ISP 溶鋳炉炉床部における亜鉛と鉛の還元に関する平衡論的考察*

武田 要一¹

An Equilibrium Study of Zinc and Lead Reduction in the Hearth of the ISP Furnace

by Yoichi TAKEDA¹

1. Faculty of Engineering, Iwate University, Ueda, Morioka 020

Zinc, which has stronger affinity for oxygen than iron, has to be selectively reduced in the ISP furnace. Consequently, a considerable amount of zinc remains in slag. Higher temperature promotes the reduction reaction of zinc oxide with CO gas because of the endothermic nature of the reaction while the reduction of iron and lead oxides with CO is exothermic. To investigate the temperature effect on zinc and lead reduction, equilibrium experiments between the CaO-SiO₂-FeO_x slag and molten lead and the distribution experiments of zinc between the slag and molten copper were performed in iron crucibles in temperature range from 1,473 to 1,673K. The lead solubility in the slag of %CaO/(%CaO+%SiO₂)=0.42 is 0.1 to 0.2%, which is the minimum solubility by CO reduction. The PbO activity coefficient for the slag of %CaO/(%CaO+%SiO₂)=0.42 varies from 1.0 to 1.8 with increasing iron oxide content from 30 to 50%. The ZnO activity coefficient for the slag increases also with iron oxide content but decreases with increasing temperature. The ZnO activity coefficient for the CaO-SiO₂-FeO_x slag varies from 0.5 to 4 at 1,573K and increases with increasing slag basicity. When temperature rises by 100 degrees under iron saturation, zinc content in the slag reduces by 50%. Zinc vapor pressure of about one atmosphere from the slag produced in the hearth of the ISP furnace is estimated at 1,623K under iron saturation.

KEY WORDS: ISP Process, Zinc Vaporization Smelting, Activity of Zinc Oxide, Activity of Lead Oxide, Solubility of Lead, Slag Loss

1. 結 言

ISP 溶鋳炉では、酸化鉄を還元せずスラグに入れ、酸化亜鉛を還元して金属蒸気にするため、炉内の還元度 (CO ガスと CO₂ ガスの分圧比) と温度を適切に調整する必要がある。還元度を上げると亜鉛も鉄もともに還元されやすくなる。一方、一定の還元度の元に温度を上げると、亜鉛は還元されやすくなるが鉄は還元され難くなり、酸化亜鉛の選択還元は温度が大きな影響を与えることを熱力学は示している。そのため、特に亜鉛の還元に及ぼす温度の影響を明らかにすることを主たる目的とした実験を企画した。温度の上昇による亜鉛の還元の鉄に対する選択性の増加は、亜鉛が蒸気になることと、酸素に対する親和力が鉄より亜鉛が大きいという2つの理由による。酸化鉄を還元せずスラグに残しつつ、鉄より酸素と結びつきやすい亜鉛を還元しなければならないため、必然的にスラグに還元されずに残る亜鉛濃度が高く、7ないし8%にもなる。スラグに損失する亜鉛濃度を推定するために必要な ZnO の活量係数を求めるため、鉄飽和下において、CaO-SiO₂-FeO_x 系スラグと溶銅間の亜鉛の分

配平衡実験を行った。ZnO (s) の生成自由エネルギーと実験で得られた活量係数からスラグ中の亜鉛濃度、平衡亜鉛蒸気圧、温度、CO₂ と CO の分圧比の関係を調べた。

ISP 炉では金属鉛も得られるが、スラグに残留する鉛濃度は、亜鉛を回収するため強還元されているので、比較的低く1%弱である。しかし環境汚染対策上、スラグ中の鉛濃度も極力低くすることが望ましい。還元によるスラグ中の鉛濃度の低減限界を明らかにするため、鉄飽和下における CaO-SiO₂-FeO_x 系スラグと溶融鉛間の平衡実験を行い、スラグ中に酸化溶解している鉛濃度も調べた。

2. 実験方法

鉄るつぽを用い、1,473ないし1,673KにおいてCaO-SiO₂-FeO_x系スラグと溶銅間の亜鉛の分配平衡実験と、1,473ないし1,573KにおいてCaO-SiO₂-FeO_x系スラグと溶融鉛間の平衡実験を行った。試炭炭酸カルシウムを分解して得た酸化カルシウム、試薬のシリカ、酸化第二鉄、電解鉄粉を所定量混ぜスラグ試料とした。この試料10gと金属銅12gあるいは金属鉛15gを内径20mm、深さ40mmの鉄るつぽに充填し、反応管の上部の低温部に吊し、反応管底部からアルゴンガスを200ml/min流し反応管内の空気と置換した後、るつぽを所定温度に加熱された高温部に設置した。反応管は螺旋の炭化珪素発熱体で加熱され、一定温度に保持されている。所定温度に1

* 1994年4月25日受付 6月20日受理

1. 正会員 岩手大学助教授 工学部材料物性工学科

キーワード: ISP プロセス, 亜鉛の揮発製錬, ZnO の活量, PbO の活量, 鉛の溶解度, スラグ損失

ないし 2 時間保持し、融体相間の平衡をはかった後、次の構成の酸素センサーを金属相に浸し、酸素ポテンシャルを測定した。

電池の起電力 E/V と NiO (s) の生成自由エネルギー¹⁾により、酸素分圧 P_{O_2} は (1) 式で計算される。

$$\log P_{\text{O}_2} = 20,171E/T - 24,409/T + 8.869 \quad \dots\dots\dots (1)$$

Table 1 Experimental data for equilibrium between slag and lead metal saturated with solid iron.

