

氏 名	内 藤 博 之
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	平成 3 年 5 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 33 年 3 月 東京農工大学農学部農芸化学科卒業
学 位 論 文 題 目	酸素加圧湿式ミル法による酸化鉛（Ⅱ）の製造法に 関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 西山 諒行 東北大学教授 内田 勇 東北大学教授 奥脇 昭嗣

論 文 内 容 要 旨

酸化鉛（Ⅱ）は、管球ガラス、塩化ビニール樹脂用安定剤、各種鉛化合物等に用いられる基礎化学原料である。

現行の酸化鉛（Ⅱ）製造法は、乾式による島津式鉛粉法が主流である。この方法は、熔融法により成型された親指大の鉛を回転ミルで乾式粉碎して鉛粉とし、次いでこの鉛粉を約800℃の高温で酸化して酸化鉛（Ⅱ）の塊状物とし、過酸化物の生成を避けるため急冷された塊状物を粉碎・分級して酸化鉛（Ⅱ）粉末を製造する方法である。この鉛粉法は、①工程が煩雑、②エネルギー多消費、③作業環境の鉛粉じん汚染、④しかも製品酸化鉛（Ⅱ）への金属鉛混入による品質低下等の問題点を有しており、新しい製造法の開発が望まれている。

著者は、金属鉛粒と水と加圧酸素とを装填したミルを回転させてスラリー状酸化鉛（Ⅱ）を直接製造する方法を開発した。この方法を「酸素加圧湿式ミル法」と呼び、以下「湿式ミル法」と略記する。

本湿式ミル法は、単純な装置を用い、酸素中で鉛粒表面の水薄膜層を介して酸素を速やかに拡散させる全く新規な酸化鉛（Ⅱ）製造法である。本法は、高温を必要としない省エネルギーで簡単な工程からなり、しかも作業環境に鉛粉じん汚染を起こさずに酸化鉛（Ⅱ）が製造できる。本法の酸化鉛（Ⅱ）は微細で金属鉛を含まない高品位な製品であるという特長を有する。

本論文は、湿式ミルによる酸化鉛（Ⅱ）の製造法とその性状特性に関し、次に示す研究を取りまとめたもので、7章より構成されている。

- (1) 水に濡れた鉛の酸化による酸化鉛(Ⅱ)生成に関する基礎的研究。
- (2) 湿式ミル法による酸化鉛(Ⅱ)製造工程の設計指針の確立。
- (3) 湿式ミル法酸化鉛(Ⅱ)の性状特性把握と実用性の確認。
- (4) 湿式ミル法による酸化鉛(Ⅱ)製造技術の確立と工業プロセスの試案。

第1章 緒 論

鉛および鉛の酸化物とその製造法に関する従来の研究を整理すると共に、本研究の背景および本論文の目的と内容について要約した。

第2章 湿式による酸化鉛(Ⅱ)の生成過程および結晶形態に関する基礎的研究

湿式の3方法(鉛板水中静置法, 湿式ミル法, 鉛(Ⅱ)塩の加水分解法)での酸化鉛(Ⅱ)の生成条件と結晶形態の関係について, 金属鉛から酸化鉛(Ⅱ)が生成する過程, 酸化鉛(Ⅱ)生成に及ぼす酸素圧, 温度, 液体媒体, 陰イオンの種類と濃度, 鉛(Ⅱ)塩加水分解時の塩類濃度と種結晶の影響, 鉛(Ⅱ)イオンからマシコットが生成する過程を検討し, 次の結論を得た。

1. 鉛と水と酸素の接触で発生した局部電池により, 酸化鉛(Ⅱ)が鉛(Ⅱ)アクア錯体を経て生成する過程を明らかにした。
2. 湿式法では低温領域で酸化鉛(Ⅱ)水和物($3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$:以下(3/1)水和物と略記する)が生成するが, 酸素圧と温度の広い範囲でマシコットが主に生成することがわかった。
3. 湿式法では鉛(Ⅱ)イオンと錯体を形成しやすい陰イオンが共存するとマシコット生成領域でも(3/1)水和物が生成することを明らかにした。
4. 湿式法でマシコットが主に生成するのは, 鉛(Ⅱ)アクア錯体の加水分解で生成する多核錯体の構造と関係あることを推察した。

第3章 湿式ミル法による酸化鉛(Ⅱ)の生成に及ぼす諸因子の影響と生成速度

湿式ミル法において酸化鉛(Ⅱ)の生成速度に及ぼす諸因子の影響について検討し, 境膜モデルによる酸素の総括物質移動係数(K_A)の算出などの反応工学的吟味や鉛粒から酸化鉛(Ⅱ)の生成過程の検討を行うと共に, 連続式回転ミルを用いたベンチスケール試験でスケールアップ要因の把握を行った。その結果は次のようにまとめられる。

