



Title	蒼鉛の乾式精製に関する基礎的考察
Author(s)	伊沢, 正宣; Isawa, Masanobu; 田中, 時昭 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 26, 9-29
Issue Date	1961-07-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40681">https://hdl.handle.net/2115/40681</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	26_9-30.pdf



# 蒼鉛の乾式精製に関する基礎的考察

伊 沢 正 宣\*

田 中 時 昭\*

## A Contribution to the Pyro-metallurgical Refining of Bismuth

Masanobu ISAWA

Tokiaki TANAKA

### Synopsis

On the limits of removing impurities from metallic bismuth, thermodynamical theories were applied to the dry refining methods.

For removal of lead, the most effective results can be expected in chlorination. But, for oxidation and sulphurization it is concluded that much lead still remains in bismuth.

In calculation for copper, good agreement was obtained between calculated and actual operation data.

For desilverization by chlorination and sulphurization the result of calculations showed that removal of silver was not complete. This leads to the conclusion that pre-treatment of desilverization is necessary for purification of bismuth by chlorination.

### 1. 緒 言

現在日本では蒼鉛地金は其大半が鉛の電解工場から産出するアノードスライムから回収されている。特に最近半導体材料として高純度蒼鉛の用途の拡大が予想される為、このスライムからの回収法及び精製法に対して特に強い関心が払われるようになった。

スライムからの蒼鉛の回収工程では問題点が二つある。一つは低品位中間産物からの濃縮法で、他の一つは粗蒼鉛の精製法である。

粗鉛中の蒼鉛は最初電解によりスライム中に移行させ、更に分銀炉での貴鉛の処理時に蒼鉛密陀中に濃取している。此密陀の処理には工場により種々の方法が実施されている。

即ち塩酸浸出後、オキシ塩化蒼鉛の形で沈澱分離後更に還元熔解して粗蒼鉛にする湿式法或は密陀を還元熔解してBi 30%程度のアノードを作り、これを再電解してスライムの蒼鉛含量を更に高めて後粗蒼鉛にする方法等種々の方法が行なわれている。

然しながら塩酸による湿式処理では塩酸の使用、工程の複雑化等の欠点を有し、又再電解

---

\* 冶金工学科

法もアノード中蒼鉛の含量が高くなると、生成スライムが非常に硬くなり、電解及びスライム処理に於て困難を引起す。

斯様に低品位中間産物の蒼鉛含有量を電解精製にかけ得る程度迄上げる工程に問題点が残されているように考えられる。

他方高品位粗蒼鉛の精製法に対しては、従来電解と乾式の二つの方法が実施されているが本邦では電解法が、又外国では主として乾式法が採用されている。

乾式処理では塩素ガス吹込みによる精製法が行われ、不純物の大部分を占める鉛を  $PbCl_2$  の形で粗蒼鉛から分離除去している。

蒼鉛の精製ではこの外銅及び銀が問題になる。特に銅は砒弗酸浴による現在の方法では其除去が不十分な為、実際操業ではカソード蒼鉛を更に乾式処理にかけているのが実状である。

上述の諸問題点解結の一方法として、酸素及び硫黄による方法が考えられる。粗蒼鉛中の不純物には酸素及び硫黄に対して特に大きい親和力を持つものが多いから、熔融蒼鉛中に空気又は酸素を吹込むか又は硫黄を添加しても不純物除去の可能性がある。

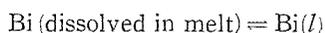
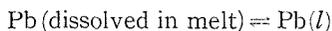
それ故本研究では、スライム処理工程からの中間産物よりの蒼鉛の濃縮及び精製に対して酸素、硫黄及び塩素を使用した場合の反応を平衡論より考察し、不純物除去に必要な条件を見出すと共に除去限度を求めることにより此等の効果を比較し、特に酸素及び硫黄適用の可能性を検討し、更に従来の方法に対しても理論的、定量的な関係を明らかにしようとしたものである。

## 2. 粗蒼鉛の脱銅に就て

### 2-1. Bi-Pb 二元系熔体中に於ける成分金属の活量

金属と金属酸化物、硫化物或は塩化物の相互溶解度が小さい時には、溶質金属の酸素、硫黄及び塩素に対する親和力が溶媒金属より大きければ、溶質金属の除去が可能となる。それ故蒼鉛の脱鉛に関し定量的な知識を得る為には、此等金属と酸素、硫黄及び塩素間の親和力の大きさを求めなければならないが、親和力の大きさとしては、反応の前後に於ける free energy の変化量がとられている。

然るに実際の脱鉛反応では、反応に関与する Pb 及び Bi は純粋の状態ではなく相互の均一熔体であるから、次の反応に於ける free energy の変化量をも知る必要がある。



上記反応の free energy の変化量を  $\Delta F_{Pb}^{\circ}$  及び  $\Delta F_{Bi}^{\circ}$  とすれば此等の値は熱力学的に次式で与えられる。

$$\Delta F_{Pb}^{\circ} = -RT \ln a_{Pb}$$

$$\Delta F_{\text{Bi}}^{\circ} = -RT \ln a_{\text{Bi}}$$

但し  $a_{\text{Pb}}$  及び  $a_{\text{Bi}}$  は夫々熔体中に於ける Pb 及び Bi の活量,  $R$  はガス恒数,  $T$  は絶対温度である。

熔融蒼鉛中に於ける鉛の活量に関しては既に二, 三の論文が発表されている<sup>1)-3)</sup>。然るに粗蒼鉛の脱鉛反応に於ては Bi-Pb 系の Bi 端附近の活量が問題となるに対して従来の報告はすべて鉛の高濃度範囲の測定値である。

熔融金属中に於ける成分金属の持つ free energy の理論的取扱いは最近熔融金属の構造に就て固体に近い所謂準結晶構造を有する事が明らかになつた結果最隣接原子間の相互作用のみを考慮し且つ上述の準結晶構造を仮定することにより固体に於けると同様の処理により, 統計熱力学的に熔融合金の熱力学的諸性質を導出する方法が提案されている<sup>4)-5)</sup>。

本研究に於ては斯々の概念が Bi-Pb 系熔体に対して適用出来るかどうかを先づ検討した。

Bi-Pb 系熔体の原子模型としては置換型の結晶構造が仮定される。今溶質鉛原子の原子率を  $N_{\text{Pb}}$  とし且つ Pb 原子は全く無秩序に分布しているとし又最隣接原子数を  $S$  であらわすと溶体中の任意の原子の最隣接原子  $S$  中平均に於ては  $SN_{\text{Pb}}$  ケが Pb 原子,  $S(1-N_{\text{Pb}})$  ケが Bi 原子によつて占められていることになる。従つて

Bi 原子対の数は

$$\frac{S(1-N_{\text{Pb}}) \cdot N(1-N_{\text{Pb}})}{2} = \frac{SN}{2} (1-N_{\text{Pb}})^2$$

Pb 原子対の数は

$$\frac{SN_{\text{Pb}} \cdot NN_{\text{Pb}}}{2} = \frac{SN}{2} N_{\text{Pb}}^2$$

Bi-Pb 原子対の数は

$$S(1-N_{\text{Pb}}) \cdot NN_{\text{Pb}}$$

但し  $N$  は熔体中の総原子数とする。

それ故 Bi-Bi, Pb-Pb, Bi-Pb 間の相互作用エネルギーを  $E_{\text{Bi}}$ ,  $E_{\text{Pb}}$  及び  $E_{\text{Bi-Pb}}$  とすれば熔体の内部エネルギー  $E$  は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} E &= \frac{SN}{2} (1-N_{\text{Pb}})^2 E_{\text{Bi}} + \frac{SN}{2} N_{\text{Pb}}^2 E_{\text{Pb}} + S(1-N_{\text{Pb}}) \cdot NN_{\text{Pb}} E_{\text{Bi-Pb}} \\ &= \frac{SN}{2} \left[ (1-N_{\text{Pb}}) E_{\text{Bi}} + N_{\text{Pb}} E_{\text{Pb}} + 2N_{\text{Pb}}(1-N_{\text{Pb}}) \left( E_{\text{Bi-Pb}} - \frac{E_{\text{Bi}} + E_{\text{Pb}}}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\text{今 } \frac{S}{2} E_{\text{Bi}} = \phi_{\text{Bi}}, \quad \frac{S}{2} E_{\text{Pb}} = \phi_{\text{Pb}}, \quad \frac{S}{2} E_{\text{Bi-Pb}} = \phi_{\text{Bi-Pb}} \text{ とおけば}$$

$$E = n_{\text{Bi}} \phi_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}} \phi_{\text{Pb}} + \frac{n_{\text{Bi}} \cdot n_{\text{Pb}}}{n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}} [2\phi_{\text{Bi-Pb}} - (\phi_{\text{Bi}} + \phi_{\text{Pb}})]$$