No.	Temp (K)	$\log P_{\text{O}_2}$	mass% X in slag					γ_{ZnO}
			CaO	SiO ₂	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Pb	
1	1473	-12.28	27.3	37.9	24.4	1.5	0.13	
2	1473	-12.21	26.4	35.7	26.6	1.8	0.13	
3	1473	-12.14	24.9	34.1	29.1	2.1	0.11	
4	1473	-12.02	23.1	31.8	30.0	2.3	0.12	
5	1473	-11.97	21.7	30.3	32.4	2.7	0.12	
6	1473	-11.93	20.0	28.5	35.7	3.1	0.13	
7	1473	-11.92	19.6	25.6	36.3	3.8	0.13	
8	1523	-11.82	29.1	40.8	22.4	1.0	0.13	
9	1523	-11.74	28.2	37.7	24.0	1.4	0.14	
10	1523	-11.62	26.3	35.9	26.1	1.9	0.14	
11	1523	-11.53	24.1	34.1	28.1	2.1	0.16	
12	1523	-11.44	23.4	31.8	31.1	2.6	0.18	
13	1523	-11.36	21.1	28.1	35.0	3.3	0.16	
14	1523	-11.32	18.1	24.0	39.0	4.0	0.15	
15	1523	-11.29	16.3	21.2	41.1	5.3	0.15	
16	1573	-11.57	29.9	41.3	20.8	0.6	0.13	
17	1573	-11.36	28.8	39.8	22.9	0.9	0.15	
18	1573	-11.16	27.3	37.6	25.4	1.3	0.14	
19	1573	-10.97	25.0	34.7	29.1	1.8	0.14	
20	1573	-10.89	22.0	31.9	30.9	2.8	0.16	
21	1573	-10.87	20.6	28.7	34.5	3.9	0.17	
22	1573	-10.82	19.1	25.9	38.0	3.6	0.18	
23	1573	-10.77	15.9	22.8	41.1	4.2	0.20	
24	1573	-10.73	15.0	19.9	43.3	6.1	0.20	
25	1573	-10.71	11.9	16.7	47.4	6.4	0.22	

Table 2 Experimental data for distribution of zinc between slag and copper metal saturated with solid iron.

