

減圧下における溶銅中の亜鉛, 鉛の蒸発速度

吉田 孝[†] 長坂 徹也 日野 光兀

東北大学大学院工学研究科金属工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 2 (1999), pp. 167-173

Evaporation Rates of Zinc and Lead in Copper Melt under Reduced Pressure

Takashi Yoshida[†], Tetsuya Nagasaka and Mitsutaka Hino

Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

Removal of tramp elements from the remelted scrap is one of the important subjects for the recycling process of base metals such as copper. The present work was aimed to establish fundamental knowledge on the evaporation kinetics of Zn and Pb from inductively stirred liquid copper under reduced pressure. It was found that the evaporation rates of Zn and Pb from liquid copper follow the first-order rate equation with respect to Zn and Pb contents in the metal. The apparent first-order rate constant obtained is in proportional to the reciprocal of the total pressure in the reactor and is independent of the stirring condition of the melt under most of the experimental conditions. The rate of free evaporation calculated by the Hertz-Knudsen-Langmuir equation was found to be much faster than the observed rate. It was, therefore, concluded that the mass transfer in the gas phase would be the rate-limiting step in this case. However, the rate of Zn evaporation at 1693 K tended to be independent of pressure and to approach a constant value at a lower total pressure due to the effect of the mass transfer in the liquid phase. The mass transfer coefficient in the liquid phase was evaluated to be $k_l=3.0 \times 10^{-4}$ m/s. The possibility of the removal of Zn and Pb by evaporation from liquid copper was discussed on the basis of the present experimental results and considerations.

(Received May 1, 1998; In Final Form October 7, 1998)

Keywords: tramp element, recycle, evaporation kinetics, chemical reaction on phase boundary, mass transfer in liquid phase, diffusion in gas phase, rate-limiting step

I. 緒 言

銅, 鉄などのベースメタルのスクラップの再利用化は, 有価金属資源の枯渇化, 廃棄物に関する規制強化, 埋め立て処理の困難化と処理コストの上昇などにより, 早急に解決すべき課題となっている。しかしながら, 市中屑として集荷される銅スクラップには, 鉄, ニッケル, 鉛, 錫, 亜鉛などさまざまな元素が不可避免的に混入するため, これらの不純物元素を効率よく除去する方法を開発する必要がある。

溶銅からの微量不純物除去法としては, フラックスを用いる酸化精錬, 塩化精製, 湿式精錬, 電解などが考えられるが, 不純物元素の蒸気圧が銅よりも十分高ければ, 真空槽や不活性ガス吹き込みによる揮発法によってその除去が可能である。各種文献⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾に記載されている活量係数のデータから計算して, Fig. 1に1473 Kでの溶銅中における各種元素の蒸気圧と濃度の関係を示すが, 亜鉛, 鉛, ビスマス, カドミウム, マグネシウムの蒸気圧は銅に比べて非常に高く, 揮発除去法が有効であると考えられる。これらのうち, 亜鉛は

黄銅から, 鉛ははんだ材から銅中に最も高頻度で混入する不純物元素である。

過去に著者らは, 再溶解鉄スクラップからの蒸発によるトランプエレメント除去に関する基礎研究として, アルゴン送気下における溶鉄からの亜鉛の蒸発速度⁽⁹⁾, および減圧下における炭素飽和溶鉄からの錫の蒸発速度⁽¹⁰⁾を測定した。得られた結果を基に, 揮発法による再溶解鉄スクラップからのトランプエレメント除去の可能性について論じた。これらの研究に引き続き, 本研究では, 溶銅中におけるトランプエレメントの蒸発に関する基礎研究として, 溶銅中の亜鉛, 鉛の蒸発機構を明らかにすることを目的とした。また, 溶銅中のトランプエレメントの減圧処理下での蒸発による除去の可能性について検討した。

II. 実験方法

実験に用いた装置および手順は, 著者らの前報⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾と本質的には同じなので, ここではその概略について述べる。Fig. 2に実験に用いた装置の概略図を示す。銅試料の加熱には, 高周波誘導加熱炉(10 kW, 200 kHzまたは20 kW, 450 kHz)を用いた。試料保持には緻密質のアルミナるつぼ

[†] 東北大学大学院生 (Graduate Student, Tohoku University)

(外径 30 mm, 内径 24 mm, 深さ 92 mm)を使用した。溶銅温度は、ガス導入管に取り付けたプリズムを介して、銅の融点で補正した2色光温度計により測定した。なお、ガス導入管の上部には、ガラスキャップを装備し、これに測温用鏡

