

真空熔解による粗銅の精製について

亀田満雄* 矢沢 彬**

Refining of Crude Copper by Vacuum Melting. By Mitsuo KAMEDA and Akira YAZAWA.

Evaluation of vacuum melting as the refining process for crude copper was made by thermodynamic calculations, and some fusion experiments were carried out on a laboratory scale. Experimental results obtained show the trend similar to that predicted by thermodynamical survey. Lead and bismuth, which are hardly removed by the fire refining process, were found to be easily separated by evaporation. Contents of antimony and arsenic can be reduced to about one half of the initial values, but most of nickel, selenium and silver remain in the melt. Sulfur and oxygen are removed in the form of SO₂ gas, and either of the two elements (oxygen in ordinary crude copper) remains in the melt.

The rate of degassing reaction proceeds rapidly in general. Impurities are more effectively eliminated by raising temperature and with a longer period of melting, and also by decreasing vacuum melting pressure. Specific gravity of copper metal obtained is about 8.8, while that of raw material is about 7. (Received June 17, 1963)

1. 緒 言

銅製錬における熔融銅の乾式精製は酸化還元反応を主体とするもので、大体次の3通りの場合がある。

- (1) 粗銅を直接製品型銅とする場合。
- (2) 粗銅を精製陽極銅とする場合。
- (3) 電気銅を製品型銅とする場合。

粗銅から乾式精製だけで(電解を経ずに)市場製品を得る(1)の過程は、銅のみを対象とするときは時間や経費の点でかなり経済的であるが、不純物除去が完全でないので、原料や用途の面で制限を受け一般的な方法とはなっていない。普通には転炉から出る粗銅に対し、上記(2)、(3)の乾式精製の間電解精製をはさみ、都合3段の精製過程を経て製品型銅を得るのが一般となつてきている。ところがこの際不純物除去の大部分は電解精製の過程で行なわれており、(2)は要するに粗銅中の酸素、硫黄を制御して緻密な陽極板を得る電解の予備処理過程にすぎず、(3)では不純物除去はほとんど行なわれていない。それにもかかわらず(2)、(3)の過程にはかなりの時間、労力、経費がかかつており、現在その改善や短縮が問題となつていように見受けられる。

このように銅の乾式精製は不純物除去という立場からはかなり不満足なもので、その改善が要望されるが、著者らは粗銅中の不純物には揮発しやすい元素が多いことから、現在鉄鋼の精製過程で応用部面の拡大しつつある真空処理を粗銅の場合にも適用することを考えた。銅の真空処理としては電気銅の真空熔解に関する報告が1, 2見られるが^{1), 2)}、これは対象が高純度の電気銅であるだけに不純物の動きについては明確なことは全くわかつていない。そこで熔融粗銅に真空を適用した場合の不純物除去につきまず熱力学的考察を行ない、鉄鋼の真空熔解の場合と比較検討してみたところ相当な可能性を認めたので、実験室的に小規模な真空熔解を行なつた。

この実験を行なうにあつては、真空処理が上記(2)の陽極銅精製の代りに用い得ないか、さ

日本鋳業会昭和36年春季大会(1961. 4.)、日本金属学会真空冶金に関するシンポジウム(1962. 1)にて講演。

* 東北大学工学部金属工学科

** 東北大学選鋳製錬研究所(元東北大学工学部金属工学科)

1) Stauffer, R. A., K. Fox and W. O. Dipietro: Ind. Eng. Chem. 40 (1948), 823.

2) 渡辺幸健: 金属誌, 24 (1960), A-50.

らに電解精製を省いて直接市場製品を得る可能性があるかという点を検討する目的もあつたが、そのような実用面は別としても、この実験結果により熔銅中の不純物の挙動に関しなんらかの知見を得ること、また近ごろ増加しつつある電気銅の真空熔解過程に対し参考データを得ることなどは充分期待できると考えられる。

2. 化学熱力学的考察

一般に熔銅中のある元素が真空処理した場合にとびやすいかどうかということは、その元素が呈する蒸気圧 p によつて見当をつけることができる。熔銅中のその元素の活量, 活量係数を a , γ であらわし, 原子率濃度を N とすると次の関係がある。

$$p = ap^\circ = \gamma Np^\circ \dots\dots\dots (1)$$

p° はその元素が同じ温度で純粋状態にあつたとき呈するべき蒸気圧である。この式から明らかのように p° , N , γ が大きいほど揮発除去しやすいことになる。第1表にわが国で比較的普通に見られる粗銅組成の一例を示したが、 N はもちろんこのような分析値から知ることができる。

第1表 粗銅中の各元素の量の一例と熱力学的性質

元 素	組成例(%)	純金属蒸気圧(1,200°C)		γ°
		(atm)	(mmHg)	
Cu	98.20	$4 \cdot 10^{-6}$	0.003	—
S	0.030	$5 \cdot 10^2$	—	$\sim 10^{-7}$
O	0.35	—	—	—
As	0.05	$5 \cdot 10^2$	—	$\ll 1$
Se	0.04	$1 \cdot 10^2$	—	$\ll 1$
Te	0.02	5	—	$\ll 1$
Sb	0.10	$7.5 \cdot 10^{-2}$	57	$\ll 1$
Pb	0.232	$2 \cdot 10^{-2}$	15	6
Bi	0.006	$5 \cdot 10^{-2}$	38	3.3
Ag	0.228	$2 \cdot 10^{-4}$	0.15	3.7
Au	0.0067	$2 \cdot 10^{-7}$	0.0002	0.35
Ni	0.14	$5 \cdot 10^{-8}$	0.00004	5.4
Fe	0.030	$1 \cdot 10^{-7}$	0.0001	~ 12
Al	0.010	$1.5 \cdot 10^{-5}$	0.01	< 1
Zn	0.01	9.8	—	0.2
insol.	0.43	—	—	—
Cu ₂ S		$5 \cdot 10^{-5}$	—	—
Cu ₂ O		$2 \cdot 10^{-5}$	—	—

られる粗銅組成の一例を示したが、 N はもちろんこのような分析値から知ることができる。

また各元素の純粋状態の 1,200°C の蒸気圧 p° を atm と mmHg 単位で示した³⁾。熔銅中の諸元素の活量係数については鉄冶金の場合と異り実測値は少ないが、利用するデータに基づき計算、推定を行なつた結果を第1表に掲げた。 γ° というのは無限稀薄溶液中におけるその物質の Raoult 基準活量係数で、標準状態としては 1,200°C におけるこれら元素の純粋な固体または液体をとつた。 γ° の精度はあまり高いものではなく、諸元素共存の場合の相互作用もわからないが、以下第1表の数値にもとずき各元素の真空熔解時の挙動を予測してみる。