No.	Temp (K)	log P_{O_2}	mass% X in slag					mass% in metal		γ_{ZnO}	
			CaO	SiO ₂	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu	Zn	Fe		Zn
26	1473	-12.26	27.3	38.1	25.0	1.9	0.096	0.190	4.0	0.593	2.3
27	1473	-12.18	26.3	36.1	25.3	1.6	0.094	0.180	3.9	0.559	2.4
28	1473	-12.18	25.7	35.9	26.3	1.9	0.084	0.066	3.9	0.267	3.1
29	1473	-12.08	26.9	35.2	26.4	1.8	0.094	0.078	3.9	0.244	2.7
30	1473	-11.99	23.8	34.3	29.8	2.2	0.11	0.170	4.1	0.554	3.1
31	1473	-11.95	21.6	31.0	32.0	2.6	0.12	0.188	3.8	0.547	2.9
32	1473	-11.92	20.3	27.8	35.3	3.9	0.13	0.170	3.8	0.500	3.0
33	1473	-11.88	19.8	26.8	36.0	4.7	0.14	0.172	3.8	0.521	3.2
34	1523	-11.87	29.9	40.9	20.7	0.8	0.09	0.047	5.9	0.270	2.7
35	1523	-11.85	29.5	40.9	21.2	1.0	0.10	0.066	6.6	0.300	2.2
36	1523	-11.81	29.8	41.0	21.0	0.8	0.11	0.072	6.3	0.300	2.1
37	1523	-11.80	28.2	39.6	22.6	1.3	0.11	0.150	5.1	0.643	2.2
38	1523	-11.60	27.0	35.4	25.8	1.7	0.12	0.159	4.8	0.604	2.4
39	1523	-11.49	25.2	32.9	28.1	2.3	0.13	0.184	4.9	0.670	2.6
40	1523	-11.45	23.2	30.9	30.4	2.6	0.14	0.184	5.1	0.656	2.6
41	1523	-11.39	22.4	30.6	31.5	3.4	0.15	0.069	6.5	0.280	3.2
42	1523	-11.38	22.3	30.9	31.3	3.3	0.13	0.079	6.3	0.290	2.9
43	1523	-11.37	22.4	30.3	31.8	2.9	0.15	0.073	6.1	0.270	3.0
44	1523	-11.32	20.6	28.7	33.8	3.9	0.16	0.161	5.3	0.648	3.4
45	1523	-11.28	18.3	25.3	37.1	5.0	0.17	0.168	5.3	0.625	3.3
46	1523	-11.27	16.4	22.7	39.6	5.3	0.16	0.090	6.1	0.290	2.8
47	1523	-11.26	16.6	22.1	40.6	5.4	0.19	0.157	5.1	0.637	3.6
48	1523	-11.26	15.2	20.5	42.7	5.6	0.22	0.139	5.2	0.585	3.7
49	1523	-11.24	16.4	22.4	40.2	5.4	0.23	0.068	6.3	0.320	4.3
50	1573	-11.53	30.3	41.1	20.4	0.5	0.12	0.122	7.3	0.593	2.9
51	1573	-11.52	31.3	42.0	18.8	0.6	0.12	0.135	7.1	0.608	2.7
52	1573	-11.42	28.3	39.7	23.5	1.1	0.14	0.090	7.8	0.397	1.5
53	1573	-11.42	30.4	40.3	21.9	1.0	0.13	0.045	7.4	0.290	2.2
54	1573	-11.39	28.3	39.1	23.0	1.3	0.14	0.150	7.1	0.588	2.3
55	1573	-11.18	27.6	37.9	24.7	1.3	0.15	0.125	7.3	0.589	2.8
56	1573	-11.09	26.2	36.7	26.7	1.5	0.16	0.139	7.3	0.592	2.5
57	1573	-10.98	25.2	33.8	28.4	1.7	0.15	0.055	8.1	0.280	2.8
58	1573	-10.93	23.8	33.3	29.5	2.3	0.19	0.139	7.0	0.539	2.1
59	1573	-10.89	23.0	32.4	31.1	2.8	0.21	0.109	6.9	0.560	2.9
60	1573	-10.77	20.9	28.8	34.6	3.0	0.24	0.119	8.8	0.564	2.7
61	1573	-10.74	18.9	25.2	37.7	3.3	0.26	0.103	7.1	0.504	2.5
62	1573	-10.69	15.3	20.8	42.4	6.2	0.32	0.112	6.7	0.483	2.1
63	1573	-10.68	17.2	22.7	39.8	4.6	0.27	0.120	6.7	0.547	2.5
64	1573	-10.67	14.4	19.2	42.3	6.4	0.32	0.046	8.3	0.200	3.2
65	1573	-10.67	16.7	22.0	40.9	5.7	0.31	0.051	7.9	0.213	3.2
66	1573	-10.65	12.8	18.4	44.6	6.2	0.36	0.092	6.8	0.466	2.4
67	1573	-10.63	15.7	21.7	41.4	5.6	0.29	0.080	8.6	0.336	3.4
68	1573	-10.61	14.3	19.5	42.3	6.5	0.38	0.061	8.5	0.260	3.4
69	1573	-10.68	19.4	18.2	39.3	7.8	0.28	0.045	8.3	0.274	4.6
70	1573	-10.67	19.9	17.5	39.8	7.7	0.29	0.055	8.0	0.304	4.2
71	1623	-10.99	30.6	42.1	19.2	0.5	0.16	0.068	11.0	0.404	1.6
72	1623	-10.90	29.1	40.3	21.8	1.1	0.16	0.073	11.3	0.393	1.6
73	1623	-10.65	26.9	36.8	26.1	1.5	0.20	0.069	11.2	0.371	2.1
74	1623	-10.50	24.6	34.1	29.0	2.5	0.24	0.065	11.4	0.308	2.2
75	1623	-10.30	20.3	28.5	35.3	3.3	0.27	0.064	12.1	0.341	3.0
76	1623	-10.21	16.3	22.5	41.8	4.5	0.34	0.093	11.8	0.449	2.9
77	1623	-10.20	12.0	16.6	46.1	6.3	0.44	0.082	11.4	0.412	2.9
78	1623	-10.20	7.8	11.1	53.4	7.0	0.49	0.070	12.2	0.328	2.7
79	1623	-10.15	6.1	8.3	57.9	7.2	0.60	0.077	11.8	0.353	2.8
80	1623	-10.14	3.8	5.0	60.9	8.2	0.66	0.042	12.2	0.205	3.0
81	1673	-9.65	0.0	0.0	66.0	8.4	0.78	0.043	22.4	0.164	1.9
82	1673	-9.65	0.0	0.0	66.8	8.4	0.80	0.021	18.8	0.082	2.0
83	1673	-10.33	0.0	38.6	45.3	0.9	0.39	0.084	18.1	0.256	0.8
84	1673	-10.20	0.0	35.0	48.5	0.8	0.42	0.056	19.5	0.169	0.9
85	1673	-10.20	0.0	30.3	51.0	1.1	0.44	0.054	20.5	0.169	1.1
86	1673	-9.90	0.0	26.1	53.8	1.9	0.47	0.048	20.5	0.148	1.1
87	1673	-9.82	0.0	20.8	56.3	3.4	0.49	0.045	20.2	0.133	1.3
88	1673	-9.77	0.0	15.1	58.2	4.9	0.54	0.039	20.3	0.140	1.6
89	1673	-9.71	0.0	10.8	60.5	5.5	0.60	0.033	21.0	0.106	1.5
90	1673	-9.68	0.0	6.2	63.1	6.9	0.66	0.027	19.0	0.092	1.7
91	1673	-9.65	0.0	1.2	65.4	8.1	0.77	0.028	22.4	0.120	2.1
92	1673	-10.86	32.2	45.3	14.8	0.3	0.17	0.047	17.8	0.270	0.8
93	1673	-10.57	32.8	42.7	18.8	0.3	0.18	0.063	18.5	0.375	1.2
94	1673	-10.46	28.9	39.6	22.5	0.8	0.20	0.046	17.8	0.254	1.3
95	1673	-10.16	27.4	36.9	25.6	1.6	0.21	0.064	19.7	0.293	1.5
96	1673	-10.01	24.7	33.8	28.3	1.9	0.25	0.040	17.2	0.197	1.9
97	1673	-9.88	20.6	28.5	35.6	2.8	0.32	0.035	17.2	0.169	2.1
98	1673	-9.78	16.1	23.5	41.1	4.1	0.40	0.036	18.1	0.157	2.1
99	1673	-9.72	12.4	16.9	46.7	5.6	0.51	0.024	19.9	0.110	2.3
100	1673	-9.71	7.6	10.3	55.5	6.6	0.55	0.025	20.5	0.118	2.2
101	1673	-9.70	6.2	8.3	56.3	6.7	0.63	0.044	19.8	0.230	2.5
102	1673	-9.70	3.8	5.3	61.2	7.0	0.72	0.036	21.0	0.178	2.4
103	1673	-9.67	1.7	2.2	63.8	7.4	0.74	0.044	21.0	0.201	2.2
104	1673	-10.85	42.7	42.5	11.0	0.6	0.13	0.049	18.5	0.380	1.2
105	1673	-10.26	36.8	37.9	17.8	1.5	0.15	0.048	18.6	0.364	2.3
106	1673	-9.98	31.1	32.0	24.2	2.5	0.21	0.030	18.8	0.200	2.6
107	1673	-9.82	24.3	24.8	33.9	4.7	0.30	0.035	18.3	0.219	2.9
108	1673	-9.74	16.1	17.4	43.9	6.4	0.38	0.040	18.8	0.218	2.7
109	1673	-9.70	9.4	10.0	52.8	7.4	0.55	0.034	18.8	0.188	2.7
110	1673	-9.69	4.7	4.6	59.8	7.7	0.64	0.042	20.6	0.247	2.9
111	1673	-10.25	29.6	0.0	41.4	10.8	0.49	0.024	17.9	0.184	2.1
112	1673	-10.10	24.3	0.0	44.7	11.2	0.52	0.022	18.8	0.158	2.3
113	1673	-9.94	19.4	0.0	49.6	11.2	0.56	0.028	18.9	0.156	2.1
114	1673	-9.83	12.3	0.0	54.6	11.1	0.60	0.024	18.8	0.150	2.6
115	1673	-9.76	8.9	0.0	59.0	9.1	0.64	0.026	18.0	0.155	2.7
116	1673	-9.70	4.3	0.0	64.4	8.4	0.77	0.026	22.8	0.138	2.7

ここで p_{O_2} は、標準酸素圧 $p_{O_2}^\circ = 101,325 \text{ Pa}$ に対する試料が呈する酸素圧 p_{O_2} の比として $p_{O_2} = p_{O_2} / p_{O_2}^\circ$ で定義され、無名数であり、その値は気圧を単位とした酸素圧と一致する。また本論文では、他の成分の分圧の定義も酸素分圧の定義の仕方に準ずる。

