HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	熔澱貴鉛中のアンチモンの回収に関する基礎的研究
Author(s)	田中, 時昭; 緑川, 武
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 1-11
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40882
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_1-12.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

熔澱貴鉛中のアンチモンの回収に関する基礎的研究

田　中　時　昭*
緑　川　　武**
(昭和43年1月16日受理)

Studies on the Recovery of Antimony from Lead Anode Slimes

Tokiaki TANAKA*
Takeshi MIDORIKAWA**
(Received January 16, 1968)

Abstract

This paper is an account of a detailed examination of kinetics for the selective oxidation of antimony in molten Pb-Sb, Pb-Sb-Ag and Pb-Sb-Bi melts in an attempt to establish rational improvements of practical operations in the treatment of anode slimes produced in the electrolytic refining of lead. The rate of oxidation was determined with a thermobalance. The results indicated that the rate of oxidation was controlled at the gas-melt interface with an activation energy of 25±2 kcal per mole. A mechanism involving the intermediate gaseous compound SbO was proposed for the oxidation reaction and a rate expression was derived from this mechanism. The rates calculated from this expression are in good agreement with the experimental rates.

1. 緒　　言

粗鉛の電解精製の際産出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。それらのうち，Sb の回収については，熔澱貴鉛中への空気の吹込みにより，Sb を選択的に酸化し，Sb_2O_3 として揮発回収する方法が広く利用されている。しかしながら，この方法については従来主として経験的に操業が行なわれ，理論的な検討はほとんどなされていない。

また，熔澱貴鉛中の Sb の酸化揮発は，熔体—気体間の反応としても理論的に興味ある多くの問題を含んでいる。

以上の理由から，Pb-Sb 系熔体につき，酸化揮発速度を熱天秤によって測定し，さらに，反応速度におよぼす不純物の影響をも調べ，反応機構について検討すると共に，操業法の合理

* 冶金工学科
** 日本軽金属株式会社
* Department of Metallurgical Engineering.
** Nippon Light Metal Co. Ltd.

的改善に資することをも目的として本研究を行なった。

2. 実験装置および実験方法

実験装量の概略を Fig. 1 に示した。Sb の酸化速度は石英製スプリング（最大荷重 10 g, 感度 200 γ）附属の熱天秤を使用し，揮発減量による変位を投影式カセトメーターで測定した。反応管は内径 28 mm の透明石英製で，揮発物が上部の石英ロッド，スプリング等に附着するのを防止するため，反応ガス導入口を上部に設け，さらに反応管を電気炉上端部で絞ってある。温度測定は反応管の下部から挿入したPt-PtRh 熱電対によった。

また，電位差式自動温度調節装置と変圧器により，炉温を ±1°C 以内に調節制御した。試料容器としては，内径 9.2 mm, 深さ 4.2 mm の含 Mo 耐熱鋼製のバスケットを使用した。試料の量は毎回約 2.5 g で各種 Sb 濃度の Pb-Sb 系，Pb-Sb-Ag 系，および Pb-Sb-Bi 系の 3 種の合金を用いた。

試料合金はパイレックスまたは石英製カプセル中に真空封入し，約 600°C で 4 時間熔解を行なった。この間，試料の均一化を計るため数回振盪し，最後に容器を倒置して凝固させた。

試料を熔解したとき，バスケット上端から液面までの距離が長いと反応速度に影響を与えることが予備実験から判明したので，常にバスケットの上端部と液面が略々一致するような状態から実験を開始した。