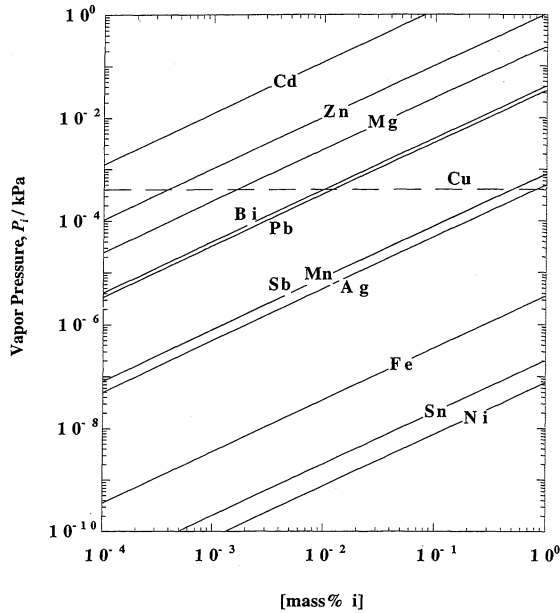


Fig. 1 Vapor pressure-composition diagram of impurities in liquid copper at 1473 K.

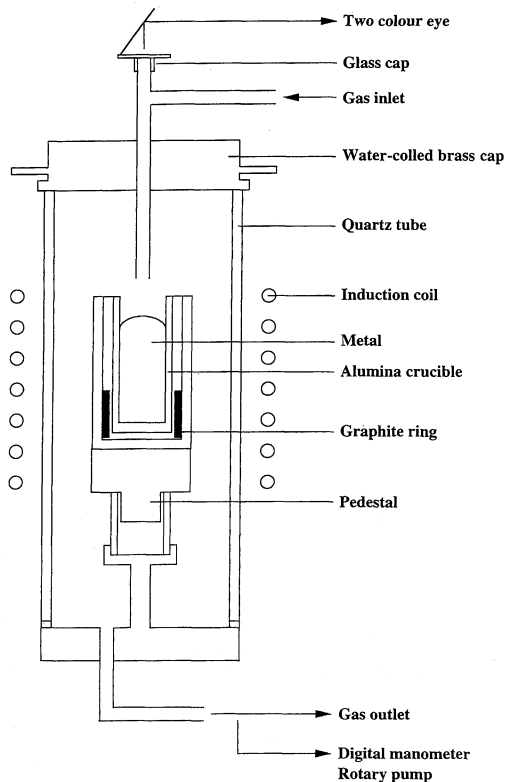


Fig. 2 Schematic drawing of the induction furnace.

を取り付けている。このキャップを取り外して試薬添加や、石英管で試料を吸引採取した。

反応管内部を Ar-H₂ ガスにより置換し、加熱溶解する。目的温度に達したら、Ar のみを流しながら金属鉛もしくは黄銅を添加し、不純物濃度を調整する。溶銅温度が安定したことを確認した後、Ar を止め、反応管内を真空ポンプで排气し、減圧処理を開始し一定炉内圧に調整する。この時点を見逃し点とし、一定時間経過後にポンプを止めるとともに Ar を導入して炉内圧を大気圧に復圧し、石英管により分析用試料を吸引採取した。その後再度反応管内を元の圧力まで減圧し、この操作を繰り返すことによって不純物元素の経時変化を求めた。試料中の亜鉛、鉛は高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法により定量した。なお、高周波加熱のみでは銅試料を所定温度まで加熱することが困難な場合があったため、るつぼの外側に誘導加熱媒体として黒鉛リングを設置した。大部分の実験では高さ 25 mm の黒鉛リングを使用した。この高さは銅浴深さ 70 mm の1/3程度であるが、一部の試験では黒鉛リングの高さを 15~75 mm まで変化させた。

解析の際には、試料採取による銅浴の質量の変化を考慮した。また、一連の試料採取に要した時間は 120 s 以内であり、この間における蒸発量は十分小さいとみなして無視した。

III. 実験結果と考察

1. 蒸発速度の反応次数

減圧条件下における蒸発除去実験の一例として、1693 K における銅中の亜鉛濃度の経時変化を Fig. 3 に示す。図より、減圧処理によって溶銅から亜鉛が迅速に蒸発除去されて

