

思い出の熱力学演習

1948年の春、旧制の東北大学3年の課程を終えた私は、“非鉄乾式製錬の理論と実験”という研究課題を与えられ、大学院の特研究生として専門の道に入ることになりました。この頃すでに鉄鋼製錬の分野では、内外の多くの研究者により平衡論的な研究が展開されつつありましたが、非鉄分野を対象とした理論研究は極めて乏しい状態でした。仕事の進め方は全く自由に任されていたが、多くの対象金属、膨大なプロセスの数の中から、とりあえず実験研究として銅の溶融製錬の相平衡を選び、かたわら理論面で手がかりにと化学熱力学的手法の援用を模索して参りました。

駆け出しの若年研究者のこととて、初めのうちは試行錯誤の繰り返しでしたが、5年も経つと溶融実験と熱力学計算の両面がつながり、それなりの成果が発表できるようになりました。この頃になると、学部学生の実験、演習や、研究室についた学生の卒業研究の指導にも忙しくなりましたが、初學者には旧来型の記述式非鉄製錬を講じても反応は鈍く、熱力学計算と結んだ解説が有効なことを確かめることができました。この頃の演習対象者は主に4年次学生で、卒業後の就職分野も様々でしたが、数年前、前後のクラスの方々数人が拙宅を訪問され懐旧談に花を咲かせた折に、狭く薄暗い研究室での演習が何よりの思い出との言葉を、感慨深く承ったことでした。

1962年に工学部から選鉱製錬研究所の乾式部門に移りましたが、この頃、新制の大学院への講義の充実が図られ、私にとっては未知の分野であった湿式製錬の講義担当を命ぜられました。やむを得ず乾式熱力学の経験を土台に、分析化学の水溶液平衡反応のにわか勉強を加え、間に合わせましたが、この過程で水溶液熱力学計算の演習問題を加えることができました。研究所に移り、学部学生への教育負担は減り、卒論の4年次学生は2名程度となりましたが、大学院学生が増えたほか、非鉄製錬各社のお計らいで受託研究員が増え、さらに海外からの研究留学生、研修員なども増加し、研究室は賑やかでした。専門性が高く、製錬実務に詳しい参加者が増えたことに加え、範囲も環境関連の問題にも広がり、熱力学演習は出席者に有用であっただけでなく、私にとっても手ごたえがあり、楽しい勉学の機会でありました。

発表論文や留学生を通じての研究室の評価の故か、海外から私への招待も多くなり、1966年にはチェコスロバキアから1学期に及ぶ冶金熱力学の講義委嘱を受けました。初めての海外が当時のソ連圏で、英語での長い講義も初めて、しかも対象学生の多くはロシア語が第一外国語で、といった不安だらけの出張でしたが、結果は実用性に富む熱力学だと高く評価され、私の講義原稿はその後かなりの間、使われ続けたと聞いております。心配した言葉の問題も通訳のお陰もありますが、演習問題を毎回出題し回答につき討議する方式が、学生の興味と理解を繋ぎ止めたと聞いております。その後、チリやオーストラリアで3ヶ月程度の集中講義に呼ばれた折も、部分的に挟んだ演習問題の愚問賢答?が役立ったように思いました。

学術論文の出版はとくに研究所が長かった者として義務とっていましたので、私も共著者のお陰もあられこれ400編程度は出してきたかと思いますが、演習問題の方は今までほとんど陽の目を見ておりませんでした。一部に幻のと言われるゆえんですが、これは私の能力欠如、また怠惰のゆえ、と言えるのかも知れません。でも上に述べましたように熱力学演習は私にとって、かなり永きに渡り取り組んだ仕事であり、これを通じて学び、またいろいろな方とお付き合いをしてきた、忘れ難い思い出です。大学を離れて熱力学演習も20年も昔のこととなると、今の時代における価値も計り難く、これは私と共に忘れ去られてもよいと思っておりましたが、早稲田名誉教授のご尽力で、このような形で本にして戴けるとのこと、誠に有り難いことです。もう多分30~40年も前に演習にご参加いただき、今は日本の学界、産業界で重要な地位を占め