但し  $n_{\text{Bi}}$ ,  $n_{\text{Pb}}$  は熔体中の Bi 及び Pb の原子数を示す。

今  $2\phi_{\text{Bi-Pb}} - (\phi_{\text{Bi}} + \phi_{\text{Pb}}) = w_{\text{Bi-Pb}}$  とおけば

$$E = n_{\text{Bi}}\phi_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}\phi_{\text{Pb}} + \frac{n_{\text{Bi}} \cdot n_{\text{Pb}}}{n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}} w_{\text{Bi-Pb}} \quad (1)$$

又  $(n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}})$  ケの格子点に  $n_{\text{Bi}}$  ケの Bi 原子と  $n_{\text{Pb}}$  ケの Pb 原子を分布せしめる方法の数  $W$  は

$$W = \frac{(n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}})!}{n_{\text{Bi}}! n_{\text{Pb}}!}$$

従つてエントロピー  $S$  は Boltzmann の関係式から

$$\begin{aligned} S &= R \ln W \\ &= R \ln \frac{(n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}})!}{n_{\text{Bi}}! n_{\text{Pb}}!} \end{aligned}$$

Stirling の式によれば  $\ln n! = n \ln n - n$  なる故

$$\ln(n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}})! = (n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}) \ln(n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}) - (n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}})$$

$$\ln n_{\text{Bi}}! = n_{\text{Bi}} \ln n_{\text{Bi}} - n_{\text{Bi}}$$

$$\ln n_{\text{Pb}}! = n_{\text{Pb}} \ln n_{\text{Pb}} - n_{\text{Pb}}$$

$$\therefore S = R \ln W$$

$$\begin{aligned} &= R \left[ (n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}) \ln(n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}) - (n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}) - n_{\text{Bi}} \ln n_{\text{Bi}} - n_{\text{Pb}} \ln n_{\text{Pb}} + n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}} \right] \\ &= R \left[ (n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}) \ln(n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}) - n_{\text{Bi}} \ln n_{\text{Bi}} - n_{\text{Pb}} \ln n_{\text{Pb}} \right] \\ &= R \left[ n_{\text{Bi}} \ln \frac{n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}}{n_{\text{Bi}}} + n_{\text{Pb}} \ln \frac{n_{\text{Pb}} + n_{\text{Bi}}}{n_{\text{Pb}}} \right] \\ \therefore S &= R \left[ n_{\text{Bi}} \ln \frac{n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}}{n_{\text{Bi}}} + n_{\text{Pb}} \ln \frac{n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}}{n_{\text{Pb}}} \right] \quad (2) \end{aligned}$$

然るに熔体の free energy  $F$  と内部エネルギー  $E$  及びエントロピー  $S$  の間には次式の関係が成立する。

$$F = E - T \cdot S$$

それ故(1)及び(2)式より

$$F = n_{\text{Bi}}\phi_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}\phi_{\text{Pb}} + \frac{n_{\text{Bi}} \cdot n_{\text{Pb}}}{n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}} w_{\text{Bi-Pb}} - RT \left[ n_{\text{Bi}} \ln \frac{n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}}{n_{\text{Bi}}} + n_{\text{Pb}} \ln \frac{n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}}{n_{\text{Pb}}} \right]$$

熔体中の Pb の化学ポテンシャル  $\bar{F}_{\text{Pb}}$  は  $\frac{\partial F}{\partial n_{\text{Pb}}}$  で与えられるから

$$\bar{F}_{\text{Pb}} = \phi_{\text{Pb}} + \frac{n_{\text{Bi}}^2}{(n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}})^2} w_{\text{Bi-Pb}} + RT \ln \frac{n_{\text{Pb}}}{n_{\text{Bi}} + n_{\text{Pb}}}$$

$$= \phi_{\text{Pb}} + (1 - N_{\text{Pb}})^2 w_{\text{Bi-Pb}} + RT \ln N_{\text{Pb}}$$

$$\therefore \bar{E}_{\text{Pb}} = \phi_{\text{Pb}} + (1 - N_{\text{Pb}})^2 w_{\text{Bi-Pb}} + RT \ln N_{\text{Pb}}$$

従つて Pb(dissolved in melt)≡Pb(l) に対しては次式が成立する。

$$\Delta F = -(1 - N_{\text{Pb}})^2 w_{\text{Bi-Pb}} - RT \ln N_{\text{Pb}} \quad (3)$$

然るに熔体中に於ける Pb の活量を  $a_{\text{Pb}}$ , 活量係数を  $f_{\text{Pb}}$  とすれば

$$\Delta F = -RT \ln a_{\text{Pb}} = -RT \ln N_{\text{Pb}} f_{\text{Pb}} \quad (4)$$

(3) 及び (4) 式より

$$-RT \ln N_{\text{Pb}} f_{\text{Pb}} = -RT \ln N_{\text{Pb}} - (1 - N_{\text{Pb}})^2 w_{\text{Bi-Pb}}$$

$$\therefore RT \ln f_{\text{Pb}} = (1 - N_{\text{Pb}})^2 w_{\text{Bi-Pb}} \quad (5)$$

$w_{\text{Bi-Pb}}$  は濃度に無関係の恒数なる故若し前述の仮定が正しいものとすれば実際の測定結果より得られた  $f_{\text{Pb}}$  を (5) 式に代入した場合  $w_{\text{Bi-Pb}}$  は一定値を示さなければならない。

今 C. Wagner & G. Engelhardt<sup>1)</sup> 及び U. Gonser<sup>2)</sup> の熔融 Bi 中の Pb の活量に就ての測定値を用い、 $w_{\text{Bi-Pb}}$  の値を求めた結果第 1 表を得た。

表より明らかな如く Pb の低濃度区域に就ては前述の (5) 式が良く成立し、475°~665°C の温度範囲では  $w_{\text{Bi-Pb}}$  は略一定の値をとることが分る。

従つて今上述の温度範囲では  $w_{\text{Bi-Pb}}$  は一定とし又其値として第 1 表の三つの平均値をとり且つ  $N_{\text{Pb}}$  が 0.1 以下の低濃度区域に於ても此関係が成立するものと看做せば蒼鉛の脱鉛に際し必要な鉛の低濃度区域に於ける活量を次式より計算出来る。

第 1 表 熔融蒼鉛中の鉛の活量から  $w_{\text{Bi-Pb}}$  の計算結果

Temp. °K	$N_{\text{Pb}}$	$\log a_{\text{Pb}}$	$\log f_{\text{Pb}}$	$w_{\text{Bi-Pb}}$
938	0.077	-1.3595	-0.2460	-1239
"	0.173	-0.9666	-0.2046	-1283
"	0.253	-0.7696	-0.1727	-1328
"	0.337	-0.6038	-0.1314	-1283
			A.V.	-1283
913	0.120	-1.1367	-0.2159	-1164
"	0.191	-0.9172	-0.1982	-1265
"	0.343	-0.5834	-0.1187	-1148
"	0.394	-0.5171	-0.1126	-1280
"	0.503	-0.3675	-0.0691	-1168
			A.V.	-1205
748	0.076	-1.4365	-0.3173	-1272
"	0.182	-0.9914	-0.2515	-1286
"	0.280	-0.7520	-0.1992	-1315
			A.V.	-1291

$$\log f_{\text{Pb}} = -\frac{1260 \cdot (1 - N_{\text{Pb}})^2}{4.574 T} \quad (6)$$

550°, 600°, 650° 及び 700°C に於ける計算結果を第 2 表に掲げた。

蒼鉛の脱鉛反応の考察に際しては鉛の外、蒼鉛の活量も知る必要がある。然るに二元系均一熔体中の一成分の活量が既知の場合 gibbs-Duhem の式から他成分の活量を算出出来る。

今 Bi の活量係数を  $f_{\text{Bi}}$  とすれば gibbs-Duhem の関係式より次式が成立する。

$$\log f_{\text{Bi}} = -\int_0^{N_{\text{Pb}}} \frac{N_{\text{Pb}}}{N_{\text{Bi}}} d \log f_{\text{Pb}} \quad (7)$$

