HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	鉛電解アノードスライムの酸化焙焼に関する基礎的研究
Author(s)	田中, 時昭
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 25-37
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40881
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_25-38.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

鉛電解アノードスライムの酸化焙焼に関する基礎的研究

田中時昭*

(昭和43年1月16日受理)

Studies on Oxidizing Roasting of Lead Anode Slimes

Tokiaki TANAKA*

(Received January 16, 1968)

Abstract

Anode slimes from electrolytic refining of lead contain many valuable metals. Hence it is a matter of prime importance to recover these metals in lead refineries. This paper is an account of a detailed examination of oxidizing roasting of the main constituents in lead anode slimes in an attempt to establish rational improvements of practical operations in the treatment of the slimes. Oxidation behaviours of antimony, Sb-Bi alloy, ε' and ε in the Ag-Sb binary system and arsenic were studied by thermogravimetric and X-ray diffraction analysis and the possility of selective oxidation of arsenic and antimony were discussed.

1. 緒　　言

粗鉛の電解精製の際生成するアノードスライム中には各種の有価金属が含まれている。したがって,アノードスライムの処理方法は鉛の製錬法と並行して重要視されなければならない。

特に最近鉛製錬の合理化に対応して，従来の複雑かつ実収率の低い副産物の回収方法に対して，改めて検討が加えられつつある。

スライムの処理法を問題にする場合，まず各種有価金属の存在状態を知る必要があるが，これについては既に報告した[1]。

このため，本研究ではスライム中に含まれている各種成分の酸化焙焼特性を明らかにすることにより，最も効果的なスライムの処理法確立の基礎的指針を得ることを目的として研究を実施した。

2. 試料，装置および実験方法

実験試料としては，電気 Sb, Sb-Bi 系合金，Ag-Sb 系の ε' (Ag_3Sb) および ε 相と As の5

* 冶金工学科
* Department of Metallurgicalr Engineering.

種をそれぞれ −200 メッシュに粉砕したものを使用した。スライム中の上記金属は主としてこのような形で含まれており[1]，また実際に工場で得られるスライム粒子は極めて細かく，すべて −200 メッシュであるため，このような試料を用いた。なお，Sb-Bi 系合金中の Sb 濃度は 49.97 wt. % であった。ε′ と ε 相は電気 Ag と電気 Sb を混合熔融したもので，Ag の分析値は 72.97 wt. % であった。

実験装置としては，Fig. 1 の石英スプリング附属の熱天秤を使用し，連続昇温および恒温焙焼の両試験を行なった。スプリングの最大荷重は 3 g，感度は 150 γ，また酸化による重量変化はカセトメーター (1/100 mm) によって測定した。

昇温焙焼では，最初試料約 0.3～1 g を石英製バスケット (10 mm φ×6 mm) に精秤し，同じく石英製吊棒により炉の中心に懸垂，空気ボンベから 100 cc/min の割合で空気を供給しつつ焙焼を行なった。昇温速度は 4°/min，また試料をバスケット中に装入する際は特に圧縮等は行なわなかった。

恒温焙焼ではあらかじめ試料を反応管中に懸垂して後，真空ポンプにより管内の空気を除去し，つづいて Ar を反応管内に導入し空気と置換する。さらに Ar を流しつつ炉の温度を所定温度まで上げ，一定温度に保持して後，空気に切りかえて焙焼を行なった。

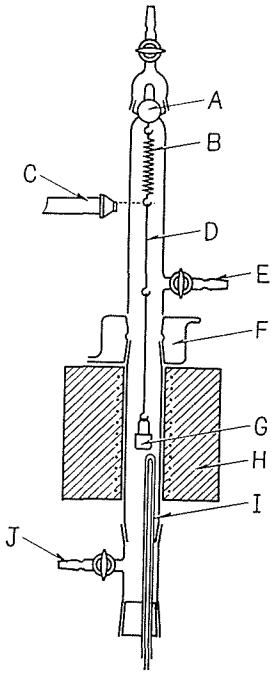

Fig. 1. Experimental apparatus for roasting of metal powders.

A : Glass hook
B : Silica spring
C : Cathetometer
D : Silica thread
E : Air outlet
F : Water jackt
G : Silica basket
H : Electric resistance furnace
I : Thermocouple
J : Air inlet

3. 連続昇温焙焼結果および考察

3·1 Sb 粉 末

実験結果を Fig. 2 に示した。260°C 附近まではほとんど変化は見られなかった。260°～300°C 間では変化は微弱である。300°C 以上では急激な重量変化が起り，特に 340°C 以上で著しい。さらに 450°C 附近で酸化速度は一時低下し，つづいて曲線は 500°C 附近で頂点を画いて降下するが，540°C 以上では再び重量の増加が認められた。

焙焼過程においてこのような経過をとる理由を知るため，250°～500°C 間で恒温焙焼した試料の X 線回折を行ない，速続昇温曲線と比較検討した。

Fig. 3 の実験結果によれば，250°C で 1 特間焙焼した試料では Sb_2O_3 の最強線である (222) からの回折線が微弱ながら見られるほか，他はすべて金属 Sb からの回折線である。したがって，250°C 附近では Sb の酸化はほとんど進行しないと見てよい。

