

故鉛脱錫に関する實驗

龜 田 滿 雄*

On Detinning of Lead Alloys. By Mitsuo KAMEDA.

Owing to the great deficiency of lead in Japan in 1944, the recovery of pure lead from lead alloys, for example, various type-metals and the reclaimed scrap from such products, has been carried out for trial by means of the Betts electrolytic process, but the tin, among various impurities, has been found to interfere greatly with electrolytic refining by fouling the electrolyte and being deposited together with lead on the cathode.

Accordingly some experiments on the removal of tin from lead alloys, i. e., tin-bearing antimonial leads and solders, as a preliminary to electrolytic process, were carried out by means of simple oxidation ("softening") and the oxidation in the presence of lead chloride (U. S. pat. 2,043,573).

A) By simple oxidation the following result is obtained.

a) The tin contained in relatively small quantity in lead alloys (for example 5% tin alloy) can be completely removed at a temperature between 700 and 900°C., being converted into oxide which combines with the lead oxide (about twice as much as tin) formed at the same time.

B) By the oxidation in the presence of lead chloride the following results are obtained.

a) The tin contained in relatively small quantity in lead alloys can be removed at a temperature between 650 and 700°C., but this treatment does not seem to be better than simple oxidation. For the complete removal of tin certain amounts of lead chloride (1.2-2 times the quantity of tin) and lead oxide (twice as much as tin) are required while some portions of the latter (2/5-9/10 times the quantity of tin) are slagged off with tin oxide, the remaining portion being reduced to lead by tin.

b) The removal of tin from solders (approximately 40% tin and 60% lead) is impossible by simple oxidation, while it is possible by the lead chloride-oxidation treatment. In this instance certain amounts of lead chloride (equal quantity of tin) and lead oxide (twice as much as tin) are required while 43 per cent of the latter is slagged off. (Received Nov. 5, 1948)

1. 緒 言

元來日本は鉛資源に恵れない國であり、とくに 1944 年の状態に於てはその缺乏が著しかつた。そこで屑活字合金、その他の鉛合金より鉛の回收が企圖され Betts 法による直接電解が行はれた。従來 Betts 法に於て anode 中の不純物中 Sn, Zn, Fe, Ni, Co は溶液に入り、Cu, Sb, As, Bi, Ag, Au 等は anode slime に入るとされてゐるが、とくに Sn は Pb と單極電位が殆ど同一で cathode に Pb と共に析出する傾向があるのみならず、ことに電解液中で加水分解を起し白濁コロイド沈澱を生じて電解に支障を生ぜしめた。そこで Sn を豫め Softening (柔鉛) によつて除去すればよいと考へられるが、その適當な溫度が知られてゐず、且餘り Sn が多いとこの方法も不適當なことがわかつたので、これらの點につき二三の實驗を行つた。

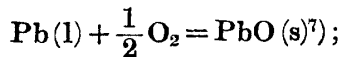
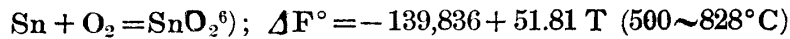
従來の脱錫に関する文献をしらべると次の様に大別される。(1) 酸化法 (Softening), (2) ソー

ダ添加法 (Harris 法), (3) 其の他の方法, (i) PbF_2^1 , PbCl_2^2 , ZnCl_2^3) を加へる方法, (ii) Cl_2 法⁴), (iii) Na, Zn, Mg, Al, Ca^5) 等を加へる方法.

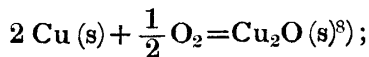
これらのうち酸化法及 PbCl_2 法につき検討した. 尙本實驗は 1944 年 6 月~1945 年 3 月に施行したものである.

2. 酸化法

柔鉛に於て鉛中の不純物を除去する基礎となる原理は金屬と酸素との親和力の相異を利用する酸化法である. しかして金屬と酸素の親和力は大體に於て電氣化學列の順位によつて示されるが, 正確には酸化物の酸素解離壓, 又は酸化物生成の遊離エネルギーによつて示される. 今文献中より Sn, Pb, Cu の資料を求めると

