

論 文

Na₂S 系フラックスと炭素飽和溶鉄間の
銅の分配平衡今 井 正*・佐 野 信 雄*²Copper Distribution between Na₂S Bearing Fluxes and Carbon
Saturated Iron Melts

Tadashi IMAI and Nobuo SANO

Synopsis:

Copper distribution between NaS_{0.5} bearing fluxes and carbon saturated iron melts was measured at 1 200°C. Coefficients L_{Cu} and K_{Cu} which are defined below were used to discuss the decopperization behavior of different sulfide fluxes with different sulfur content in carbon saturated iron melts.

$$L_{Cu} \equiv \frac{(\%Cu)}{[\%Cu]} \quad K_{Cu} \equiv \frac{(\%CuS_{0.5})}{[\%Cu] \cdot [\%S]^{1/2}}$$

The results are summarized as follows.

1) The distribution ratio L_{Cu} was between 11 and 21.5 for the NaS_{0.5}-FeS-CuS_{0.5} system at 1 200°C. The maximum K_{Cu} was 213 for the 95%NaS_{0.5}-5%FeS system with $L_{Cu}=17$ and $[\%S]=0.01$.

2) The temperature dependence of K_{Cu} from 1 170°C to 1 325°C for the melts containing 79.9-88.5%NaS_{0.5}+10.7-19.4%FeS+0.55-0.76%CuS_{0.5} can be expressed by the following equation.

$$\ln K_{Cu} = \frac{1.25 \times 10^4}{T} - 3.07$$

3) NaS_{0.5} was found to be the best component for the decopperization among five sulfides FeS, NaS_{0.5}, KS_{0.5}, CaS, CuS_{0.5} investigated in the present work.

Key words: copper; decopperization; hot metal; sulfides flux; iron scrap; tramp element; refining; steel making.

1. 緒 言

銅はスクラップより混入する不純物元素の一つであり、スクラップの蓄積が進む今日、溶鉄からの脱銅法の確立はスクラップの大量の利用にとって急務と考えられる。

脱銅は、酸化精錬が原理的に不可能であるために、これまで、熔融鉛を用いて分配除去する方法、溶銑段階で NaS_{0.5} をフラックス処理する方法、また高真空¹⁾、プラズマ²⁾等を利用して蒸発除去する方法等が提案されている。このうち、NaS_{0.5} をフラックスとして用いる方法は、工業化が、比較的容易と考えられ、速度論的報告が最近なされている³⁾。本研究では、まだ全く報告のない NaS_{0.5} 系フラックス中の銅の熱力学的性質を明らかにする目的で、NaS_{0.5} 系フラックス、炭素飽和溶鉄間の

銅の分配比の組成依存性、温度依存性、および、NaS_{0.5} の一部を、KS_{0.5}、CaS で置換した場合の脱銅に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 銅の分配比の測定

実験に用いたフラックス試料は、試薬 CuS, FeS, K₂S, CaS, 及び試薬特級 Na₂S·9H₂O を真空脱水後、残留水分を鉄るつぼ中で焼成して除いた Na₂S を所定組成に混合して作成した。炭素飽和鉄試料は、電解鉄とグラファイト粉末、及び金属 Cu, 試薬 FeS を混合して、グラファイトるつぼ中で実験温度で予備溶融した Fe-C_{sat}-S-Cu 合金を用い、通常は $[\%Cu]=0.05$, $[\%S]=0.05$ に調整し、一部高濃度 FeS の実験では、平衡 S 濃度の増加に伴い、 $[\%S]=0.1 \sim 0.8$ に調整した。

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 6 月 11 日受付 (Received June 11, 1987)

* 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

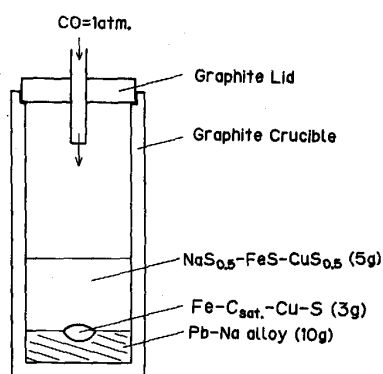


Fig. 1. Schematic cross section of a crucible.

フラックス試料 5 g とメタル試料 3 g とを、あらかじめ内径 15 mm のグラファイトるつぼ内で約 400°C で溶融した Pb-Na 合金 10g (%Na ≤ 2.0) 上にのせ、所定温度に保持した SiC 電気抵抗炉内に挿入した。るつぼ内の断面図を Fig. 1 に示す。高温で蒸発の激しいナトリウムを系内に補給し、系のナトリウムポテンシャルを制御するために Pb-Na 合金をグラファイトるつぼ中に共存させた。なお、フラックス中に KS_{0.5} も含む場合は、カリウムを加えた Pb-Na-K 合金 10 g (% Na, % K ≤ 2.0) を用いた。るつぼにはフラックスの蒸発を防ぐためにグラファイトのふたをつけ、ムライト管 (内径 4 mm) を通して硫酸で脱水した CO ガスを毎分 70 ml 流した。温度はグラファイトるつぼ直下に設置した Pt 6% Rh-Pt 30% Rh 熱電対と PID 自動温度制御装置で ±2°C の範囲に制御した。実験時間は、高 NaS_{0.5} 濃度 ((%NaS_{0.5}) ≥ 70) の実験では 1 h, それ以外は 3 h とした。平衡到達は脱銅方向、復銅方向の双方から確認した。試料は実験終了後、Ar 気流中で急冷し、フラックス、鉄、鉛の各相を分離し、各成分の化学分析を以下の方法で行った。フラックス、鉛中のナトリウム、銅、フラックス中のカリウム、フラックス中の鉛は原子吸光光度法、フラックス中の鉄は O-フェナントロリン吸光光度法、フラックス中のカルシウムは過マンガン酸カリウム滴定法、フラックス中の硫黄は重量法、鉄中の硫黄、炭素は高周波燃焼赤外吸収法により行なった。いくつかの試料に対して、フラックス中の鉛は約 1% 以下と微量であること、またフラックス中の硫黄分析により、フラックスが、分析誤差範囲内で完全な硫化物融体であることがわかったため、以後の試料ではフラックス中の鉛、フラックス中の硫黄の分析は行わなかった。

