

<報文>粗鉛の乾式脱ビスマスに関する基礎的研究(第1報) : Pb-Bi系溶融二元合金の熱力学的性質について

著者	渡辺 元雄, 福島 清太郎, 高 昌植
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	18
号	2
ページ	93-99
発行年	1963-03-20
URL	http://hdl.handle.net/10097/32419

粗鉛の乾式脱ビスマスに関する基礎的研究 (第1報)

Pb-Bi 系溶融二元合金の熱力学的性質について

渡辺元雄* 福島清太郎** 高昌植***

A Fundamental Study on the Pyrometallurgical Debismuthizing of Lead. (I)
Thermodynamic Study of the Pb-Bi System By Motoo WATANABE, Seitaro
FUKUSHIMA and Chang-Shik KOH.

This study was carried out to investigate the lead-bismuth-sodium ternary system which forms a basis of the Dittmer method as a part of "the fundamental study of pyrometallurgical debismuthizing of lead." Thermodynamic properties of liquid Pb-Bi binary system were determined by emf measurement of galvanic cell of the form Pb/Pb^{2+} (in $\text{KCl} + \text{LiCl}$)/ Pb (Pb-Bi solution).

Activity curve of respective component of lead and bismuth shows small negative deviation from ideality. The excess integral molal entropy change is near to zero in all range and the solution can be taken as the regular solution even though Darken's function is not strictly constant.

(Received Nov. 26, 1962)

1. 緒 言

鉛の鉱石はその量に多少はあるが、ビスマスを含むことが多く、乾式製錬ではこれは粗鉛中に入る。粗鉛を乾式で精製する場合はビスマスの分離がやや困難であるから、その分離が比較的簡単な Betts 法が好んで採用されている。しかし乾式法で容易に脱ビスマスが可能であるならば、ビスマスを含んだ粗鉛の乾式精製が Betts 法に代り得る可能性は十分にある。

乾式法による鉛とビスマスの分離には第三元素と鉛との反応により、ビスマスを含まない化合物を作つて分離する方法と、ビスマスと反応して鉛を含まない化合物を作る分離法の二つがある。O₂, S, Cl₂ 等の非金属元素との反応は前者に属し、ビスマスを含まないスラグもしくはドロスを作つてこれを還元する。アルカリまたはアルカリ土金属の添加による脱ビスマス法は後者に属し、粗鉛の乾式精製法としては専らこの方法が考慮されている。この方法にはマグネシウム、カルシウムを加える Kroll-Betterton 法、マグネシウム、カリウムを用いる Jollivet 法、およびナトリウムと NaOH を使用する Dittmer 法等がある。

第三元素をビスマスと反応させて分離する場合は、鉛中におけるその化合物の溶解度積によつて分離の限界が決まる。Dittmer 法では NaOH が溶剤としてビスマス化合物を溶解し去るから、鉛中のビスマスの活動度は低下し、沈殿剤の使用も少くし得る可能性があるため、他の方法

選鉱製錬研究所報告 第 380 号

* 東北大学選鉱製錬研究所 (現岩手大学工学部)

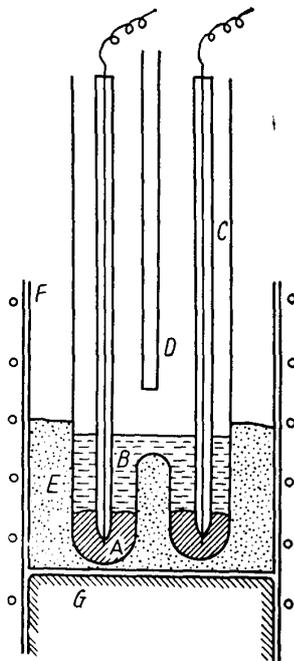
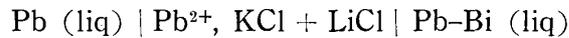
** 東北大学選鉱製錬研究所