酸化に際しては，反応管内のガスを Ar で置換し，つづいて所定温度に昇温させて後 30 分間保持し反応ガスに切りかえた。

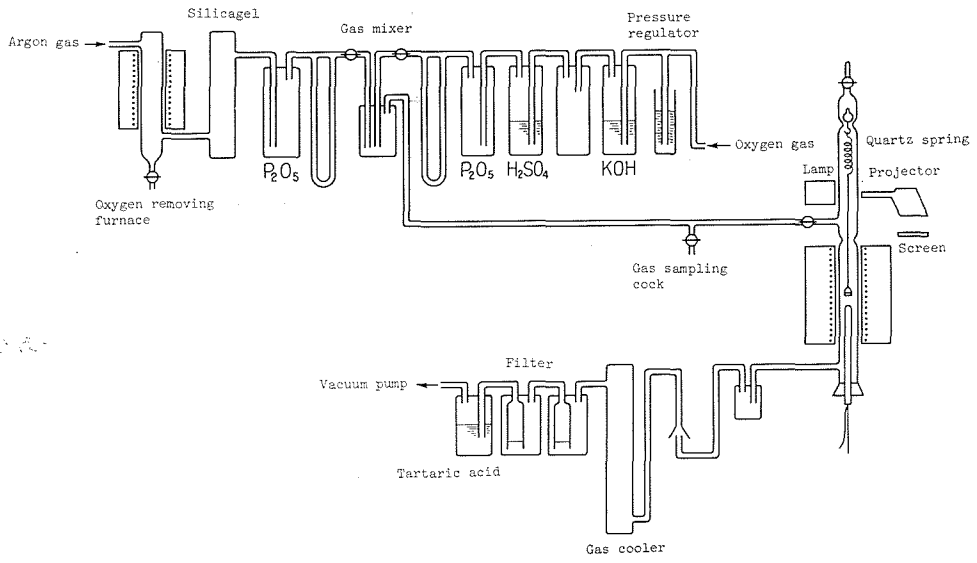

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

昇温時および酸素分圧を変化させるのに使用した Ar は，400°C に加熱した Mg 切片中を通して脱酸を行なった後，シリカゲル，五酸化燐で脱水した。

酸素分圧は補正した二つのフローメーターを用いて，酸素と Ar を適当な割合に混合して調節した。また，実験に際して Fig. 1 に示すガス採取口からガスの一部を取出し，オルザット分析装置により酸素分圧のチエックを行なった。

3. 実験結果

3·1 重量変化曲線

重量変化曲線の代表的例として，23～70 wt. % Sb (0.337～0.799 原子率) の Pb-Sb 系熔体について，酸素濃度 5%，670°C での実験結果を Fig. 2 に掲げたが，反応初期には重量変化は時間に対してほぼ直線的に経過し，以後次第に直線からの偏倚が大きくなる。本実験においては，この直線の傾斜を反応初期の Sb 濃度に対する酸化速度とした。

3·2 ガス流量の影響

熔体—気体界面における反応気体および気体生成物の拡散抵抗を除くため，770°C，Sb 原子率 0.799 において，反応速度におよぼす流量の影響を調べた結果，1000 cc/min 以上の流量では反応速度は一定となることがわかったので，ガス流量はすべて 1500 cc/min で実験を行なった。

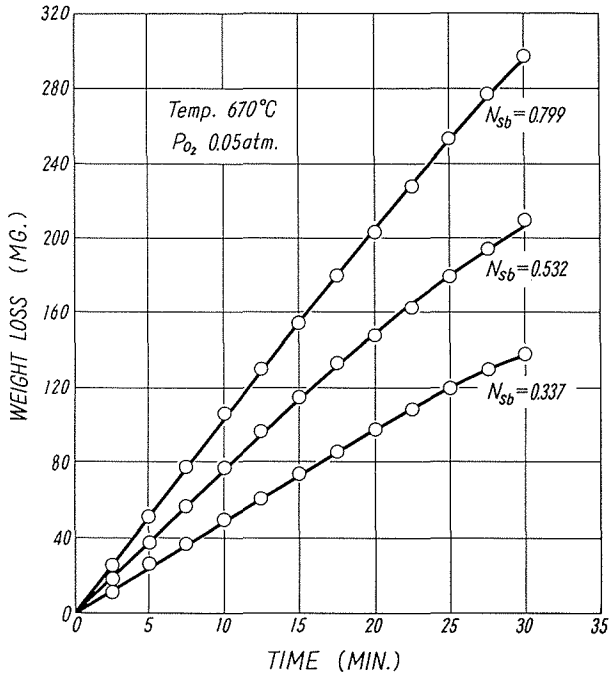

Fig. 2. Typical rate curves for the oxidation of antimony in Pb-Sb binary melts.