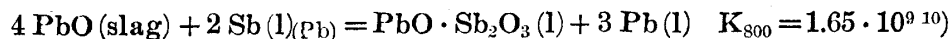


$$\Delta F^\circ = -53,694 - 4.81 T \log T + 1.06 \cdot 10^{-3} T^2 - 0.37 \cdot 10^{-6} T^3 + 38.34 T$$



$$\Delta F^\circ = -39,360 - 0.07 T \log T - 1.20 \cdot 10^{-3} T^2 - 0.469 \cdot 10^{-5} T^{-1} + 16.79 T$$

これらの式に $500 \sim 900^\circ \text{C}$ の値を入れて ΔF° を計算し圖示したものが Fig. 1 である. 酸化力を比較するので酸素濃度を一定として考へた. Sb は資料なく 2000°C 以上の解離壓⁹) と左端の伊藤博士¹⁰) の常温に於ける値から大體の想像がつく. $-\Delta F^\circ$ が大きいもの程酸化し易いのであるから, Fig. 1 に於て Pb より上にある Sn, Sb は Pb より酸化し易く Cu は Pb より酸化し難い傾向にあることが判る. とくに Sn は Pb より遙かに酸化し易いことがわかる. これは單體の場合で合金となるとやゝ模様が異なり普通は先づ空氣中の酸素により PbO が生成しこの PbO の酸素により Sn が酸化され $\text{SnO}_2 \cdot \text{PbO}$ といつた化合物となつて除去されると考へられてゐる. とくに Sb はその O_2 との親和力が Pb のそれに近いのでなかなか除去し難い元素であるが,



なる反應によつて除去されると考へられてゐる.

1) Brit. Pat. 473, 642.

2) U. S. Pat. 2,043,573; U. S. Pat. 2,043,575.

3) Fr. Pat. 837,709.

4) U. S. Pat. 2,148,020; U. S. Pat. 2,113,643.

5) U. S. Pat. 2,061,994; Ger. Pat. 636,774.

6) 伊藤 尙: 九州鑛山學會誌 10 (1939), 121.

7) 伊藤 尙: 九州鑛山學會誌 10 (1939), 120.

8) Kelley, K. K.: Bureau of Mines Bulletin 406, 126.

9) Mellor, W. J.: A Compr. Treat. on Inorg. and Theoret. Chem. Vol. IX, 368.

10) 伊藤 尙: 九州鑛山學會誌 10 (1939), 119.

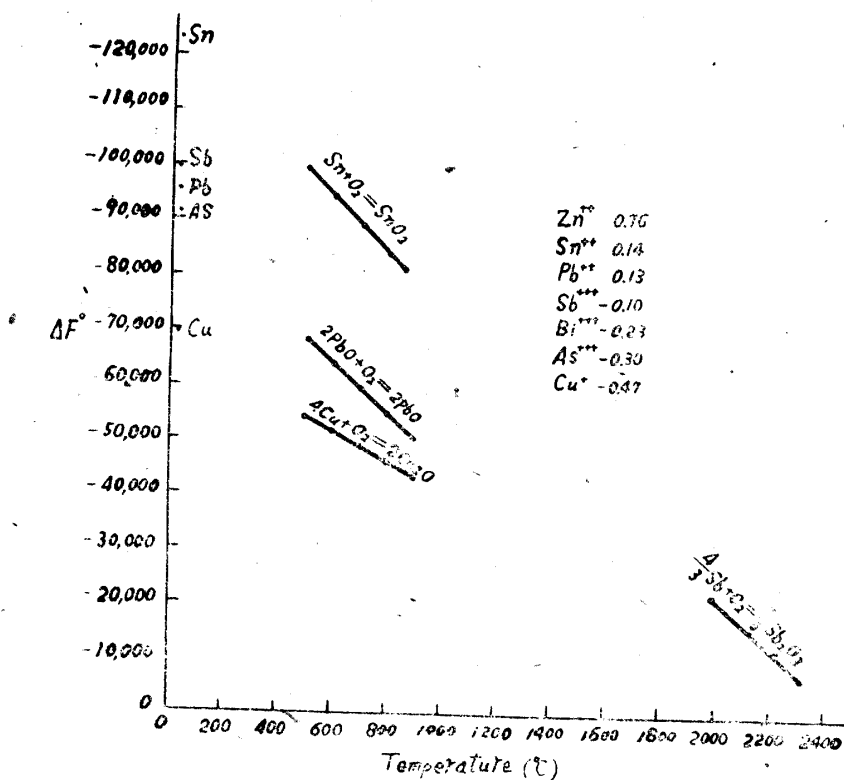


Fig. 1 Relation Between Temperature and Free Energy of Formation of Metal Oxide.

