鉛製錬に関する熱力學的研究 (第5報)*

熔融鉛中の硫黃の活量係數におよぼす諸元素の影響について

萩 原 久 人**

Hisato Hagiwara : Thermodynamical Study on Lead Smelting (5). Effects of Various Elements on the Activity Coefficient of Sulphur in Liquid Lead. The chemical activity of sulphur in liquid lead containing element X (either Ag, Cu, Bi or Sb) was measured by means of the reaction formula.

at the temperature range of 800~900°. From the results obtained, it was concluded that the activity coefficient of sulphur in liquid lead increases with Ag, Sb and Bi content, and was lowered with Cu content. The effect of coexistence of Sb and Bi was also measured.

(Received June 25, 1956)

I. 緒 言

鉛に溶解する硫黃の活量係數は

なる反應の平衡状態における硫黃濃度と $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ との關係を測定して求めることが出来る。この平衡が方鉛礦に最も普通に隨伴して出て来る諸元素—Ag, Cu, Sb および Bi の存在により如何に變化するか、すなわちこれらが鉛中の硫黃の活量係數におよぼす影響については知られていないようであるので、800~900° において本平衡を諸元素共存のもとで測定した。

II. 測定方法

實驗方法の概要は前報⁽¹⁾の如くであつて Bi_2S_3 上に一定流速の H_2 を通して目的とする $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ 一定の混合ガスを作りこれを試料中に泡立たせる。試料は Pb-S-Ag の場合には Ag_2S , PbS, Ag, Pb など混合して空気を排除して加熱硫化させたもの、Pb-S-Cu の場合には豫め Pb-Cu 合金に昇華硫黃を混合して同様加熱硫化させたもの、Pb-S-Sb, Pb-S-Bi, Pb-S-Sb-Bi の場合には Pb-S-Ag の場合と同様にして作製した。状態圖⁽²⁾によれば Cu を除く他の系においては本實驗で行つた温度、濃度では一様な液相をなし、Pb-S-Cu の場合には前報⁽³⁾に示したように生成した Cu_2S の化合物に溶解限度があるために低濃度のもの

のについて測定した。流速 15.13 cc/m で流動法によつて行つた。排出ガスの $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ の値が一定になるのを待つて試料を急冷し燃焼法によつて硫黃を定量した。水素の純化方法は前同様であつて、 $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ は $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ の混合溶液に H_2S を吸収せしめ沃度法によつて定量した。試料中の Ag は Volhard 法により、Cu は電解によつて定め、Sb, Bi はそれぞれ容量法、重量法によつて定めた。

III. 測定結果および考察

いま溶鉛中に第三成分 X が S と共存し、 $\text{H}-\text{H}_2\text{S}$ 混合ガスで平衡させた場合

なる反應の平衡恒數を K , S の活量係數を f_{S}^{X} とすると

$$K = P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} [\% \text{S}] f_{\text{S}}^{\text{X}}$$

となり $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} [\% \text{S}]$ は第三成分 X が共存したときの値でこれは實測値に相等しこれを K' とおく。K は理想状態すなわち $[\% \text{X}] \rightarrow 0$ に外挿した場合の値で X を含まないときの $\text{S} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{S}$ なる反應の平衡恒數 K_0 に等しく、Pb-S 二元系のそれに相等しい、これは前報により既知である。従つて S の活量係數は

$$f_{\text{S}}^{\text{X}} = K'/K_0$$

となるから K' を測定すれば f_{S}^{X} が求められる。

1. Ag の影響

3%Ag, 6%Ag につき 800~900° において測定し、縦軸に $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ 横軸に %S を取つて表わすと Fig. 1~3 の如くなる。各點は大體直線上に乗り稀薄溶液としての性質を示す。

** 大阪府立大學工業短期大學部

* 1954 年 4 月本會東京大會において一部發表

(1) 著者, 本誌, 16(1952), 500.

(2) 岩瀬, 岡本, 二元合金の状態圖

(3) 著者, 本誌, 第 4 報.

なる反應の平衡恒数 K_0 は 800°, 850°, 900° においてそれぞれ 17.6×10^{-3} , 21.8×10^{-3} , 27.0×10^{-3} であるから

Fig. 1 Effect of Ag on activity coefficient of sulphur at 800°.

Fig. 2 Effect of Ag on activity coefficient of sulphur at 850°.

Fig. 3 Effect of Ag on activity coefficient of sulphur at 900°.

せ、脱硫を困難にすることが判る。温度低下による Cu, S の溶解度は相當に減少するのであるから、この操作は實際上行われているところである。

3. Sb および Bi の影響

800° における 5 % Sb, 10 % Sb ; 5 % Bi, 10 % Bi につ

いての測定結果を次の Fig. 5~6 に示す。この場合も %S が低いのでガス組成と %S との関係は略々直線となる。

圖には比較のため Sb, Bi を含まない Pb-S 二元系の場合も同時に示しておいた。兩者共この直線より上側にあり、活量係数の値は増加する。同様にして活量係数を計算すると f_S^{Sb} は 10 % Sb, 5 % Sb につきそれぞれ平均 3.55, 2.27 ; f_S^{Bi} は 10 % Bi, 5 % Bi につき平均 4.67, 2.67 となる。

2. Cu の影響

2 % Cu についての測定結果を次の Fig. 4 に示す。ガス組成と %S との関係はこの場合も直線となり何れの場合も Pb-S 系の下側に位置し、上と同様にしてこの場合の活量係数 f_S^{Cu} を計算すると 800°, 850°, 900° においてそれぞれ 0.60, 0.71, 0.67 となり温度による活量係数の変化は殆んどないものと見做される。すなわち Cu が存在すると硫黄濃度が同一でも、活動度は低下する。従つて Cu の存在は S の逃散能を低下さ

せる。脱硫を困難にすることが判る。温度低下による Cu, S の溶解度は相當に減少するのであるから、この操作は實際上行われているところである。

Fig. 4 Relation between $P_{H_2S}/P_{H_2} \times 10^3$ and %S at various temperatures. (2% Cu alloy).