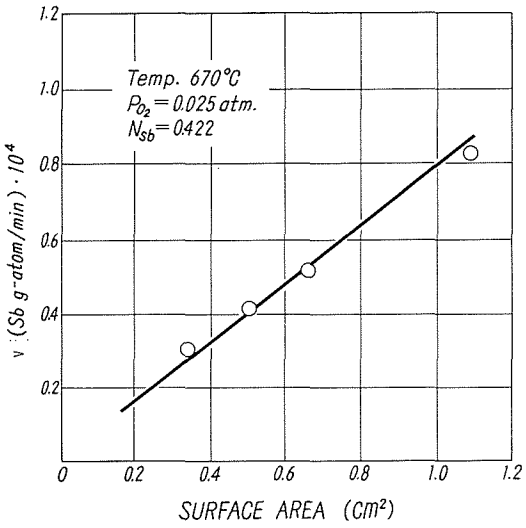

Fig. 3. Effect of suface area on the oxidation rate.

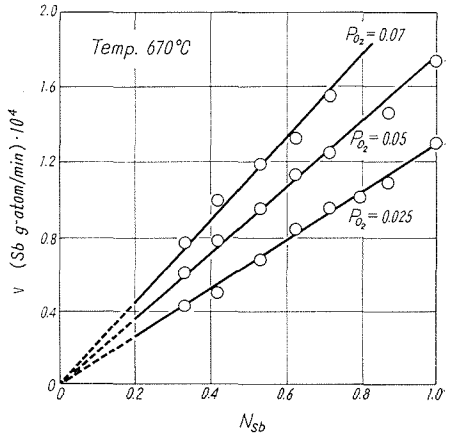

Fig. 4. Effect of antimony concentration on the oxidation rate.

3·3 熔体表面積の影響

酸化反応が気相と熔体間の界面反応として進行するか，あるいは熔体中での Sb と溶解酸素間の均一反応として進行するかを確めるため，内径の異なるバスケットを作成して同一容積下で実験を行なった。溶融 Pb-Sb 合金では表面張力が作用するため表面積の正確な測定が困難なので，バスケットの断面積で熔体表面に近似させた。

Fig. 3 に温度 670°C，酸素濃度 2.5%，Sb 原子率 0.422 の時の実験結果を示したが，反応速度は明らかに表面積に比例して増大する。したがって，酸化反応は気相と液相の境界面で起る不均一反応とみなすことができる。

3·4 Sb 濃度の影響

熔体中の Sb 濃度を変化させ，酸素分圧，温度一定で酸化速度を測定した。一例として 670°C での結果を Fig. 4 に掲げたが，図から明らかなように，酸化速度 V は Sb の原子率 N_{Sb} に対して直線的に増加し，したがって，次式が成立する。

$$V = K \cdot N_{Sb} \qquad (1)$$

ここで K は Sb 濃度に無関係の恒数である。

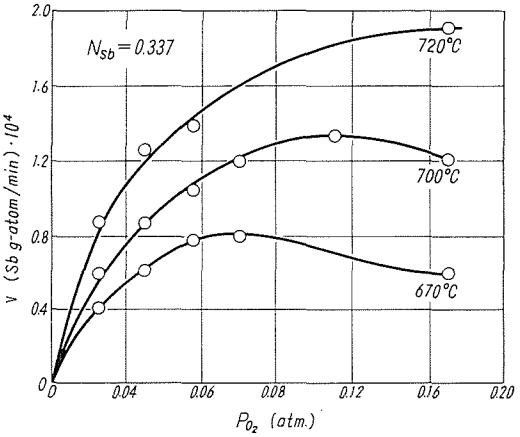

Fig. 5. Effect of oxygen partial pressure on the oxidation rate.

