

氏名	スバチャイ Supachai	スラバン Surapant
授与学位	博士（工学）	
学位授与年月日	平成8年2月14日	
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項	
最終学歴	昭和55年3月 タイ プリンズ オブ ソンカラ大学教育学部理学科卒業	
学位論文題目	Thermodynamic Study of Cu-Zn Base Alloy, Matte and Slag for the New Zinc Smelting Processes Using Liquid Copper (溶銅を用いた亜鉛の新製錬プロセスに関するCu-Zn基合金, マット, スラッグの熱力学的研究)	
論文審査委員	東北大学教授 板垣乙未生	東北大学教授 井口 泰孝
	東北大学教授 日野 光兀	

## 論文内容要旨

### 1. 緒 論

亜鉛は、銅板などのメッキや伸銅品、ダイカスト合金などに用いられる重要な非鉄金属である。その製錬法としては、硫化精鉱を焙焼酸化ないしは焼結酸化によりZnOとし、浸出液の電解により電気亜鉛を得る湿式法と、コークスを用いた還元揮発により凝縮亜鉛を得る乾式法が採用されているが、いずれのプロセスとも、単位重量当り銅の約2倍、鉛の約5倍もの多量の燃料換算エネルギーを要している。これは、乾式法においては、ZnOの還元には大量のコークスが必要とされること、亜鉛の気化のために余分なエネルギーを費やすこと、コンデンサーによる亜鉛蒸気の凝縮回収という厄介なプロセスを要することなどに起因している。

これらの問題点を解決することを企図したエネルギー低消費型の亜鉛乾式製錬法として、近年、Warner法、高圧還元融体採取法の2つのプロセスが提案されている。前者は、 $ZnS(s) + 2Cu(l) = Zn(g) + Cu_2S(l)$ なる反応に基づき亜鉛蒸気を高効率で得るもので、溶銅を反応媒体として、また多量のマット ( $Cu_2S$ ) を熱媒体として循環使用するものである。後者は、ZnO焼鉱を高圧下で還元し、亜鉛蒸気を溶銅に吸収させて熔融Cu-Zn基合金として亜鉛を高効率で回収することを企図したものである。いずれの方法とも、溶銅を反応媒体として用いることにより操業の厄介な鉛スプラッシュコンデンサーの使用を回避することに特徴がある。

Warner法は、熔融 $Cu_2S$ 中に鉱石を溶かし込み $Cu_2S$ -XS(X: Fe, Pbなど)系のマットを造る溶解工程、熔融マット中のZnSから亜鉛蒸気を得る揮発工程、そこから出るマット中の $Cu_2S$ やFeSを酸化し、溶銅や $FeO_n$ に転化する酸化工程から成っており、 $Cu_2S$ -ZnS-XS擬3元系のマットや揮発工程においてCu-Zn基合金と共存するCu-Zn-X-S系のマットなどが研究対象とされる。しかし、これらのマットの相関係や熱力学的性質に関する従来の研究は極めて限られている。また、高圧還元融体採取法は、炭材による焼鉱の高圧還元工程、そこから出る熔融Cu-Zn基合金の常圧開放による亜鉛の揮発回収工程から成っており、銅と亜鉛をベースとする合金融体からの亜鉛、鉛、鉄などの分離技術や合金、マット、スラッグ、ガスなどの溶錬諸相間における諸元素の分布挙動など、循環媒体として用いられる銅の合金融体に関する研究が重要である。しかし、これらの研究も不十分な状況にある。

そこで本研究では、Cu-Zn-X(X: Pb, Fe, Ag, Au) 3元系溶融合金の成分活量、Cu-Zn基合金とCaO-SiO<sub>2</sub>-FeO<sub>n</sub>系スラグ間の相平衡、Cu-Zn-X-S(X: Fe, Pb) 系溶融マットの相平衡などに関して一連の実験を中心とした研究を展開し、得られたデータに基づいた物質収支計算および熱収支計算により上記両プロセスの評価と最適条件の検索を行った。

