

製銅に関する物理化学的研究 (第1報) 固體硫化銅の水素による還元平衡の測定*

柳橋 哲夫** 佐藤 匡**

Tetsuo Yagihashi and Tadashi Satô: Physico Chemical Study on Copper Smelting (I). Measurement of Equilibrium of the Reduction of Solid Copper Sulphides by Hydrogen.

The authors measured the equilibrium of the reaction, $\text{Cu}_2\text{S}(\text{S}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cu}(\text{S}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ at the temperature range from 700° to 900° by means of flow method. The equations for the temperature function of the equilibrium constant and Gibbs' free energy change in the above reaction from the experimental results were obtained as follows:

$$\log K_P = \log \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{-1214}{T} - 1.393$$

$$\Delta F = 5555 + 6.377 T$$

** 東北大学金属材料研究所

* 1948年10月本會福島大會に発表

Then, comparing the thermodynamical data of FeS with those of Cu₂S, the authors concluded that the former was unstable at higher temperature range, 930~1070° and the latter at lower temperature range, 700~930. Furthermore, combining the above equation with the equation of the temperature function of dissociation constant of hydrogen sulphide gas, the following equations were obtained:

$$4\text{Cu} + \text{S}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{S}$$

$$\log K' = \log \frac{1}{p_{\text{S}_2}} = \frac{14578}{T} - 4.896$$

$$\Delta H^\circ = -66694 + 22.379 T$$

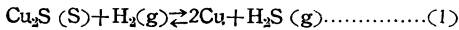
(Received June 6, 1952)

I. 緒 言

銅製錬の主體をなすものと考えられる重要な反應は銅と硫黄の關係である。これは鐵製錬における鐵と酸素との關係に相當するものと考えられる。まづ銅の原鑛としては硫化鑛たとえばあるいは chalcopyrite Cu Fe S₂ あるいは Cu₂S Fe₂ S₃ (Cu 34.6% Fe 30.5% S 34.9%) Bornite Cu₃ Fe S あるいは Cu₂ S Fe₂ S₃ (Cu 55.6% Fe 16.3% S 28.1%) などで焙焼、團結および熔鑛爐製錬、反射爐製錬の固體の硫化物に對する反應の基礎的研究として本研究を行つたわけである。製錬に際しては固體からさらに融體の状態に移り鐵との分離が行なわれ硫化銅の濃縮が進められるわけである。

さてわれわれはこの銅と硫黄間の結合する力を最初に考えるがその目安として化學熱力學における Gibbs の Free Energy を求めることによつて知ることが出来る。一方鑛石中には同時に硫化鐵が含有されているので硫黄に對する銅と鐵との結合力の度合について熱力學的に比較検討してみた。

以上の目的から固體硫化銅の水素による還元平衡を行つたわけであるが、これまでに研究されたものには Jellinek & Zakowski⁽¹⁾, Britzke & Kapustinsky⁽²⁾, 佐野博士⁽³⁾ などによつて行なわれている。これらはいずれも相當に測定値が違ひ、いずれを選ぶべきか判斷に苦しむものである。一應 Britzke のものが信頼出来る實驗のように考えられるがわれわれは裝置、實驗、方法などを全く違へて違へたもので行つたが大體良い一致を見出すことが出来た。今次のような反應の平衡條件を考えた場合



この反應は一つの理想的な多相系の考えが適用されるもので Cu₂S なる固相と H₂S(g), H₂(g) なる氣相からなり平衡の場合は恒温恒壓において固相と氣相の chemical potential は等しくなる今 Cu, Cu₂S なる純固體の chemical potential はたゞ温度壓力のみの函數になり氣相は理想氣體と考へて各分壓をもつてあらわすと次のようになる。

(1) 式の平衡條件は

$$\mu_{\text{Cu}_2\text{S}} + \mu_{\text{H}_2} = 2\mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots\dots(2)$$

- (1) Jellinek & J. Zakowski, Z. anorg. allg. Chem, 142 (1925), 1.
- (2) E. V. Britzke & A. B. Kapustinsky, 205 (1932), 65.
- (3) 佐野, 未發表.