1. 湿式ミル法では, 適量の水と酸素と共に仕込まれた鉛粒はミル回転により水薄膜層を伴って酸素中にかき上げられ, 鉛粒が再びミル底部の水中に落下する間に鉛粒表面で酸化鉛(Ⅱ)が生成し, 生成酸化鉛(Ⅱ)の付着した鉛粒同志は水層中で擦れ合って微細酸化鉛(Ⅱ)を剥離分散して鉛粒を再生する連続過程が観察された。
2. 生成速度に対する酸素圧, ミル回転数, 固液比, 温度の影響を検討し, 本反応速度は酸素圧の1次の比例し, 回転数と共に増大し, 固液比においては, 水量依存性はないが鉛粒量に比例し, 温度の上昇と共に低下することを認めた。
3. 本反応を反応工学的に検討し, 酸素の総括物質移動係数(K_A)として下記の値を算出した。

$$\overline{KA} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ (kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$$

4. この結果から、湿式ミル法による酸化鉛(Ⅱ)生成過程では、気相にかき上げられた鉛粒表面の水薄膜層に酸素が溶解する過程が律速であると結論した。
5. 試作107dm³連続式ミルのベンチスケール試験により得た \overline{KA} 値はバッチ式ミルの値に類似し、湿式ミル法のスケールアップ要因を明らかにした。

第4章 湿式ミル法における鉛(Ⅳ)酸化物の生成とその抑制

湿式ミル法では通常0.1~0.7wt%の鉛(Ⅳ)酸化物が副生する。この鉛(Ⅳ)酸化物を含む酸化鉛(Ⅱ)を原料に顔料用の鉛化合物を製造すると、製品の色相を阻害することから好ましくない。副生する鉛(Ⅳ)酸化物の生成抑制を目的に、酸化鉛(Ⅳ)生成に及ぼすボール材質、液体媒体、酸素圧、温度、陰イオン等の影響、硝酸イオンもしくは酢酸イオンによる酸化鉛(Ⅳ)副生の抑制条件と抑制過程を検討した。その結果は次のようにまとめられる。

1. 一旦生成した酸化鉛(Ⅱ)は、ガラス、アルミナ、ステンレスのボール表面ではほとんど酸化されない。しかし鉛のボールでは酸化鉛(Ⅱ)の生成と共に鉛(Ⅳ)酸化物の生成量が増大することから、鉛(Ⅳ)酸化物は酸化鉛(Ⅱ)の生成と共に金属鉛表面で生成すると考えられる。
2. 硝酸もしくは酢酸イオンが共存すると(3/1)水和物が生成するが鉛(Ⅳ)酸化物の副生は抑制されることを明らかにした。
3. 酢酸イオン濃度0.0125 mol · dm⁻³以上、47℃で反応すると鉛(Ⅳ)酸化物は副生せず、しかも酸化鉛(Ⅱ)生成速度は約3倍向上することから、(3/1)水和物を製造するには酢酸イオン添加が有利である。
4. 硝酸イオンの抑制機構は、その一部が鉛により還元され亜硝酸イオンとなり、これが生成鉛(Ⅳ)酸化物を還元することにより発現すると考えられる。
5. 酢酸イオンは鉛(Ⅱ)イオンと錯体を形成し酸化鉛(Ⅱ)の金属鉛表面への沈着を防止するため、鉛表面での鉛(Ⅳ)酸化物の生成を抑制するものと考えられる。

第5章 湿式ミル法による酸化鉛(Ⅱ)の性状特性とその応用

現行乾式鉛粉法による酸化鉛(Ⅱ)と比較しながら、湿式ミル法による酸化鉛(Ⅱ)の性状特性を把握するために、酸化鉛(Ⅱ)への陰イオン界面活性剤吸着特性、酸化鉛(Ⅱ)や(3/1)水和物の熱分解特性と組成、(3/1)水和物の脱水過程の速度論等を検討した。また、湿式ミル法酸化鉛(Ⅱ)を原料とした応用として、塩化ビニル樹脂熱安定剤用三塩基性硫酸鉛(3PbO · PbSO₄ · 3H₂O)の合成と、鉛蓄電池の極板用活物質の調製を行い、その実用性試験を行った。その結果、次の事を明らかにした。

1. 湿式ミル法により生成した酸化鉛(Ⅱ)(マシコット)は、0.1μm以下の微細粒子で、金属鉛を含まず高品位で、クロム酸との反応性が高く、光や摩擦などの物理的エネルギーによる刺激にも安定で、乾式法酸化鉛(Ⅱ)のように常温安定形のリサージに変化しない。
2. 酸化鉛(Ⅱ)に陰イオン界面活性剤(Aerosol-OT)を吸着させると単分子吸着で化学吸着し、

その吸着は拡散律速である。

3. 湿式ミル法のマシコットは、350℃空气中で四酸化三鉛 [Pb₃O₄] に一旦完全に變化し、560℃付近から再びマシコットに變化する。
4. 湿式ミル法の水和物の組成は (3/1) 水和物であり、これは160℃でリサーチに、650℃でマシコットに變化する。
5. (3/1) 水和水物脱水過程の平均活性化エネルギー E_A は112.6 kJ · mol⁻¹ で、平均反応次数 n は0.9である。
6. 湿式ミル法の酸化鉛 (II) を用いて、実用性ある白色度を有する三塩基硫酸鉛が製造できる。
7. 湿式ミル法の酸化鉛 (II) を用いて、実用性ある鉛蓄電池極板用の活物質が調製できる。現行乾式酸化鉛 (II) に比べて陽極での利用率が約40%高く、過電圧が充電時で13%、放電時で17%低く、電池の充放電サイクルは1.5倍にできる。

