Na₂O-Sb₂O_m, Na₂O-As₂O_m 系溶融スラグの CO₂ 溶解量と Sb と As の賦存状態*

福山 博之**1 加藤 徹**2 生津 安章**3
藤澤 敏治**4 山内 睦文**4

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 12 (1991), pp. 1322-1330

Solubilities of CO₂ and Redox Equilibria of Sb and As in Na₂O-Sb₂O_m and Na₂O-As₂O_m Melts*

Hiroyuki Fukuyama**1, Toru Kato**2, Yasuaki Ikitsu**3
Toshiharu Fujisawa**4 and Chikabumi Yamauchi**4

Solubilities of CO₂ and redox ratios of Sb and As ($n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$, $n_{\text{As}^{3+}}/n_{\text{As}^{5+}}$, n : the number of moles) in Na₂O-Sb₂O_m and Na₂O-As₂O_m melts were studied. The equilibrium measurements were conducted over the composition range of $1 > N > 0.7$ ($= n_{\text{Na}_2\text{O}} / (n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{M}_2\text{O}_5})$, M: Sb or As) under the partial pressures of CO₂ and O₂ of 0.01~0.1 MPa and 0.005~1000 Pa, respectively, at the temperatures of 1423 and 1523 K.

The results are summarized as follows.

Antimony exists in Na₂O-CO₂-Sb₂O_m melts not only in pentavalent (SbO₄³⁻) but also in trivalent (SbO₂⁻) state, their relative proportions depending on the experimental conditions. It is, therefore, reasonable to consider that CO₂ solubility in the melts is determined by the following reactions:

and

Arsenic exists predominantly in the form of pentavalent anion (AsO₄³⁻) in Na₂O-CO₂-As₂O_m melts. As the pentavalent arsenic is more stable compared with antimony, the redox reaction of arsenic has almost no effect on the CO₂ solubility in the melts. And CO₂ solubility is determined by the following reactions only,

and

However, with increasing the content of arsenic oxide in the melts, the evaporation reaction of trivalent arsenic oxide (As₄O₆),

becomes significant.

(Received May 22, 1991)

Keywords: CO₂ solubility, redox equilibrium, Na₂O-Sb₂O_m melt, Na₂O-As₂O_m melt, $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$, $n_{\text{As}^{3+}}/n_{\text{As}^{5+}}$

I. 緒 言

著者らは、粗銅の精錬ならびに高純度銅製造の観点から Na₂CO₃ スラグの適用に注目しており、Sb 酸化物含有 Na₂CO₃ 系スラグの Na₂O の活量および CO₂ 溶解量の一部

については既に報告した⁽¹⁾。ところで、Sb, As 等は、標記スラグ中で種々の条件により、その Redox 比($n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ と $n_{\text{As}^{3+}}/n_{\text{As}^{5+}}$, n : モル数)が変化する可能性があり、それが CO₂ 溶解量、すなわち、スラグの組成に影響を及ぼす可能性がある。そのため、Sb と As の溶銅-Na₂CO₃ 系スラグ間の分配挙動を明らかにするためには、スラグ中

* 1989年10月日本金属学会秋期大会に発表

**1 名古屋大学大学院生(Graduate Student, Nagoya University, Nagoya)

**2 名古屋大学大学院生, 現在: 住友金属工業(株)(Graduate Student, Nagoya University, Nagoya. Present address: Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki)

**3 名古屋大学学生, 現在: 大同特殊鋼(株)(Undergraduate Student, Nagoya University, Nagoya. Present address: Daido Steel Co., Ltd.)

**4 名古屋大学工学部材料機能工学科(Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

におけるそれらの Redox 比および賦存状態を明確にしておく必要がある。そこで本研究では、Na₂O-Sb₂O_m と Na₂O-As₂O_m 系各熔融スラグ中の Sb と As の Redox 比および CO₂ 溶解量を、CO₂ 分圧、スラグ組成、酸素分圧、温度の関数として求めた。その結果から、CO₂ 溶解量を支配する反応とそれぞれの融体中での Sb あるいは As の賦存状態について考察した。

II. 実験方法

1. 試料融体の調製

(1) Na₂O-CO₂-Sb₂O_m 系

約 443 K で 1.2 Ms (14d) 以上乾燥させた特級試薬の Na₂CO₃ と Sb₂O₅ を $N = (n_{\text{Na}_2\text{O}} / (n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{Sb}_2\text{O}_5}))$ が 0.75 ~ 0.95 となるように混合し、アルミナ坩堝に移した。

