

<報文>塩化による粗銅の精製について

著者	矢沢 彬, 窪田 穰, 氏家 速雄
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	27
号	1/2
ページ	209-216
発行年	1972-03-25
URL	http://hdl.handle.net/10097/32636

塩化による粗銅の精製について

矢沢 彬* 窪田 穰** 氏家 速雄*

Refining of Crude Copper by Addition of Chlorides. By Akira YAZAWA, Yutaka KUBOTA and Hayao UJIE

Removal of various impurities from the liquid crude copper using chloride has been studied thermodynamically and experimentally. Taking account of the free energy of formation of chlorides and the activity coefficients of various impurities, it was estimated that lead, zinc, iron and bismuth may be volatilized by chlorination reaction without any serious loss of copper metal.

In the preliminary melting experiment, sodium chloride did not show any effective reaction with impurities, but substantial removal of lead, oxygen and sulfur has been observed by addition of calcium, magnesium and ammonium chlorides. Calcium chloride is especially interesting because arsenic and antimony have also been eliminated probably in the forms of calcium arsenate and antimonate. Silver, gold, nickel and selenium were not removed by chlorination reaction. The crude copper containing higher sulfur and lower oxygen was inconvenient for removal of impurities. The removal reaction was rapid enough and its temperature dependence could not be observed. When lead and oxygen are only elements to be removed, ammonium chloride seems to be attractive, because it becomes effective gaseous reagent by preheating.

A typical example of refining of the crude copper by addition of calcium chloride is as following table:

Element (%)	Cu	S	O	Pb	As	Sb
Original crude copper	97.03	0.014	1.17	0.429	0.029	0.067
Refined copper	99.3	0.003	0.30	0.05	0.005	0.005

(Received Sept. 30, 1971)

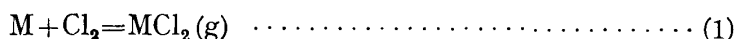
1. 緒 言

粗銅の精製は酸化還元による乾式法と電解精製法を組合わせて行なうのが一般であるが、この方法とくに乾式精製法ではヒ素、アンチモンなどの特殊な不純物の除去が不十分で問題をひきおこすこともあり、また除去される不純物の量に比べ相当な時間、経費、労力を要するもので、必ずしも効率の良いものとは言えない。

著者らはかねてから非鉄粗金属の効率の良い精製法の開発に関心をもち研究を進めているが、その一環として塩化法による粗銅中の不純物の除去を試み、熱力学的検討を行なった上、小規模な熔融実験を行ない、ある程度の成果を得たのでここに報告する。

2. 熱力学的考察

一般に塩化作用の式としては、Mを溶銅中に金属状態で存在する2価の不純物元素とするとき、次式で表わすことができる。



MCl_2 の形としては融体と気体が考えられるが, 対象物が溶銅の場合は $1,100^\circ\text{C}$ 以上の高温になるので, おそらく気体の場合が多いものと思われる. Kellogg¹⁾, および Glassner²⁾ のデータを用い, $1,200^\circ\text{C}$ で ΔG° 値を算出し, さらに平衡定数 K を導いて, 第1表に示す結果を得た.

第1表 溶融粗銅中の不純物の除去に関する熱力学的データ ($1,200^\circ\text{C}$)

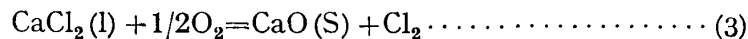
元 素	含有率(%)	K	γ_M°	$P(M_xCl_y)$
Ag	0.1	1.84×10^2	3.1	$2.4 \times 10^{-5} (\text{AgCl})$
Pb	0.2	1.62×10^7	5.7	$5.7 \times 10^{-2} (\text{PbCl}_2)$
Ni	0.2	1.88×10^5	2.8	$1.1 \times 10^{-3} (\text{NiCl}_2)$
Sb	0.04	4.16×10^5	0.013	$7.2 \times 10^{-7} (\text{SbCl}_3)$
As	0.04	4.55×10^5	0.0005	$2.1 \times 10^{-8} (\text{AsCl}_3)$
Fe	0.01	1.99×10^7	15	$3.4 \times 10^{-2} (\text{FeCl}_2)$
Zn	0.007	3.58×10^{10}	0.11	$2.8 \times 10^{-1} (\text{ZnCl}_2)$
Cu	99	9.46×10^3	1	$9.5 \times 10^{-3} (\text{Cu}_2\text{Cl}_2)$

