■■■ 論文

銅溶錬マットおよび白鋳からの アンチモンの揮発除去*

大石敏雄¹ 堀口元宏²
河崎陽一² 小野勝敏³

Removal of Antimony by Volatilization from Industrial Copper Matte and White Metal

by Toshio OISHI¹, Motohiro HORIGUCHI²,
Yoichi KAWASAKI² and Katsutoshi ONO³

1. Faculty of Engineering, Kansai University, Yamate-cho, Suita-shi 564
2. Graduate Student of Kansai University
3. Faculty of Engineering, Kyoto University

Removal of antimony by volatilization from an industrial copper matte or white metal was carried out at 1,523 K. The experimental conditions favored to the effective removal of antimony was selected from the thermodynamic considerations.

H₂S gas was used as a bubbling gas to increase the partial pressure of sulfur and simultaneously the activity coefficient of antimony in the melt.

The antimony concentrations both in the matte and white metal were effectively lowered by bubbling 10 % H₂S-Ar mixed gas into the melt under a reducing atmosphere.

In the case of matte, for example, antimony was removed from 2,000 mass ppm to a level of 10 mass ppm in 3.6 ks at a gas flow rate of 8.3 cc/s.

KEY WORDS : Vapor Pressure, Removal by Volatilization, Copper Matte, White Metal, Antimony

1. 緒 言

銅溶錬において得られる粗銅中の有害不純物である Sb, Bi, As, Pb 等は、溶錬炉と転炉においてスラグ中へ除去されるか排煙ダストとして除去されている。これら不純物の溶錬工程での除去のうち、アンチモンが最も除去の困難な元素とされてきた。

不純物の揮発除去を考える場合、アンチモンはヒ素と同様、銅との親和力が極めて強いので、銅の活量が増大すると除去が困難となる。したがって、銅の活量が低いマットまたは白鋳初期にできるだけ除去しておくことが望まれる。

熱力学データによるとマットまたは白鋳中のアンチモンの活量係数はイオウ分圧の上昇とともに急激に上昇する。これを利用することによりアンチモンの揮発は促進されることが予想される。

そこで本研究では、減圧下で連続的にイオウをマットまたは白鋳中に吹き込むことにより、イオウ濃度の減少を補いつつアンチモンを揮発除去させる方法を考案した。本方法はアンチモンの除去が主目的であるが、鉛およびビスマスも共存させ、除去速度の比較を行った。

2. 実験原理

熱力学データによれば、金属アンチモンおよびアンチモンの硫化物の蒸気種として Sb, Sb₂, Sb₄, SbS, Sb₂S₃, Sb₂S₄, Sb₃S₂ および Sb₄S₃ が存在することが知られている¹⁾。

硫化物融体中に溶け込んでいるアンチモンが金属蒸気として揮発する場合の反応は

と表され、標準自由エネルギー変化 ΔG° は

$$\Delta G^\circ_{(1)} = -RT \ln \frac{p_{\text{Sb}_m}}{a_{\text{Sb}}^m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。ここで a_{Sb} は硫化物融体中の Sb の活量を、 p_{Sb_m} は Sb_m の蒸気圧を表す。

また蒸気種が硫化物の場合の反応は

したがって

$$\Delta G^\circ_{(2)} = -RT \ln \frac{p_{\text{Sb}_m\text{S}_n}}{a_{\text{Sb}}^m \cdot p_{\text{S}_2}^{n/2}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

の関係が得られる。式(2)および(4)より、融体中のアンチモンの活量が大いほど金属アンチモンとして揮発しやすく、さらにイオウ分圧が大きくなると硫化アンチモンとしても揮発することがわかる。Roine ら²⁾は白鋳および種々の Cu/Fe 比のマット中の

* 1995年8月24日受付 11月9日受理

1. 正会員 工博 関西大学教授 工学部材料工学科

2. 関西大学大学院生 工学研究科

3. 正会員 工博 京都大学教授 工学研究科エネルギー応用工学専攻

〔著者連絡先〕 FAX 06-388-8797 (関西大・材料)

キーワード: 蒸気圧, 揮発除去, 銅マット, 白鋳, アンチモン

Fig. 1 The activity coefficients of As, Sb, Bi and Pb, and the activity of copper and partial pressure of sulfur in molten copper sulfide at 1,473 K.

Fig. 2 The activity coefficients of As, Sb, Bi and Pb, and the activity of copper and partial pressure of sulfur in the matte at 1,473 K.