300°～400°C 間では Sb_2O_3 の回折線が明瞭に現われ，金属 Sb の回折線強度の減少も顕著

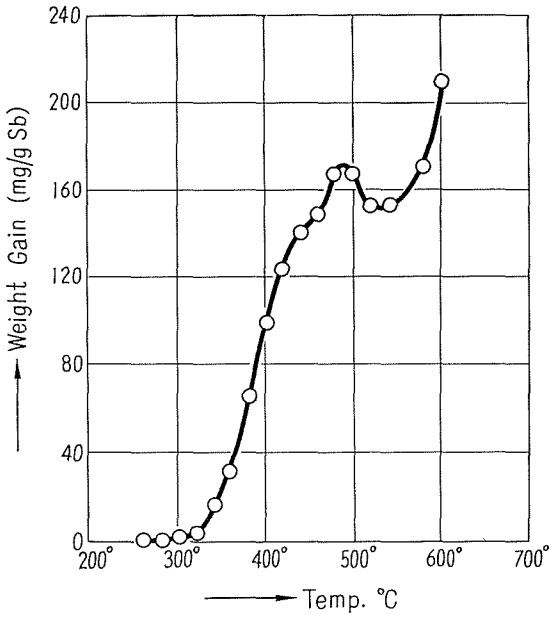

Fig. 2. Experimental result for oxidizing roasting of antimony powder.

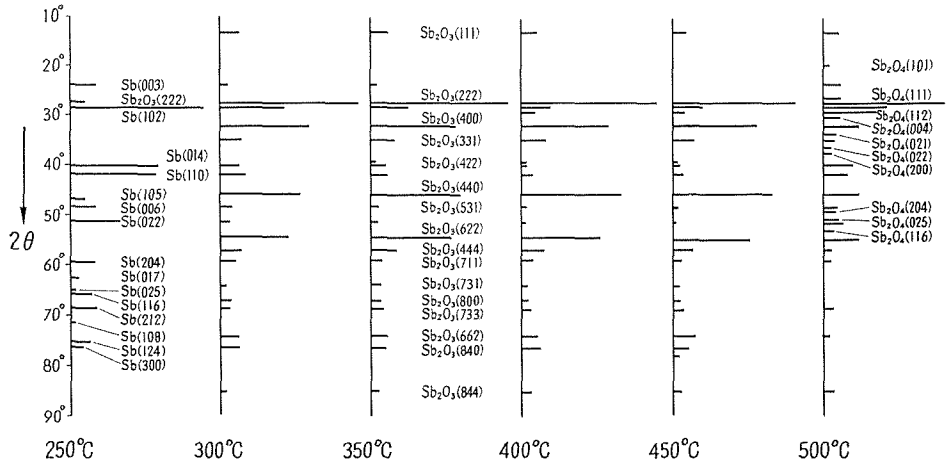

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the products obtained by air-roasting of pure antimony powder.

である。それ故，この温度範囲での重量の急激な増加は Sb_2O_3 の生成に起因することがわかる。

なお，Sb_2O_3 は揮発性をもっているが，400°C での蒸気圧は $6.3\cdot10^{-4}$ mmHg 程度であるから[2]，生成した Sb_2O_3 は大部分固体の状態で存在していると見られ，焙焼曲線にも Sb_2O_3 の昇華による影響は見出されなかった。

450°C 附近の酸化速度の低下は後述の Sb_2O_4 の生成に関係があるように考えられる。

500°～520°C 間では急激な重量減少が起る。原因としては，Sb_2O_3 の白煙の発生が一時的に起るが 520°C 以上では再び止むのが観察されたこと，500°C，1 時間の焙焼試料についての X 線回折結果に明らからように Sb_2O_3，Sb_2O_4 のほか金属 Sb の回折線強度が 450°C におけるよりもかえって増加している事実から，500°～520°C 間では急激な発熱反応により試料温度が急昇し，Sb_2O_3 の揮発により白煙の発生に加うるに，Sb 粉末に熔融または焼結が起る。この結果，試料の重量は減少し，かつ粉末 Sb の塊状化により酸素との接触が阻害されるため，金属 Sb からの回折線強度も増すものと考えられる。

540°C 以上では再び重量の増加が見られた。570°C における Sb_2O_3 の蒸気圧は 0.8 mmHg[2] で，揮発により焙焼曲線の傾斜も減少することが予想されるが，曲線は 300°～400°C 間におけると大差なく，また Sb_2O_3 の白煙や凝縮物も見られなかった。これは 520°C 以上では試料の焼結あるいは部分的熔融により酸化が著しく妨げられるためである。さらに，Fig. 3 の 450°C および 500°C での X 線回折結果にも見られるように Sb_2O_4 からの回折線が認められたことから，450°C 以上では Sb_2O_4 も生成することがわかる。

3·2 Sb–Bi 系合金粉末

実験結果を Fig. 4 に掲げた。酸化開始温度は 300°C 附近であるが 400°C までは酸化速度は非常に小さい。これは，Sb–Bi 合金の融点の低いことに原因する。平衡状態図によれば[3]，Sb–Bi 二元系は全域にわたり固溶体を形成し，50% Sb における液相線および固相線の温度はそれぞれ 520，360°C である。それ故，これら温度範囲では液相と固相の共存区域になるから，焼結あるいは部分的熔融による酸化速度の低下が当然予想される。しかし，焙焼温度の上昇にともない，酸化反応は次第に活発化し，特に 440°～460°C で著しい。460°C 以上では酸化速度は幾分減少の傾向が認められるが，これは約 80% 酸化し終ったためによる。