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu^0_{\text{H}_2} + RT \ln P_{\text{H}_2} \quad \mu_{\text{H}_2\text{S}} = \mu^0_{\text{H}_2\text{S}} + RT \ln P_{\text{H}_2\text{S}} \dots\dots\dots(3)$$

(1) 式の反應に對する Gibbs の全遊離エネルギーの變化は

$$\Delta F = (2\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}_2\text{S}}) + (\mu^0_{\text{H}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{S}}) + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \dots\dots\dots(4)$$

平衡の場合は $\Delta F = 0$ であるから

$$\Delta H^\circ = (2\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}_2\text{S}}) + (\mu^0_{\text{H}_2\text{S}} - \mu^0_{\text{H}_2}) = -RT \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2}} \dots\dots\dots(5)$$

上式で左邊の部分は標準状態における Gibbs の遊離エネルギーの變化で右邊は質量作用の法則による平衡定数 K_p を示すものである。そこでわれわれは以上の考案を基礎にして實驗を行つた。

II. 實驗裝置および方法

1. 試 料

實驗に使用した試料は化學用の純粹の硫化第二銅に硫黄を加えて水素氣流中で鈍赤色になるまで加熱して作り、それを分析によつて硫化第一銅なることを確めた。分析による試料の硫黄 % は S=20.5% で計算による分子式から考へても完全に第一銅に變化していることがわかつた。

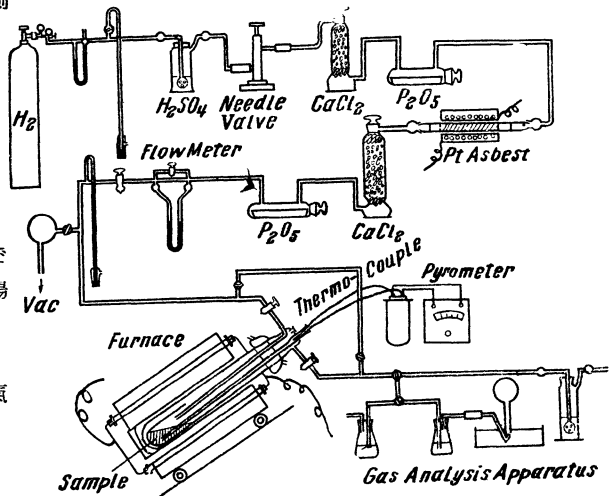


Fig. 1 Experimental Apparatus.

2. 裝 置

裝置は Fig. 1 に示されるが如く、水素は本研究所で充填した壓縮水素を使用した。水素は水銀マンネータおよび水銀バブル管を通し次に濃硫酸、減壓弁、CaCl₂, P₂O₅

で水蒸気を除きさらに白金アスベスト爐を通して微量に存在する酸素を水にして次の CaCl_2 と P_2O_5 管で充分に除去した。反應管は内径 4cm の石英管を使用しガスの導入管はキアップの上部から試料の直上にくるようにし、途中高温になつている爐温でガスが豫熱されるようにした。温度の測定および爐加熱電流を調節するために次のような工夫を行った。反應管キアップの上部に上下する擦合部分をつくりその先端に熱電對用保護管を連結してそれを試料中に挿入した。この中に白金-白金 ロジウム 熱電對を入れそれをパイロメータおよび自動温度調節器に連結して爐温を一定に保つた。爐はエレマ加熱體を使用し爐の傾斜は 30° に保つようにした。反應して廢出される水素と硫化水素の混合ガスは吸収瓶で吸収させて硫化水素を滴定法によつて決定した。水素の流量は流量計によつて豫め時間と流量の關係を求めて計算を行つたまた同時に硫化水素の吸収される際に 250 cc の X メスフラスコ中に水素ガスを取つて水素と硫化水素のガス量の比の正確を期した。