*** 東北大学大学院 (現大韓民国, 大韓重石株式会社金属燃料総合研究所)

に比して有利であると考えられる。Kroll-Betterton 法の基礎となる Pb-Bi-Mg-Ca 系, Jollivet 法の基礎となる Pb-Bi-Mg-K 系については比較的多くの研究があり¹⁾, また状態図的に解析した総説等も発表されているが²⁾, Dittmer 法については 2, 3 の特許³⁾ があるのみで, 基礎的な研究は見当らない。そこで著者等は Dittmer 法の基礎的知見を得る目的で Pb-Bi-Na 三元系の熱力学的研究を試みた。先ず Pb-Bi-Na 系の各二元系について熱力学的性質を起電力測定法で求めたが, 本報はそのうち Pb-Bi 系の結果を報告する。

2. 実験方法

合金の熱力学的研究法の一つとして起電力測定法は既に多くの研究例がある。本実験も従来の方法に従い, 電気化学的に卑な鉛を補助電極として次のような電池を組立てた。



第1図 実験装置

A: 電極, B: 電解液,
C: タングステン導線,
D: アルゴン導入管,
E: 熔融鉛浴, F: 鉄芯,
G: 電気炉,

第1図はその実験装置である。容器は外径 40mm のテレックスガラスで, 2 個の脚にそれぞれ約 5g の試料を入れる。同じくテレックスガラスに封入したタングステン線を導体とし, 更に銅線に熔接して精密級の電位差計に導く。容器の上部は摺合せの硝子製水冷キャップで, 容器内に入るガラス管は何れもキャップの部分で摺合せになつており, 取換えが可能である。電解液に浸る容器下部およびタングステン封入管は実験毎に破損部分を切断し, 新しい部品を溶接して使用した。タングステンの電解液への露出部分は予め 30% NaOH 溶液で電解研磨し, 洗浄した後他の容器と同様約 150°C で数時間乾燥を行ない, さらに装置を組立てた後も真空に引いて乾燥に十分注意した。

電気炉内の温度分布は中央部の約 5 cm が $\pm 1^\circ\text{C}$ に保ち得たので, この部分に電極部が位置するようにし, 電極部はさらに熔融鉛浴に浸して温度の均一性を計つた。電池の温度は熔融鉛浴の温度で測定した。

試料の鉛, ビスマスともに 99.99% のもので, 表面の酸化皮膜を除いて使用した。電解液は KCl と LiCl の共晶組成のものに PbCl_2 5% を加え, また微量の水分による影響を中和するため KOH 0.6% を添加して使用した。試薬は何れも特級品を用い, 加熱, 排気して脱水に十分の注意を払つた。電解液の調製は別の容器でアルゴン雰

囲気中で行い, 熔融後, 金属鉛の小片を投じて鉛よりイオン化傾向の小さい不純物を置換させる。約 500°C で電解液を石英綿で口過しながら, 約 400°C に予熱した測定容器に導入する。測定容器内の電解液量は約 35g である。

- 1) 例えば Betterton, J.O. and Y. Lebedeff : Trans. AIME 121 (1936), 205.
Grothe, H. : Erzmetall. 2 (1949), 177.
Evers, D. : Erzmetall. 2 (1949), 129.
Jollivet, L. : Erzmetall. 13 (1960), 578.
- 2) Davey, T.R.A. : Erzmetall. 10 (1957), 53, J.Metals 8 (1956), 341.
- 3) National Lead Co. : U. S. Patent No. 2,365,177 (1944).
No. 2,402,316 (1946).
No. 2,507,096 (1950).