酸素ポテンシャル測定後、スラグ相は水冷銅パイプに附着させ、金属相は細い石英管で吸い上げ分析試料を採取した。スラグ中の銅、亜鉛、鉛および金属相中の鉄と亜鉛は原子吸光分析法により定量した。またスラグ相中の全鉄は重クロム酸カリウム標準液により、カルシウムは EDTA 標準液により滴定した。スラグ中の二価の鉄は、試料を炭酸ガス気流中で塩酸で分解した後、重クロム酸カリウム標準液により定量し、三価の鉄は全鉄と二価鉄の差とした。スラグ中に酸化銅 Cu^+ (slag) が含まれるとき、塩酸による分解の際、これが次の反応によりスラグ中の三価の鉄 Fe^{3+} (slag) を還元することが明らかとなっているので²⁾、スラグ中の二価鉄 Fe^{2+} (slag) は、滴定値 Fe^{2+} (aq) とスラグ中の銅の分析値 (%Cu) を用い (3) 式により補正して求めた。

$$\% \text{Fe}^{2+}(\text{slag}) = \% \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) - (M_{\text{Fe}}/M_{\text{Cu}})(\% \text{Cu}) \quad \cdots (3)$$

ここで M は原子量である。

亜鉛の分配平衡実験において、0.01ないし0.1gの亜鉛を10%Zn-Cu合金として添加したが、実験中最大でこの亜鉛の20%が揮発した。Cu-Zn二元合金の活量データ³⁾から、本実験条件下の亜鉛の平衡蒸気圧を推定すると、0.1ないし1kPaである。亜鉛が揮発するためスラグ-金属間の亜鉛の分配比を正しく求め得るか懸念されるが、さらに高濃度の亜鉛を添加した実験および石英管で密封した

実験の結果⁴⁾、本実験において亜鉛の蒸発のため分配比が決定できないほど大きな影響を及ぼさないと判断される。

スラグと溶融鉛の実験の場合、1,573KにおけるPb(g)とPbO(g)の平衡圧はそれぞれ5kPaと2kPaとかなり高く、開放系の本実験にとって好ましいことではないが、揮発のため平衡実験ができないほどではない。

3. 実験結果

CaO-SiO₂-FeO_x系スラグと溶融鉛間の実験結果とスラグと溶銅間の亜鉛の分配実験の結果をTable 1とTable 2に示す。スラグ中のライムとシリカの比を $Q = \% \text{CaO} / (\% \text{CaO} + \% \text{SiO}_2)$ で表すとき、鉄飽和下で Q と温度を一定に保ちスラグ中の酸化鉄濃度を増加させると、それに伴い酸素分圧が上昇する。ISPの溶鉱炉で生ずるスラグは40%程度の酸化鉄を含み、 $Q=0.42$ 程度であるといわれる。 $Q=0.42 \pm 0.02$ におけるスラグ中の酸化鉄濃度 (%FeO_x) と酸素分圧の関係をFig. 1(a)に、スラグ中の鉄の三価と二価の比と酸化鉄濃度の関係をFig. 2(a)に示す。これらの関係において、スラグと溶融鉛およびスラグと溶銅間の実験の間には大きな相違がなかったため、双方の結果をともに示した。なお本論文において、濃度はすべて質量パーセントで表す。Fig. 1(c)にはスラグと溶融鉛が平衡した際のスラグ中の鉛濃度を示すが、スラグ中に鉛は0.1ないし0.2%溶けている。鉄飽和の条件は、酸化鉄を含むスラグの最も還元された条件であるので、このスラグ中の鉛濃度は還元によって低減できる鉛濃度の限界を示す。Fig. 1(b)にはスラグと溶銅間の亜鉛の分配比 $L_{\text{Zn}}^{\text{s/Cu}} = (\% \text{Zn in slag}) / [\% \text{Zn in Cu}]$ を示した。スラグと溶銅間の平衡実験においては、スラグ中に銅が0.09ないし

Fig. 1 Iron oxide content in slag (a), distribution ratio of zinc between slag and copper (b) and lead content in slag equilibrated with molten lead (c) at the ratio of $Q = \% \text{CaO} / (\% \text{CaO} + \% \text{SiO}_2) \approx 0.42$.

Fig. 2 $\% \text{Fe}^{3+} / \% \text{Fe}^{2+}$ in slag (a), activity coefficients of ZnO (b) and PbO (c) for the CaO-SiO₂-FeO_x slag having $Q = \% \text{CaO} / (\% \text{CaO} + \% \text{SiO}_2) \approx 0.42$.

0.8%溶けるが、銅の溶解度についてはスラグ組成をさらに変えた実験を含め別に報告する。鉄るつばを用いたスラグと溶銅間の平衡実験における銅中の鉄濃度は、1,473, 1,523, 1,573, 1,623, 1,673Kにおいてそれぞれ、4.5, 5.8, 7.4, 11.5, 20%であった。この値はCu-Fe系状態図⁵⁾の固体鉄飽和の液相線上の鉄濃度よりいくぶん低い。

3・1 PbO および ZnO の活量係数の計算式

スラグに溶解している鉛はPbO、亜鉛はZnOと考えられる。スラグ中の鉛および亜鉛濃度は酸素分圧の影響を受けるが、PbOおよびZnOの活量係数は主にスラグ組成に依存し酸素分圧の影響を受けないので、実験結果を活量係数の形で表しておくことと鉄飽和の本実験以外の酸素分圧下におけるスラグ中に溶解する鉛および亜鉛の濃度を推定する際に便利である。活量係数の導出のために(4)式の平衡を考える。

ここでXはPbあるいはZnである。この式の平衡定数Kは活量aと酸素分圧 P_{O_2} により(5)式で表される。またTable 3には、本研究で利用する反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° を一括して示したが、平衡定数と標準自由エネルギーの間には(6)式の関係がある。

$$K_{XO} = a_{XO} / \{a_X \cdot P_{O_2}^{1/2}\} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここでRは気体定数で8.314J/(mol・K)であり、Tは絶対温度である。スラグと溶融鉛の平衡では、 $a_{Pb} = 1$ とおけるので、液体基準のPbOの活量係数(γ_{PbO})は(7)式により計算できる。

$$(\gamma_{PbO}) = K_{PbO} M_{Pb} (n_T) P_{O_2}^{1/2} / (\%Pb) \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで M_{Pb} はPbの原子量、 (n_T) はスラグ100g中の成分のモル数の総和、(%Pb)はスラグ中の鉛の質量パーセントである。スラグと溶銅間の亜鉛の分配平衡では、固体基準のZnOの活量係数(γ_{ZnO})は(8)式により計算される。上式より、(γ_{PbO})および(γ_{ZnO})が増加するとPbおよびZnがスラグに酸化溶解し難くなることが分かる。

$$(\gamma_{ZnO}) = K_{ZnO} (n_T) [\gamma_{Zn}] P_{O_2}^{1/2} / ([n_T] L_{Zn}^{s/Cu}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで $[\gamma_{Zn}]$ は金属相中の液体基準のZnの活量係数であり、 $[n_T]$ は金属相100g中の構成成分のモル数の総和である。本実験の金属相はCu-Fe-Znの三成分系であるが、この三成分系合金に関する $[\gamma_{Zn}]$ のデータは見あたらない。そこで阿座上らが求めたCu-Zn二元合金中の亜鉛の活量係数に関する(9)式³⁾が、本三元系において銅と鉄が等価であるとみてもそのまま成り立つと仮定して、 $[\gamma_{Zn}]$ を推定した。この仮定が成り立たない場合、Cu-Zn二元合金中とCu-Fe-Znの三元合金中の亜鉛の活量係数の相違がそのままZnOの活量係数の相違となり、(γ_{ZnO})の誤差の一因となる。

$$T \ln [\gamma_{Zn}] = -3220(1 - [N_{Zn}])^2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで $[N_{Zn}]$ は金属相中の亜鉛のモル分率である。

