多相間平衡計算による非鉄金属製錬工程の解析

後 藤 佐 吉*

1. 序 言

化学系平衡計算は計算機の発達につれ、簡単に行われるようになった。とくにアメリカのNASAにおいては、ロケット推進機の推進力の計算に必要なことから、多成分系のガス相のみの平衡計算の手法を開発し実用に供しており、文献も各種報告されている⁽¹⁾。しかし、多相間にわたる平衡計算にはふれていない。

1 相内平衡(ガス平衡)計算の手法は種々あり、いずれも基礎理論にもとづいた良い方法であるが、2 相以上にわたる相の間での平衡計算にそのまま適用できるものはほとんど見当たらない。

製錬工程における反応は多相間に及ぶものがすべてであり、ガス内平衡のみを考えれば良い場合は、単なる燃料の燃焼や、製錬工程から産出されるガスの酸化、還元反応(たとえば、 SO_2 を含むガスの還元による元素状イオウの製造)にすぎない。2 相以上の相にわたる反応を例記すれば

(a) 2 相平衡: (i) 過剰カーボンの存在下における SO_2 ガスの還元, (ii) スラグ・フューミング(スラグ内に還元性ガスを吹き込み亜鉛、鉛等を揮発回収する方法), (iii) 粗金属のガスによる精製(ただし、凝縮相は粗金属のみの場合), (iv) 水溶液からの沈殿反応, 等。

(b) 3 相平衡: (i) 銅製錬の溶錬炉反応(マット, スラグ, ガスの3相), (ii) 銅製錬のスラグ・クリーニング炉(同上), (iii) 銅製錬の転炉造鍍期(同上), (iv) 金属のガスによる精製反応(ただし、スラグ相が存在する場合、転炉製銅、銅の精製炉、鉛の柔鉛炉、等々)

(c) 4 相平衡: (i) 鉛の溶錬(粗鉛, マット, スラグ, ガス), 銅転炉製銅期初期(白かわ, 粗銅, スラグ, ガス)

(d) 5 相平衡: 銅転炉製銅期(白かわ, 粗銅, マグネタイト, スラグ, ガス)

等となるが、非鉄金属製錬の分野以外でも、似たような例を数多く上げることができるであろう。ここでは、例題を非鉄製錬分野からとり、平衡計算の方法をのべ、実操業との対応性、ならびに計算結果が新しい工程開発の指針等となりうることを説明する。

もっとも、生産工程においては、平衡とは程遠いところで反応が行われ、生成物もこのような過程から得られているものも多いが、そのような場合にも、平衡に達したと仮定した場合の生成物を知ることは工程を解析する上で大変に有利なことはいうまでもないであろう。

2. 計算の方法

計算の方法はBrinkleyの原理に基礎をおき、これを改良したいわゆる「Goto モデル」によった^{(2)~(4)}。簡単に説明する。

(1) Brinkley の原理

平衡によって得られるすべての成分を独立成分と従属成分における。独立成分として、系内に含まれる元素の種類の数だけ選べば、その他の成分の平衡時のモル数は、独立成分のモル数の関数として表わすことが可能である。このBrinkleyの原理はガス相のみについて、適用されているが(例外として、凝縮相が純粋な固体の場合も可能としている)。多相平衡のときには、この原理を次のように拡大した。すなわち独立成分には、系内に含まれる元素の種類の数だけ、各相から、すべての元素をもうらするようを選ぶ。かつ、各相に含まれる各成分の総計(トータルのモル数)を独立変数として選ぶことによって、すべての独立成分以外の成分(従属成分)のモル数は独立成分ならびに各相中に存在する全モル数の関数として表わされる。

(2) 独立成分と従属成分

銅の溶錬炉(たとえば自溶炉)においては、炉内に銅精鉱、フラックス、重油、空気、繰り返し煙灰等が装入さ

* 東京大学教授; 工学部金属工学科
Analysis of Non-Ferrous Smelting Process by Equilibrium Calculation in Multi Phases; Sakichi Goto (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)
1978年3月4日受理

れるが、それらに含まれて平衡計算に関連のある元素は、Cu, S, Pb, Fe, Zn, O, N, C, H である（スラグ構成成分中の元素 Si, Mg, Ca, Al 等の酸化物は、不活性物質と仮定し、平衡計算の成分として考えない。また Sb, As, Bi 等々の微量不純物は存在しないとする）。すなわち、炉内に装入される元素の種類は 9 種類である。

また、平衡後、各相中に存在する化合物として、

マッ ト 相: Cu₂S, FeS, FeO, Fe₃O₄, ZnS, PbS, Pb

スラ グ 相: FeO, ZnO, Fe₃O₄, PbO, Cu₂O, Cu₂S, FeS, その他

スラグの成分である SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO 等はマッ ト, ガスと反応しない不活性物質として、まとめてその他とした。しかし、これらの炉内への装入量は、スラグ成分のモル分率、活量係数を知る上では必要である。また、スラグ中の銅は、一部は Cu₂O, 一部は Cu₂S として溶解するとした。しかし、酸化物として溶解する銅の形態は CuO_{0.5} とする方がスラグ中の活量係数が一定となり、取り扱いに便利であるといわれているが、Cu₂O の熱力学の生成自由エネルギーの値が、CuO_{0.5} の 2 倍として計算に用いられるとすれば、ただ活量係数の値が異なるのみで、本質的には差がない。

