NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5}系スラグの活量と 本系スラグ-溶銅間のAsの分配比の推算*

福山 博之¹ 頓所 政次²
藤澤 敏治³ 山内 睦文⁴

Activities in NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} Slag and Estimation of Distribution Ratio of As between the Slag and Molten Copper

by Hiroyuki FUKUYAMA¹, Masatsugu TONSHO¹, Toshiharu FUJISAWA¹ and Chikabumi YAMAUCHI¹

1. School of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-01

A principle was established to estimate the equilibrium distribution ratio of the impurity element X between NaO_{0.5}-CO₂-XO_{v/2} slag (v : the valence of X) and molten copper defined by { (mass% of X in slag)/[mass% of X in metal] }, over a wide range of the slag composition as a function of partial pressures of CO₂ and oxygen. Based on the principle, the following measurements on NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} slag were conducted to estimate the distribution ratio of arsenic.

- (1) Activity measurement of NaO_{0.5}; Activities of NaO_{0.5} in the slag were determined by the EMF method using β'' -alumina as a solid electrolyte over the composition range of $1 > N \geq 0.8$ { $N = n_{\text{NaO}_{0.5}} / (n_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{AsO}_{2.5}})$, n : the number of moles } under the partial pressures of CO₂ of 0.001 ~ 0.08MPa at 1,423 ~ 1,523K.
- (2) Activity measurement of AsO_{2.5}; Activities of AsO_{2.5} could be calculated from the activities of NaO_{0.5} by integrating the Gibbs-Duhem relation. Activities of AsO_{2.5} as the initial values of the integration were determined by the distribution equilibrium measurements of arsenic between the slag and molten copper.

From the obtained results, together with the solubility data of CO₂ in the slag reported in the previous study, the equilibrium distribution ratio of arsenic was successfully calculated over the composition range of $1 > N \geq 0.8$ as a function of partial pressures of CO₂ and oxygen at the temperatures of 1,423 and 1,523K.

The calculated distribution ratio of arsenic has a considerably large value and increases with increasing the value of N . The higher oxygen partial pressure and the lower CO₂ partial pressure and the lower temperature are more preferable for the removal of arsenic from molten copper.

KEY WORDS: Thermodynamic Activity, Electromotive Force Method, Sodium Carbonate Slag, Distribution Ratio, Arsenic, Copper

1. 緒 言

著者らは、粗銅の精錬および高純度銅の製造の観点から、Na₂CO₃スラグによる粗銅の乾式精錬に関する基礎研究を進めている。溶銅からのSbの除去については、スラグ-溶銅間のSbの平衡分配比 {=(スラグ中のSbの質量%)/[溶銅中のSbの質量%]} を推定し、その結果Na₂CO₃スラグ処理が非常に有効であることを明らかにした^{1)~6)}。本研究では不純物としてAsをとりあげる。

Asは純粋な状態では非常に高い蒸気圧を示すにもかかわらず、いったん溶銅中に混入すると、その活量係数がきわめて小さいた

め、安定に溶銅中に存在する。そのため、現行のFeOx-SiO₂系の自溶炉スラグや転炉スラグによる乾式法では除去することが困難であり、アノード銅中まで銅と挙動を共にする。近年、銅鉱石の品位の低下に伴い、アノード銅中のAs濃度が上昇傾向にある⁷⁾。Asは微量でもCuの導電性に悪影響を及ぼすため⁸⁾、できるだけ電解工程に入る前に除去しておかなければならない元素の一つである。また、6N(99.9999質量%)レベル以上の高純度銅への関心が高まっているが、その製造プロセスも現行では電解精製が中心となっており⁹⁾、長時間と多大のエネルギーを要する電解工程の負担を軽減することが望まれる。

ところで、NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5}系スラグに関する熱力学的な性質は、As₂O₅-(Na₂O)₃·As₂O₅系状態図¹⁰⁾が報告されているのみで、著者らの知る限りではほとんど知られていないのが現状である。また、Na₂CO₃スラグ-溶銅間のAsの分配比 L_{As} {=(スラグ中のAsの質量%)/[溶銅中のAsの質量%]} に関する最近の研究としては、Riveros等¹¹⁾と酒井等¹²⁾がArガス雰囲気中で、Kojo¹³⁾

* 1992年11月26日受付 1993年3月16日受理 資源・素材学会平成2年度春季大会にて一部発表

1. 学生会員 名古屋大学大学院学生 工学研究科博士課程

2. 名古屋大学大学院学生 (現 日立金属(株))

3. 正会員 工博 名古屋大学助教授 工学部材料機能工学科

4. 正会員 工博 名古屋大学教授 工学部材料機能工学科

キーワード: 活量, 起電力法, 炭酸ソーダスラグ, 分配比, ヒ素, 銅

Table 1 Compilation of data on removal of arsenic from copper by using Na₂CO₃ slag.