思い出の熱力学演習

て居られるご多忙な方々の音頭取りで，このような労多く大変なまとめを下された皆様に，幾重にも御礼申し上げる次第です．

2010年5月13日

矢澤 彬

まえがき

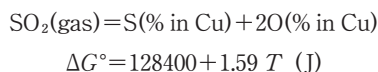
1970年代における大学の工学部、冶金系・金属系あるいは材料系・物質系学科で当然のように提供されていた、資源の採掘、破碎・選鉱プロセスはもちろん、鉱石から有用な金属を取り出す「製錬プロセス」の講義も、我が国の産業構造の変化に伴って、最近ほとんど姿を消しつつある。それに加えて、デジタル家電・ゲーム機などの中で育った若者にとって、熱力学、とくに化学熱力学は“古い”というイメージが付きまとうようである。しかし、熱力学は、我々の身の周りで起こるエネルギーや物質の変化を、温度や圧力などの巨視的な量のみを用いて議論できる有用な手段の一つである。原子や分子のレベルに立ち入らないで、着目する反応が起こり得るかなどを予測できることが利点でもある。

我が国が得意とする「ものづくり」において、熱力学は予想以上に有効で便利な手段の一つである。また、最近の新聞紙上で日常的に使用されている「都市鉱山」に代表される、貴重な金属資源の有効活用を検討する際にも、熱力学は強い味方である。言い換えると、ものづくりやリサイクルなどに関わる若手研究者・技術者にとって、熱力学の基礎知識があり熱力学を使いこなせることは、活用できる人材と見なされることにつながる。ちなみに「都市鉱山」とは、(故)南條道夫選鉱製錬研究所教授が1987年に提唱された造語(選鉱彙報 Vol.43 (1987) p.239; 金属 Vol.57 (1987) p.21)である。

熱力学は、もともと膨大な実験事実の積み重ねである経験的データに基づいて生まれた学問体系の一つで、例えば金属素材の製造プロセスにおける大まかな操業指針を得ることに役立つ。一例を見てみよう。

銅は、一般に黄銅鉱(CuFeS_2)あるいは輝銅鉱(Cu_2S)のような硫化物として産出することが多い。これらの鉱石を加熱して酸化物にし、還元することで銅を得る方法が数世紀前までは使われていた。しかし、どうせイオウとの反応が容易であるならひとまず硫化銅とし、それからゆっくり銅を採取すればよいのではないかという発想が生まれ、この考えに基づく製錬法が現在の銅製錬の基本である。この場合、たとえ酸化銅が混在しても、銅鉱石は硫化鉄(FeS)を必ず含んでいるので、硫化鉄が共存するかぎり、 $\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeO}$ の反応で硫化銅となるという都合のよい点もある。実は、これは「硫化鉄が熱力学的に先に酸化されること、また酸化に伴って発生するエネルギーを効率的に利用する」という理にかなった銅の製造プロセスの基本につながっている。

硫化銅に酸素を吹き込むと、イオウは SO_2 ガスになって除去されるので金属銅が生成し、硫化銅は減少する。この反応が進行すると、図1に模式的に示すように、ついには金属銅中に溶け込んだ硫化銅が残る状態となる。この残留硫化銅は酸素吹込みによって必然的に生ずる酸化銅との間で、 $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ の反応を進行させて金属銅になってしまう。ただし、金属銅と硫化銅は互いに少量ずつ融け合う性質を有するので、製錬最終期には、銅中のイオウは減少するが、酸素は増加することが予想される。熔融銅中にわずかに溶けた酸素を $[\text{O}(\% \text{ in Cu})]$ 、同様に熔融銅中にわずかに溶けたイオウを $[\text{S}(\% \text{ in Cu})]$ と表すことにすると前述の反応式は、 SO_2 ガスを生成する反応を考慮することに置き換えて、検討することができる。具体的には、銅中にわずかに酸素やイオウが溶ける反応に関する標準ギブズエネルギー変化(ΔG°)について、これまでに先人達が苦勞して蓄積した熱力学データがあるので、これらを利用すれば、次の熱力学の基礎情報を得ることができる。



