熔融スラグによる溶銅中の Pb の酸化除去速度*

山 本 恵 介¹ 柴 田 悦 郎² 田 堀 裕 子³
中 島 邦 彦⁴ 森 克 巳⁵

Oxidation Rate of Lead in Liquid Copper by Molten Slags

by Keisuke YAMAMOTO¹, Etsuro SHIBATA², Hiroko TAHORI³,
Kunihiko NAKASHIMA³ and Katsumi MORI³

1. Graduate student, Graduate School of Kyushu University (present: Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)
2. Graduate student, Graduate School of Kyushu University (present: Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University)
3. Graduate school of Engineering, Kyushu University, Higashi-ku Fukuoka 812-8581

Kinetic behavior of lead removal from liquid copper by slag-metal reaction was investigated at 1200 °C on a laboratory scale. Various slags composed of Cu₂O, Fe₂O₃, B₂O₃ and SiO₂ were used. For Cu₂O-M_xO_y (M = B, Si, Fe) binary slags, B₂O₃ addition was most effective for the lowering of activity coefficient of PbO in slag. As a result, larger removal rate of lead from liquid copper was obtained under the experimental condition of higher contents of B₂O₃ and oxygen. SiO₂ was also an effective slag component for the lead removal, but the reaction rate was retarded by its addition to slags. The kinetic behavior of lead removal by oxidizing slags could be simulated by the reaction model based on the two film theory.

KEY WORDS: Removal of Lead in Liquid Copper, Slag-metal Reaction, Reaction Rate of Oxidation, B₂O₃-containing Slag

1. 結 言

資源の有効利用, 省エネルギー, 環境との調和などの観点から銅スクラップの乾式精錬による高純度化に再度関心が向けられている¹⁾⁻³⁾。銅スクラップ中の混入量が比較的多いと報告されている不純物, Fe, Zn, Sn, Ni, Pb などの中で, たとえば, 酸素との親和力が大きい Fe, Zn, Sn は単なる空気吹き付けで容易に酸化されるが, Pb, Ni は酸素との親和力がそれほど小さくなく, 工業的に要求される低濃度までの酸化除去は非常に困難であることが知られている¹⁾⁻⁴⁾。

不純物の酸化生成物をスラグに吸収させ, その活量を低下させることが酸化除去に有効であることはよく知られている¹⁾。しかし, 空気吹きつけの場合に生成するスラグはほぼ純 Cu₂O で, 不純物の酸化生成物の活量係数の低下があまり期待できない。Pb を例にとると, その酸化物である PbO は塩基性であり, SiO₂ などの酸性酸化物の添加はスラグ中の活量係数の低下を助長するため, Pb の酸化除去に有効である。しかしながら, Pb 除去に関するその他の酸性酸化物の影響に関する系統的研究は少なく, 速度論的な観点からの検討に関する報告はほとんどなされていない。

本研究では, 溶銅中の Pb の除去に有効なスラグ組成および速

度論的反応機構の解明を目的に, 酸性酸化物として SiO₂, B₂O₃, Fe₂O₃ を選び, 酸化精錬においては不可避である Cu₂O を含む Cu₂O-Fe₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 系スラグを用いて, 溶銅中の Pb の酸化除去挙動に及ぼすスラグ組成の影響を調べ, 競合反応モデルによる速度論的検討を行った。

2. 実 験 方 法

実験方法は基本的には前報⁴⁾と同じである。表面の酸化物を除去した約 200 g の電気銅を内径 36 mm の丸底アルミナるつぼに入れて炉内に設置し, アルゴン雰囲気中で銅を加熱溶解する。1,200 °C に保持した後, 0.1 % の Pb を溶銅中に添加し, 石英管で十分攪拌した後初期メタル分析用試料を石英管で吸引採取する。次に予備溶製したスラグ試料 20 ~ 40 g を入れた銅製のスラグホルダー (19 mm φ × 18 mm φ × 100 mm) を炉上部から挿入し, メタル浴上で溶解させた後, スラグホルダー底面をメタル浴面に接触させることにより, スラグをメタル上に添加する。この時を反応開始時間として以後, 約 60 分間適当な時間間隔でメタル試料の採取を行う。最終メタル試料採取後, 鉄線を用いてスラグ試料を採取し, 分析に供する。採取したメタル試料については, 原子吸光度法により Pb 分析, 不活性ガス融解非分散赤外線吸収法で酸素分析を行い, スラグ試料については, 原子吸光度法により Cu, Fe, Pb, Al, Mg 分析を, 重量法により SiO₂ 分析を行い, 残りを B₂O₃ とした。用いたスラグ組成, 実験条件を Table 1 に示す。なお, 実験はすべて 1,200 °C で行った。