Fig. 5 Effect of Sb on activity coefficient of sulphur at 800°.

Fig. 6 Effect of Bi on activity coefficient of sulphur at 800°.

き 800° で行つた結果を次の Fig. 7 に示す。Pb-S-Sb, Pb-S-Bi 兩合金共に硫黄の活量係数を増加させるのであるか

が低いのでガス組成と %S との関係は略々直線となる。

圖には比較のため Sb, Bi を含まない Pb-S 二元系の場合も同時に示しておいた。兩者共この直線より上側にあり、活量係数の値は増加する。同様にして活量係数を計算すると f_S^{Sb} は 10 % Sb, 5 % Sb につきそれぞれ平均 3.55, 2.27 ; f_S^{Bi} は 10 % Bi, 5 % Bi につ

き平均 4.67, 2.67 とな

り兩者の作用は殆んど

同一であるが Bi の方がやや強いようである。すなわち Sb, Bi 共に Pb 中の S の活量係数を増加させるように働き、従つて脱硫を容易にすることが判る。

4. Sb, Bi 共存の場合の影響

5 % Sb, 5 % Bi を共存せしめた Pb-S-Sb-Bi 合金につ

ら、これらの組合わさった合金についてのSの活量係数の値

Fig. 7 Effect of Sb and Bi on activity coefficient of sulphur at 800°.

Sb-Bi 直線はこの値を示したもので測定結果はこの直線の

Fig. 8 Effects of several elements on activity coefficient of sulphur in liquid lead at 800°.

f_S^X と % X とは X が Ag, Sb, Bi 共に大體直線上に乗り Cu の場合は測定値が 2% に限るのでこれまでは直線が成立つと假定した。測定値が少いのでこれだけで判断するのは困難と思われるが大體の傾向が判る。これから熔鉛中の S の活量係数におよぼす X の影響の interaction parameter

は一層増大することが期待せられる。この場合の活量係数の値 f_S^{Sb-Bi} を上同様にして求めると平均 5.29 となり遙かに大きな値となる。この関係は四元溶液につき一括して報告する豫定であるが大體、

$$f_S^{Sb} \times f_S^{Bi} = f_S^{Sb-Bi} = 6.09$$

が成立することが判る。Fig. 7 の Pb-S-

値より幾分低目に出ているが近似的にこの関係を満足している。

以上の 4 元素について 800° における $\log f_S^X$ と % X との関係を図示したので Fig. 8 である。すなわち $\log$

$$e_S^X = \frac{\log f_S^X}{[\%X]}$$

の値を概算すると次のようになる。

$$e_S^{Cu} = -0.11, e_S^{Ag} = +0.045, e_S^{Sb} = +0.06, e_S^{Bi} = +0.076$$

すなわち通覧して S との結合力が Pb を標準にして大なる

Table 1 Stability of sulphides by dissociation pressure at 1000°K.

Sulphide	Pressure of S_2 (atm)
PbS	3.5×10^{-8}
Cu ₂ S	1.6×10^{-10}
Ag ₂ S	2.7×10^{-6}
Sb ₂ S ₃	2.5×10^{-4}
Bi ₂ S ₃	1.9×10^{-3}

Cu は負値に順次 Ag, Sb, Bi の順に変化している。

これらの元素の S との親和力を定量的に示す方法として各硫化物の 1000° K における硫黄の解離壓を求めると (4) 次の Table 1 の如くである。

すなわち Cu, Pb, Ag, Sb, Bi の順に結合力が弱くなり interaction parameter の値もこの順序に変化している。

IV. 總括

鉛に溶解する硫黄の活量係数は $S(\text{in liq-Pb}) + H_2 = H_2S$ なる反応の平衡状態における P_{H_2S}/P_{H_2} と S 含有量との関係を調べることによつて決めることが出来る。この関係が Ag, Cu, Sb および Bi の存在によりどう変化するかを Pb-S-X 合金につき測定し次の結果を得た。

(1) Ag, Sb, Bi の存在は Pb に溶解する S の活量係数を増加させる作用をもつ。

(2) Cu の存在は反対に低下させる。

(3) Sb, Bi 同時共存の場合には大體について $f_S^{Sb} \times f_S^{Bi}$ の値の活量係数となる。

(4) 溶融鉛中の S の活量係数におよぼす上記諸元素の interaction parameter の e_S^X を概算し、この順序と X と S との親和力の順序とは一致する。

終りに御指導を賜つた佐野先生に深甚の謝意を表す。

(4) Basic Open Hearth Steelmaking Process, AIME, (1951), 568.