平衡定数は,

$$K = P_{MCl_2} / (a_M \cdot P_{Cl_2}) = P_{MCl_2} / (\gamma_M \cdot N_M \cdot P_{Cl_2}) \quad \dots \dots \dots (2)$$

となるが P は分圧, a_M , γ_M , N_M は不純物金属の活量, 活量係数, モル分率を示す. ここでは日本の製錬所で普通にみられる程度の粗銅組成として第1表のようなものを仮定し, これからモル分率 N_M を求め, また活量係数としては著者らの研究室の結果³⁾ を使用した.

P_{Cl_2} は塩化剤の種類により異なるわけで, ΔG° や K の値から推してこの値はかなり小さくないと銅そのものが揮発損失してしまうことになる. 後述するように塩化カルシウムが粗銅精製に関しては最も適当な塩化剤と考えられるので, CaCl_2 を使用する場合を想定して P_{Cl_2} を推定してみよう. CaCl_2 から Cl_2 を放出する機構を次のように考える.

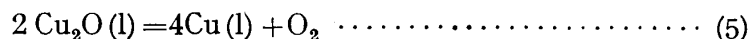


$$\Delta G_{1473}^\circ = 28,000^4), \quad K = 7 \cdot 10^{-5}$$

もし CaCl_2 , CaO を活量1とすると

$$P_{Cl_2} = 7 \cdot 10^{-5} P_{O_2}^{1/2} \quad \dots \dots \dots (4)$$

ところで CaCl_2 を酸化して Cl_2 を出すための酸素は溶銅中において溶解酸素となる. もし酸素で飽和された銅を考えると,



$$\Delta G_{1473}^\circ = 31,140^5), \quad K = 2.4 \cdot 10^{-5} = P_{O_2}$$

この P_{O_2} を (4) 式に代入すると

$$P_{Cl_2} = 3 \cdot 10^{-7} \quad \dots \dots \dots (6)$$

となる. 実は CaO は溶融 CaCl_2 に溶け込みうるので CaO の活量は必ずしも1ではなく, また Cu_2O の活量も1よりは小さい. したがって得られた P_{Cl_2} の値はあまり正確とはいえないが, およその見当がつけば足りるから, ここでは P_{Cl_2} の値として $1 \cdot 10^{-6} \text{atm}$ をとって (2) 式に入れて各塩化物の蒸気圧 P_{MCl_2} を算出し第1表にまとめて示した.

以上の計算結果から, 結論的に言えることとして,

1) Pb, Fe, Zn などの金属元素が溶銅中に存在すれば CaCl_2 程度の塩化剤で揮発除去できそう

1) H.H. Kellogg: J. Metals, **2** (1950), 862.

2) A. Glassner: U.S. Atomic Energy Commission, ANL-5750, (1953).

3) 矢沢 彬, 阿座上竹四: 選研彙, **23** (1967), 67; Can. Metall. Quart., **8** (1969), 257.

4) A. Yazawa & M. Kameda: Can. Met. Quart., **6** (1967), 263.

5) J.P. Coughlin: U.S. Bureau of Mines, Bull. No. 542 (1954).