(a) 温度の影響

試料は日曹會津工場から寄贈されたもので Table 1 に示す如きものである。

Table 1 Analysis of Lead Alloy.

Sn (%)	Sb (%)	Cu (%)	As (%)	Pb (%)
4.91	6.97	0.74	0.03	Balance

Sn は約 5% 程度で餘り多くない。実験方法はタンマン管 (内径 21.5mm) 中に試料 20g を熔融し直径 2mm のニクロム線の尖端を扁平にした攪拌棒を以て攪拌し一定時間後主として Sn^{II} , Sb^{III} の分析を残留金屬に就て行つた。先づ試料 20g 加熱攪拌時間 60 分とし 400~900°C の温度の影響をしらべたものが Fig. 2 である。

この結果によると 400~600°C 迄は鉛の歩留りが非常に悪いのみならず、しかも Sn, Sb は殆ど除かれてゐない。とくに 500°C が悪いやうである。700~900°C では Sn は殆ど除去され Sb も大分減少してゐる。結局この間の温度が適當と思はれる。こゝで奇異に感ぜられることは 400~600°C で比較的溫度が低いにも拘らず酸化損失の非常に多いことである。これらの溫度で

11) 加藤虎郎: 定量分析法 763.

12) 加藤虎郎: 定量分析法 765.

攪拌を續けてゐると、黑色粉末状の Dross が多量に出来て来る。これは單に酸化りみによるのではなく機械的に損失する様に感ぜられる。この現象に對する充分な説明は出来ないけれども、著者は次の様な想像をなした。即ち熔體の表面張力は温度の低い程大であるから球状になり易い、この時酸化物があると中心は熔體で外被は酸化皮膜といった小粒が出来るのでなからうか、そして攪拌を行つたことは餘計にこの粉末状小粒の生成を促進したのではなからうかといふことである。*

尙銅は 400°C の場合や、除去されてゐるだけであとは何れも却つて濃縮されてゐるやうである。低温の場合には熔離により除去されたのであつて酸化によつては Fig. 1 に示される様に仲々除去出来ない。合金重量が減少した結果濃縮したのであらう。

(b) 時間の影響

上記の實驗によつて温度は 700~900°C が適當と考へられるので、700, 810, 900°C について、時間の影響をしらべた。その結果を Fig. 3 に示す。700°C に於ては Pb の歩留り、Sn, Sb の除去が餘りよくない。Sn も完全にはなかなか無くならない。810°C では Sn のへり方が良好で 20 分で殆どなくなり、この時の Pb 歩留り 84.5% である。即ち Sn の約 2.33 倍の Pb が酸化してゐる。60 分では Sb 0.16% となり歩留りは 50.6% である。900°C では Sn 除去の成績は 810°C に劣るやうであるが、Sb の除去に對しては歩留りがよい。60 分後 0.17% Sb, 歩留り 61.8% である。即ち (Sn+Sb) 量の約 2.84 倍の Pb が損失される、それから今一つ氣付くことは Sn, Sb の除去が割合に選擇的であつて Sn が大體除去される頃から Sb の除去が著しくなるやうである。始めは $\text{SnO}_2 \cdot \text{PbO}$ からなる黄色粉状のさらさらした "scum" が生じてゐる。この熔融點は不明であるが、 SnO_2 は 1170°C であるから相當熔融點は高いらしく 900°C までは熔融せず固體の粉末状のまま、Pb 熔體の表面を被つてゐる。Sb が除去し始める頃になると Pb 熔體の表面が輝き始め $\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ の熔融點は 580°C 位であるので粘い緩状のものが攪拌棒に附着してゐる様になる。