まず基本になる銅の 1,200°C における蒸気圧 p° は 0.003 mmHg 程度で、これは 1,600°C における Fe の蒸気圧 0.07mmHg より小さく、この点真空熔解を行なう上に有利といえる。

硫黄, 酸素は熔銅中では銅と強く引き合つており, 古典的な表現をすれば Cu₂S, Cu₂O というような化合物として存在すると考えられる。したがつて純硫黄融体を 1,200°C に保てばその蒸気圧は数百気圧におよぶはずであるが, 熔銅中にとけ込んだ状態では S の Raoult 基準活量係数 γ_S が極めて小さくなると考えられる。もし正確に Cu₂S なる組成の硫化物融体が 1,200°C に保たれたとすると, そのときの p_{S_2} は既知のデータ⁴⁾ からすると第1表に示すように 10^{-5} atm のオーダーに過ぎず, また熔銅中の硫黄についての平衡論的研究⁵⁾から γ_S° に相当するものを算出してみると $10^{-7} \sim 10^{-8}$ のオーダーになる。このようなわけで熔銅中の硫黄が硫黄ガスとして脱出す

3) Olette, M. : Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 2, 1065 (1961).
 4) Schuhmann, R., Jr. and O. W. Moles : Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 191 (1951), 235.
 5) 須藤欽吾 : 選研集 10 (1954), 45.

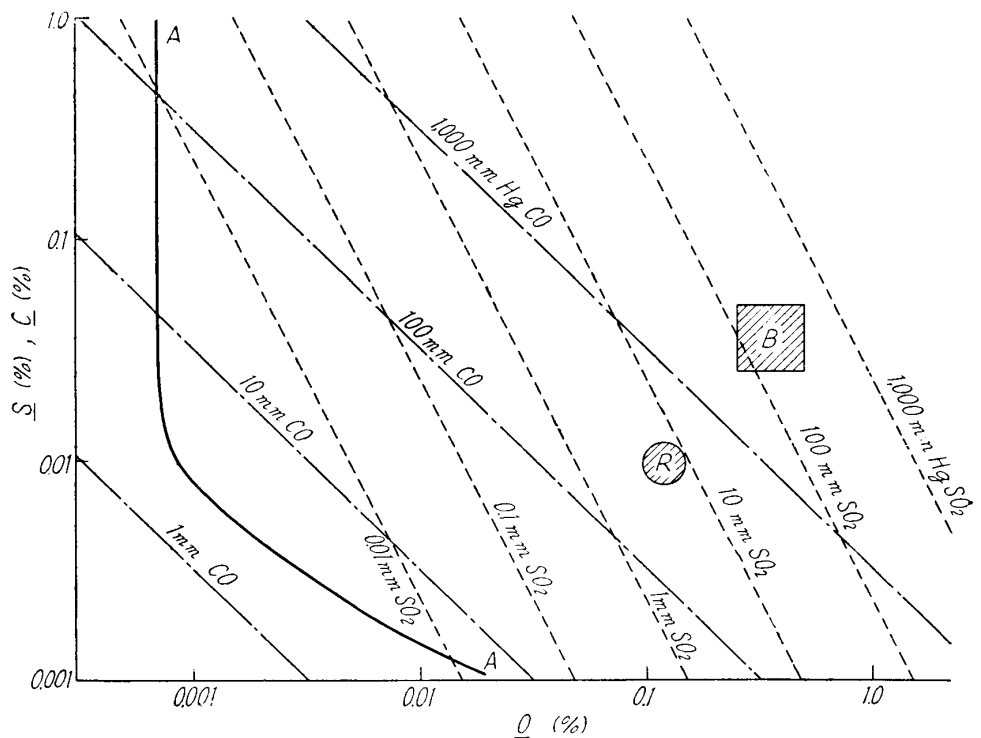
ことはかなり難しい。酸素も熔銅中ではほぼ同様で、 O_2 ガスとして除去できる見込みは小さい。しかし熔融粗銅中には通常酸素、硫黄が共存していて、相互の反応で相当な亜硫酸ガス圧を呈するはずであり、これが転炉粗銅を直接鋳込んだときいわゆる blister copper となる原因となつている。この反応については測定がある⁶⁾。

$$\underline{S}(\%) + \underline{O}(\%) = SO_2(\text{mmHg}) \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta G^\circ = -30,700 - 0.38 T$$

第1表の例について計算してみると 160mmHg という平衡亜硫酸ガス圧を呈することになり、熔融粗銅に真空を適用した場合亜硫酸ガスとしてなら充分脱けてゆきそうに思われる。このような熔銅中の硫黄、酸素除去の問題は、鉄鋼の真空熔解における炭素、酸素の除去に似ているといえる。第1図には齋藤、川合⁷⁾にならい1,600°C の熔鉄中の炭素、酸素と一酸化炭素圧との

関係を示した(図中鎖線が一酸化炭素圧をあらわす)が、同じ図に重ねて1200°C の熔銅について横軸に酸素量を、縦軸に硫黄量をいずれも対数でとり、平衡亜硫酸ガス圧を破線で描いてみた。図中太い曲線 AA は $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{mmHg}$ の下にマグネシウムで熔鉄を真空熔解した場合の最低酸素量を示す。通常転炉粗銅中の硫黄、酸素は



第1図 熔鉄中の炭素、酸素と平衡一酸化炭素圧の関係 (1,600°C) および熔銅中の硫黄、酸素と平衡亜硫酸ガス圧の関係 (1,200°C)

図のBなる四角の斜線部で示される程度、すなわち p_{SO_2} として 200mmHg 前後であり、また精製陽極銅として要求される硫黄、酸素含量は図のRなる丸印斜線部あたり、つまり p_{SO_2} として数 mmHg 程度である。一酸化炭素の脱け方と亜硫酸ガスの脱け方に相異はあるとしても、熔鉄の炭素による脱酸の場合から推して、粗銅を真空処理して p_{SO_2} が数 mmHg 程度のところまで脱硫、脱酸することはそう難しくなさそうに思われる。なお熔銅中の硫黄、酸素は SO_2 という化学量論的な比で脱けてゆくとは限らないが、粗銅中の酸素は硫黄にくらべ通常1桁上であるから、硫黄が脱けても酸素が残る結果になると思われる。

硫黄とやや似た立場にあると考えられるのが砒素、セレン、テルルなどであろう。これらは純粋状態にあればその蒸気圧は非常に高いはずであるが、銅との相互作用が強く γ° が硫黄の場合と同様非常に小さいと思われる。したがってこれらが元素状態のガスとして脱けてゆく可能性はほとんどない。しかし硫黄と同じように酸素との反応により酸化物ガス、低級酸化物ガスとして

6) Floe, C. F. and J. Chipman : Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Inst. Metals Div. Tech. Pub. No. 1435 (1942).
 7) 齋藤恒三, 川合保治 : 金属誌, 24 (1960), A-7, A-10.