第 2 表 蒼鉛中の鉛の活量の計算結果

Temp. °C	log $a_{\text{Pb}}$						
	$N_{\text{Pb}}=0.01$	$N_{\text{Pb}}=0.02$	$N_{\text{Pb}}=0.04$	$N_{\text{Pb}}=0.06$	$N_{\text{Pb}}=0.08$	$N_{\text{Pb}}=0.1$	$N_{\text{Pb}}=0.12$
550	-2.3281	-2.0205	-1.7064	-1.5176	-1.3802	-1.2711	-1.1800
600	-2.3093	-2.0020	-1.6887	-1.5006	-1.3640	-1.2556	-1.1652
650	-2.2925	-1.9856	-1.6730	-1.4855	-1.3495	-1.2417	-1.1519
700	-2.2775	-1.9709	-1.6588	-1.4720	-1.3365	-1.2293	-1.1400

従つて第 2 表の結果を利用し横軸に  $\log f_{\text{Pb}}$  をとり縦軸に  $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Bi}}$  をとつて図上積分することにより Bi の活量を求めることが出来る。計算結果を第 3 表に表示した。

第 3 表 Gibbs-Duhem の積分式よりの蒼鉛の活量の計算結果

Temp. °C	$N_{\text{Pb}}/N_{\text{Bi}}$	log $f_{\text{Pb}}$	log $f_{\text{Bi}}$	log $N_{\text{Bi}}$	log $a_{\text{Bi}}$
550	0.0101	-0.3281	-0.0000	-0.0044	-0.0044
"	0.0204	-0.3215	-0.0001	-0.0088	-0.0289
"	0.0417	-0.3085	-0.0005	-0.0177	-0.0182
"	0.0638	-0.2958	-0.0012	-0.0269	-0.0281
"	0.0869	-0.2833	-0.0022	-0.0362	-0.0384
"	0.1111	-0.2711	-0.0034	-0.0458	-0.0492
"	0.1364	-0.2592	-0.0049	-0.0555	-0.0604
600	0.0101	-0.3093	-0.0000	-0.0044	-0.0044
"	0.0204	-0.3030	-0.0001	-0.0088	-0.0089
"	0.0417	-0.2908	-0.0005	-0.0177	-0.0182
"	0.0638	-0.2788	-0.0012	-0.0269	-0.0281
"	0.0869	-0.2671	-0.0021	-0.0362	-0.0383
"	0.1111	-0.2556	-0.0032	-0.0458	-0.0490
"	0.1364	-0.2444	-0.0046	-0.0555	-0.0601
650	0.0101	-0.2925	-0.0000	-0.0044	-0.0044
"	0.0204	-0.2866	-0.0001	-0.0088	-0.0089
"	0.0417	-0.2751	-0.0005	-0.0177	-0.0182

Temp. °C	$N_{Pb}/N_{Bi}$	$\log f_{Pb}$	$\log f_{Bi}$	$\log N_{Bi}$	$\log a_{Bi}$
650	0.0638	-0.2637	-0.0011	-0.0269	-0.0280
"	0.0869	-0.2526	-0.0020	-0.0362	-0.0382
"	0.1111	-0.2417	-0.0031	-0.0458	-0.0489
"	0.1364	-0.2311	-0.0044	-0.0555	-0.0599
700	0.0101	-0.2775	-0.0000	-0.0044	-0.0044
"	0.0204	-0.2719	-0.0001	-0.0088	-0.0089
"	0.0417	-0.2609	-0.0005	-0.0177	-0.0182
"	0.0638	-0.2502	-0.0011	-0.0269	-0.0280
"	0.0869	-0.2396	-0.0019	-0.0362	-0.0381
"	0.1111	-0.2293	-0.0029	-0.0458	-0.0487
"	0.1364	-0.2192	-0.0042	-0.0555	-0.0597

## 2-2 Bi-Pb 二元系熔体中の成分金属と酸素、 硫黄及び塩素間の親和力に就いて

### 2-2-1. 酸素との親和力

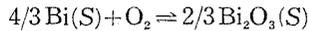
反応に関与する物質の分子熱は K. K. Kelley<sup>6)</sup> により次の値が報告されている。

$$\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{S}): C_p = 24.74 + 8.00 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{Bi}(\text{S}) : C_p = 4.49 + 5.40 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{O}_2(\text{g}) : C_p = 7.16 + 1.0 \cdot 10^{-3} T - 0.40 \cdot 10^5 T^{-2}$$

従つて



$$\Delta C_p = 3.35 - 2.87 \cdot 10^{-3} T + 0.40 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (8)$$

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  の生成熱として F. D. Rossini<sup>7)</sup> は  $\Delta H_{298} = -137,900$  を与えているからこれと上式より次式が得られる。

$$\Delta H = -92669 + 3.35 T - 1.44 \cdot 10^{-3} T^2 - 0.40 \cdot 10^5 T^{-1} \quad (9)$$

又同じく F. D. Rossini<sup>7)</sup> は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の標準生成 free energy として  $\Delta F^\circ = -118,700$  を与えているから此値と

$$\frac{d\left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

なる関係式より次式が得られる。

$$\Delta F^\circ = -92669 - 7.70 T \log T + 1.44 \cdot 10^{-3} T^2 - 0.20 \cdot 10^5 T^{-1} + 64.28 T \quad (10)$$

又 K. K. Kelley<sup>6)</sup> によれば

$$\text{Bi}(l): C_P = 7.50$$

従つて

$$\begin{aligned} 4/3\text{Bi}(l) &\rightleftharpoons 4/3\text{Bi}(S) \\ \Delta C &= -4.01 + 7.20 \cdot 10^{-3} T \end{aligned}$$

同じく K. K. Kelley<sup>6)</sup> によれば  $\Delta H_{544} = -2,470$  なる故

$$\Delta H = -2175 - 4.01 T + 3.6 \cdot 10^{-3} T^2$$

Bi の融点に就ては  $\Delta F_{554}^\circ = 0$  なる故上式より

$$\Delta F^\circ = -2175 + 9.24 T \log T - 3.60 \cdot 10^{-3} T^2 - 19.32 T \quad (11)$$

(10) 及び (11) より

$$\begin{aligned} 4/3\text{Bi}(l) + \text{O}_2 &\rightleftharpoons 2/3\text{Bi}_2\text{O}_3(S) \\ \Delta F^\circ &= -94844 + 1.54 T \log T - 2.16 \cdot 10^{-3} T^2 - 0.20 \cdot 10^5 T^{-1} + 44.96 T \end{aligned}$$

従つて

$$\begin{aligned} 4/3\text{Bi}(\text{dissolved in melt}) + \text{O}_2 &\rightleftharpoons 2/3\text{Bi}_2\text{O}_3(S) \\ \Delta F_{\text{Bi-O}}^\circ &= -94844 + 1.54 T \log T - 2.16 \cdot 10^{-3} T^2 \\ &\quad - 0.20 \cdot 10^5 T^{-1} + 44.96 T - 6.099 T \log a_{\text{Bi}} \end{aligned}$$

今  $\sum_{\text{Bi-O}} = -94844 + 1.54 T \log T - 2.16 \cdot 10^{-3} T^2 - 0.20 \cdot 10^5 T^{-1} + 44.96 T$  おけば次式が得られる。

$$\Delta F_{\text{Bi-O}}^\circ = \sum_{\text{Bi-O}} - 6.099 T \log a_{\text{Bi}} \quad (12)$$

熔融鉛と酸素間の反応に於ける  $\Delta F^\circ$  に関しては J. P. Coughlin<sup>8)</sup> により次式が与えられている。

$$\begin{aligned} 2\text{Pb}(l) + \text{O}_2 &\rightleftharpoons 2\text{PbO}(S) \\ \Delta F^\circ &= -103800 + 46.18 T \end{aligned}$$

従つて

$$\begin{aligned} 2\text{Pb}(\text{dissolved in melt}) + \text{O}_2 &\rightleftharpoons 2\text{PbO}(S) \\ \Delta F_{\text{Pb-O}}^\circ &= -103800 + 46.18 T - 9.148 T \log a_{\text{Pb}} \end{aligned}$$

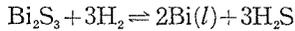
今  $\sum_{\text{Pb-O}} = -103800 + 46.18 T$  とおけば次式が成立する。

$$\Delta F_{\text{Pb-O}}^\circ = \sum_{\text{Pb-O}} - 9.148 T \log a_{\text{Pb}} \quad (13)$$

### 2-2-2. 硫黄との親和力

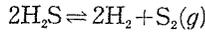
高温度に於ける蒼鉛及び鉛の硫黄に対する親和力の大きさは此等金属硫化物の水素による還元平衡の測定値より間接的に算出できる。