3. 測定方法

試料はアルミナ坩堝に入れて反應管に入れ熱電對およびガス導入管を挿入し、その際熱電對管は試料の底に達するくらい深く挿入した。装置内を真空に引きそれは水銀のマノメータで計り、次ぎに水素でもつて置換した。水素を通じながら一定温度に加熱された爐に反應管を挿入する。加熱開始より所要温度に達するまでの時間は 10~15 min である。一定流速で水素を通じながら加熱を続け一定温度に爐を保ちつゝ次ぎに反應ガスを吸収瓶に通ずる一定時間吸収させた時に三方コックにより別の吸収瓶に通じてガスを吸収せしめる。反應ガスの吸収液は醋酸亜鉛の醋酸性溶液で吸収後たゞちに沃度滴定により吸収した硫化水素量を測定した。

この場合 2~3 個の吸収實驗の平均値を取つた吸収時間は流速および温度により異なる流量計によつて水素の流速を一定に保ち、吸収せしめているからして一定時間中に通過した水素量はわかる、また分析によつて發生硫化水素量もわかる。故に $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ をある温度ある流速のもとで決定することが出来る。よつて一定温度において流速を變化せしめて $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ に対する關係を知れば、その値を流速 cc/min に外挿して平衡状態における $P_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ を求めることが出来る。

われわれはまた別にメスフラスコを使用して水素を水と置換してその容積に充填される間の硫化水素の吸収を行つて $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ の値を確認した。Jellinek や Britzke などは流速の小さい所で測定しているが、われわれの研究ではそれに反してすべて 10cc/min 以上の流速で實驗を行つている。

III. 實驗結果とその考察

實驗結果は Table 1 に總括されるが各温度において流速と $V_{\text{H}_2\text{S}}/V_{\text{H}_2}$ の關係が示されてある。

一つの流速について實際の實驗は 3~5 個の値の平均値を取つて示してある。これを圖示したのが Fig. 2 でこれ

Table 1 Experimental Values of $V_{\text{H}_2\text{S}}/V_{\text{H}_2} \times 10^3$ Obtained under Various Conditions on Cu_2S .

Temp. 700°		800°		900°	
Rate of H ₂ Flow cc/min	$V_{\text{H}_2\text{S}}/V_{\text{H}_2}$	Rate of Flow cc/min	$V_{\text{H}_2\text{S}}/V_{\text{H}_2}$	Rate of Flow cc/min	$V_{\text{H}_2\text{S}}/V_{\text{H}_2}$
41.5	0.531	46.5	1.100	29	1.142
31	0.664	36	1.692	23.5	1.534
25	1.181	30	1.628	20	2.019
20	1.541	25	2.145	18	1.668
14	1.632	21	2.084	15	2.604
—	—	15	2.388	—	—
0	2.3028*	0	2.985*	0	3.713*

* Calculated by extrapolation

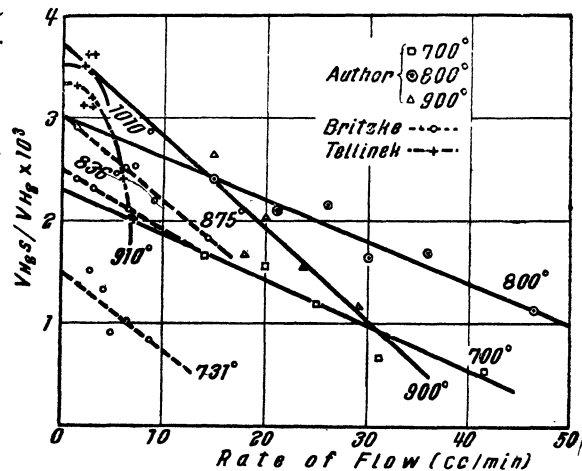


Fig. 2 Relation between $V_{\text{H}_2\text{S}}/V_{\text{H}_2}$ and Rate of Flow in the Reduction of Cu_2S .