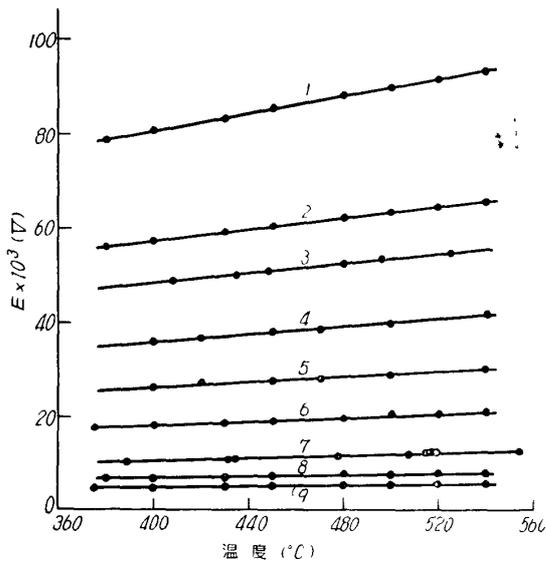
アルゴン雰囲気中で約 10hr 一定温度に保持した後測定を開始し、電位差が一定であることを確認して引続き 5~7 回、10 分おきに測定した。次に温度を変えて測定する場合は約 2 hr 程度で平衡に達し、同様の測定を繰返した。本報の主旨が粗鉛の脱ビスマスにあるので、応用の見地からビスマス濃度の低い範囲を数多く測定したが、この場合は測定時間の間隔を増し、また回数を多くして、再現性のある結果を得るように努めた。

アルゴンは濃 H_2SO_4 と P_2O_5 で脱水し、さらに約 $850^\circ C$ に加熱したチタンチップを通して酸素を除いて使用した。

測定終了後、試料を分析して合金の組成を決定したが、Pb-Bi 系でははじめの組成とほとんど差はなかつた。

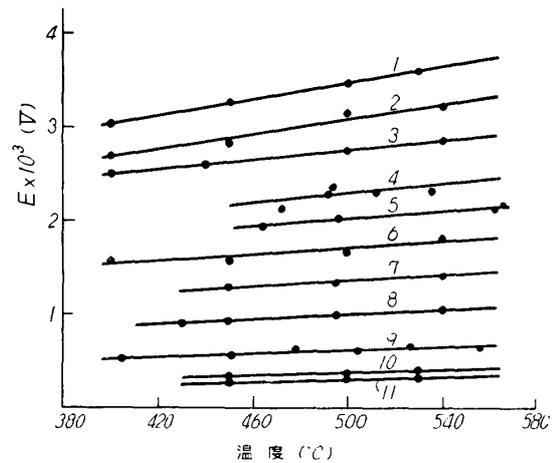
3. 実験結果

$370 \sim 570^\circ C$ の範囲でいろいろな組成の合金について測定した温度と電位差の関係を第 2 図および第 3 図に示す。起電力は何れも温度に対して直線関係にあるが、任意温度の $427^\circ C$ を選び各組成のこの温度における起電力とその温度係数を従来の測定値^{4),5),6)}と比較して示したのが第



第 2 図 Pb-Bi 系二元合金の起電力と温度の関係

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1. $N_{Pb} = 0.117$ | 2. $N_{Pb} = 0.231$ |
| 3. $N_{Pb} = 0.301$ | 4. $N_{Pb} = 0.402$ |
| 5. $N_{Pb} = 0.505$ | 6. $N_{Pb} = 0.600$ |
| 7. $N_{Pb} = 0.720$ | 8. $N_{Pb} = 0.803$ |
| 9. $N_{Pb} = 0.850$ | |