Bi, Pb, Sb および As の活量係数とイオウ濃度の関係を示している。Fig. 1 および 2 に彼らが得た白鉛と Cu/Fe = 2.5 (モル比) のマットに対する 1,473 K におけるイオウ濃度と各元素の活量係数の関係を示した。両図の左端の A および E で示されるイオウ濃度で、白鉛 (Cu_2S) は溶銅と、マット ($\text{Cu}_2\text{S-FeS}$) は γ 鉄 (fcc) とそれぞれ平衡する。両図から Pb および Bi の活量係数 (γ) は硫化物中のイオウ濃度の増加に対してむしろ減少する傾向にあるが、As および Sb のそれは急激に上昇する傾向を示していることがわかる。すなわち As および Sb は Cu との親和力が極めて強いことを示している。同図には同時にイオウ分圧も示されているが、両図ともそれぞれ化学量論組成 Cu_2S および $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ 近傍でその値は急激に上昇している。また著者が Cu_2S の活量を近似的に 1 とおき、 Cu_2S の標準生成自由エネルギー³⁾と Roine らの p_{S_2} を用いて求めた Cu の活量曲線を Fig. 1 中に、また Fig. 2 には Cu/Fe (モル比) = 2.5 のマットを $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ の理想溶液と考え、 $a_{\text{Cu}_2\text{S}}$ を一定値 0.556 とおき同様の方法で求めた Cu の活量曲線を描いた。両者とも Cu_2S の活量を一定とおいたため a_{Cu} に関しては正確さを欠くが、イオウ濃度の増加とともに a_{Cu} が急激に減少していることが読み取れる。

いま例えば、白鉛中のイオウ濃度を溶銅と平衡する組成から化学量論組成 (Cu_2S) まで増加させるとイオウ分圧は 30~40 倍、アンチモンの活量係数は約 100 倍上昇し、アンチモンの揮発とい

Fig. 3 Relationship between vapor pressures of various gaseous species and impurity concentrations (% M) in the Cu-S melt with the composition of 19.5 mass % sulfur at 1,473 K.

Fig. 4 Relationship between vapor pressures of various gaseous species and impurity concentrations (% M) in the Cu-S melt with the composition of 20.15 mass % sulfur (stoich. Cu_2S) at 1,473 K.

う観点からすれば、その蒸気種が金属アンチモンであるか硫化物であるかにかかわらず、イオウ濃度を化学量論組成に近づけることができれば、これらの蒸気圧は急激に上昇し、アンチモンの揮発除去には有利なことがわかる。Fig. 3 に溶銅と平衡する白鉛中の各種不純物濃度とそのときの蒸気圧を、Fig. 4 に化学量論組成の白鉛 (mass % S = 20.15) 中のそれらの関係を示した。ただし、不純物の活量は Henry の法則に従うと仮定した。また、両図とも i 成分の蒸気圧 p_i が 10^{-5} Pa 以上のもののみを示した。硫化物に関する熱力学データはまだ正確さを欠くものがあり、厳密なことは言えないが、著者が用いたデータによると Sb は板垣ら⁴⁾が述べているように Bi, As 等と比べると金属および硫化物とも蒸気圧が低く、揮発による除去が難しい元素であるといえる。したがって Sb の揮発除去を有効に行うためには減圧が必須条件であると思われる。Fig. 3 および 4 から、硫化銅中のイオウ濃度を化学量論組成まで高めると、 p_{Sb} がかなり上昇すること、つまり Sb は金属単体の形で最も蒸発しやすいことがわかる。

Fig. 5 Relationship between total pressure and degree of dissociation of H_2S at 1,523 K.

Fig. 3 および 4 にはそれぞれのイオウ濃度におけるイオウ分圧 ($\log P_{\text{S}_2}/P^\circ = -6$ および -4.5 , $P^\circ = 101,325 \text{ Pa}$) も点線で示したが、Fig. 4 では不純物濃度が減少するとイオウの $\text{S}_2(\text{g})$ としての蒸発が相対的に無視できなくなるという問題が生ずる。したがって減圧揮発除去を行い、なおかつ硫化物中のイオウ濃度の減少を抑えるためには、操作の途中に連続的にイオウを浴中に導入する必要がある。

H_2S ガスは高温で式(5)のように解離する。

式(5)の標準自由エネルギー変化¹⁾を用いて、1,523 K における平衡ガス分圧と全圧の関係を求め、Fig. 5 に示した。図より減圧下では、本実験条件を満たす高イオウ分圧が得られることがわかった。したがって、本研究では 10 % H_2S -Ar 混合ガスを減圧下で試料融体中に吹き込むことにより浴中のイオウ濃度を高め、Sb の揮発を促進させる実験を行った。