(2) Na₂O-CO₂-As₂O_m 系

本系の試料融体の作成には、特級試薬の Na₂CO₃ と Na₂HAsO₄·7H₂O を用いた。Na₂HAsO₄·7H₂O は $N = (n_{\text{Na}_2\text{O}} / (n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{As}_2\text{O}_5})) = 0.667$ に相当するので、Na₂CO₃ と混合することにより N が 0.667 ~ 1 までの種々の組成の試料を得ることができる。Na₂HAsO₄·7H₂O は、約 393 K で融解し、約 523 K で脱水反応により Na₄As₂O₇ の白色粉末になる性質がある⁽²⁾。N ≤ 0.85 の As 含有量の多いスラグ組成では、多量の Na₂HAsO₄·7H₂O を必要とするので、激しい脱水反応による突沸の可能性がある。坩堝内での突沸を防ぐために、まず Na₂CO₃ と Na₂HAsO₄·7H₂O を所定量秤りとしてピーカー内で加熱し、約 373 K に達したならば、均質な溶液となるように少量の純水を加え、攪はんしながら水分を蒸発させてゲル状にした後、坩堝に移した。As 含有量の少ないスラグ組成 (N > 0.85) では、このような操作を行うことなく、Na₂CO₃ と Na₂HAsO₄·7H₂O を所定量秤りとり、混合後、そのまま坩堝に移した。

As の含有量の少ないスラグ組成 (N > 0.85) ではアルミナ坩堝を使用した。As 含有量の多いスラグ組成 (N ≤ 0.85) ではアルミナ坩堝を使用するとスラグとアルミナ坩堝が反応して坩堝の侵食が起こったため、白金坩堝を使用した。

2. 実験装置および手順

温度制御にはプログラム式 PID 調節計を用いた。試料を入れた坩堝を SiC 電気抵抗炉中の均熱帯の位置にセットする。急激な CO₂ の放出による試料のふきこぼれを防ぐため、またスラグ中の水分を除去するために、一旦 973 K で 7.2 ks (2 h) 保持した後、1523 K あるいは 1423 K まで昇温し、それぞれの温度に保持した。最初にある程度 Ar 雰囲気中で CO₂ を放出させた後、CO₂, CO, O₂ と Ar を所定の CO₂ 分圧、酸素分圧となるように適宜混合し、内径 4 mm のアルミナ管を通して $1.67 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \cdot$

s⁻¹ (100 Nml/min) の流速で試料に吹き付け、試料と気相とを平衡させた。一定時間ごとにステンレス棒を坩堝内部に挿入し急冷付着させることにより試料を採取した。採取した試料については次の 3 種の分析を行った。

(1) 3 価の Sb あるいは As の定量

3 価の Sb と As の定量には KMnO₄ 酸化滴定法を適用した。試料の酸溶解時に Sb および As の Redox 比が変化しないような条件を確立するため、純度 98% 以上の Sb₂O₃ と 99.95% 以上の As₂O₃ の試薬を用いて定量操作を行った。Sb₂O₃ の溶解には 3 価の Sb の酸化が起こらないように還元性の酸である HCl を用い、Zimmermann-Reinhardt 溶液⁽³⁾を添加した後、滴定した。また As₂O₃ は酸性溶液では完全には溶解しなかったため、NaOH 水溶液を用いて溶解した後、HCl を添加して酸性溶液として滴定した。滴定は、大気中、室温にて行った。この結果 3 価の Sb および As は、±3% 以内の誤差で定量できることを確認した。

(2) CO₂ 溶解量の定量

CO₂ 溶解量の定量は、B₂O₃ 融解電量滴定法⁽⁴⁾により行った。採取した試料をムライト製のボートに入れ、B₂O₃ を加えて、1223 K で融解した。これにより、試料中に炭酸イオン (CO₃²⁻) の形で吸収されている弱酸の CO₂ を気体として追だし、電量滴定分析装置 (クロマチック C) を用いて定量した。あらかじめ分析精度を確かめるために、純粋な Na₂CO₃ を用いて同様の操作を行い、±5% 以内の誤差で定量できることを確認した。

(3) Na と全 Sb あるいは As の定量

試料を長時間融融状態で保持している間に、スラグ成分の蒸発損失が起こり、スラグ組成が変動する可能性があることが予測された。そこで、各採取試料について Na および全 Sb あるいは全 As の原子吸光分析を行い、実験後のスラグ組成を決定した。