ガス相: SO₂, N₂, CO, H₂, O₂, PbS, PbO, ZnS, S₂, CO₂, H₂O, Zn, SO, Pb

これらの各成分の平衡時に存在するモル数を計算するのが目的であるが、これらの各成分を上記述べた Brinkley の原理にしたがい、独立成分と従属成分に分

けると、

独立成分: 元素の種類が 9 種類であるから 9 個選ぶ。

マッ ト 相から... Cu₂S (*j*=1) FeS, (*j*=2), PbS (*j*=3)

スラ グ 相から... FeO (*p*=1), ZnO (*p*=2)

ガス相から... SO₂ (*t*=1), N₂ (*t*=2), CO (*t*=3),

H₂ (*t*=4)

各相から元素の種類に落ちこぼれないように選択する。

のこりのすべての成分は表 1 に示されるように独立成分の関数として表わされる。すなわち、表 1 の各式はそれぞれただ一種の従属成分を含む。したがって、従属成分のモル数はこれらの反応式の平衡定数 *K* および、独立成分のモル数 *n_j*, *n_p*, *n_t*, および各相の夫々の全モル数 *n_m*, *n_{sg}*, *n_g* の関数として、

$$n_i = 1/\gamma_i \cdot K_i (P/n_g)^{\sum_t \nu_{it}} (n_m)^{1-\sum_j \nu_{ij}} (n_{sg})^{-\sum_p \nu_{ip}} \cdot \prod_{j,p,t} \{(\gamma_j n_j)^{\nu_{ij}} (\gamma_p n_p)^{\nu_{ip}} n_i^{\nu_{it}}\} \quad (1)$$

$$n_s = 1/\gamma_s \cdot K_s (P/n_g)^{\sum_t \nu_{st}} (n_m)^{-\sum_j \nu_{sj}} (n_{sg})^{1-\sum_p \nu_{sp}} \cdot \prod_{j,p,t} \{(\gamma_j n_j)^{\nu_{sj}} (\gamma_p n_p)^{\nu_{sp}} n_s^{\nu_{st}}\} \quad (2)$$

$$n_l = K_l (P/n_g)^{\sum_t \nu_{lt}-1} (n_m)^{-\sum_j \nu_{lj}} (n_{sg})^{-\sum_p \nu_{lp}} \cdot \prod_{j,p,t} \{(\gamma_j n_j)^{\nu_{lj}} (\gamma_p n_p)^{\nu_{lp}} n_l^{\nu_{lt}}\} \quad (3)$$

となる。また各相の全モル数は

$$n_m = \sum_j n_j + \sum_i n_i \quad (4)$$

$$n_{sg} = \sum_p n_p + \sum_s n_s + \text{Other} \quad (5)$$

$$n_g = \sum_t n_t + \sum_l n_l \quad (6)$$

表 1 独立成分から従属成分を求めるための反応式。

マ ッ ト 相		
<i>i</i> =1	FeO	FeO(s)=FeO(m)
<i>i</i> =2	ZnS	FeS(m)+ZnO(s)=ZnS(m)+FeO(s)
<i>i</i> =3	Fe ₃ O ₄	10/3·FeO(s)+1/3·SO ₂ =Fe ₃ O ₄ (m)+1/3·FeS(m)
<i>i</i> =4	Pb	PbS(m)+2/3·FeO(s)=Pb(m)+2/3·FeS(m)+1/3·SO ₂
ス ラ グ 相		
<i>s</i> =1	Fe ₃ O ₄	10/3·FeO(s)+1/3·SO ₂ =Fe ₃ O ₄ (s)+1/3·FeS(m)
<i>s</i> =2	Cu ₂ O	Cu ₂ S(m)+FeO(s)=Cu ₂ O(s)+FeS(m)
<i>s</i> =3	PbO	PbS(m)+FeO(s)=PbO(s)+FeS(m)
<i>s</i> =4	Cu ₂ S	Cu ₂ S(m)=Cu ₂ S(s)
<i>s</i> =5	FeS	FeS(m)=FeS(s)
ガ ス 相		
<i>l</i> =1	O ₂	2/3·FeO(s)+2/3·SO ₂ =O ₂ +2/3·FeS(m)
<i>l</i> =2	PbS	PbS(m)=PbS(g)
<i>l</i> =3	PbO	PbS(m)+FeO(s)=FeS(m)+PbO(g)
<i>l</i> =4	ZnS	FeS(m)+ZnO(s)=ZnS(g)+FeO(s)
<i>l</i> =5	S ₂	4/3·FeS(m)+2/3·SO ₂ =4/3·FeO(s)+S ₂
<i>l</i> =6	CO ₂	1/3·FeO(s)+1/3·SO ₂ +CO=1/3·FeS(m)+CO ₂
<i>l</i> =7	H ₂ O	1/3·FeO(s)+1/3·SO ₂ +H ₂ =H ₂ O+1/3·FeS(m)
<i>l</i> =8	Zn	1/3·FeS(m)+ZnO(s)=1/3·FeO(s)+1/3·SO ₂ +Zn(g)
<i>l</i> =9	SO	1/3·FeS(m)+2/3·SO ₂ =1/3·FeO(s)+SO
<i>l</i> =10	Pb	PbS(m)+2/3·FeO(s)=Pb(g)+2/3·FeS(m)+1/3·SO ₂