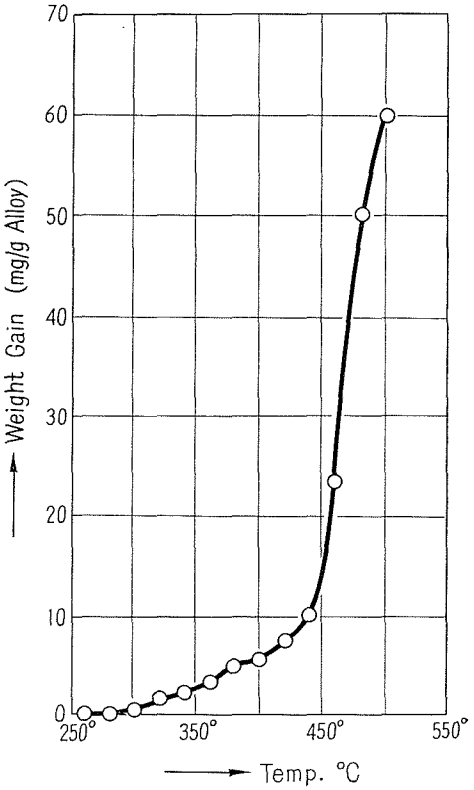

Fig. 4. Experimental result for oxidation of 50% Sb-Bi alloy powder.

酸化生成物としては，Bi_2O_3，Sb_2O_3，Sb_2O_4 等を挙げることができる。J. P. Coughlin[4] は Bi_2O_3 と Sb_2O_3 の生成遊離自由エネルギー式として次式を与えている。

$$4/3\ Bi(S)+O_2=2/3\ Bi_2O_3(S) \qquad \Delta F^\circ=-98330+42.17\ T$$

$$4/3\ Sb(S)+O_2=2/3\ Sb_2O_3(S) \qquad \Delta F^\circ=-111810+42.03\ T$$

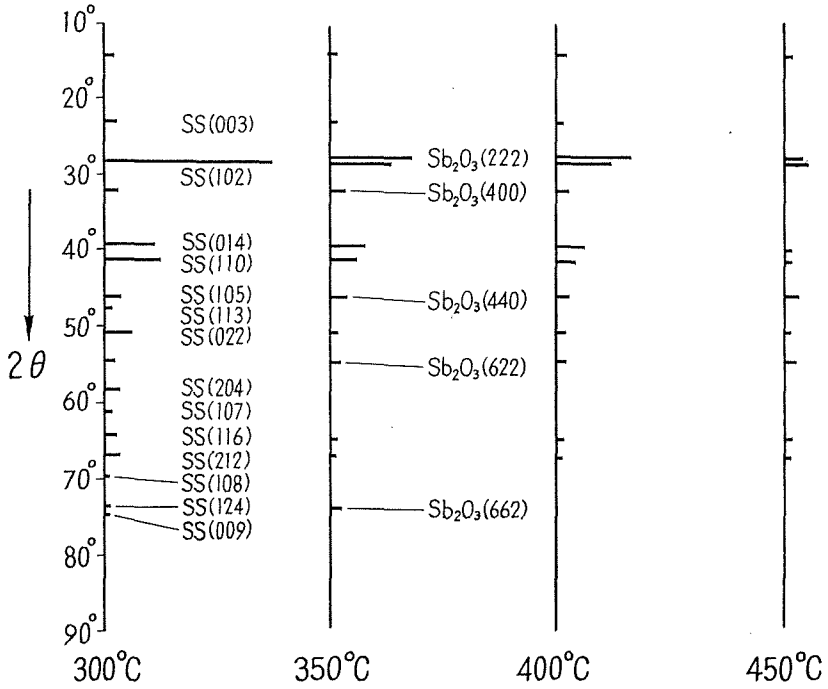

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the products obtained by air-roasting of 50% Sb-Bi alloy powder. (SS: Sb-Bi solid solution.)

上式から 350°C における ΔF° を計算すると次の値が得られる。

$$\Delta F^\circ_{Bi\cdot 623} = -72{,}058 \qquad \Delta F^\circ_{Sb\cdot 623} = -85{,}625$$

これら数値の比較から判断して，Sb-Bi 系合金粉末の酸化では Sb の選択酸化が引起される可能性があるが，Fig. 5 の恒温焙焼物の X 線回折結果においても，Bi の酸化物の存在は確認できなかった。したがって，Sb-Bi 合金粉末の空気酸化では Sb の酸化が優先的に進行することは明らかである。

3·3 Ag-Sb 系 ε′ および ε 粉末

i) ε′ 粉 末

Fig. 6 に実験結果を示した。260°C 附近から微量ながら重量の増加が見られたが，特に 350°C 附近から急激に酸化が進行する。なお，酸化温度が Sb に比較して高温側にずれている。また，450°C 附近に僅かながら酸化の停滞が起るが，これ以上の温度では再び重

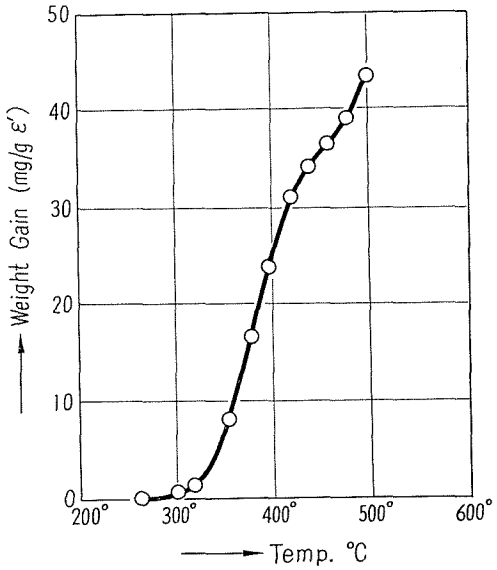

Fig. 6. Experimental result for oxidation of ε′ powder.