III. 実験結果および考察

1. CO₂ 溶解量の経時変化

CO₂ 溶解量、全 Sb のうちの 3 価の Sb の割合 ($n_{\text{Sb}^{3+}} / n_{\text{Sb}_{\text{total}}}$) およびスラグ組成 N の経時変化の一例を Fig. 1 に示す。これは、初期スラグ組成 N が 0.95、CO₂ 分圧が 0.01 MPa の条件下で測定したものである。初めから混合ガスを流すとスラグ中の CO₂ が放出されにくく、平衡到達までに長時間を要することから、Fig. 1 に示すように、まず Ar ガスのみを流し、CO₂ をある程度放出させた後、所定の酸素分圧、CO₂ 分圧の混合ガスに切り替え、スラグ-気相間の平衡を図った。

実験初期に Ar ガスのみを流している間は CO₂ 分圧、酸素分圧が共に低いため次の Na₂CO₃ の熱分解反応

Fig. 1 Change with time of CO_2 content, molar ratio of Sb^{3+} to total Sb, and the slag composition N in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-(\text{Sb}_2\text{O}_5+\text{Sb}_2\text{O}_3)$ melt at 1523 K.

○: Initial value

N	$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	P_{O_2}/Pa
0.95	0.01	0.5

が起こり、スラグ組成 N は初期組成よりやや小さくなる。また、Ar 雰囲気下では、 Sb^{5+} は Sb^{3+} へと還元され、 $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}_{\text{total}}}$ の値は若干大きくなる。

混合ガスに切り替えると、図のように CO_2 溶解量が次第に増加し、約 110 ks 後に一定値に達した。同時に $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}_{\text{total}}}$ の値やスラグ組成 N もほぼ一定となった。これらの値がすべて一定となった時点でのそれらの値をその条件におけるそれぞれの平衡値とした。As についても同様にして平衡値を決定した。

Table 1 に平衡実験で得られたスラグ試料の化学組成を示す。

2. Redox 比とスラグ組成 N の関係

$n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}_{\text{total}}}$ とスラグ組成 N の関係を酸素分圧と CO_2 分圧をパラメータにして Fig. 2 に示す。 $P_{\text{CO}_2}=0.1 \text{ MPa}$, $P_{\text{O}_2}=0.005 \text{ Pa}$ の場合を除くと、いずれの酸素分圧、 CO_2 分圧においても、 $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}_{\text{total}}}$ の値は $N>0.85$ の領域では、 N によらずほぼ一定値を示すが、 N が 0.85 よりも小さくなると次第に増大する。また、同じスラグ組成では、酸素分圧

Fig. 2 Composition dependence of the molar ratio of Sb^{3+} to total Sb in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-(\text{Sb}_2\text{O}_5+\text{Sb}_2\text{O}_3)$ melts.

Fig. 3 Composition dependence of the molar ratio of As^{3+} to total As in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-(\text{As}_2\text{O}_5+\text{As}_2\text{O}_3)$ melts.

が小さくなるほど、 CO_2 分圧が大きくなるほど $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}_{\text{total}}}$ は増加する。

$n_{\text{As}^{3+}}/n_{\text{As}_{\text{total}}}$ についての同様の関係を Fig. 3 に示した。ただし、1253 K, $N=0.80$, $P_{\text{CO}_2}=0.08 \text{ MPa}$, $P_{\text{O}_2}=0.005 \text{ Pa}$ の条件における測定値は(図中△)、後で述べるように、 CO_2 溶解量が増え続けるという現象がみられ平衡値ではない。ただし、▽の値は平衡値である。この図から明

Table 1 Equilibrium compositions of Na₂O-CO₂-Sb₂O_m and Na₂O-CO₂-As₂O_m melts.

1523 K $P_{O_2}/Pa=0.005$								
P_{CO_2}/MPa	Molar fraction			N	Molar ratio		Cation fraction	
	Na ₂ O	Sb ₂ O _m	CO ₂		Sb^{3+}/Sb_{total}	Sb^{4+}/Sb_{total}	$N_{Na^+}/(Sb^{3+})$	$N_{Na^+}/(Sb^{4+})$
0.01	0.525	0.030	0.445	0.946	0.216	0.432	0.99	0.98
0.01	0.681	0.251	0.068	0.731	0.303	0.606	0.90	0.82
0.1	0.539	0.031	0.430	0.946	0.791	1.582	0.96	*
0.1	0.562	0.098	0.339	0.851	0.872	1.744	0.87	*
0.1	0.582	0.203	0.213	0.741	0.946	1.892	0.75	*

