
- 5) 矢沢 彬, A. Gubcova, 氏家速雄 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **24**, No. 1・2, 105 (1968)
- 6) O. Kubaschewski and C.B.Alcock : Metallurgical Thermochemistry (5 th Ed.), Pergamon Press, (1953)
- 7) L.S.Darken and R.W.Gurry : Physical Chemistry of Metals, McGRAW-HILL BOOK, (1953)
- 8) S.N.Sinha, H.Y.Sohn and M. Nagamori : Metall. Trans., B, **15**, 441, (1984)