3·5 酸素分圧の影響

熔体中の Sb 濃度を一定とし，酸素分圧を変化させた場合の反応速度と酸素分圧間の関係

を求め，Fig. 5 の結果を得た。

前述の (1) 式において，速度恒数 K は温度と酸素分圧のみに依存する恒数である。それ故，一定温度での測定値から得られる K の酸素分圧に対する依存性を $K=K_0 P_{O_2}^n$ であらわし，$\log P_{O_2}$ に対して $\log K$ をプロットすると Fig. 6 の直線関係が得られる。

この直線の傾斜から酸素分圧についての反応次数 n の値を求めると略々 1/2 になる。また，酸化速度は酸素分圧の増加と共に増大するが，次第に一定値に近づく。この限界酸素分圧は熔体中の Sb 濃度によって異なる。なお，Fig. 5 にも明らかなように，限界酸素分圧以上では酸化速度の減少が起こるが，これは不揮発性酸化物もしくは液状 Sb_2O_3 の生成に原因する。

3·6 温度の影響

上述の実験結果から，温度一定の場合，Sb の酸化速度 V に対して次式が成立する。

$$V = K_0 \cdot N_{Sb} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \qquad (2)$$

ただし，K_0 は温度のみに依存する恒数である。670～770°C における実験結果から各温度での K_0 を求め，$\log K_0$ を絶対温度の逆数に対してプロットすると Fig. 7 の直線関係が得られる。この直線の傾斜から活性化エネルギーを求めると 25±2 kcal/mole となる。

3·7 Sb の酸化速度におよぼす Ag および Bi の影響

Ag を原子率で 0.045 および 0.08 添加して，670°C，酸素濃度 2.5% および

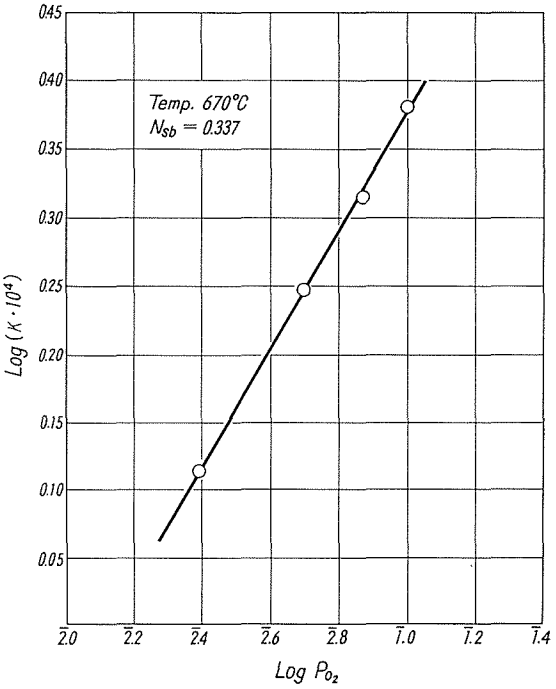

Fig. 6. The oxidation rate of antimony with change in oxygen partial pressure, logarithmic plot at 670°C.

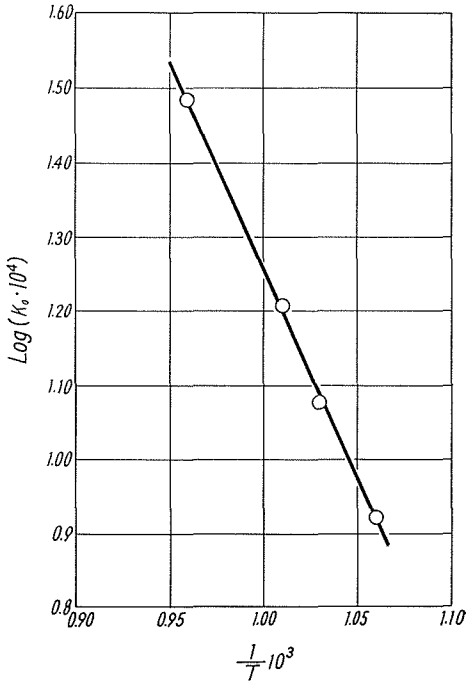

Fig. 7. Arrhenius plot showing the effect of temperature on the oxidation rate.

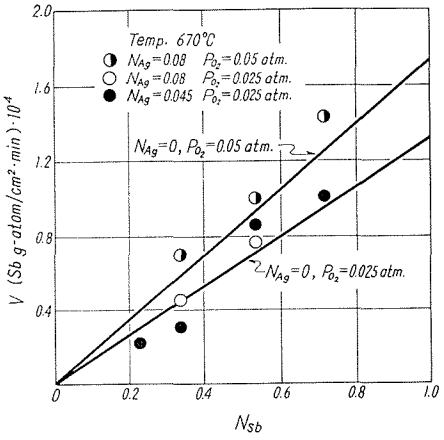

Fig. 8. Effect of silver on the oxidation rate.