らの直線は最少自剩法で流速零に外挿した點を平衡値と決定した。この圖には同時に Jellinek と Britzke のデータも参考のために示してあるが、Britzke が $731^\circ, 836^\circ, 875^\circ$ において行つた測定は相當信頼性がありわれわれの測定値と近似した傾向を有している。一方 Jellinek の測定値は 910° と 1010° の高温で測定値も少なく、果して彼等を行つた外挿點が平衡點であるか否や判断に苦しむものである。 850° 以上になると反應條件も變化することは Britzke や Jellinek およびわれわれの測定から認められるが固相が單一相であるかぎり平衡點であることには變りない。

次ぎに平衡恒數 $K_P = p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ の各温度における値を

Table 2 Values of K_P and $\log K_P$ at Several Temperatures.

Temperature ($^\circ\text{C}$)	700	800	900
Temperature (abs)	973	1073	1173
$1/T \times 10^4$	10.25	9.31	8.52
$K_P = P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} \times 10^3$	2.302	2.985	3.713
$-\log K_P$	2.637	2.525	2.436

示したのが同 Table 2 で同時に $\log K_P$ と $1/T$ の關係も計算してある、それを圖示したのが Fig 3, Fig 4 で

ある。

われわれの結果を以前の研究と比較してみると, Jellinek の値は大體温度の低い所で一致し Britzke の値は温度の

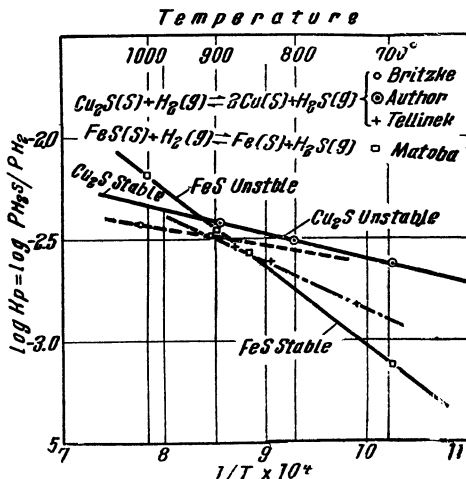


Fig. 3 Plot Containing Experimental Values of Log Ks as Function of 1/T.

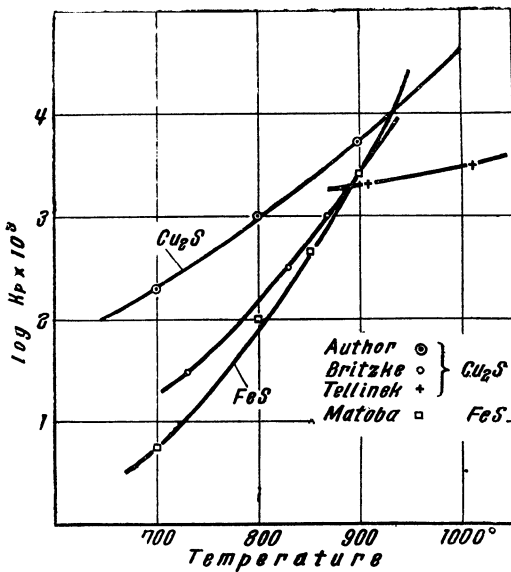


Fig. 4 Relation between Equilibrium Constant and Temperature.