第6章 湿式ミル法の工業プロセスの試案

酸化鉛 (II) の生成条件 (酸素圧、固液比、ミル回転数、反応温度、液体媒体、共存陰イオン) と結晶形態、生成速度との関係を基礎に、湿式ミル法の製造工程上の技術的問題点について検討し、一つのフローシートを想定した。なお製品酸化鉛 (II) は濃縮されたマシコットスラリーにとどめ、乾燥製品とはしなかった。生産規模は PbO 換算で 2 t/h の生産量を目標とした。主な問題点とその対応は次のようにまとめられる。

1. 原料金属鉛粒 (3 ~ 5 mm φ) を成型するため、熔融鉛を雨粒状で温水中に落下させる方法を開発した。
2. 耐圧 (2 ~ 3 kg · cm⁻²) 回転ミルを、試作連続式回転ミルのデータを基礎に設計した。
3. 回転ミル内へ鉛粒・水・酸素を連続供給するために、ロッキージェョイントを採用した。
4. 回転ミル内での鉛粒・水・酸素の接触を向上させるためにミル内壁に掻き上げ板をセットした。
5. 酸素原料としての酸素と空気の経済性を検討し、圧縮空気よりトータルコストで酸素が有利であることを示した。
6. マシコット製造で回収スラリーの迅速な固液分離を行うために、PbO 1 t 相当スラリーに 3.7 kg の沈降剤 (Na₂CO₃) を添加する処理方法を開発した。
7. 鉛化合物の用途目的に応じ顔料等では、製造原料に 0.013 mol · dm³ 濃度酢酸共存下、30℃以上で反応させて調製する (3/1) 水和水物を使用するなどの製造条件を設定した。

第7章 総括

本研究で得られた主な成果をまとめた。

審 査 結 果 の 要 旨

酸化鉛 (PbO) は、管球ガラス、樹脂安定剤などに用いられる工業原料で、現在主に島津式鉛粉法などにより製造されている。現行製造法には、工程が煩雑、エネルギー多消費、鉛粉塵汚染などの問題がある。本論文は、鉛粒と水と酸素を装填したミルを回転させてスラリー状酸化鉛を製造する新しい方法に関して、酸化鉛の生成過程、結晶形態、生成速度、生成物の性状と応用などの研究を纏めたもので全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、湿式法における酸化鉛の生成過程と結晶形態に及ぼす反応条件の影響を述べている。湿式法では、10–60℃、酸素圧6 atm までの範囲で主にマシコット形の酸化鉛が生成し、3–6℃の低温では酸化鉛水和物 ($3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) が生成する。しかし、鉛(II)イオンと錯体を形成しやすい陰イオンが共存するとマシコットの生成領域でも水和物が生成するという興味ある知見を得、本法での鉛の酸化が電気化学的反応であることを明らかにしている。

第3章では湿式ミル法での酸化鉛の生成に及ぼす諸因子の影響と生成速度について述べている。本法では、水、加圧酸素と共に仕込まれた直径3–5 mmの鉛粒がミル回転により表面水薄膜を伴って酸素中へ持ち上げられ、再び水中に落下する間に鉛粒表面に酸化鉛が生成し、それらが擦れ合っで微細な酸化鉛スラリーが生成し、鉛の反応面が再生される。酸化鉛の生成速度に及ぼす酸素圧や温度、ミル回転数などの反応条件の影響を反応工学的に解析し、気相中の鉛粒表面の水薄膜への酸素の溶解が律速であると結論し、酸素の物質移動係数を示し、107dm³の反応装置を用いたベンチスケール試験でも実証している。

第4章では過酸化鉛 (PbO₂) の副生とその抑制について述べている。本法では、0.1–0.7%の過酸化鉛が副生するが、これを含む酸化鉛を顔料の原料として用いると製品の色相を阻害する欠点がある。しかし、少量の硝酸や酢酸イオンの添加によりその生成を抑制できることを見出し、その機構を明らかにしている。

第5章では酸化鉛の性状と応用について述べている。本法で生成した酸化鉛は微細で反応性に富み、金属鉛を全く含まず高品位なことを示し、熱分解特性や界面活性剤の吸着特性を明らかにし、本法による酸化鉛が塩化ビニル樹脂安定剤の原料や鉛蓄電池用極板の活物質として有用であることを明らかにしている。

第6章では新しい鉛粒の調製法などをも加えて本法の工業プロセスの構想を述べている。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、省エネルギーかつ単純な工程からなり、しかも鉛粉塵汚染を起こさずに高品質の酸化鉛を製造する新しいプロセスの開発に関する知見を纏めたもので、化学工学及び無機工業化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。