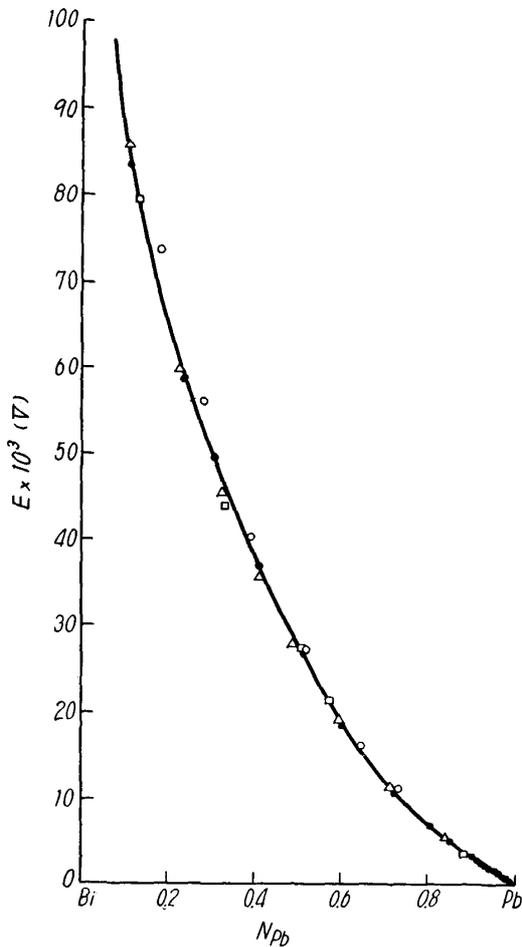
第 3 図 Pb-Bi 系二元合金の高鉛組成における起電力と温度の関係

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 1. $N_{Pb} = 0.9009$ | 2. $N_{Pb} = 0.9107$ |
| 3. $N_{Pb} = 0.9206$ | 4. $N_{Pb} = 0.9306$ |
| 5. $N_{Pb} = 0.9405$ | 6. $N_{Pb} = 0.9504$ |
| 7. $N_{Pb} = 0.9603$ | 8. $N_{Pb} = 0.9702$ |
| 9. $N_{Pb} = 0.9802$ | 10. $N_{Pb} = 0.9901$ |
| 11. $N_{Pb} = 0.9934$ | |

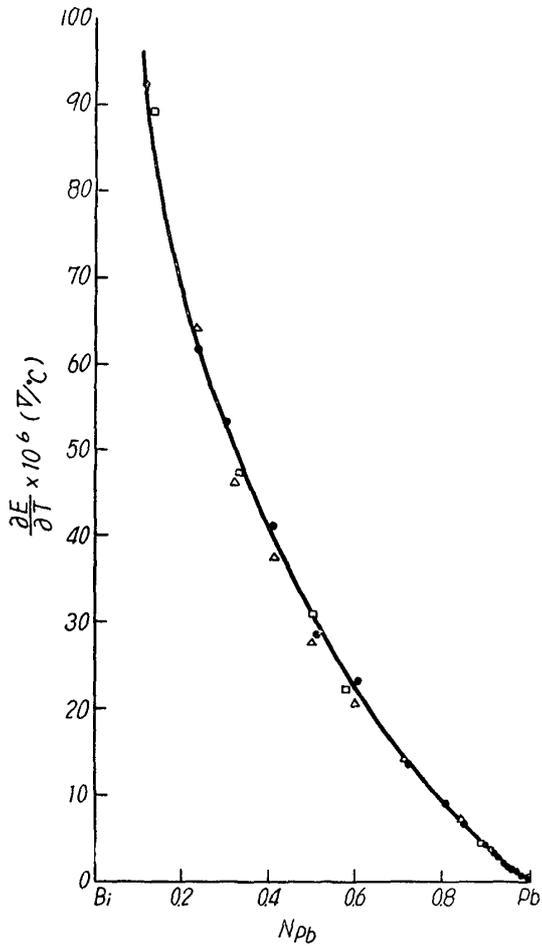
4 図、第 5 図である。比較組成範囲内では著者等の結果は他の測定結果とよく一致している。また従来の測定範囲を越えたビスマスの稀薄な組成における結果も拋物線的な傾向をもつて従来の

4) Wagner, C. and G. Engelhardt : Z. Phys. Chem. (A), **159** (1932), 241.
 5) Strickler, H. S. and H. Seltz : J. Am. Chem. Soc. **58** (1936), 2084.
 6) Elliot, J. F. and J. Chipman : J. Am. Chem. Soc. **73** (1951), 2683.