なら脱出するかもしれない。熱力学的データがないので硫黄の場合のような計算はできないが、酸化物ガスの揮発性から考えて硫黄ほど簡単ではなからうと推測される。アンチモンも p° はある程度大きいですが、 γ° が硫黄、砒素、セレン、テルルほどではないにしても、やはり1よりかなり小さいと思われる。元素状態での揮発はかなり難しそうであり、酸化物ガスとしてなら可能性はあるかもしれないが、やはり基礎データがないので実験を試みる他はない。

つぎの鉛、ビスマスは銅中に存在すると非常に有害で、電解精製や製品の加工、性質に重大な影響を及ぼす。しかも相当酸化困難で、酸化還元による普通の乾式精錬では除去が難しく、とくにビスマスは銅熔錬温度では銅より貴でまったく酸化除去できない。しかし表示のように相当蒸気圧の大きい元素で、これらの $1,200^\circ\text{C}$ における p° の値は $1,600^\circ\text{C}$ におけるマンガン位である。熔銅中の活量については実測はないが、状態図と熱力学的データにより計算してみると正に偏倚しており^{8),9)}、除去には好都合な条件である。鉛、ビスマスにつき、この γ° 値を利用して熔銅中にこれらが 0.1, 0.5, 1.0% 存在するときの 1200°C における蒸気圧を計算してみると第2表の

第2表 2元銅合金中の鉛、ビスマス、銀の蒸気圧と α 値 (計算値)

元 素	熔 銅 中 の 蒸 気 圧 ($1,200^\circ\text{C}$, mmHg)			α
	0.1%	0.5%	1.0 %	
Pb	0.028	0.14	0.28	16600
Bi	0.038	0.19	0.38	23000
Ag	0.0001	0.0005	0.001	140

ようになり、熔鉄中のマンガン (脱ガス反応のようによく除去できる³⁾ といわれる) 程度には脱けやすいことが予測される。なお熱力学的に検討してみると、鉛は金属状態のほか熔銅中の硫黄、酸素と反応して PbS , PbO の形で飛ぶ可能性も否定できない。

銀は鉛、ビスマスにくらべれば p° はずつと小さいが、銅よりはるかに大で、 γ° も正偏倚である¹⁰⁾。同じく 0.1, 0.5, 1.0% の熔銅につき計算した結果を第2表に示した。鉛、ビスマスにははるかにおよばぬが若干飛ぶかも知れない。

ところで一般に真空熔解による精製では不純物がよく飛ぶことと同時に、反面基本になる金属はできるだけ揮発しないことが望ましい。これに関しては融体の攪拌が充分であるとき銅-鉛、銅-ビスマスなどの合金に対して、齋藤、川合⁷⁾、Olette³⁾ などの解説している次式が成立する。

$$\frac{y}{n} = 1 - \left(1 - \frac{x}{m}\right)^\alpha \dots\dots\dots (3)$$

ここに m は銅の最初の g 数、 n は除去すべき不純金属 B の g 数、それがあつた時間後に銅が xg 、 B が yg 、蒸発したとするときの式である。 α については原子量を M とすると次式が成立し、これが大きいほど銅の損失少なく B 金属をよく除去できることになる。

$$\alpha = \frac{\gamma_B \cdot p^\circ_B}{\gamma_{Cu} \cdot p^\circ_{Cu}} \sqrt{\frac{M_{Cu}}{M_B}} \dots\dots\dots (4)$$

α の数値は第2表中に示した。上の式からいま粗銅 100g について考えるとき、1.0% の鉛、ビスマスを 0.1% に下げる際に損失する銅は僅かに 0.01g 位にすぎないという計算になる。Olette³⁾ によると α は $1,600^\circ\text{C}$ の鉄鋼中のマンガンについて計算値 900、実測値 150 であるという。これにくらべ熔銅中の鉛、ビスマスの方がはるかに有利な条件であることがうかがわれる。銀についても 140 で、これは熔鉄中の銅除去に相当する。

金、ニッケル、鉄は p° が低い。ニッケル、鉄は γ° が大きい^{11)~14)} が、それにしても除去の可能

8) 亀田満雄, 矢沢 彬: 選研彙, 18 (1962), 158.

9) 亀田満雄, 矢沢 彬: 冶金物理化学と製錬基礎論第4章 (1960), 99, 朝倉書店.

10) Edwards, R. K. and J. H. Downing: J. Phys. Chem., 60 (1956), 108.

11) Ptak, W.: C. A. 48 (1954), 13357 i.

12) Chipman, J.: Discussions Faraday Soc. (1948), 23.

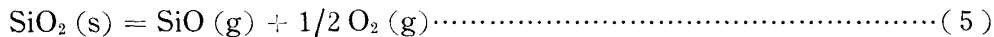
13) Langenberg, F. C.: J. Metals, 8 (1956), 1024.

14) Morris, J. P. and G. R. Zellars: J. Metals, 8 (1956), 1086.