2.2 炭素飽和溶鉄中の銅の活量係数の測定

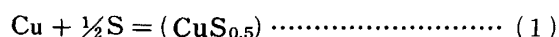
本研究において Appendix に述べるようにフラックス中の CuS_{0.5} の活量係数を求めるためにはメタル中の銅

の活量を定めなければならない。従来より溶鋼温度における溶鉄中の銅の活量係数の測定値の報告⁴⁾⁵⁾はあるが、溶銑温度での測定値の報告はない。本研究では、1200°C における炭素飽和溶鉄中の銅の活量係数を化学平衡法により測定した。実験は分配比の測定実験と同様の装置を用いグラファイトるつぼ (内径 8 mm) 中で炭素飽和溶鉄 2 g と溶融鉛 3 g とに銅を分配平衡させた ([%Cu] in Fe-C_{sat.} = 0.095~2.87) 実験時間は予備実験から平衡到達が確認された 3 h とした。雰囲気は硫酸で脱水した後、500°C に加熱したマグネシウムチップを通して脱酸した Ar を毎分 70 ml 流した。試料は実験後 Ar 気流中で急冷し、鉄、鉛相を分離しそれぞれの銅含有量を分析した。

3. 実験結果及び考察

3.1 NaS_{0.5}-FeS 系

メタル中からフラックス中への脱銅反応式は(1)式のように書き表される。



OKAZAKI ら⁶⁾ は NaS_{0.5}-CuS_{0.5} 系融体について、TEMKIN モデルを適用して計算した NaS_{0.5}, CuS_{0.5} の活量が TOPKAYA⁷⁾ が同融体において実際に測定した活量とよく一致することを確かめている。本研究においても(1)式が分子式で表されているにもかかわらず、Cu⁺, Fe²⁺, Na⁺ の陽イオンと S²⁻ の陰イオンからフラックスが構成されていると考えているが、便宜上、フラックス中融体成分は、それぞれ CuS_{0.5}, NaS_{0.5}, FeS, KS_{0.5}, CaS と表記し、取り扱った。

硫化精錬である本脱銅法において、系の硫黄の化学ポテンシャルが高いほど銅の平衡分配比は大きくなるが、溶鉄中の硫黄はいうまでもなく有害元素であるため、その濃度は低いほど望ましい。本研究では溶鉄中単位硫黄濃度あたりのフラックスの脱銅能を定量的に議論するために、(2)式で表される(1)式の反応の濃度表示の平衡定数 K_{Cu} を定義した。

$$K_{\text{Cu}} \equiv \frac{(\% \text{CuS}_{0.5})}{[\% \text{Cu}] \cdot [\% \text{S}]^{1/2}} \dots\dots\dots (2)$$

(2)式からわかるように脱銅は硫黄の活量 a_S が大きいほど促進される。本研究では(3)式の平衡によつて a_S を定めることができる。



$$a_{\text{S}} = \frac{a_{\text{FeS}}}{K_3 \cdot a_{\text{Fe}}} \dots\dots\dots (4)$$

K₃: (3)式の平衡定数
炭素飽和鉄中の鉄の活量 a_{Fe} は本研究ではほぼ一定と

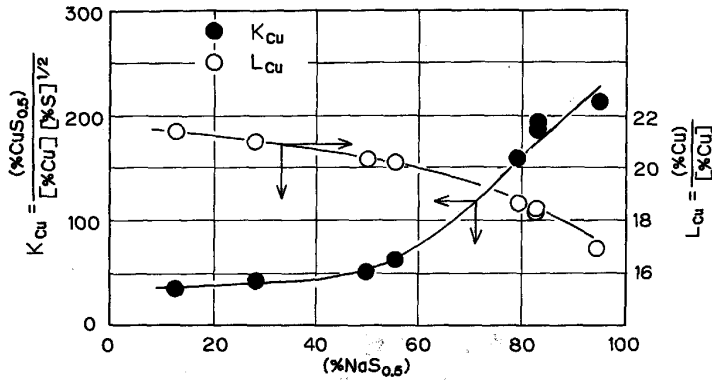


Fig. 2. Relation between K_{Cu} , L_{Cu} and $(\%NaS_{0.5})$ for the $NaS_{0.5}$ -FeS system at $1\ 200^{\circ}C$. $(\%CuS_{0.5})=0.31\sim 4.6$

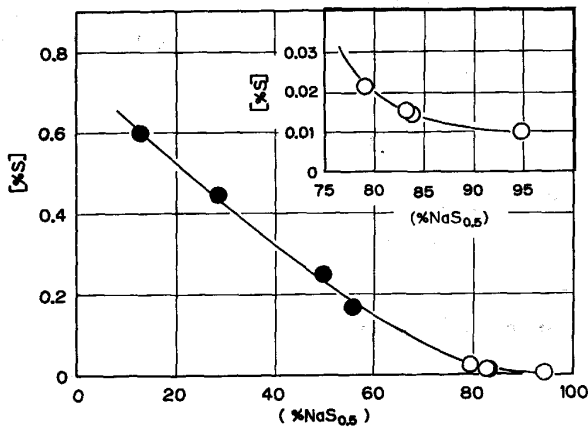


Fig. 3. Relation between $[\%S]$ and $(\%NaS_{0.5})$ for the $NaS_{0.5}$ -FeS system at $1\ 200^{\circ}C$. $(\%CuS_{0.5})=0.31\sim 4.6$