K. K. Kelley<sup>9)</sup> によれば硫化蒼鉛の水素による還元平衡式として次式を与えている。



$$\Delta F^\circ = 37,600 + 27.89 T \log T - 0.27 \cdot 10^{-3} T^2 - 135.68 T \quad (14)$$

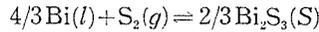
又硫化水素の解離平衡式として H. Schenck<sup>10)</sup> は次式を与えている。



$$\log D_{\text{H}_2\text{S}} = -\frac{8400}{T} + 0.947 \log T + 0.772 \cdot 10^{-3} T - 1.62 \cdot 10^{-7} T^2 + 0.722$$

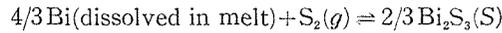
$$\therefore \Delta F^\circ = 38422 - 4.332 T \log T - 3.302 \cdot 10^{-3} T^2 + 7.409 \cdot 10^{-7} T^3 - 3.302 T \quad (15)$$

(14) と (15) 式の組合せより次式が得られる。



$$\Delta F^\circ = -63489 - 14.26 T \log T + 3.78 \cdot 10^{-3} T^2 - 7.41 \cdot 10^{-7} T^3 + 93.76 T \quad (16)$$

従つて



$$\Delta F_{\text{Bi-S}}^\circ = -63489 - 14.26 T \log T + 3.78 \cdot 10^{-3} T^2 - 7.41 \cdot 10^{-7} T^3 + 93.76 T - 6.099 T \log a_{\text{Bi}} \quad (17)$$

又硫化鉛の水素による還元平衡に就ては今迄に K. Jellinek & J. Zakowski<sup>11)</sup>, K. Jellinek & A. Deubel<sup>12)</sup> 及び K. Sudo<sup>13)</sup> の報告がある。第 4 表に此等の測定値を表示した。

第 4 表  $\text{PbS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}(l) + \text{H}_2\text{S}$

Temp. °C	515	582	630	631	655	679
Temp. °abs.	788	855	903	904	928	952
$1/T \cdot 10^4$	12.69	11.70	11.07	11.06	10.78	10.50
$K_P$	$4.10 \cdot 10^{-3}$	$3.44 \cdot 10^{-3}$	$9.8 \cdot 10^{-3}$	$4.98 \cdot 10^{-3}$	$1.55 \cdot 10^{-2}$	$8.39 \cdot 10^{-3}$
$\log K_P$	-2.387	-2.463	-2.009	-2.303	-1.809	-2.076
$\log D_{\text{H}_2\text{S}}$	-6.727	-5.830	-5.261	-5.247	-4.989	-4.737
$\log P_{\text{S}_2}$	-11.501	-10.870	-9.279	-9.821	-8.607	-8.903
$\log P_{\text{S}_2}(\text{calc.})$	-12.146	-10.483	-9.444	-9.423	-8.945	-8.491
Temp. °C	700	727	775	800	900	1000
Temp. °abs.	973	1000	1048	1073	1173	1273
$1/T \cdot 10^4$	10.28	10.00	9.54	9.32	8.53	7.86
$K_P$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$13.2 \cdot 10^{-3}$	$18.4 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$1.04 \cdot 10^{-1}$	$1.73 \cdot 10^{-1}$
$\log K_P$	-1.699	-1.879	-1.735	-1.347	-0.983	-0.762
$\log D_{\text{H}_2\text{S}}$	-4.532	-4.277	-3.846	-3.648	-2.909	-2.279
$\log P_{\text{S}_2}$	-7.930	-8.084	-7.330	-6.342	-4.875	-3.804
$\log P_{\text{S}_2}(\text{calc.})$	-8.112	-7.648	-6.882	-6.511	-5.182	-4.063

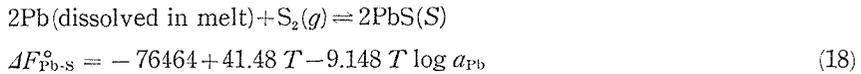
今上表の  $\log K_p$  と前述の H. Schenck の  $H_2S$  の解離平衡式を組合せて  $PbS$  の解離圧を計算した結果第4表の7段目の数値を得た。

解離圧の対数と絶対温度の逆数間には一般に直線関係が成立するから此直線の方程式を最小自乗法によつて求めた結果、次式を得た。

$$\log P_{S_2} = -\frac{16717}{T} + 9.069$$

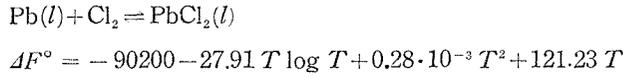
第4表の最下段の数値は上式より計算した値である。

上式より下記の結果が導出される。

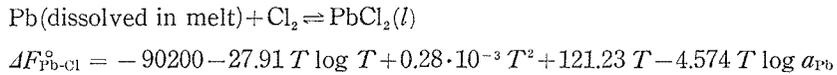


### 2-2-3. 塩素との親和力

鉛と塩素間の反応に就いては反応生成物の  $PbCl_2$  の融点が  $501^\circ C$ 、沸点が  $954^\circ C$  なる故  $550^\circ \sim 700^\circ C$  の温度範囲では融体として取扱うことが出来る。熔融鉛と塩素間の平衡式として R. Fichte<sup>14)</sup> は次式を与えている。



従つて次式が成立する。

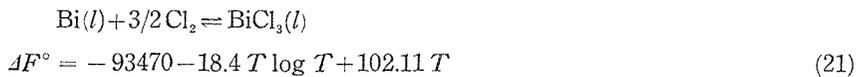
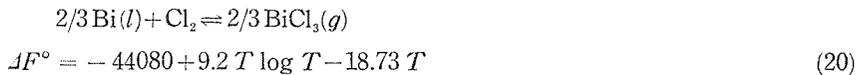


今  $\sum_{Pb-Cl} = -90200 - 27.91 T \log T + 0.28 \cdot 10^{-3} T^2 + 121.23 T$  とおけば

$$\Delta F_{Pb-Cl}^\circ = \sum_{Pb-Cl} - 4.574 T \log a_{Pb} \quad (19)$$

これに対して、 $BiCl_3$  の生成反応では二つの場合が考えられる。即ち  $BiCl_3$  の沸点は  $441^\circ C$  なる故<sup>15)</sup>  $550^\circ \sim 700^\circ C$  の温度範囲では、 $BiCl_3$  の状態としてはガス状態が考えられる。然しながら  $PbCl_2$  との共存に於いては  $PbCl-BiCl_3$  系の均一熔体との相互反応も起る可能性があるから、斯様な反応に対しては熔融状態の  $BiCl_3$  も考えなければならない。

此等二つの状態に対する平衡式として R. Fichte<sup>16)</sup> は次式を与えている。



### 2-3. Bi-Pb 二元系熔体の酸素、硫黄及び塩素による脱鉛限界

Bi-Pb 二元系熔体中に一定温度で酸素或は塩素を吹込むか又は硫黄を添加して脱鉛反応を

起させた場合鉛の優先酸化，塩化或は硫化につれ鉛の活量は次第に減少し遂には其濃度に於ける此等反応物と Bi 及び Pb 間の親和力が等しくなる。更にこれ以上 Pb の活量が低下すると逆に Bi の酸化，塩化或は硫化が引起されるから脱鉛は不可能となる。従つて両者の親和力が等しくなつた時の鉛濃度が理論的脱鉛限界と看做し得る。

熔体中の Bi 及び Pb の親和力を示す式は一般に複雑になり従つて，唯単に両者を等しいと置いた丈では除去し得る最低濃度を求めることが出来ない。

それ故本研究に於ては前節で求めた数値より図式的に脱鉛限界を決定し，塩化，酸化及び硫化による脱鉛効果の比較を行なつた。

反応温度としては 550°, 600°, 650°, 及び 700°C を選び，2-1 節の活量に就ての計算結果及び 2-2 節の計算式を利用して上述の各温度に於ける親和力を求めた所，酸化及び硫化に対し

