NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ 系スラグの熱力学と 本系スラグ-溶銅間の Sn の分配比の推算†

福山 博之^{††} 霜 島 潤^{†††}
藤澤 敏治 山内 睦文

名古屋大学工学部材料機能工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 8 (1993), pp. 905-913

Thermodynamics of NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ Slag and Estimation of Distribution Ratio of Sn between the Slag and Molten Copper

Hiroyuki Fukuyama, Jun Shimotori,
Toshiharu Fujisawa and Chikabumi Yamauchi

Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Nagoya University, Nagoya

In view of the application of sodium carbonate slag to the elimination of Sn from molten copper, the thermodynamic properties of NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ slag have been studied by conducting the following experiments:

(1) Activities of NaO_{0.5} in the slag were determined by the EMF method using β'' -alumina as a solid electrolyte over the composition range of $1 > N \geq 0.795$ ($N = n_{\text{Na}} + (n_{\text{Na}}/n_{\text{Sn}})$, n : the number of moles) under the partial pressures of CO₂ of 0.001~0.08 MPa at 1423~1523 K. It was found that the activity of NaO_{0.5} did not depend on the slag composition for the constant partial pressure of CO₂ and the slag was saturated with Na₂SnO₃(s).

(2) Then the solubility of Na₂SnO₃(s) into the sodium carbonate melt was measured under the various partial pressures of CO₂ at 1523 K. With decreasing the partial pressure of CO₂ the solubility increased, but the partial pressure of oxygen had no effect.

(3) Activities of SnO₂ were determined by the distribution equilibrium measurements for Sn between the Na₂SnO₃(s)-saturated slag and molten copper. From the activity of SnO₂ combined with that of NaO_{0.5}, the standard free energy change for the following reaction was determined as:

The activity of SnO₂ in the homogeneous liquid region of the slag was also evaluated by the distribution equilibrium measurements.

Based on the results obtained, the distribution ratios of Sn between the slag and molten copper were estimated. The ratios decrease with decreasing SnO₂ content in the Na₂SnO₃(s)-saturated slag. The higher oxygen partial pressure and the lower CO₂ partial pressure are more preferable for the removal of Sn from molten copper.

(Received March 19, 1993)

Keywords: thermodynamics, activity, sodium carbonate slag, copper, tin, NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ slag, electromotive force method, Na₂SnO₃, distribution ratio

I. 緒 言

著者らは、粗銅の精錬および高純度銅の製造の観点から、Na₂CO₃ スラグによる粗銅の乾式精錬に関する基礎研究を進めている。溶銅からの Sb と As の除去については、スラグ-溶銅間のそれぞれの平衡分配比 $\{=(\text{スラグ中の X の質量}\%)/[\text{溶銅中の X の質量}\%], \text{X: Sb あるいは As}\}$ を決定し、その結

果、Na₂CO₃ スラグ処理がきわめて有効であることを明らかにした⁽¹⁾⁻⁽³⁾。本研究では、不純物として Sn をとりあげる。Sn は銅基合金元素として銅スクラップから粗銅中に混入する可能性があり、高純度銅の製造とスクラップの処理の観点から、乾式による有効な除去法が望まれている。

著者の知る限りでは、Na₂CO₃ スラグ-溶銅間の Sn の分配比は、Kojo⁽⁴⁾ が 1 気圧 (101325 Pa) の CO₂ 雰囲気で行った報告がみられるだけである。

本研究では、NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ 系スラグの熱力学的な性質を明らかにするため、まず、起電力法により NaO_{0.5} の活量を測定した。その結果、本系スラグには、広いスラグ組成にわたって固液共存範囲が存在することが分かったので、次にその組成範囲を決定し、固液共存領域と均一液相領域に分けてスラグ構

† 1990年9月日本金属学会秋期大会および1991年4月春期大会において発表

†† 名古屋大学大学院生

††† 名古屋大学大学院生、現在：住友金属工業(株)研究開発本部

成分の活量を決定した。これらの結果から、広いスラグ組成にわたって推算した Sn の分配比について述べる。

II. $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ の活量

1. 測定原理

本実験で用いた方法は、前報⁽³⁾⁽⁵⁾と同様であるので、ここでは測定原理や方法についてはごく簡単に説明する。 β'' -アルミナ(日本特殊陶業社製)を隔膜として用い、次に示すような電池を構成し、起電力法によってスラグ中の $\text{NaO}_{0.5}$ の活量 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を測定した。