*: $Sb^{4+}/Sb_{total} > 1$

$P_{O_2}/Pa=0.5$								
0.01	0.705	0.246	0.049	0.741	0.160	0.320	0.95	0.90
0.01	0.705	0.240	0.055	0.746	0.198	0.396	0.94	0.88
0.01	0.692	0.191	0.117	0.784	0.102	0.204	0.97	0.95
0.01	0.654	0.154	0.192	0.809	0.044	0.088	0.99	0.98
0.01	0.629	0.089	0.282	0.876	0.041	0.082	0.99	0.99
0.01	0.575	0.045	0.381	0.927	0.012	0.024	1.00	1.00
0.01	0.592	0.034	0.374	0.946	0.010	0.020	1.00	1.00
0.1	0.679	0.230	0.092	0.747	0.227	0.454	0.93	0.87
0.1	0.651	0.184	0.166	0.780	0.145	0.290	0.96	0.92
0.1	0.615	0.127	0.258	0.829	0.100	0.200	0.98	0.96
0.1	0.618	0.117	0.265	0.841	0.100	0.200	0.98	0.96
0.1	0.590	0.082	0.328	0.878	0.102	0.204	0.99	0.97
0.1	0.531	0.033	0.436	0.941				
0.1	0.527	0.032	0.440	0.943	0.095	0.190	0.99	0.99

$P_{O_2}/Pa=5$								
0.01	0.718	0.238	0.044	0.751	0.164	0.328	0.95	0.90
0.01	0.606	0.130	0.265	0.823	0.056	0.112	0.99	0.98
0.1	0.606	0.118	0.276	0.837				
0.1	0.538	0.031	0.431	0.946	0.101	0.202	0.99	0.99

$P_{O_2}/Pa=1000$								
0.01	0.722	0.263	0.015	0.733	0.049	0.098	0.98	0.97
0.1	0.685	0.248	0.068	0.735	0.062	0.124	0.98	0.96
0.1	0.603	0.129	0.269	0.824	0.019	0.038	1.00	0.99
0.1	0.528	0.028	0.444	0.950	0.015	0.030	1.00	1.00

1423 K $P_{O_2}/Pa=0.02$								
0.01	0.709	0.216	0.075	0.766	0.046	0.092	0.99	0.97
0.01	0.609	0.098	0.293	0.861	0.027	0.054	1.00	0.99

1523 K $P_{O_2}/Pa=0.005$						
P_{CO_2}/MPa	Molar fraction			N	Molar ratio	
	Na ₂ O	As ₂ O _m	CO ₂		As^{3+}/As_{total}	
0.01	0.547	0.024	0.429	0.958	0.000	
0.01	0.621	0.107	0.272	0.853	0.001	
0.8	0.541	0.025	0.434	0.956	0.037	
0.8	0.623	0.115	0.262	0.844	0.023	

$P_{O_2}/Pa=0.5$					
0.01	0.665	0.180	0.156	0.787	0.001
0.8	0.665	0.170	0.165	0.796	0.000
0.8	0.530	0.032	0.438	0.943	0.000

1423 K $P_{O_2}/Pa=0.02$					
0.01	0.516	0.031	0.453	0.943	0.000
0.01	0.616	0.093	0.291	0.869	0.000

Fig. 4 Solubility of CO₂ in Na₂O-(Sb₂O₅+Sb₂O₃) melts.

Temp./K	P_{CO_2}/MPa		P_{O_2}/Pa
	0.1	0.01	
1523	○	●	0.5
1423		●	0.02

らかなように、いずれの条件においてもスラグ中の3価のAsは非常に少なく、Asはほとんど5価で存在し、5価のAsは5価のSbに比べてかなり安定である、と考えられる。

また、両図には、1423 Kにおける測定点も併せて示したが、温度が低いほど5価が安定になることが分かる。

3. Na₂O-Sb₂O_m 系スラグの CO₂ 溶解量と Sb の賦存状態

CO₂ 溶解量を Na₂O-CO₂-(Sb₂O₅+Sb₂O₃) 擬3成分系状態図に示すと Fig. 4 のようになる。いずれの温度、スラグ組成 N , CO₂ 分圧においても実験点が Na₂CO₃ と

Na_3SbO_4 を結んだ破線の近傍にあることが分かる。これは Na_2CO_3 スラグに Sb_2O_5 を添加すると、 SbO_4^{3-} が生成し、 CO_2 ガスが放出される次式の反応に従って Na_2CO_3 が分解することを意味する⁽¹⁾。