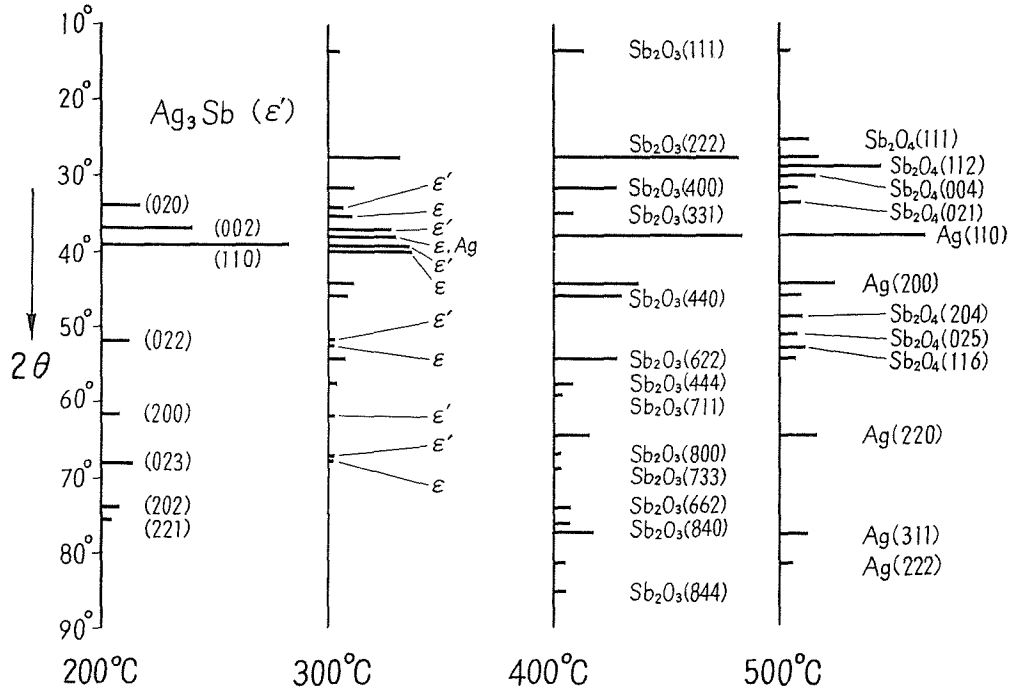

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the products obtained by air-roasting of ε′ (Ag_3Sb)

量増加が大きくなる。今，上述の経過を恒温焙焼産物についての Fig. 7 の X 線回折結果と比較対照して考察すると，300°C，1 時間の焙焼試料では Sb_2O_3 からの回折線が明瞭にあらわれているから，酸化による重量増加は ε′ 相中の Sb の選択酸化によることが明らかである。このほか，同じく300°C，1 時間の試料では ε，Ag および未反応の ε′ の四つの回折線も認められた。したがって，焙焼の初期段階で粒子表面に Sb_2O_3 が生成すれば，同時にその内側に ε もしくは Ag ができ，内部の未反応 ε′ がこれら生成物でおおわれる。この結果，ε′ の酸化温度が高温側にずれるものと考えられる。

450°C 以上では Fig. 7 からも明らかなように Sb_2O_3 のほか，Sb_2O_4 の存在も確認された。Fig. 6 の焙焼曲線では，450°C 附近で酸化速度の低下が再び起り，しかも，その温度が Sb_2O_4 の生成温度と良く一致することから Sb_2O_4 の生成に原因するように推定される。

ii) ε 粉 末

前述のように，ε 相中の Ag 濃度は約 85% なる故，Sb の酸化速度も ε′ よりさらに減少することが予想されるが，Fig. 8 の結果にお

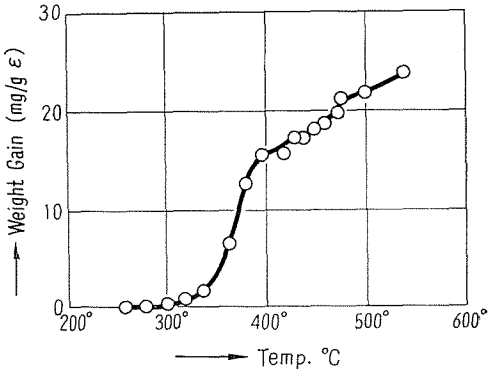

Fig. 8. Experimental result for oxidation of ε powder.

いても，酸化の急速に進行するのは 360°C 附近からで，ε′ に比較して明らかに高温側へのずれが見られる。

以上 ε′ および ε のいずれの場合にも，酸化温度は 350°C 以上になる。また，反応生成物は 450°C 以下では Sb_2O_3 と Ag，450°C 以上では Sb_2O_3，Sb_2O_4 と Ag の三つになる。なお，ε′ の酸化では中間生成物として ε も考慮しなければならない。

3·4　As 粉 末

粗鉛の電解精製では，アノード中の As は大部分 As の形でスライム中に入るため，焙焼による脱ひの挙動を明らかにする目的で実験を行なった。

Fig. 9 の実験結果によれば，150°C 附近から急激な酸化が起る。なお，200°C 以上になると As_2O_3 の激しい昇華により測定が困難になるため，実験は 200°C 以下で行なった。

本実験結果と前述の Sb, Sb–Bi 系合金，ε′ および ε 相の酸化曲線との比較を Fig. 10 に掲げたが，As の酸化開始温度は他成分に比べて著しく低く，その選択酸化の容易なことが知られる。

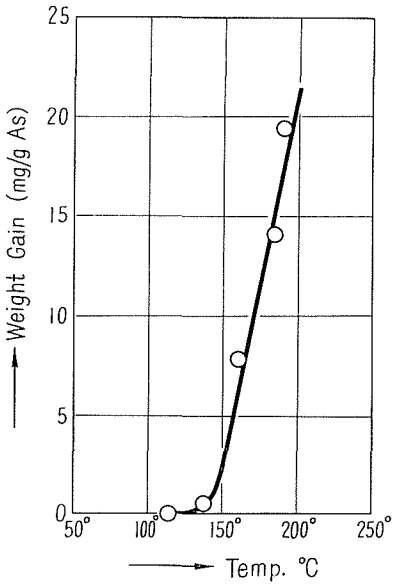

Fig. 9. Experimental result for oxidation of arsenic powder.