Temp. /K	Gas atmosphere	P _{O₂} /Pa	log L _{As}	(%As) in slag	Ref.
1,523	argon	1	5	<2.4	(11)
1,473	argon	1	4		(12)
1,473	CO ₂	1	5	<0.9	(13)
1,523	CO ₂	1	4	<0.9	(13)
1,573	CO ₂	1	3.3	<0.9	(13)

がCO₂ガス雰囲気中で測定を行っているのみで、Asの分配反応や分配比のCO₂分圧依存性およびスラグ組成依存性等は明らかにされていない。Table 1に彼らによって報告されている分配比の測定結果の一部を示す。

本研究では、まず、著者らがSbの除去について確立した、ソーダ系スラグ-溶銅間の不純物元素の分配比をCO₂分圧、酸素分圧およびスラグ組成の関数として計算で求める原理について説明する。この原理をAsの分配比の推定にも適用し、この原理に従ってAs酸化物を含有したソーダ系スラグ中の活量を測定する実験を行い、その結果と先に報告した本系スラグのCO₂溶解量の測定結果⁴⁾⁵⁾とを組み合わせることにより、スラグ組成1>N≥0.8 (=n_{NaO_{0.5}}/(n_{NaO_{0.5}}+n_{AsO_{2.5}}), n:モル数)にわたって推算したAsの分配比について報告する。

2. 分配比推算の原理

NaO_{0.5}-CO₂-XO_{ν/2}系スラグ(ν:不純物元素Xの価数)と溶銅間のXの分配比を計算で求める原理を説明する。スラグ-溶銅間のXの分配反応は、Xが溶銅からスラグへν価の酸化物として移行する場合には一般に次式で表される。

$$\underline{X}(\text{in Cu}) + (\nu/4)\text{O}_2(\text{g}) = \text{XO}_{\nu/2}(\text{in slag}) \quad (1)$$
式(1)の平衡関係から、スラグ中のXの質量%(%X)と溶銅中のXの質量%[%X]の比として定義されるXの分配比L_Xは、

$$L_X = \frac{(\%X)}{[\%X]} = \frac{K \cdot (n_T) \cdot \gamma_X}{[n_T] \cdot \gamma_{\text{XO}_{\nu/2}}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\nu/4} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、Kは式(1)の反応の平衡定数、(n_T)と[n_T]はそれぞれスラグおよび溶銅100g中の構成成分のモル数の総和、γ_iはiのRaoult基準の活量係数を表す。p_{O₂}はスラグ-溶銅界面の酸素分圧であるP_{O₂}/PaをP°/Pa=101325で割った値を表す。以降本論文では、p_iを、p_i=(P_i/Pa)/(P°/Pa)、ここでP_i/Paはiの分圧を表す、と定義する。式(2)は、L_Xを計算で求めるためには、スラグ側と溶銅側の熱力学的性質を知る必要があることを示している。ただし、溶銅中のXと酸素に関する熱力学的性質はすでに報告されている場合が多いので、スラグ側の熱力学的性質、すなわち、(n_T)とγ_{XO_{ν/2}}を、温度、CO₂分圧ならびに

$$N = \frac{n_{\text{NaO}_{0.5}}}{n_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{XO}_{\nu/2}}} \quad (3)$$

で定義されるスラグ組成Nの関数として実験で決定すればよい。そのためNaO_{0.5}-CO₂-XO_{ν/2}系スラグについて次の実験を必要とする。

- NaO_{0.5}の活量測定(EMF法)
- XO_{ν/2}の活量測定(スラグ/メタル平衡法)
- CO₂溶解量の測定
- XO_{ν/2}のRedox平衡の測定

測定(a)~(c)の結果から分配比L_Xを計算するときの流れをFig. 1に示す。種々のCO₂分圧の下で、広いスラグ組成Nにわたって(a)の測定を行う。XO_{ν/2}の活量はNaO_{0.5}の活量からGibbs-Duhem式の積分により計算することができるが、積分開始点N

Fig. 1 Flow chart for calculating the distribution ratio.

=N₁におけるXO_{ν/2}の活量を求めておかねばならない。そのため(b)の測定を行う。

(c)のスラグ中へのCO₂溶解量の測定結果からスラグの平衡組成がわかるので、(n_T)を決定でき、またXO_{ν/2}の活量と組み合わせγ_{XO_{ν/2}}を決定することができる。測定(d)は、XO_{ν/2}が実験条件によってスラグ中で価数νを変化させる可能性があるため、反応式(1)の適用範囲を確認するために行う。

XがAsの場合についてはすでに(c)および(d)の測定を終了しており、その結果については別報にて報告した⁴⁾⁵⁾。得られた結果は次のように要約される。すなわち、NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5}系スラグ中のほとんどのAsは5価で、AsO₄³⁻の錯イオンで存在している。したがって、スラグ-溶銅間のAsの分配反応は