## 2. 本研究の概要

第1章は緒論であり、本研究の意義および目的について述べている。

第2章では、Cu-Zn-Pb, Cu-Zn-Ag, Cu-Zn-Au 3元系溶融合金の成分活量を等温等圧法により1075Kの温度で、またCu-Zn-Fe 3元系溶融合金の活量を流動法により1123-1373Kの温度でそれぞれ測定した。この結果、Cu-Zn-Pb系は、2液相領域が広い組成域にわたり存在しているため、亜鉛の活量がRaoult則からのかなり著しい正偏倚を呈すること、一方、Cu-Zn-Ag系およびCu-Zn-Au系の亜鉛の活量は、固相で存在する電子化合物の影響によりRaoult則からの大きな負偏倚を示すことが分かった。過剰積分混合自由エネルギーを合金組成の関数で表すRedlick-Kisterの多項式を用いてこれらの3元系合金に対する実験結果を整理し、この表示式に基づいて高圧還元融体採取法の評価に必要とされる1423Kの温度における亜鉛の蒸気圧を推算した。さらに、Cu-Zn-Fe 3元系溶融合金の活量測定により、モル分率比 $N_{Fe}/(N_{Fe}+N_{Cu})$ が0.2より鉄が少ない均一融体範囲では、鉄と銅の割合が一定な組成線上で亜鉛の部分モル過剰混合自由エネルギーと $(1-N_{Zn})^2$ の関係が温度によらず一本の線で表されること、亜鉛の活量係数が低亜鉛組成側では鉄の割合の増加と共に小さくなるが、高亜鉛側では反対に増大する傾向があることなどが明らかとなった。また、Cu-Zn合金が40at%Zn以下となる組成範囲では鉄の溶解度が約5.5at%であり、銅を溶媒として用いる製錬プロセスでは、銅相への鉄の溶解はかなり小さいことが分かった。

第3章では、溶融Cu-Zn-Fe(鉄飽和)合金とFeO<sub>n</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO系スラグ間の相平衡並びに微量成分の分配挙動を1523Kの温度で調べた。この結果、亜鉛の濃度が1mass%を越える合金と異なるQ値( $Q = \%CaO / (\%CaO + \%SiO_2) = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 1$ )を有するスラグとの間における亜鉛の分配係数は、合金の亜鉛濃度の増加と共に単調に増大し、一方、スラグのFeO<sub>n</sub>濃度はZnO含有量が增大するので単調に減少することが分かった。分配係数から算出されたスラグ中のZnOの活量係数( $\gamma_{ZnO}$ )は合金の亜鉛濃度と共に増大する傾向を示すが、その濃度依存性は非常に小さく、スラグ中のZnOのかなり高い濃度域までHenry則が近似的に成立することが示唆された。また、( $\gamma_{ZnO}$ )はQの増大と共に増加し、Q=1のFeO<sub>n</sub>-CaO系スラグでは5前後のかなり大きな値を呈することが明らかとなった。Cu-Zn基合金-スラグ間の鉛および銀の分配係数は、それぞれ、 $2.5 \times 10^{-2}$ および $1.2 \times 10^{-3}$ とかなり小さく、鉛、銀はスラグには含まれ難いことが分かった。また、スラグ中のヒ素およびアンチモンの溶解量は化学分析の検出感度以下の僅少な値を呈した。これは、鉄飽和の条件では酸素分圧が $10^{-7}$ kPa前後と非常に低いことに起因するものと考えられた。本実験で測定された合金-スラグ間の亜鉛の分配係数を用いて高圧還元融体採取法における合金、スラグ、ガス各相の亜鉛の分布率を算出した結果、装入物(焼鉍およびフラックス)量の増加と共にスラグ相およびガス相に含まれる亜鉛の割合は増大するが、装入銅量と等しい装入物量においてもスラグ相およびガス相へ行く亜鉛の割合は13.3%および0.8%とかなり小さく、Cu-Zn-Fe合金相中に固定される亜鉛の割合は85.9%の大きな値になることが分かった。