である。

2) 銅も揮発の際若干随伴するおそれがあるので、塩化剤の過剰や、強い塩化剤は避けることが望ましい。

3) Ag, Ni, As, Sb などは塩化揮発による除去はかなり難しいものとみられる。

4) As, Sb などが塩化作用で除去し難いとなると、ヒ酸ソーダ、アンチモン酸ソーダ、ヒ酸カルシウム、アンチモン酸カルシウムなどの形成による除去機構が期待されるので、塩化反応を行なう際に CaO, Na₂O などを生成して As, Sb なども除去してくれるような塩化剤が望ましい。

3. 実験方法

実験には日本鉱業（株）日立鉱業所の転炉粗銅を用いたが、その分析表を第2表に示す。

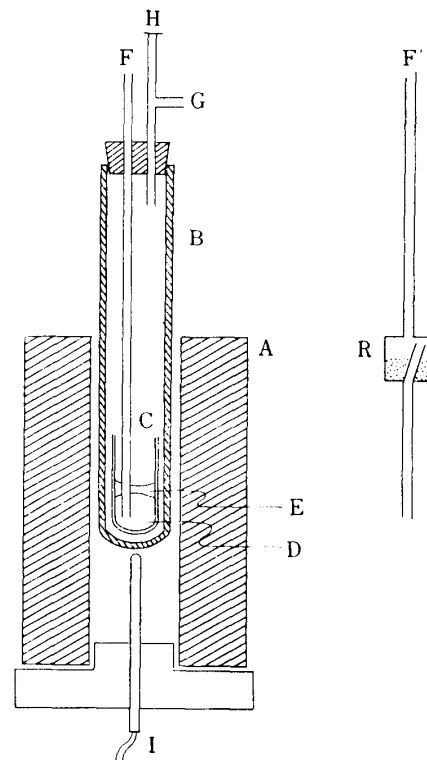
第2表 粗銅原試料分析値(%) (Agのみ g/t)

	Cu	S	O	Pb	Ag	As	Sb	Bi	Ni	Se
No. 1	97.39	0.387	0.18	0.855	1025	0.025	0.083	0.014	0.410	0.017
No. 2	97.03	0.014	1.17	0.429	1051	0.029	0.067	0.013	0.320	0.027
No. 3	97.76	0.009	1.04	0.214	1090	0.022	0.047	0.012	0.253	0.026
No. 4	98.23	0.008	1.01	0.179	1112	0.012	0.034	0.012	0.192	0.020
No. 5	97.34	0.111	0.44	1.380	1506	0.099	0.119	0.004	0.500	0.018
No. 6	97.48	0.027	0.76	0.915	1506	0.087	0.089	0.003	0.312	0.019

試料の No. 1, 2, 3, 4 は一連のものでこの順序に酸化が進んでいる。No. 5, 6 は別のシリーズから得たものである。これらの試料はシェーパーで削り屑とした後よく混合し、それから 70g をるつぼにとり、その上に塩化剤を加え熔融に供した。るつぼは内径21mm、長さ 120mm のタンマン型で、これを内径 28mm、長さ 500mm の不透明石英製反応管に入れ、シリコニット炉で加熱した。第1図に装置の略図を示す。

反応管内にはシリコンゴム管を通し磁性管により融体中に 100cc/min の窒素ガスを導入し、攪拌を行なった。試料がとけ落ちて攪拌を始めてから時間をはかり始め、所定の時間後攪拌ガス導入管を引き上げたのち、炉を取去り急冷した。

塩化剤としては多くの場合 CaCl₂ を用いたが、そのほか NH₄Cl, NaCl, MgCl₂ なども試用した。これらのうち CaCl₂, NaCl, MgCl₂ などはいずれも融体として溶銅と接触していることになるが、NH₄Cl のみは 338°C で分解して NH₃ と HCl になる。NH₃ と HCl で塩化と同時にアンモニア還元をめざし、効率よく塩化アンモンを使用するために低温部で分解させて、NH₃ と HCl のガスを窒素ガスに乗せて溶銅中に送入する実験を行なった。第1図右側に塩化アンモンの気化ガスを溶銅中に導入する管を示す。この管



第1図 実験装置

- A. シリコニット抵抗炉
- B. 石英製反応管
- C. アルミナルツボ
- D. 試料
- E. 塩化剤
- F, F'. 窒素ガス導入管
- G. ガス出口
- H. のぞき窓
- I. 熱電対
- R. 塩化アンモン溜