性はない。銅製錬，とくに転炉造銅期末期には銀の揮発損失が問題になることがあるが，金はほとんど問題にならない。これは金の含量が少ないだけでなく， p° も γ° ¹⁵⁾ も銀にくらべ飛び難い条件にあることが知られる。亜鉛は金属状態で存在すれば非常によく飛ぶはずであるが，不溶残渣がある点から考えても亜鉛，アルミニウム，一部の鉄などは金属状でなく，酸化物の形で介在物として混入していると考えるのが妥当であろう。したがってこれらは論議の対象としない。

以上各元素の除去の難易を熱力学的に予測してきたが，速度論的な考察も鉄鋼の真空熔解に関連してよく見かける。熔銅の場合にも提出された式に対し適当な仮定を与え計算してみると，たとえば硫黄を0.03から0.01%にするのには4min位というような結果が出てくるが，数値的に実際上の意味がありそうにも思えない。

鉄鋼の真空熔解では polluting reaction，すなわちルツボとの反応が非常に重要で珪酸質のものは厳禁とされ，第1図の場合でも最低脱酸限界が曲線AAに止まるのはマグネシヤとの反応が主原因と考えられている。しかし熔銅の場合には炭素とかチタンなどの強還元物質を含まず，温度も低いので，さして影響があるとは思われない。解離しやすいシリカについて，これが次式のように化学量論的に解離するとすれば，



$$\Delta G^\circ = 185,790 - 61.13 T^{16)}$$

$$K_{1473} = p_{\text{SiO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} = 2 p_{\text{O}_2}^{3/2} = 6.2 \cdot 10^{-15}$$

$$p_{\text{O}_2} = 2.1 \cdot 10^{-10}$$

Girardi の測定¹⁷⁾を利用して計算してみると，この p_{O_2} は熔銅中で約 0.001% O にしかあたらない。(1,600°C では $p_{\text{O}_2} = 2.8 \cdot 10^{-6}$ となり Fe は酸化してしまう。)

3. 実験方法

実験に用いた粗銅試料の組成を第3表にまとめて示した。粗銅 A-1 と A-2 は普通の操業における同じ転炉から採取したもので，A-1 はやや若いもの，A-2 はそれをさらに吹いて過酸化

第3表 使用粗銅組成

粗銅 記号	組 成 (%)													
	Cu	Pb	Bi	Sb	As	S	O	Zn	Fe	Ni	Se	Au	Ag	insol.
A-1	98.34	0.79	0.007	0.049	0.036	0.051	0.28	0.008	0.009	0.262	0.021	0.0034	0.0766	—
A-2	98.52	0.260	0.007	0.036	0.020	0.014	0.73	0.007	0.013	0.228	0.022	0.0033	0.0768	—
A-3	98.49	0.54	0.015	0.034	0.030	0.041	0.47	—	—	0.151	0.021	—	0.0678	—
A-O	—	0.32	0.002	0.031	0.020	0.008	1.34	—	—	—	0.020	—	0.0585	—
B-1	98.21	0.74	0.007	—	0.027	0.104	0.147	0.020	0.012	0.108	—	—	0.1036	0.077
C-1	—	0.124	0.169	0.043	1.21	0.152	0.127	—	0.013	—	—	—	—	0.044
C-2	96.26	0.330	0.279	0.039	2.04	0.574	0.152	—	—	—	—	—	—	—
C-O	97.18	0.193	0.175	0.002	1.15	0.010	1.09	—	—	—	—	—	—	—
D-O	—	—	—	—	—	—	0.59	—	—	—	—	—	—	—
D-S	—	—	—	—	—	0.71	—	—	—	—	—	—	—	—

したものである。A-3 は同じ製錬所の転炉粗銅ではあるが，A-1，A-2 と連続の試料ではない。A-O は後述するようにセレンや砒素の挙動を調べる目的で，実験室的に飽和近くまで酸素

15) Edwards, R. K. and M. B. Brodsky : J. Am. Chem. Soc. **78** (1956), 2983.

16) Coughlin, J. P. : U. S. Bur Mines, Bull. No. 542, (1954).

17) Girardi, D. J. : J. Metals, **2** (1950), 1168.

を添加した試料である。B-1はAとは別の製錬所の粗銅で、これもかなり早い時期に採取した若い試料である。本実験のように不純物除去を検討するためには、不純物の多い普通と異なる試料を用いることも興味があるので、とくに依頼して得たのがC-1, C-2である。C-Oはこれをもととして実験室で酸素富化した試料である。D-O, D-Sはそれぞれ銅-酸素, 銅-硫黄の純二元系試料で、実験室で合成した。これら粗銅試料を4 mesh 以下に切断して実験に供した。

実験装置は簡単なもので、内径 30 mm, 長さ 50 cm のとくに厚肉の不透明石英管を反応管とし、その中に内径 23mm の一端封じ石英管を入れ、これに粗銅試料 30g を盛つたボートを挿入する。ボートは鉄鋼中微量炭素, 硫黄定量用の LC ボートと称する巾 20mm, 高さ 13mm, 長さ 80mm のもので、これに 30 g の粗銅を熔解すると試料表面積は約 $8.5 \pm 0.75 \text{ cm}^2$ となる。加熱は横型エレマ炉を用いた。系内は通常 150 l/min の真空ポンプで排気したが、ときには油拡散ポンプをも動かしたこともある。鉄鋼関係では真空熔解といえば高周波炉による誘導加熱が一般的で、真空度も 10^{-4} mmHg におよぶが、本実験の場合は真空度はそれほどでなく、比表面積は大きいが融体の攪拌はない。

実験操作としては反応管に試料を入れ真空に引き、 10^{-3} mmHg 台になつたら炉を入れる。覗き窓から見てみると 10min 前後で熔けおちるから、そのときを時間ゼロとして熔解時間の起点にとる。以後一定温度に保持して所定時間後炉を去り急冷する。得られた試料につき浸漬法で比重を測定してのち切削し、化学分析を行なつた。一方、中の管をとり出して凝縮物を酸で洗い出し蒸発除去されたものについても、分析を行なつた。分析は大體 JIS によつたが、製錬所に依頼したものもある。