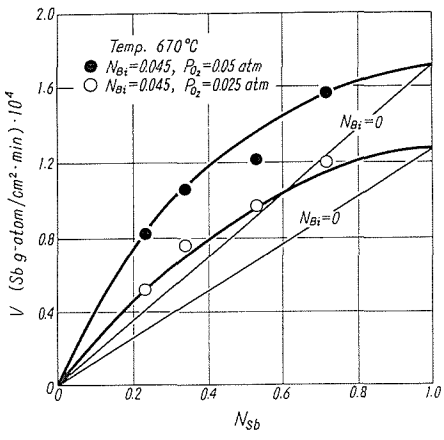

Fig. 9. Effect of bismuth on the oxidation rate.

5% で酸化を行なった場合の結果を Fig. 8 に示した。低 Sb 濃度のとき，Ag 0.045 添加では反応速度は僅かに低下するが，Sb 濃度が高くなると逆に増大する傾向が認められる。しかし，Bi に比較してその影響は小さい。

これに対して，Bi を原子率で 0.045 添加し，酸素濃度 2.5%，および 5% で酸化した場合には Fig. 9 に示すように，Bi の添加により，Sb の酸化が促進されることが明瞭に認められた。

4. 考　　察

4·1 Pb-Sb 系熔体の酸化速度について

上述の実験結果から，Pb-Sb 二元系熔体中の Sb の酸化速度は，Sb 濃度に関して 1 次，気相中の酸素分圧に関して $\frac{1}{2}$ 次になる。また，活性化エネルギーとして 25±2 kcal/mole を得た。

さらに，反応速度が熔体の表面積に比例することから，酸化は気—液界面での不均一反応によって進行するとみなすことができる。Sb の酸化における律速過程として次の三つが考えられる。

a) 熔体内の Sb の反応界面への拡散

b) 熔解酸素原子の拡散

c) 反応界面での化学反応律速

著者等の一人の実験結果によれば[1]，Pb-Sb 二元系熔体中での Sb の拡散の活性化エネルギーは約 3 kcal/mole で，本実験から得られた活性化エネルギーに比較して著しく小さいこと，また一定 Sb 濃度において反応速度が $P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ に略々比例することから，a) は律速とはなり得ない。

b) の過程については，もし酸素の拡散が律速ならば，一定酸素分圧において Sb 濃度を変化させても酸化速度は変らないはずである。しかし，実験結果によれば，酸素分圧一定時，Sb の酸化速度は Sb 濃度に比例して増加する。したがって，b) も律速となり得ない。

c)については，次に述べる理由から反応機構として下記(i)～(iv)式を考え，(iv)の反応は他反応に比較して著しく速く進行するものとし，かつ(i)～(iii)間に定常状態を仮定すれば実験結果をよく説明できる。

$$\frac{1}{2}O_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_{ad} \qquad \text{(slow)} \qquad \text{(i)}$$

$$O_{ad} \xrightarrow{k_3} \underline{O} \qquad \text{(slow)} \qquad \text{(ii)}$$

$$Sb+\underline{O} \longrightarrow SbO(g) \qquad \text{(slow)} \qquad \text{(iii)}$$

$$4\,SbO(g)+O_2 \longrightarrow Sb_4O_6(g) \qquad \text{(fast)} \qquad \text{(iv)}$$

このような機構の考えられるのは次の三つの根拠にもとづく。

1) 反応速度が Sb 濃度および $P_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ に比例すること。

2) 気相として SbO の存在が確認されていること[2),3)]。

3) Sb_2O_3 を形成する酸素原子がすべて等価の結合状態ではなく，SbO と云う基本単位二つに酸素が一個結合した状態で構成されていること。

定常状態を仮定すると，酸素のひふく率 θ の時間的変化は零となり，従って(i)～(iii)の反応式から次の関係が成立する。

$$\frac{d\theta}{dt}=k_1(1-\theta)\cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}-k_2\cdot\theta-k_3\cdot\theta=0 \qquad (3)$$

$$\theta=\frac{k_1\cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{k_2+k_3+k_1\cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \qquad (4)$$

