銅製錬冶金反応の物理化学的研究 (第4報)*

——熔融銅—硫黄—水素系に及ぼすニッケル、銀及び錫の影響——

正 会 員 梅 津 良 之**

正 会 員 戸 沢 一 光***

Physico-chemical Researches of some Fundamental Reactions of
Copper Metallurgy (4th Report)——Effect of nickel, silver or tin on the equilibrium
of molten copper, sulphur and hydrogen.——

Yoshiyuki UMETSU and Kazuteru TOZAWA

An equilibrium study was made of the following reaction at temperatures 1,200° and 1,250°C :

or

where M=Ni, Ag or Sn. From the known equilibrium constant of the reaction and the experimental data, the activities of sulphur in the melt were determined.

The activity coefficient of sulphur was increased by nickel, silver and tin. Namely, at constant temperature and constant H_2S concentration in the gas phase, the sulphur content of the melt at equilibrium decreased as the nickel, silver or tin content was increased.

1. 緒 言

著者等は次の二つの還元平衡

或いは

及び

或いは

M: 添加元素

について実験を行い、硫化水素と水素の混合ガスの分圧比と熔融銅中に溶存する硫黄の量との関係から硫黄の活量係数を求め添加せる合金元素の影響としてさきに鉄の場合について報告したが、本報はニッケル、銀及び錫の影響について報告する。

2. 試料及び実験方法

試料の銅合金は次の様な方法で作った。

* 昭和30年8月25日受理

** 秋田大学教授 冶金学教室

*** 秋田大学講師 冶金学教室

ニッケル: 陰極銅及び電解ニッケルをタンマン炉で溶解し約4%Niの母合金を作り、これを実験の際は試料5~10gで約0.5, 1.0, 2.0%Niになるようにこの母合金を陰極銅に計算配合した。この試料は実験範囲内にあつてはCu-Ni, Cu-S及びCu-Ni-S系状態図から一相であると考えられる。

銀: 陰極銅及び硝酸銀より精製せる銀をタンマン炉で溶解して約4%Agなる母合金を作り、実験の際は試料5~10gで約0.5, 1.0, 2.0%Agなる如く母合金と陰極銅を計算配合した。この試料は実験範囲内ではCu-Ag, Cu-S, Cu-Ag-S系状態図から一相であると考えられる。

錫: 陰極銅及び市販の試薬用錫を上記の場合と同様にタンマン炉で溶解して約4%Snなる母合金を作り、実験の際は試料5~10gで約0.5, 1.0, 2.0%Snになるようにこの母合金と陰極銅を計算配合した。この試料は実験範囲内ではCu-Sn, Cu-S, Cu-Ag-S系状態図から一相であると考えられる。

実験装置は前報に述べたと全く同じ装置を使用し、実験方法も同じ様に行つたが、平衡に達した後、急冷せる試料中の硫黄及び添加元素は次の様にして分析した。

ニッケルを添加せる場合: 試料に塩素酸カリを加えて濃硝酸に徐々に溶解する。完全に溶解した後、メスフラ

スコにより 250cc とし、ビベットにて 50cc をとり、電解によって銅を分離除去し、その残液よりデメチルグリオキシムによりニッケルを定量した。また別にビベットにて 100cc をとり塩酸酸性となし、硫酸バリウムとして硫黄を定量した。

銀を添加せる場合：試料を濃硝酸に徐々に溶解した後塩素酸カリを加えて硫黄を酸化し、完全に硫酸根となす。その時銀は塩化銀として沈澱するが、それをそのまま蒸発乾涸した後、濃塩酸を加えて 2~3 回蒸発乾涸を繰り返し完全に硝酸を追い出す。それを 1:100 の塩酸酸性溶液約 400cc に溶解する。この時銀は塩化銀として沈澱するが、これを濾過分離し、この塩化銀に試金鉛約 20g を添加し灰吹法によつて銀を定量し、濾液から硫酸バリウム法により硫黄を定量した。

錫を添加せる場合：試料を濃硝酸に塩素カリを加えて徐々に溶解すると、錫はメタ錫酸となり沈澱する。これを煮沸し濾過分離し、メタ錫酸は磁性坩堝で灼熱し SnO_2 として定量した。また濾液は蒸発乾涸した後、濃塩酸を加えて蒸発乾涸を 2~3 回繰り返し、完全に塩酸酸性となし、硫酸バリウムとして硫黄を定量した。