すなわち、スラグ組成は、 Sb_2O_5 と Na_2CO_3 を結んだ直線上にあった初期配合組成(小さい黒丸)から、昇温により式(3)の反応が進行し、 CO_2 ガスが放出されるにつれて N が一定の一点鎖線に沿って Na_2CO_3 と Na_3SbO_4 を結んだ破線の方へと移動する。 Sb_2O_5 の酸性度が十分強ければ、式(3)の反応は大きく右に偏り、各点は Na_2CO_3 と Na_3SbO_4 を結んだ破線に向かって接近するが、この反応のみではスラグ組成が破線より左の領域にくることはありえない。しかし、実際には、 N の大きなスラグでは CO_2 分圧が小さくなると実験点が破線の左側にまできていることから、式(3)の反応に加えて式(4)の反応が同時に進行しており、これによりさらに CO_2 が放出されたものと考えられる。

ところで、 $N=0.75$ のスラグにおける CO_2 溶解量を示す実験点は Na_3SbO_4 の組成を表す点上には現れず、 N が大きな場合とは逆に、破線の右側に位置し、 CO_2 分圧依存性を示す。この現象は式(3)と式(4)だけでは説明が困難である。そこで、この場合の CO_2 の溶解挙動を考察するため、後述する理由から、 CO_2 溶解量の酸素分圧依存性を検討した。1523 K、初期スラグ組成 N が 0.75, 0.85 および 0.95 において、酸素分圧を変えて実験を行った結果を Fig. 5 に示す。この図から明らかなように、 N が小さく CO_2 分圧が高いほど CO_2 溶解量の酸素分圧依存性が顕著になり、酸素分圧が低いほど CO_2 の溶解量が矢印にそって増大することが分かる。特に、 $N=0.75$, $P_{\text{CO}_2}=0.1$ MPa の条件下では、酸素分圧の低下に伴いスラグ中の CO_2 溶解量が急激に増加した。ところで、Fig. 2 で、 $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}_{\text{total}}}$ は、 N が小さく、 CO_2 分圧が高く、酸素分圧が低下するほど大きくなり、スラグ中の 3 価の Sb の濃度が増加することを示した。そこで、このような N の小さな領域におけるスラグ中の CO_2 溶解量の急激な増加を 5 価の Sb の還元反応と結びつけて考え、次のように考察した。

Sb の酸化還元反応が、式(5)の反応(この反応については後で考察する。)に従うとすると、3 価の Sb の割合が増加するにつれて、すなわち、式(5)の反応が左側に進行するにつれて、 O^{2-} イオンが生成する。

そして、式(4)の反応の逆反応により、 CO_2 が、この生成した O^{2-} イオンと結び付いてスラグ中に溶解するため、 CO_2 分圧一定の条件下でも酸素分圧が低下すれば、 N が一定の直線に沿って CO_2 溶解量が増加する。

このように、スラグ中の CO_2 溶解量は、式(3)、(4) および(5)の組合せにより進行するものと考えられる。 N

Fig. 5 Effect of partial pressure of O_2 on the solubility of CO_2 in Na_2O -(Sb_2O_5 + Sb_2O_3) melts.

Temp./K	P_{CO_2} /MPa		P_{O_2} /Pa
	0.1	0.01	
1523	▽	▼	0.005
	□	■	0.5
	△	▲	5
	○	●	1000

が大きく CO_2 分圧が低い場合には式(3)と式(4)が支配的であるが、 N が小さく CO_2 分圧が高い場合には式(5)の影響が顕著となる。このような考え方に従えば、Fig. 4 において、 $N=0.75$ では、 CO_2 溶解量に Na_2CO_3 と Na_3SbO_4 を結んだ破線の右側で CO_2 分圧の依存性が現れることもよく理解することができる。

4. 3 価の Sb の賦存状態

前節で述べたように、5 価の Sb は SbO_4^{3-} の形でスラグ中に賦存している。このことから、3 価の Sb の賦存状態を一般式 $\text{SbO}_x^{(3-2x)}$ で表すと、熔融スラグ中の Sb の酸化還元反応は次式のようになる。

ただし、Fig. 2 で示したように、 N が小さく Na_2O の活量 ($a_{\text{Na}_2\text{O}}$) が小さい⁽¹⁾、すなわち、 O^{2-} の活量 ($a_{\text{O}^{2-}}$) が小さいほど 3 価の Sb の割合が増加するという実験事実から、 x の取り得る範囲は次のように限定される。

$$3 > x \geq 0$$

このことを考慮して、3 価の Sb の賦存状態を決定するために、 $\text{SbO}_x^{(3-2x)}$ がアニオンである場合とカチオンである場合に分けて以下のような考察を行った。

(1) $\text{SbO}_x^{(3-2x)}$ がアニオンあるいは分子 $\text{SbO}_{1.5}$ である場合 ($3 > x \geq 3/2$)