あるいはNa₂CO₃を含んだ形で書き表すと、

となる。これらの式より、Asの分配反応を支配する因子は温度、酸素分圧、CO₂分圧、溶銅中のAsの活量およびスラグ中のAsO_{2.5}の活量であることがわかる。溶銅中のAsと酸素に関する熱力学的性質はすでに報告されているため^{14)~18)}、本報告ではNaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5}系スラグについて(a)と(b)の測定を行い、(c)および(d)の結果と組み合わせ推定した分配比について報告する。

3. NaO_{0.5}(l)の活量測定

3.1 測定原理

本実験で用いた方法は、NaO_{0.5}-CO₂-SbO_{2.5}系スラグ中のNaO_{0.5}の活量を測定した²⁾のとまったく同様であるので、ここでは測定原理や方法についてはごく簡単に説明するにとどめる。β"-アルミナ(日本特殊陶業社製)を隔膜として用い、次に示すような電池を構成し、起電力法によってスラグ中のNaO_{0.5}の活量を測定した。

Reference Pt, O₂(p_{O₂}*) | Na⁺ | O₂(p_{O₂}), CO₂(p_{CO₂}), Pt
NaO_{0.5}-SiO₂-FeO_{1.5} | β"-Al₂O₃ | NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5}
この電池の起電力をE, 絶対温度をTで表すと試料融体中のNaO_{0.5}の活量a_{NaO_{0.5}}は次式で表される。

$$\ln a_{\text{NaO}_{0.5}} = -FE/(RT) + \ln a_{\text{NaO}_{0.5}}^* + (1/4) \ln (p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^*) \quad (6)$$

ここでFはファラデー定数、Rは気体定数を表し、*印を付した記号は参照極側での、ついていないものは試料極側での値を表す。試料極側では次の平衡も成立しているため、

$$\Delta G^\circ(T)/J = 155685 - 63.85T^{19} \quad (8)$$

この関係を式(6)式に代入すると、次式が得られ、

$$\ln a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = (\Delta G^\circ(T) - FE)/(RT) + \ln a_{\text{NaO}_{0.5}}^*$$

$$+(1/4)\ln(p_{O_2}/p_{O_2}^*)+(1/2)\ln(p_{CO_2}) \quad \cdots \cdots (9)$$

これよりNa(CO₃)_{0.5}の活量を求めることができる。

参照融体中の $a_{NaO_{0.5}}^*$ は、試料極側に純粋なNa₂CO₃を用い、 $a_{Na(CO_3)_{0.5}}=1$ とすることにより式(9)から求めた。1,223~1,473 Kの温度範囲で測定された $a_{NaO_{0.5}}^*$ を温度の逆数に対してプロットした結果、すべての点は同一の直線上に乗っており、最小自乗法により直線回帰したところ、式(10)が得られた。

$$\log a_{NaO_{0.5}}^* = -4770.9/T + 0.0715 \quad (1,223 \sim 1,473 K) \quad \cdots \cdots (10)$$

温度を1,473 K以上にするとNa₂CO₃によりPt 坩堝が侵されるため、式(10)を1,523 Kまで外挿した値を用いた。

3・2 試料の調製

参照融体は前報²⁾で用いたのと同じであるので、その調製法については省略する。

NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5}系試料融体の調製には、特級試薬のNa₂CO₃とNa₂HAsO₄・7H₂Oを用いた⁴⁾⁵⁾。両者を所定の組成に混合してPt 坩堝に入れ、電気炉内にセットし、Ar ガス雰囲気中で完全に脱水するために473 Kで10.8 ks (3 h)、急激なCO₂の放出による試料のふきこぼれを防ぐため973 Kで7.2 ks (2 h)、さらに1,523 Kで攪拌後7.2 ks (2 h)以上保持して予備溶製した試料を用いた。

3・3 実験手順

試料融体側には $P_{O_2}=0.02$ MPa一定で種々のCO₂分圧を有するO₂+CO₂+Ar混合ガスを総量で 5×10^{-6} Nm³/s (300 Ncm³/min)の流速で、参照極側にはAr-20.6% O₂混合ガスを 5×10^{-7} Nm³/s (30 Ncm³/min)の流速で供給した。測定は $T=1,423 \sim 1,523$ K、 $P_{O_2}=0.02$ MPa、 $P_{CO_2}=0.08 \sim 0.001$ MPaの範囲で行った。