(c) 間接酸化法に於ける KCl-NaCl 添加量の影響

以上の實驗は空氣による直接酸化であるがこゝでは KCl-NaCl 鹽を以て Pb 熔體と空氣とを

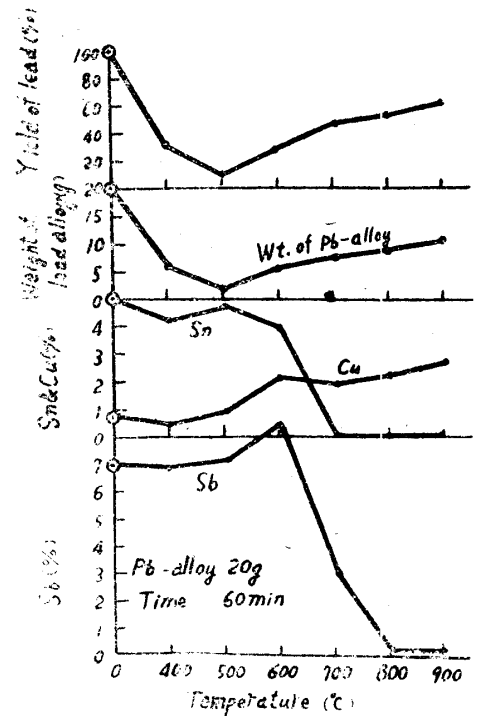


Fig. 2 Effect of Temperature in Direct Oxidation Process.

* 三本木所員の觀察されたところによると高周波爐使用中水銀ギャップの箇所に於て還元状態が悪いと液體状水銀の上に多量の粉末状酸化水銀が浮びこの小粉末をつぶすと中から金屬水銀が流出して来る由である。著者はこれと類似の現象が上記の場合起きてゐるのではないかと考へたのである。

遮断し酸化剤としては PbO を添加し脱錫を行つた。故に PbO の中には O を與へて還元されるものと SnO₂ と結合し SnO₂·PbO となるものがある譯であるがこゝでは歩留りは全部の PbO が Pb に還元されるものとして Pb 合金中の Pb とこの PbO 中の Pb との含量を 100% として計算した。Pb alloy 20g を使用し温度は 810°C PbO は 3g と定めて KCl-NaCl を何瓦加へると空氣の酸化を防止するかを調べた。KCl-NaCl 鹽を用ひたのは 810°C で完全に熔體を保つためである。その結果を Table 2 に示す。鹽を加へない場合は PbO を加へても加へなくとも鉛歩留り Sn, Sb の残有量は殆ど變りなく、Pb は (Sn+Sb) 含量の約 2.33 倍消費されてゐる。10g の鹽があれば空氣の酸化は防げるやうであるが、PbO の加へ方が足りないため Sn は完全には除去されず、Sb は殆ど除去されない。鹽 20g, PbO 3g 添加した場合 (Sn+Sb) ×2.63 の Pb が損失されてゐる。

Table 2 Effect of Additional Amount of KCl-NaCl in Indirect Oxidation.
Pb-alloy 20g, PbO 3g, Time 50 min., Temp. 810°C.

Additional Amount of KCl-NaCl (g)	Weight of Lead Alloy (g)	Sn (%)	Sb (%)	Yield of Lead (%)
0	13.20	0.121	0.72	74.9
PbO				
0 (3)	14.85	tr.	0.78	72.7
5 (3)	17.73	0.87	6.48	81.1
10 (3)	19.41	0.66	7.19	88.3
20 (3)	19.70	0.95	6.80	89.7

(d) 間接酸化法に於ける PbO 添加量の影響

以上の実験により KCl-NaCl を 20g として PbO 添加量を増加してみた。その結果を Table 3 に示す。やはり Sn が除去されて後 Sb が減るやうである。残留金屬の重量は最初の 20g より増加してゐるが、これは PbO から Pb が還元されてゐることを示すものである。しかし歩留りは PbO が増加するにつれて減少する傾向を示す。この結果から 1g の Sn を除去するのに 5~6g PbO が必要でありその中 3.12g は還元されて Pb となり残りの 2.88g PbO が SnO₂ 及び Sb₂O₃ と結合することが判る。即ち (Sn+Sb) の約 2.15 倍の PbO が必要である。歩留りは 88% である。直接酸化法に比較して特別に PbO の損失が少なくなるやうなこと

Table 3 Effect of Additional Amount of PbO in Indirect Oxidation.
Pb Alloy 20g, KCl-NaCl 20g, Time 50 min., Temp. 810°C.

Additional Amount of PbO (g)	Weight of Lead Alloy (g)	Sn (%)	Sb (%)	Yield of Lead (%)
0	20.00	4.91	6.97	
1	19.99	4.08	6.87	96.8
2	19.50	1.43	6.75	97.2
3	19.70	0.95	6.80	89.7
4	20.02	0.770	6.44	87.7
6	21.62	0.061	5.63	88.4
10	21.55	0.00	4.80	76.7
12.4	21.40	0.00	2.83	71.7

はないやうである。唯仕事は綺麗にゆくが、KCl-NaCl といった特別な鹽を用ひる経費を考慮すると前述の直接酸化法の方が優れてゐると思はれる。

(e) 直接酸化法の中規模試験

以上の実験により酸化法によつて Sn は除去出来、それと同時に Sn 量の約 2.0 倍程度の Pb が損失されることが判つたが、この実験は何分 20g といふ少量の試料を取り扱つてゐるので、

Table 4 Experiments in Larger Scale for Direct Oxidation Treatment.
Pb-Alloy 500g, Temp. 800°C.