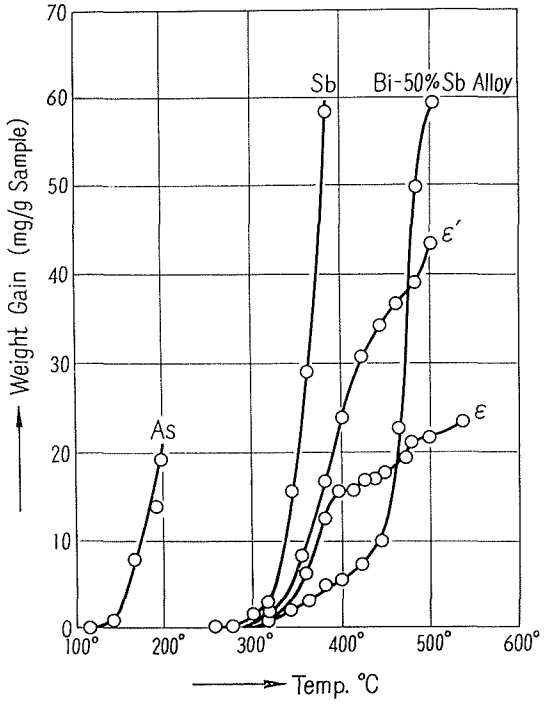

Fig. 10. Experimental result for oxidation of various constituents in the anode slimes from electrolytic refining of lead.

4.　恒温焼結果および考察

4·1　Sb 粉 末

300°～400°C 間での実験結果を Fig. 11 に示した。酸化速度は時間の経過と共に減少し，遂には反応はほとんど停止してしまう。この原因としては，まず，Sb 粉末が焼結を起し，その結

果焼結体中への酸素の拡散が妨げられることも考えられる。しかし400°C までの焙焼試料では焼結は認められなかった。また，もし酸化の停止が焼結にありとすれば，反応停止後試料を攪拌してから再焙焼すれば，さらに重量の増加が期待されるが，実験結果によれば重量増加は見られなかった。

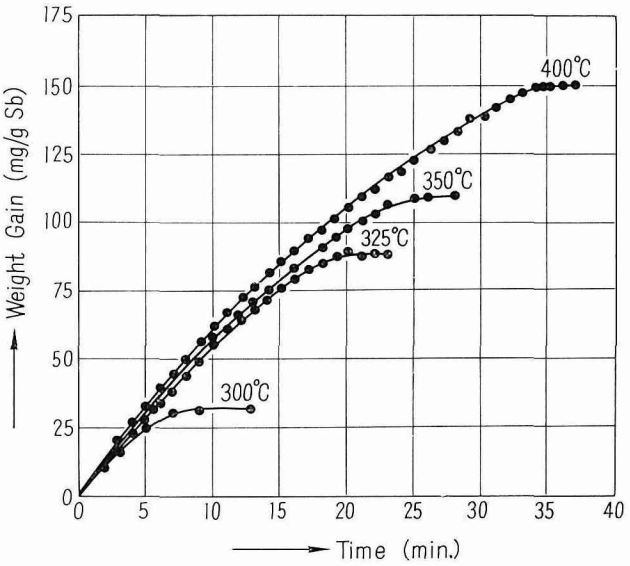

Fig. 11. Effect of temperature on oxidation of antimony powder.

酸化停止の原因として Sb 粒子または試料層が $(Sb_2O_3)_2$ ガスでおおわれることも考えられる。これは Sb_2O_3 が昇華性をもつためである[5]。それ故，酸化がいったん停止状態に達した後，焙焼温度を一定に保持しつつ30分間真空ポンプで1 mmHg 程度に減圧後，さらに空気焙焼を続けたが，依然として重量の増加は認められなかった。

一方，固体 Sb_2O_3 以外の高次酸化物，たえば Sb_2O_4 および Sb_2O_5 形成の可能性もある。金属 Sb がこれら酸化物へ変化する時の容積の増加率を分子容から計算すると，Sb_2O_4 では1.45，Sb_2O_5 では2.3となり，いづれも酸化に際して容積の増大を伴うから，Sb_2O_4 または Sb_2O_5 皮膜の形成による酸化の停止も考えられる。既掲 Fig. 3 の X 線回折結果によれば，酸化生成物の大部分は Sb_2O_3 であるが 450°C 以上では Sb_2O_4 も一部検出された。しかし，Sb_2O_5 は見出されなかった。したがって，酸化の停止が高次酸化物皮膜の生成に原因するとすれば，Sb_2O_4 の可能性が強い。このような理由から，実際に酸化の停止した試料について電子回折を行ない，粒