高いところで一致するようであるが, 一般に平衡恒数の値がわれわれの場合高いようであるが, 全般的にはほとんど一致した結果といふ得る。これを最小自剩法によつて平衡恒数の温度函数式を求めると次式で示される。

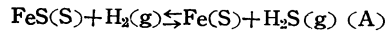
$$\log K_P = -\frac{1214}{T} - 1.37 \dots\dots\dots(6)$$

(6) 式を前の (5) 式に代入して Gibbs の free energy の温度函数式を導くと次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ &= (2\mu_{Cu} - \mu_{Cu_2S}) + (\mu^0_{H_2S} - \mu^0_{H_2}) \\ &= -RT \ln \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = 5555 + 6.377T \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

さて最初に述べた化學熱力學の立場から Gibbs の遊離エネルギーを一つの尺度として FeS と Cu₂S の反應の進

行條件を批判してみる。FeS の水素による還元平衡の測定は的場, 鶴瀨兩博士⁽⁴⁾によつて行なわれている。その反應は次式で與えられ,



その平衡恒数の温度による函数式は

$$\log K_P = \frac{-3910}{T} + 0.887$$

上式の Gibbs の遊離エネルギーは

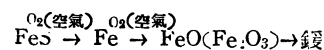
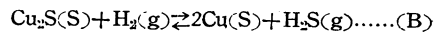
$$\Delta F^\circ = 17889 - 4.058 T \quad (8)$$

そこで (7) 式と (8) 式から Cu₂S と FeS の水素による還元平衡の各温度における遊離エネルギーの値を比較すると Table 3 のように示される。この表から高温の部では FeS が分解しやすく (A) 式で反應は右側に進行することになる。

Table 3 Values of ΔF°_{FeS} and $\Delta F^\circ_{Cu_2S}$ at Several Temperatures.

Temperature (°C)	800	850	900	950	1000
Temperature (abs)	1673	1123	1173	1223	1273
ΔF°_{FeS}	13535	13332	13127	12926	12723
$\Delta F^\circ_{Cu_2S}$	12377	12716	13035	13354	13673

逆に温度が低くなると今度は 700° 附近ではその差が非常に大きくなり, (B) 式の反應が右に進行し FeS はあまり反應しないことになる以上の關係は Fig 3 および Fig 4 に圖示されている。ある温度によつて兩反應が逆轉する温度は大體 930° であることが示される。しかし實際の銅製鍊では FeS は次ぎの過程を経て進むものと考えられる。



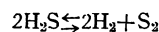
この際銅に比較して FeO への反應の進みやすいことは FeO と Cu₂O の生成遊離エネルギーを比較すると次ぎのようになる。

$$\begin{aligned} \Delta F^\circ_{298} \text{ cal/mol } FeO &\dots\dots -58720 \quad (6) \\ \Delta F^\circ_{298} \text{ cal/mol } Cu_2O &\dots\dots -34990 \end{aligned}$$

以上のように FeO の生成遊離エネルギーの大きいことから銅に比して Fe が酸素と結合しやすいことが理解される。この反應が實際には判用されているわけである。

IV. 硫化銅の生成

まず硫化水素の解離平衡では Prenner および Schupp⁽⁶⁾ と Randall および Bichousky⁽⁷⁾ の研究がありそれをまとめて Lewis および Randall⁽⁸⁾ は次ぎの式を示している。



(4) 的場, 鶴瀨, 鐵と銅, 6(1942), 651

(5) Landolt-Bernstein, 2840, P. 2837, P.

(6) G. Preuner, and W. Schupp, Z. phys. chem., 68(1909), 157

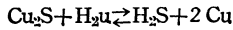
(7) N. Randall and V. Bichowsky, J. Amer. Chem. Soc., 40(1918), 368.

(8) G. N. Lewis & M. Randall, Thermodynamics, (1923), McGraw-Hill, 540.

$$K_{H_2S} = \frac{P_{H_2} \cdot P_{S_2}}{P_{H_2S}^2}$$

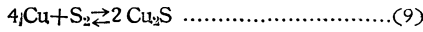
$$\log K_{H_2S} = -\frac{8400}{T} + 0.947 \log T + 0.722 \times 10^{-7} T - 1.62 \times 10^{-7} T^2 + 0.722$$