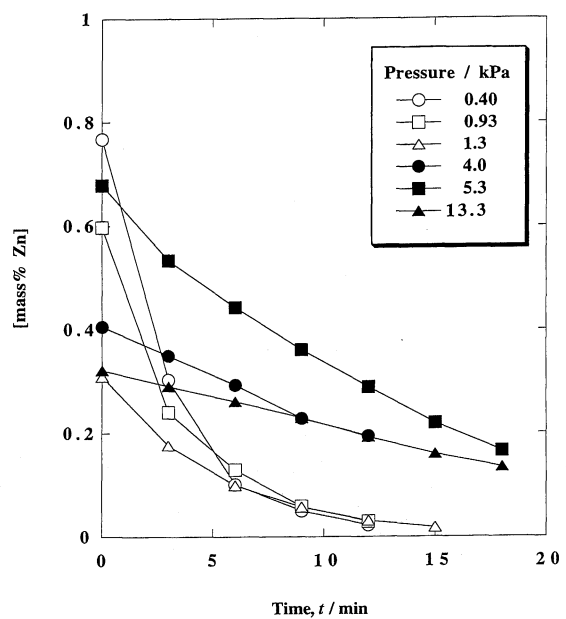


Fig. 3 Results of Zn evaporation from liquid copper at 1693 K.

いることがわかる. 亜鉛の蒸発速度, すなわち脱 Zn 曲線の勾配は Zn 濃度の低下に伴って小さくなり, 蒸発速度が濃度に強く依存していることが示唆されている. また, Fig. 4 に 1473 K における鉛濃度の経時変化を示すが, やはり鉛についても減圧処理によって揮発除去が生じていることがわかる.

溶銅からの蒸発速度が濃度の 1 次に従うと仮定すると, 式(1)で示す i 成分の蒸発反応について以下に示す関係式が成り立つ.

$$i = i(g) \quad (1)$$

$$d[\%i]/dt = -k_a(A/V)[\%i] \quad (2)$$

$$\ln [\%i]/[\%i]_0 = -k_a(A/V)t \quad (3)$$

ここで, k_a は見掛けの 1 次速度定数 ($m \cdot s^{-1}$), $[\%i]_0$ は不純物 i の初期濃度 (mass%), A は気液界面積 (m^2), V は溶銅体積 (m^3), t は反応時間 (s) である. Fig. 3, 4 の結果を式(3)により整理し, $\ln [\%i]/[\%i]_0$ と $(A/V)t$ の関係として Fig. 5 および Fig. 6 に示す. いずれの場合も両者の間には良好な直線関係が得られ, 式(3)が成立していることがわかった. 本実験で得られたすべての場合において, 同様に式(3)が成立することを確認した. すなわち, 本実験範囲内では, 溶銅からの Zn および Pb の蒸発速度は, 溶銅中の Zn および Pb 濃度に関する 1 次反応式で整理できることがわかった. Fig. 5 および Fig. 6 における各直線の勾配は 1 次速度定数 k_a に相当する. 図より示唆されるように, k_a は炉内圧力に依存していた.

2. 蒸発速度に及ぼす圧力の影響

Fig. 7 および Fig. 8 は, 見掛けの 1 次速度定数 k_a に及ぼ

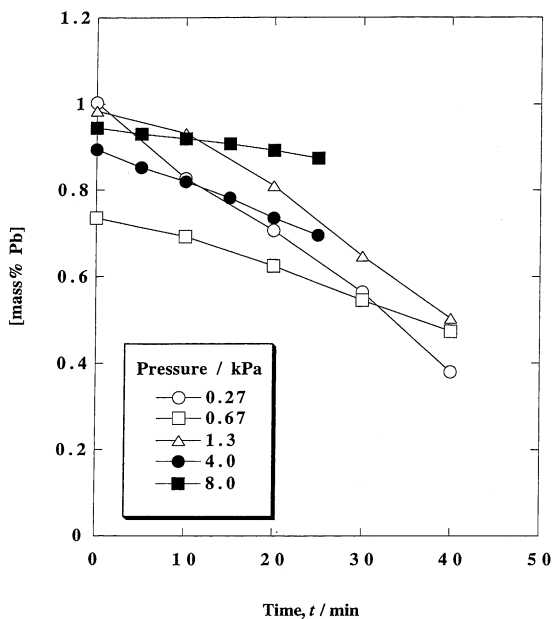


Fig. 4 Results of Pb evaporation from liquid copper at 1473 K.

す炉内圧力 P の影響を示したものである. いずれの場合においても, k_a は圧力 P の低下とともに大きくなる傾向が明瞭に認められた. $\log k_a$ と $\log P$ の間には大略直線関係が成立し, その間の傾きはほぼ -1 であった. すなわち, k_a は P^{-1} に比例して増加していた. なお, 本実験では最大出力, 周波数の異なる 2 種類の高周波加熱装置を用いて行ったが, 加熱装置による蒸発速度の差異は明瞭には認められなかった.