の途中で固体塩化アンモンを保持するたまりがある。この部分を炉の出口 180°~300°C のところに位置するように設置すれば、NH₄Cl の加熱される温度に応じ運ばれる塩化アンモンの量が変わる。消費された塩化アンモンの量は実験前後の秤量により算出した。

実験終了後得られた粗銅は日立鉱業所において分析が行なわれた。粗銅以外の残留塩化剤や、凝縮物の分析も行なうのが望ましいが、二、三の例を除いて通常は行なわなかった。

4. 実験結果

最初に各種塩化剤の効果、雰囲気の影響、粗銅の酸化度の影響などを把握し、系統的な実験のための条件を確立するために、かなり多数回にわたる予備実験を行なった。この予備実験は温度1,100°C、溶融時間30分と定め、添加剤の量はおよそ5gとしている。その結果を第3表にまとめて示した。試料の量の関係で分析は1回しか行ない得ず、ときに分析結果が不十分と考えられるものも一、

第3表 塩化剤, 粗銅の酸化度, 雰囲気などに関する実験結果 (1,100°C, 30min)

実験番号	試料番号	添加剤 g	攪拌ガス	Cu(%)	S (%)	O (%)	Pb(%)	Ag (g/t)	As(%)	Sb(%)	Bi (%)	Ni (%)	Se(%)
	No. 1			97.39	.387	.18	.855	1025	.025	.083	.014	.410	.017
1	No. 1		N ₂	98.40	.179	.02	.760	956	.026	.074	.013	.446	.021
2		NaCl 10g	"	98.07	.228	.02	.824	1022	.028	.076	.014	.451	.024
18		CaCl ₂ 5g	"	98.27	.334	.15	.423	1040	.024	.066	.013	.415	.029
37		MgCl ₂ 5g	"	98.15	.249	.23	.219	1026	.031	.083	.013	.427	.046
17		NH ₄ Cl 5g	"	97.61	.246	.11	.087	1019	.027	.073	.007	.410	.027
71		CaCl ₂ 5.0g CaO 0.55g	"	98.82	.219	<.01	.552		.018	.017	.019		
72		CaO 2.5g	SO ₂	98.40	.187	.03	.745		.023	.014	.016		
5			"	97.62	.242	.11	.635		.028	.097	.013	.392	.018
6		NaCl 5g	"	96.86	1.106	.20	.650	1013	.030	.081	.014	.422	.016
7		CaCl ₂ 5g	"	97.73	.877	.17	.078	1063	.011	.077	.013	.418	.008
	No. 2			97.03	.014	1.17	.429	1051	.029	.067	.013	.320	.027
19	No. 2	CaCl ₂ 5g	N ₂	99.08	.008	.39	.068	1088	<.001	.002	.006	.227	.029
29	"	"	なし	98.06		.28	.222	929	.003	.032	.011	.338	.033
69	"	MgCl ₂ 5g	N ₂	99.20	.009	<.01	.057		.026	.022	.012		
86	"	NaCl 5g	"	97.67	.018	.98	.302			.066	.014		
70	"	CaCl ₂ 5.0g CaO 0.55g	"	99.07	.003	.29	.050		<.005	.021	.012		
85	"	CaCl ₂ 2.5g MgCl ₂ 2.5g	"	99.48	.001	.16	.009		.002		.012		
87	"	CaO 2.5g	"	98.59	.003	.42	.233		.003	.010	.013		
	No. 3			97.76	.009	1.04	.214	1090	.022	.047	.012	.253	.026
20	No. 3	CaCl ₂ 5g	N ₂	98.83	.011	.31	.096	1043	<.001	.004	.008	.294	.032
38	"	MgCl ₂ 5g	"	99.56	.005	.01	<.010	1114	.036	.048	.010	.245	.044
11	"	CaCl ₂ 5g	SO ₂	98.24	.528	.15	<.020		.011	.045	.013	.270	.013
	No. 4			98.23	.008	1.01	1.179	1112	.012	.034	.012	.129	.020
21	No. 4	CaCl ₂ 5g	N ₂	98.95		.42	.049	1101	<.001	<.001	.006	.171	.027
22	"	"	SO ₂	98.04	.612	.48	.039	1113	.007	.028	.011	.185	.017
	No. 5			97.34	.111	.44	1.380	1506	.099	.119	.004	.500	.018
81	No. 5	CaCl ₂ 5g	N ₂	98.01	.087	.09	.504	1494	.098	.116	.003		
	No. 6			97.48	.027	.76	.915	1506	.087	.089	.003	.312	.019
83	No. 6	CaCl ₂ 5g	N ₂	99.13	.002	.12	.188	1507	.003	.007	.003		