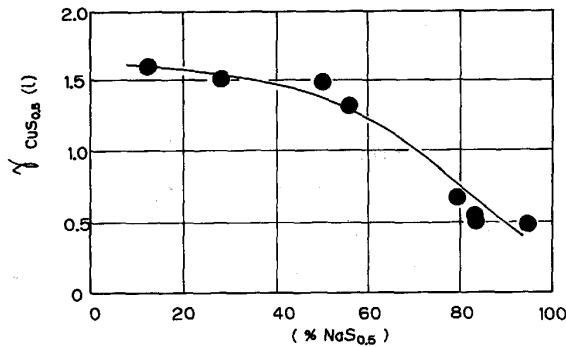


Fig. 4. Relation between $\gamma_{CuS_{0.5}}$ and $(\%NaS_{0.5})$ for the $NaS_{0.5}$ -FeS system at $1\ 200^{\circ}C$. $(\%CuS_{0.5})=0.31\sim 4.6$

考えてよく、(4)式からわかるようにフラックス組成の関数である a_{FeS} が大きいほど a_S は大きく、その結果脱銅は促進される。従つて、まず $NaS_{0.5}$ -FeS 系においてその組成の脱銅に及ぼす影響を調べた。Fig. 2, Fig. 3 に $(\%CuS_{0.5})=0.31\sim 4.6$ のときの $NaS_{0.5}$ -FeS 系フラックス、炭素飽和溶鉄間の銅の分配比 $L_{Cu}=(\%Cu)/[\%Cu]$ および K_{Cu} (Fig. 2), $[\%S]$ (Fig. 3) の組成依存性を示す。なお、Fig. 3 中白ぬきの点でプロット

した硫黄濃度が低い点については右上に拡大して示した。また、Fig. 4 は、Appendix に述べる方法により求めたフラックス中の $CuS_{0.5}$ の活量係数の結果である。 L_{Cu} はフラックス中の FeS 濃度が高いほど大きく、最大値は、83% FeS-13% $NaS_{0.5}$ での 21.5 である。また、 $NaS_{0.5}$ 濃度が 13% から 95% に増加するのに伴い $[\%S]$ は 0.6% から 0.01% へ大きく低下する。このとき L_{Cu} は 21.5 から 17.0 に低下するが、硫黄濃度に比較してその低下の度合は小さい。この結果、 K_{Cu} は 35 から 210 へ飛躍的に増大する。また、そのとき $\gamma_{CuS_{0.5}}$ (l) は 1.6 から 0.5 に低下する。従つて、 $NaS_{0.5}$ -FeS 系においては、フラックスの脱銅能は $NaS_{0.5}$ 濃度が高いほど優れていることがわかる。TOPKAYA ら⁸⁾ は、 $1\ 250^{\circ}C$ において、グラファイトるつぼ中で、6 g の $NaS_{0.5}$ を 40 g の Fe-C_{sat}-0.34% S 合金に添加し、 $NaS_{0.5}$ による脱硫効果の経時変化を調べた。それによると、添加後 30 min において、 $[\%S]=0.009$ になつたことを報告しており本研究の結果とよく一致している。

3.2 $NaS_{0.5}$ -FeS- $CuS_{0.5}$ 系

3.1 によりフラックス中 $NaS_{0.5}$ 濃度が高いほど K_{Cu} が大きいことがわかつたので、次に、 $NaS_{0.5}$ 濃度が 40% を超える範囲で $CuS_{0.5}$ 濃度を变化させ、脱銅に及ぼす影響を調べた。Fig. 5 は、 $NaS_{0.5}$ -FeS- $CuS_{0.5}$ 系状態図上に、実験結果から作成した銅の等分配比線である。 L_{Cu} の値は $(\%CuS_{0.5})$ の増加と共に減少し、 $(\%FeS)=17$ で一定のとき、 $CuS_{0.5}$ が 0 から 31% に増加するに従い、18.5 から 11.0 に減少した。LANGENBERG ら⁹⁾ は、 $1\ 316\sim 1\ 404^{\circ}C$ で 800 g の炭素飽和溶鉄 ($[\%Cu]=4.42\sim 4.46$) に 302~343 g の $Na_2S\cdot 9H_2O$, Na_2SO_4 , Na_2SO_3 を添加し、おのおの場合の溶鉄中成分量の変化を 1~2 h にわたり調べた。彼らの結果から、フラックスは脱水及び還元されて、すべて $NaS_{0.5}$ となり、溶鉄中から除去された銅はすべてフラックス中に存在するものとして L_{Cu} を計算すると、その値は 19.2 から 23.1 の範囲

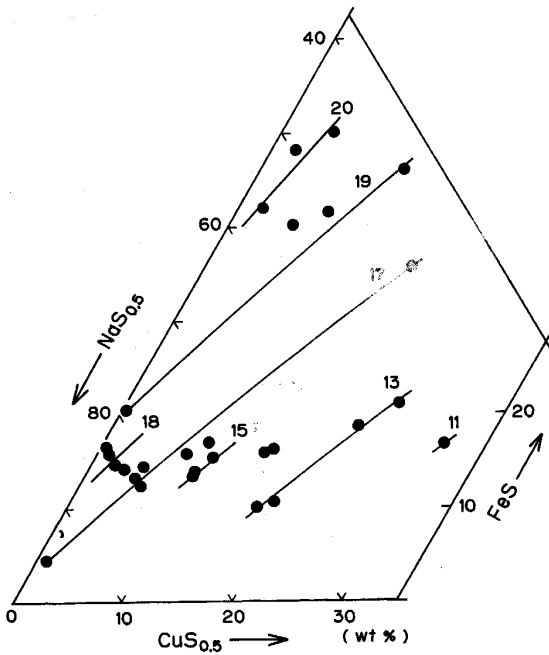


Fig. 5. Iso- L_{Cu} contours for the $NaSO_{0.5}$ - FeS - $CuSO_{0.5}$ system at 1 200°C.