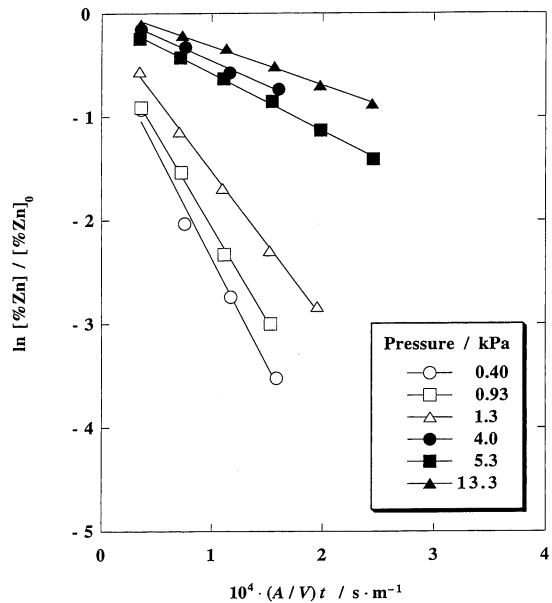


Fig. 5 First-order plots for vaporization of zinc from liquid copper at 1693 K.

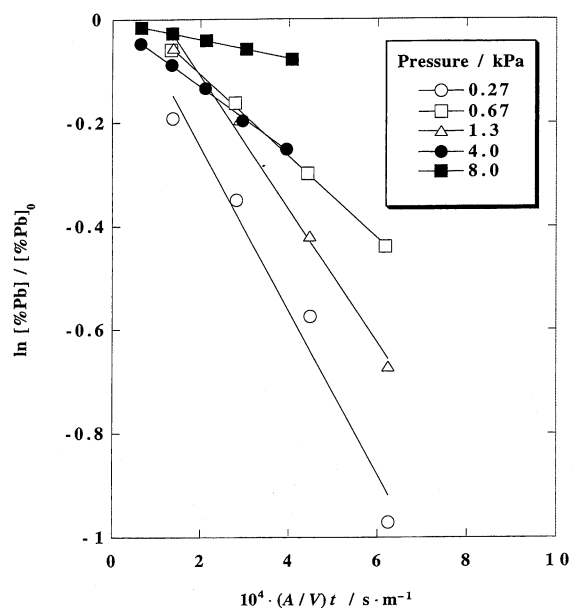


Fig. 6 First-order plots for vaporization of lead from liquid copper at 1473 K.

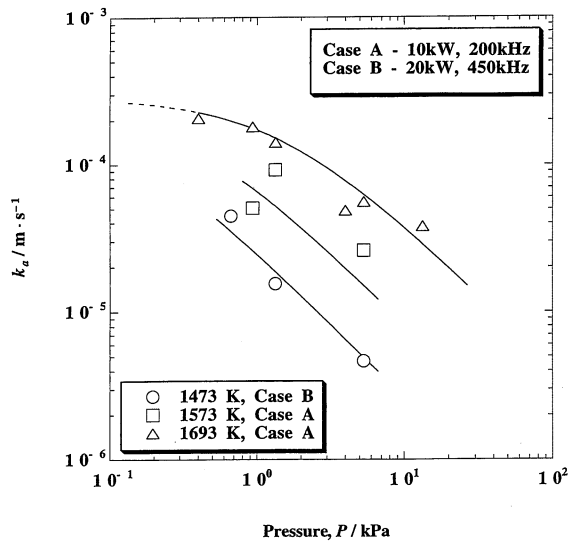


Fig. 7 Effect of pressure on the apparent rate constant of zinc evaporation from liquid copper.

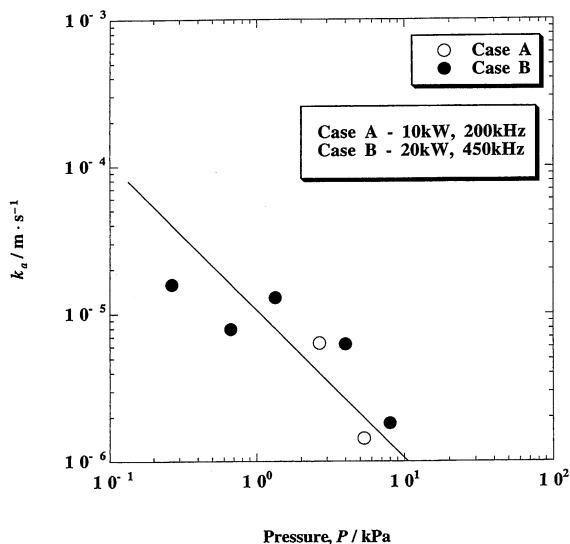


Fig. 8 Effect of pressure on the apparent rate constant of lead evaporation from liquid copper at 1473 K.