3. 実 験 結 果

3・1 Cu₂O-M_xO_y (M = Si, B, Fe) 2 元系スラグ

最終メタルおよびスラグの分析結果を Table 2 にまとめて示す。

* 1999 年 12 月 21 日受付 2000 年 5 月 19 日受理

1. 学生会員 九州大学大学院生 (現 住友金属鉱山(株)新居浜研究所)

2. 正会員 九州大学大学院生 (現 東北大学助手 素材工学研究所素材再生プロセス研究センター)

3. 九州大学大学院教務員 工学研究科物質プロセス工学専攻

4. 工博 九州大学助教授 大学院工学研究科物質プロセス工学専攻

5. 正会員 工博 九州大学教授 大学院工学研究科物質プロセス工学専攻

【著者連絡先】 FAX 092-632-0434 (九大・森)

キーワード: 溶銅中鉛の酸化除去, スラグ-メタル反応, 酸化速度, B₂O₃ 含有スラグ

Table 1 Initial experimental conditions of slag and metal.

Run No.	Initial slag composition(mass%)					Weight(g)		Initial	
	Cu ₂ O	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Slag	Metal	[%Pb]	[%O]
A-1	94.3	-	-	4.7	1.0	20	200.0	0.097	0.024
A-2	94.3	-	-	4.7	1.0	40	219.7	0.090	0.024
B-1	-	-	100	-	-	40	226.9	0.105	0.035
B-2	26.5	-	73.5	-	-	20	220.3	0.086	0.020
B-3	49.3	-	49.2	-	1.5	40	229.6	0.087	0.012
B-4	91.0	-	5.8	-	3.2	40	238.1	0.098	0.045
C-1	93.1	6.1	-	-	0.8	30	214.5	0.101	0.038
C-2	61.5	38.3	-	-	0.2	30	207.5	0.100	0.062
D-1	-	57.7	32.3	-	10.0	40	224.1	0.097	0.092
D-2	-	23.5	62.8	-	13.7	40	210.7	0.107	0.055
D-3	-	15.5	83.0	-	1.5	36	222.0	0.122	0.081
D-4	-	5.0	94.6	-	0.4	33	208.4	0.055	0.084
E-1	10.3	4.2	84.5	-	1.0	33	209.5	0.106	0.040
E-2	21.0	26.3	51.8	-	0.9	30	207.2	0.131	0.051
E-3	40.2	15.1	43.7	-	1.0	30	229.8	0.112	0.039
F-1	30.9	21.7	34.1	10.1	3.2	30	229.9	0.112	0.027
G-1	49.3	-	49.2	-	1.5	17	144.0	0.090	0.054

Table 2 Chemical compositions of final metal and slag, and values of p_{O_2} , L_{Pb} and γ_{PbO} calculated from final conditions.

Run No.	Final metal and slag composition(mass%)								$p_{O_2}^{1/2}$	L_{Pb}	γ_{PbO}
	[%Pb]	[%O]	Cu ₂ O	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO			
A-1	0.014	0.971	-	-	-	-	-	-	0.00579	-	-
A-2	0.007	1.132	-	-	-	-	-	-	0.00675	-	-
B-1	0.077	0.040	0.63	-	98.7	-	0.4	-	0.00034	2.9	0.84
B-2	0.036	0.114	19.7	-	69.3	-	10.2	-	0.00092	20.1	0.29
B-3	0.011	0.148	34.0	-	50.6	-	14.8	-	0.00119	50.0	0.14
B-4	0.003	0.843	59.3	-	29.8	-	9.8	-	0.00541	372	0.07
C-1	0.029	1.082	68.0	29.5	-	-	0.8	-	0.00645	31.6	0.90
C-2	0.068	0.595	29.2	68.6	-	-	1.3	-	0.00412	5.9	2.32
D-1	0.065	0.092	-	-	-	-	-	-	0.00074	-	-
D-2	0.015	0.055	11.8	22.5	49.3	-	15.9	-	0.00045	30.7	0.08
D-3	0.009	0.081	-	-	-	-	-	-	0.00066	-	-
D-4	0.011	0.084	0.4	1.5	96.5	-	1.5	-	0.00068	6.0	0.82
E-1	0.011	0.061	9.4	2.6	82.0	-	5.7	-	0.00050	28.2	0.12
E-2	0.007	0.207	23.4	23.0	35.8	-	16.8	-	0.00162	87.5	0.09
E-3	0.006	0.293	40.4	12.6	30.9	-	15.1	-	0.00223	91.6	0.13
F-1	0.019	0.182	25.9	10.9	41.9	9.5	11.2	-	0.00144	28.4	0.27
G-1	0.007	0.284	27.1	-	20.4	-	1.8	49.3	0.00217	10.3	1.21