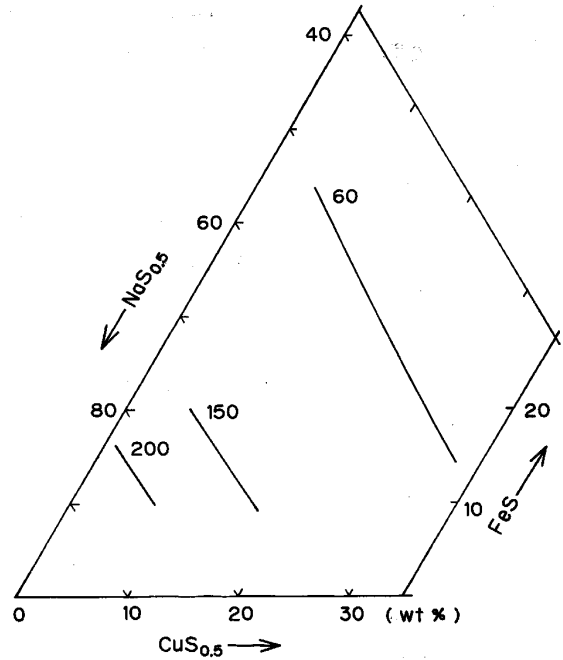


Fig. 6. Iso- K_{Cu} contours for the $NaSO_{0.5}$ - FeS - $CuSO_{0.5}$ system at 1 200°C.

となり、本研究の高 $NaSO_{0.5}$ 域での $L_{Cu}=17\sim 18$ と比較して若干高めである。彼らの実験で、 Na_2SO_4 , Na_2SO_3 を用いた場合には、実験終了 5 min 前に 16 g の FeS を添加しており、それによつて脱銅が著しく進行し L_{Cu} の値がおおのこの場合、56.3, 35.5 となつてゐるが、 FeS 添加後の時間が短く、反応が平衡に達しているか判断できかねるため、本研究との比較には、平衡到達が期待される FeS 添加直前の [%Cu] の値を用いた。また、松尾ら¹⁰⁾ は、1 300°C において、グラファイトるつぼ中で、2 kg の炭素飽和溶鉄 ([%Cu]=1) に 200 g の Na_2SO_4 を添加し、その脱銅率を調べた。その中で、[%S]=0.02 のときの結果から先に述べた手順で L_{Cu} を計算すると、約 12 であつた。彼の結果は LANGENBERG の場合とは逆に、本研究の結果を下回つた。しかしながら、異なる温度で、さらにフラックス中の銅の量がわからないためにかなり粗い仮定のもとでの計算の割には、本研究の結果とよく一致しているといえる。TOPKAYA ら⁸⁾ は、1 250°C において、グラファイトるつぼ中で、20 g の $Fe-C_{sat.}-0.9\% Cu-0.005\% S$ 合金に 3 g の $NaSO_{0.5}$ を添加し 8 h にわたつてフラックス、メタル両層の成分量の変化を詳細に調べた。その最終値はフラックス組成が、47% $NaSO_{0.5}$ -47% FeS -6% $CuSO_{0.5}$ であり、 L_{Cu} は約 25 であつた。後述するが、温度上昇に伴い L_{Cu} も若干上昇することを併せて考えると、この値は、本研究の同じ組成での L_{Cu} の値である約 20 とほぼ一致しているといえる。Fig. 6 は、同じく、三元系状態図

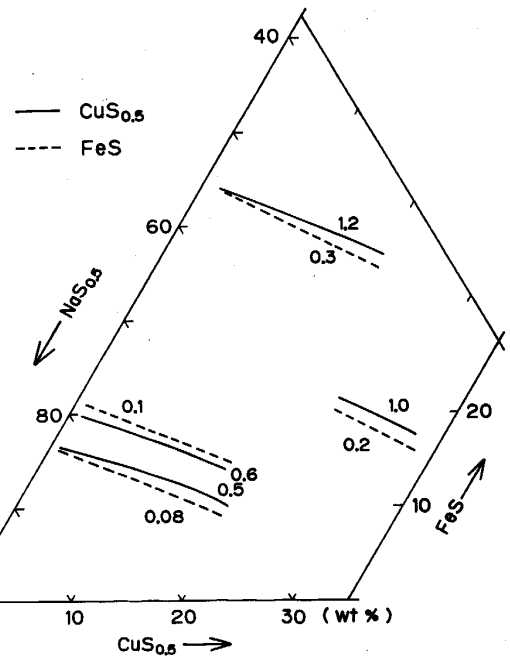


Fig. 7. Iso-activity coefficient contours of $CuSO_{0.5}(l)$ and $FeS(l)$ for the $NaSO_{0.5}$ - FeS - $CuSO_{0.5}$ system at 1 200°C.

上に作成した等 K_{Cu} 線である。等 K_{Cu} 線は、(% $NaSO_{0.5}$) の等濃度線とはほぼ平行であり、 $NaSO_{0.5}$ - FeS - $CuSO_{0.5}$ 三元系において、(% $NaSO_{0.5}$) が一定であれば、(% FeS) と (% $CuSO_{0.5}$) の割合が変化しても K_{Cu} はほとんど変化しない。 K_{Cu} は (% $NaSO_{0.5}$) が約 52% から 82% に増加するのに伴い、60 から 200 へと増大した。先に L_{Cu} の

ところで述べた TOPKAYA らの結果では, K_{Cu} は約 70 となり, 同じ組成での本研究の K_{Cu} の値, 60 とほぼ一致している. Fig. 7 は, Appendix に示した手順で求めたフラックス中, $CuS_{0.5}$, FeS のラウール基準の等活量係数線である. $\gamma_{CuS_{0.5}}$, γ_{FeS} 共に, $(\%NaS_{0.5})$ が増加するに従い減少する. 状態図¹¹⁾によると, Cu_2S と FeS は, Na_2S と, $Na_2S \cdot 4Cu_2S$, $Na_2S \cdot 2Cu_2S$, $9Na_2S \cdot Cu_2S$, $2FeS \cdot 5Na_2S$, $4FeS \cdot 3Na_2S$, $Na_2S \cdot FeS \cdot 2Cu_2S$ 等, 多くの化合物を作る. 従つて, $(\%NaS_{0.5})$ が増大することにより, $\gamma_{CuS_{0.5}}$, γ_{FeS} を下げていると推測される.