Na_2O の活量と関係付けて考察するために、 O^{2-} の数に見合う $2(3-x)$ 個の Na^+ を式(6)の両辺に加えて整理す

ると次式が得られる。

式(7)の平衡定数 K_7 は次式で表される。

$$K_7 = \frac{\gamma_{\text{Na}_3\text{SbO}_4} \cdot X_{\text{Na}_3\text{SbO}_4}}{\gamma_{\text{Na}_{(2x-3)}\text{SbO}_x} \cdot X_{\text{Na}_{(2x-3)}\text{SbO}_x} \cdot \alpha_{\text{Na}_2\text{O}}^{(3-x)} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (8)$$

ここで, X はモル分率, γ は活量係数である。さらに, 次式

$$\frac{X_{\text{Na}_{(2x-3)}\text{SbO}_x}}{X_{\text{Na}_3\text{SbO}_4}} = \frac{n_{\text{Sb}^{3+}}}{n_{\text{Sb}^{5+}}} \quad (9)$$

の関係を式(8)に代入すると, 式(10)が得られる。

$$\begin{aligned} \log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}) &= (x-3) \log \alpha_{\text{Na}_2\text{O}} - 1/2 \log P_{\text{O}_2} \\ &\quad - \log K_7 - \log(\gamma_{\text{Na}_{(2x-3)}\text{SbO}_x} / \gamma_{\text{Na}_3\text{SbO}_4}) \end{aligned} \quad (10)$$

温度一定で, 右辺の活量係数の比の項が, スラグ組成 N によらず一定であると仮定すると, 式(11)が得られる。

$$\begin{aligned} \log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}) &= (x-3) \log \alpha_{\text{Na}_2\text{O}} - 1/2 \log P_{\text{O}_2} \\ &\quad + \text{const.} \end{aligned} \quad (11)$$

(2) $\text{SbO}_x^{(3-2x)}$ がカチオンである場合 ($3/2 > x \geq 0$)

(1)の場合と同様に式(6)の両辺に, $2(3-x)$ 個の Na^+ を加え, その平衡関係を考える。 $\text{SbO}_x^{(3-2x)}$ がカチオンである場合には, 式(7)のように $\text{SbO}_x^{(3-2x)}$ をナトリウムとの化合物の形に置き換えることはできない。故に, Sb の酸化還元反応は次式のようになる。

式(12)の平衡定数を K_{12} とすると, この式の平衡関係より次式が得られる。

$$\begin{aligned} \log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}) &= (x-3) \log \alpha_{\text{Na}_2\text{O}} - 1/2 \log P_{\text{O}_2} \\ &\quad + (3-2x) \log \alpha_{\text{Na}^+} - \log K_{12} \\ &\quad - \log(\gamma_{\text{SbO}_x^{(3-2x)}} / \gamma_{\text{Na}_3\text{SbO}_4}) \end{aligned} \quad (13)$$

上式を用いて Redox 比と $\alpha_{\text{Na}_2\text{O}}$ あるいは P_{O_2} との関係を考察するためには, Na^+ の活量 α_{Na^+} を考慮する必要がある。ここでは, α_{Na^+} を次式のように, Na^+ の陽イオン分率 (N_{Na^+}) で近似することとした。

$$\alpha_{\text{Na}^+} \doteq N_{\text{Na}^+} = \frac{n_{\text{Na}^+}}{n_{\text{Na}^+} + n_{\text{SbO}_x^{(3-2x)}}} \quad (14)$$

N_{Na^+} は, Table 1 に示すように, 1 に近いところではほぼ一定である。そこで α_{Na^+} を一定とし, さらに式(10)と同様に活量係数の比の項をスラグ組成によらず一定であると仮定すると式(11)と全く同じ式が導かれる。

式(11)は, 温度, 酸素分圧一定の条件下で, $\log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}})$ と $\log \alpha_{\text{Na}_2\text{O}}$ の関係を取り, その傾きを調べることにより, x の値すなわち 3 価の Sb の賦存状態, 並びに Sb の酸化還元を支配する反応を決定できる可能性があることを示している。 $\alpha_{\text{Na}_2\text{O}}$ の値としては, 藤澤らが, $P_{\text{O}_2}=0.02$ MPa において測定した結果⁽¹⁾を用いた。このような高い酸素分圧の下では, いかなる組成, CO_2 分圧に対してもスラグ中の Sb はすべて 5 価で存在していると推測される