In Run A-1,A-2,D-1 and D-3, sound slag samples for chemical analysis were not obtained.

なお、表中の最終スラグ組成の欄が空白のものは健全な最終スラグが採取できなかったためであり、また、Al₂O₃ および MgO はるつばからの溶解によるものである。

Cu₂O に約 5 ～ 6 mass % の SiO₂ (A-2), B₂O₃ (B-4) および Fe₂O₃ (C-1) を添加した 2 元系スラグを用いた場合の Pb および酸素濃度の経時変化を Fig.1 に示す。なお、図中の実線は後述のモデルに基づく計算曲線である。図より B₂O₃ を添加した場合の Pb の除去が最も良好であり、SiO₂ の添加では溶銅中の酸素濃度が增大しているにもかかわらず、Pb の除去率は低下している。しかし、Fe₂O₃ の添加ではスラグ添加量が 30 g と少ないことを考慮しても、他のスラグに比べて Pb の酸化除去量および酸化速度が著しく低下す

ることが分かる。それでも、生成スラグが純 Cu₂O に近く、溶銅中の酸素濃度が 1 mass % 以上で Pb の酸化が始まる前報の空気吹きつけ実験結果⁴⁾と比較すると Pb の除去には酸性酸化物の添加が有効であることが分かる。

そこで、Cu₂O-B₂O₃ 系 (スラグ B) における Pb 除去に及ぼす B₂O₃ 濃度の影響を Fig.2 に示す。図より 100 % B₂O₃ スラグでは酸化に必要な酸素量が不足するため、Pb の除去量は小さいが、スラグ中の Cu₂O 濃度が高くなるにつれて、銅中の酸素濃度が高くなり、Pb の除去が促進されることが分かる。

3・2 Cu₂O-Fe₂O₃-B₂O₃ 系スラグ

Fe₂O₃ を含むスラグの場合、実験後の銅中には Fe がほとんど含

Fig. 1 Effect of M_xO_y on the oxidation behavior of lead in liquid copper by $Cu_2O-M_xO_y$ binary slags. (Solid lines are the simulation results)

Fig. 2 Effect of B_2O_3 content on the oxidation behavior of lead in liquid copper by $Cu_2O-B_2O_3$ binary slags. (Solid lines are the simulation results)

まれていなかったの添加された Fe_2O_3 の一部は次の分解反応 ($Fe_2O_3 = 2FeO + O$) により、溶銅への酸素供給剤として働くものと考えられる。その際、分解で生じる酸素の一部は Cu_2O としてスラグに残存するので、 $Fe_2O_3-B_2O_3$ 2 元系 (スラグ D) は実質的には $Cu_2O-Fe_2O_3-B_2O_3$ 3 元系 (スラグ E) とみなされる。スラグ D による Pb 酸化除去挙動を Fig.3 に、スラグ E による結果を Fig.4 に示す。スラグ D の場合、 Fe_2O_3 濃度の低下によって酸素供給力は低下するにもかかわらず、Pb は低濃度まで酸化除去されるが、D-4 のように Fe_2O_3 があまり少なすぎると供給酸素量不足のため Pb の酸化量は低下することが分かる。

上記の実験ではいずれの場合にも最終酸素濃度は 0.1 mass % 以下と低く、さらに酸素濃度を増大させることで Pb 除去が促進することが期待できる。そこで、 $Fe_2O_3 / B_2O_3 = 0.3 \sim 0.5$ と固定し、 Cu_2O を添加した場合、 Cu_2O 添加量の増大とともに溶解酸素濃度が増加し、Pb の最終濃度は 2 元系スラグでの 150 mass ppm から 3 元系スラグでは 60 ~ 70 mass ppm まで低下することが Fig.4 より明らかであり、反応系への酸素の供給が効果的であることが分かる。

Fig. 3 Effect of Fe_2O_3 / B_2O_3 ratio on the oxidation behavior of lead in liquid copper by $Cu_2O-Fe_2O_3-B_2O_3$ ternary slags.