Analysis of Sample (%)	Time (min.)	Weight of Pb-alloy (g)	Sn (%)	Sb (%)	Yield of Lead (%)
1.59% Sn, 11.61% Sb	0	500	1.59	11.61	100
	20		1.53	11.39	
	40		0.09	10.75	
	50		0.01	10.74	
	60	468 → 435	0.00	10.06	97.0
	80		0.00	9.86	
	100		0.00	9.56	
	120		0.00	8.87	
	140		0.00	7.50	
	180		376.3	0.00	6.51
5.24% Sn, 11.21% Sb	0	500	5.24	11.21	100
	20		4.01	11.75	
	40		2.90	10.81	
	60		0.95	10.74	
	80	366.5	0.00	10.11	78.8

今少しく多量の 500g の試料をとつて中規模の実験を試みた。坩堝は試金用 3 號坩堝を用ひ攪拌棒はニクロム線を束ねて用ひた。

実験結果を Table 4 に示す。試料は 1.59% Sn と 5.24% Sn の 2 つのものにつき行つた。温度は 800°C で 1.59% Sn の方は約 40 分後には大體 Sn はなくなり、60 分後には完全になくなつた。このときの Pb の歩留りは 97.0% で (Sn+Sb) 量の約 0.51 倍の Pb が損失されたことになり、可成りの好結果である。こゝで分析を行つたため試料は 468g から 435g に減少したが、これから Sb を除去してみようとした。その後 120 分実験したところが熔體中に挿入してあつたサーモカップルの保護管が Slag-corrosion のため穴があいたので実験を中止した。このとき Sb は 11.61% から 6.15% 迄減少してゐた。合金の重量は 376.3g で歩留りは 85.7%、Sb のため 2.05 倍の Pb が除去さ

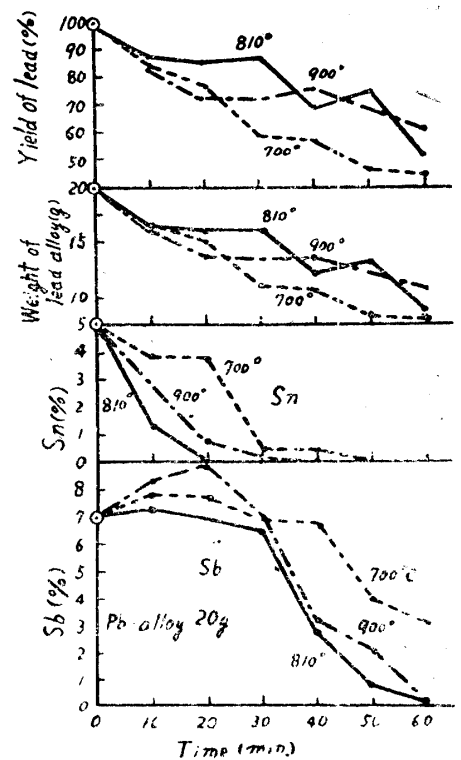


Fig. 3 Effect of Time in Direct Oxidation Process.

れることになった。

別に 5.24% Sn を含む合金から Sn のみを除去してみた。80 分の後完全に除去出来合金の重量は 366.5g に歩留りは 78.8% となった。Sb は 11.21% から 10.11% まで減少したので (Sn+Sb) 量の約 1.96 倍の Pb が損失されたことになった。前の Fig. 3 810°C, 20 分に於て Sn が完全に除去された場合約 2.33 倍の Pb が損失されてゐることとなり、KCl-NaCl 添加の間接酸化法に於ては約 2 倍の Pb を要してゐることに比較すると大體同様な結果となつてゐることがわかる。

3. 半田の脱錫

以上の実験では主として 5% Sn 程度の試料について実験を行つたが、更に Sn の多い試料としてここでは半田を選んだ。その組成は 39.72% Sn, 0.647% Sb, Balance Pb とつたもので前の結果からすると Sn と共に 2 倍の Pb が損失されるから酸化法によつて除去せんとすれば半田自身全部酸化してなくなつてしまうことになる。