ので, 厳密には, この活量の値は 3 価の Sb の存在の影響を考慮に入れてはいないが, 3 価の Sb の濃度が比較的低いところではその影響は無視し得るものと考えた。そこで, 実験で得られた $\log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}})$ と $\log \alpha_{\text{Na}_2\text{O}}$ の関係を示すと Fig. 6 のようになる。それぞれの酸素分圧に対して実験点は, ほぼ一直線上にあり, 1 次近似を行うとその傾きは約 -1, すなわち x は 2 となる。この結果から, Sb の酸化還元反応は次式に従い, 3 価の Sb は SbO_2^- の形で賦存しているものと考えられる。

式(13)において, $\alpha_{\text{Na}^+}(N_{\text{Na}^+})$ の項を一定とした仮定が適切かどうかを調べるために, $\alpha_{\text{Na}^+}(N_{\text{Na}^+})$ の項が, Fig. 6 に最も大きな影響を与える $x=0$ の場合を例にとり, $\log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}) - 3 \log N_{\text{Na}^+}$ と $\log \alpha_{\text{Na}_2\text{O}}$ の関係を Fig. 7 にプロットしてみた。この結果から明らかなように, 各点は全体的に Fig. 6 より若干, 上方に移動するものの, 直線の勾配には影響が認められず, 上記の近似は, 3 価の Sb は SbO_2^- の形で賦存しているとの前記の結論には, 何等影響を及ぼすものではないことは明らかである。

Sb の酸化還元反応が式(5)で表されるならば, 式(11)より明らかなように, $\alpha_{\text{Na}_2\text{O}}$ が一定の条件下においては, $\log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}})$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の間に勾配が -1/2 の直線関係が得られるはずである。Fig. 8 に $\log(n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}})$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の関係を示す。ただし, 図中の各プロットは, Fig. 6 の直線から読みとったものである。Fig. 8 によると直線の勾配は約 -1/2 となり, この結果も Sb の酸化還元反応が式(5)に従うとした結論を裏付けている。

Fig. 6 Relation between the ratio $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ and activity of Na_2O at 1523 K.

Fig. 7 Effect of cation fraction of Na^+ on the relation between the ratio $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ and activity of Na_2O at 1523 K.

Fig. 8 Relation between the ratio $n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ and partial pressure of O_2 at 1523 K.

5. 4 価の Sb の存在の有無

以上、低次の Sb の価数は +3 であるとして検討してきたが、+4 価の Sb の存在が報告されている⁽⁵⁾。そこで仮

にスラグ中の Sb が 5 価と 4 価で存在するとし、4 価の Sb を $\text{SbO}_y^{(4-2y)}$ で表すと、Sb の酸化還元反応は次式のようになる。

$\text{SbO}_y^{(4-2y)}$ がカチオンの場合、 Na^+ の陽イオン分率 N_{Na^+} を次式のように定義して Table 1 に示す。

$$\alpha_{\text{Na}^+} \doteq N_{\text{Na}^+} = \frac{n_{\text{Na}^+}}{n_{\text{Na}^+} + n_{\text{SbO}_y^{(4-2y)}}} \quad (16)$$

α_{Na^+} (N_{Na^+}) の及ぼす影響について前節と同様の考察を行った結果、4 価の場合も α_{Na^+} の項は、一定とみなせることが分かった。したがって、式(11)と同様の関係として次式が得られる。

$$\log(n_{\text{Sb}^{4+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}) = (y - 7/2) \log \alpha_{\text{Na}_2\text{O}} - 1/4 \log P_{\text{O}_2} + \text{const.} \quad (17)$$

前節の Fig. 6 と Fig. 8 に相当する図を Fig. 9 と Fig. 10 に示す。Fig. 10 に示すように、 $\log(n_{\text{Sb}^{4+}}/n_{\text{Sb}^{5+}})$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の関係が、約 $-1/2$ の勾配となることから式(17)に合致しないことが分かる。さらに、 $P_{\text{O}_2} = 0.005 \text{ Pa}$ 、 $P_{\text{CO}_2} = 0.1 \text{ MPa}$ の時には、 $n_{\text{Sb}^{4+}}/n_{\text{Sb}^{\text{total}}} > 1$ となる測定点が存在し不合理である。したがって、スラグ中の Sb は 5 価と 3 価で存在するものと考えるのが妥当である。

6. $\text{Na}_2\text{O}-\text{As}_2\text{O}_m$ 系スラグの CO_2 溶解量と As の賦存状態

スラグ中への CO_2 溶解量を $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{As}_2\text{O}_5$ 3 成分系状態図に示すと、Fig. 11 のようになる。いずれの酸素分圧、 CO_2 分圧についても測定点は Na_2CO_3 と Na_3AsO_4 を結んだ破線の近傍にあることから、As はスラグ中では AsO_4^{3-} の形で存在するものと考えられる。また $\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{As}_2\text{O}_5$ 系スラグでは、Fig. 3 に示したように、本研究で採用したどのような実験条件下においても 3 価の As の割合が非常に小さく、5 価の As の還元反応はほとんど進行しないことから、 CO_2 溶解量は式(4)と式(18)の反応により決まるものと考えられる。