(s: スラグ相, m: マッ ト 相, g: ガス)

と書くことができる。

ただし、 ν_{ij} , ν_{ip} , ……等は表 1 の各反応式の独立成分にかかる係数である。右辺にある独立成分にかかる場合は負となる。

(3) 物量収支

ある系内に入れられるすべての物質は反応後、系内で平衡に達して各成分に分配される。装入物中の各物質を分解して、元素のグラム-原子数に換算して得られた k 元素の量を Q_k とすれば、平衡達成時に各成分に分配される k 元素の全量は Q_k に等しくなければならない。

$$Q_k = \sum_j a_{jk} \cdot n_j + \sum_i a_{ik} \cdot n_i + \sum_p a_{pk} \cdot n_p + \sum_s a_{sk} \cdot n_s + \sum_t a_{tk} \cdot n_t + \sum_l a_{lk} \cdot n_l \quad (7)$$

ここで、 a_{jk} , a_{ik} , ……等はマット、スラグ、ガスの各相の独立、従属成分の 1 モル中に含まれる k 元素のグラム-原子数である。

(4) Newton-Raphson の繰り返し計算

式(1), (2), (3)を式(4)~(7)に代入すれば、未知数の数が元素の種類の数, プラス各相の全モル数となり、上の例では $k+3=12$ で、方程式の数も 12 となり、 n_j , n_p , n_t , n_m , n_{sg} , n_g を求めることができる。しかし、一般に多元・多次の方程式となり代数計算により解くことは困難である。これに Newton-Raphson の方法を応用する。

そのためには、式(4)~(7)の差分関数をテラー展開して、1 次式に直し、独立成分、全モル数に初期値を与えて、その係数を求め、この 1 次式を解き、さらにこの方法によって求められた差分値を用いて初期値を修正して繰り返すのであるが、この詳細についてはここではのべない⁽⁵⁾。

上記のマット、スラグ、ガスの 3 相平衡を例にとり、計算の手順を示すと、

(a) 元素の種類の数(9), マット中の独立成分の数(3), スラグ中の独立成分の数(2), ガス中の独立成分の数(4), マット, スラグ, ガス中の従属成分の数(夫々, 4, 5, 10)の読み込み

(b) パラメーター ν , a の読み込み

(c) 元素名, 成分名の読み込み

(d) 各成分の生成自由エネルギーの読み込み

(e) 温度, 全圧 P の読み込み

(f) 表 1 に示される各式の平衡定数の計算

(g) 炉内に装入される各元素のグラム原子数の計算

(h) 独立成分および各相の全モル数の初期値(n_j , n_p , n_t , n_m , n_{sg} , n_g)の設定

(i) 活量係数の設定

(j) Newton-Raphson 法により平衡モル数の計算

(k) この計算より得られたモル分率を用いて、新し

い活量係数の設定

(l) (j), (k) で得られた数値を用いて、(i) を繰り返し、一定のモル量が得られたときに計算は終了。

(5) 計算に必要な熱力学資料

上の各式を見れば分かるように、計算には熱力学資料として、すべての成分の生成自由エネルギー変化、ならびに、凝縮相の全成分の活量係数値が必要となる。平衡時における各成分のモル量を求めるのであるから、活量係数値はラウール基準のものが用いられなければならない。また一般に理想溶液ならびに希薄溶液でない限り、活量係数は成分のモル分率と共に変化する。しかし、今までの熱力学資料においては、活量係数を成分のモル分率の関数として実験式で表現しているものはほとんどないといってもよい。したがって、本計算において、広い組成範囲におよぶような系を取り扱う場合には、既存の活量係数の資料を用いて、上記の実験式を作ることがまず必要となる⁽⁶⁾。

微量成分の場合やある狭い組成範囲の計算例においては、活量係数の値は一定と見なすことができ計算は簡単となる。

3. 銅溶錬への応用

(1) 溶 錬 炉

上記の方法により、精鉱に対し、空気量、燃料の使用量を変え平衡計算すれば、溶錬炉において、生成されるマット中の Cu 品位とスラグへの銅ロス、スラグ中のマグネタイトの生成量、マット中のマグネタイト量、酸素分圧、 SO_2 圧等々が分かる。

(i) スラグ中の Cu 損失

前にのべたように、スラグ中の銅損失は Cu_2O および Cu_2S の溶解によるものと懸濁によるものとあるが、計算では溶解によるものしか得られない。計算に用いられた生成自由エネルギーおよび各成分のマット、スラグ中での活量係数を表 2, 3 にしめす。活量係数の数値についての根拠は、ここでは省略するが、その詳細については文献⁽⁶⁾を参照されたい。また炉内装入物の銅精鉱の組成は最近の小坂製錬所のものに近い。表 4 に組成を示す。

また、炉内での重油使用量は鉱石に対し 3% とした。1523 K において、空気量をかえたときのマット中の Cu % とスラグ中の Cu % を図 1 にしめす。図 1 のスラグ中の Cu % の実線は Cu_2S のスラグ中での活量係数を 350, 1 点破線は 300 と仮定して計算した場合である。なお、この計算ではスラグ中の Fe/SiO₂ (モル比) を常に 1.5 を維持するよう SiO₂ を添加した例をしめしている。実操業の場合のスラグ中の Cu はこの値より、幾分高く

表 2 生成自由エネルギー (ΔG^0).