二みられるが、そのまま記載した。

4.1 各種添加剤の効果

a) 単なる再溶解で添加剤なしの場合

No. 1 の試料を N_2 , SO_2 それぞれ 100cc/min 導入して攪拌しながら再溶解した。結果は第3表中の実験番号1と5に示される。 N_2 ガス攪拌の場合は溶銅中の S, O が SO_2 として脱出するため、この試料の場合は O の方が少量まで減少している。 SO_2 を導入して攪拌した場合はそのような脱酸効果はない。Pb が若干減少しているのは単純な揮発によるものと見られるが、概して S, O 以外の不純物の変動はないとみてよい。

b) NaCl

最も手軽に用いる塩化剤として No. 1, 2 の試料について食塩添加の効果进行测试した。結果は実験番号2, 6, 86に示されるように N_2 , SO_2 いずれの下でもほとんど不純物除去は認められない。後に述べる $CaCl_2$ に比べ効果がないのは NaCl は (3) 式型の反応の ΔG° が約 87 kcal 程度で容易に Cl_2 を放出しないためと考えられる。

c) $MgCl_2$

No. 1 粗銅に対し実験番号37, No. 2につき69, No. 3に対して38に $MgCl_2$ 添加の場合のデータを示す。いずれも Pb はかなりよく抜けており、後述の $CaCl_2$ の場合をしのぐほどである。また、O 含量が試料 No. 2, 3 の場合非常に低いレベルまで下っている。これは (3) 式型の反応の ΔG° がほとんどゼロ程度で $MgCl_2 + 1/2O_2 = MgO + Cl_2$ により酸素をうばい、 Cl_2 を放出する反応が相当進みやすいためと理解される。しかしながら $MgCl_2$ はその他の元素に対してははっきりした除去効果は認められない。

d) NH_4Cl

NH_4Cl はこの温度では気化してしまうので後に別のシリーズとして実験を行なったが、予備実験段階では強引に 5g の NH_4Cl を粗銅 No. 1 の試料上に添加し熔融実験を行なった。結果は実験番号17に示すように、不完全な添加方法にもかかわらず顕著な脱鉛効果が認められる。

e) $CaCl_2$

本研究は $CaCl_2$ を主体にして実験を行なったので第3表中に多くの例を掲げた。いずれの場合も Pb はかなりよく除かれているが、No. 1, 5 のように酸化の不十分な、いわゆる若い粗銅での脱鉛率はそれほどよくない。Pb は塩化揮発で除去されるものと考えられ、したがって溶銅中に O の少ない No. 1, 5 の場合はあまり進まないが、No. 2, 3, 4, 6 のような酸化の進んだ粗銅にあっては相当によく除去されている。ただし、実験番号11, 22などにみるように SO_2 攪拌の場合の結果は良好でない。やはり As, Sb の除去のためには強い酸化性で CaO との複合酸化物を形成させてやる必要があるためと推定される。その他の元素としては Bi が酸化条件下で若干除かれるように思われるが、含量が少ないので断定はできない。Ag, Ni, Se は変化がないとみるのが妥当であろう。原試料中に O が高い場合には脱酸される結果になるが、S の方の変化は小さくさだかではない。