4. 実験結果

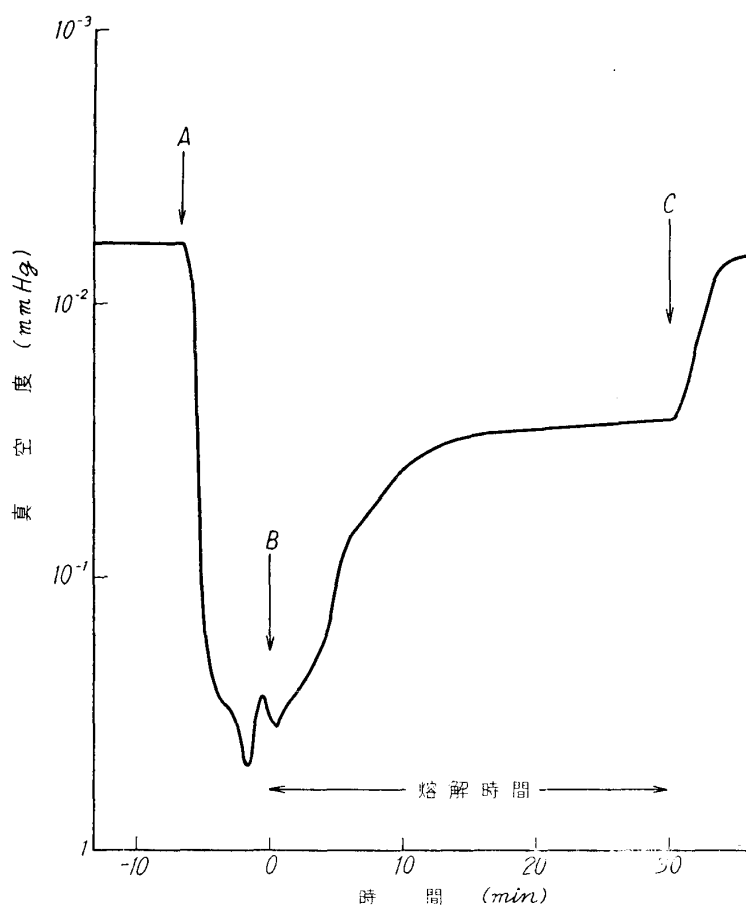
1) 真空度の変化

第3図に真空度の時間に対する変化の一例を示した。炉に入れるとたちまち真空度は下り、ときには 1 mmHg をこえることさえある。温度上昇と共に真空度はやや上昇するが、熔解がおこるとまた低下する。とけおち後真空度は 10 min 位で大いに回復し、あとはごく僅かずつ上昇し $2 \sim 5 \cdot 10^{-2}$ 程度にいたる。この曲線の傾向から、脱ガスは熔解前からかなりよく進行していることがわかる。