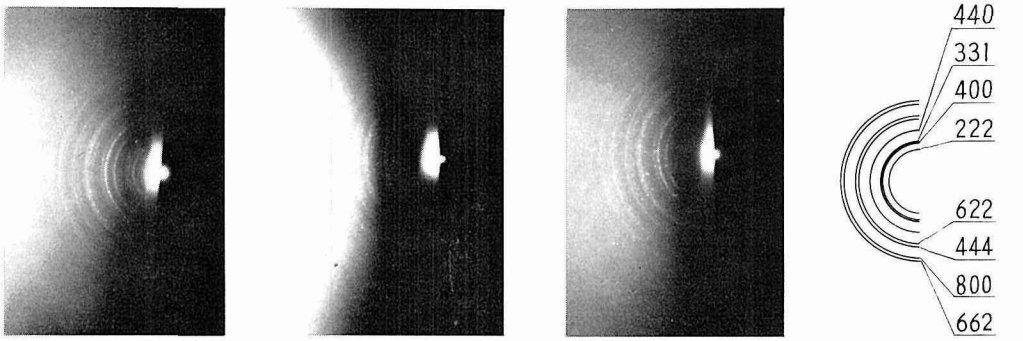

Fig. 12. Electron diffraction patterns of the products obtained by air-roasting of antimony powder.

子表面に Sb_2O_4 皮膜が存在するかどうかを調べた結果，Fig. 12 に示すように立方晶構造をとる低温型 Sb_2O_3 からの回折線のみしか見出されず，Sb_2O_4, Sb_2O_5 の存在は確認できなかった。

酸化速度におよぼす温度の影響を知るため，Fig. 13 のアーレニウスプロットから活性化エネルギーを求め，1.5 kcal/mole を得た。この値から酸化反応自体に律速があるとは考えられず，むしろ粉末層内での酸素の拡散によって反応速度は支配されると見るのが妥当である。

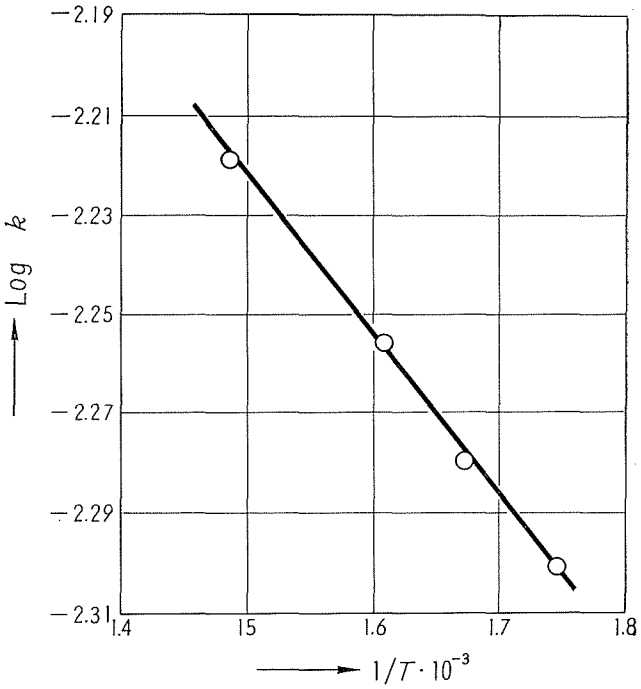

Fig. 13. Log$k$ versus $1/T$ plot for the oxidation of antimony powder.

酸素の拡散に対しては，単一粒子の表面から粒子内部に向うものと，バスケット中の粒子層の上面から垂直方向に向うものと二つがあるため，そのいずれが酸化速度に大きく影響するかを知る必要がある。もし，単一粒子での拡散によって酸化速度が左右されるとすれば，試料層の厚さ，すなわち試料の重量は反応速度に無関係になるはずである。Fig. 14 に 0.25 g, 0.5 g および 1 g の試料についての 400°C での恒温酸化曲線を示した。これによれば，酸化速度は試料層の厚さによって大きく変化し，1 g と 0.25 g では約 2 倍以上の差がある。焼結作用は見られなかったから，粉末層中での酸素の拡散が大きく影響していることがわかる。

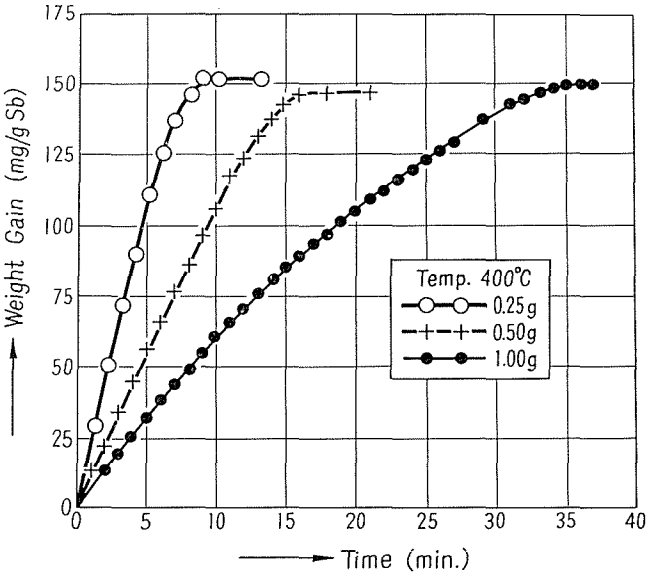

Fig. 14. Dependence of the rate of oxidation of antimony powder on the amount of sample.

