

氏名	Lee 李	Yong 龍	back 鶴
学 与 学 位	工 学 博 士		
学位授与年月日	昭和 61 年 2 月 12 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項		
最 終 学 歴	西暦 1977 年 9 月 延世大学校大学院金属工学専攻修士課程修了		
学 位 論 文 題 目	銅の溶融製錬におけるアンチモンの挙動に関する平衡論的研究		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 矢澤 彬	東北大学教授 戸澤 一光	
	東北大学教授 阿座上竹四	東北大学助教授 板垣己未生	

論 文 内 容 要 旨

はじめに

銅製錬における不純物除去は慎重な制御が望まれ、副産物回収との関連から経済的にも重要な意味を有するが、不純物の挙動には不明な点が多いのが現状である。特に不純物挙動の基礎知識となる高温における活量、活量係数などの熱力学的性質や分配係数などについてはデータが少なく、データの蓄積と整備が早急に望まれている。

とくに、近年、鉱石中の含有量が增大する傾向にあり、粗銅中濃度の増大が大きな問題となっているアンチモン、ヒ素、ビスマスなどのいわゆるV族元素のマット溶錬工程中における挙動に関しては極めて重大な関心がもたれている。

本研究は、アンチモンを含有したCu-Fe-S系マット中のアンチモンの活量、活量係数の決定ならびに各種スラグとマットおよびスパイス間の分配係数の測定、さらにこれらの測定データを駆使して銅のマット溶錬工程におけるアンチモンの挙動の熱力学的解析、などを試みたもので、アンチモンの除去対策上重要ないくつかの知見を得ている。

本論文は7章から成り、次に各章の内容を記す。

第 1 章 緒 論

銅溶錬工程における不純物の挙動解明の重要性とこの方面に関する従来の研究状況について触れ、

本論文の意義と構成について述べている。

第2章 落下型熱量計によるSb-S2元系ならびにSb₂S₃-FeS擬2元系融体の熱力学的研究

アンチモンを含んだ銅溶錬マットの基本として重要でありながら熱力学データが存在しないSb-S2元系およびSb₂S₃-FeS擬2元系融体中のアンチモンおよびアンチモン硫化物の活量などの熱力学データの導出を目的として、落下型熱量計を用いて実験を行い、次の様な結果を得た。

- 1) いままでデータが見当たらない高温におけるSb-S2元系融体およびSb₂S₃-FeS擬2元系融体の温度-組成-熱含量相関図を作成した。
- 2) Sb-S2元系融体およびSb₂S₃-FeS擬2元系融体の成分活量，混合熱，混合エントロピーなどの熱力学諸量を導出した。
- 3) $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{l}) + 3/2 \text{S}_2(\text{g}) = \text{Sb}_2\text{S}_3(\text{l})$
 $\Delta G_T^\circ = -352,100 + 188.70T \text{ (Joul} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$
- 4) 得られたSb-S系およびSb₂S₃-FeS系の熱力学量から導出されたFeS-Cu₂S-Sb₂S₃擬3元系融体中のSb₂S₃の活量係数はCu₂S組成の増加とともに急激に減少する。

第3章 溶融Cu-Fe-Sb3元系およびCu-Fe-Sb-S4元系の相関係と成分活量に関する研究

本研究ではCu-Fe-Sb-Sマッースパイイス間の相関係を定め、スパイス側の情報からマッースパイイス中のアンチモンの活量係数を導出するため、1) 等温等圧法によるCu-Fe-Sb3元系融体中のアンチモン活量の測定，2) Cu-Fe-Sb3元系における固相 γ 鉄と融体間の相関係と金属銅および金属鉄の活量の導出，3) Cu-Fe-Sb-S4元系融体のマッースパイイス間の相関係の決定，などを行い、次の様な結果を得た。

- 1) Cu-Fe-Sb3元系スパイス中の等活量線はアンチモン組成軸にはほぼ平行であり成分組成に対してかなり単純な挙動を呈する。一方、鉄および銅の等活量線の形状は γ -Fe固溶体と共存する液相線のアンチモン組成側への張出しの影響を受けて成分組成に対してかなり複雑な挙動を呈する。
- 2) Cu-Fe-Sb-S4元系状態図にはマッースパイイスの2相共存域が幅広く存在し、スパイス相中へのイオウの溶解度、マッースパイイス相中へのアンチモンの溶解度はともにかなり小さい。
- 3) マッースパイイス中のアンチモンの活量係数はマッースパイイス中の金属銅ならびに金属鉄の活量に著しく依存する結果、鉄活量の大きくなる還元溶錬条件ならびに銅活量の大きくなる酸化溶錬の高マッースパイイス品位領域ではアンチモンの活量係数は著しく小さくなる。

第4章 Cu-Fe-Sb3元系スパイスと各種スラグ間の平衡について

銅の還元溶錬工程や銅-鉄基合金の2次回収物の処理工程におけるアンチモンの挙動を解明するための基礎研究として、Cu-Fe-Sb3元系スパイスと各種スラグ間の分配平衡について実験的ならびに熱力学的な研究を行い、次の様な結果を得た。

- 1) 鉄シリケートスラグ-スパイス間のアンチモンの分配係数の挙動はスパイス相中の鉄の活量

(気相の酸素ポテンシャル P_{O_2})に大きく依存するが、還元溶錬条件 ($P_{O_2}=10^{-12}\sim 10^{-10}$ atm) 下ではアンチモンの分配係数がかなり小さいのでスパイス相のアンチモンはスラグ中に移行し難い。