第4章では、Cu<sub>2</sub>S-ZnS-FeS擬3元系、Cu<sub>2</sub>S-ZnS-PbS擬3元系、Cu-Zn-S3元系、Cu-Zn-Fe-S4元系、Cu-Zn-Pb-S4元系各マットの相関係並びにCu-Zn基合金とマット間の微量成分の分配係数を1473Kの温度で調べた。この結果、Cu<sub>2</sub>S-ZnS-XS(X: Fe, Pb)擬3元系融体中へのZnSの溶解度は $N_{ZnS} < 0.1$ とかなり小さく、液相線から算出されたこれらの擬3元系マット融体中の活量係数(Raoult基準)は10前後の非常に大きな値を示した。このようにマット融体中へのZnSの溶解度が小さいことは、Warner法における硫化鉍石の溶解工程において、均一融体を形成するためにはかなり多量のCu<sub>2</sub>Sを溶剤として用いる必要があることを提示している。一方、均一マット融体中のZnS濃度が小さくなると、Warner法の揮発工程でのZnSの反応性が低くなる恐れがあるが、マット融体中のZnSの活量係数がこのように大きいため、マット中のZnS濃度が低減してもその活量がかかなり大きな値に留まる結果、ZnSの反応はあまり不利にならないものと考えられる。Cu-Zn-S3元系ではマット相と銅濃度の高い合金相とから成る2液相共存領域が $N_{ZnS} = 0$ から0.2あたりまでの亜鉛濃度域で存在するが、Cu-Zn-S3元系に5.5mole%程度まで鉄を添加した場合、鉄含有量の増加と共に2液相共存領域が広がる傾向を示す。しかしCu-Zn-S系に2.4mole%程度まで鉛を添加した場合、2液相共存領域の広さは殆ど変化しない。また、Cu-Zn-S系の合金相とマット相間における鉄、鉛、ヒ素、アンチモン、銀の配分係数の値

はそれぞれ約6, 0.4, 0.1, 0.05, 0.4であり、鉄の値が著しく大きいのはその硫化反応の平衡定数が大きいことに、また、ヒ素およびアンチモンが小さいのは、合金中での銅-ヒ素間および銅-アンチモン間における化学的親和力が大きいことにそれぞれ起因するものと考えられる。

第5章では、物質収支計算、熱収支計算および熱力学的解析に基づいてWarner法および高圧還元融体採取法の利点と問題点を考究している。Warner法の解析結果は以下のようにまとめられる。

- (a) 反応炉の過熱を避けるため、重量にして装入鉱石の20-50倍（回収金属亜鉛1 tに対して100-260 t）もの大量のCu<sub>2</sub>Sを循環させるの必要があり、このような多量の高圧融体を循環させる技術と所要エネルギーの評価が重要な課題である。
- (b) プロセスの不足熱を炭材の燃焼で補うことができるが、吹錬ガスとして酸素富化空気を用いることにより、排ガス量と排ガス顕熱を著しく低減できる。
- (c) スラグ顕熱および排ガス顕熱がかなり膨大になるので、それらの回収と有効利用が望ましい。
- (d) Zn(g)を含む高温ガス中にはその再酸化の原因となるCO<sub>2</sub>やSO<sub>2</sub>が存在しないため、亜鉛の凝縮回収が容易となる。分別的な凝縮工程を導入することなどにより、亜鉛蒸気から直接的に精製亜鉛を得る可能性がある。
- (e) ZnSと溶銅との反応により、分圧の大きな亜鉛蒸気を得ることが熱力学的に期待できる。しかしPbSと溶銅との反応により示される鉛蒸気圧はかなり小さく、鉛の収率という点では問題がある。
- (f) 金、銀などの貴金属の回収に有利であるが、ヒ素、アンチモンなどの有害成分がマットや溶銅に蓄積するおそれがある。

一方、高圧還元融体採取法の検討結果は次のようである。

- (a) 1 tの金属亜鉛を回収するために必要とされる循環溶銅量は2 tとかなり小さく、プロセスの循環媒体量の点ではWarner法よりも有利である。
- (b) 産出亜鉛1 tあたりの全投入熱量は12.5GJであり、Warner法の値17.1GJに比べてかなり小さい。このうち、電熱ないしは炭材の燃焼により反応炉に供給される加熱用の熱量は4 GJである。
- (c) 酸素分圧が10<sup>-7</sup>kPa程度のかかなり強い還元性の炉内雰囲気であるため、ヒ素、アンチモン、鉛、銀などの鉱石に伴う微量成分はスラグには含まれ難くCu-Zn基合金に濃縮されるので、有害不純物の除去という点では問題がある一方、有価物の回収という点では有利である。
- (d) 反応炉内のガスの全圧が2 x10<sup>3</sup> - 5 x10<sup>3</sup>kPaに達するので、高温・高圧用の安全な反応炉の設計が肝要である。近年、技術の向上が見られる石炭の高温ガス化法の進展により、将来、このような反応炉の設計がかなり容易になることが期待される。

