

氏 名	ひ の みつ ひさ 日 野 光 久
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 58 年 1 月 12 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 38 年 3 月 東北大学教育学部学校教育学科卒業
学 位 論 文 題 目	溶融スパイスの活量と相平衡に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 阿座上竹四 東北大学教授 矢沢 彬 東北大学教授 江島 辰彦 東北大学教授 萬谷 志郎

## 論 文 内 容 要 旨

非鉄金属の原料鉱石には、一般に微量ながら砒素およびアンチモンが含まれており、製錬の種々の工程で目的金属から分離され、スラグに除去される他に煙灰、ドロス、殿物等の製錬中間産物に濃縮される。これらの中間産物には鉛の他に銅、亜鉛、ビスマス、銀、金等多くの有価金属が含まれているために、還元性の炉で溶融処理し、生成される鉛相に他の金属も溶解して回収するというプロセスがある。しかし、砒素、アンチモンが含まれているためにスパイスが生成され、溶融状態でスパイス相と鉛相の 2 相に分離する。ここで生成されるスパイスを本研究では鉛溶錬スパイスと呼んでいるが、その基礎的な諸性質についてはほとんどわからないまま実業が行われているのが実状である。さらに、将来鉱石中の砒素濃度が高くなることが予想され、スパイスが関係する製錬を行う機会が増えるものと考えられることから、スパイスの諸性質を明らかにしておくことが重要である。

本論文は、このような観点から鉛溶錬スパイスの挙動を明らかにすることを主な目的として、まずスパイスの基本となるいくつかの溶融砒素系合金、およびアンチモン系合金の活量を測定し、次に鉛相とスパイス相の 2 相平衡、さらに両相間の金、銀の分配に関する実験を行い、その結果よりスパイスの生成およびスパイスへの有価金属、とくに金、銀の溶解を支配する要因について明らかにしようとするものである。

本論文は 7 章から成り、以下章の順にその内容を要約する。

## 第1章 緒 言

本研究の目的および意義について述べている。

## 第2章 等圧法による溶融砒素系合金の活量測定

砒素は蒸気圧が大きく、また毒性を有するため等の実験上の困難から砒素が関与する熱力学的数値はきわめて乏しいが、本章では砒素の蒸気圧が大きいことを利用し、等圧法を用いて、スパイスの基本系である溶融 Fe-As, Ni-As, Cu-As, Pb-As, Ag-As, Au-As 各2元系、および Fe-Cu-As, Fe-S-As, Cu-S-As 各3元系の砒素の活量を主に 1150°C で測定した。

活量の挙動より、鉄、銅およびニッケルと砒素の間の親和力は非常に大きく、これらの系はスパイスとして安定して存在すること、これに対し、鉛、金、銀と砒素との間の相互作用は非常に小さいことが熱力学的に明らかとなった。このような構成成分間の関係により、スパイス相には砒素が多く濃縮され、それと平衡する鉛相には砒素がほとんど分配されないこと、スパイス中の金、銀は砒素と関係して溶解するのではなく、他の成分の影響によって溶け込むものと推察される。

Fe-Cu-As 3元系の砒素の活量は Fe-As, Cu-As 系の活量の加成性よりさらに負に偏倚する結果が得られ、鉄と銅の共存により、スパイスとしてより安定するのに対し、Fe-As, Cu-As 系に硫黄を添加した場合には、砒素の活量係数が増大してスパイスが不安定となる傾向が認められ、マット相における砒素の活量係数は1よりもかなり大きな値を示すものと推察される。

## 第3章 起電力法による溶融砒素系合金の活量測定

等圧法は砒素系合金の活量測定に適しているが、成分の蒸気圧の関係から測定できない多くの合金系がある。そこで、砒素系合金の測定範囲を広げるために起電力法を応用することとし、ここでは溶融 Sn-As, Sb-As および In-As 各2元系合金の錫、アンチモン、インジウムの活量を 700°~900°C の温度範囲で測定した。