3. 攪拌状態の影響

本実験では、銅試料の誘導加熱補助媒体として黒鉛リングを用いたが、黒鉛リングによって誘導磁場が遮蔽され、黒鉛リングの存在が実験結果に影響を及ぼしている可能性が懸念された。そこで、黒鉛リングの高さを変えて同様の蒸発実験を行った。実験条件は雰囲気気圧力 0.67 kPa、温度 1473 K で、鉛の蒸発について比較した。Fig. 9 にその結果を示す。リング高さを 15, 25, 50 mm と変更しても、 k_a はリング高さの影響を受けず、ほぼ一定値を示した。しかしリング高さが銅浴深さとほぼ等しい 75 mm においては、 k_a は著しく小

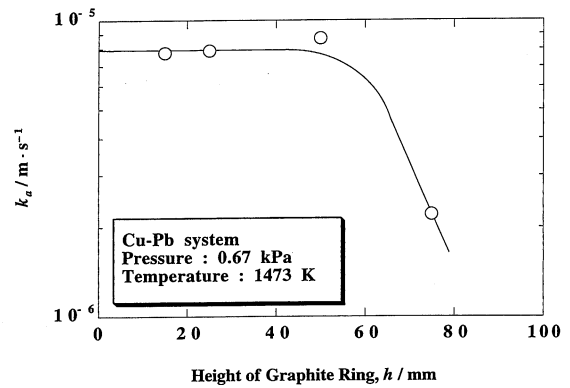


Fig. 9 Effect of graphite ring as susceptor on k_a .

きな値となった。これは、黒鉛リングによる電磁場遮蔽効果が大きくなり、後述するように液側物質移動過程の影響が無視できなくなったためと推測される。しかしながら、Fig. 9 に見られるように、本研究で主な実験条件であるリング高さ 25 mm においては、その影響は無視できることが確認された。

4. 溶銅からの蒸発の律速段階

溶銅からの不純物の蒸発過程は、(1)ガス側物質移動、(2)気-液界面での自由蒸発、(3)液側物質移動の 3 過程に大別することができる。このうち液側物質移動速度は、以下の式で与えられる。

$$-(V/A)d[\%i]/dt = k_l([\%i]^l - [\%i]^s) \quad (4)$$

ここで、 k_l は液側物質移動係数 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)、上付の添字の l, s はそれぞれ液相バルク、気-液界面を表わす。上式を積分すると次式が得られる。

$$-\ln \{([\%i] - [\%i]^s) / ([\%i]_0 - [\%i]^s)\} = k_l(A/V)t \quad (5)$$

液側物質移動のみが支配的であれば減圧下では $[\%i]^s$ は無視でき、次式が得られる。

$$\ln [\%i] / [\%i]_0 = -k_l(A/V)t \quad (6)$$

一方、ガス側物質移動速度は、次式で与えられる。

$$N_i = (P^T/RT)k_g \ln \{(P^T - P_i^s) / (P^T - P_i^b)\} \quad (7)$$

ここで、 N_i は気相中 i のモル流束 ($\text{mol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)、 P^T は全圧 (kPa)、 R は気体定数 ($8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)、 k_g はガス側物質移動係数 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) である。上付の添字 s', b はそれぞれ気-液界面、ガス相バルクを意味する。減圧処理によりガス相バルクにおける i の蒸気圧は無視できるとすれば式 (8) が得られ、モル濃度を質量パーセントに変換すると、式 (9) が得られる。

$$N_i = k_g P_i^s / RT \quad (8)$$

$$d[\%i]/dt = -k'_g(A/V)[\%i] \quad (9)$$

$$k'_g = \gamma_i^0 P_i^0 M_{\text{Cu}} k_g / \rho_{\text{Cu}} RT \quad (10)$$

ここで、 γ_i^0 は無限希薄領域における Raoult 基準の i の活量係数、 P_i^0 は i の純粋状態での蒸気圧 (kPa)、 M_{Cu} は銅の原子量 ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)、 ρ_{Cu} は溶銅の密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) である。式 (9)

を積分すると式(11)となる.

$$\ln [\%i]/[\%i]_0 = -k'_g(A/V)t \quad (11)$$

これより, 液側, ガス側のいずれの物質移動過程が支配的であっても, 見かけ上溶銅からの不純物の蒸発速度は濃度に関する1次反応式で与えられることがわかる.

ガス側物質移動係数は, 気相中の拡散係数に依存するので, 理論的には炉内圧力の逆数に比例すると予想される⁽¹¹⁾. また, k_l は黒鉛リングの高さや高周波周波数など, 銅浴の流動状態に影響を与える装置条件に依存すると考えられる.