成 分	ΔG^0 (J/mol)
FeO(m)	- 229659 + 44.14 T
ZnS(m)	- 373045 + 198.7 T
Fe ₃ O ₄ (m)	-1091480 + 302.25 T
Pb(m)	0
Cu ₂ S(m)	- 106524 + 12.5 T
FeS(m)	- 119143 + 38.24 T
PbS(m)	- 139829 + 67.49 T
FeO(s)	- 229660 + 44.14 T
ZnO(s)	- 460826 + 198.11 T
SO ₂	- 362209 + 72.38 T
N ₂	0
CO	- 111713 - 87.65 T
H ₂	0
Fe ₃ O ₄ (s)	-1091480 + 302.25 T
Cu ₂ O(s)	- 121001 + 34.56 T
PbO(s)	- 195100 + 77.97 T
O ₂	0
PbS(g)	- 73806 - 56.11 T
PbO(g)	- 59747 + 53.01 T · log T - 240.12 T
ZnS(g)	- 105424 + 82.0 T
S ₂	0
CO ₂	- 394133 - 0.8 T
H ₂ O	- 246438 + 54.8 T
Zn(g)	0
SO	- 27405 - 5.65 T
Pb(g)	- 193907 + 18.840 T · log T - 158.49 T
Cu(メタル)	0
Pb(メタル)	0
SO ₃	- 456976 + 161.5 T

表 3 各成分の活量係数 (γ).

Cu ₂ S(m)	1.0
FeS(m)	$0.54 + 1.4 N_{\text{FeS}} \log N_{\text{FeS}} + 0.52 N_{\text{FeS}}$
PbS(m)	0.3
FeO(m)	$\exp(5.10 + 6.20 \cdot \ln N_{\text{Cu}_2\text{S}} + 6.41 (\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}})^2 - 2.80 (\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}})^3)$
ZnS(m)	1.0
Fe ₃ O ₄ (m)	$\exp(4.96 + 9.90 \cdot \ln N_{\text{Cu}_2\text{S}} + 7.43 (\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}})^2 - 2.55 (\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}})^3)$
Pb(m)	23
FeO(s)	$1.42 N_{\text{FeO}} - 0.044$
ZnO(s)	1.2
Fe ₃ O ₄ (s)	$0.69 + 56.8 N_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + 5.45 N_{\text{SiO}_2}$
Cu ₂ O(s)	$174 \cdot p_{\text{O}_2}^{0.28}$
PbO(s)	$\exp(-3926/T)$
Cu ₂ S(s)	350
FeS(s)	100

表 4 精 鉱 組 成 (重量%).

Cu	S	Pb	Fe	Zn	SiO ₂
20.5	28.0	3.8	24.0	4.1	12.0

なっているが、懸濁によるものとみなしてよいであろう。高品位の場合には Cu₂O としてとける割合が増加する。図中点線は Cu₂S の活量係数を 300 とした時に Cu₂S として溶け込んでいる Cu 量をしめす。三菱連続製銅炉の場合にはマットの Cu 64.7% のときにスラグ中の Cu 0.54% の最近の報告がある⁽⁷⁾。

(ii) 三菱 S 炉での計算例⁽⁷⁾

柴崎、大島は三菱連続製銅法における S 炉 (溶錬炉) で

図 1 1523 K におけるマット中の Cu 含有量とスラグ中の Cu 含有量および Fe₃O₄ 含有量との関係。

の処理原料を用いた平衡計算を行なっているが、実際に用いられた処理原料の組成をインプットした平衡計算から得られた鉱品位 64.58% は実操業における平均鉱品位 64.66% とよく一致している。炉内へのエアのリーク等の計算には考慮されない誤差要因があるとはいえ、実際のプロセスも平衡支配と見なし得るとのべている。

(iii) マット及びスラグ中のマグネタイト

玉野製錬所においても、同様な計算を行ない⁽⁸⁾スラグ中のマグネタイトとスラグ中の Fe/SiO₂、マット中の Cu とスラグ中の Fe₃O₄ との関係を実操業と対比しているが、図 2、3 に示すようにいずれも良い一致をしめして

図 2 スラグ中の Fe₃O₄ 含有量とスラグ中の Fe/SiO₂ 含有比との関係。●印は玉野自電炉のデータ、一点破線は計算結果。

おり、このような平衡計算の手法が、実操業を解析するのに有効な手段であることが分かる。

(iv) 鉛と亜鉛のマット、スラグへの分配

銅の溶錬炉における鉛と亜鉛の挙動につき、浅野⁽⁹⁾は

図3 マット中の Fe_3O_4 含有量と Cu 含有量との関係、●印は実操業、一点破線は計算例。

実操業のデータを数多く集め、平衡計算値と比べているが、実操業におけるマット、スラグへの分配比のバラツキが多く、必ずしも、計算値と一致しているとはいえない。表3の活量係数を用いて計算した鉛のマット、スラグ、ガスへの配分率(各相中の Pb の量/装入物中の全 Pb 量 $\times 100$)を図4に示す。50% Cu のマットを作る場合に、40%程度の鉛がガスに移るが、小坂自溶炉における操業データに似た傾向にはある。