3・4 実験結果

(1) β"-アルミナの安定性と蒸発によるスラグ組成の変化

β"-アルミナは使用した試料融体に対して N が大きい($N \geq 0.80$)組成では極めて安定であり、1.21 Ms (14 d)以上にわたり測定が可能であった。このような長時間にわたる測定では、時間の経過とともに、スラグ成分の蒸発による組成変化が起こるおそれがある。そこで、CO₂分圧や温度を順次変えて行い一連の測定の終了後、再び最初の温度およびCO₂分圧の条件に戻し起電力を再測定したところ、最初に得られた起電力の値とほとんど同じ起電力が測定された。また、実験終了後の試料融体を採取し、化学分析により組成を決定したところ、起電力測定前後の組成は、 N で比較して高々0.5%の違いしかなかった。以上の結果から、測定中のスラグ組成の変化はきわめて小さく、少なくとも起電力測定にはほとんど影響を及ぼさない程度であったと考えられる。

$N=0.70$ および 0.73 の測定では、試料融体によりβ"-アルミナが浸食を受け穴があいてしまい、試料融体と参照融体が混合して

Fig. 2 Composition dependence of the activity of NaO_{0.5} (l) in NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} melts at 1,523K.

Fig. 3 Effect of partial pressure of CO₂ on the activity of NaO_{0.5} (l) in NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} melts at 1,423K.

Fig. 4 Composition dependence of the activity of Na(CO₃)_{0.5} (l) in NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} melts at 1,523K.

しまったため測定を断念した。

(2) NaO_{0.5}の活量 1,523 Kにおける $a_{NaO_{0.5}}$ とスラグ組成 N との関係をFig. 2に示す。図中 $N=1$ における各点だけは実測値ではなく、式(7)の平衡関係から $a_{Na(CO_3)_{0.5}}=1$ として求めた計算値である。同図より $a_{NaO_{0.5}}$ はCO₂分圧に依存して大きく変化することがわかる。また、CO₂分圧が一定の場合、 N の減少にともない、 $a_{NaO_{0.5}}$ はなだらかに減少する。

As₂O₅-(Na₂O)₃-As₂O₅系状態図¹⁰⁾によると、 $N=0.75$ の組成は固体の化合物であるNa₃AsO₄(融点1,533 K)に相当する。したがって、 $N > 0.75$ のある組成範囲には固液共存の領域が存在し、この範囲ではCO₂分圧が一定ならば $a_{NaO_{0.5}}$ は組成 N に対して一定の値をもつはずである。しかし、 $N \geq 0.8$ の組成範囲では $a_{NaO_{0.5}}$ は組成 N に対して依存性があり、固液共存域は1,523 Kにおいて $0.75 < N < 0.8$ の組成範囲にあると推定されるので、この組成においても起電力測定を試みた。その結果、β"-アルミナの浸食および蒸発による組成変化が認められなかったにもかかわらず、測定時間の経過とともに起電力が低下し、平衡値を得るには至らなかったため、本実験では固液共存の範囲を決定することはできなかった。

1,423 KにおいてもFig. 2と同様のスラグ組成 N 依存性が得られた。その結果を $a_{NaO_{0.5}}$ のCO₂分圧依存性として N をパラメータにして示すとFig. 3のようになる。図中の破線は式(7)の平衡関係より、 $a_{Na(CO_3)_{0.5}}=1$ として計算した $a_{NaO_{0.5}}$ の値である。 $N=0.836 \sim 0.95$ では、ほぼその破線に等しい勾配をもっている。

(3) Na(CO₃)_{0.5}の活量 $a_{Na(CO_3)_{0.5}}$ に関するFig. 2と同様の関係をFig. 4に示す。 N が1から0.836までの組成範囲では $a_{Na(CO_3)_{0.5}}$ は緩やかな傾きをもって直線的に減少する。また N が0.836以上の組成ではCO₂分圧依存性はほとんど認められない。

4. AsO_{2.5}(s) の活量

NaO_{0.5} の活量から Gibbs-Duhem 式の積分により, AsO_{2.5} の活量を算出した。NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} 系の Gibbs-Duhem 式は式(11)で与えられる。

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{CO}_2} d \ln a_{\text{CO}_2} + n_{\text{AsO}_{2.5}} d \ln a_{\text{AsO}_{2.5}} = 0 \quad (11)$$

CO₂ 分圧一定の条件下においては, $d \ln a_{\text{CO}_2} = 0$ であり, 式(11)は

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{AsO}_{2.5}} d \ln a_{\text{AsO}_{2.5}} = 0 \quad (12)$$

となる。これに $N = n_{\text{NaO}_{0.5}} / (n_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{AsO}_{2.5}})$ を代入し, 積分形に直すと次式が得られる。

$$(\ln a_{\text{AsO}_{2.5}})_{N=0} = (\ln a_{\text{AsO}_{2.5}})_{N=1} - \int_{N=0}^N \{N/(1-N)\} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} \quad (13)$$

この式を用いて, 任意のスラグ組成 N における $a_{\text{AsO}_{2.5}}$ を計算するためには, 積分開始点 N_I における $a_{\text{AsO}_{2.5}}$ の値が必要である。積分開始点には, スラグ-溶銅間の分配平衡実験より決定した $a_{\text{AsO}_{2.5}}$ を用いた。積分開始点のスラグ組成 N_I は下記の考察に基づいて選定した。