3.3 温度依存性

Fig. 8 に 1170~1325°C 間での銅分配比および炭素飽和溶鉄中硫黄濃度の温度依存性を示す. 温度の上昇と共に, L_{Cu} , $[%S]$ は増加した. Fig. 8 の結果から K_{Cu} を計算し, Fig. 9 にその温度依存性を示す. 79.9~88.5% $NaS_{0.5}$ -10.7~19.4% FeS -0.55~0.76% $CuS_{0.5}$ における K_{Cu} の温度依存性は (5) 式で表される.

$$\ln K_{Cu} = \frac{1.25 \times 10^4}{T} - 3.07 \quad (5)$$

溶鉄中の銅の硫化反応は, 発熱反応であることから, 脱銅は低温ほど有利であり, 温度が, 1170°C ($1/T = 6.93 \times 10^{-4}$) から 1325°C ($1/T = 6.26 \times 10^{-4}$) に上昇するに従い, K_{Cu} は 271 から 114 に低下している. またグラフの傾きから, VANT HOFF 式を用いて, (1) 式の反

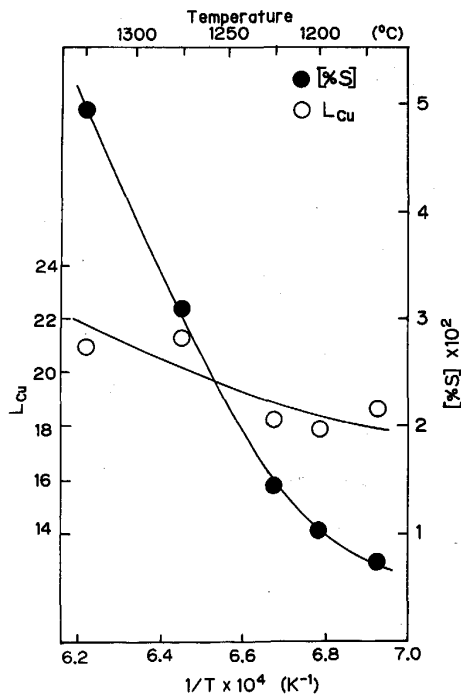
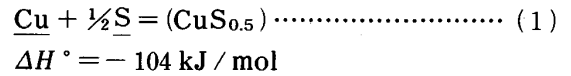
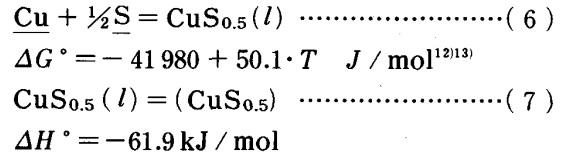


Fig. 8. Temperature dependence of L_{Cu} and $[%S]$ for the $NaS_{0.5}$ - FeS system. $(\%NaS_{0.5}) = 79.9 \sim 88.5$, $(\%FeS) = 10.7 \sim 19.4$, $(\%CuS_{0.5}) = 0.55 \sim 0.76$

応の標準エンタルピー変化 ΔH° は, $\Delta H^\circ = -104 \text{ kJ/mol}$ と計算される.



また, (6) 式の反応の ΔH° から, (7) 式で表される $CuS_{0.5}$ 1 モル当たりのフラックス融体中への溶解熱として, -61.9 kJ/mol が得られた.



3.4 $NaS_{0.5}$ - $KS_{0.5}$ - FeS , $NaS_{0.5}$ - CaS - FeS 系

Fig. 10 は $NaS_{0.5}$ - FeS 系の $NaS_{0.5}$ を $KS_{0.5}$, CaS で置換したときの K_{Cu} をプロットしたものである. 実験手法上の問題から FeS 濃度を一定に保つのは困難であり, $(\%FeS)$ で層別してプロットした. 図中 $(\%KS_{0.5})$, $(\%CaS) = 0$ での点は, Fig. 2 において, おおの FeS 濃度範囲の中間点の $(\%FeS)$ に対応する K_{Cu} の値を読み取つたものである. FeS の K_{Cu} に与える影響

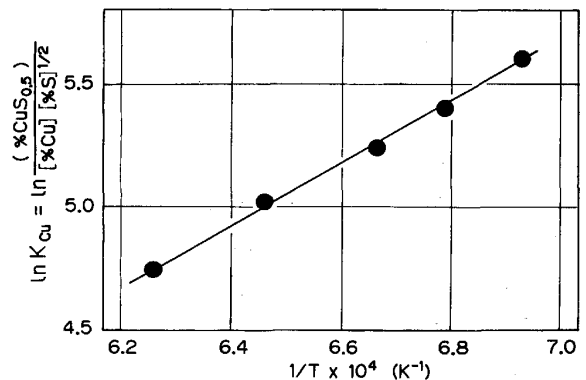


Fig. 9. Temperature dependence of K_{Cu} for the $NaS_{0.5}$ - FeS system. $(\%NaS_{0.5}) = 79.9 \sim 88.5$, $(\%FeS) = 10.7 \sim 19.4$, $(\%CuS_{0.5}) = 0.55 \sim 0.76$