図4 1523 K における溶錬炉での鉛の各相への分配。

(v) スラグ・クリーニング炉

三菱式連続製銅および自溶炉では、溶錬炉から出るスラグは一旦、スラグ・クリーニング炉(スラグを抵抗体とした電気炉)に入れられ、マット、スラグを十分に分離する工程がとられている。三菱式連続製銅方式におい

ては、S 炉からのマット、スラグは全量がスラグ・クリーニング炉に入れられるが、自溶炉においては、炉自体がセトラーをもつため、自溶炉で大部分のマットはスラグと分離され、スラグ(一部のマットを懸濁した状態)のみがクリーニング炉に入る。最近公表されたケネコット式の溶錬炉では⁽¹⁰⁾、マット中の Cu 73% というかなり高品位のマットが作られ、このときのスラグの含銅は 5% 近くになっているが、このスラグを 2 段式のクリーニング炉でまず第 1 段階でカーボンを入れ、ついで第 2 段階でパイライトを入れて能率的に脱銅できるとしている⁽¹¹⁾。

いま、スラグ・クリーニング炉に対しての計算例をしめす。ここでは、銅精鉱(Cu 20.5, S 28.0, Pb 3.8, Fe 24.0, Zn 4.1, SiO_2 12%)に空気 1.4 m^3/kg を入れ高品位マット(Cu 77.7%, S 20.1, Fe 0.8, Pb 1.1)を作らせる。そしてこのマットの全生成量の 1.2% が懸濁して存在するスラグをクリーニング炉に入れ、還元剤として、パイライトまたはカーボンを添加した場合の平衡計算結果を示した、表5に示されるように、カーボンの添加では効果がなく、パイライト添加の場合に有効である事が分かる。

高品位マットの全量がスラグ・クリーニング炉に入る場合には、当然、パイライトの必要量は多くなる。ただし、マット中の銅品位が 60% 台の場合には図1で示されるようにこれと平衡するスラグ中の Cu_2O の含有量が少いので、クリーニング炉においては、単に静置して、懸濁しているマットを分離するのみで効果があろう。平衡計算によればケネコット式におけるカーボンとパイライトを 2 段階で攪拌投入する必要はなく、パイライトまたは、イオウをスラグ中に投入するのみで、脱銅の効果は十分であろう。

(2) 転 炉

造錬期と製銅期に分かれる。とくに製銅期の場合には、前にのべたように、粗銅、スラグ、白敏、飽和マ

表5 スラグ・クリーニング炉の計算例(1573 K)。

添 加 量 (%)			組 成 (%)				
FeS_2	カーボン		Cu	S	Pb	Fe	SiO_2
—	—	初 期 ス ラ グ	1.13	0.24	3.1	50.0	32.1
0	0	ス マ ッ グ ト	0.96 77.7	0.14 20.0	3.1 1.1	44.9 0.79	32.1 —
1.0	0	ス マ ッ グ ト	0.37 52.4	0.14 20.0	2.85 12.2	45.5 11.9	32.3 —
0	1.0	ス マ ッ グ ト	0.98 77.6	0.14 20.1	3.1 1.21	44.9 0.82	32.1 —
0	2.0	ス マ ッ グ ト	0.99 77.5	0.14 20.1	3.1 1.3	44.9 0.86	32.1 —

グネタイト、ガスの5相平衡となり、計算機による平衡計算の威力が一層明らかになるが、ここでは割愛する。

4. 鉛 溶 錬

鉛の製錬には一般に溶鋳炉法が採用されている。原料の浮選精鉱に、シリカ、石灰等のフラックスを加えて焼結し、ついで溶鋳炉で還元する方式であるが、65～75%の鉛含有量の高い鉱石を、炉内で40～45%にフラックスで薄めて溶錬するわけである。従って、鉛の還元に必要なエネルギーの他に、多量のスラグを溶解するための余分なエネルギーを消費する。また工程も焼結と溶錬の2工程に分かれている。このような理由のため、溶鋳炉法に代るいわゆる「直接製錬法」が各種提案されている。現行ならびに新しく提案されている各種の方式を、基礎反応にもとづき分類すると表6のようになる。

表6 鉛製錬一覧表⁽²³⁾。

分 類	方 法
(1) 2段式焙焼(焼結) - 還元法	焼結 - 溶鋳炉法, ISF 法, セルフ・フラックス法
(2) 1段式焙焼 - 還元法	KIVCET 法, Q-S 法, 新 Boliden 法
(3) 2段式相互反応法	Boliden 法
(4) 相互反応法	吹き込み溶錬法, St. Joseph 法, Outokumpu 法, Cominco 法, BBU 法

(1)の2段式焙焼 - 還元方式においては、第1段でイオウをできるだけ多くのぞき、第2段で

の反応により酸化物を還元する。ISF (Imperial Smelting Furnace) はすでに住鉱アイ・エス・ピー播磨工場、八戸製錬で行われている⁽¹²⁾。セルフ・フラックス法⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾はルルギで開発され、ユーゴスラビアで実用されている方法で、焼結鉱をショート・ロータリ・キルンにより還元する。