As のようにスラグ中でその価数を変化させる可能性がある場合はあらかじめスラグ中での賦存状態 (Redox 比, $n_{\text{As}^{3+}}/n_{\text{As}^{5+}}$) を明らかにしておく必要がある。著者らは前報にて, As は本来スラグ中では 5 価が安定であるが, 1,523 K において $P_{\text{O}_2} = 0.08 \text{ MPa}$ で P_{O_2} が 0.005 Pa と小さく, $N = 0.8$ のスラグ組成の時に限り, 次式の反応,

によって 5 価の As は 3 価に還元され, 蒸気圧の高い As_4O_6 として蒸発していくものと推察される結果を報告した⁴⁾⁵⁾。したがって, この実験条件は積分開始点としては不適切である。

また, スラグと溶銅との平衡実験により $a_{\text{AsO}_{2.5}}$ を決定する場合, スラグへの酸化銅の溶解は避けられない問題となる。溶銅と平衡する場合のスラグへの酸化銅の溶解度および $a_{\text{AsO}_{2.5}}$ へ及ぼすその影響等は現在詳細に検討中である。ここでは酸化銅の溶解量となるべく小さくなるような実験条件を選択した。

以上のことをふまえ, さらに, Fig. 2 から NaO_{0.5} の活量のスラグ組成依存性が小さく, スラグの組成変動に起因する実験誤差が少ないと考えられる $N = 0.85$ を積分開始点 N_I に選んだ。

4.1 実験方法

$N = 0.85$ のスラグは, アルミナ坩堝に特級試薬の Na₂CO₃ と NaHASO₄ · 7H₂O を N が 0.85 になるように混合して入れ, 前章と同様の昇温手順で脱水, CO₂ を放出させた後, 1,523 K あるいは 1,423 K まで昇温して 7.2 ks (2 h) 保持した後, 水冷した銅モールドに入れ急冷凝固させて作成した。

装置の概略は前報¹⁾に示したのと同様であるので, 実験手順についてのみ概説する。酸素分圧と CO₂ 分圧を同時に制御するため, CO, CO₂ と Ar ガスを適宜混合したガスを用いて雰囲気調整を行った。CO₂ 分圧は 0.08, 0.03 と 0.01 MPa, 酸素分圧は 0.008 ~ 5 Pa, 温度は 1,523 K および 1,423 K で測定を行った。金属銅 (99.99 質量%)

上) 20 g を入れたアルミナ坩堝 (内径 18 mm) を電気抵抗炉内の所定の位置にセットし, 所定の雰囲気下で, 1,523 K あるいは 1,423 K まで昇温して溶解した。次にスラグ 5 g を投入し, アルミナ製のガス導入管を融体中に浸漬させ所定の混合ガスを一定時間吹き込んで平衡させた。平衡到達は溶銅中の酸素濃度と As および Cu の分配比の経時変化を調べることで確認した。平衡後, スラグと溶銅の分離をはかるため, ガス導入管を引き上げて静置し, その後, 坩堝ごと炉外へ取り出し, He ガスを吹き付けて急冷凝固させた。

採取した銅試料については, アルゴン融解自動電量滴定法 (クーロマチック "0") により酸素分析を行うと共に, ppb オーダの分析が可能な水素化物発生・原子吸光法により As を分析した。スラグ中の As, Na および Cu は原子吸光法により, また CO₂ 溶解量は B₂O₃ 融解電量滴定法⁴⁾⁵⁾ により定量した。

4.2 実験結果

スラグ-溶銅間の As の分配反応は式(15)により表され,

$$\Delta G^\circ_{(15)} / \text{J} = -461287.5 + 241.2125 T^{19} \quad (16)$$

その平衡関係から $a_{\text{AsO}_{2.5}}$ は式(17)により求められる。

$$a_{\text{AsO}_{2.5}(\text{s})} = K_{15} \cdot r_{\text{As}} \cdot X_{\text{As}} \cdot P_{\text{O}_2}^{5/4} \quad (17)$$

ここで, K_{15} は式(15)の平衡定数を表し, 式(15)の反応の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ_{(15)}$ から計算で求められる。 X_{As} と r_{As} はそれ

Table 2 Thermodynamic data used in the calculations.