一方われわれが次の反応について得た結果は



$$\log K_P = \frac{-1214.29}{T} - 1.393$$

上記の兩式を組合せると次式が導かれる。



$$K' = \frac{1}{P_{S_2}} = \frac{1}{K_{P_2} K_{H_2S}}$$

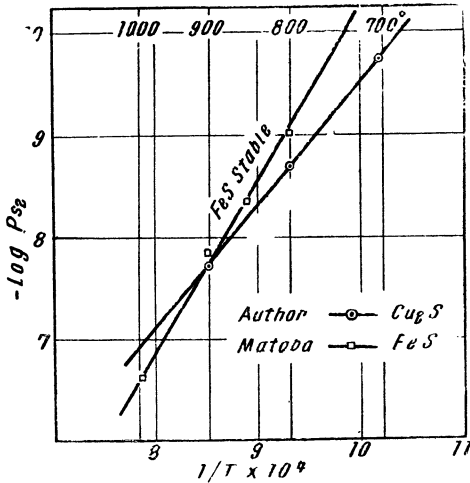
$$\text{故に } \log K' = \log \frac{1}{P_{S_2}} = \frac{14578}{T} - 4.899 \dots\dots\dots(10)$$

(9) 式に対する Gibbs の遊離エネルギーの温度による函数式は次式で示される。

$$\Delta H^\circ = -66694.3 + 22.399 T \dots\dots\dots(11)$$

今各温度における FeS と Cu₂S の log K'P と ΔH° を比較してみると次ぎのように示される。

温度	700°	800°	900°	1000°
log K'Cu ₂ S	9.817	8.698	7.776	6.554
log K'FeS	10.78	9.04	7.85	63.6



● Cu₂S unstable
Fig. 5 Dissociation Pressures of Copper Sulphides at Various Temperatures.

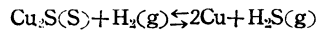
ΔH°Cu ₂ S	-44897	-42658	-40414	-38180
ΔH°FeS	-47986	-44377	-42126	-38613

以上の結果を圖示したのが Fig 5 でやはり 900° で解離平衡恒數 -log P_{S₂} が交叉しており、高温部では Cu₂S が安定で FeS は不安定で解離しやすいことを示す逆に低温部では FeS が安定で Cu₂S が不安定で解離しやすいことを示すものである。

V. 總 括

硫化銅の水素による還元平衡の測定は二、三の人々によつて行なわれているがその結果が相當に違いがあるので本測定を流動法をもつて行つた。

温度範囲は 700~900° にわたつて測定し次式に對する平衡恒數の温度函数式とそれより Gibbs の遊離エネルギーの ΔH° 値を求めた。

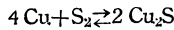


$$\log K_P = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = \frac{-1214.29}{T} - 1.393$$

$$\Delta H^\circ = 5555.38 + 6.377 T$$

以上の測定結果をさらに FeS の水素による還元測定値と比較すると、丁度 930° 附近を境として高温部のところでは FeS しか分解やすく水素による還元が進行し、一方低温部のところでは逆に Cu₂S が分解しやすく流れ銅の還元平衡が進行することになる。これらの問題を Gibbs の遊離エネルギーを一つの尺度として比較検討を行つた。

次ぎに H₂S の生成反應の測定結果と結びつけて次式の平衡恒數の温度函数式および ΔH° の値を導き同時に FeS の分解平衡値と比較した。



$$\log K' = \log \frac{1}{P_{S_2}} = \frac{14578}{T} - 4.899$$

$$\Delta H^\circ = -66694.3 + 22.399 T$$

その結果は FeS, Cu₂S の分解平衡壓においても高温部では FeS が P_{S₂} の蒸氣壓高く、900° を境にして低温部では Cu₂S の P_{S₂} なる蒸氣壓が高いことが示された。

終りは臨み研究遂行中絶えず御指導御鞭撻を賜つた東北大學名譽教授前東北大學金屬材料研究所長石原寅次郎先生、御校閲を戴いた東北大學教授竹内榮先生に深甚の謝意を表す。研究費の一部は文部省科學研究費によつたものである。