3. 実験

3・1 試料の合成

試料には市販の Cu 粉末と CuS 粉末を Cu_2S の化学量論組成になるよう混合調整したものに Sb_2S_3 、Bi および Pb をそれぞれの金属濃度で 0.5 mass % 近傍の組成になるよう添加したものをまず予備実験として用いた。

次に銅溶錬で産出するマットと白鉛について実験を行った。Table 1 にマットおよび白鉛の対象元素の濃度を示したが、Pb はすでに多量に含まれていたためこの場合は Pb は加えず、Sb と Bi のみをそれぞれ初期濃度が約 0.5 mass % となるよう添加した試料を用いた。

3・2 実験装置および操作方法

Fig. 6 に本実験に用いた装置の概略図を示した。反応管には外径 70 mm、内径 60 mm、長さ 550 mm のアルミナ製丸底一端閉管を、るつぼには合成硫化銅の場合には外径 44 mm、内径 38 mm、高さ 100 mm の、白鉛およびマットの実験には外径 50 mm、内径 40 mm、高さ 150 mm のムライト製またはアルミナ製のるつぼを用いた。反応管の上部はステンレス製のキャップにより密閉されており、排気用の導管、ガス吹き込み用ランス、熱電対保護管用の孔が設けられている。なお系内を減圧にして実験を行う場合は、排気用導管に油回転真空ポンプを接続した。

吹き込み用ガスは 10 % H_2S -Ar 混合ガスを用いたが、比較のため Ar ガスおよび 5 % H_2 -Ar 混合ガスを用いた実験も行った。ポンプからの排気ガスは硫酸銅水溶液を通すことにより環境の保

Table 1 Concentrations of Sb, Bi and Pb in matte and white metal. (mass %)

Sample	S	Sb	Bi	Pb
matte	22.2	0.038	0.053	1.04
white metal	18.7	0.089	0.026	0.52

Fig. 6 Schematic diagram of the experimental apparatus.

全に努めた。

操作方法は、合成 Cu_2S 110 g、銅溶錬現場のマットまたは白鉛の場合は 150 g に所定量の Sb_2S_3 、Bi および Pb を添加した試料をるつぼに入れ、図のように設置後、油回転真空ポンプにより排気し系の気密性を確認した。その後 Ar ガスを導入し、まず 600 K 近傍で約 36 ks 保持後、徐々に升温し、1,523 K に保持した。試料融解後、Ar ガスを 5 cc/s の流速で 300 s 融体中に吹き込むことにより浴の攪拌を行った後、分析用試料を吸い上げ、水中冷却し採取した。試料採取管には外径 4 mm、内径 3 mm の不透明石英管を用いた。この時点の不純物濃度を時間 0 における濃度とした。

その後、常圧で実験を行う場合は系内を大気圧に保ったまま、融体中に 10 % H_2S -Ar 混合ガスを吹き込み、所定時間経過後 (通常 900 s) にランス先端を融体直上に上げて 10 % H_2S -Ar ガスの吹き込みを止め、キャリアーガスをアルゴンガスに切り換えたのち、系内をアルゴンガスで置換し、試料を採取した。その後再度混合ガスの吹き込みを行い、上記操作を繰り返した。

また減圧で実験を行う場合は、系内を油回転真空ポンプで連続的に排気させながら、融体中にガスを吹き込み、所定時間経過後にランスを融体直上に上げてガスの吹き込みを止め、キャリアーガスをアルゴンガスに切り換え、系内を常圧に戻し、試料を吸い上げ採取した。その後再度系内を真空にした後、上記操作を繰り返した。

Pb、Bi および Sb 濃度の分析は ICP 発光分光分析により行った。

3・3 実験条件

本実験はすべて 1,523 K にて行った。減圧下で実験を行う場合にはガス吹き込み実験直前に Ar ガスを用いて、油回転真空ポンプから排気されるガスを水中にバブリングさせ、メスシリンダに捕集することによりガス流量を求めた。またこのときの系内の圧力はかなり粗い方法ではあるが、水銀柱を目視することにより読み取った。

系内の圧力とガス流速の関係は系の容積、用いた真空ポンプの排気能力、反応管から真空ポンプまでの配管の太さおよび長さ等により決まるものであるが、本実験装置ではガス流速を5 cc/sに保つと系内の圧力は 3×10^3 Paとなった。系内の圧力とガス流速の関係は実験直前に毎回測定したが、上記関係には再現性があった。