前述の実験結果より, 1473 K, 1573 Kにおける亜鉛の蒸発および1473 Kにおける鉛の蒸発に関する k_a は, 本実験範囲において P^{-1} との間で比例関係が成立し, 高周波の周波数や大部分の実験を行った黒鉛リング高さの影響は無視できたことから, ガス側物質移動過程が支配的であると結論される. 一方, 1693 Kにおける亜鉛の蒸発速度については, 圧力が1.3 kPa以上では, k_a と P^{-1} の間に比例関係が認められたが, 1.3 kPa以下では圧力依存性が小さくなり, 一定値に漸近する傾向が見られた. このことから, 圧力1.3 kPa以下では, 亜鉛の蒸発速度はガス側と液側の両物質移動過程の混合律速であると考えられる.

式(3), (6), (11)を連立させることで, 総括速度定数 k_a ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)は次式で表わすことができる.

$$1/k_a = 1/k_l + 1/k'_g \quad (12)$$

式(12)を1693 Kにおける亜鉛の蒸発速度に適用することにより, 液側物質移動係数は $3.0 \times 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ と見積もられた. この値は, 著者らが溶鉄からの亜鉛の蒸発速度の測定で得られた値⁽⁹⁾とほぼ一致しており, 妥当な値であると考えられる.

5. 温度の影響

亜鉛の見掛けのガス側物質移動係数のアレニウスプロットをFig. 10に示す. 図より, $\log k'_g$ と $1/T$ の間には大略直線関係が成り立つ.

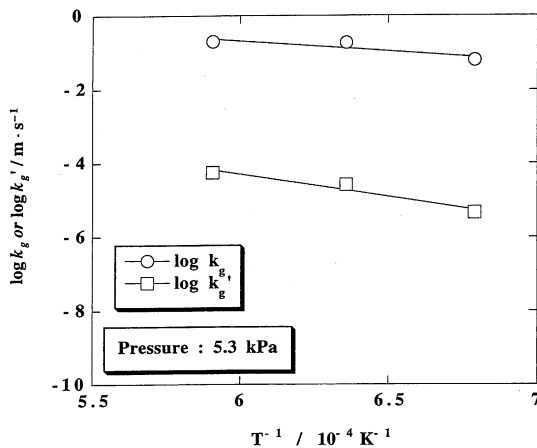


Fig. 10 Effects of temperature on apparent rate constant for the removal of zinc from liquid copper.

$$\ln k'_g = -\Delta E_R/RT + \text{const.} \quad (13)$$

直線の勾配より, 見掛けの活性化エネルギーは233 kJ/molと見積もられる.

一方, 式(10)の両辺の対数をとると,

$$\ln k'_g = \ln k_g + \ln P_i^0 + \ln (y_i^0/T) + \ln (M_{Cu}/\rho R) \quad (14)$$

これらの因子の中で, 溶銅の密度 ρ の温度依存性は無視できると仮定すれば, 式(14)を温度の逆数で微分し, 両辺に R を乗することによって次式が得られる.

$$\Delta E_R = \Delta E_k + \Delta H_v - R \frac{d \ln (y_i^0/T)}{d(1/T)} \quad (15)$$

ここで, 左辺は蒸発速度の見掛けの活性化エネルギー($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 右辺の第1項は気相中の物質移動の活性化エネルギー($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 第2項は純亜鉛の蒸発反応のエンタルピー変化($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)である. $\log k_g$ と $10^4/T$ の関係を前のFig. 10中に合わせて示す. この図の直線の傾きから $\Delta E_k = 107 \text{ kJ/mol}$ を得る. また, 溶銅中の亜鉛の活量係数のデータ⁽⁴⁾から式(15)の第3項は27 kJ/molと見積もられる. したがって, 最終的に $\Delta H_v = 153 \text{ kJ/mol}$ が得られるが, これはKubaschewskiとAlcockの収録値114 kJ/mol⁽¹²⁾に比べて若干大きい. この理由は, 各種物性値, 特に亜鉛蒸気に関する拡散係数と銅中亜鉛の活量係数の温度依存性の不確実性によるものと思われるが, 真の理由は不明である.

6. 界面における自由蒸発速度

Ward⁽¹³⁾は, 減圧条件下で高周波溶解した溶鉄からのMnの蒸発速度を測定した. その結果, Mnの蒸発速度はMn濃度の1次に比例し, 測定された1次速度定数は次式で与えられる溶鉄表面でのMnの自由蒸発速度, すなわちHertz-Knudsen-Langmuirの式と一致する事を示した.

$$k_e = \frac{CM_{Fe}y_i^0P_i^0}{\rho_{Fe}(2\pi M_i RT)^{1/2}} \quad (16)$$

ここで k_e は自由蒸発速度定数($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), M_i は i 成分の分子量($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)である. また, C は単位換算定数($10065 \text{ g}^{1/2}$).

