

【 37 】

| | |
|---------|---|
| 氏名 | 北野貢 |
| | きたのみつぐ |
| 学位の種類 | 理学博士 |
| 学位記番号 | 論理博第151号 |
| 学位授与の日付 | 昭和41年9月27日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第2項該当 |
| 学位論文題目 | 銅製錬の基礎反応の相律論的研究 |
| 論文調査委員 | (主査) 教授 可知祐次 教授 後藤廉平 教授 高田利夫 教授 高木秀夫 |

論文内容の要旨

銅製錬の基礎反応は高温において、 Cu_2S と O_2 とから粗銅 Cu を生成する反応である。この反応の研究の歴史は古く、研究結果も数多く発表されている。しかしそのほとんどが化学熱力学的な研究に限定されている。

申請者は全く異なった観点からこの問題を、異相平衡論、異相間反応として取り扱い、相律論的に追究している。主論文は2部からなっている。

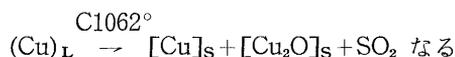
第1部では Cu-S-O の3元平衡状態図を実験的に求めている。すなわちまずガス相に現われる SO_2 ガスを3元平衡状態図の構成要素としてとり入れる。つぎに Cu-S-O 3元立体平衡図の断面である $\text{Cu-Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$, Cu-SO_2 , $\text{Cu}_2\text{S-Cu}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{S-SO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O-SO}_2$ 等の6個の2元平衡系を 650°C 以上 $1,300^\circ\text{C}$ まで丹念に熱分析と化学分析から求め、必要あれば従来の研究結果とも照し合せ検討している。これら6個の2元平衡図から事後の定性定量的議論に必要な3元状態図を構成している。その結果つぎの6個の1変系異相平衡が出現することが結論される。

いま $(\text{Cu})_L$, $[\text{Cu}]_S$ でそれぞれ、 S , O を少量含む液相、固相を表わすものとする、上記の6個の異相平衡は



で示される。また $1,200^\circ\text{C}$ 以上で1気圧の SO_2 と平衡しうる液相は $(\text{Cu}_2\text{S})_L$, $(\text{Cu})_L$, $(\text{Cu}_2\text{O})_L$ の3者に限定される。

第2部では第1部で得られた平衡状態図を基にして粗銅の生成過程，凝固過程を論じている。所論に従えば， Cu_2S から粗銅の生成される過程は $(\text{Cu}_2\text{S})_{\text{L}} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{Cu})_{\text{L}} + \text{SO}_2$ なる異相反応であって反応経路の溶銅の組成変化を3元平衡図の上に連続的に明示することができる。つぎに粗銅 $(\text{Cu})_{\text{L}}$ は $(\text{Cu}_2\text{S})_{\text{L}}$ から $(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{L}}$ を経ずして直接に生成されることが結論される。また粗銅の酸化が進めば $(\text{Cu})_{\text{L}} + \text{O}_2 \rightarrow [\text{Cu}_2\text{O}]_{\text{S}} + \text{SO}_2$ なる異相反応にしたがって固体酸化銅 $[\text{Cu}_2\text{O}]_{\text{S}}$ が生成されることがわかる。また粗銅の凝固過程は $(\text{Cu})_{\text{L}} \xrightarrow{1060^\circ\text{C}} [\text{Cu}]_{\text{S}} + [\text{Cu}_2\text{S}]_{\text{S}} + \text{SO}_2$ なる1変系反応，酸化の進んだ粗銅の凝固は

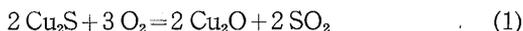


1変系の反応として，3元状態図の上に明示することができ，実際の現象を相律論的に統一的に説明することに成功している。

参考論文3編は気相を含む3元平衡論の研究であって，主論文の前提となったものである。

論文審査の結果の要旨

銅製錬の基礎反応は，Cu-S-O間のガスを含んだ異相間の反応である。この反応の研究は歴史も古く，幾多の研究成果が累積されている。しかしその取り扱い方は，化学量論的な方程式にもとづいて，化学熱力学的に議論を進めるのが通例であった。すなわち銅製錬の基礎過程は



の2つからなるものとし，その自由エネルギー変化や熔銅中のS, O, の熱力学的活量を実験的に決定し，その平衡を論ずるのが常套手段である。しかしSやOを含んだ熔銅の組成を明示して平衡を論ずるのは化学熱力学の性質上きわめて困難である。そのため，高温において Cu_2S に O_2 を吹きこんで粗銅が生成されるのは(1)(2)の過程を経るものか，あるいは直接金属銅Cuが生成されるのか，現在のところ統一された見解に立ち至っていない。

申請者はこの問題を全く見方を変えて相律論的に取り扱い，きわめて見通しのよい結論を得ている。すなわち1気圧の SO_2 ガスを3元状態図の構成要素としてとり入れ，さらにCu-Cu₂S, Cu-SO₂等6個の2元平衡状態図を実験的に検討して，これらを基にしてまずCu-S-O3元の平衡状態図を構成した。すなわち申請者は製銅の反応をガスを含む異相間の平衡あるいは反応として取扱ったわけである。その結果 Cu_2S と O_2 とから粗銅が生成されるまでの熔銅の組成変化を相律論的に追跡可能にしたのみならず，粗銅の凝固過程を合理的に説明できるようにした。またこの研究から銅製錬の本質は，一旦生成された Cu_2O が Cu_2S と反応して粗銅Cuが生成されるのではなくて，直接 Cu_2S と O_2 から金属銅が直接生成されることが明示された。また生成ガス相を3元平衡状態図の構成要素としてとり入れ表示する方法は，申請者の論文の特長であり，Cu-S-O系のみならずガスを含んだ異相平衡の記述に応用が広い。

参考論文3編はいずれも主論文の先駆となったものでいずれも価値あるものである。

これを要するに申請者北野貢の論文は銅製錬の基礎反応を従来とは全く異なった立場から異相平衡，異相間反応として取り扱い，相律論的に正しい結論を得たものであって，創意に富んだものということがで

きる。したがって金相学の分野に寄与するところが多く、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。