3. 実験結果

実験は 1,200, 1,250°C で行つたが、その結果は第 1, 2, 3 表に示す。表中導入ガス及び排出ガスは実験終了直前の組成である。

前報に示したと同様にして (a) 及び (b) 式の平衡恒数 K は

$$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}[\text{S}]_{\text{Cu}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2} \cdot f_s \cdot f_s^M [\text{S}]_{\text{Cu-M}}} \cdots (1)$$

$[\text{S}]_{\text{Cu}}$: 純熔融銅中に溶存する硫黄の重量百分率

$[\text{S}]_{\text{Cu-M}}$: 熔融せる Cu-M 合金中に溶存する硫黄の重量百分率

f_s : 硫黄濃度による硫黄の活量係数

f_s^M : 添加元素による硫黄の活量係数

となる。(1) 式において $f_s=1$ で、 $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ 及び添加元素の含有量を一定とすれば

$$K'_M = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}[\text{S}]_{\text{Cu-M}}} \cdots (2)$$

なる K'_M は恒数となり、したがつて次式によつて f_s^M を求めることが出来る。

$$f_s^M = \frac{K'_M}{K} \cdots (3)$$

ここにおける K は純銅における (a) 或いは (a') の平衡反応の平衡恒数であつて、これについては前に報告したが、1,200°C の値はその際の実験結果の値 $K_{1,200^\circ\text{C}} = 3.60 \times 10^{-3}$ を、1,250°C の値は 1,100, 1,150, 1,200°C の実験結果より外挿して求めた値 $K_{1,250^\circ\text{C}} = 4.30 \times 10^{-3}$ を用いた。

第 1 表

Temp. (°C)	Inlet gas $\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \times 10^3$	Outlet gas $\frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \times 10^3$	Ni (%)	S (%)	$K'\text{Ni}$	f^{Ni}
1200	1.080	1.080	0.94	0.215	5.02	1.39
1200	1.204	1.080	0.87	0.212	5.09	1.41
1200	1.649	1.480	1.16	0.274	5.40	1.50
1200	2.306	2.138	1.16	0.407	5.25	1.46
1200	1.849	1.689	1.12	0.296	5.70	1.58
1200	2.306	1.979	1.15	0.368	5.38	1.49
1200	1.112	0.984	1.13	0.189	5.21	1.45
1200	1.941	1.941	0.95	0.348	5.58	1.55
1200	1.294	1.294	1.18	0.254	5.09	1.42
1200	0.895	0.936	2.66	0.132	7.09	1.97
1200	1.456	1.256	2.24	0.203	6.19	1.72
1200	0.968	0.968	2.13	0.155	6.25	1.74
1200	1.857	1.614	2.20	0.225	7.17	1.99
1200	1.456	1.336	2.04	0.189	7.07	1.96
1250	1.496	1.330	0.23	0.296	4.49	1.05
1250	1.416	1.536	0.28	0.322	4.77	1.11
1250	0.744	1.072	0.30	0.232	4.66	1.08
1250	1.624	1.665	0.65	0.318	5.23	1.21
1250	2.025	2.025	0.92	0.363	5.58	1.30
1250	3.214	3.045	0.99	0.579	5.26	1.22
1250	1.729	1.809	1.00	0.318	5.69	1.33
1250	2.387	2.387	1.06	0.507	4.71	1.10
1250	1.456	1.456	1.82	0.253	5.75	1.34
1250	1.857	2.025	1.84	0.369	5.49	1.28
1250	1.737	1.857	1.88	0.288	6.45	1.50
1250	1.941	1.698	1.99	0.294	5.78	1.34
1250	1.416	1.496	2.06	0.251	5.96	1.39
1250	0.956	0.956	2.14	0.158	6.06	1.41
1250	1.956	1.997	2.29	0.302	6.62	1.54
1250	1.849	1.873	2.43	0.292	6.41	1.49
1250	2.515	2.114	2.47	0.333	6.35	1.48

ニッケル：実験結果は第 1 表に示す。排出ガスの $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ と $[\text{S}]_{\text{Cu-Ni}}$ との関係を 1,200°C では 1.1%Ni について、1,250°C では 2.0%Ni について図示すると第 1, 2 図の如く