測定値の延長線上にあるとみることができる。ビスマスの稀薄溶液における測定上の誤差を軽減



第4図 Pb—Bi系二元合金の427°Cにおける起電力と組成の関係
 ○ Wagner and Engelhardt (475°C)
 △ Strickler and Seltz
 □ Elliot and Chipman
 ● 著者



第5図 Pb—Bi系二元合金の427°Cにおける起電力の温度係数と組成の関係
 △ Strickler and Seltz
 □ Elliot and Chipman
 ● 著者

するために、各測定値を最も円滑に結ぶ曲線式を求め、この曲線式から単位組成における起電力およびその温度係数を読んで以後の計算の根拠とした。第1表が曲線式から決定した単位組成の起電力とその温度係数である。

二元系合金溶液の熱力学的性質は以上の結果をもとにして、先ず活動度が(1)式から算出される。

$$\log a_{Pb} = - nFE / 4.576 T \dots\dots\dots(1)$$

ここで a_{Pb} は純鉛を標準状態とした場合の鉛の活動度である。鉛についてのモル比量の変化、すなわちモル比自由エネルギー $\Delta\bar{G}_{Pb}$, モル比エントロピー $\Delta\bar{S}_{Pb}$, およびモル比混合熱 \bar{L}_{Pb} は

$$\Delta\bar{G}_{Pb} = RT \ln a_{Pb} \dots\dots\dots(2)$$

$$\Delta \bar{S}_{Pb} = nF (\partial E / \partial T)_{N,P} \dots\dots\dots (3)$$

$$\bar{L}_{Pb} = -nF [E - T (\partial E / \partial T)_{N,P}] \dots\dots\dots (4)$$

第1表 Pb-Bi系二元合金の427°Cにおける単位組成についての起電力とその温度係数

N_{Pb}	N_{Bi}	$E \times 10^3$ (V)	$\frac{\partial E}{\partial T} \times 10^6$ (V/°C)
0.10	0.90	88.199	99.15
0.20	0.80	64.623	70.27
0.30	0.70	49.295	53.12
0.40	0.60	37.256	40.51
0.50	0.50	27.112	30.21
0.60	0.40	18.822	21.88
0.70	0.30	12.277	15.14
0.80	0.20	7.1560	9.520
0.90	0.10	3.2145	4.297
0.91	0.09	2.8694	3.823
0.92	0.08	2.5295	3.367
0.93	0.07	2.1985	2.923
0.94	0.06	1.8712	2.478
0.95	0.05	1.5518	2.043
0.96	0.04	1.2403	1.630
0.97	0.03	0.9243	1.209
0.98	0.02	0.6409	0.7814
0.99	0.01	0.3310	0.3400

から直接計算される。

また理想溶液からの偏倚の程度を示す鉛成分の過剰モル比量は(5)~(7)式から求められる。

(5)式の γ_{Pb} はRaoult基準による鉛成分の活動度係数である。

$$\Delta \bar{G}^x_{Pb} = RT \ln a_{Pb} / N_{Pb} = RT \ln \gamma_{Pb} \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta \bar{S}^x_{Pb} = (\bar{L}_{Pb} - \Delta \bar{G}^x_{Pb}) / T \dots\dots\dots (6)$$

$$\bar{L}^r_{Pb} = \bar{L}_{Pb} \dots\dots\dots (7)$$

第二成分のビスマスに関するモル比量は鉛についての以上の諸量をもとにしてGibbs-Duhem式によつて計算できるが、例えばモル比自由エネルギーは

$$\Delta \bar{G}^x_{Bi} = \int_0^{N_{Pb}} \frac{\Delta \bar{G}^x_{Pb}}{(1 - N_{Pb})^2} dN_{Pb} - \frac{\Delta \bar{G}^x_{Pb}}{(1 - N_{Pb})} N_{Pb} \dots\dots\dots (8)$$