今，$\frac{k_1}{k_2+k_3}=\alpha$ とおけば，

$$\theta=\frac{\alpha P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{1+\alpha P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \qquad (5)$$

熔解酸素はひふく率 θ に比例するものとすれば

$$V=\frac{k_4\alpha P_{O_2}^{\frac{1}{2}}\cdot N_{Sb}}{1+\alpha P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \qquad (6)$$

上式において，$k_2 \gg k_3$ とすれば $\alpha=\frac{k_1}{k_2+k_3}$ の関係から $\alpha \fallingdotseq \frac{k_1}{k_2}$ となる。したがって，α は(i)式で吸着平衡を考えたと同じになる。

しかしながら，600°，700° および 720°C における実験結果から α を計算するとそれぞれ 1.01，1.14 および 1.22 なる値が得られた。

一般に吸着反応は発熱反応であるから，吸着平衡恒数は温度が上昇すると減少しなければならない。しかしながら，上記の計算結果によれば，α は温度の上昇とともに増大しているから $k_2 \gg k_3$ とはならず，したがって吸着平衡よりも定常状態を考えるのが妥当である。

第10図中の実線は(6)式からの計算値で実測値と良い一致が見られる。

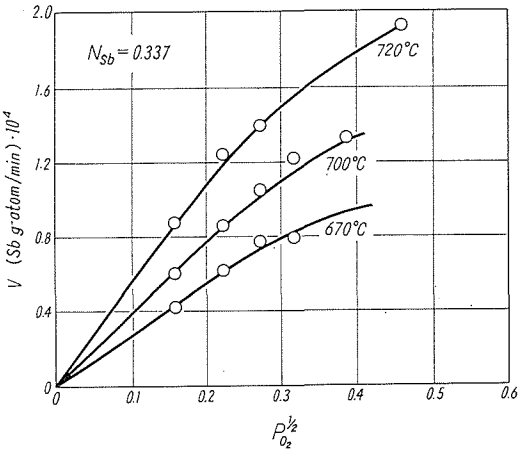

Fig. 10. Comparison of calculated and experimental rates.

4·2 Sb の酸化速度におよぼす Ag および Bi の影響について

Ag および Bi の添加は Sb の活量もしくは酸素の吸着過程に影響を与えるものと推定される。

まず，活量への影響として Pb-Sb-Ag 系と Pb-Sb-Bi 系における Sb の相互作用母係数の検討を行なった。

和田等によれば[4]，二元系金属熔体中に第三成分 C が置換型で分布した時の第二成分 B の相互作用母係数 $\varepsilon_B^{(C)}$ は統計熱力学的に次式で与えられる。

$$\varepsilon_B^{(C)}=\left[-(1-N_B)\,W_{A-B}+(1-N_B)\,W_{B-C}-(N_A-N_C)\,W_{A-C}\right]\cdot\frac{1}{RT} \qquad (7)$$

ここで N_A, N_B, N_C は成分 A, B および C の原子率，$W_{A-B}\cdot W_{B-C}\cdot W_{A-C}$ はそれぞれ A−B, B−C および A−C 間の相互作用エネルギーをあらわす。

(7)式を Pb-Sb-Ag 系と Pb-Sb-Bi 系に対して適用すると，Sb の相互作用母係数 $\varepsilon_{Sb}^{(Ag)}$, $\varepsilon_{Sb}^{(Bi)}$ はそれぞれ下記式のようになる。

$$\varepsilon_{Sb}^{(Ag)}=\left[-(1-N_{Sb})\,W_{Pb\text{-}Sb}+(1-N_{Sb})\,W_{Sb\text{-}Ag}-(N_{Pb}-N_{Ag})\,W_{Pb\text{-}Ag}\right]\cdot\frac{1}{RT} \qquad (8)$$

$$\varepsilon_{Sb}^{(Bi)}=\left[-(1-N_{Sb})\,W_{Pb\text{-}Sb}+(1-N_{Sb})\,W_{Sb\text{-}Bi}-(N_{Pb}-N_{Bi})\,W_{Pb\text{-}Bi}\right]\cdot\frac{1}{RT} \qquad (9)$$