2) 熔解時間による変化

6種類の現場粗銅について熔解時間を 60min までの間変化して実験を行なつたが、得られた分析結果をまとめて第4表に示す。試料

の量その他の事情により分析値が欠けたり、異常な値が出て再検討し得なかつた場合もある



第2図 真空度変化の一例

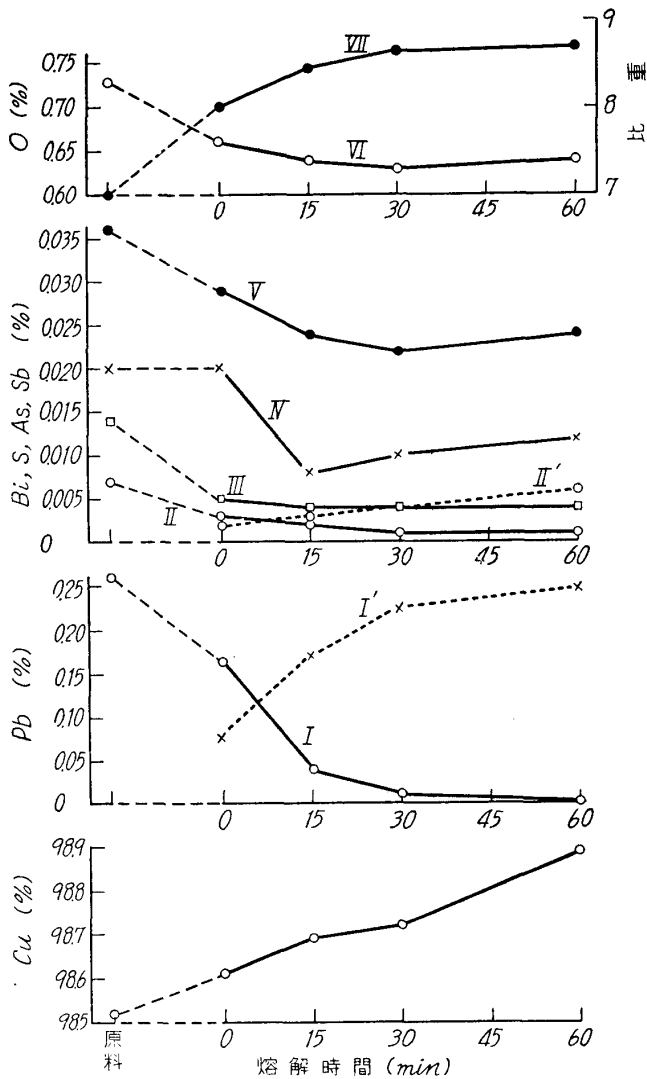
- A 反応管に炉を入れる
- B 粗銅試料熔落ち
- C 炉を去る

第4表 熔解時間による粗銅組成の変化

粗銅記号	温度 (°C)	時間 (min)	組成 (%)													比重
			Cu	Pb	Bi	Sb	As	S	O	Zn	Fe	Ni	Se	Ag	insol	
A-1	1,200	原料	98.34	0.79	0.007	0.049	0.036	0.051	0.28	0.008	0.009	0.262	0.021	0.0766	—	~7
		0	98.77	0.54	0.004	0.027	0.012	0.008	0.16	0.005	—	0.263	0.016	0.0749	0.145	8.46
		15	98.86	0.34	0.001	0.030	0.020	0.005	0.11	0.004	0.004	0.258	0.018	0.0756	0.147	8.75
		30	98.97	0.15	0.001	0.031	0.011	0.005	0.11	0.009	0.003	0.254	0.020	0.0719	0.120	8.82
		60	99.26	0.009	<0.001	0.033	0.011	0.004	0.10	0.003	0.254	0.017	0.0730	0.098	8.85	
A-2	1,200	原料	98.52	0.260	0.007	0.036	0.020	0.014	0.73	0.007	0.013	0.228	0.022	0.0768	—	—
		0	98.61	0.163	0.003	0.029	0.020	0.005	0.66	0.007	0.008	0.198	—	0.067	0.089	8.03
		15	98.69	0.038	0.002	0.024	0.008	0.004	0.64	0.003	0.002	0.172	—	0.073	0.078	8.44
		30	98.72	0.012	0.001	0.022	0.010	0.004	0.63	0.003	0.003	0.163	—	0.060	0.122	8.64
		60	98.89	0.002	0.001	0.024	0.012	0.004	0.64	0.003	0.167	—	0.074	0.126	8.70	
A-3	1,200	原料	98.49	0.54	0.015	0.034	0.030	0.041	0.47	—	—	0.151	0.021	0.0678	—	—
		0	98.74	0.39	0.008	0.028	0.024	0.008	0.38	—	—	0.154	0.023	0.0606	—	8.50
		15	99.04	0.18	0.004	0.024	0.016	0.005	0.34	—	—	0.139	0.024	0.0781	—	8.50
		30	99.15	0.06	<0.001	0.023	0.018	0.004	0.34	—	—	0.132	0.023	0.0668	—	8.63
		60	99.25	0.02	tr	0.024	0.012	0.004	0.33	—	0.130	0.022	0.0657	—	8.67	
B-1	1,100	原料	98.21	0.74	0.007	0.094	0.027	0.104	0.147	0.020	0.012	0.108	—	0.1035	0.077	—
		0	98.72	0.64	0.007	0.035	0.018	0.012	0.035	—	0.002	—	—	—	0.036	8.40
		15	99.15	0.32	0.003	0.049	0.024	0.012	0.012	—	0.001	0.138	—	—	0.078	8.88
		30	99.40	0.10	0.003	0.038	0.024	0.007	0.012	—	0.001	0.100	—	—	0.088	8.83
		60	99.40	0.05	0.003	0.042	0.019	0.006	0.005	0.001	0.116	—	—	0.047	8.91	
C-1	1,100	原料	—	0.124	0.169	0.043	1.21	0.152	0.127	—	0.013	—	—	—	0.044	—
		0	—	0.092	0.117	0.032	1.12	0.121	0.025	—	—	0.045	—	—	0.061	8.61
		15	—	0.065	0.110	0.025	1.11	0.077	0.019	—	0.020	—	—	—	0.0285	8.80
		30	—	0.019	0.064	0.026	1.12	0.074	0.009	—	0.013	—	—	—	0.0205	8.81
		60	—	0.009	0.029	0.022	1.11	0.062	0.005	0.010	0.045	—	—	0.0205	8.81	
C-2	1,200	原料	96.26	0.330	0.279	0.039	2.25	0.574	0.152	—	—	—	—	—	—	—
		0	96.35	0.209	0.239	0.035	2.15	0.567	0.015	—	—	—	—	—	—	8.11
		15	96.49	0.079	0.151	0.031	1.91	0.514	0.006	—	—	—	—	—	—	8.47
		30	96.89	0.023	0.023	0.028	2.12	0.534	0.005	—	—	—	—	—	—	8.52
		60	96.68	0.008	0.001	0.022	2.28	0.546	0.003	—	—	—	—	—	8.55	

が, 各元素の挙動をうかがうには充分である. また第3図に A-2 粗銅の主要成分についての結果をグラフにして示した.

結果をみると, 熱力学的に予期した通り鉛, ビスマスはかなりよく低下しており, 原料中の含量にもよるが, 除去率は 60 min 熔解で大体 80% から 100% 近くにもおよぶ. 乾式による除去が困難とされていたこれら両元素がとくによく除かれることは注意してよいと思われる. 第3図中点線で示した鉛, ビスマスは反応管内冷部に凝縮した揮発物を分析した結果で, 鉛, ビスマスについてはこのように揮発分は大体定量的に管内冷部に止まっていた. なお前述のように, 鉛の揮発の形態としては金属状態のほか, 酸化物, 硫化物も考えられるが, 第4表について検討してみ



第3図 A-2 粗銅の諸成分の熔解時間による変化 (1,200°C)

I, II, III, IV, V, VI: 熔解後の金属銅中の鉛, ビスマス, 硫黄, 砒素, アンチモン, 酸素含量
VII: 比重, I', II': 鉛, ビスマスの揮発凝縮した量

中で銅その他と強く引き合つた状態で存在していることが暗示される. 分析試料の量が充分で無かつた関係上銀の分析値には変動が多いが, 熱力学的に予期したように極く僅か減少する傾向と見てよいのでは無かるうか. 従来転炉仕上げ期では銀がとくに揮発損失しやすいという説があつたが, この結果でみると, 真空熔解でもこの程度だから常操業ではそれほど心配することはなさそうに思われる.

以上のように不純物が除去されるので, 必然的に銅品位は上昇する. 場合により異なるが, 標準

ると硫黄や酸素がずつと低下したのちも鉛除去は続いて進んでいるので, やはり金属状態の Pb として除去されるものが主体と考えるとよいであろう.

アンチモン, 砒素の除去率は鉛, ビスマスよりずつと悪く, 60min 熔解しても最良の場合で元の 1/3, 通常 1/2~2/3位の値で止まつており, C-2 の砒素のように殆んど変化のない場合すらある. また鉛, ビスマスと異り, これらは反応管内冷部の揮発凝縮物からは極めて少量しか検出できず, 揮発分の大部分は管外まで飛散してしまつたと考えられる. なお砒素については別に脱砒試験を行なつたので後述する.

硫黄, 酸素の除去についても項をあらためて述べる. 亜鉛, 鉄は既述のように非金属介在物として存在したかも知れないので insol. と共に一応考えずにおく. 次のニッケル, セレン, 銀は概括的にみると大して除去は起つていないということが出来るが, よくみると若干減少の傾向が認められる場合もある. ニッケルは前述のように揮発除去は熱力学的に困難と予測されるが, A-2, A-3 の場合など減少の傾向が見え, これが偶然かどうかはなお検討しなければわからない. セレンは硫黄と同様に酸化物ガスとして除かれるかと予期したのであるが, あまり減少しておらず, 熔融粗銅

的な転炉粗銅なら0.5%前後は上昇し99%を越すのが普通であろう。転炉粗銅は気泡が多いため比重も一定せず7前後であるが、60min熔解後のものは純銅に近い比重となり、非常に緻密になつている。

3) 酸素富化による脱砒試験

上に述べたように砒素は比較的除去し難く、とくにC-1, C-2のように砒素多く酸素の少ない粗銅ではほとんど除去されていない。これは砒素が元素状態では除去できないことを示している。しかし酸素を多くすれば酸化物の形で飛ぶのではないかと期待し、C粗銅に酸化銅を加え酸素飽和に近いものをつくり、これを原料C-Oとして1200°Cで時間をかけて真空熔解を行なつた。結果は第5表上段にみるように、砒素はかなりよく低下している。鉛、ビスマスなども下る

第5表 酸素富化粗銅の真空熔解結果(1,200°C)