f) CaO

As や Sb の除去機構が塩化ではなく、 CaO との複合酸化物の形成にあるらしいことがわかったので、 CaO を添加し N_2 で攪拌してみた。実験番号72と87がその結果で、ある程度 As, Sb の除去が行なわれていることがわかる。

g) $CaCl_2$ と CaO あるいは $MgCl_2$ の混合物

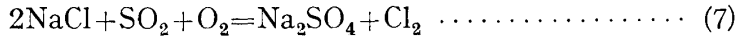
前項では固体 CaO で添加されているため攪拌しても接触が十分であったかどうか疑わしい。 CaO は相当量 $CaCl_2$ に溶け込む⁶⁾ので、液体状にして反応効果を促進し、あわせて $CaCl_2$ との複合効果をねらうことも興味あるように思われる。そこで 10% CaO を含む $CaCl_2$ - CaO 融体を

6) U. Kuxmann: Erzmetall, 15 (1962), 447.

形成するように調合して添加し実験を行なった。その結果を実験番号71と70に示した。大体予期していた通り Pb, As, Sb などを低下させることができる。ただし、粗銅 No. 1 のような酸化の進んでいない試料から As, Sb を抜く場合を除いては、十分酸化された試料であれば CaCl_2 のみの添加で Pb, As, Sb を低い水準まで除去することができる。実験番号85には CaCl_2 と MgCl_2 の複合効果をねらった場合の結果を示した。

4.2 雰囲気の影響

雰囲気としては N_2 と SO_2 についてテストした。 SO_2 の添加は好ましいものではなく、特に As, Sb の除去率を低下させる傾向があった。塩化製錬時に、

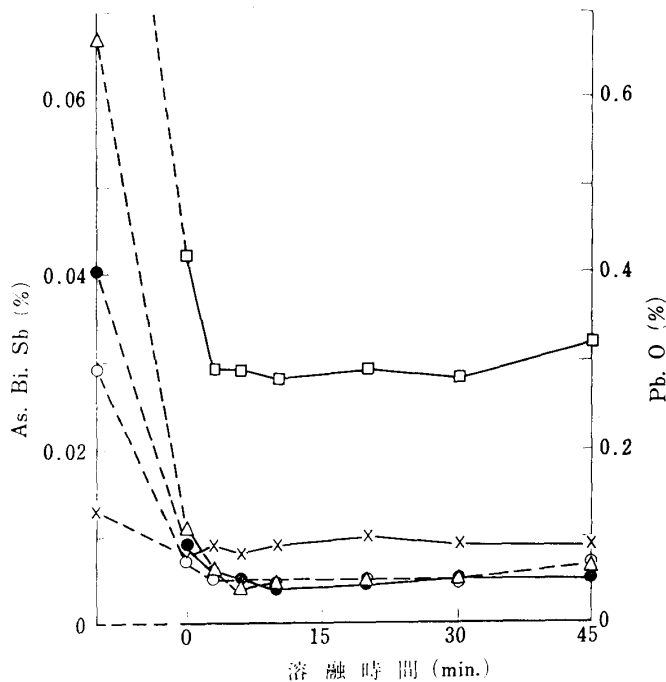


のような反応で SO_2 が塩化物の分解を促進するとされているが、この反応が進むためには酸性性の条件であることが必要であろう。窒素置換をただで N_2 攪拌を行なわなかった場合の結果が実験番号29に示されている。実験番号19の結果と対比すれば除去率がかなり悪いことは明らかで、攪拌した場合と静置の場合の差を示している。

現場への適用を考えるなら、空気を送って酸化しながらの塩化製錬になると考えられ、後述のように反応速度はかなり速いと思われるので、ある程度酸化が進んでから CaCl_2 を投入し、吹き過ぎ状態に到るまでの間に除去を実現させることが可能だろうと思われる。

4.3 溶融時間と温度の影響

No. 2 の粗銅試料につき CaCl_2 5g を添加し、 $1,100^\circ\text{C}$ で N_2 攪拌を行ないながら時間を変えて実験を行なった。得られた粗銅の分析値を第2図にまとめて示した。各不純物の量はほぼ5分程度の溶融によって最低値に到達していることが知られる。



第2図 溶融時間の影響

試料 No. 2 70g, CaCl_2 5g.