Fig. 4 The oxidation behavior of lead in liquid copper by $Cu_2O-Fe_2O_3-B_2O_3$ ternary (Slag E) and $Cu_2O-Fe_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ quaternary (Slag F) slags.

3・3 $Cu_2O-Fe_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 系スラグ

B_2O_3 と SiO_2 の Pb 除去に及ぼす効果を比較するために、 $Cu_2O-Fe_2O_3-B_2O_3$ 系スラグの B_2O_3 の一部を SiO_2 に置換した 4 元系スラグによる結果を Fig.4 に併示した。図より SiO_2 との置換により Pb の酸化速度および除去量はともに低減することが明らかであり、このことより酸性度が強い B_2O_3 の方が SiO_2 よりも Pb の除去に有効と考えられる。

3・4 るつば材の影響

実験終了時のスラグにはるつば材である Al_2O_3 のスラグ中への溶け込みが見られた。同じスラグ (B-3) を用いて Al_2O_3 の代わりに MgO るつばを用いた実験 (G-1) では、Table 2 に示したように実験後のスラグ中には 50 mass % 近くの MgO の溶け込みがみられ、 MgO るつばは B_2O_3 系スラグに対する耐食性は Al_2O_3 に比べて劣ることが分かる。しかし、初期スラグが同じ B-3 と比較すると、溶銅中の酸素濃度が高く、その結果、Pb はより低濃度まで除去されているが、分配値や PbO の活量係数などを考慮すれば、Pb の除去には B スラグの方が有効と考えられる。

4. 考 察

4・1 分配値

本実験条件下ではスラグー溶銅間において下記の4つの反応が同時に進行すると考えられる。

本実験の多くでは溶銅中の Pb 濃度は実験終了時にはほぼ一定値を示しており、この時点ではスラグーメタル間にはほぼ平衡状態に近いものと考えられる。そこで、 B_2O_3 を含むスラグの熱力学的性質に関する報告は非常に少ないので、本実験結果に基づき分配値やスラグ中の PbO の活量係数の推定を試みる。

反応 (1) よりスラグー溶銅間の Pb の平衡分配値 L_{Pb} は式 (5) で与えられる。

$$L_{\text{Pb}} = (\% \text{ Pb}) / [\% \text{ Pb}]$$

$$= K_{\text{Pb}} (n_{\text{T}}) \gamma_{\text{Pb}} p_{\text{O}_2}^{1/2} / [n_{\text{T}}] \gamma_{\text{PbO}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 (n_{T}) 、 $[n_{\text{T}}]$ はそれぞれスラグおよびメタル 100 g 中の総モル数で、 γ はラウール基準での活量係数を表す。酸素分圧を $p_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2} / P^\circ$ で定義すると、溶銅中の酸素濃度 (モル分率で X_{O}) と酸素分圧、活量係数 (γ_{O}) との間には次の関係が成り立つ。

$$p_{\text{O}_2}^{1/2} = \gamma_{\text{O}} X_{\text{O}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

溶銅中の酸素の無限希薄溶液中での活量係数 ($\ln \gamma_{\text{O}}^0 = 4.734 - 9262/T^{(5)}$) および酸素の相互作用母係数 ($\varepsilon_{\text{O}}^{\text{O}} = 11.5 - 27660/T^{(5)}$) を用いて溶銅中の酸素濃度から計算した酸素分圧と L_{Pb} の関係を Fig.5 に示す。図より Fe_2O_3 の単独添加では L_{Pb} はそれほど大きくないが、 B_2O_3 と Fe_2O_3 が共存する場合、Pb の分配値が増大することが分かる。比較のために図には日野ら³⁾や Takeda ら⁶⁾の $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグによる結果および $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$ スラグに関する R. P. Das ら⁷⁾による結果から算出した値を併示したが、本実験結果はこれらの値より大きな分配値を示しており、特に Pb の除去に対する B_2O_3 の有効性が明らかである。

B_2O_3 系スラグに関するデータが非常に乏しいので、最終メタル、スラグの分析値に基づき式 (4) ~ (6) から推算された p_{O_2} 、 L_{Pb} および γ_{PbO} の値を Table 2 に併記した。なお、計算ではメタル 100g 中のモル数は $[n_{\text{T}}] \approx 100 / M_{\text{Cu}} = 1.57$ とし、Pb の活量係数には文献値 $\gamma_{\text{Pb}} = 5.5^{(3)}$ を用いた。

Fig. 5 Relation between distribution ratio of Pb and oxygen potential.