(2)の1段式焙焼 - 還元法に属する KIVCET⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、Q-S⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、新ボリデン方式⁽¹⁹⁾等は、1つの炉内の一端で酸化脱硫し、他端で還元する方法であり、(1)と同じような反応を1つの炉内で行わせる。銅の連続製銅方式の Noranda 式、WORCRA 式と似たようなものである。

KIVCET の説明図を図5に示す。ソビエトで開発されている方法である。精鉱をシャフト部で酸素で酸化し、大部分の鉛を PbO に変え、この PbO をセトラー部にある電気炉で還元する。電気炉の部分とシャフト部とは隔壁で分離される。

Q-S 法は Queneau と Schuhman から銅の溶錬炉と

図5 Kivcet 炉⁽¹⁶⁾。

してはじめ発表された⁽¹⁷⁾が、その後、ルルギが加わり QSL 法として、現在 Duisburg の Berzelius 製錬所で 1 t/日の精鉱を処理するパイロット・プラントが稼働中である⁽¹⁸⁾。この方法の説明図を図6に示す。長さ数メートルの円筒型の炉で、炉の一端に近く、上部より、ペレットにした硫化物精鉱とフラックスおよび空気を吹き込み、底からも、二重羽口の外管から SO₂、内管から酸素を吹き込む。他端近くでは、底部から石炭と空気をスラグ層に吹き入れ、鉛を還元する。図の左端にあるメタルの取り出し口から粗鉛を得る。

図6 QSL 法概念図⁽¹⁷⁾。

Boliden⁽²⁰⁾方式ではあらかじめ、イオウの一部をのぞき、ついで電気炉で相互反応

により、また一部還元により、粗鉛を作る。また新 Boliden 方法では、電気炉の上部に精鉱を入れ、落下する間に酸化させ、下部の電気炉で還元する方式である。

(4)の相互反応は鉛精鉱と空気を粗鉛または、スラグ相に吹き込み、一挙に

の反応により、粗鉛を得ようとするもので、表6に示されるように、各種の方法が提案され、それらはパイロ

図 7 St. Joseph 式鉛製錬法⁽²¹⁾。

ット・プラント・テストにおいて優秀な成績が得られたと発表され、一時、大変に注目された。たとえば、St. Joseph 法⁽²¹⁾では図 7 に示すような P. S. 型転炉の羽口から、鉛精鉱と空気を溶融鉛に吹き込む方式である。

また、Outokumpu 式は、銅の自溶炉と同じように、シャフト部から精鉱と空気を入れ、落下途中に相互反応で粗鉛となり、セトラ部にとまるといものであり、報告によれば、0.5~2.0t/時の溶錬速度で、Pb 62.8%、SiO₂ 3.3%、Cu 2.6%、Fe 6.4%、S 17.00%の精鉱を処理して 88.7%の回収率で粗鉛を得たとしている。Cominco 方式も同じような原理であり、純酸素で 1773 K という高温で精鉱を処理し、粗鉛とする方式である。

(1) 直接製錬 - 相互反応法の熱力学

硫化物の酸化により直接に粗鉛を製造するための基本反応式は

である。化学的に純粋な PbS の場合においては、この反応式の ΔG^0 、および PbS-Pb の平衡状態図から、当然、粗鉛が生成される。そして、過剰な酸素によって、PbO の相がではじめる。しかし、実際の鉛精鉱には、銅、鉄、SiO₂ 等々が含まれ、また、Pb、PbS、PbO 等の蒸気圧も存在し、鉛精鉱に一定量の空気を混合した場合に、鉛は、マット (Cu₂S-PbS-FeS 系)、スラグ (SiO₂-FeO-PbO-Fe₃O₄ 系)、粗鉛 (Pb-Cu)、ガス (SO₂, N₂, PbO, Pb, PbS 等) に分配され、純粋な PbS を酸化する場合のように、簡単ではない。そして、夫々の相に分配される鉛の分配率は当然、精鉱の組成、空気比、温度によって影響される。

この場合に、生成される相は 4 つであり、銅の溶錬炉における平衡計算の場合より相の数が多くなり、より複雑な計算となる。

現在まで、相互反応を利用した直接鉛製錬法が各種提案され、鉛の回収率も良いという報告もなされているが、いずれの方法も未だ試験規模の域をでていない。そこで、この方法の可能性を平衡計算により求めてみた。

銅の溶錬の場合と同様な方法であるが、各相に含まれ

る成分として次のものを選んだ。

マット相: Cu₂S, FeS, PbS, Pb

スラグ相: FeO, Fe₃O₄, PbO, Cu₂S, FeS, Cu₂O, (SiO₂)

粗鉛相: Pb, Cu

ガス相: SO₂, N₂, CO, H₂, PbO, PbS, Pb, O₂, S₂, CO₂, H₂O, COS

銅マットと平衡して存在する粗鉛中の銅の型態を金属銅とみなすことには問題があるかも知れないが、銅-鉛-イオウ 3 元系の平衡状態図によれば、鉛側におけるイオウの溶解度が小さいことから、このような仮定を設けても、鉛の分配率を求めるためには本質的に問題はないと考えた。

ガス中に CO, H₂, H₂O, CO₂, COS 等の H, C を含む化合物を入れたのは、補助燃料としての重油を加えることが、相互反応を利用した製錬法でとられているから、計算にも加味した。