(a) 直接酸化法

以上に述べた理由によつて半田の直接酸化は不可能と考へられたが試みに 700, 800, 900°C に於て Sn の除去の様子をしらべてみたものが Table 5 である。試料を 20g として 40 分まで実験を行つたが Sn は 38.72% から 34% 程度にまでしか下らない。800°C, 40 分の結果では Sn の 1.15 倍の Pb が損失されてゐるから前の場合より成績は良いやうであるがこのまゝ実験を續行しても結局全部の半田が酸化するまで Sn は除去されない豫想がつく。

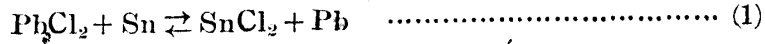
(b) PbCl₂ 添加法 (U. S. Pat. 2,043,573)

半田の脱錫について酸化法は不可能である見通しがついたので他の方法として Harris 法を試みてみたが、Sn が多いので NaOH, NaNO₃, NaCl 等は Harris の標準使用量の 2 倍を要し且 Pb 損失が 40% に達した。そこでこの方法は取り止め、PbCl₂ 添加法を試みた。Table 5

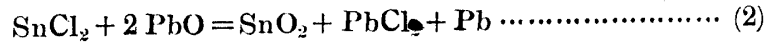
Table 5 Direct Oxidation of Solder.

Temp. (°C)	Time (min.)	Weight of Pb-Alloy (g)	Sn (%)	Yield of Lead (%)
700	—	20.00	38.72	64.1
	40	12.25	35.93	
800	—	20.00	38.72	81.9
	20	15.45	35.67	
	40	12.80	34.47	68.6
900	—	20.00	38.72	85.8
	20	16.50	33.32	
	40	13.85	34.16	71.2
700	40	17.33	29.41	100 (Pb Cl ₂ 2g)
	40	19.75	25.33	

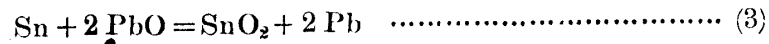
に於て 700°C に於て PbCl_2 のみ加へてみると, Sn が相當下るのみならず, Pb 歩留りも 100% 或はそれ以上に達することがわかつた. しかし PbCl_2 のみでは



となりこの反應は直ぐ平衡に達する. そこでこれに PbO を加へると



となり SnCl_2 から PbCl_2 が再生されて丁度



が進行したことと同様になる. このとき PbCl_2 は觸媒的作用をしてゐることとなる.

そこで半田 10g に對して PbCl_2 4g を加へ PbO の添加量を變へてみたものが Fig. 4 である. 温度 700°C とし時間は 40 分とした. 8g の PbO を使用すると Sn が完全に抜けた. この場合の歩留りは PbO 中の Pb が全部還元されるものとして Pb 合金中の Pb と相加したものを 100% として計算した. PbCl_2 中の Pb は還元されるとは考へなかつた. 約 4g の Sn を除去するのに 4g PbCl_2 と 8g の PbO を要したこととなる. 但しこの PbCl_2 のある部分は再使用出来る. このときタンマン管に泌み込んだもの及び揮發したものは回収出来ない. 又 PbO 8g の中 3.45g のみが PbO として損失されたのであつて残部は Pb に還元されてゐる. このとき得られる Dross の一部をとつて分析してみると Sn 52.93%, Pb 14.69% の Sn に富んだものでこれを直ちに還元すれば, 80~90% Sn, 10~20% Pb の合金が得られる筈である. 又著者の感ずるところでは PbCl_2 は前項の KCl-NaCl と同様に鹽の役目をして金屬の酸化を防止する役目もする. それ故酸化劑として PbO が必要であるとも云へよう.

4. 5% Sn 合金の PbCl_2 添加法

PbCl_2 添加法が半田に有効であることが判つたので前述の日曹の故銻についてこの方法を適用してみた.