3・2 PbO の活量係数

Fig.1(c)の P_{O_2} と(%Pb)から(7)式により、 $Q \approx 0.42$ におけるPbOの活量係数を計算し、Fig.2(c)に示した。PbOの活量係

Table 3 Standard free energy change of oxide formation.

Reaction	Free energy, ΔG° /J $A + BT$	Reference
PbO (1) + 1/2O ₂ (g) = PbO (1)	-190,900 + 75.52T	(6)
CO (g) + 1/2O ₂ (g) = CO ₂ (g)	-282,420 + 86.65T	(7)
Fe (s) + 1/2O ₂ (g) = FeO (s)	-263,391 + 64.82T	(1)
Zn (1) + 1/2O ₂ (g) = ZnO (s)	-353,130 + 106.98T	(8)
Zn (g) + 1/2O ₂ (g) = ZnO (s)	-470,880 + 206.94T	(8), (9)

数の温度による差異は明確に表れてないが、あまり大きくないのかもしれない。酸化鉄濃度が50%程度に達するまで、酸化鉄濃度の増加に伴いPbOの活量係数も増加する傾向にあるが、酸化鉄濃度が50%を越えると酸化鉄濃度が増加してもPbOの増加は見られなくなる。この傾向はFig.2(b)のZnOの活量係数にも見られる。実験したスラグ組成におけるPbOの活量係数は1ないし2である。A.Taskinenらは、1,573Kで、本実験より酸素分圧の高い条件で、 $Q=0.32, 0.40, 0.45$ のスラグに関するPbOの活量係数を求めている¹⁰⁾。その結果から、 $Q=0.42$ で(%FeO_x)=25-35におけるPbOの活量係数を推定すると0.8ないし0.9で、本実験の結果よりいくぶん低い。

3・3 ZnO の活量係数

ZnOの活量係数(γ_{ZnO})と(%FeO_x)および温度の関係をFig.2(b)に、1,573KにおけるQとの関係をFig.3に、さらに1,673KにおけるQおよび(%FeO_x)との関係をFig.4に示した。これらの(γ_{ZnO})は、スラグ中の亜鉛が0.2%以下とかなり低い条件の実験結果から求められているが、別に報告するスラグ中の亜鉛濃度を変えた実験結果から⁴⁾スラグ中の亜鉛濃度が10%程度までは、(γ_{ZnO})はスラグ組成に依存せずHenryの法則に従うと仮定しても大きな差は生じない。またこれらの(γ_{ZnO})は鉄飽和の低い酸素分圧下で求めたものであるが、酸素分圧の増加に伴い(γ_{ZnO})

Fig. 3 Effect of $Q = \%CaO / (\%CaO + \%SiO_2)$ on activity coefficient of ZnO for the slags containing 30 and 60% FeO_x at 1,573K.

Fig. 4 Effect of iron oxide on activity coefficient of ZnO at 1,673K.

は若干増大する傾向がある¹¹⁾ものの大きな増大傾向ではないので、ここで得られた (γ_{ZnO}) をさらに高い酸素分圧条件下における解析に使用しても大きな誤差をもたらさないものと思われる。

Fig. 2 (b) の $Q \approx 0.42$ における (γ_{ZnO}) は、温度の上昇に伴い減少する傾向にある。またスラグ中の酸化鉄濃度が低い範囲では、酸化鉄濃度の増加に伴い (γ_{ZnO}) が増加する傾向にあるが、酸化鉄濃度が高くなるとこの増加傾向はみられなくなる。Fig. 3 には、1,573K においてスラグ中の酸化鉄濃度を約30%と60%の一定濃度に保ったときの (γ_{ZnO}) と Q の関係を示した。 Q が増加し、すなわちスラグ中のCaO濃度が増しスラグが塩基性になるほど (γ_{ZnO}) が増しZnOがスラグに入り難くなる。 (γ_{ZnO}) の Q に対する依存性は、60% FeO_xより30% FeO_xの方が大きい。また $Q = 0.5$ 付近で60% FeO_xのスラグに関する (γ_{ZnO}) と30% FeO_xに関するそれが同等になる。CaO-SiO₂-FeO_x系状態図¹²⁾によると、30% FeO_xのスラグは $Q = 0.52$ で、60% FeO_xのスラグは $Q = 0.58$ で固体の2CaO・SiO₂を析出するので、これらの Q より高い条件で均一に溶融したスラグは存在しない。Fig. 4 には、FeOの融点以上の1,673Kで、 $Q = 0, 0.42, 0.50, 0.58$ に関する (γ_{ZnO}) と酸化鉄濃度の関係を示した。溶融酸化鉄に関する (γ_{ZnO}) は2程度である。またこの温度におけるシリカ飽和のSiO₂-FeOスラグについては0.8程度であるが、Fig. 3の1,573Kにおけるこのスラグと同等の組成である60% FeO_x、 $Q = 0$ のスラグについては1.1程度であり、この (γ_{ZnO}) の差は温度に起因すると考えられる。Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 から、1,573KにおけるCaO-SiO₂-FeO_x系均一融体内の (γ_{ZnO}) を推定し、等 (γ_{ZnO}) 線としてFig. 5に示した。