温度 $1,100^\circ\text{C}$, N_2 100cc/min.

□: O, △: Sb, ●: Pb, ○: As, ×: Bi

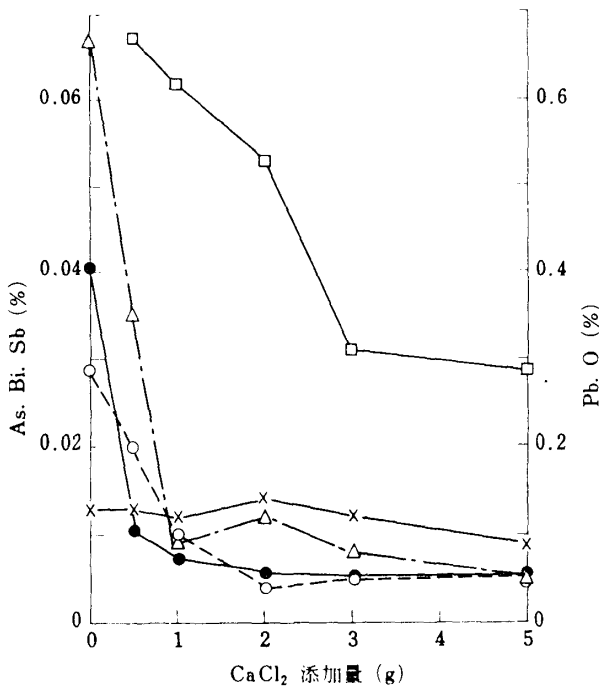
図でみるようにすでに時間ゼロ、すなわち試料が溶融し終ったときには大部分の除去は完了しているわけで、溶け落ち途中で除去が進行していること、反応速度が極めて速いことを示している。

なお、この処理条件で得られた粗銅中の Cu は約99.3%, S は0.001~0.003%程度であった。

同じく No. 2 の粗銅試料を用い、5g の CaCl_2 を添加し N_2 攪拌を行ないながら 30 分間ずつ 1, 100°C, 1, 150°C, 1, 200°C に保ち温度の影響を調べたが、不純物の除去効果の差異はみられなかった。

4.4 CaCl_2 添加量の影響

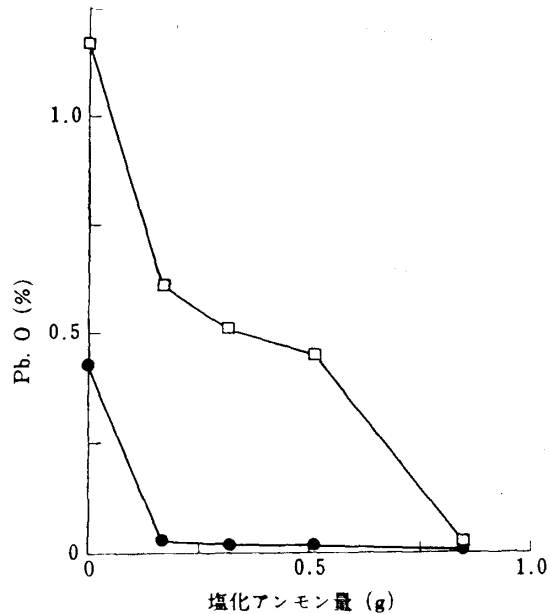
No. 2 の粗銅試料につき溶融時間30分、1, 100°C で N_2 攪拌しながら CaCl_2 の添加量を変えて実験を行なった。得られた粗銅の分析値を第3図に示す。No. 2 の試料 70g につき CaCl_2 の理論必要量を概算してみると、0.3g 足らずになる。実際には副次反応も考えられるので正確な理論量はわからないが 5g という添加量は過大であると思われるので、添加量の少ない範囲について実験を行なった。結果は図でみるように 1g から 5g の間での差は僅少であるが、0.5g ではやや不足になる。0.5g になると粗銅との接触の程度が減ることのほか、 CaCl_2 の揮発による消失が原因と思われる。1, 100°C では CaCl_2 の見かけの蒸気圧がかなり高くなる上、本実験では相当多量の N_2 ガスが通過するので、過剰の CaCl_2 の添加が必要になると考えられる。