Standard free energy change of fusion of As	Ref.
As(s) = As(l)	
$\Delta G^\circ(\text{As, s} \rightarrow \text{l}) / \text{J} = 23,645 - 21.7T$ (1,089K)	(20)
Activity coefficients and interaction parameters	
$\ln \gamma_{\text{O}}^\circ = -9,210/T + 4.670$ (1,373–1,673K)	(14)(15)
$\ln \gamma_{\text{As}}^\circ = -7,000/T - 0.3$ (1,273–1,423K)	(16)
$\epsilon_{\text{O}}^{\text{O}} = -31,929/T + 14.157$ (1,373–1,673K)	(14)(15)
$\epsilon_{\text{As}}^{\text{As}} = 10.5$ (1,423K)	(17)
$\epsilon_{\text{O}}^{\text{As}} = 0$ (1,373–1,473K)	(18)
$\gamma_i^\circ = \lim_{X_i \rightarrow 0} \gamma_i$	

Table 3 Activity of AsO_{2.5}(s) in NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} melts.

1,523K								
$P_{\text{CO}_2} / \text{MPa}$	Molar fraction				N	$X_{\text{As}}^{\text{As}}$ (in Cu)	$P_{\text{O}_2} / \text{Pa}$	$\log a_{\text{AsO}_{2.5}}$
	NaO _{0.5}	AsO _{2.5}	CO ₂	CuO _{0.5}				
0.08	0.738	0.116	0.143	0.003	0.864	1.35×10^{-5}	0.229	-11.14
0.08	0.724	0.118	0.154	0.004	0.860	4.97×10^{-6}	0.347	-11.35
0.08	0.733	0.120	0.143	0.004	0.859	1.15×10^{-5}	0.269	-11.12
0.08	0.740	0.123	0.133	0.005	0.857	7.80×10^{-6}	0.468	-10.99
0.08	0.754	0.130	0.112	0.004	0.853	4.33×10^{-6}	0.363	-11.38
0.08	0.708	0.106	0.170	0.015	0.870	1.36×10^{-7}	5.010	-11.47
0.03	0.739	0.125	0.133	0.003	0.855	1.61×10^{-6}	0.182	-12.20
0.03	0.775	0.132	0.090	0.003	0.854	2.88×10^{-6}	0.191	-11.91
0.03	0.691	0.107	0.202	0.001	0.866	8.28×10^{-5}	0.010	-12.07
0.03	0.714	0.107	0.178	0.001	0.870	1.03×10^{-4}	0.010	-11.94
0.01	0.766	0.123	0.102	0.010	0.862	1.02×10^{-7}	0.759	-12.62
0.01	0.745	0.124	0.095	0.036	0.857	1.57×10^{-7}	0.871	-12.36
0.01	0.720	0.111	0.167	0.002	0.866	1.96×10^{-5}	0.020	-12.30
1,423K								
$P_{\text{CO}_2} / \text{MPa}$	Molar fraction				N	$X_{\text{As}}^{\text{As}}$ (in Cu)	$P_{\text{O}_2} / \text{Pa}$	$\log a_{\text{AsO}_{2.5}}$
	NaO _{0.5}	AsO _{2.5}	CO ₂	CuO _{0.5}				
0.01	0.697	0.111	0.189	0.003	0.863	3.59×10^{-6}	0.008	-12.50
0.01	0.712	0.106	0.180	0.002	0.870	3.67×10^{-6}	0.010	-12.37

Fig. 5 Activity of AsO_{2.5}(s) in NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} melts at 1,523K.

Fig. 7 Estimated distribution ratio of As between NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} slag and molten copper for $P_{CO_2} = 0.08\text{MPa}$ at 1,523K.

Fig. 9 Estimated distribution ratio of As between NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} slag and molten copper for $P_{CO_2} = 0.01\text{MPa}$ at 1,423K.

Fig. 6 Activity of AsO_{2.5}(s) in NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} melts at 1,423K with that of AsO_{2.5}(s) at 1,523K for $P_{CO_2} = 0.01\text{MPa}$.

Fig. 8 Estimated distribution ratio of As between NaO_{0.5}-CO₂-AsO_{2.5} slag and molten copper for $P_{CO_2} = 0.01\text{MPa}$ at 1,523K.

Fig. 10 Comparison of the estimated distribution ratio of As to that of Sb for $P_{CO_2} = 0.01\text{MPa}$ and $P_{O_2} = 1\text{Pa}$ at 1,523K.

それぞれ溶銅中のAsのモル分率およびRaoult基準の活量係数を表す。 $a_{AsO_{2.5}}$ を算出する際に用いた熱力学データをTable 2まとめで示す。溶銅中の酸素の活量係数 γ_O は $P^\circ (=101325\text{Pa})$ を標準状態として次式のように定義した。