Fig. 3 には Lange が報告した¹³⁾1,573KにおけるCaO-SiO₂-FeO_x系スラグ中の (γ_{ZnO}) を示した図面より得た、30および60% FeO_xにおける (γ_{ZnO}) と Q の関係を示す。 (γ_{ZnO}) は Q の増加に伴い増大するという傾向は本実験の結果と矛盾しないが、 (γ_{ZnO}) の値そのものは本実験値よりかなり小さい。また図中に、Filipovska らが報告した¹⁴⁾1,523K、30% FeO_xにおける本系のスラグ中の (γ_{ZnO}) も示したが、その値は本実験値と比較的近い。しかし Q に対する傾きはかなり異なる。また吾妻らは、1,470Kで、シリカ飽和の38% SiO₂-51% FeO_x-11% ZnOのスラグに関する (γ_{ZnO}) が0.8ないし1.3であると報告している¹⁵⁾。

これまで報告されている (γ_{ZnO}) は、研究者によって種々異なる実験方法を採用した実験結果から求められ、研究者間のデータの相違がかなり大きい。この研究者間の相違が何故生ずるかは、実験方法がそれぞれ異なることから特定し難い。小川は従来報告された (γ_{ZnO}) のデータを抄録し、研究者間で生ずる大きな相違の原因について解説している¹¹⁾。最も端的な原因は、計算に用いたZnO(s)

の標準生成自由エネルギー値にある。それによって(6)式で計算される平衡定数 K_{ZnO} が異なってくるが、この場合は(10)式で簡単に補正ができる。

$$(\gamma_{\text{ZnO}}) = (\gamma_{\text{ZnO}})^* K_{\text{ZnO}} / K_{\text{ZnO}}^* \quad (10)$$

ここで (γ_{ZnO}) は、例えばTable 3に示されたZnO(s)の標準生成自由エネルギーから計算した K_{ZnO} を用いて得たZnOの活量係数であり、 $(\gamma_{\text{ZnO}})^*$ はZnO(s)の生成に関する別の標準自由エネルギーデータから計算した K_{ZnO}^* を用いて得た活量係数である。

4. COガスによる鉛、亜鉛の還元平衡

4・1 COガスによる金属の還元平衡

金属酸化物MOのCOガスによる還元平衡は(11)式から(13)式を減じた(15)式をもとに論じることができる。各々の反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° は標準エンタルピー変化 ΔH° から絶対温度 T と標準エントロピー変化 ΔS° の積を減じた(12)、(14)、(16)式で表される。

$$\Delta G^\circ(\text{CO}) = \Delta H^\circ(\text{CO}) - T\Delta S^\circ(\text{CO}) \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ(\text{M}) = \Delta H^\circ(\text{M}) - T\Delta S^\circ(\text{M}) \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ(\text{CO-M}) = \Delta H^\circ(\text{CO-M}) - T\Delta S^\circ(\text{CO-M}) \quad (16)$$

ここで $\Delta G^\circ(\text{CO-M}) = \Delta G^\circ(\text{CO}) - \Delta G^\circ(\text{M})$ 、 $\Delta H^\circ(\text{CO-M}) = \Delta H^\circ(\text{CO}) - \Delta H^\circ(\text{M})$ 、 $\Delta S^\circ(\text{CO-M}) = \Delta S^\circ(\text{CO}) - \Delta S^\circ(\text{M})$ である。

(15)の反応の平衡定数 K_{15} はCO₂とCOの分圧比 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 、MとMOの活量 a_{M} 、 a_{MO} により(17)式で表され、平衡定数と標準自由エネルギーは(6)式の関係があるので、それはまた ΔH° および ΔS° と(18)式で関係づけられる。

$$\log K_{15} = \log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}) + \log a_{\text{M}} - \log a_{\text{MO}} \quad (17)$$

$$= \{-\Delta H^\circ(\text{CO-M})/(2.3R)\} (1/T) + \Delta S^\circ(\text{CO-M})/(2.3R) \quad (18)$$

酸化物を還元して金属を得るためには、 a_{M} が大きくなる条件を選ばよい。(17)、(18)式で a_{MO} を一定にして、 $a_{\text{M}} = 1, 0.1, 0.01$ における $\log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$ を $1/T$ に対して示したのがFig. 6であり、直線で表される。直線の傾斜は $-\Delta H^\circ(\text{CO-M})/(2.3R)$ であるので、(12)と(14)式の $\Delta H^\circ(\text{CO})$ と $\Delta H^\circ(\text{M})$ のどちらが大きいかに、 a_{M} の温度依存性が反対になる。つまり(14)式の

Fig. 5 Activity coefficient of ZnO for the CaO-SiO₂-FeO_x slag at 1,573K.

Fig. 6 Schematic representation of the relation between activity of metal and enthalpy change of the metal oxide formation.

Fig. 7 Iron oxide content in slag coexisting with solid iron (solid lines) and phase stability of the Fe-O system (broken lines).

$\Delta H^\circ(M)$ が (12) 式の $\Delta H^\circ(\text{CO})$ より大きい場合、 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 一定のもとで低温ほど a_M は大きくなり、CO による金属の還元は低温ほど有利になる。このとき (16) 式の $\Delta H^\circ(\text{CO}-M)$ は負になるので (15) 式の反応は発熱反応となり、ルシャトリエの原理を想起すれば、低温ほど (15) 式の反応は右に進みやすことが分かる。Fig. 6 にはこれに当てはまる M を M1 で示した。またこれと反対に、 $\Delta H^\circ(\text{CO})$ が $\Delta H^\circ(M)$ より大きく、CO による金属の還元は高温ほど有利な M を M2 で示した。Table 3 で M1 に相当する金属は Pb と Fe で、M2 に相当する金属は Zn である。

Fig. 6 において直線と縦軸の交点は $\Delta S^\circ(\text{CO}-M)/(2.3R) + \log a_{\text{MO}} - \log a_M$ であるが、このときの温度は無限大になるので、現実には Fig. 6 はある温度範囲で考えるべきものである。