第 5 表 Bi-Pb 系熔体中の成分金属の酸素に対する親和力の計算結果

Temp. °C	$N_{Pb}$	$\log a_{Pb}$	$\Sigma_{Pb-O}$	$\Delta F_{Pb-O}^{\circ}$	$N_{Bi}$	$\log a_{Bi}$	$\Sigma_{Bi-O}$	$\Delta F_{Bi-O}^{\circ}$
550	0.01	-2.3281	-65794	-48266	0.99	-0.0044	-55649	-55627
"	0.02	-2.0205	-65794	-50582	0.98	-0.0089	-55649	-55604
"	0.04	-1.7064	-65794	-52947	0.96	-0.0182	-55649	-55558
"	0.06	-1.5176	-65794	-54368	0.94	-0.0281	-55649	-55508
"	0.08	-1.3802	-65794	-55403	0.92	-0.0384	-55649	-55456
"	0.10	-1.2711	-65794	-56224	0.90	-0.0492	-55649	-55402
"	0.12	-1.1800	-65794	-56910	0.88	-0.0604	-55649	-55346
600	0.01	-2.3093	-63485	-45042	0.99	-0.0044	-53325	-53302
"	0.02	-2.0020	-63485	-47497	0.98	-0.0089	-53325	-53278
"	0.04	-1.6887	-63485	-49999	0.96	-0.0182	-53325	-53228
"	0.06	-1.5006	-63485	-51501	0.94	-0.0281	-53325	-53175
"	0.08	-1.3640	-63485	-52592	0.92	-0.0383	-53325	-53121
"	0.10	-1.2556	-63485	-53458	0.90	-0.0490	-53325	-53064
"	0.12	-1.1652	-63485	-54179	0.88	-0.0601	-53325	-53005
650	0.01	-2.2925	-61176	-41819	0.99	-0.0044	-51010	-50985
"	0.02	-1.9856	-61176	-44410	0.98	-0.0089	-51010	-50960
"	0.04	-1.6730	-61176	-47050	0.96	-0.0182	-51010	-50908
"	0.06	-1.4855	-61176	-48633	0.94	-0.0280	-51010	-50852
"	0.08	-1.3495	-61176	-49781	0.92	-0.0382	-51010	-50795
"	0.10	-1.2417	-61176	-50692	0.90	-0.0489	-51010	-50735
"	0.12	-1.1519	-61176	-51450	0.88	-0.0599	-51010	-50673
700	0.01	-2.2775	-58867	-38595	0.99	-0.0044	-48705	-48679
"	0.02	-1.9709	-58867	-41324	0.98	-0.0089	-48705	-48652
"	0.04	-1.6588	-58867	-44102	0.96	-0.0182	-48705	-48597
"	0.06	-1.4720	-58867	-45765	0.94	-0.0280	-48705	-48539
"	0.08	-1.3365	-58867	-46971	0.92	-0.0381	-48705	-48479
"	0.10	-1.2293	-58867	-47925	0.90	-0.0487	-48705	-48416
"	0.12	-1.1400	-58867	-48720	0.88	-0.0597	-48705	-48351

第6表 Bi-Pb系熔体中の成分金属の硫黄に対する親和力の計算結果

Temp. °C	$N_{Pb}$	$\log f_{Pb}$	$\log a_{Pb}$	$\Delta F_{Pb-S}^{\circ}$	$\Delta F_{Bi-S}^{\circ}$
550	$1.0 \cdot 10^{-3}$	-0.3340	-3.3340	-17225	-18393
"	$1.5 \cdot 10^{-3}$	-0.3337	-3.1576	-18553	-18393
"	$2.0 \cdot 10^{-3}$	-0.3334	-3.0324	-19496	-18393
"	$3.0 \cdot 10^{-3}$	-0.3327	-2.8556	-20827	-18393
600	$1.0 \cdot 10^{-3}$	-0.3149	-3.3149	-13779	-15861
"	$1.5 \cdot 10^{-3}$	-0.3146	-3.1385	-15187	-15861
"	$2.0 \cdot 10^{-3}$	-0.3143	-3.0133	-16187	-15861
"	$3.0 \cdot 10^{-3}$	-0.3137	-2.8366	-17598	-15861
650	$1.0 \cdot 10^{-3}$	-0.2979	-3.2979	-10332	-13340
"	$2.0 \cdot 10^{-3}$	-0.2973	-2.9963	-12879	-13340
"	$2.5 \cdot 10^{-3}$	-0.2969	-2.8991	-13699	-13340
"	$3.0 \cdot 10^{-3}$	-0.2966	-2.8195	-14371	-13340
700	$2.0 \cdot 10^{-3}$	-0.2819	-2.9809	-9571	-10825
"	$2.5 \cdot 10^{-3}$	-0.2817	-2.8838	-10435	-10825
"	$3.0 \cdot 10^{-3}$	-0.2814	-2.8043	-11143	-10825
"	$4.0 \cdot 10^{-3}$	-0.2809	-2.6788	-12260	-10825

ては第5~6表の結果を得た。

尚上記計算に於ては酸化の場合以外は鉛濃度が非常に低い所迄落ちる為、溶媒金属のBiは殆んど純粋状態に近い、従つて(17)式の最後のtermは他のtermに比し無視し得る程小さな値となる。それ故本計算に於てはこのtermを省略して計算を行なつた。

第5~6表の $N_{Pb}$ を横軸に又 $\Delta F^{\circ}$ を縦軸にとり両曲線の交点より図式的に求めた鉛の除去限度を第7表に掲げた。

第7表 Bi-Pb系熔体の酸化及び硫化による脱鉛効果の比較

脱鉛温度 (°C)	酸化による脱鉛限度		硫化による脱鉛限度	
	原子率 $N_{Pb}$	wt. %	原子率 $N_{Pb}$	wt. %
550	0.081	8.0	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.15
600	0.091	9.0	$1.9 \cdot 10^{-3}$	0.19
650	0.10	10.0	$2.3 \cdot 10^{-3}$	0.23
700	0.11	11.0	$2.8 \cdot 10^{-3}$	0.28

酸化及び硫化により、どの程度迄鉛を下げ得るかに就いては今迄に操業例がない為、実際の値との直接の比較は出来ないが、脱鉛効果の点では両者の間に著しい差のあることは第7表からも明らかである。しかも鉛の優先酸化では蒼鉛中に残る鉛の量が非常に多くなるから此方法に対しては大きい効果は期待出来ない。これに対して、硫化では大部分の鉛が除去されるこ

とになるから、スライムの処理工程から出る中間産物からの蒼鉛濃縮の一手段として、此方法単独或は酸化との組合せ方式の適用も考えられる。

塩素による脱鉛限度の計算では、前述のように  $\text{BiCl}_3$  にガス状態及び融体の二つの状態が考えられる為、両者に就いて計算を行なった。

ガス状  $\text{BiCl}_3$  の生成反応に対しては既述の (19) 及び (20) 式を組合せて計算した。

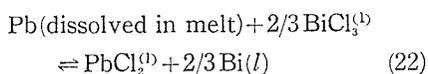
550°, 600°, 650° 及び 700°C に於ける計算結果を第 8 表に掲げた。

第 8 表 Bi-Pb 系熔体中の成分金属の塩素に対する親和力の計算結果

Temp. °C	$N_{\text{Pb}}$	$\log a_{\text{Pb}}$	$\Sigma_{\text{Pb-Cl}}$	$\Delta F_{\text{Pb-Cl}}^{\circ}$	$\Delta F_{\text{Bi-Cl}}^{\circ}$
550	$9 \cdot 10^{-6}$	-5.3804	-57205	-36951	-37417
"	$1 \cdot 10^{-5}$	-5.3346	-57205	-37123	-37417
"	$2 \cdot 10^{-5}$	-5.0336	-57205	-38257	-37417
"	$3 \cdot 10^{-5}$	-4.8575	-57205	-38919	-37417
"	$4 \cdot 10^{-5}$	-4.7325	-57205	-39390	-37417
600	$2 \cdot 10^{-5}$	-5.0145	-55812	-35798	-36807
"	$3 \cdot 10^{-5}$	-4.8384	-55812	-36492	-36807
"	$4 \cdot 10^{-5}$	-4.7134	-55812	-37000	-36807
"	$5 \cdot 10^{-5}$	-4.6166	-55812	-37377	-36807
650	$6 \cdot 10^{-5}$	-4.5202	-54452	-35369	-36189
"	$8 \cdot 10^{-5}$	-4.3953	-54452	-35896	-36189
"	$1 \cdot 10^{-4}$	-4.2984	-54452	-36305	-36189
"	$2 \cdot 10^{-4}$	-4.2192	-54452	-36639	-36189
700	$1 \cdot 10^{-4}$	-4.2831	-53124	-34062	-35552
"	$2 \cdot 10^{-4}$	-3.9821	-53124	-35402	-35552
"	$3 \cdot 10^{-4}$	-3.8050	-53124	-36192	-35552
"	$4 \cdot 10^{-4}$	-3.6810	-53124	-36742	-35552

此等の値から図式的に鉛の除去限度を求めると第 9 表の数値が得られる。

これに対して生成  $\text{BiCl}_3$  を融体と仮定すれば 2-2-2 節の  $\text{PbCl}_2^{(l)}$  及び  $\text{BiCl}_3^{(l)}$  の生成反応を組合せることにより、脱鉛平衡式として次式が得られる。