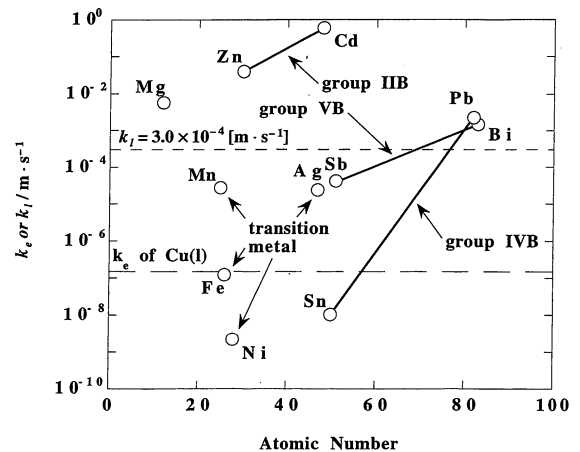


Fig. 11 Calculation of interfacial free evaporation rates of elements in liquid copper at 1473 K.

$m^{-1/2} \cdot \text{atm}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$)である. 後に, Ward と Aurini⁽¹⁴⁾, Ohno と Ishida⁽¹⁵⁾, 伊藤ら⁽¹⁶⁾は, 減圧下における溶鉄からの Cr, Cu, Mn, S, Sn の蒸発速度を測定し, 同様に各成分の自由蒸発速度が式(17)によってよく表わされる事を示した.

溶銅中においても式(17)が成り立つと仮定して, 1473 K における無限希薄の各元素の 1 次の自由蒸発速度定数を計算すると原子番号との関係は Fig. 11 のように得られる. この図からは, 同族に属する元素を比較した場合, 原子番号が大きい元素の方が k_e は高い値をとることが読み取れる. また, Cd, Zn では, k_e は $1 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の値になる. 本研究で対象元素としている Zn, Pb の k_e は図中ではそれぞれ $0.04, 2.2 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ と見積もられるが, これは本実験による実測値並びに溶銅中の物質移動係数に比べると 1 桁以上大きな値である. すなわち, 何らかの措置を施すことによって, 理論的には溶銅からの亜鉛, 鉛の蒸発除去速度をこれらのレベルまで大きくすることが可能である.

IV. 除去速度の予測

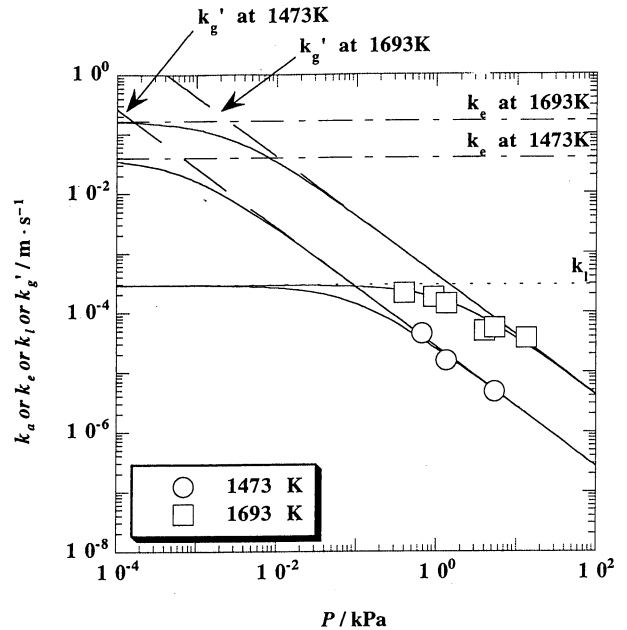
以上の実験結果を基に, 減圧処理による溶銅からの不純物の蒸発除去効率について検討する. ここでは亜鉛および鉛の蒸発を例にとって, 総括 1 次速度定数と圧力の関係を Fig. 12 に示す. ここで, 図中の実線は, 本研究で実測された 1473 K, 1693 K における亜鉛, および 1473 K における鉛の見掛けの 1 次速度定数, 点線は液側物質移動速度の実測値, 一点鎖線は Hertz-Knudsen-Langmuir の式による自由蒸発速度である. 図から, いずれの条件においても, 10 Pa 程度まで減圧することで液側物質移動が支配的になることがわかる. しかし, 銅浴に投入する攪拌エネルギーを大きくし, 液側物質移動係数を増大させることで蒸発速度をより大きくすることができ, 理論的には除去速度を自由蒸発速度が律速となるまで大きくすることが可能である. したがって, 銅スクラップを再溶解して減圧処理を行い, さらに, 溶銅の攪拌強度を大きくすることで, 銅から蒸気圧の高いトランプ元素は迅速に蒸発除去可能である.