いずれの系においても合金と平衡する砒素の蒸気圧が高くなるために、砒素が 50 at % 以下の組成範囲でしか測定することができず、砒素の活量を導出することができない。そこで Sn-As および In-As 系においては等圧法により砒素の活量を 2~3 点測定し、その 1 点を用いて Gibbs-Duhem 式を積分する時の積分定数を決定して砒素の活量を導出した。

その結果、起電力法と等圧法で測定した 2 元系の両成分の活量が Gibbs-Duhem 式の関係を満たすことから、活量の測定方法の妥当性を確認した。一方、Sb-As 系は蒸気圧の関係で等圧法を適用することができないので、正則溶液を仮定することにより、砒素の活量を導出した。

本研究の等圧法、起電力法による測定、および文献値による溶融砒素 2 元系合金の砒素の活量の検討により、第 4, 5, 6 周期元素と砒素との合金では周期数の増加によって  $\gamma_{As}^0$  が増大することを確認した。

## 第4章 流動法による溶融アンチモン系合金の活量測定

一般にスパイスは砒素系合金であるが、同時にアンチモンが含まれる場合も多く、スパイスの挙

動を推察する上で、その基本系であるアンチモン系合金の熱力学的性質は重要である。そこで、流動法を用いて溶融Ag-Sb, Au-Sb, Ga-Sb, In-SbおよびTl-Sb各2元系合金のアンチモンの活量を1000°~1200°Cの温度範囲で測定した。

本研究で測定したアンチモン系合金の成分の活量はRaoult則から負に偏倚する傾向があり、アンチモンの活量は途中の組成で温度依存性が逆転し、活量曲線が交差する。しかしながら、他成分の活量はいずれも温度の上昇によりRaoult則に近づくというアンチモン系合金で多く認められる挙動を示した。

第2成分が共通のアンチモンと砒素の2元系合金を比較したところ、多くの合金で活量曲線がほぼ類似した挙動を示すことが明らかとなった。一般には砒素系合金の活量測定が困難であることから、測定ができない場合にはこの関係によりアンチモン系合金から砒素系合金の活量の概略値を推定することができる。

## 第5章 鉛溶錬スパイス状態図の検討

本章では、鉛溶錬スパイスに関係するいくつかの基本系におけるスパイス相と鉛相の2液相分離範囲を、主に1200°Cで決定した結果について述べている。

基本系の一つであるPb-Fe-As 3元系では鉛をわずかに溶解したFe-As系スパイスと、微量の鉄を溶解した鉛相との2液相に分離し、広い2液相分離範囲を持つが、この系に銅を添加したPb-Fe-Cu-As 4元系では銅の割合の増加とともに2相間の相互溶解度が増大し、2液相分離範囲が狭くなってPb-Cu-As 3元系の2液相分離範囲に近づく。すなわち、鉄と銅の割合によってスパイスへの鉛の溶解度が大幅に変化するという結果が得られた。また、Pb-Cu-Sb系はPb-Cu-As系と類似した2液相分離範囲を示した。

本実験によって得られた2相間の相関係に基づき、製錬中間産物から鉛を回収する工程でスパイスが生成される時には、予め銅を除去し、鉄の割合を多くしておくことがスパイスへの有価金属の損失を少なくするために有効であることを明らかにした。また、スパイス組成と鉛相への不純物溶解の関係についても検討した。さらに非鉄金属の溶錬で重要な共存元素であり、製錬中間産物にも含まれる硫黄はスパイス相と鉛相間の相互溶解度を増大させるが、亜鉛の共存はほとんど影響をおよぼさないことが明らかとなった。

## 第6章 溶融スパイス相と鉛相間の銀および金の分配

本章では、スパイス相と鉛相間の銀、金の分配に関する実験を行い、スパイス相への有価金属の溶解を支配する要因について考察した。

Pb-Cu-As 3元系では鉛相とスパイス相の溶解銀濃度がほぼ等しくなるが、銅の一部を鉄で置換したPb-Fe-Cu-As 4元系では、銅の割合の減少とともにスパイスに分配される銀の割合は少なくなる。銅を全く含まないPb-Fe-As系では組成によって異なるものの、スパイス相の銀濃度は鉛相のほぼ1/30となり、Pb-Cu-As系に比較してスパイスへの銀の溶解は非常に少なくなる。金もほぼ同様の分配挙動を示すが、一般に銀よりも多くスパイスに分配されるという結果が