用いた試料の種類と実験条件は次の通りである。

- 1: 研究室で合成した Cu_2S (常圧);
10 % H_2S -Ar 混合ガス
- 2: 研究室で合成した Cu_2S (減圧);
Ar, 5 % H_2 -Ar または 10 % H_2S -Ar 混合ガス
- 3: 銅溶錬マット (減圧);
10 % H_2S -Ar 混合ガス
- 4: 銅溶錬白鍍 (減圧);
10 % H_2S -Ar 混合ガス

4. 実験結果および考察

4・1 合成 Cu_2S からの不純物の揮発除去

Fig. 7 に常圧で 10 % H_2S -Ar 混合ガスをバブリングさせた結果を示した。実験は混合ガスの流速が 3.3, 8.3 および 16.7 cc/s の 3 通りの場合に対して行ったが、図の複雑さを避けるため Fig. 7 には 3.3 および 16.7 cc/s の結果のみを示している。流速の増加とともに各元素とも除去速度が大きくなる傾向を示しているが、その速度は全般的に緩慢である。なお流速 8.3 cc/s の場合には各元素ともその除去過程は 3.3 と 16.7 cc/s のほぼ中間の走行を示した。

Fig. 8 には減圧下で Ar ガスのみ、および 5 % H_2 -Ar 混合ガスを吹き込んだ場合の結果を示した。ガス流速は両者とも 5 cc/s である。両吹き込みガスとも Bi および Pb は極めて速やかに減少している。これは Fig. 1 および 3 からわかるように、Bi および Pb は主に金属蒸気として揮発すること、それらの活量係数はイオウ濃度にはあまり依存しないことによるものと思われる。一方、Sb は Ar ガスの場合には全く除去されず、5 % H_2 -Ar 混合ガスの場合にも Sb の減少量は微少であった。実験後の試料のイオウ分析を行ったところ、Ar ガス吹き込みの場合は 19.3

mass % S, 5 % H_2 -Ar 混合ガス吹き込みの場合は 19.6 mass % S が得られた。事実、5 % H_2 -Ar 混合ガスをういた場合の実験終了後の硫化銅の EPMA 観察を行った結果、金属 Cu の析出が認められた。この析出 Cu 中のイメージ像観察では、ガス吹き込み操作中にすでに析出していたと思われる Sb 濃度の極めて濃い Cu と、冷却過程で析出したと思われる Sb 濃度が若干薄い Cu との 2 種類の析出物があることがわかった。つまり Sb の揮発が生じなかったのは、操作中にイオウも S_2 として揮発した結果 Cu の析出が一部で生じ、浴中の Sb の活量係数が極めて小さくなっていくことに起因していると思われる。

Fig. 9 に減圧下で 10 % H_2S -Ar 混合ガスを吹き込んだときの結果を示した。Sb の除去過程の走行は 2 回の吹き込み操作に対して良好な再現性が認められた。5.4 ks の操作で 0.13 mass % Sb が 20 mass ppm レベルまで下がっており、極めて良好な結果を得た。なお Sb 濃度の時間 0 に対する値 (融解後、常圧で 300 s の Ar 吹き込み攪拌の後採取した試料) が、配合濃度 0.5 mass % に比べかなり低めに出ている。これは Sb のみを Sb_2S_3 の形で添加しているため昇温過程で揮発した可能性も考えられるが、詳細については現段階で不明である。なお Pb および Bi に対しては Ar ガスのみの減圧吹き込みと同様に速やかに除去されている。

4・2 マットからの不純物の揮発除去

Fig. 10 に減圧下で 10 % H_2S -Ar 混合ガスを吹き込んだときの結果を示した。Sb は初期濃度 0.5 mass % Sb が 6.3 ks 後に約 0.02 mass % まで除去された。この場合も 2 回の吹き込み操作に対して良好な再現性が認められた。

Fig. 7 から明らかのように、Sb の除去速度は混合ガスの流速により影響を受ける。したがって本実験でも流速を 8.3 cc/s へと増加させてみた。この場合、系内の圧力は 4.8 kPa であった。Fig. 10 に Sb のみの結果を印で示したが、揮発は明らかに促進され、3.6 ks で 10 mass ppm レベルまで減少した。

4・3 白鍍からの不純物の揮発除去

Fig. 11 に減圧下で 10 % H_2S -Ar 混合ガスを吹き込んだ時の結果を示した。2 回の実験とも Sb は吹き込み開始後 1.8 ks まで

Fig. 7 Variation of Sb, Bi and Pb concentrations by bubbling 10 % H_2S -Ar mixed gas into the synthetic Cu-S melt with time under the condition of total pressure of 101,325 Pa at 1,523 K.