なり、実験範囲内では直線関係にあると見てよい。すなわち温度及びニッケルの含有量を一定にすれば、

$P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ と $[\text{S}]_{\text{Cu-Ni}}$ の関係は直線と

第 1 図

第 2 図

なり、硫黄の活量は実験範囲内では $[S]_{Cu-Ni}$ で表わすことが出来る。したがって(1)式より

$$K = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot f_s \cdot f_s^{Ni} [S]_{Cu-Ni}}$$

なる式において $f_s=1$ となり、実験結果より

$$K'_{Ni} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} [S]_{Cu-Ni}}$$

$$f_s^{Ni} = \frac{K'_{Ni}}{K}$$

によつてニッケルの添加による硫黄の活量係数 f_s^{Ni} を求めることが出来る。ニッケル含有量と f_s^{Ni} との関係は第3図に示す。

銀：実験結果は第2表に示す。排出ガスの P_{H_2S}/P_{H_2} と $[S]_{Cu-Ag}$ との関係は同一銀含有量における実測値が少なくて、実験的に明らかに出来ない。しかし前報及びニッケルを添加せる場合の結果から考えてこの場合も実験範囲内では $f_s=1$ とする。したがって(1)、(2)及び(3)式はそれぞれ

第2表

Temp. (°C)	Inlet gas $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \times 10^3$	Outlet gas $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \times 10^3$	Ag (%)	S (%)	K'_{Ag} $\times 10^3$	f_s^{Ag}
1200	1.136	1.616	0.54	0.283	5.61	1.56
1200	1.718	1.929	0.77	0.327	5.89	1.63
1200	2.676	2.917	0.86	0.508	5.74	1.59
1200	2.996	2.996	0.94	0.487	6.15	1.71
1200	1.216	1.576	1.26	0.247	6.38	1.77
1200	1.528	1.528	1.52	0.200	7.64	2.12
1200	2.186	2.186	1.62	0.270	8.10	2.25
1200	3.906	2.867	2.43	0.296	9.68	2.68
1250	2.306	2.587	0.76	0.432	5.99	1.39
1250	2.186	1.985	0.95	0.302	6.57	1.53
1250	1.504	1.624	1.11	0.245	6.62	1.54
1250	2.081	2.394	1.15	0.333	7.18	1.66
1250	2.354	2.122	1.88	0.241	8.80	2.04

第3図

第4図

$$K = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2} \cdot f_s \cdot f_s^{Ag} [S]_{Cu-Ag}}$$

$$K'_{Ag} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} [S]_{Cu-Ag}}$$

$$f_s^{Ag} = \frac{K'_{Ag}}{K}$$

となり、実験結果より銀の添加による硫黄の活量係数 f_s^{Ag} を求めることが出来る。この f_s^{Ag} と銀含有量との関係は第4図の如くなる。

錫：実験結果は第3表に示す。排出ガスの P_{H_2S}/P_{H_2} と $[S]_{Cu-Sn}$ との関係は1,200°Cでは1.5% Sn, 1,250°Cでは0.7% Snについて図示すると第5, 6図の如くなり直線関係にある。すなわち温度及び錫の含有量を一定にすれば、実験範囲内では P_{H_2S}/P_{H_2} と $[S]_{Cu-Sn}$ の関係は直線となり、硫黄の活量は実験範囲内では $[S]_{Cu-Sn}$ と表わすことが出来、 $f_s=1$ となる。したがって(1)、(2)及び(3)或いは

$$K = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} \cdot f_s \cdot f_s^{Sn} [S]_{Cu-Sn}}$$

$$K'_{Sn} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2} [S]_{Cu-Sn}}$$

$$f_s^{Sn} = \frac{K'_{Sn}}{K}$$

となり、実験結果より錫の添加による硫黄の活量係数 f_s^{Sn} が求められる。この f_s^{Sn} と錫含有量との関係は第7図に示す。

以上のことからニッケル、銀、或いは錫が熔融銅中に溶存することによつて、温度及び P_{H_2S}/P_{H_2} を一定にすれば、ニッケル、銀或いは錫の含有量が増すにつれて熔融銅中に溶存する硫黄の量は少なくなるということが知られる。