今脱鉛温度を 550°C とすれば、此温度は  $\text{PbCl}_2$  及び  $\text{BiCl}_3$  の融点より高くなる。 $\text{PbCl}_2$ - $\text{BiCl}_3$  系の平衡状態図に就いては不明な為、本研究では、 $\text{BiCl}_3$  と  $\text{PbCl}_2$  を種々の割合に混合して磁製ルツボ中に入れ其

第 9 表  $\text{BiCl}_3$  をガス状態と仮定した場合の塩素による脱鉛限度の計算結果

脱鉛温度 (°C)	脱鉛限度	
	原子率	wt. %
550	$1.2 \cdot 10^{-5}$	0.0012
600	$3.6 \cdot 10^{-5}$	0.0036
650	$9.4 \cdot 10^{-5}$	0.0093
700	$2.1 \cdot 10^{-4}$	0.0208

状態を調べた結果、熔融状態では両者は均一熔体を形成することがわかった。従つて(22)の反応は含鉛蒼鉛熔体と  $\text{PbCl}_2\text{-BiCl}_3$  系熔体間の平衡反応とも見ることが出来る。

(19)及び(21)式より(22)式の平衡恒数を求めると、次式の値が得られる。

$$\log K = 5,705$$

従つて下記の関係が成立する。

$$\log \frac{a_{\text{PbCl}_2}}{a_{\text{BiCl}_3}^{2/3} \cdot [a_{\text{Pb}}]} = 5.705$$

但し  $a_{\text{PbCl}_2}$  及び  $a_{\text{BiCl}_3}$  は塩化物熔体中に於ける  $\text{PbCl}_2$  及び  $\text{BiCl}_3$  の活量、又  $[a_{\text{Pb}}]$  は蒼鉛熔体中に於ける  $\text{Pb}$  の活量を表わす。

今塩化物熔体中の  $\text{PbCl}_2$  及び  $\text{BiCl}_3$  の分子率を夫々  $N_{\text{PbCl}_2}$ ,  $N_{\text{BiCl}_3}$  とし、且つ理想溶液と仮定すれば、 $N_{\text{PbCl}_2} + N_{\text{BiCl}_3} = 1$  なる故、次の関係が得られる。

$$\log N_{\text{PbCl}_2} - 2/3 \log (1 - N_{\text{PbCl}_2}) - \log a_{\text{Pb}} = 5.705$$

$$\therefore \log a_{\text{Pb}} = -5.705 + \log N_{\text{PbCl}_2} - 2/3 \log (1 - N_{\text{PbCl}_2})$$

上式より  $N_{\text{PbCl}_2}$  夫々 0.2, 0.4, 0.6 及び 0.8 の時の  $\log a_{\text{Pb}}$  の値を求めると第10表の値が得られる。

第10表 塩化物熔体と熔融蒼鉛間の平衡反応に於ける鉛の活量の計算結果

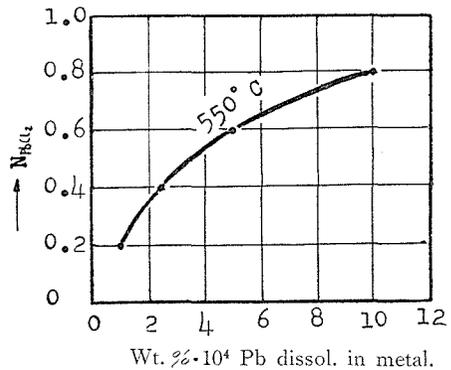
温度 (°C)	$N_{\text{PbCl}_2}$	$\log N_{\text{PbCl}_2}$	$-\frac{2}{3} \log (1 - N_{\text{PbCl}_2})$	$\log a_{\text{Pb}}$
550	0.2	-0.699	0.065	-6.339
"	0.4	-0.399	0.148	-5.955
"	0.6	-0.222	0.265	-5.662
"	0.8	-0.097	0.466	-5.336

然るに第2-1節、(6)の関係式より、次の(23)式が成立するから、 $N_{\text{Pb}}$  に種々の値を与えて、此式を満足せしめる  $N_{\text{Pb}}$  の値を図式的に求めると第11表及び第1図の関係が得られる。

$$\log a_{\text{Pb}} = \log N_{\text{Pb}} - \frac{1260 \cdot (1 - N_{\text{Pb}})^2}{4.574 T} \quad (23)$$

第11表 塩素ガスによる鉛の除去限度

温度 (°C)	$N_{\text{PbCl}_2}$	Pb 原子率	Pb wt %
550	0.2	$1.0 \cdot 10^{-6}$	0.0001
"	0.4	$2.4 \cdot 10^{-6}$	0.0002
"	0.6	$4.7 \cdot 10^{-6}$	0.0005
"	0.8	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.0010



第1図 熔融蒼鉛中の鉛濃度と  $\text{PbCl}_2\text{-BiCl}_3$  系熔体中の  $\text{PbCl}_2$  濃度との関係

塩素ガスによる Bi の精製は現在日本では行なわれていないが、外国ではカナダの Trail<sup>17)</sup> 及びペルーの Oroya<sup>18)</sup> 両製錬所で既に実施されている。

Oroya 製錬所の操業例によれば、蒼鉛密陀の還元から得られた粗蒼鉛 (約 73% Bi) を最初パークス法で脱銀後、550°C で塩素ガスを吹込んで脱鉛及び脱亜鉛している。両製錬所の蒼鉛地金の分析値を第 12 表に示した。

第 12 表 塩素ガス精製した蒼鉛地金の分析例

	Ag %	Cu %	Pb %	Sb %	As %	Zn %
Trail	0.0033	0.0014	0.0002	—	0.005	—
Oroya	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	Nil	0.0006

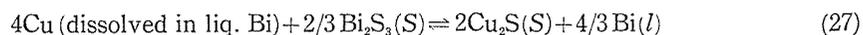
これによれば地金中の Pb は 0.0001~0.0002% 迄下つている。尚上記分析値は吹精直後の値ではなく、更に空気の吹込み及びソーダ等による仕上げ処理を行なつた後の分析値の為、直接の比較は困難である。然しながら第 9 表及び第 11 表の計算結果と比較して見ると、第 11 表の値が両製錬所の値と非常に良い一致を示している。従つて塩素による脱鉛は塩化物熔体と蒼鉛間の平衡反応と看做することが出来るように思われる。又第 11 表に明らかなように、塩化物熔体中の鉛濃度が可成高くなつても、それと平衡する蒼鉛中の鉛濃度は、前述の酸化或は硫化法に比べ極めて小さい値しかとらない。この点からも塩素による脱鉛の非常に効果的なことが云い得る。

### 3. 粗蒼鉛の脱銅に就いて

粗蒼鉛の粗製法として日本では電解法が広く行なわれている。然し粗蒼鉛中の銅は電解によつては除去不十分である。これが為カソード蒼鉛を更に硫黄により乾式精製し、脱銅後製品としている。

本節に於ては此工程での脱鉛反応に就いて考察し脱銅効果を検討した。

熔蒼鉛中の銅の硫黄による除去反応は下記三式の組合せ反応、即ち (27) 式の反応と考えることが出来る。



(24) の反応に就ては著者等の一人の研究があり<sup>19)</sup>、次式を得ている。

$$\Delta F^\circ = -60292 + 13.964 T \quad (28)$$

又 (25) 式に対しては第 2-2-2 節の (16) 式を使用することにする。

更に熔着鉛中の銅の活量に就いては今迄に此系に対する測定は行なわれていない。それ故本研究に於ては Bi-Cu 系平衡状態図の銅側の液相線から (26) 式の free energy の変化量を求めた。