Table 3 Comparison of activity coefficients of PbO in various slags.

Slag	γ_{PbO}	Reference
B_2O_3 -containing Slag	0.07 ~ 0.84	Present Work
$\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$	3.2	Takeda et al. ⁶⁾
$\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	0.4	
$\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$	0.08 ~ 0.9	Das et al. ⁸⁾
$\text{Cu}_2\text{O-CaO-FeO-SiO}_2$	0.15 ~ 0.6	Hino et al. ³⁾

前報の空気吹きつけ実験⁴⁾や C スラグでの結果と比較すると B_2O_3 を含むスラグでの γ_{PbO} の低下は明瞭である。これは酸性成分の添加効果と考えられるが、高濃度の B_2O_3 を含む場合にむしろ γ_{PbO} が増大している。このような結果が生じた理由は現在不明であるが、 B_2O_3 を含むスラグ系は高 B_2O_3 濃度域で 2 液相分離の傾向を示すものが多い。この結果、酸性成分の多いにもかかわらず、 γ_{PbO} が増大したものと推定される。

一方、銅精錬スラグでの PbO の活量係数に関していくつかの報告がなされている。本実験結果と他のスラグ系についての文献値の比較を Table 3 に示す。Takeda ら⁶⁾は 1,250 °C における iron silicate スラグと溶銅間の Pb の平衡分配値を測定し、 $\gamma_{\text{PbO}} = 0.4$ という値を得ている。さらに、日野ら³⁾の結果によれば、 SiO_2 含有量の高いスラグほど γ_{PbO} が低下する傾向が見られる。本実験で用いたスラグ中での PbO の活量係数は従来のスラグ系に比べて小さく、鉛の酸化除去に有効であることが分かる。

4・2 反応速度の解析

上記の4つの反応はいずれも異相間の物質移動反応であるので、2 重境膜説によれば 1) メタル相内の物質移動過程、2) 界面での酸化・還元反応、3) スラグ相内の物質移動過程を伴う。

一般に、高温でのスラグーメタル間の物質交換反応は進行が速く、反応界面ではほぼ平衡状態に近いと考えられる。その場合、総括反応速度はスラグおよびメタル中の物質移動に支配され、各成分の濃度の時間変化は以下のように与えられる。

$$-d [\text{Pb}] / dt = Ak_{\text{Pb}} \{L_{\text{Pb}} * [\text{Pb}] - (\text{Pb})\} / W_{\text{m}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$1/k_{\text{Pb}} = L_{\text{Pb}} * / k_{\text{m}} \rho_{\text{m}} + 1/k_{\text{s}} \rho_{\text{s}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$-d (\text{FeO}_{1.5}) / dt = Ak_{\text{Fe}} \{(\text{FeO}_{1.5}) - L_{\text{Fe}} * (\text{FeO})\} / W_{\text{s}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$1/k_{\text{Fe}} = (1 + M_{\text{FeO}} L_{\text{Fe}} * / M_{\text{FeO}_{1.5}}) / k_{\text{s}} \rho_{\text{s}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$-d (\text{CuO}_{0.5}) / dt = Ak_{\text{s}} \rho_{\text{s}} \{(\text{CuO}_{0.5}) - L_{\text{Cu}} * a_{\text{O}}^*\} / W_{\text{s}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$d [\text{O}] / dt = Ak_{\text{m}} \rho_{\text{m}} \{[\text{O}] - a_{\text{O}}^* / f_{\text{O}}\} / W_{\text{m}} \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 $[\text{X}]$ および (X) は成分 X のメタル及びスラグ中での濃度 (mass %) を表す。さらに、式中の k_i は成分 i ($i = \text{Pb}, \text{Fe}$) の総括物質移動係数 (cm / s)、 W は重量 (g)、 ρ は密度 (g / cm³)、 M は分子量、 L は平衡分配値、 k_{m} 、 k_{s} はメタル中およびスラグ中の物質移動係数 (cm / s)、 a_{O}^* 、 f_{O} は mass % を用いた場合の Henry 基準での酸素の活量および活量係数を表す。添字について、m はメタル、s はスラグ、* は界面での量を意味する。また、溶銅中への鉄の溶解はないものとした。