で示され、これを図式積分して求められる。また鉛およびビスマスについての積分的量は(9)式から求められる。

$$\Delta F^x = \sum_1^i N_i \Delta \bar{F}_i^x \dots\dots\dots (9)$$

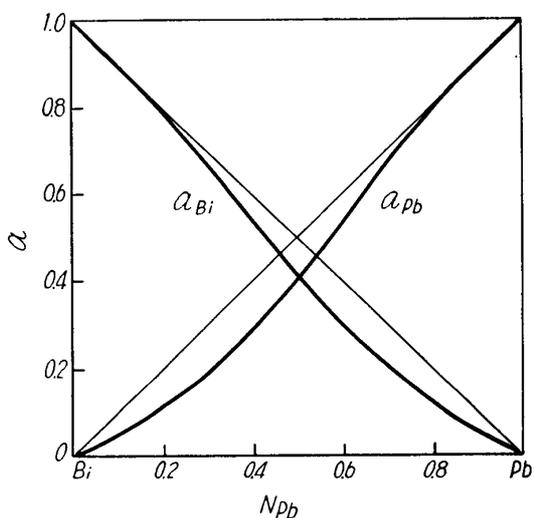
ここで F は熱力学的関数を表わす。計算の結果を第6図~第9図に示した。

4. 考 察

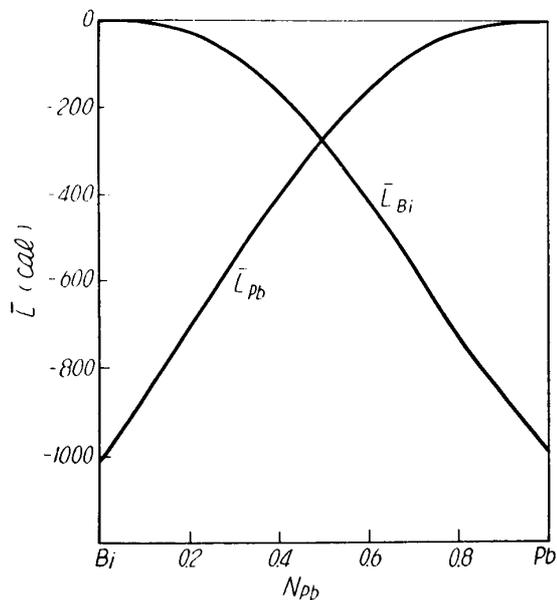
第7図、第8図の \bar{L} および $\Delta \bar{G}^x$ は $N_{Pb} = 1/2$ を軸としてほぼ対称的な関係にあるとみてよく、また第9図の $\Delta \bar{S}^x$ は大略零に近い。すなわちPb-Bi系溶液は大体正則溶液に近い溶液と考えてよいようである。しかしDarken等のいういわゆる α 函数⁷⁾は第10図の如く組成に対して厳密には一定値を示さない。Chipman等はPb-Bi系における α 函数は二直線部分から成ることを示

7) Darken, L. S. and R. W. Gurry: Physical Chemistry of Metals (1953), 264.

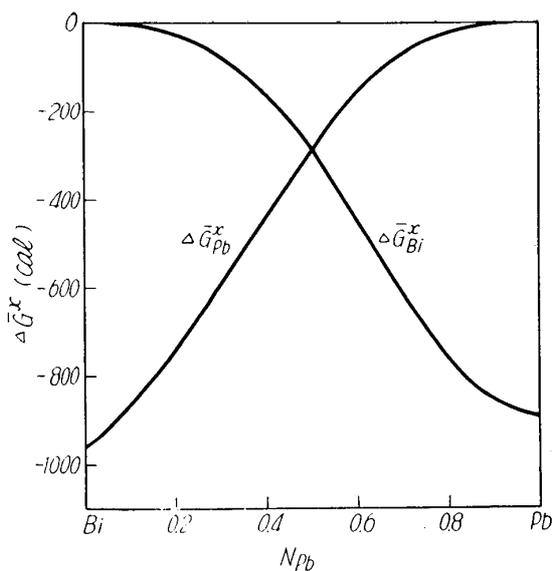
しているが⁶⁾, 著者等が従来の測定値をも含めて最も確からしい値を曲線式から求めて計算した