Bi-Cu 系平衡状態図によれば<sup>20)</sup>, 270°C で共晶を形成し且つ銅側の液相線として K. Jeriomin<sup>21)</sup> は第 13 表の実験結果を報告している。一般に平衡恒数の対数と絶対温度の逆数間には直線関係が成立するから, K. Jeriomin の測定値から最小自乗法により熔融着鉛中への銅の溶解度を求めると次式が得られる。

$$\log N_{\text{Cu}} = -2440/T + 3.939 \quad (29)$$

第 13 表の最後の欄に上式からの計算値と実測値の比較を示した。

今熔体を理想溶液と看做すと, 熔融着鉛中の銅の活量はその原子率に等しくなるから, (26) 式の反応の free energy の変化量を示す式として, (29) 式より次式が得られる。

$$4\text{Cu(S)} = \text{Cu(dissolved in liq. Bi)}$$

$$\Delta F^\circ = 44644 - 72.068 T \quad (30)$$

第 13 表 熔融着鉛中への銅の溶解度

wt. % Cu	Atom. % Cu	Temp.		1/T · 10 <sup>4</sup>	log N <sub>Cu</sub> (exp.)	log N <sub>Cu</sub> (cal.)
		°C	°K			
3	9.18	546	819	12.210	0.963	0.950
10.47	27.64	715	988	10.121	1.442	1.470
22.52	48.69	804	1077	9.285	1.687	1.673
24.9	50.7	822	1095	9.132	1.705	1.711
29.7	58	840	1113	8.985	1.763	1.763
30	58.3	845	1118	8.945	1.766	1.757
34	62.70	867	1140	8.772	1.797	1.799
40.41	68.90	874	1147	8.718	1.838	1.812
59.61	83.70	930	1203	8.313	1.923	1.911
64.90	85.80	959	1232	8.117	1.934	1.958
70.69	88.70	962	1235	8.097	1.948	1.963

今脱銅温度を 400°, 500°, 600° 及び 700°C とし, 各温度に於ける反応 (24), (25) 及び (26) の  $\Delta F^\circ$  を求めると第 14 表の値が得られる。

第 14 表 硫黄による Bi-Cu 系熔体の脱銅限界に就いての計算結果

Temp.		(28)式からの $\Delta F^\circ$	(16)式からの $\Delta F^\circ$	(30)式からの $\Delta F^\circ$	(27)式に対する $\Delta F^\circ$	脱銅限界		
°C	°K					log N <sub>Cu</sub>	N <sub>Cu</sub>	wt % Cu
400	673	-50894	-26044	-3858	-20994	-1.7050	0.0197	0.006
500	773	-49498	-20933	-11065	-17500	-1.2374	0.0579	0.018
600	873	-48101	-15861	-18271	-13968	-0.8745	0.1335	0.041
700	973	-46705	-10825	-25478	-10400	-0.5842	0.2605	0.079

此等値の組合せから(27)の反応の平衡状態での熔体中の銅の含量を求めた結果、第14表の最後の欄の値を得た。

カソード蒼鉛を硫化による脱銅処理にかけた場合、実際の操業例ではどの程度迄銅の含有量が低下しているかを知る為、各地製錬所に於けるカソード蒼鉛及び型蒼鉛の品位を比較した結果、第15表を得た。

第15表 カソード蒼鉛及び型蒼鉛の分析値例

製錬所名	カソード蒼鉛					型蒼鉛					処理温度(°C)
	Ag(g/t)	Pb %	Cu %	Sb %	Bi %	Ag(g/t)	Pb %	Cu %	Sb %	Bi %	
A	---	0.005	0.01	0.005	99.95	0.0001%	0.003	0.003	0.0002	99.99	—
B	100	tr	0.5	tr	99.46	100	tr	0.01	tr	99.97	—
C	37	tr	0.085	0.009	99.87	69	tr	0.002	tr	99.98	—
D	0.0003% (Au+Ag)	0.022	0.0033	0.031	---	0.0003% (Au+Ag)	0.0011	0.0008	0.0008	---	400

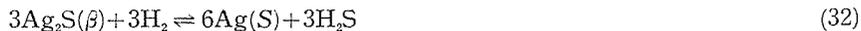
上表中A、B及びC工場の処理温度が不明な為精確な比較は困難であるが第14表の計算結果より幾分低い所迄脱銅されている。この原因としては実際の操業では乾式処理の途中で生成したCu<sub>2</sub>Sドロスのかき出しを行なう為と考えられる。又上述の実験結果から硫黄による脱銅に際しては出来得る限り低温度で操業を行なうことの望ましいとも云える。

#### 4. 粗蒼鉛の脱銀に就いて

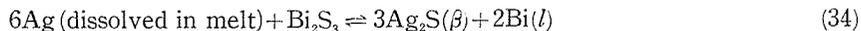
粗蒼鉛の精製では銅の外銀の除去も問題になる。それ故前述の硫黄及び塩素による精製が脱銀に対してどの程度の効果を持つかを検討する為、其除去限度を求めた。

##### 4-1. 硫黄による脱銀

蒼鉛中の銀の除去反応は次の三式の組合せ反応と見ることが出来る。



(31)-(32)+(33)より



蒼鉛中の銀の活量に就いては未だその測定が行なわれていない。それ故(31)式に対しては前節同様Bi-Ag系の平衡状態図を利用した。

Bi-Ag系の液相線に対してG. I. Petrenko<sup>22)</sup>は第16表の結果を報告している。

今熔体中の銀は理想溶液を形成するものと仮定すれば、銀の活量はその原子率 $N_{\text{Ag}}$ に等しくなる。一般に平衡恒数の対数と絶対温度の逆数間には直線関係があるから、第16表の値より最小自乗法により此直線式を求めると次式が得られる。

第16表 熔融蒼鉛中へのAgの溶解度

wt % Ag	原子率 $N_{Ag}$	融点		$1/T \cdot 10^4$	$\log N_{Ag}(\text{exp.})$	$\log N_{Ag}(\text{cal.})$
		°C	°K			
5.0	0.0925	293	566	17.668	-1.034	-0.958
10.0	0.1771	346	619	16.155	-0.752	-0.730
20.0	0.3263	392	665	15.038	-0.486	-0.561
40.0	0.5636	450	723	13.831	-0.249	-0.379
60.0	0.7439	600	873	11.455	-0.128	-0.021

$$\log N_{Ag} = -1507/T + 1.705$$

第16表の右端の欄に上式よりの計算値と実測値の比較を掲げた。

従つて反応(31)の $\Delta F^\circ$ の温度変化を示す式として次式を得る。

$$6\text{Ag}(\text{dissolved in melt}) \rightleftharpoons 6\text{Ag}(\text{S})$$

$$\Delta F^\circ = -41358 + 46.794 T \quad (35)$$

又下記反応に対しては K. K. Kelley<sup>23)</sup> は次式を与えている。

$$3\text{Ag}_2\text{S}(\beta) + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 6\text{Ag}(\text{S}) + 3\text{H}_2\text{S}$$

$$\Delta F^\circ = 11820 + 69.57 T \log T - 8.28 \cdot 10^{-3} T^2 - 203.70 T \quad (36)$$

又  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  の水素による還元平衡式として同じく K. K. Kelley<sup>24)</sup> は次式を与えている。

$$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Bi}(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{S}$$

$$\Delta F^\circ = 37600 + 27.89 T \log T - 0.72 \cdot 10^{-3} T^2 - 135.68 T \quad (37)$$

(35), (36) 及び (37) 式より次式が得られる。

$$6\text{Ag}(\text{dissolved in melt}) + \text{Bi}_2\text{S}_3(\text{S}) \rightleftharpoons 3\text{Ag}_2\text{S}(\beta) + 2\text{Bi}(\text{l})$$

$$\Delta F^\circ = -15578 - 41.63 T \log T + 7.56 \cdot 10^{-3} T^2 + 114.814 T \quad (38)$$

反応温度として 400°, 500° 及び 600°C の三つの場合に就いて上式の値を計算すると第17表の数値が得られる。尚 (38) 式の計算では  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  及び  $\text{Ag}_2\text{S}$  の状態が問題になるが、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  系に就いては未だ報告がない為、各固体状態の混合相と仮定して計算を進めた。

此等の値より上述の温度に於ける (38) 式の平衡恒数を求め、平衡状態に於ける蒼鉛中の銀濃度を計算すると第17表の最後の欄の値が得られる。

第17表 Bi-Ag系熔体の脱銀に就いての計算結果

Temp. °C	(38) 式の $\Delta F^\circ$	熔融蒼鉛中の銀の平衡濃度	
		$N_{Ag}$	wt. %
400	-14212	0.1700	9.56
500	-15364	0.1887	10.7
600	-16577	0.2029	11.6

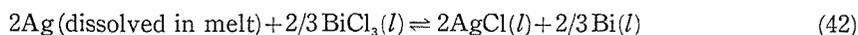
これによれば  $400^{\circ}\sim 600^{\circ}\text{C}$  間では銀は蒼鉛中に 10% 前後残留し、脱銀効果の余りないことがわかる。