反応系が物質移動律速の場合、界面においては各反応の平衡酸素分圧は共通である。したがって、各成分の界面での平衡分配値 L および見かけの平衡定数 B は次の関係式で与えられる。

$$L_{\text{Pb}} * = B_{\text{Pb}} a_{\text{O}}^* : B_{\text{Pb}} = K_{\text{Pb}} (n_{\text{T}}) \gamma_{\text{Pb}} / K_{\text{O}} [n_{\text{T}}] \gamma_{\text{PbO}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$L_{\text{Fe}} * = B_{\text{Fe}} (a_{\text{O}}^*)^{1/2} : B_{\text{Fe}} = K_{\text{Fe}} M_{\text{FeO}_{1.5}} \gamma_{\text{FeO}} / (K_{\text{O}})^{1/2} M_{\text{FeO}} \gamma_{\text{FeO}_{1.5}} \quad \dots\dots\dots (14)$$

Table 4 Values of parameters used in the simulation.

Run No.	$\text{km } \rho \text{ m}$	$\text{ks } \rho \text{ s}$	Bpb	BFe	LCu
	(g/cm ² s)				
A-1	0.08	0.005	450	-	90
A-2	0.08	0.005	150	-	90
B-1	0.08	0.010	2500	-	10
B-2	0.08	0.008	800	-	300
B-3	0.11	0.009	1200	-	280
B-4	0.08	0.006	600	-	130
C-1	0.10	0.002	50	80	90
C-2	0.08	0.0016	30	80	120
D-1	0.12	0.008	380	55	90
D-2	0.12	0.012	10000	50	90
D-3	0.12	0.016	17000	40	20
D-4	0.08	0.014	8000	30	10
E-1	0.10	0.006	5000	150	120
E-2	0.10	0.007	3500	150	80
E-3	0.12	0.007	4000	150	180
F-1	0.12	0.004	1500	200	140
G-1	0.15	0.0025	1000	-	80

$$L_{Cu}^* = (CuO_{0.5}) / a_O^* = K_{Cu} (K_O)^{1/2} a_{Cu} M_{CuO_{0.5}} (n_T) / \gamma_{CuO_{0.5}} \quad \dots\dots\dots (15)$$

さらに、界面での酸素の供給量と消費量が等しいので、以下のような酸素のマスバランスの関係式が成り立つ。

$$\frac{W_m d [Pb]}{M_{Pb} dt} = \frac{W_m d [O]}{M_O dt} + \frac{W_s d (Cu)}{2 M_{Cu} dt} + \frac{W_s d (FeO_{1.5})}{2 M_{FeO_{1.5}} dt} \quad \dots\dots\dots (16)$$

式(7)～(15)に含まれる速度パラメータ ($k_m \rho_m$, $k_s \rho_s$) や熱力学データ (B_{Pb} , B_{Fe} , L_{Cu} , f_O) が既知であれば、これらの値を式(16)に代入することで、各スラグおよびメタル組成に対応する反応界面での酸素活量の値が求まり、微小時間 dt での各成分の濃度変化が計算できる。 B_2O_3 を含むスラグに関するデータはほとんどないので、計算では $k_m \rho_m$, $k_s \rho_s$, B_{Pb} , B_{Fe} , L_{Cu} をパラメータとし、実測結果にできるだけ一致するようにこれらの値を定めた。なお、計算の簡略化のために反応の進行中にパラメータの値は変化しないものとした。決定したパラメータの値を Table 4 に示す。Fig. 1 ～ 4 中の実線はこのようにして計算した結果である。