以上の理由から，酸化速度の比較的大きい初期と重量増加のほとんど停止する後期段階では，試

料層の状態に相違があるように予想されるため，300°C および 350°C において焙焼条件を同一に保持しつつ一定時間毎に試料を炉外に取り出し，焙焼途中の状態を調べると共に恒温曲線と比較した。なお，試料の取り出しに際しては空気を Ar に切換えて，反応管内の空気を出来るだけ短時間内に置換し，引続き Ar を流しながら試料を反応管内の加熱部分から引上げ，冷却後取り出した。この結果，重量変化曲線の直線部分においては，酸化は試料層の表面から下方に向い層状に進行し，未反応の Sb が下層を形成して残留し，上部の酸化部分と明瞭に識別し得る状態にあることがわかった。そして，酸化がバスケットの底部に到達するとともに恒温曲線は急速に変化し，横軸と平行するようになった。

さらに，酸化がバスケットの底部に到達した時の Sb 粒子の酸化は完全に完了していない。これは Fig. 11 において，水平部分までの重量増加が温度によって異なること，および Fig. 3 の 1 時間焙焼試料でもなおかつ金属 Sb の回折線が見られることからも明らかである。したがって，温度により総増加重量の異なるのは，Sb 粒子の表面に形成される酸化皮膜の厚さが，高温度程厚くなっていると見るべきである。

結論として，恒温曲線に水平部分を生じるのは，未反応 Sb 粉末の消失により反応酸素量が大きく減少するためと，さらには個々の粒子の酸化速度も酸化皮膜の生成により低下するため，見掛け上，反応が停止するような現象が起るものと解釈できる。

4·2 Sb–Bi 系合金粉末

実験結果を Fig. 15 に掲げた。酸化曲線は Sb 粉末の場合と類似の経過をたどる。ただ，350°C までは焙焼温度の上昇にともない，酸化速度も増加するが，400°C 以上では逆に減少する点が特徴となる。

Sb–Bi 系平衡状態図によれば[3]，50 wt. % Sb–Bi 合金粉末の熔融開始温度は 33°C であるから，これ以上の温度では当然粉末に焼結が起る。事実 400°C 以上では，試料に一部熔融が明らかに認められた。それ故，400°C 以上で酸化速度の低下するのは，焼結に原因することがわかる。

なお，酸化におよぼす焼結作用の影響の大きいことは，前掲 Fig. 10 の曲線との比較からも明らかである。ε′ の Sb 含有量は 27% で，本試料に比べて少ないから，Sb の酸化速度は Bi–Sb

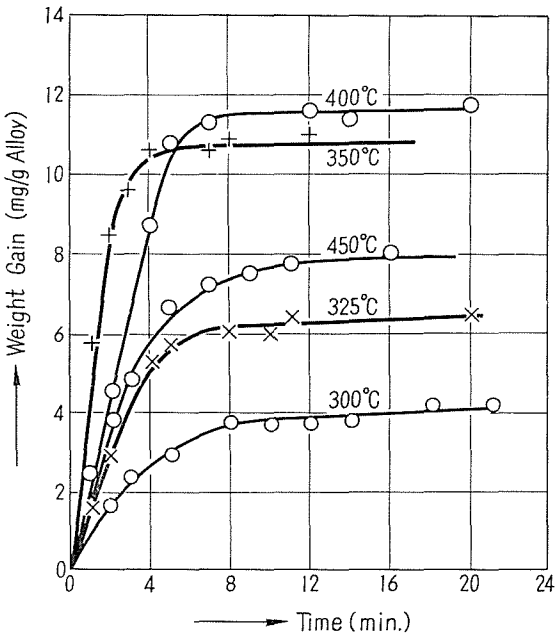

Fig. 15. Effect of temperature on oxidation of 50% Sb–Bi alloy powder.

系粉末の方が大きくなる可能性もあるが，逆に ε′ の方が大きくなっている。このことは前述の焼結作用の影響の大きいことを意味する。

実際のアノードスライム中には，Bi の多い Sb-Bi 系固溶体合金粉末が入ってくるから，スライムの焙焼処理を前提とする場合には焼結防止のため，アノードの成分調節について特別の考慮が必要となる。

4·3　Ag-Sb 系 ε′ 粉末

Fig. 16 に実験結果を示した。酸化は Sb の場合と同様二段に進行する。第 1 段階では酸化速度は略々一定になり，重量増加は直線的に進行するが，約 3～8 分経過後直線からの偏倚が起り，第 2 段目の酸化過程に入る。この過程では，300°～350°C の比較的低温度では，酸化はほとんど停止するに対して，350°C 以上では酸化の停止は見られず，緩慢ではあるが重量の増加が観測された。

300°～500°C 間での焙焼産物についての X 線回折結果によれば，(Fig. 5 参照) Table 1 の物質の存在が確認された。

平衡状態図によれば[6]，ε′ 中の Sb が減少するにつれて，ε 相を生じ，最後に Ag の α 固溶体があらわれる。ε′ 相中の Ag は酸化を受けないから，酸化層は Sb_2O_3 になる。ε′ と Sb_2O_3 の境界面附近では，Sb の選択的酸化によって Ag 濃度は増加するから，内部から未酸化の ε′，ε および Ag の三層を生じる可能性もある。Fig. 7 の 300°C，1 時間焙試料に ε，ε′，Ag，Sb_2O_3 の四つの相の回折線が見られたのはこのような酸化過程から生じたものと解釈できる。なお，恒温曲線の水平部分における酸化の停止は Sb 粉末の恒温酸化の場合と同一の理由によるが，ただ ε′ では 350°C 以上で酸化は停止せず，除々に重量の増加が見られた。これは高温度では生成した Ag や ε 相が単純な層状成長を示さず，Sb_2O_3 との混合状態で酸化が進行する結果，Sb_2O_3 の緻密な皮膜に部分的な破壊が起るためと見られる。