さらに，二元系熔体を正規熔液とみなしうる場合には，A−B 間の相互作用エネルギー W_{A-B} と活量係数 f_B の間には次の関係が成立する。

$$\log f_B=\frac{W_{A-B}\cdot N_A^2}{4.574T} \qquad (10)$$

ここで，N_A は A 成分の原子率をあらわす。

起電力の測定からの実験結果によれば，Pb-Sb 系および Pb-Bi 系は略々正規熔液とみなし得ることが報告されている[5),6)]。したがって，(10)式を用い，Pb-Sb 系については H. Seltz と B. J. Dowitt[5)]，Pb-Bi 系については H. S. Strickler と H. Seltz[6)] のデーターを用い，$W_{Pb\text{-}Sb}$, $W_{Pb\text{-}Bi}$ を計算すると下記の値が得られる。

$$W_{Pb\text{-}Sb}=-420\ \text{cal/mole}$$

$$W_{Pb\text{-}Bi}=-1150\ \text{cal/mole}$$

Pb–Ag 系，Sb–Ag 系については，稀薄熔液では正規熔液として取扱いうるものと仮定し，A. T. Aldred と J. N. Pratt[7] および T. Nozaki, M. Shimoji と K. Niwa[8] 等の実験結果から $W_{Pb\text{-}Ag}$, $W_{Sb\text{-}Ag}$ を計算し，下記の値を得た。

$$W_{Pb\text{-}Ag} = +3880 \text{ cal/mole}$$

$$W_{Sb\text{-}Ag} = -1260 \text{ cal/mole}$$

Sb–Bi 系については測定データーがないため，次式[9] を利用し，平衡状態図から $W_{Sb\text{-}Bi}$ を求めた。

$$W_{A-B} = \frac{4.574}{N_{B-1}^2}(\log N_{A-S} + \log f_{A-S} - \log N_{A-1}) + \frac{T\Delta H}{N_{B-1}^2}\cdot\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T}\right) \qquad (11)$$

ただし

N_{A-S}: 固相中の成分 A の原子率

N_{A-1}, N_{B-1}: 液相中の成分 A および B の原子率

f_{A-S}: 固相中の成分 A の活量係数

ΔH: 純成分 A の融点におけるエンタルピーの変化量

T_A: 純成分 A の融点

M. Hansen[10] の Sb–Bi 系状態図から，600°C における平衡相の組成を求めると次の値が得られる。

$$N_{Sb-1} = 0.09, \quad N_{Sb-S} = 0.98, \quad N_{Bi-1} = 0.10$$

K. K. Kelley[11] は Sb の融解熱として下記の値を報告している。

$$\Delta H_{903} = 4740 \text{ cal}$$

これらの値を (11) 式に代入して W_{Sb-Bi} を計算した結果次の値を得た。

$$W_{Sb-Bi} = -950 \text{ cal/mole}$$

このようにして求めた相互作用エネルギー W の値を (8) および (9) 式に代入し，$N_{Sb}=0.330$, $N_{Pb}=0.625$, $N_{Ag}=N_{Bi}=0.045$ の時の相互作用母係数 ε を計算すると下記の値が得られる。

$$\varepsilon_{Sb}^{(Ag)} = -1.50, \quad \varepsilon_{Sb}^{(Bi)} = 0.17$$

したがって，相互作用係数は

$$f_{Sb}^{(Ag)} = 0.93, \quad f_{Sb}^{(Bi)} = 1.01$$

上記値からすれば，Sb の酸化速度におよぼす Ag および Bi の影響は Ag の添加による Sb の活量の減少，また Bi の添加による Sb の活量の増加として一応定性的には説明はつきそうにもみえるが，実験結果からも明らかなように，反応速度におよぼすこれ等不純物の影響は著しく大きく，この程度の Sb の活量の変化では解釈がつかない。