第3表

Temp. (°C)	Inlet gas $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \times 10^3$	Outlet gas $\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \times 10^3$	Sn (%)	S (%)	K'_{Sn} $\times 10^3$	f_s
1200	1.608	1.168	0.53	0.235	4.97	1.38
1200	2.322	2.322	0.98	0.370	6.28	1.74
1200	3.978	4.619	1.04	0.609	6.60	1.83
1200	1.456	1.697	1.30	0.248	6.84	1.90
1200	1.809	1.809	1.44	0.257	7.04	1.95
1200	1.326	1.608	1.49	0.215	7.48	2.08
1200	1.985	2.346	1.60	0.309	7.59	2.11
1200	1.873	1.873	1.98	0.228	8.21	2.28
1200	3.077	2.475	2.80	0.239	10.36	2.88
1200	1.136	1.016	2.82	0.092	11.04	3.07
1250	0.937	0.937	0.66	0.173	5.42	1.26
1250	1.889	2.041	0.76	0.352	5.80	1.35
1250	2.282	2.282	0.76	0.366	6.24	1.45
1250	1.023	1.336	0.77	0.217	6.16	1.43
1250	1.096	1.336	1.13	0.188	7.11	1.65
1250	1.296	1.296	1.20	0.200	6.48	1.51
1250	2.595	2.595	1.29	0.366	7.09	1.65
1250	1.405	1.491	2.25	0.173	8.62	2.00
1250	1.022	0.978	2.09	0.108	9.06	2.11
1250	1.705	1.705	2.04	0.186	9.17	2.13
1250	2.122	2.122	2.20	0.271	7.83	1.82

第 5 図

第 6 図

第 7 図

4. 結 言

銅製錬の基礎反応として熔融銅と硫黄との親和力に対する不純物としてニッケル，銀或いは錫が入った場合の影響について次の平衡反応を 1,200, 1,250°C において測定を行った。

或いは

M は添加元素を示し，本実験ではニッケル，銀或いは錫を示す。

すなわち添加元素が約 0.5, 1.0, 2.0% のものについて上式の平衡を測定し，先に報告した純熔融銅の場合を標準状態として，添加元素による硫黄の活量係数 f_s^{Ni} ，

f_s^{Ag} ， f_s^{Sn} を求めて次の結果を得た。

ニッケル，銀或いは錫の含有量が増すにつれて温度及び $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ を一定にすれば，これらの添加元素による硫黄の活量係数 f_s^{Ni} ， f_s^{Ag} ， f_s^{Sn} は増加し，したがってこれらの添加元素が入ることによって温度及び $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ が一定ならば，熔融銅に溶存する硫黄の量は少なくなることが知られる。

参 考 文 献

- 1) 梅津・戸沢：日本鉱業会誌，70巻，793号，303頁（昭和29年）
- 2) Metals Handbook (1948) p. 1198.
- 3) Metals Handbook (1948) p. 1202.
- 4) Guertler: Metall und Erz, Bd. 22 (1925) S. 199.
- 5) Metals Handbook (1948) p. 1148
- 6) Metals Handbook (1948) p. 1204
- 7) 梅津：日本鉱業会誌，66巻，745号，335頁（昭和25年）

銅 製 錬 の 物 理 化 学

R. W. Ruddle 著 吾妻 潔 訳

銅は長年にわたり製錬されて来たが，操業に関する基礎的物理化学の検討が充分なされていなかった。その結果，技術的な進歩は別として，製錬の改良法新方法の発展は遅々として進捗しなかった。現在全世界の製錬所で採用されている方法は根本的には今世紀当初とすこしも変わっておらず，50年前に書かれた銅製錬の参考書がそのまま役立つという状態である。

本書は1953年イギリスにおいて発行されたもので，とくに日本鉱業会に対してその全訳が許され，本会より編集委員，東大教授，工博，吾妻潔君にその翻訳の労を願ったものである。

内容は下記目次に示す通りであり，今世紀の当初以来出版された銅製錬の物理化学に関する報告を包括的に見たもので，この書によって今後の銅製錬に対する考え方の一方向が示されるのではないと思われる。

目 次

序 言

- I. 製錬法の概説
- II. 錠の組成
- III. 銅製錬錠の組成
- IV. マグネタイトの生成
- V. 熔錬および製銅における銅損失
- VI. 製錬所排ガスから硫黄の回収
- VII. 銅熔錬中の不純物の除去

附 録

A5判 158頁 挿図70 頒価380円 千20円