ここで、 T は絶対温度、 SO_2 ガスの圧力はatm(あるいはmmHg)単位で表した情報が使われている。

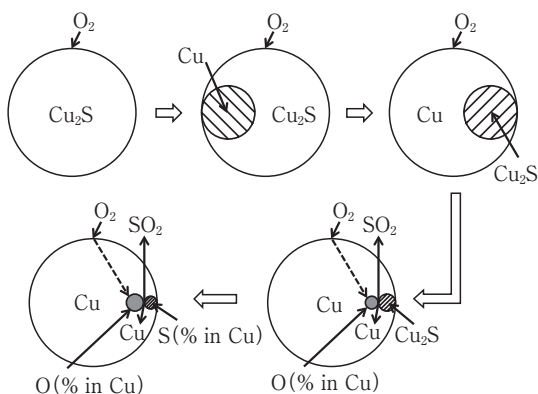


図1 銅製錬プロセスにおいて予想される反応の模式図

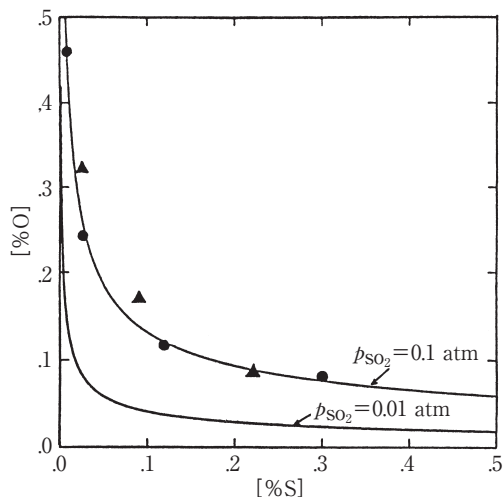


図2 銅製錬終了期における溶融銅中の酸素およびイオウの濃度。●▲：実操業における分析値

(図1, 2：早稲田嘉夫, 金属 61 (1991), アグネ技術センターより)

SO₂ ガスの分圧を p_{SO_2} , 溶融銅中の酸素およびイオウの活量を濃度 [%O] および [%S] で近似し, 反応のギブズエネルギー変化 (ΔG) は平衡状態でゼロであることを利用すれば, 熱力学は次式の間係を教えてくれる。

$$\frac{[\%S] \cdot [\%O]^2}{p_{\text{SO}_2}} = \exp\left[-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right]$$

ここで, R は気体定数 (8.3144 J/deg·mole) である。例えば実際の操業温度 1200 °C = 1473 K の値を入れて計算すると, 以下の通りである。

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 130742 \text{ (J)} \\ -\frac{\Delta G^\circ}{RT} &= \frac{-130742}{8.3144 \times 1473} = -10.675 \\ \frac{[\%S] \cdot [\%O]^2}{p_{\text{SO}_2}} &= 2.31 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

したがって, p_{SO_2} の値さえ設定すれば, 溶融銅中の酸素あるいはイオウ濃度の算出は容易にできる。すなわち, 熱力学は図2の予測値を提供する。この図には実操業で得た粗銅の分析値を丸と三角印で加えたが, 両者の一致は悪くない。かなり“いい線”を示すことが容易に理解できる。すなわち熱力学計算が実際の操業の指針となり得るよい一例である。もちろん, 半導体やセラミックスのプロセッシングの理解にも, 先人達が蓄積してくれた多くの熱力学的データに基づいて同様な手順で検討すればよい。すなわち, 熱力学は有効な手段の一つであることは間違いない。

このように, 熱力学は, 素材プロセスの分野では強い助っ人であり, 熱力学を思い通りに使いこなすには, 地道な演習の積み重ねが欠かせない。熱力学を習得するのに好都合な指南書の一つとして, 主に非鉄金属製錬の分野で流布していた『幻の矢澤熱力学問題集』がある。これは, 東北大学選鉱製錬研究所の矢澤彬先生(東北大学名誉教授)が, 1970~1985年当時, 主として企業から派遣によって来所した研究生の教育用に使用しておられた, 熱力学の問題約100問のことである。矢澤研究室に1~2年間滞在した研究生は, この100問の熱力学演習を, 矢澤教授の解説付きで修得するという幸運に浴していたようである。この内容

はいずれ、世の中に印刷物として提供されるであろうと多くの人が考えていたが、諸事情で幻状態のまま推移し、今日に至っていたようである。

2009年に関係者が集まった折、「矢澤熱力学問題集が幻状態のままでは、いずれ飛散して消滅する可能性があり、もったいない」。「すでに実用プロセスではない題材も含まれているが、プロセスを検討する際の熱力学的アプローチを学ぶには、有効である」などの意見が大勢を占めた。そのような意見交換を踏まえ、かつ矢澤彬先生の許可とご賛同が得られたので、ものづくりやリサイクルなどに関わる若手研究者・技術者の熱力学の実力向上に供するため、「矢澤彬の熱力学問題集」として、世に送り出すこととした。これが本書であり、オリジナル原稿は、以下の経緯で作成された。