粗銅 記号	時間 (min)	組成 (%)								
		Cu	Pb	Bi	Sb	As	S	O	Se	Ag
C-O	原料	97.18	0.193	0.175	0.002	1.145	0.010	1.09	—	—
	15	97.54	0.123	0.093	0.001	0.650	0.004	0.96	—	—
	30	98.41	0.023	0.020	0.004	0.410	0.004	0.80	—	—
	60	98.99	0.002	0.002	—	0.128	0.004	0.74	—	—
A-O	原料	—	0.32	0.002	0.031	0.020	0.008	1.34	0.020	0.0585
	0	—	0.16	0.002	0.023	0.014	0.006	1.16	0.019	0.0637
	15	—	0.02	0.001	0.037	0.023	0.003	0.96	0.019	0.0544
	30	—	0.008	0.001	0.033	0.015	0.003	0.95	0.019	0.0585
	60	—	0.012	0.001	0.024	0.012	0.004	0.95	0.013	0.0534

ので銅品位は相当上つているが、その代り酸素が相当量残存している。

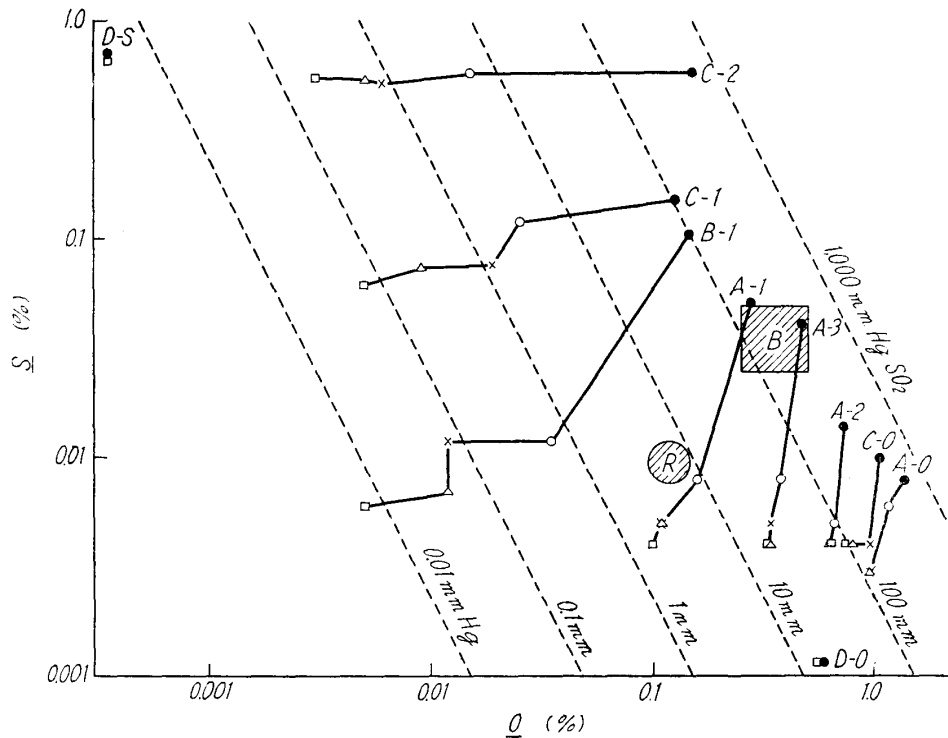
普通の転炉粗銅程度の砒素もこのような処理で抜けやすくなるかどうか、またそのような場合のセレンの挙動はどうかなどを調べる目的で、つぎにA粗銅を酸素富化してA-O原料をつくり、同様に熔解してみた。結果は第5表下段に示したが、砒素は減少するにはしても期待したほど大巾ではなく、セレンもとくに減少したとも断定できない。結局含量が少ないときは著しい効果は期待できないものと思われる。銀も同様である。

4) 硫黄、酸素の除去について

熱力学的考察のところで述べたように、粗銅中の硫黄、酸素はSO₂の形で除去されるものと考えられるので、重量パーセントでは大体、硫黄、酸素が等量に減少することになる。実際には硫黄の他にも砒素など酸化物ガスとして除かれるものもあると思われるから、酸素の方が余計に減るであろうが、それにしても通常の転炉粗銅では酸素は硫黄の10倍前後存在するので、第4表のA粗銅についてみるように亜硫酸ガスとして除去されたのちは酸素が余ることになる。またB-1にみるように原料中の硫黄、酸素が等量位であれば両方とも非常に少なくすることができ、逆にC-2のように硫黄が多いと酸素はほとんど無くなつても硫黄は余ることになる。なお真空熔解では低級酸化物SOの形で飛ぶことも考えられるが、実験結果を検討してみると硫黄、酸素の減り方から大体SO₂の形で除去されていると考えてよきように思われる。

以上第4, 5表のデータをまとめ、第1図にならう硫黄、酸素を両軸に対数目盛でとつて、硫黄、酸素の除去状況を図示したのが第4図である。熔解温度の異なるものもあるが、(2)式からわかるように平衡亜硫酸ガス圧の温度による変化は割合少ないので便宜上一括して示した。現場粗銅は最初の硫黄、酸素含量にしたがいそれぞれの動き方をしているが、原料粗銅の硫黄、酸素含量は、亜硫酸ガス平衡圧にすると大体100~1,000mmHgの間に入つており、常識的にうなずける

値である。真空熔解により硫黄、酸素が一番よく脱けているのはやはり原料の硫黄、酸素含量が同程度の粗銅 B-1 で、60 min 熔解後の組成は平衡亜硫酸ガス圧にすると 0.01 mmHg におよん



第4図 熔解時間の経過に伴う各種粗銅中の硫黄、酸素含量の変化
 ● 原料 ○ 0 min × 15min △ 30min □ 60min

でいる。これに反し硫黄か酸素どちらかの過剰なものは、そのいずれかが多量に余り、平衡亜硫酸ガス圧もかなり高いところに止まることが知られる。

なお硫黄や酸素が S₂ あるいは O₂ の形では脱け難いことを再確認するために、純銅-硫黄2元系、純銅-酸素2元系の試料 D-S, D-O

をそれぞれ合成し、1,200°C で 1 hr 真空熔解してみた。D-S の方は最初の硫黄含量が 0.71%, 熔解後が 0.65%, また D-O は最初の酸素量が 0.59%, 熔解後は 0.55% と僅かしか動いていない。この実験結果を便宜上第4図の両軸近くに記入した。