4・3 パラメータの検討

$k_m \rho_m$ について、柴田ら⁴⁾ は溶銅中の $k_m \rho_m$ の値を $0.1 \text{ g/cm}^2\text{s}$ と推定しており、本解析における $k_m \rho_m$ の値は $0.08 \sim 0.15 \text{ g/cm}^2\text{s}$ であり、推定値に近い値が得られた。 $k_s \rho_s$ の値は Cu_2O - Fe_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 系スラグにおけるデータがなく、柴田ら⁴⁾ は Cu_2O 系スラグでの値を比較的粘度の低い CaO - SiO_2 - CaF_2 系製鋼スラグの値を参考に $0.01 \text{ g/cm}^2\text{s}$ と推定している。 B_2O_3 を SiO_2 で置換した場合¹⁰⁾ あるいは Fe_2O_3 や MgO が多く、融点の高いスラグでは、

粘度は高くなる傾向がある。このようなスラグを用いた場合、 $k_s \rho_s$ の値が低下し、律速過程に対するスラグ中の物質移動の寄与が大きくなることを暗示している。なお、計算に際してパラメータの値は一定と仮定したが、反応時にスラグ組成が大きく変化する場合には、パラメータの組成依存性についても今後検討が必要である。

Pb 酸化反応の見かけの平衡定数に相当する B_{Pb} について、ほぼ純 Cu_2O スラグが生成した前報⁴⁾ の空気吹きつけ実験での B_{Pb} 値は 10 程度であった結果と比べると、 B_2O_3 や Fe_2O_3 を含むスラグでは B_{Pb} 値は 2 桁位大きな値となっており、この点からも B_2O_3 添加の有効性が明白である。さらに、B 系スラグと D および E 系スラグとの比較より B_2O_3 の単独添加より Fe_2O_3 が共存する方がより有効であることが分かる。

5. 結 言

Cu_2O - Fe_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 系スラグによる溶銅からの Pb の除去挙動を調べ、各スラグ組成の Pb 除去能の評価並びに反応速度解析モデルの構築を行った。得られた結果は以下の通りである。

(1) Cu_2O - $MxOy$ ($M = Si, B, Fe$) 2 元系スラグでは B_2O_3 の添加が PbO の活量係数の低下に最も効果的であった。

(2) Fe_2O_3 - B_2O_3 2 元系スラグでは Fe_2O_3 濃度が低い方がスラグの酸性度が高く Pb は除去されやすかった。さらにスラグに Cu_2O を加え系の酸素ポテンシャルを増大させると、 $[O] = 0.2 \sim 0.3 \%$ で $[Pb] = 60 \sim 70 \text{ mass ppm}$ 程度まで除去できた。

(3) 強酸性酸化物である B_2O_3 と SiO_2 では、 B_2O_3 の方が活量係数の低下および反応速度の観点からも Pb の除去に有効であった。

(4) 2 重境膜説に基づき構築した速度解析モデルは実験結果を良好に再現できることから、本実験条件内では脱 Pb は物質移動律速と考えられる。

終わりに、(株) 神戸製鋼所および日鉱金属(株) より供試材の提供を受けたことを記し、謝意を表す。

引 用 文 献

- 大隅研治, 他: 伸銅技術研究誌, vol. 34, p. 201-205, (1995)
- Fujisawa, T., Alvear, G. R. F., Shunpo, Y. and Yamauchi, Ch.: Proceedings of the Tokyo Symposium on Recycling and Treatment of Metals, ed. by Nakamura, T. and Maeda, M., Tokyo, p. 15-21, (1997)
- 日野順三・板垣乙未生・矢澤 彬: 資源と素材, Vol. 105, p. 315-320, (1989)
- 柴田悦郎・山本恵介・中島邦彦・森 克巳: 資源と素材, Vol. 115, p. 455-459, (1999)
- Stolarczyk, J. E., Cibula, A., Gregory, P. and Ruddell, R. W.: J. Inst. Metals, Vol. 86, p. 49-58, (1957-1958)
- Takeda, Y., Ishiwata, S. and Yazawa, A.: Trans. Japan Inst. Metals, Vol. 24, p. 518-528, (1983)
- 大石敏雄・小野勝敏: 日本金属学会誌, Vol. 25, p. 291-299, (1986)
- Das, R. P. and Healy, G. W.: Metall. Trans. B, Vol. 7B, p. 529-536, (1976)
- Turkdogan, E. T.: Physical Chemistry of High Temperature Technology, ACADEMIC PRESS, INC., New York, p. 5-210, (1980)
- Nakashima, K., Kawagoe, T., Ookado, T. and Mori, K.: 5th Intern. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salt, p. 215-221, (1997)