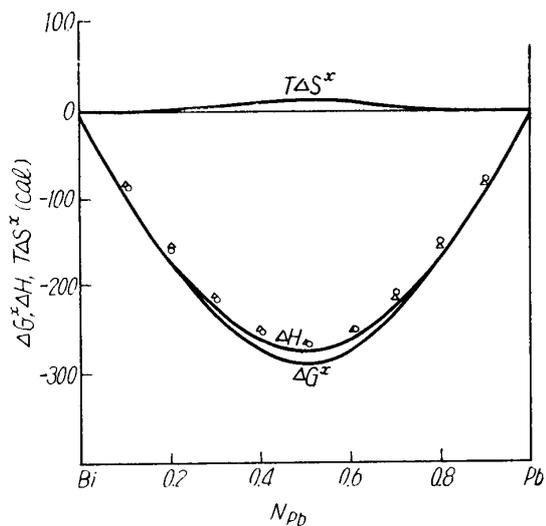
第6図 Pb—Bi系二元合金の427°Cにおける活動度と組成の関係



第7図 Pb—Bi系二元合金の427°Cにおける \bar{L} と組成の関係



第8図 Pb—Bi系二元合金の427°Cにおける $\Delta\bar{G}^x$ と組成の関係

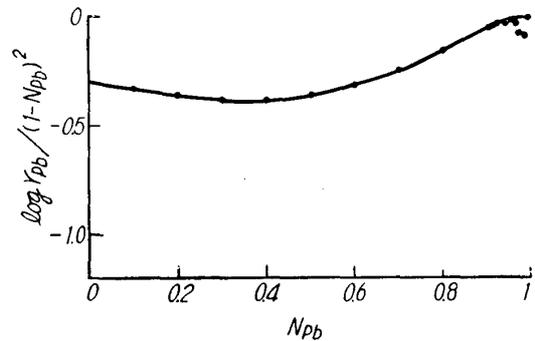


第9図 Pb—Bi系二元合金の427°Cにおける ΔG^x , ΔH および $T\Delta S^x$ と組成の関係
 △ Kleppa (350~450°C)
 ○ Hultgren et al. (427°C 計算値)

結果, α 関数は二直線を円滑な曲線で結ぶような曲線型の α 関数となった.

混合熱 ΔH については熱量測定による結果が多数報告されている。Kleppa⁸⁾ は 350 ~ 450°C, Wittig 等⁹⁾ は 450 ~ 500°C の ΔH を熱量測定で求め、よく一致する結果を得ている。Strickler 等⁵⁾ の起電力測定値から計算した値は Kleppa, Wittig 等の ΔH より約 40 cal 正側にある。本実験の ΔH は第9図に他の結果と比較して示したが、大略 10 ~ 15 cal 負側にある¹⁰⁾。

本実験は高鉛組成におけるビスマスの性質を求めるために $N_{Pb} = 0.90$ 以上のものについて数多くの実験を行った。しかし高鉛組成になると熱力学的諸量の決定に際し、誤差の増大をまぬかれない。したがって第7図、第8図等の過剰モル比量も高鉛側部分で多少対象性からはづれてくる。



第10図 Pb—Bi 系二元合金溶液の 427°C における α 関数の変化

5. 総 括

粗鉛の乾式による脱ビスマスを Dittmer 法で行う際の基礎研究の一部として Pb—Bi 二元合金溶液について起電力測定法から熱力学的性質を検討した。

測定した電位差および温度係数は従来文献の結果とよく一致した。鉛、ビスマスの活動度は Raoult の法則に対して何れも全組成にわたって負に偏倚し、一方混合熱は全組成にわたって発熱で、熱量測定から求められた結果とよく一致した。過剰エントロピーは零に近く、正則溶液とみなして大差はないが、 α 関数は厳密には一定ではない。

最後に研究費は一部文部省科学研究費の援助を受けたことを附記して謝意を表す。

8) Kleppa, O. J.: J. Phys. Chem. **59** (1955), 354.

9) Wittig, F. E. and F. Huber: Z. Elektrochem. **60** (1956), 1181.

10) Roy, P., R. L. Orr and R. Hultgren: J. Phys. Chem. **64** (1960), 1034.