(a) PbCl_2 添加量の影響 (550°C)

先づ PbCl_2 添加量をしらべたものが Table 6 に示してある. 試料は 50g とし, PbO 添加量を 5g とし, 時間を 40 分とした. PbCl_2 にはその熔融點を下げるために少量の NaCl を加へ共晶組成 93% PbCl_2 , 7% NaCl とした. 熔融點は 411°C である. そこで實驗温度を少しく

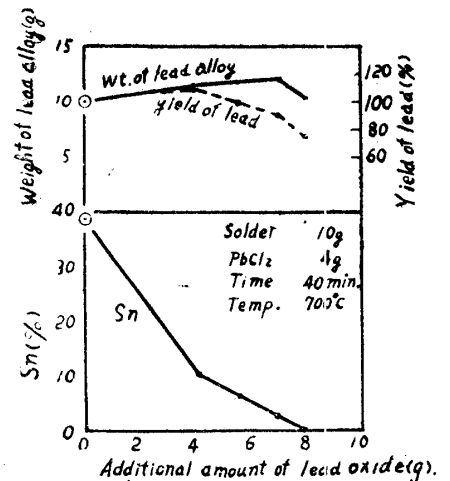


Fig. 4 Lead Chloride-Oxidation Treatment for Solder.

Table 6 Effect of Additional Amount of $PbCl_2$.
Pb-Alloy 50g, PbO 5g, Time 40 min., Temp. 550°C.

Additional Amount of $PbCl_2$ -NaCl (g)	Weight of Pb-Alloy (g)	Sn (%)	Sb (%)	Yield of Lead (%)
0	50.00	4.91	6.970	100
4	40.40	1.52	6.744	76.6
7	46.05	0.804	6.997	87.9
10	47.50	0.835	7.528	90.8

下げ 550°C とした。この結果から $PbCl_2$ -NaCl 4g では Pb 歩留りが悪いが 7~10g あれば充分とみられる。Sn の除去も悪くないが然し完全には抜けてゐない様である。因にこの方法は Sn の除去のみ有効であることが知られてゐる。

(b) PbO 添加量の影響

次に PbO の量を變へてみた。 $PbCl_2$ -NaCl は前の実験から 7g とした。試料は 50g 時間は 40 分、温度 550°C とした。その結果を Table 7 に示す。PbO を 7.9g と増しても Sn 除去は良好ならず、又 Pb の歩留りも却つて悪くなる傾向を示す。そこで次には温度の影響をみることにした。

Table 7 Effect of Additional Amount of PbO.
Pb-Alloy 50g, $PbCl_2$ 7g, Temp. 550°C, Time 40 min.

Additional Amount of PbO (g)	Weight of Pb-Alloy (g)	Sn (%)	Sb (%)	Yield of Lead (%)
0	50.00	4.91	6.97	100
5	46.05	0.804	6.997	87.9
7	42.70	1.953	6.807	77.7
9	42.80	1.748	6.727	75.3

(c) 温度の影響

温度を 550~700°C に變化させてみた。その結果を Table 8 に示す。試料 50g, $PbCl_2$ -NaCl 7g, PbO 5g, 時間 40 分、温度が上る程 Sn 除去率、Pb 歩留り共に良好となる。700°C では完全に Sn が抜けてゐる。温度は 650~700°C が適當と考へられる。但し $PbCl_2$ の揮發損失は多くなる模様である。

Table 8 Effect of Temperature.
Pb-Alloy 50g, $PbCl_2$ 7g, Time 40 min.

Temp. (°C)	Weight of Pb-Alloy (g)	Sn (%)	Sb (%)	Yield of Lead (%)
	50.00	4.91	6.97	
550	46.05	0.804	6.997	87.9
600	49.30	0.480	6.430	95.0
650	49.80	0.156	6.778	95.9
700	50.75	0.00	6.232	98.5

(d) PbCl_2 添加量の影響

上の実験から温度を 700°C とし試料 50g, PbO 5g, 時間 40分として PbCl_2 添加量の影響をしらべたものを Table 9 に示す. この場合 PbCl_2 を成る可く減少出来ないかと考へて行つたものである. $\text{PbCl}_2\text{-NaCl}$ 3g より Sn は完全に抜けるが, 3g では Pb 歩留りがやゝ劣る様である. しかし PbCl_2 を加へないで PbO のみ加へた場合と比較するとその差が歴然としてゐる.

Table 9 Effect of Additional Amount of PbCl_2 .
Pb-Alloy 50g, PbO 5g, Time 40 min., Temp. 700°C .