4・2 CO ガスによる鉄の還元平衡

Fig. 6 の縦軸と横軸を入れ替え、縦軸に $1/T$ 、横軸に $\log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$ をとり、CO ガスによる鉄の還元平衡を示したのが Fig. 7 である。図中の左上がりの線が示す平衡は、(15) 式の反応が右に進むと発熱を伴う反応に基づく平衡であり、その発熱量は線の傾きが小さいほど大きいことになる。右上がりの線の場合はこの逆である。図中の DE および $(\% \text{FeO}_x) = 30, 40, 50$ の実線は、ISP 溶鉱炉から出るスラグに近い $Q \approx 0.42$ のスラグに関する Fig. 1(a) を基に、(11) の反応により P_{O_2} を $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ に変換して示したものである。DE 線は固体鉄、熔融スラグ Wollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) の共存線で、これより左の領域ではスラグは存在しない。ISP 溶鉱炉から出るスラグ中の酸化鉄濃度は 40% 程度であるといわれ、このスラグと金属鉄が共存するときの平衡 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ は、1,673K で 0.2 程度、1,473K で 0.3 程度である。これより $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ が高い領域では固体鉄が存在しない。ISP 溶鉱炉で炉鉄の生成を最小限にとどめるためには、炉床部の平衡 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ を少なくともこの 0.2 ないし 0.3 以上に保ちたい。ISP 溶鉱炉炉床部の温度は約 1,573K ないし 1,623K、炉からの排ガス中の CO は体積率で約 20%、 CO_2 は約 10% といわれる。また ISP 溶鉱炉のシャフト上部における亜鉛蒸気の再酸化防止のため、羽口に吹き込む空気量の 10% 程度の空気をシャフト上部で吹き込み CO を燃焼させ高温を維持している。この空気をトップエアと呼ぶ。逆算すると、トップエア吹き込み前のシャフト上部のガス組成は CO が 24%、 CO_2 が 6% 程度と推定され、これは低温のシャフト部で鉄を生成するに十分な還元雰囲気である。 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ が 1 以上であればいかなる温度でも金属鉄は生成しない。 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ が 1 から 0.3 のときは、低温のシャフト部で生成した金属鉄が高温の炉床部で再酸化する条件にある。

図中の破線は鉄—酸素系の相平衡図¹⁶⁾であり、AB 線は固体鉄と Wustite の共存線である。またそれは Fig. 1 の上段の図に示された固体鉄、Wustite、熔融スラグが共存する線とほぼ一致する。

Fig. 8 Lead solubility for the $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x$ slag of $Q=0.42$.

また図中に (11) の反応を基に、等酸素分圧線を示した。この線の傾きもまた (11) 式の反応熱に照応する。

4・3 CO ガスによる鉛の還元平衡

金属鉛が共存する際のスラグ中の鉛濃度 ($\% \text{Pb}$) と $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ の関係は、(15) 式の MO を PbO (1), M を Pb (1) とおき、平衡定数を K_{15} とすると、(19) 式で表される。

$$(\% \text{Pb}) = M_{\text{Pb}}(n_T) (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}) / \{K_{15} (\gamma_{\text{PbO}})\} \quad \cdots (19)$$

ISP 溶鉱炉から出るスラグを $Q=0.42$, $(\% \text{FeO}_x)=40$ とすると、Fig. 2 (c) から $(\gamma_{\text{PbO}})=1.5$ が得られ、 (n_T) は 1.58 である。Table 3 の ΔG° を利用して $K_{15} = -0.581 + 4780/T$ を求め、(19) 式の対数をとると (20) 式が得られ、この関係を Fig. 8 に示した。

$$\log (\% \text{Pb}) = \log (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}) - 4780/T + 2.916 \quad \cdots (20)$$

図中に 40% の酸化鉄を含むスラグが金属鉄と共存する線も示したが、この条件におけるスラグ中に溶ける鉛は、Fig. 1 にも示したように 0.1 ないし 0.2% である。Table 3 に示した CO_2 (g) 生成反応と PbO (1) 生成反応の ΔG° に関する A 項を比べると明らかのように、CO による PbO の還元反応は発熱反応であるので図中の直線は左上がりになっており、低温ほど鉛の溶解量は少ない。ISP 溶鉱炉炉床部の温度と酸素ポテンシャルがどの程度であるか定かではないが、1,623K 程度で金属鉄飽和に近い条件と推測されているようである。幸塚は ISP 溶鉱炉から出てきたスラグ中の酸素ポテンシャルを実測し、その結果を 1,523K に標準化したとき、 $\log P_{\text{O}_2}$ は -11.0 から -11.8 であると報告している¹⁷⁾。Fig. 1 の上段の図に示すように 1,523K において、 $Q=0.42$, $(\% \text{FeO}_x)=40$ のスラグが金属鉄と平衡する $\log P_{\text{O}_2}$ は -11.5 であるので、ISP 溶鉱炉炉床部でスラグは金属鉄が飽和するまで還元されているのかもしれない。そうであると、Fig. 8 よりスラグに酸化溶解している鉛は 0.2% 以下と考えられる。現実の ISP 溶鉱炉から出てくるスラグには 0.8% 位の鉛が含まれているので、その大部分は金属鉛粒、あるいは鉛を含むマトリが機械的に懸垂したものによると考えられる。

4・4 CO ガスによる亜鉛の還元平衡

スラグ中の亜鉛濃度と気相中の亜鉛蒸気の平衡分圧 P_{Zn} の関係は、(15) の MO を ZnO (s), M を Zn (g) とおき、その平衡定数を K_{15}^* とすると、(21) 式で表される。

$$(\% \text{Zn}) = M_{\text{Zn}}(n_T) P_{\text{Zn}} (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}) / \{K_{15}^* (\gamma_{\text{ZnO}})\} \quad \cdots (21)$$

ここで $M_{\text{Zn}}=65.37$, $\log K_{15}^* = 6.283 - 9844/T$ であり、 $Q=0.42$, $(\% \text{FeO}_x)=40$ のスラグでは $(n_T)=1.58$ であり、(21) 式の対数をとると、

$$\log (\% \text{Zn}) = \log P_{\text{Zn}} + \log (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}) + 9844/T - \log (\gamma_{\text{ZnO}}) - 4.269 \quad \cdots (22)$$

を得る。また (γ_{ZnO}) は Fig. 2 (b) より得られる。 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$, $1/T$, P_{Zn} を x, y, z 軸とした直交座標に等 $(\% \text{Zn})$ 面を表すと便利

Fig. 9 Zinc content in the slag of $Q=0.42$ and $(\%FeO_x)=40$ at $p_{Zn}=0.4$.

Fig. 10 Partial pressure of zinc equilibrated with the slag containing 8% zinc and having $Q=0.42$ and $(\%FeO_x)=40$.