$$p_{O_2}^{1/2} = (P_{O_2}/P^\circ)^{1/2} = \gamma_O \cdot X_O \quad (18)$$

ここで X_O は溶銅中の酸素のモル分率を表す。式(18)より、 P_{O_2} は溶銅中に溶解している酸素濃度からTable 2の γ_O および ϵ_O° を用いて計算することができる。Table 2に示すように溶銅中のAsと酸素の相互作用母係数 ϵ_{As}^{As} およびAsの自己相互作用母係数 ϵ_{As}^{As} の値は小さく、 γ_{As} および γ_O の値にはほとんど影響を与えないものとして無視した。分配実験後の溶銅中のAs濃度はモル分率で $X_{As} < 10^{-4}$ と小さいので無限希薄領域における活量係数 $\gamma_{As}(1)^\circ$ をそのまま1,523Kまで外挿して用いた。ただし、Table 2に示した $\gamma_{As}(1)^\circ$ の値は純粋液体のAsを基準としているので、同表の $\Delta G^\circ(As, s \rightarrow l)$ を1,523Kまで外挿して次式により純粋固体基準に変換した $\gamma_{As}(s)^\circ$ の値を用いた。

$$RT \ln \gamma_{As}(s) = RT \ln \gamma_{As}(l) + \Delta G^\circ(As, s \rightarrow l) \quad (19)$$

分配平衡実験により決定された $a_{AsO_{2.5}}$ とスラグおよび銅合金試料の化学組成をTable 3に示す。スラグ中に溶解したCuO_{0.5}の濃度は、ほとんどがモル分率で $X_{CuO_{0.5}} = 0.001 \sim 0.005$ とごく微量であり、その影響を無視し得るものと考えて、式(17)より求めた $a_{AsO_{2.5}}$ をそのまま積分の開始点として用いた。銅の濃度がそれ以上である点についても $a_{AsO_{2.5}}$ に有意差が認められないのでその

まま積分開始点として用いた。

これらの活量および N の平均値を用いて積分開始点とし、1,523Kと1,423Kにおいて式(13)により計算した結果をそれぞれFig. 5およびFig. 6に示す。図中の黒塗の点は、Table 3に示した積分開始点の活量の値である。 N が大きくなり、CO₂分圧が小さいほど $a_{AsO_{2.5}}$ が小さくなることからわかる。同図中の各プロットはその他の条件における分配平衡実験から決定した値である。計算値と実測値はよく一致している。また、Fig. 6から、1,423Kと1,523Kでは $a_{AsO_{2.5}}$ には大きな差がないことが分かる。

5. 分配比の推算

これで2で説明した測定がすべて終了したので、計算原理にしたがって平衡分配比を計算することができる。 $P_{CO_2} = 0.08$ と0.01MPaの条件において推算した1,523KにおけるAsの分配比をそれぞれFig. 7とFig. 8に示す。同図より、Asの分配比は N が大きいほど、また、酸素分圧が大きいほど増大することが分かる。Fig. 7とFig. 8を比較するとCO₂分圧は分配比に大きな影響を及ぼし、CO₂分圧が小さいほど分配比は増大することが分かる。同図中の各プロットは分配平衡実験による実測値である。1,423Kにおける同様の結果をCO₂分圧0.01MPaについてFig. 9に示す。分配比の温度依存性については同一のスラグ組成、CO₂分圧、酸素分圧で比較すると1,423Kにおける分配比の方が1,523Kでの値より約1桁大きくなっている。Kojo¹³⁾はCO₂ガス雰囲気、1,473

Fig. 11 Estimated As content in molten copper equilibrated with the $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ slag for $P_{\text{CO}_2} = 0.08\text{MPa}$ at 1,523K.

Fig. 12 Estimated As content in molten copper equilibrated with the $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ slag for $P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$ at 1,523K.

Fig. 13 Estimated As content in molten copper equilibrated with the $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ slag for $P_{\text{CO}_2} = 0.01\text{MPa}$ at 1,423K.

～1,573 Kの温度範囲で炭酸ソーダスラグ-溶銅間のAsの分配実験を行っているがやはり温度が低いほど分配比は増大する結果を示している (Table 1 参照)。

先に報告したSbの分配比⁶⁾を同一の温度、 CO_2 分圧と酸素分圧の条件下でAsの分配比と比較した結果をFig. 10に示す。同図よりAsの方がSbに比較して大きな分配比を持つことが分かり、 Na_2CO_3 スラグを用いればSbよりさらに容易に除去できるものと推察される。

6. 溶銅中の平衡As濃度

Fig. 5とFig. 6に示された $\text{AsO}_{2.5}$ の活量の結果より、式(19)の平衡関係およびTable 2の熱力学的データを用いると、溶銅中の平衡As濃度のスラグ組成 N 依存性を温度、 CO_2 分圧、酸素分圧をパラメータとして計算することができる。結果をFig. 11～13に示す。図中に示した各プロットは分配平衡実験より求めた実測点である。この結果より温度、 CO_2 分圧は低く、酸素分圧は高い方が溶銅中の平衡As濃度を低くできることが分かる。 Na_2CO_3 スラグを用いれば、溶銅中のAsを容易に0.1ppm以下にすることができるものと推察される。