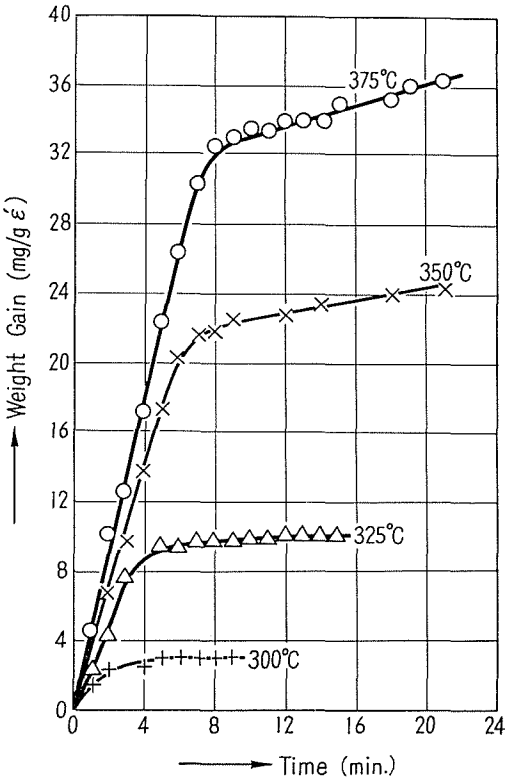

Fig. 16. Effect of temperature on oxidation of ε′ powder.

Table 1. ε′ の酸化焙焼産物についての X 線回折結果

焙　焼　条　件	同　定　物　質
300°C, 1 hr	ε, ε′, Ag, Sb_2O_3
400°C, 1 hr	Ag, Sb_2O_3
500°C, 1 hr	Ag, Sb_2O_3, Sb_2O_4

4·4 As 粉 末

150°～170°C における実験結果を Fig. 17 に掲げた。150°C では反応酸素量が著しく少なく，また酸化速度も一定で推移する。160°C では，酸化速度の著しい上昇が見られるが，約 20 分経過後において急速に低下し，直線に折点があらわれる。170°C では，初期における酸化速度は 160°C に比較してやや増加するが，後期における重量の増加量では両者に差が見られなかった。なお，160°, 170°C では共に焼結が見られたが，特に 170°C で強かった。

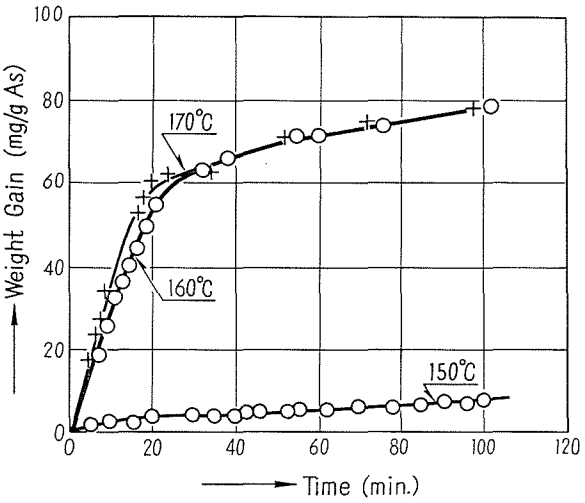

Fig. 17. Effect of temperature on oxidation of arsenic powder.

5. 総 括

鉛電解アノードスライムの焙焼処理の基礎的研究として，−200 メッシュの Sb, Sb–Bi 合金，Ag–Sb 系 ε′ および ε，および As について，熱天秤により酸化焙焼特性を調べ次の結果を得た。

各試料の酸化挙動を連続昇温曲線について比較すると，As が最も酸化され易く，150°C 附近から酸化が始まるに対して，これ以外の試料ではすべて 300°C 以上になり，その間に大きな温度差がある。実際のアノードスライム中には As は元素状態で入ってくるから，上記実験結果は，As の優先酸化の極めて容易なことを意味する。

恒温焙焼結果によれば，Sb 粉末の酸化焙焼では，反応は二段階に進行し，初期段階では単一粒子の酸化よりも，むしろ粒子堆積層の表面から層内部への酸素の拡散が反応速度に対して支配的である。後期段階においては，酸化反応はほとんど停止の状態になる。この理由は，Sb 粉末の酸化が，粉末層中を層状に進行することによるもので，下部層に未反応の Sb が残っている間は，直線的な重量増加が起るが，バスケットの底部まで酸化が進むと，恒温曲線は急激に変化し，酸化はほとんど停止する。

50% Sb–Bi 合金粉末では，Sb の選択的酸化が起る。また，焼結作用が甚だしいため，本研究で使用した 5 種の試料中，酸化は最も進行しにくい。

Ag–Sb 系 ε′ 粉末の酸化においては，Sb の選択酸化によって粒子内に Ag の濃度勾配を生じるため，酸化の進行過程で Ag および ε 相の異種相があらわれる。なお，Sb と Sb–Bi 合金では，酸化の後期に反応はほとんど停止したが，ε′ では 350°C 以上ではこのような状態は見られず，緩慢ではあるが重量の増加が認められた。原因は，生成物の銀が Sb_2O_3 皮膜の保護作用

を妨げているためと考えられる。

As 粉末の恒温酸化においても粉末層中への酸素の拡散が支配的になる。

参 考 文 献

1) 伊沢正宣・田中時昭： 日本鉱業会誌, **77** (昭 36), 877, pp. 483-490.
2) Maier C. G.: U. S. Bur. of Mines, R. I., 3262 (1934).
3) Hansen M.: Constitution of Binary Alloys (1958), p. 333, McGraw-Hill.
4) Coughlin J. P.: U. S. Bur. of Mines, Bull. No. 542 (1954).
5) Rosenberg A. J., Menna A. A., and Turnbull T. P.: Jour. Electrochem. Soc., **107** (1960), pp. 196-199.
6) 前掲 3), p. 49.