V. 結 言

溶銅からの揮発精錬によるトランプ元素除去のモデル実験として, 減圧条件下における溶銅からの Zn, Pb の蒸発速度を測定して, 次の結論を得た.

- (1) 溶銅からの Zn および Pb の蒸発速度は, それぞれ濃度の 1 次に従う.
- (2) 亜鉛および鉛の蒸発速度は, 多くの条件ではガス側物質移動が支配的であるが, 1693 K において亜鉛の蒸発速度は, 圧力 1 kPa 以上でガス側物質移動, 圧力 0.1~1 kPa について液側およびガス側物質移動の混合律速であった. また, 液側物質移動係数 $k_l = 3.0 \times 10^{-4} (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ が得られた.
- (3) 溶銅からの亜鉛の蒸発の温度依存性より, 蒸発速度の

(A) Zn at 1473, 1693K



(B) Pb at 1473K

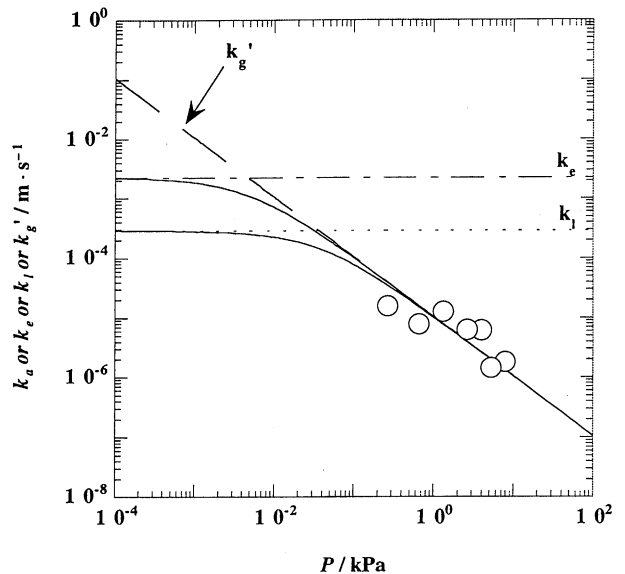


Fig. 12 Estimation of overall rate constant of tramp elements evaporation from liquid copper.

見掛けの活性化エネルギー, 気相中の物質移動の活性化エネルギーを求め, 純亜鉛の蒸発反応のエンタルピー変化として 153 kJ/mol を得た.

- (4) 減圧処理による溶銅中のトランプ元素の除去速度について実験結果を基に予測した. 本実験条件下では蒸発除去速度の最大値は液側物質移動速度であり, これは雰囲気圧力 10 Pa のオーダーまで減圧することで実現可能である. さらに, 溶銅の攪拌エネルギーを増大することでより迅速に除去でき, 理論最大値は自由蒸発律速の時であり, 1473 K

における亜鉛、鉛についてそれぞれ $0.04, 2.2 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ と見積もることができた。

終わりに当たり、実験の遂行に協力された原田健史、佐々木研悟両工学士(現在：東北大学大学院生)に深甚なる謝意を表します。

文 献

- (1) R. Hultgren and P. D. Desai: *Selected Thermodynamic Values and Phase Diagrams for Copper and Some of Its Binary Alloys*, Inter. Copper Research Association, (1971).
- (2) A. D. Kulkarni: *Metal. Trans.*, **4**(1973), 1713.
- (3) 中澤重厚: 日本金属学会誌, **41**(1977), 386.
- (4) 阿座上竹四, 矢沢 彬: 日本鉱業会誌, **84**(1968), 1663.
- (5) 東原 巖: 日本金属学会誌, **34**(1970), 679.
- (6) 矢沢 彬, 阿座上竹四: 日本鉱業会誌, **83**(1967), 666.
- (7) J. M. Larrain: *Can. Metall. Quart.*, **18**(1979), 401.
- (8) 矢沢 彬, 阿座上竹四, 川島崇司: 日本鉱業会誌, **82**(1966), 519.
- (9) 日野光兀, 王 社 斌, 長坂徹也, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **80**(1994), 300.
- (10) 長坂徹也, 日野光兀: 資材と素材, **113**(1997), 1101.
- (11) R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot: *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1960), 495.
- (12) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed., Pergamon Press, (1979).
- (13) R. G. Ward: *J. Iron Steel Inst.*, **201**(1963), 11.
- (14) R. G. Ward and T. D. Aurini: *J. Iron Steel Inst.*, **204**(1966), 920.
- (15) R. Ohno and T. Ishida: *J. Iron Steel Inst.*, **206**(1968), 904.
- (16) 伊藤桂祐, 岸本 誠, 森 克巳: 鉄と鋼, **78**(1992), 1441.