Fig. 8 Variation of Sb, Bi and Pb concentrations by bubbling Ar or Ar- H_2 mixed gas at a rate of 5 cc/s into the synthetic Cu-S melt with time under the condition of reduced pressure at 1,523 K.

Fig. 9 Variation of Sb, Bi and Pb concentrations by bubbling 10 % H_2S -Ar mixed gas at a rate of 5 cc/s into the synthetic Cu-S melt with time under the condition of reduced pressure at 1,523 K.

Fig. 10 Variation of Sb, Bi and Pb concentrations by bubbling 10 % H_2S -Ar mixed gas at a rate of 5 cc/s into the industrial matte with time under the condition of reduced pressure at 1,523 K.

はほとんど除去されていない。Table 1 に示しているように今回用いた白鉛中のイオウ濃度は 18.7 mass % と低濃度であり、浴のイオウ分圧が極めて低い状態にあったものと思われる。したがって H_2S ガス吹き込みの初期段階においては、浴のイオウ濃度の増加にガス中の S 成分が費やされ、イオウ濃度が化学量論組成に近づくにつれて Sb の活量係数が上昇し、揮発が起これ始めたものと思われる。さらに、これはマットの場合にも考えられることであるが、現場の試料は相当量の酸素を含んでいると考えられる。吹き込まれた H_2S の一部は解離後浴中の酸素と反応し、 H_2O または SO_2 を生成する脱酸反応も起こしているはずである。したがって SO_2 生成の場合には H_2S から解離したイオウがマット中のイオウ濃度上昇に使われず、このこともガス吹き込みの初期段階で Sb の除去速度が緩慢である原因の一つと考えられるが、Fig. 10 から読み取れるように、吹き込み初期には試料がまだ多量に存在しているにもかかわらずマット試料中の Sb の除去が比較的順調に行われていることからすると、 H_2O および SO_2 生成に消費されるための影響は小さいものと思われる。

なおマットを用いた場合、Bi が 20~30 mass ppm の値で停滞し、それ以上除去されていない。これは現場白鉛中に含まれる Bi との親和力の強い Ni をはじめとした不純物の影響とも考えられるが、詳細については不明である。

本実験では減圧下で吹き込みガスのために激しいスプラッシュが発生し、多量の硫化銅が反応管、るつば壁等に附着していたこと、さらに 1 回の試料採取量が 5~8 g であったことなどから、るつば内に残った試料重量が装入量の 1/3 またはそれ以下に減っていた。したがって除去に関する速度論的考察をするには到らなかった。

Fig. 11 Variation of Sb, Bi and Pb concentrations by bubbling 10 % H_2S -Ar mixed gas at a rate of 5 cc/s into the industrial Cu-S melt with time under the condition of reduced pressure at 1,523 K.

5. 結 言

銅マットまたは白鉛からのアンチモンの揮発除去に関して熱力学的に考察した結果、アンチモンの金属または硫化物の蒸気圧はイオウ分圧（すなわち融体中のイオウ濃度）の上昇とともに急激に上昇することがわかった。

この理論的考察を実証するため、連続的に排気を行いながら H_2S ガスを融体中に吹き込み Sb の揮発を促進させる実験を行った。その結果、銅マット、白鉛ともアンチモン濃度の大きな減少効果が認められた。特にマットに対しては初期濃度 2,000 ppm のアンチモンが 3.6 ks のガス吹き込み操作で 10 ppm レベルまで減少した。

本実験結果より、従来揮発除去の困難とされていたアンチモンもマットまたは白鉛より十分除去が可能であることがわかった。

おわりに、本研究の予備実験の一部は当時京都大学工学部冶金学科学者の池上正弘、辻林哲也両君の協力を得た。

また ICP 分析に関して京都大学工学研究科材料工学専攻 羽村 守技官の、イオウ分析には住友金属鉱山(株)別子事業所および日鉱金属(株)佐賀製錬所の分析課のご協力を得た。併せて感謝する。なお研究費の一部は平成 7 年度文部省科学研究費（課題番号：07650879）によったものである。

引 用 文 献

- 1) Roine, A., "Outokumpu HSC Chemistry for Windows" Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database, (1994)
- 2) Roine, A. and Jalkanen, H., : Metall. Trans. B, Vol. 16B, p. 129-141, (1985)
- 3) Nagamori, M. and Mackey, P. J. : Metall. Trans. B, Vol. 9B, p. 567-569, (1978)
- 4) 板垣乙未生・李龍鶴・矢沢 彬：東北大学選研集報, Vol. 39, p. 135-145, (1983)