- 2) カルシウムフェライト系ないしはバリウムフェライト系スラグとスパイス間のアンチモンの分配係数は鉄シリケート系スラグの場合に比べ5～10倍ほど大きな値を呈するが、高アンチモン側のスパイス組成域でも 10^{-2} オーダーの値であり、還元溶錬条件ではフェライト系のスラグを用いてもスパイス中のアンチモンをスラグ化により除去することはかなり難しい。
- 3) 基礎熱力学データを用いて算出されたスラグスパイス間に於けるアンチモン及び銅の分配係数は本実験値とかなり良く一致しており、基礎熱力学データを用いた算出方法が有効であることが明らかとなった。

第5章 マットとスラグの間におけるアンチモンの分配について

マットスラグ間におけるアンチモンの分配挙動を明らかにするため、銅の酸化溶錬ならびに還元溶錬に相当する条件を設定して1573Kで平衡実験を行い、次の結果を得た。

- 1) フェライトスラグーマット間のアンチモンの分配係数は鉄シリケートスラグーマット間の値よりも1オーダー近く大きく、アンチモンのスラグ化除去を促進する上でフェライトスラグの有効性が明らかとなった。
- 2) スラグーマット間のアンチモンの分配係数は酸素ポテンシャルとともに増大する。高酸素ポテンシャル下でスラグ中のアンチモンの存在形態を3価イオンと仮定して算出された分配係数値は本実験値と良く一致した。
- 3) 一方、還元溶錬に相当する $P_{O_2}=10^{-11}$ atmあたりの低酸素ポテンシャル下における分配係数の実測値は計算値よりもかなり大きな値を呈し、低酸素ポテンシャル下ではスラグ中のアンチモンが2価イオンないしは金属態でも存在しうることが推察された。

第6章 銅溶錬におけるアンチモンの分布挙動に関する熱力学的考察

本研究では第5章までの研究により求められた熱力学データを用いて、銅マットの酸化および還元溶錬や転炉工程などにおけるスパイスーマットスラグーガス相間におけるアンチモンの分布挙動を各種条件下において算出し、実際製錬におけるアンチモンの分布挙動の解析を試みた。計算結果は次のように要約される。

- 1) アンチモンの気相分布率はSmelting, Converting 両段階ともかなり小さく、アンチモンの揮発による除去は難しい。
- 2) フェライト系スラグやソーダ系スラグなどの使用はスラグ分布率をかなり増大させるのでマット中アンチモンの除去に有効である。
- 3) 還元雰囲気ではアンチモンの気相分布率及びスラグ分布率が非常に小さくなり、還元雰囲気の出現はマット中のアンチモン除去に関して極めて好ましくない影響を与える。
- 4) 還元雰囲気下では精鉱中アンチモン濃度が高いと別相としてスパイスが容易に生成される。

- 5) 酸素富化による溶錬はスラグ分布率を増大させるが、排ガス量が低減する結果、気相分布率が小さくなるので、アンチモンの気相除去に関しては負の効果をもたらす。

第7章 結 論

各章で得られた結果を総括し、銅溶錬におけるアンチモンの挙動と今後の研究方向について述べている。

審 査 結 果 の 要 旨

アンチモンは銅製錬においてもっとも有害な元素の一つとして知られているが、溶融製錬に際しての挙動に関しては、未だ系統的な研究は見あたらない。銅の溶融製錬では、酸化物相であるスラグ、硫化物相のマット、ヒ化物あるいはアンチモン化物の相としてスパイス、それに溶銅、など各種の融体相が関与するが、本論文はこれら融体にかかわるアンチモンの挙動につき平衡論的な研究を行い、銅溶錬時の挙動を解明することを目的としたもので、全編7章より成る。

第1章は緒論であり、本研究の目的と意義について述べている。

第2章では、アンチモン含有マットの基本としてSb-S系および Sb_2S_3 -FeS系融体につき、落下型熱量計による定量熱解析法の実験を行って各種熱力学的数値を求め、さらに従来データの無い溶融 Sb_2S_3 の活量を導いている。

第3章では、Cu-Fe-Sb 3元系スパイス融体の活量を等温等圧法により測定し、ついでCu-Fe-Sb-S 4元系におけるマットースパイソの2相平衡関係を定めている。その結果から求めたマッソ中のアンチモソの活量係数が、金属鉄や金属銅の活量の増大に伴い著しく小さくなるという興味ある知見を得ている。

第4章はCu-Fe-Sb系スパイスと各種スラグ間のアンチモソの分配平衡を測定した結果を述べたものである。アンチモソは常にスパイス相中に濃縮するものの、鉄シリケートスラグにくらべフェライト系スラグには多量に溶解すること、分配係数は系の鉄の活量、換言すれば酸素ポテンシャルに大きく依存することなどを認めているが、実験結果は基礎熱力学数値から求めた推算値とよく合致している。

第5章では、マッソースラグ間におけるアンチモソの分配平衡測定について述べ、前章と同様にスラグ系による差異、酸素ポテンシャルの影響などにつき論じている。

第6章では、以上求めた熱力学的データ、融体間の分配平衡値などを、既存の熱力学データと共に駆使し、銅溶錬におけるアンチモソの分布挙動を広汎な条件下で熱力学的に計算し論じている。その結果、アンチモソの気相への除去率はヒ素やビスマスに較べかなり低いこと、還元雰囲気下では気相やスラグへは除去し難く、ときにはスパイス相が生成すること、フェライト系スラグの使用によりスラグ相への除去率を増大させ得ること、酸素富化溶錬はスラグへの除去を促進するが、ガス量低減による気相除去率の低下が著しいこと、などの重要な結論を導いている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、従来欠けていた各種熱力学的データや分配平衡値を測定し、その結果を用いて銅溶錬におけるアンチモソの挙動を系統的に解明したもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。