以上本論文は、溶銅を媒体として用いる2つの亜鉛乾式新製錬法に関連するCu-Zn基合金、スラグ、マットなどの熱力学的性質を測定し、得られたデータに基づいてこれらのプロセスの評価ならびに最適条件の検索を行ったものである。

## 審査結果の要旨

反応媒体、熱媒体としてそれぞれ溶銅、 $\text{Cu}_2\text{S}$ を循環使用することによって硫化鉱石を直接処理するWarner法、焼鉱の炭素還元により生じた亜鉛蒸気を溶銅に吸収させて溶融Cu-Zn基合金として亜鉛を回収する高圧還元融体採取法がエネルギー消費の少ない亜鉛の新製錬プロセスとして提案されている。本研究は、循環媒体として用いられる銅の合金融体や溶融マット、スラグなどの熱力学的性質を測定し、これらのプロセスの評価を行ったものであって、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、Cu-Zn-Pb, Cu-Zn-Ag, Cu-Zn-Au 3元系溶融合金の活量を等温等圧法により1075Kの温度で測定し、Cu-Zn-Pb系は、2液相領域が存在するため亜鉛の活量がRaoult則からの著しい正偏倚を呈するが、その他の系では、固相で存在する電子化合物の影響により亜鉛の活量が大きな負偏倚を呈することを見い出している。また、Cu-Zn-Fe 3元系溶融合金の活量を流動法により測定し、低亜鉛組成側では亜鉛の活量係数が鉄濃度の増加と共に小さくなることを明らかにしている。

第3章では、溶融Cu-Zn-Fe合金と $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_n$ 系スラグとの間の相平衡および微量成分の分配挙動を1523Kの温度で調べ、亜鉛の分配係数が合金の亜鉛濃度の増加と共に単調に増大すること、スラグ中のZnOの活量係数が $Q(=\% \text{CaO} / (\% \text{CaO} + \% \text{SiO}_2))$ 値の増加と共に増大し、 $Q=1$ の $\text{CaO-FeO}_n$ 系スラグでは5前後のかなり大きな値を呈することを見い出している。また、亜鉛の分配係数の値を用いて高圧還元融体採取法における合金、スラグ、ガス各相の亜鉛の分布率を算出し、90%近くの高い回収率で亜鉛を採取できる条件を明らかにしている。

第4章では、Cu-Zn-S 3元系、Cu-Zn-Fe-SおよびCu-Zn-Pb-S 4元系溶融マットの相関係を1473Kの温度で調べ、 $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-XS}$ (X: Fe, Pb) 擬3元系融体中へのZnSの溶解度が $N_{\text{ZnS}} < 0.1$ とかなり小さいこと、液相線から算出されたZnSの活量係数が10前後の大きな値を呈することを見い出している。これらの結果より、Warner法における硫化鉱石の溶解工程において、均一マット融体を形成するためにかなり多量の $\text{Cu}_2\text{S}$ を溶剤として用いる必要があることを明らかにした。

第5章では、熱力学的解析ならびに物質収支計算、熱収支計算に基づいて新プロセスの利点と問題点を考察している。Warner法では、反応炉の過熱を避けるために大量の $\text{Cu}_2\text{S}$ を循環させる必要があること、ZnSと溶銅との反応により分圧の大きな亜鉛蒸気を得られること、貴金属の回収には有利であるが、ヒ素、アンチモンなどの除去が問題となることを明らかにした。また、高圧還元融体採取法に対しては、循環溶銅量はかなり少なく、プロセスの媒体使用量ではWarner法よりも有利であるが、反応炉内の全圧が2000kPa程度に達するので高温・高圧用の反応炉の設計が肝要であることを明確にした。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文は、溶銅を媒体として用いる2つの亜鉛乾式新製錬法に関連するCu-Zn基合金、スラグ、マットなどの熱力学的性質を測定し、これらのプロセスの評価ならびに最適条件の設定を行ったものであって、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。