に利用できる図面ができるが、二次元の紙面上に表現し難いので、一例として $p_{Zn}=0.4$ におけるスラグ中亜鉛の等濃度線を Fig. 9 に、 $(\%Zn)=8$ における等亜鉛分圧線を Fig. 10 に示した。Fig. 9, 10 中の線が右上がりになっているのは、CO による ZnO の還元が吸熱反応であるためであり、生成する亜鉛が気体であるのでなおさらこの吸熱量が大きい。Fig. 9 より鉄飽和におけるスラグ中の亜鉛は、温度が 100 度上昇することにより半減することが分かる。ISP 溶鋳炉から出るスラグの平均的な亜鉛濃度は 8% 程度といわれる。Fig. 10 において、ISP 溶鋳炉炉床部の温度と p_{CO_2}/p_{CO} をいくらかと考えたらよいか定かではないが、前節で述べたように 1,623K で鉄飽和とすると、このスラグの持つ平衡亜鉛蒸気圧は極めて高く 1 気圧かそれ以上である。見方をかえると、ISP 溶鋳炉炉床部における CO によるスラグ中の亜鉛の還元揮発反応の抵抗はかなり大きいものと考えられる。この原因として、1) スラグ表面からの亜鉛の還元揮発速度が遅いこと、2) 堅型の充填層を通して熱風を送るため、羽口には大気圧より 0.4 ないし 0.5 気圧高い圧力がかかり、膨張を伴う揮発反応には不利な条件になっていること、3) 炉頂から出るガス中の亜鉛蒸気濃度は体積率で 7% 程度であるといわれるが、炉の高温部で発生した亜鉛蒸気が炉上部の低温部で再酸化し亜鉛が炉内で循環するため炉床部での亜鉛の分圧はこれより高いと推測されること等が考えられる。

5. 結 言

ISP 溶鋳炉炉床部における亜鉛と鉛の還元について平衡論的に考察するため、1,473 ないし 1,673K において、鉄るつば中で $CaO-SiO_2-FeO_x$ 系スラグと溶融鉛あるいは亜鉛を含む溶銅間の平衡実験を行

いスラグ中の酸化鉛と酸化亜鉛の活量係数を求めた。得られたデータを用い、ISP 溶鋳炉炉床部の条件におけるスラグ中の鉛および亜鉛の含有率と温度、 CO_2 と CO の分圧比の関係を推定した。

得られた結果を以下に要約する。

1) 1,473 ないし 1,573K において $\%CaO/(\%CaO+\%SiO_2)=0.42$ のスラグに酸化溶解する鉛は 0.1 ないし 0.2% である。スラグ中の酸化鉄濃度が 30 から 50% まで増加すると PbO の活量係数は 1.0 から 1.7 に増大し、50% 以上では酸化鉄濃度の増加に伴い PbO の活量係数の増大はみられない。PbO の活量係数の温度依存性は著しくない。

2) ZnO の活量係数は $\%CaO/(\%CaO+\%SiO_2)$ の増加に伴いスラグが塩基性になると増大し、亜鉛はスラグから抜けやすくなる。1,573K における $CaO-SiO_2-FeO_x$ 系スラグ中の ZnO の活量係数は組成に応じ 0.5 から 4 の範囲にある。一定のスラグ組成のもとで ZnO の活量係数は高温ほど小さい。1,673K における溶融酸化鉄中の ZnO の活量係数は 2 程度である。

3) CO ガスによる ZnO の還元は吸熱反応であり、高温ほどこの反応は進み、100 度温度が上昇するとスラグ中の亜鉛濃度は半減することが期待される。ISP 溶鋳炉炉床部で 8% 亜鉛を含むスラグの平衡亜鉛蒸気圧は 1 気圧程度とかなり高いことが予想される。ひるがえると ISP 溶鋳炉炉床部における CO によるスラグからの亜鉛の還元揮発に対する反応抵抗はかなり大きいことが示唆される。

謝辞 実験の実施に助力頂いた岩手大学工学部学生の柳谷和人氏（現在（株）日産サニー宮城）に感謝申し上げる。また ISP 溶鋳炉の操業条件等についてご意見を頂いた、八戸製錬（株）八戸製錬所の西川昌輝所長、菊田和幸次長および技術系スタッフの皆様にお礼申し上げます。また本研究は文部省科学研究費補助金総合研究（A）（課題番号 04303006）の援助を受け実施されたことを付記し、研究代表者の東北大学工学部の阿座上竹四教授に謝意を表する。

引 用 文 献

- Charette, G. G. and Flengas, S. N. : J. Electrochem. Soc., Vol. 115, p. 796 - 804, (1968)
- Altman, R. L. : Anal. Chim. Acta, Vol. 63, p. 129 - 138, (1973)
- 阿座上竹四・矢沢 彬 : 日本鉱業会誌, Vol. 84, p. 1663 - 1668, (1968)
- Surapunt, S.・武田要一・板垣乙未生 : 資源と素材, 投稿予定
- Massalski, T. B. : Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1, p. 916, (1986), American Society for Metals (Ohio)
- Takeda, Y. and Yazawa, A. : Proceedings of Productivity and Technology in the Metallurgical Industries (Koch, M. and Taylor, J. C., eds.), p. 227 - 240, (1989), TMS (Pennsylvania)
- Coughlin, J. P. : Bureau of Mines, Bulletin 542, (1954)
- 矢沢 彬編 : 非鉄金属製錬, p. 315 - 321, (1980), 日本金属学会
- Knacke, O., Kubaschewski, O. and Hesselmann, K. : Thermochemical Properties of Inorganic Substances II, p. 2336 - 2337, (1991), Springer-Verlag (Berlin)
- Taskinen, A. I., Toivonen, L. M. and Talonen, T. T. : Proceedings of Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes (Fine, H. A. and Gaskell, D. R. eds.), p. 741 - 756, (1984), The Metallurgical Society of AIME (Pennsylvania)
- 小川 修 : 平成元年度資源・素材関係学会合同秋季大会分科研究会資料（京都）, D1, p. 31 - 35, (1989)
- Muan, A. and Osborn, E. F. (宗宮重行 訳) : 酸化物の相平衡, p. 112, (1971), 技報堂（東京）
- Lange, A. : Advances in Extractive Metallurgy, p. 207 - 223, (1968), Inst. Min. Metall. (London)
- Filipovska, N. J. and Bell, H. B. : Trans. Inst. Min. Metall., Vol. 87, p. C94 - 98, (1978)
- 吾妻 潔・後藤佐吉・小川 修 : 日本鉱業会誌, Vol. 81, p. 686 - 690, (1965)
- Schürmann, E. and Kraume, G. : Arch. Eisenhüttenwes., Vol. 47, p. 471 - 476, (1976)
- Kozuka, Z. : Proceedings of MMIJ/AusIMM Joint Symposium, Session JD Metallurgy, p. 195 - 202, (1983)