Additional Amount of $\text{PbCl}_2\text{-NaCl}$ (g)	Weight of Pb-Alloy (g)	Sn (%)	Sb (%)	Yield of Lead (%)
0	50.00	4.91	6.97	100
0	35.40	1.34	6.967	74.50
3	46.90	0.00	6.50	90.80
5	50.50	0.00	6.621	97.59
7	50.75	0.00	6.232	98.50

結局, 約 5% Sn を含有する合金 50g に對して PbCl_2 3~5g PbO 5g 温度 $650\sim 700^\circ\text{C}$ が必要であることとなる. 即ち Sn 量に對しては PbCl_2 1.2~2 倍, PbO 2 倍を要する. Pb の損失は PbCl_2 3g に於て Sn の 0.88 倍, PbCl_2 5g に於て 0.62 倍, PbCl_2 7g に於て 0.43 倍である. 直接酸化法の Sn 除去最適の條件である 810°C , 20 分に於ては Pb 歩留り 84.5% Pb

Table 10 Experiment in Larger Scale for Lead Chloride-Oxidation Treatment (Temp. 700°C).

Analysis of Sample (%)	Additional Amount of PbCl_2 (g)	Time (min.)	Additional Amount of PbO (g)	Weight of Pb-Alloy (g)	Sn (%)	Sb (%)	Yield of Lead (%)
1.59% Sn 11.61% Sb	PbCl_2 7.5 NaCl 0.5	5	5	500	1.59	11.61	100
		10	5		1.31	11.92	
		15	5		1.04	11.83	
		20	5		0.79	11.85	
		30	5	450.2	0.12	11.80	87.65
	PbCl_2 0.3 NaCl 0.7	5	5	500	1.59	11.61	100
		10	5				
		15	5				
		20	5				
		30	5	465	0.14	11.07	91.34
	PbCl_2 29.1 NaCl 0.9	5	5	500	1.59	11.61	100
		10	5		1.58	11.61	
		15	5		1.19	11.78	
		20	5		0.50	12.05	
		30	5	472	0.098	10.54	93.24
5.20% Sn 7.10% Sb	PbCl_2 24.2 NaCl 1.8	10	10	500	5.20	7.10	100
		20	10		4.74	7.13	
		30	10		2.24	7.10	
		40	10		1.94	7.07	
		60	10	450	0.75	6.80	85.44

損失は(Sn+Sb)の約2.33倍であり、中規模実験の800°, 80分に於てはPb歩留りは78.8%、Pb損失(Sn+Sb)の約2倍であるのに較べると良好の様である。唯PbCl₂を必要とする。

(e) PbCl₂添加法の中規模実験

試料500gを試金用3號坩堝にて処理した。試料は1.59% Sn, 11.61% Sbのものと5.2% Sn, 7.10% Sbのもの2種類を用いた。その結果をTable 10に示す。PbOの添加量は前者について5g, 5分毎に4回合計20g, 後者について10g, 10分毎に5回合計50gとした。何れも坩堝の底が圓錐形をなして表面積が大であつたためか、Pbの歩留りが小実験より劣るやうである。

5.2% Sn合金500g, PbO添加量50g, PbCl₂-NaCl 26gに於て歩留り85.44%で前のPbCl₂ 3gの90.8%よりやや劣る。Snの比較的少ないものでは本方法は直接酸化法に比してさ程優れてゐないやうである。

5. 總 括

Sn Sb Pb合金及び半田の脱錫につき酸化法及びPbCl₂添加法(U. S. Pat. 2,043,573)を試み次の結果を得た。

(A) 酸化法

(a) 比較的少量のSnを含む鉛合金に於ては酸化法によつて脱錫することが出来る。このとき最適温度は700~900°Cである。このときSn及びSbの除去と共にそれらの量の約2倍のPbが損失される。

(b) NaCl-KCl鹽を加へ空氣と遮斷しつゝ、PbOを添加する間接酸化法によつても大體空氣による直接酸化法と同様の結果を得る。

(B) PbCl₂添加法

(a) 比較的少量のSnを含む鉛合金に於て本方法は可能であるが直接酸化法に比して大して優れてゐない。最適温度は650~700°Cである。Snを完全に除去するにはSn量の1.2~2倍のPbCl₂及び2倍のPbOを要し同時にSn量の約0.4~0.9倍のPbが損失される。

(b) 多量のSnを含む半田の脱錫は直接酸化法によつては不可能であり本方法によつてのみ可能である。この場合Sn量と等量のPbCl₂, 約2倍のPbOを要する。又PbOの中43%が損失された。

本實驗は東北大學選礦製煉研究所前所長實住松二郎博士並に現所長小野健二博士の御指導、御鞭撻に負ふところ大きく厚く感謝の意を表す。