マット、スラグ、粗鉛相内の各成分の活量係数は表 7 の値を用いた。

表 7 各成分の活量係数。

PbO (s)	$10^{-2}(1-N_{\text{PbO}})^2$
Cu ₂ S (s)	350
Pb (メタル)	1.0
Cu (メタル)	4.22

(その他の成分の活量係数は表 3 と同じ)

マット中の Pb、粗鉛中の Cu、スラグ中の PbO の活量係数値には当研究室における測定値、ならびに、幸塚ら⁽²²⁾による値を採用した。幸塚らのデータは PbO-SiO₂ 系についてであり、FeO が入ると当然、PbO の活量係数は大きくなることが予想され、この値が、スラグ中への鉛の分配率に大きな影響を与えるので、さらに多くの研究が望まれる。

計算には、わが国で使用されている代表的な鉛精鉱 (オートクランプのフラッシュ炉での使用精鉱の組成にも近い) と St. Joseph の直接製錬に用いられたかなり品位の高い組成のものを採用し、その違いを比較した。表 8 にその組成をしめす。

表 8 鉛精鉱の組成* (重量%)。

	Pb	Cu	S	Fe	SiO ₂
高品位鉱	78.2	1.35	15.8	2.8	1.7
低品位鉱	64.4	3.0	18.2	6.6	7.7

(*他の成分はないものとして、換算した)

計算結果の一例を表 9 にしめす。

この表から見られるように高品位鉱でシリカ、鉄等の副成分の少ない精鉱に空気を入れ、一挙に、相互反応に

表9 計 算 結 果 の 一 例.

使用精鉱：高品位鉱，空気量(標準状態)：0.486 m ³ /kg 精鉱，温度：1523 K，使用重油量：0							
各相中の組成(重量%)：							
マ	ッ	ト	Cu	Pb	S	Fe	SiO ₂
ス	ラ	グ	46.0	36.8	16.8	0.34	—
粗	鉛		0.41	40.4	0.06	31.2	20.2
			1.53	98.47	—	—	—
ガス：SO ₂ 17.4，N ₂ 75.8，PbO 5.8×10 ⁻³ ，PbS 3.8，Pb 2.9，O ₂ 2.4×10 ⁻⁶ ，S ₂ 2.56×10 ⁻² ，(%)							
各相への配分率%：各相に入る成分の重量 / 装入物の成分の全重量							
Cu：	マッ	ト	49.0	スラグ	2.7	粗 鉛	48.3
Pb：	マッ	ト	0.67	スラグ	4.6	粗 鉛	53.5
						ガ ス	0
						ガ ス	41.2
各成分の活量係数値(定数のものは表3と同じ)							
FeS(マッ)0.51，FeO(スラグ)0.365，Fe ₃ O ₄ (スラグ)2.35，PbO(スラグ)0.337，Cu ₂ O(スラグ)1.13							

表10 各種条件下における計算例

精 鉱 種	温 度 (K)	空 気 量 (標準状態) (m ³ /kg)	重油使用量 (g/kg)	鉛 分 配 率(%)				注
				マッ	スラグ	粗 鉛	ガ ス	
高品位鉱	1523	0.400	0	3.2	3.4	39.7	53.5	O ₂ 91% の空気を使用 γ _{PbO} =0.154 として計算 γ _{PbO} =0.256* として計算
"	"	0.540	10.5	5.6	3.7	0.06	90.4	
"	"	0.119	10.5	34.1	3.5	32.4	30.0	
低品位鉱	"	0.580	0	4.4	36.2	1.8×10 ⁻¹⁷	59.3	
低品位鉱	"	0.580	0	3.8	23.0	11.9	61.3	

* γ_{PbO}=10⁻¹(1-N PbO)² と仮定した場合

より鉛を製錬することは可能であるが，なお，スラグ，ガス中へ入る鉛量はかなり多い．さらに，低品位鉱，および各種条件を変えた場合の計算例を表10に示す．

ガス中へ揮発する鉛分のうち PbS，Pb としての量が多い．したがって，補助燃料として重油を用いると，鉛の揮発損失は多くなり，逆に，純酸素に近い空気を用いる場合には，粗鉛としての歩留りは向上する．

低品位鉱を補助燃料を用いて，直接製錬することは，この計算結果が示しているように，不可能に近い事が分かる．

ついで，KIVCET 方式におけるように，まず，精鉱を酸化し，ついで，還元する方式を考えてみる．

(2) 焙焼-還元方式の熱力学

1 段式，2 段式にかかわらず，第1段階で，脱硫し，ついで還元する方式につき，同様な手法で熱力学平衡計算を行なった．

第1段における脱硫工程において，表11のような焙

焼鉱が得られたと想定する．

この A，B，C の焼鉱に重油，空気を入れ，還元性の雰囲気での溶錬の計算例を表12に示す．

表12の計算結果より分かるように，直接製錬(相互反応方式)に比べると，粗鉛として回収される鉛分は多くなり，実操業が可能であることが分かる．スラグ，およびガスへ移行する鉛分が少なくなっているためである．KIVCET 法ならびに，スラグ・フェーミング方式による脱硫焼鉱の吹き込み還元法等は相互反応方式より熱力学的に合理的な方法である．

5. 結 言

以上，多相間平衡計算の応用につき，2, 3 の例を上げ説明した．とくに鉛の溶錬については，相互反応を利用した直接製錬法の可能性を平衡計算から追求したが，わが国で一般に使用されているような低品位鉛精鉱の場合には不可能に近い計算結果となった．各種の方法が提案されてきたにもかかわらず，現在までに，工業化されてい

表11 焼 鉱 の 組 成 (重量%) .