第3図 CaCl_2 添加量の影響

試料 No.2 70g, 温度 1, 100°C,
時間 30min, N_2 100cc/min.

□: O, △: Sb, ●: Pb, ○: As, ×: Bi



第4図 塩化アンモン添加量の影響

試料 No.2 70g, 温度 1, 100°C
時間 30min, N_2 100cc/min.

□: O, ●: Pb.

このような結果から、現場への適用を考えるにあたっては、塩化物の添加法、塩化物と粗銅の効果的な接触法、攪拌の方法などにつき慎重な考慮が必要なが推定される。

4.5 NH_4Cl による除去試験

前に述べたように第1図に示したような NH_4Cl 揮発導入管を用いて気化させ N_2 ガスと共に No. 2 の溶銅中に装入した。結果は第4図に示すように、Pb と O については効率よく除去できたが、熱力学的考察の項で述べた除去機構から予測されるように、As, Sb にはほとんど効果がなかった。しかしながら塩化アンモンの場合にはアンモニア還元と塩化作用が同時に、しかも簡単な予熱により気体反応剤として利用できるの、現行の粗銅アンモニア還元工程の一部にくり込んで、Pb に対する精製効果の上昇をねらうことができそうに思われる。

5. 結 言

以上の実験結果は粗銅の塩化精製について基本的理解を与えるものと考えられるが、得られた知見を要約すると、

- 1) 粗銅中の不純物のうち本当に塩化反応で除去される主要元素は Pb である。
- 2) As, Sb は CaCl_2 を添加して熔融すれば複合酸化物として除去される。
- 3) 本研究で用いた塩化剤によっては, Au, Ag, Ni, Se などの除去はおこらないと考えられる。
- 4) Pb を除去する場合は MgCl_2 , NH_4Cl なども非常に効果的だが, As, Sb をも同時に除くときには CaCl_2 によらねばならない。NaCl はほとんど効果がない。
- 5) 不純物, 特に As, Sb を除去するためには, 粗銅は吹き過ぎ状態が望ましい。
- 6) これらの塩化剤により脱酸反応も同時におこる。
- 7) 反応はきわめて速く, 温度に無関係である。
- 8) 塩化剤と溶銅の接触を十分にし, 塩化剤の無用な揮発を避けることが, 少量の塩化剤で効果をあげる上に重要である。

以上のような結果であるが, 最もよく用いた No. 2 の粗銅を CaCl_2 で処理した場合精製前後の平均的組成変化を示せば次のようである。

元素(%)	Cu	S	O	Pb	As	Sb
原料粗銅	97.03	0.014	1.17	0.429	0.029	0.067
精製粗銅	99.3	0.003	0.30	0.05	0.005	0.005

原料粗銅中に Ag, Ni などを含んでいなければ, 精製粗銅は99.9%以上の品位にすることも可能であろう。また, 添加剤として CaCl_2 , MgCl_2 , CaO などを併用するのも効果的であるように思われる。著者らの実験では, 熔融は, 過剰の塩化剤を添加して30分間行なったが, 銅損失を減らすことや, 現場への適用を考えると, 熔融時間や塩化剤の量を減らすことが得策であろう。十分な物質収支は算出できなかったが, このような場合の銅損失は少量に止めうると思われる。

終りにあたって本研究の遂行に, 種々便宜を与えられた日本鉱業株式会社開発室, ならびに日立鉱業所の各位に感謝します。