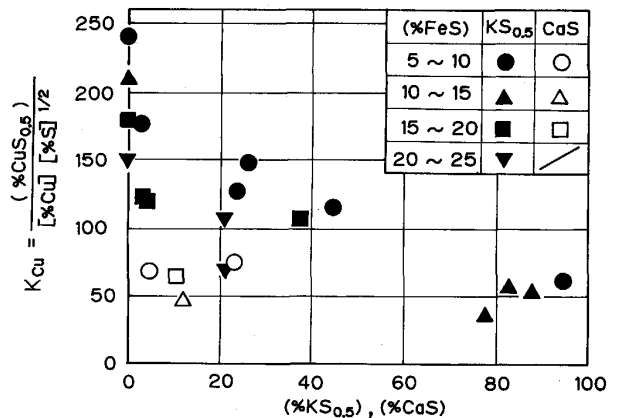


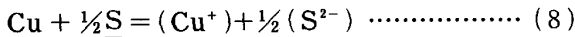
Fig. 10. Effect of $KS_{0.5}$ or CaS substitution for $NaS_{0.5}$ on K_{Cu} at 1200°C.

Table 1. The electronegativity references after PAULING¹⁴⁾ for three sulfides.

| K-S | Na-S | Ca-S |
|-----|------|------|
| 1.7 | 1.6 | 1.5 |

を除くために、Fig. 10 で同じ印の点どうしで比較すると、NaS_{0.5} を KS_{0.5}, CaS で置換した結果、K_{Cu} はいずれの場合も低下し、KS_{0.5} より CaS の方が低下の度合いが大きいことがわかった。また、それぞれで置換した場合も NaS_{0.5}-FeS 系の場合と同様 FeS 濃度の増加に伴い K_{Cu} は低下する。

脱銅反応をイオン式で表すと(8)式のように表される。



$$K_8 = \frac{a_{\text{Cu}^+} \cdot a_{\text{S}^{2-}}^{1/2}}{a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{S}}^{1/2}}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{Cu}} / 1.25 &= \frac{(\% \text{Cu}^+)}{[\% \text{Cu}] \cdot [\% \text{S}]^{1/2}} \\ &= \frac{K_8 \cdot \gamma_{\text{Cu}^+} \cdot \gamma_{\text{S}^{2-}}^{1/2}}{\gamma_{\text{Cu}} \cdot \gamma_{\text{S}^{2-}}^{1/2} \cdot (\% \text{S}^{2-})^{1/2}} \end{aligned}$$

K₈: (8)式の平衡定数

脱銅に対する S²⁻ イオンの働きに注目すると、S²⁻ イオンの活量係数 γ_{S²⁻} が小さいほどフラックスの K_{Cu} は大きくなると考えることができる。Table 1 に Na, K, Ca と S の PAULING の電気陰性度¹⁴⁾ の差を示す。これによると Na₂S, K₂S, CaS 各硫化物のイオン結合性は、K₂S, Na₂S, CaS の順で大きい。各分子のイオン結合性の強弱がフラックス融体中の γ_{S²⁻} と対応するならば、各硫化物融体の脱銅能は、CaS, NaS_{0.5}, KS_{0.5} の順で大きいはずである。本研究の結果はこれと異なり、NaS_{0.5}, KS_{0.5}, CaS の順で脱銅能が大きく、これは、K_{Cu} への影響を γ_{S²⁻} だけで整理するのが不十分であることを示唆している。K_{Cu} に及ぼす影響として、γ_{S²⁻} だけでなく、フラックス融体における Na⁺, K⁺, Ca²⁺ の各陽イオンと Cu⁺ イオン間の相互作用 (γ_{Cu⁺}) も考慮する必要があるものと推測される。

3.5 炭素飽和溶鉄中銅の活量係数

2.2 節で述べたように炭素飽和溶鉄と熔融鉛間で銅が分配平衡しているとき、両相中の銅の活量は等しいので、(9)式が成り立つ。ラウール基準の銅の活量係数 γ_{Cu}(in Fe-C_{sat}) は(10)式により求まる。

$$a_{\text{Cu}}(\text{in Fe-C}_{\text{sat}}) = a_{\text{Cu}}(\text{in Pb}) \dots\dots\dots (9)$$

$$\gamma_{\text{Cu}}(\text{in Fe-C}_{\text{sat}}) = \frac{\gamma_{\text{Cu}}(\text{in Pb}) \cdot X_{\text{Cu}}(\text{in Pb})}{X_{\text{Cu}}(\text{in Fe-C}_{\text{sat}})} \quad (10)$$

a_{Cu}: 銅のラウール基準の活量

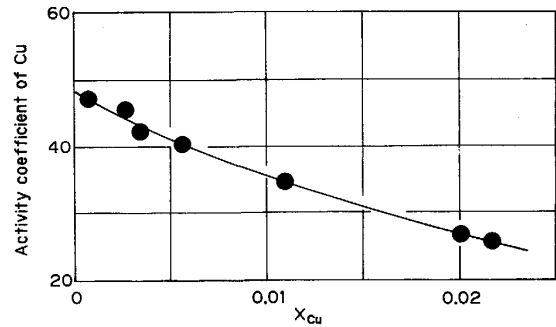


Fig. 11. Relation between activity coefficient of Cu and X_{Cu} in Fe-C_{sat} at 1200°C (pure liquid reference state).