ただし、初期スラグ組成 $N = 0.80$ 、 $P_{\text{CO}_2} = 0.08 \text{ MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.005 \text{ Pa}$ の条件の場合のみ(図中△)、時間とともに矢印で示すように組成が Na_2CO_3 と Na_3AsO_4 を結んだ破線に沿って Na_2CO_3 の組成の方向に移動して、 CO_2 溶解量の増加が続き、スラグ組成 N が次第に大きくなった。この時の炉心管内壁に付着した蒸発物を回収し分析したところ、蒸発物中の As の割合が初期スラグ組成に比べてかなり大きくなっていた。しかも、3 価の As がかなり検出された。3 価の As の化合物である As_4O_6 はかなり蒸気圧が高いことが知られているので⁽⁶⁾、この条件下では、

の反応に従い 5 価の As が 3 価に還元され、さらにこれが

Fig. 9 Relation between the ratio $n_{\text{Sb}^{4+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ and activity of Na₂O at 1523 K.

Fig. 10 Relation between the ratio $n_{\text{Sb}^{4+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ and partial pressure of O₂ at 1523 K.

蒸発したものと考えられる。このように 3 価の As が優先的に蒸発することからスラグ組成 N が大きくなり、また、CO₂ が、この反応で生成する O²⁻ イオンと結びついて式 (4) の反応の逆反応によりスラグ中に溶解するため、CO₂ 溶解量も増加していくものと考えられる。Fig. 3 の△印が平衡値でないのはこの理由による。

Fig. 11 Solubility of CO₂ in Na₂O-As₂O₅ melts.

Temp./K	P _{CO2} /MPa		P _{O2} /Pa
	0.08	0.01	
1523	▽△ □	▼ ■	0.005 0.5
1423		●	0.02

IV. 結 言

Na₂O-Sb₂O_m 系および Na₂O-As₂O_m 系溶融スラグの CO₂ 溶解量とそれぞれのスラグにおける、Sb と As の Redox 比 ($n_{\text{Sb}^{3+}}/n_{\text{Sb}^{5+}}$ と $n_{\text{As}^{3+}}/n_{\text{As}^{5+}}$) を、組成 $1 > N > 0.7$ ($n = n_{\text{Na}_2\text{O}}/(n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{M}_2\text{O}_5})$, n : モル数, M : Sb あるいは As), $P_{\text{CO}_2} = 0.01 \sim 0.1$ MPa, $P_{\text{O}_2} = 0.005 \sim 1000$ Pa, 温度 1423~1523 K の範囲で測定した。それらの結果からそれぞれのスラグ中での Sb と As の賦存状態と CO₂ 溶解量を支配する反応式について考察を加えた。得られた結果は次のように要約される。

- (1) Na₂O-CO₂-Sb₂O_m 系スラグ中の 5 価の Sb は、SbO₄³⁻ の形で、3 価の Sb は SbO₂⁻ の形で賦存する。
- (2) Na₂O-Sb₂O_m 系スラグの CO₂ 溶解量は次の 3 つの反応により支配される。

Sb の酸化還元反応は最後の式で表される。

- (3) Na₂O-CO₂-As₂O_m 系スラグ中では 5 価の As は Sb に比較して非常に安定で、ほとんどの As は 5 価の錯イオン AsO₄³⁻ の形で存在しており、スラグ中の CO₂ 溶解量は次の 2 つの反応により支配される。

- (4) ただし、スラグ中 As₂O₅ の濃度が高くなってくる

と、As が 3 価の形で蒸発する次の反応が無視できなくなる。

文 献

- (1) 藤澤敏治, 久野忠昭, 福山博之, 高井章治, 山内睦文: 日本金属学会誌, **53**(1989), 558.
- (2) 石黒三郎: 新実験化学講座 8(Ⅱ), 丸善, (1977), 506.
- (3) 水池 敦編: 分析化学実験, 中部日本教育文化会, (1979), 40.
- (4) 香山晃一郎, 橋本雍彦: 日本金属学会誌, **51**(1987), 678.
- (5) 今村正樹, 金坂 淳, N. Akkarapattanagoon, 矢澤彬: 東北大学選鉱製錬研究所集報, **44**(1988), No. 1, 101.
- (6) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Edition, Pergamon Press, (1979), 359.