	Cu	Pb	S	Fe	O	SiO ₂	
A	1.46	84.9	1.85	3.04	6.8	1.87	(高品位焼鉱)
B	3.37	71.5	2.37	7.32	6.86	8.55	(低品位焼鉱)
C	3.30	70.7	4.52	7.24	5.12	8.46	(低品位焼鉱)

表 12 焼 鋳 の 還 元 平 衡.

鋳 種	温 度 (K)	空 気 量 (標準状態) (m ³ /kg)	重油使用量 (g/kg)	鉛 の 分 配 率 %			
				マ ッ ト	ス ラ グ	粗 鉛	ガ ス
A	1523	0.117	17.6	0.58	3.3	75.8	20.3
A	"	0.58	17.6	0.92	2.1	78.5	18.4
B	"	0.56	16.9	3.7	6.1	70.8	19.3
B	"	0.56	33.8	2.1	2.3	69.0	26.6
B	"	0.112	33.8	1.8	3.1	66.4	28.7
C	"	0.557	33.4	6.6	1.7	50.3	41.2
C	"	0.111	33.4	5.6	2.6	47.6	44.0

ないのも当然であろう。

銅の溶錬についても、この手法が、実操業例と良く一致することから、実操業の解析に大変有力な手段となろう。この平衡計算と熱量計算を組み合わせることにより、更に利用度は高まるものと思う。今後さらに各方面への応用面がひろげられることを期待したい。

文 献

- (1) F. Van Zeggeren and S. H. Storey : *The Computation of Chemical Equilibria*, Cambridge Univ. Press, (1970).
- (2) 後藤佐吉, 吉沢昭宣 : 日本鋳業会誌, **88**(1972), 587.
- (3) 後藤佐吉, 吉沢昭宣 : 日本鋳業会誌, **88**(1972), 809.
- (4) 後藤佐吉, 吉沢昭宣 : 日本鋳業会誌, **88**(1972), 891.
- (5) S. Goto : *Copper Metallurgy - Practice and Theory*, Inst. Min. Met., London, (1974), 23.
- (6) 後藤佐吉 : 第 1 回非鉄冶金シンポジウム, 日本学術振興会非鉄冶金第 69 委員会, (1976), 57.
- (7) 柴崎武義, 大島英紀 : 銅製錬の熱力学と実操業, 日本鋳業会分科研究会資料, (1977), 31.
- (8) 武藤慎一郎, 渡辺威文 : 日本鋳業会西日本製錬会講演会, (1977).
- (9) 浅野檐一郎 : 第 2 回非鉄冶金シンポジウム, 日本学術振興会非鉄冶金第 69 委員会, (1977).
- (10) J. W. Donaldson, D. A. Kinneberg and M. J. Themelis : *World Min and Metals, Technology*, V.1, AIME, (1976), 534.
- (11) P. R. Ammann and J. J. Kim : Preprint Annual Meeting, AIME, (1976).
- (12) H. Kinoshita, Y. Higashitsuji and D. Temple : *World Mining and Metals Technology*, V.1, AIME, (1976), 630.
- (13) W. Schwartz and W. Haase : Trans. Met. Soc. AIME, **224**(1962), 939.
- (14) H. Wendeborn : *Erzmetall*, **7**(1954), 3.
- (15) E. Müller : *Erzmetall*, **29**(1976), 322.
- (16) K. B. Chaudhuri and G. Melcher : Preprint can M. M. I., (1977).
- (17) P. E. Queneau and R. Schuhmann, Jr. : *J. Metals*, Aug., (1974), 14.
- (18) W. Schwartz : *Lead-Material with a Future*, Metallgesellschaft, Frankfurt, (1977), 46.
- (19) H. I. Elvander : *Pyrometallurgical Processes in Nonferrous Metallurgy*, AIME, (1967), 225.
- (20) B. Lindvall and S. Wallen : *Erzmetall*, **11**(1958), 264.
- (21) F. T. Fuller : *J. Metals*, Dec., (1968), 26.
- (22) Z. Kozuka : *Met. Trans.*, **1**(1970), 871.
- (23) 後藤佐吉 : 鉛と亜鉛, **81**(1978), 12.

◆学協会だより◆

International Physico-Chemical and Iron and Steel Industry Conference

主 催 : La Société Française de Métallurgie ほか
時 : 1978 年 10 月 23 日～25 日
所 : ベルサイユ

照会先 : Secrétariat du Congrès Internatinal Physico-Chemie et Sidérurgie, Société Française de Métallurgie, 5, rue Paul Cézanne 75008 Paris, FRANCE

Sheffield International Conference on Hot Working and Forging Processes

主 催 : The Metals Society ほか
時 : 1979 年 7 月 17 日～20 日
所 : Ranmor House, Sheffield University
アブストラクト提出 : 1978 年 9 月 30 日 (500 字以内)
連絡先 : Prof. G. J. Davies, Dep't of Metallurgy, University of Sheffield, St. George's Square, Sheffield S1, 3 JD, England
(Metals Technology, May 1978 掲載)