γ_{Cu}: 銅のラウール基準の活量係数

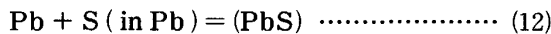
X_{Cu}: 銅のモル分率

HULTGREN ら¹⁵⁾ の鉛-銅合金の 1200°C での熱力学データを用いて計算される鉛中銅のモル分率 X_{Cu}(in Pb) の関数としての γ_{Cu}(in Pb) から、本研究の組成範囲 X_{Cu}(in Fe-C_{sat}) = 7 × 10⁻⁴ ~ 2.2 × 10⁻² における炭素飽和溶鉄中ラウール基準の銅の活量係数 γ_{Cu}(in Fe-C_{sat}) が求まる。Fig. 11 にその結果を示す。グラフより 1200°C, 炭素飽和溶鉄において、γ_{Cu}^o = 48.4 が得られた。本研究において γ_{CuS_{0.5}} の算出の際に必要な γ_{Cu}(in Fe-C_{sat}) は Fig. 11 から読み取ることにより求めた。また、この実験から、熔融鉛、炭素飽和溶鉄間の銅の平衡分配比 L_{Cu}(Pb-Fe-C_{sat}) (= [% Cu]_{Pb} / [% Cu]_{Fe-C_{sat}}) が求まり、その値は、本研究範囲ではほぼ一定値、2.4 であつた。熔融鉛を用いた溶鉄からの銅の分配除去も従来から提案されている脱銅法の一つであるが、以上の結果から熔融鉛を用いる方法より、NaS_{0.5} をフラックス処理する方法の方が、はるかに分配比が大きく有効であることがわかる。SCHENCK ら¹⁶⁾ は、1400 ~ 1600°C 間で熔融鉛、炭素飽和溶鉄間の銅の平衡分配比を調べ、その温度関数として(11)式を得ている。

$$\log L_{\text{Cu}}(\text{Pb-Fe-C}_{\text{sat}}) = \frac{1415}{T} - 0.552 \dots (11)$$

(11)式を 1200°C に外挿すると、L_{Cu} = 2.6 となり、本研究の値 2.4 とよく一致した。また、彼ら¹⁷⁾ は、NaS_{0.5} 融体と熔融鉛間の銅の平衡分配比 L_{Cu}(NaS_{0.5}-Pb) (= (% Cu) / [% Cu]_{Pb}) を測定し、1200°C において 16.7 を得ている。その値と本研究での L_{Cu}(Pb-Fe-C_{sat}) を用いて、NaS_{0.5} 融体、炭素飽和溶鉄間の分配比に換算すると 39.6 となり、本研究における 95% NaS_{0.5}-5% FeS 融体、炭素飽和溶鉄間の L_{Cu}, 17 と比較すると、はるかに大きい値である。この理由は、彼らの実験と本研究との間で系の硫黄の化学ポ

テンシヤルから決まる a_S が異なるためであると推測される。彼らの実験においては本研究の場合と異なり鉄が共存していない。鉄と鉛が共存するとき、鉄が優先的に硫化する。たとえば本研究の場合、メタルとして Fe と Pb が共存しているが、 $(\%Fe^{2+}) \approx 10$ のとき、 $(\%Pb^{2+}) \approx 0.5$ であつた。彼らの実験において、 $NaS_{0.5}$ 融体中に実際どの程度の Pb^{2+} が存在したかは明らかでないため、はつきりとしたことは言えないが、おそらく 0.5% を大きく上回る Pb^{2+} が鉛の硫化により生成し、その結果(12)式の平衡で定まる系の a_S が本研究の a_S より高く、 $L_{Cu}(NaS_{0.5}-Pb)$ を増加させたものと推測される。



4. 結 言

$NaS_{0.5}$ 系フラックスと炭素飽和溶鉄間の銅の分配を主として 1200°C で測定し、以下の知見を得た。

(1) 1200°C において $NaS_{0.5}$ 系フラックスと炭素飽和溶鉄間の銅の平衡分配比 L_{Cu} は、 K_{Cu} が最大値 213 となる、95% $NaS_{0.5}$ -5% FeS 組成で約 17 であり、この値は溶融鉛、炭素飽和溶鉄間の銅の平衡分配比 2.4 と比較してはるかに大きい。また、硫化物をフラックス処理する際懸念される、鉄中硫黄濃度 [%S] は、約 0.01% であつた。

(2) (1) 場合、フラックス中の FeS 濃度を増し、系の a_S を上げることにより L_{Cu} は上昇し、83% FeS -13% $NaS_{0.5}$ 組成で 21.5 になる一方、[%S] は 0.6 に増加する。

(3) $NaS_{0.5} = 45 \sim 95\%$ 、 $FeS = 5 \sim 55\%$ 、 $CuS_{0.5} = 0 \sim 30\%$ の範囲の三元系状態図上に、 $NaS_{0.5}$ - FeS - $CuS_{0.5}$ 系フラックス、炭素飽和溶鉄間の銅の等分配比線を作成した。

(4) 硫化物をフラックスとした場合の、フラックス融体の脱銅能を定量的に比較するために、 $K_{Cu} (= (\%CuS_{0.5}) / [\%Cu][\%S]^{1/2})$ を用い、 $NaS_{0.5}$ 、 FeS 、 $KS_{0.5}$ 、 CaS 、 $CuS_{0.5}$ のフラックスの脱銅能に及ぼす影響を定量的に評価し、上記の硫化物の中で $NaS_{0.5}$ が最も脱銅に有効であることを見いだした。

(5) $NaS_{0.5}$ - FeS - $CuS_{0.5}$ 系融体中で、 $\gamma_{CuS_{0.5}}(l)$ 、 $\gamma_{FeS}(l)$ を測定し、三元系状態図上にそれらの等活量係数線を作成した。

(6) 79.9~88.5% $NaS_{0.5}$ -10.7~19.4% FeS -0.55~0.76% $CuS_{0.5}$ の組成における K_{Cu} の温度関数として

$$\ln K_{Cu} = 1.25 \times 10^4 / T - 3.07$$

を得た。

(7) 1200°C における炭素飽和溶鉄中の銅の活量係数を $X_{Cu}(\text{in Fe-C}_{sat.}) = 7 \times 10^{-4} \sim 2.2 \times 10^{-2}$ の範囲で求め、 $\gamma_{Cu}^{\circ}(l)(\text{in Fe-C}_{sat.}) = 48.4$ を得た。