得られた。

これらの分配挙動，および凝固スパイスのX線マイクロアナライザによる分析から，銀はスパイス中の鉛，金は銅と密接な関係を持ってスパイスに溶解することを明らかにした。さらに第5章で明らかにしたスパイス相と鉛相との平衡関係をも考慮することにより，スパイスへの貴金属の溶解を少なくするためにはスパイス相の銅を少なく，鉄の割合を多くすることが有効であることを見出した。しかしながらスパイスへの有価金属の溶解を避けることができないので，鉛によってスパイス中の有価金属を抽出回収することについて検討を行った。

さらに，構成成分の2相間の分配係数と鉛中における活量係数との関係から，スパイス相における各成分の活量係数を推察することを試みた。

## 第7章 結 論

本研究についての総括であり，論文内容を要約して述べた。

## 審査結果の要旨

非鉄金属の溶融製錬工程，とくに随伴元素などが濃縮した中間産物の処理工程では，Cu，FeなどとAsあるいはSbとの共融体である，いわゆるスパイス相がしばしば生成するが，近年，原料鉱石の品質低下にともなってスパイスの生成量が増大する一方，As，Sbなどの製錬主工程での挙動や，環境への影響が問題となりつつある。しかるにスパイス相の生成に関する相平衡や熱力学的性質などは，Asに関する実験の困難性から従来不確かなままとなっていた。

著者はこのような背景から，金属鉛相と平衡するスパイス相について相平衡，成分の活量，貴金属の溶解等を明らかにすることを企図し，基礎的な研究を行ってきた。本論文はその成果をまとめたもので，全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章と第3章では，Asを含む2元および3元溶融合金の活量測定について述べている。すなわち，第2章では等圧法を用いてAs-Me (Me=Fe, Ni, Cu, Pb, Ag, Au) 2元系およびFe-Cu-As, Fe-S-As, Cu-S-Asの各3元系の溶融合金についてAsの活量を測定した経過について，また，第3章は封入H型セルを用いた起電力法によるAs-Me (Me=Sn, Sb, In)溶融2元合金の活量を測定した結果について述べている。これらの合金系の大部分は，はじめて活量が明らかにされたもので，測定された結果は溶融合金の熱力学的数値として重要であると同時に，スパイスに関する基礎知識を与えるものである。

第4章では，流動法を用いてSb-Me (Me=Ag, Au, Ga, In, Tl)溶融2元合金の活量測定を行った結果について述べており，活量と周期律との関係において，As合金系と類似した傾向を見出している。

第5章は金属鉛と平衡するスパイスの基本系として，Pb-Fe-As, Pb-Cu-As, Pb-Cu-SbおよびPb-Fe-Cu-Asの各系をとりあげ，1473 Kにおけるスパイス-鉛間の2液相分離平衡について状態図的に明らかにしている。これらの系のうちPb-Cu-As系を除いては，すべて初めて相関係が明らかにされたもので，スパイスの生成，平衡について重要な知見を与えている。

第6章では，スパイス-鉛間のAuおよびAgの分配係数について，スパイス組成を変化させて測定を行い，これらの貴金属をはじめとする有価金属のスパイスへの溶解を支配する要因について考察している。また，スパイスに溶解した有価金属を溶融鉛によって抽出する方法が実用性に富むことを計算と実験の両面から確かめている。

第7章は結論である。

以上要するに，本論文は非鉄金属溶錬過程におけるスパイスの挙動を解明することを目的として，スパイスの基本系の活量と相平衡ならびに貴金属の分配等について明らかにし，スパイスの挙動に関する理論的基礎を与えたもので，金属工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。