#### 4-2. 塩素ガスによる脱銀

塩素ガス吹込みによる脱銀反応は次の三つの反応の組合せと見ることが出来る。

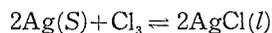


(39)+(40)-(41) より

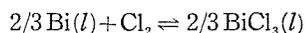


尚  $\text{AgCl}$  の融点は  $455^{\circ}\text{C}^{25)}$  なる故、反応温度を  $500^{\circ}\text{C}$  とすれば  $\text{AgCl}$  は融体となる。今  $\text{BiCl}_3(\text{l})$  と  $\text{AgCl}(\text{l})$  は相互に均一熔体を形成するものと仮定すれば、(42) 式の反応は  $\text{BiCl}_3$ - $\text{AgCl}$  系熔体と  $\text{Bi-Ag}$  系熔体間の平衡反応と考えることが出来る。

(40) 及び (41) 式に対して R. Fichte は次式を与えている。

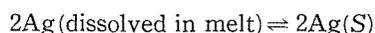


$$\Delta F^{\circ} = -56420 - 19.86 T \log T + 1.78 \cdot 10^{-3} T^2 + 75.44 T$$

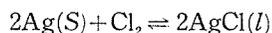


$$\Delta F^{\circ} = 62313 + 12.27 T \log T - 68.07 T$$

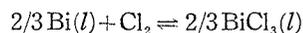
前述の (35) 式、及び上記二式より  $500^{\circ}\text{C}$  に於ける  $\Delta F^{\circ}$  を計算すると次式が得られる。



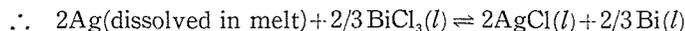
$$\Delta F_{773}^{\circ} = -1728$$



$$\Delta F_{773}^{\circ} = -41378$$



$$\Delta F_{773}^{\circ} = -37078$$



$$\Delta F_{773}^{\circ} = -6028$$

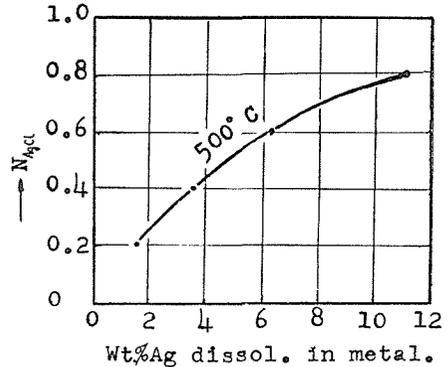
$\text{BiCl}_3$ - $\text{AgCl}$  系の平衡状態図が不明の為、本研究ではこの二つを種々の割合に混合し、熔解試験を行なった結果、熔融状態では両者は均一熔体を形成することがわかった。今、此熔体を理想熔体と仮定すれば、熔体中の  $\text{AgCl}$  の活量は分子率  $N_{\text{AgCl}}$  に等しくなる。又  $N_{\text{AgCl}} + N_{\text{BiCl}_3} = 1$  であるから、(42) 式の平衡恒数を  $K$  とすれば、上記  $\Delta F$  の値より次式が成立する。

$$\log K = \log \frac{N_{\text{AgCl}}^2}{N_{\text{BiCl}_3}^2 \cdot [N_{\text{Ag}}]^2} = \log \frac{N_{\text{AgCl}}^2}{(1 - N_{\text{AgCl}})^{2/3} \cdot [N_{\text{Ag}}]^2} = 1.705$$

但し  $[N_{Ag}]$  は蒼鉛中の銀の平衡濃度とする。

上式から塩化物熔体中の塩化銀濃度と蒼鉛中の銀濃度の関係を求めると第2図の結果が得られる。

図から明らかなように蒼鉛中の銀濃度は塩化物熔体中の  $AgCl$  濃度によつて大きく影響され、分子率 0.2 で約 1.6%，0.8 では約 11% の銀が残る。それ故塩素による脱銀に対しては大きな効果は期待出来ず、塩素処理前に予め除去する必要のあることが知られる。



第2図 熔融蒼鉛中の銀濃度と  $BiCl_3-AgCl$  系熔体中の  $AgCl$  濃度との関係

## 5. 結 論

スライムの処理工程から出る中間産物よりの蒼鉛の濃縮及び精製に対して酸素、硫黄及び塩素を使用した場合の反応を平衡論より考察し、其効果を比較すると共に、酸素及び硫黄適用の可能性を検討し、次の結果を得た。

### i) 脱鉛反応

鉛の低濃度区域では  $Bi-Pb$  系熔体に対して、正規溶液理論の良く当てはまることを確かめ、 $Pb$  の活量係数を示す式として次式を得た。

$$\log f_{Pb} = - \frac{1260 \cdot (1 - N_{Pb})^2}{4.574 T}$$

上式より鉛の活量を求め、更に此値を用いて鉛の平衡濃度からその除去限度を計算した結果、脱鉛に対して最も効果の大きいのは塩素で理論平衡値も実際の操業に於ける値と非常に良い一致を示した。

又硫化と酸化による方法間にも脱鉛効果に著しい差のあることも明らかになった。硫化による方法は酸化よりも鉛の除去には有効で、 $550^\circ C$  で約 0.15% 程度迄鉛を下げ得る計算結果を得た。これに対して鉛の優先酸化では蒼鉛中に残る鉛が非常に多くなるから、此方法に対しては大きい効果を期待出来ない。

以上の結論として、硫化による方法は中間産物からの蒼鉛の濃縮に利用し得る可能性があり、且つ適用に際しては此方法単独或は酸化法との組合せ方式等も考えられる。

### ii) 脱銅反応

硫黄の添加による脱銅反応に就いての考察を行ない、実際の操業データと比較したが、計算値と実際の分析値との間には可成良い一致が見られ、従つて実際の操業に於いても理論的反應に極めて近い状態で脱銅の進行することがわかった。

### iii) 脱銀反応

塩化及び硫化の二つの場合に就いて計算を行なつたが脱銀に対しては塩化が幾分優ることを確めた。しかし兩者共可成の銀を蒼鉛中に残し、従つて高純度蒼鉛の製造に対しては不適當と云う結論を得た。この事は塩素ガスによる乾式精製を実施する場合には他の適當な方法により予め脱銀処理を行なう必要のあることを意味する。

### 参 考 文 献

- 1) C. Wagner & G. Engelhardt: *Z. phys. chem. (A)*, **159**, 241, (1932).
- 2) H. Seltz: *Trans. Electrochem. Soc.* **77**, 233, (1940).
- 3) U. Gonser: *Z. phys. chem. (NF)*, **1**, 1, (1954).
- 4) Hildebrand: *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* **22**, 319, (1912).
- 5) S. Takeuchi: *日本金属学会誌*, **14**, 1~7, (1950).
- 6) K. K. Kelley: *U. S. Bur. Mines Bull. No. 476*, 25~26, (1949).
- 7) F. D. Rossini: *Circular of the National Bureau of Standards*, 500, (1952).
- 8) J. P. Coughlin: *U. S. Bur. Mines Bull. No. 542*, (1954).
- 9) K. K. Kelley: *U. S. Bur. Mines Bull. No. 406*, 28, (1937).
- 10) H. Schenck: *Physikalische chemie der Eisenhütten prozesse* 265, Julius Springer, (1932).
- 11) K. Jellinek & J. Zakowski: *Z. anorg. chem.*, **142**, 1, (1925).
- 12) K. Jellinek & A. Deubel: *Z. Electrochem.*, **35**, 451, (1929).
- 13) K. Sudo: *日本鋳業会誌*, **66**, 469~471, (1950).
- 14) R. Fichte: *Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride*, 57, Verlag Technik Berlin, (1953).
- 15) K. K. Kelley: *U. S. Bur. Mines Bull.*, No. 383, 24, (1935).
- 16) R. Fichte: *Die thermodynamischen Eigenschaften der metallchloride*, 64, Verlag Technik Berlin, (1953).
- 17) *Canadian Min. Jour.*, may. (1954).
- 18) W. C. Smith & P. J. Hickey: *Annual meeting of the A.I.M.E. New York*, Feb. (1958)
- 19) T. Tanaka K. Watanabe, J. Kurihara: *日本鋳業会誌*, **66**, 142-146, (1950).
- 20) *Metals Handbook*, 1178, Amer. Soc. for Metals. (1948)
- 21) K. Jeriomin: *Z. anorg. chem.* **55**, 413, (1907).
- 22) G. I. Petrenko: *Z. anorg. chem.* **50**, 136-139, (1906).
- 23) K. K. Kelley: *U. S. Bur. mines Bull.*, No. 406, 61, (1937).
- 24) K. K. Kelley: *ibid.* 28.
- 25) R. Fichte: *Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride*, 70, Verlag Technik Birlin, (1953).
- 26) R. Fichte: *ibid.*, 64 及び 70.