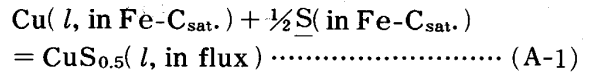
Appendix

$NaS_{0.5}$ - FeS - $CuS_{0.5}$ 系融体中の $\gamma_{CuS_{0.5}}(l)$ 、 $\gamma_{FeS}(l)$ の算出

本研究では、フラックス中 $CuS_{0.5}$ 、 FeS の 1200°C におけるラウル基準の活量係数 $\gamma_{CuS_{0.5}}(l)$ 、 $\gamma_{FeS}(l)$ を以下の手順で求めた。

(1) $\gamma_{CuS_{0.5}}(l)$ の算出

(A-1) 式の反応を考え、その平衡定数を $K_{(A-1)}$ とすると、 $\gamma_{CuS_{0.5}}(l)$ は(A-2)式から計算される。



$$\Delta G^{\circ} = -8515 + 10.8 T \quad J/mol^{(12)(13)}$$

$$\gamma_{CuS_{0.5}}(l) = \frac{K_{(A-1)} \cdot \gamma_{Cu}(l) \cdot X_{Cu} \cdot f_S^{1/2} \cdot [\%S]^{1/2}}{X_{CuS_{0.5}}} \dots\dots\dots (A-2)$$

$\gamma_{Cu}(l)$: 炭素飽和溶鉄中銅のラウル基準の活量係数

X_{Cu} : 炭素飽和溶鉄中銅のモル分率

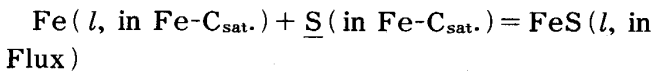
f_S : 炭素飽和溶鉄中硫黄の 1% 基準の活量定数

$X_{CuS_{0.5}}$: フラックス中 $CuS_{0.5}$ のモル分率

須崎¹⁸⁾ は、1200°C においてグラファイトるつぼ中で、炭素飽和溶鉄、溶銀間の硫黄の分配比を測定し、炭素飽和溶鉄中硫黄の溶鉄中 1% 基準の活量係数として $f_S = 7.25$ を得ている。この値を(A-2)式の $f_S([\%S] \leq 0.6)$ として用いた。

(2) $\gamma_{FeS}(l)$ の算出

(A-3) の反応を考え、その平衡定数を $K_{(A-3)}$ とすると、 $\gamma_{FeS}(l)$ は(A-4)式により計算される。



$$\Delta G^{\circ} = 6485 + 11.0 T \quad J/mol^{(13)} \dots\dots\dots (A-3)$$

$$\gamma_{FeS}(l) = \frac{K_{(A-3)} \cdot \gamma_{Fe}(l) \cdot X_{Fe} \cdot f_S \cdot [\%S]}{X_{FeS}} \dots\dots\dots (A-4)$$

$\gamma_{Fe}(l)$: 炭素飽和溶鉄中铁のラウル基準の活量係数

X_{Fe} : 炭素飽和溶鉄中铁のモル分率

X_{FeS} : フラックス中 FeS のモル分率

溶鉄中の炭素の活量係数は(A-5)式で与えられる。

$$\log f_c = 4350 / T [1 + 4 \times 10^{-4} (T - 1770)] \times (1 - X_{Fe}^2)^{13)} \dots\dots\dots (A-5)$$

1200°C における飽和炭素濃度 4.39%¹³⁾ を用いて f_c を求め、GIBBS-DUHEM の関係により、1200°C における炭素飽和鉄中の鉄のラウル基準の活量係数 $\gamma_{Fe}(l) = 0.83$ を求めて(A-4)式に代入した。

文 献

1) R. MORALES D. and N. SANO: Ironmaking Steelmaking, 9 (1982), p. 64

- 2) 松尾 亨: 鉄と鋼, **71** (1985), S136
- 3) X. LIU and J. H. E. JEFFES: Ironmaking Steelmaking, **12** (1985), p. 293
- 4) P. J. KOROS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **206** (1956), p. 1102, J. Met., **8**(1956) 8, p. 1024
- 5) F. C. LANGENBERG: Trans. AIME, **206** (1956), p. 1024, J. Met., **8** (1956) 8, p. 1024
- 6) T. OKAZAKI and D. G. C. ROBERTSON: Ironmaking Steelmaking, **12** (1985), p. 295
- 7) Y. A. TOPKAYA: Ph. D. thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario (1974)
- 8) Y. A. TOPKAYA and W-K. LU: International Symposium, Metal-Slag-Gas Reaction and Processes (1975), p. 111 [The Electrochemical Society, Inc.]
- 9) F. C. LANGENBERG, R. W. LINDSAY and D. P. ROBERTSON: Blast Furnace and Steel Plant, **43** (1955), p. 1142
- 10) 松尾 亨, 乾 静雄: 鉄と鋼, **73** (1987), S233
- 11) N. I. KOPYLOV and S. S. NOVOSELOV: Zh. Neorganicheskaya Khimiya, **9** (1964), p. 1919
- 12) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 5 [Academic Press]
- 13) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking II (1963), p. 496, p. 502, p. 618, p. 621 [Addison Wesley]
- 14) L. PAULING: The Nature of the Chemical Bond (1960), p. 88 [Cornell University Press, Ithaca, N. Y.]
- 15) R. HALTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER and K. K. KELLY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (1973), p. 773 [American Society for Metals]
- 16) H. SCHENCK and W. SPIEKER: Arch. Eisenhüttenwes., **30** (1959), p. 641
- 17) H. SCHENCK and G. PERBIX: Arch. Eisenhüttenwes., **33** (1962), p. 417
- 18) 須崎克二郎: 東京大学生産技術研究所 私信