第4, 5表, 第3, 4図から知られるように硫黄、酸素の脱出反応は比較的速く進み、熔けおちだけの熔解時間 0 min の状態ですでに減るべきものの大半は減つてしまい、あとの変化は極めて少なく、ほぼ一定となる。(第4図は対数目盛だから含量の少ないところの変化が比較的大きく

第6表 温度変化の影響 (30min熔解)

粗銅 記号	温度 (°C)	組成 (%)						
		Cu	Pb	Bi	Sb	As	S	O
C - 1	原料	96.26	0.330	0.279	0.039	2.25	0.574	0.152
	1100	96.47	0.130	0.134	0.033	2.02	0.563	0.023
	1150	96.40	0.089	0.065	0.028	2.30	0.555	0.014
	1200	96.89	0.023	0.023	0.028	2.12	0.534	0.005
A - 1	原料	98.34	0.79	0.007	0.049	0.036	0.051	0.28
	1000	—	0.79	0.005	0.051	0.027	0.041	0.19
	1050	—	0.70	0.002	0.039	0.027	0.038	0.18
	1100	—	0.30	0.001	0.037	0.029	0.012	0.09
	1150	—	0.19	<0.001	0.035	0.023	0.005	0.07
1200	—	0.15	0.001	0.033	0.011	0.005	0.11	

みえる。)これは非常に注目すべきことで、単に脱亜硫酸ガスを目的とし、気泡の無い緻密な銅を得るだけが目的なら、それほど大がかりな処置を必要としないであろうことを暗示している。実際的に精製陽極銅にあたるものを真空処理で得る場合には、適当な組成の粗銅を適当な方法で真空製造すれば目的を達しそうに思われる。

5) 温度の影響

真空熔解による不純物除去は蒸気圧が関係するので、鉛、ビスマスのように金属状態で飛ぶものは温度が高いほど平衡論的にも速度論的にも除去は容易になる。一方硫黄、酸素は(2)式の関係から検討してみると、同一硫黄、酸素含量に対する平衡亜硫酸ガス圧は低温ほど僅かながら大きいので、平衡論的には低温の方が除去に有利な傾向であるが、速度論的にはやはり高温の方が除去しやすい。このような温度の影響をみるためにC-2およびA-1粗銅を用い、各温度で30 minずつ真空熔解を行なった。得られた粗銅組成を第6表に示したが、A-1の1,000°C、1,050°Cの実験では試料は固体状態である。結果を総合してみるとアンチモン、砒素についてはよくわからないが、その他のものは高温ほどよく除かれる傾向である。固体状態でも若干の除去は起っているが、やはり融体になると急激に反応は速くなるように思われる。

6) 真空度の影響

真空度も除去に当然きいてくると思われるので、A-1粗銅につき1,200°Cに30 minずつ種々の真空度の下で熔解を行なった。結果は第7表にまとめたが、760と76mmHgの実験はアルゴン

第7表 真空度変化の影響 (A-1粗銅, 1,200°C, 30min熔解)

真空度 (mmHg)	組 成 (%)						
	Cu	Pb	Bi	Sb	As	S	O
原 料	98.34	0.79	0.007	0.049	0.036	0.051	0.28
760	98.46	0.80	0.006	0.032	0.018	0.012	0.25
76	98.72	0.64	0.004	0.038	0.018	0.011	0.11
21	98.71	0.58	0.002	0.033	0.018	0.007	0.15
4	98.56	0.47	0.001	0.035	0.017	0.007	0.14
0.45	—	0.30	0.001	0.049	0.027	0.009	0.07
$4 \cdot 10^{-2}$	98.97	0.15	0.001	0.031	0.011	0.007	0.11
$9 \cdot 10^{-3}$	99.33	0.14	0.001	0.034	0.015	0.006	0.07

雰囲気であり、それ以下は空気が多少入り込んだ状態で熔解を行なった。 $4 \cdot 10^{-2}$ mmHgのものは真空ポンプだけ、つまり本実験の大部分の熔解条件であり、 $9 \cdot 10^{-3}$ mmHgのものは油拡散ポンプをも動かした場合である。表から知られるように1 atmのアルゴン中で熔解しただけでは鉛、ビスマスはほとんど除去されず、真空度上昇と共に除去率も上昇する。アンチモン、砒素ははつきりした傾向は認められない。硫黄は1 atmのアルゴン中で熔かしただけでもかなり低下してしまい、この結果でみる限りでは比較的真空度は悪くても亜硫酸ガスの除去は可能のように思われる。

5. 総 括

銅製錬における粗銅の乾式精製は、必要とする時間と経費の割合に、不純物の除去という点ではかなり不満足なものであるが、著者らは粗銅中不純物に揮発しやすい元素の多い点に着目し、真空熔解による不純物除去をまず熱力学的に検討したところ可能性を認めたので、実験室的に小規模な真空熔解を行なってみた。

全般的に熔融実験の結果は熱力学的に予測した線によく沿っていた。通常の乾式精製では除去困難な鉛、ビスマスが真空熔解では相当よく除去され、最初の含量によつて異なるが、1 hr 熔融で除去率は90%前後から100%近くにも及ぶ。アンチモン、砒素はあまりよくないが、通常の転炉粗銅で1/2前後になる。ニッケル、セレン、銀は大きくは変化しない。硫黄、酸素は亜硫酸ガスとして除去され含量が多い方が残存する。亜硫酸ガスの脱出は極めて速やかで、単に亜硫酸ガス気泡の無い緻密な銅を造ることが目的なら必ずしも長時間の真空中熔融は必要なく、真

空鑄造で充分であろうと思われる。比重は原料粗銅は7前後であるが、緻密になつて8.8前後まで上昇する。砒素の多いものはあらかじめ過酸化しておくことにより酸化物ガスとして除去可能なことを認めた。不純物除去はもちろん熔解時間の長いほど、温度の高いほど、真空度の高いほど効果は大である。

本実験の熔解は装置の関係上規模も小さく、また真空熔解というには真空度も悪いが、得られた結果は粗銅の乾式精製や電気銅の真空熔解、また熔銅中諸元素の挙動を考える場合などに対し、参考になる点を含むものと考えられる。

終りにあたって本研究に対し試料の調製、分析などの面でご援助をいただいた日本鋳業株式会社、同和鋳業株式会社の各位に厚く謝意を表す。また実験に助力せられた宇賀神光弘、武田宏一の諸君の労に感謝する。なお研究費の一部は文部省総合研究費によつたことを附記し謝意を表す。