7. 結 言

$\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-XO}_{\nu/2}$ 系スラグ (ν : 不純物元素Xの価数) と溶銅間のXの分配比 $\{=(\text{スラグ中Xの質量}\%)/(\text{溶銅中Xの質量}\%)\}$ を広いスラグ組成 $N \{=n\text{NaO}_{0.5}/(n\text{NaO}_{0.5}+n\text{XO}_{\nu/2})\}$, n : モル数にわたって CO_2 分圧と酸素分圧の関数として計算で求める原理を確立した。その原理に従って、Asの分配比を推算するため、 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-AsO}_{2.5}$ 系スラグについて以下の測定を行った。

(1) $\text{NaO}_{0.5}$ の活量測定 (EMF法)

β -アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法により、スラグ中の $\text{NaO}_{0.5}$ および $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}$ の活量を、組成 $1 > N \geq 0.8$ 、温度1,423～1,523K、 $P_{\text{CO}_2} = 0.001 \sim 0.08\text{MPa}$ の範囲で測定した。

(2) $\text{AsO}_{2.5}$ の活量測定 (スラグ/メタル平衡法)

$\text{AsO}_{2.5}$ の活量は、 $\text{NaO}_{0.5}$ の活量からGibbs-Duhem積分により計算することができる。積分開始点における $\text{AsO}_{2.5}$ の活量をスラグ-溶銅間の分配平衡実験より決定し、Gibbs-Duhem積分を行い、 $\text{AsO}_{2.5}$ の活量を組成 $1 > N \geq 0.8$ 、温度1,423Kおよび1,523K、 $P_{\text{CO}_2} = 0.01 \sim 0.08\text{MPa}$ の範囲で決定した。

以上の実験結果と先に報告したスラグへの CO_2 溶解量の測定結果とを組み合わせると、Asの分配比のスラグ組成 N 依存性を温度、

CO_2 分圧および酸素分圧の関数として決定した。その結果、本系スラグはAsの除去にきわめて有効であり、温度、 CO_2 分圧が低いほど、酸素分圧が高いほど分配比は大きくなることが分かった。

終わりに当たり、本研究における分配平衡実験に御協力いただいた津田額栄工学士に感謝する。なお本研究の一部は平成3年度文部省科学研究費補助金、一般研究(B) (課題番号03453061)の助成により行われたことを記して謝意を表する。

引 用 文 献

- 山内睦文・藤澤敏治・後藤滋明・福山博之・松田和也: 日本金属学会誌, Vol. 53, p. 407-414, (1989)
- 藤澤敏治・久野忠昭・福山博之・高井章治・山内睦文: 日本金属学会誌, Vol. 53, p. 558-564, (1989)
- Yamauchi, Ch., Fujisawa, T., Goto, Sh. and Fukuyama, H.: Trans. JIM, Vol. 30, p. 175-183, (1989)
- 福山博之・加藤 徹・生津安章・藤澤敏治・山内睦文: 日本金属学会誌, Vol. 55, p. 1322-1330, (1991)
- Fujisawa, T., Fukuyama, H., Kato, T., Ikitsu, Y. and Yamauchi, Ch.: Trans. JIM, Vol. 33, p. 683-690, (1992)
- 福山博之・藤澤敏治・山内睦文: 日本金属学会誌, Vol. 57, p. 521-526, (1993)
- 川崎靖人・佐々木康勝: 日本学術振興会, 素材プロセッシング第69委員会, 合同研究会資料, p. 36-42, (1992)
- 金属データブック (日本金属学会編), p. 152, (1974), 丸善
- 三宅保彦: 日本金属学会報, Vol. 31, p. 267-276, (1992)
- Amadori, M.: Attirealeist. Veneto sci., Vol. 73 [II], p. 1672, (1914)
- Riveros, G., 朴龍鎮・武田要一・矢澤 彬: 日本鉱業会誌, Vol. 102, p. 415-422, (1986)
- 酒井哲朗・中村 崇・野口文男・植田安昭: 日本鉱業会誌, Vol. 103, p. 455-460, (1987)
- Kojo, I. V.: Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Technology and Metallurgy Series No. 161, Helsinki University of Technology, p. 1-48, (1985)
- 大石敏雄・小野勝敏: 日本金属学会報, Vol. 25, p. 291-299, (1986)
- Sadat-Darbandi, S. H.: Dissertation, T. U. Berlin, (1977)
- Lynch, D. C.: Arsenic Metall Fundam Appl (USA), p. 3-33, (1988)
- Hino, M. and Toguri, J. M.: Metall. Trans. B, 17B, p. 755-761, (1986)
- Walqui, H., Seetharaman, S. and Staffanson, L.-I.: Metall. Trans. B, 16B, p. 339-344, (1985)
- 講座・現代の金属学, 製錬編2, 非鉄金属製錬, 日本金属学会, p. 315-321, (1980)
- Itagaki, K. and Nishimura, T.: Metallurgical Review of MMIJ, 3 (2), p. 29-48, (1986)