① 1982年3月、早稲田嘉夫選鉱製錬研究所助教授（当時）による、初版。

② 1982年8月、露口誠一（81年9月～82年8月受託研究員、住友金属鉱山）、吾妻伸一（81年11月～82年12月受託研究員、三井金属鉱業）両氏による、改訂第2版。

③ 1983年9月、森芳秋（82年9月～83年10月受託研究員、住友金属鉱山）氏による、改訂第3版。

④ 1984年10月、松原英一郎選鉱製錬研究所助手（当時）、工藤純一、神田稔、齋藤武男（東北大学大学院生）、上埜修司（84年4月～86年3月受託研究員、ユニチカ）、宇都宮公昭（83年10月～85年3月受託研究員、住友金属鉱山）氏らによる、改訂第4版。この改訂で原則としてSI単位系に統一した。

このように、本書は、編集者代表の早稲田による「初版」から数えると「改訂第5版」に相当する。この作業については、下記の皆さん方に献身的な協力をいただいた（敬称略）。野瀬嘉太郎（京大助教）、松本景子（京大事務補佐員）、粟津萌（京大事務補佐員）、野瀬勝弘（東大特任助教）、江口紀子（東北大学事務補佐員）、奥村友輔（京大 M2）、片上貴文（京大 M2）、田中範之（京大 M2）、藤川皓太（京大 M1）、林彰平（京大 M1）、山本樹（京大 M1）、有澤周平（京大 B4）、大西崇之（京大 B4）、中島孝仁（京大 B4）、村田有（京大 B4）、湯川剛（東大 M2）、西出正俊（東大 M1）、山辺博之（東大 M1）、韓東麟（京大 D2）、関本英弘（京大 D2）、畑田直行（京大 D1）、大井泰史（東大 D2）、とくに博士学生の、大井泰史、韓東麟、関本英弘、畑田直行君の4氏には、検算プロセスにおけるリーダーとして膨大な時間を費やしていただいたことを付記し、感謝する。さらに、住友金属鉱山(株)の高橋純一、浅野聡、高津明郎、工藤万雄、松本智志、竹林優氏、ならびに多くの若手技術者の方々にも、二重チェックとして、別途検算プロセスなどにご支援を頂戴した。このご協力に対しても、深く感謝の意を表す。

また、本書の解答に用いた熱力学データの主な出典は以下の通りである。

ref. 1 O. Kubaschewski and C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th edition (1979) Pergamon Press, ISBN : 0-08-020897-5.

ref. 2 日本金属学会編、講座・現代の金属学製錬編 2、非鉄金属製錬 (1980) 日本金属学会。

ref. 3 日本金属学会編、講座・現代の金属学製錬編 4、冶金物理化学 (1982) 日本金属学会。

ref. 4 R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawker, G. Gleiser, K. K. Kelley and D. Wagman, Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements and Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1973).

ref. 5 矢澤 彬、江口元徳、湿式製錬と廃水処理 (1975) 共立出版。

本書で必要に応じて用いた状態図は、原則として下記文献から引用した。

T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker, Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for

Metals (1986).

単位については原則 SI 単位としたが、圧力の atm, mmHg あるいは密度の g/cm^3 などは、実プロセスへの解析などの便宜を考えて、あえてそのままとした。

物質・材料の研究現場、製造現場で活躍される研究者・技術者、それに物質・材料分野に籍を置く大学院生の方々が本書を活用して、次の仕事に関する何らかのヒントを得ていただければ幸いである。ぜひ、熱力学を使いこなして、「既存の物質・材料の飛躍的な発展」および「資源枯渇・環境問題解決のための新プロセス開発」などに役立てていただきたい。

本書の出版について、矢澤先生の許可とご賛同を得たのは 2010 年 4 月であった。その後、原稿の整理をはじめていた 5 月には、矢澤先生から「思い出の熱力学演習」と題する原稿を頂戴した。編集者らは、まさかこの原稿が矢澤彬先生の絶筆になろうとは想像もしていなかった。なぜなら、矢澤先生は 2010 年 8 月 14 日（享年 85 歳）、突然ご逝去されてしまったからである。完成した本書をお見せできなかったのは、誠に残念である。本書を矢澤先生の御仏前に捧げるとともに、心からご冥福をお祈りする。

2011 年 4 月

編集者 代表 早稲田 嘉夫
大藏 隆彦
森 芳秋
岡部 徹
宇田 哲也