Bi による酸化の促進に対しては，さらに Bi の添加により表面張力が減少し，この結果，

熔体表面に Sb の集積が起るため，酸化速度の上昇することも考えられる。

しかし，Sb 濃度を一定とし，酸素分圧を変化させることによって得られる反応速度の最大値は Fig. 11 に示すように，Bi の添加によって酸素分圧の低い側にずれてくる。しかも，Bi の有無に拘らず両者の大きさは略々一致する。もし，Bi の添加により表面張力の減少を引起すことに原因があるとすれば最大値は一致せず，Bi を添加した方が高くなるはずである。

以上の理由から，Bi は酸素の吸着に関係があると見るのが妥当である。

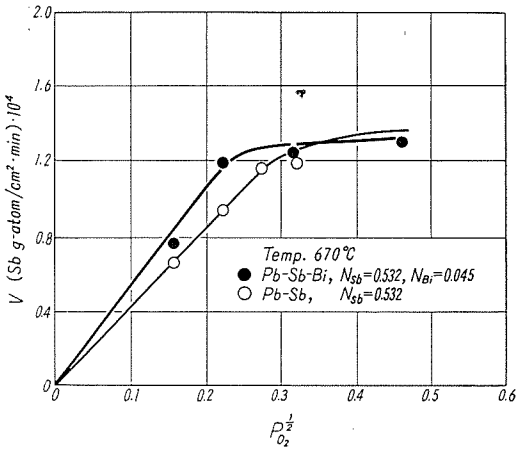

Fig. 11. Effect of oxygen partial pressure on the oxidation rate of antimony in Pb-Sb binary melts and Pb-Sb-Bi ternary melts.

5. 結　　言

熱天秤を用い，Pb-Sb 系，Pb-Sb-Ag 系および Pb-Sb-Bi 系熔体中の Sb の酸化速度を測定し次の結果を得た。

反応速度は熔体の表面積に比例することから，反応は気—液界面における不均一反応とみなし得る。

また，反応速度は Sb 濃度に関して一次，酸素分圧に関して $\frac{1}{2}$ 次になり，活性化エネルギーとして 25 kcal/mole を得た。

さらに，Ag および Bi の添加は，Ag は酸化速度に対して比較的影響が小さいが，熔体中の Sb が 20 wt. % 以下になると，反応速度を減少せしめる傾向が認められた。これに対して，Bi は明らかに酸化を促進せしめる作用を持っている。

反応機構としては，熔体表面への酸素の解離吸着および溶解と，中間生成物としてのガス状 SbO の生成を含めた全過程に対して定常状態を仮定すると実験結果をよく説明出来る。

熔澱貴鉛中の Sb の回収法として，工業的には空気の吹込みが広く行なわれているが，吹込みガス中の酸素分圧に関しては現在までのところほとんど考慮が払われていない。

しかしながら，実験結果によれば，吹込みガス中の酸素分圧が重要な要因の一つになることは明らかで，熔体中の Sb 濃度が 20% 以下になると，空気を使用しても酸素分圧は高すぎるようになる。理想的には，Sb 濃度に対応した酸素分圧の調整が行なわれるべきと考える。

参 考 文 献

1) 千田　晃・田中時昭：日本金属学会シンポジウム講演予稿 (1967), pp. 106-7.
2) Mukherji B. C.: Zeit. Phys., 70 (1931), pp. 552-8.
3) Hennig H. and Kohlmeyer E. J.: ErzMetall, 10 (1957), p. 9.
4) 和田春枝・斎藤恒三：日本金属学会誌, 25 (1961), pp. 159-63.
5) Seltz H. and Dewitt B. J.: Jour. Amer. Chem. Soc., 61 (1939), pp. 2594-7.
6) Strickler H. S. and Seltz H.: Jour. Amer. Chem. Soc., 58 (1936), pp. 2084-93.
7) Aldred A. T. and Pratt J. N.: Trans. Faraday Soc., 57 (1961), pp. 611-8.
8) Nozaki T. Shimoji M. and Niwa K.: Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 70 (1966), pp. 207-14.
9) 和田春枝・川合保治・斎藤恒三：日本金属学会誌, 24 (1960), p. 686.
10) Hansen M.: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 49, McGraw-Hill.
11) Kelley K. K.: U. S. Bur. Mines Bull. 476 (1949), p. 17.