Reference	Sample
Pt, $\text{O}_2(p_{\text{O}_2}^*)$	Na^+ $\text{O}_2(p_{\text{O}_2}), \text{CO}_2(p_{\text{CO}_2})$,
$\text{NaO}_{0.5}\text{-SiO}_2\text{-FeO}_{1.5}$	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$

この電池の起電力を E 、絶対温度を T で表すと試料極側の $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は、

$$\ln a_{\text{NaO}_{0.5}} = -FE/(RT) + \ln a_{\text{NaO}_{0.5}}^* + (1/4) \ln (p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^*) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 F はファラデー定数、 R は気体定数を表し、 p_{O_2} は酸素分圧に相当する[†]。*印を付した記号は参照極側での、ついていないものは試料極側での値を表す。試料極側では、

$$\Delta G_{(2)}^\circ/\text{J} = 155685 - 63.85T^{(6)} \quad (1405 \sim 2000 \text{ K}) \quad (3)$$

の平衡も成立しているのので、この平衡関係を式(1)に代入すると、

$$\ln a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}} = (\Delta G_{(2)}^\circ - FE)/(RT) + \ln a_{\text{NaO}_{0.5}}^* + (1/4) \ln (p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^*) + (1/2) \ln (p_{\text{CO}_2}) \quad (4)$$

が得られる。これより、 $\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}$ の活量 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ を求めることができる。

参照融体中の $a_{\text{NaO}_{0.5}}^*$ は、前報⁽³⁾で報告した結果、

$$\log a_{\text{NaO}_{0.5}}^* = -(4770.9/T) + 0.0715 \quad (1223 \sim 1473 \text{ K}) \quad (5)$$

を用いた。

2. 実験方法

参照融体の調製法は前報⁽⁵⁾と同じである。

試料は、443 K で 1.21 Ms (14 d) 以上乾燥させた試薬特級の Na_2CO_3 と SnO_2 を所定のモル比になるように秤量して、十分混合した後、Pt 坩堝に入れ、 $P_{\text{CO}_2}=0.08 \text{ MPa}$ 、 $P_{\text{O}_2}=0.02 \text{ MPa}$ の雰囲気下、673 K で 3.6 ks (1 h)、973 K で 7.2 ks (2 h) 保持して十分反応させた。ついで 1423 K で 7.2 ks (2 h) 保持して、そのまま測定に供した。

本研究で使用した電池の構造および実験手順は前報⁽³⁾⁽⁵⁾と同様である。試料極側のスラグ組成を $N\{=n_{\text{Na}}/(n_{\text{Na}}+n_{\text{Sn}}), n$: モル数 $\}$ で表し、初期配合組成を N_0 とする。測定は、 $T=1423, 1473, 1523 \text{ K}$ 、 $N_0=0.795, 0.857, 0.947$ 、 $P_{\text{O}_2}=0.02 \text{ MPa}$ 、 $P_{\text{CO}_2}=0.08 \sim 0.001 \text{ MPa}$ の範囲で 0.864 Ms (10 d) 以上にわたり連続して行った。

ただし、長時間におよぶ一連の測定の前後で、 N が小さくなる方にスラグ組成が変化したので、“測定時間を短くするこ

とにより、組成変化が少ないうちに起電力を測定する”という意図のもとに次の測定も行った。すなわち、スラグ組成 $N_0=0.795$ の場合について、1523 K で、 $P_{\text{CO}_2}=0.08, 0.01$ および 0.003 MPa の 3 点のみの測定を行い、測定が長時間におよび組成変動が認められた測定結果と比較した。

3. 実験結果および考察

β'' -アルミナは、試料融体に対してきわめて安定で、侵食はほとんど認められず、0.864 Ms (10 d) 以上にわたり起電力の測定が可能であった。

(1) $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ の活量

各温度における $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を、 P_{CO_2} に対して両対数グラフにプロットすると Fig. 1 のようになる。ここで、黒塗の点は前述の比較的短時間での測定点を示している。両者の差は認められず、組成の変化は、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ に影響を及ぼしていないことがわかる。図中の破線は、式(2)の平衡関係より、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}=1$ として計算した $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値である。これは、 $N=1$ 、すなわち、純粋な Na_2CO_3 の分解反応に相当する。この図から、温度と P_{CO_2} が一定の条件でみると、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ は、初期配合組成 N_0 には依存しないことがわかる。また、すべてのプロットが破線に近い値を持つことから、本系スラグは、純粋な Na_2CO_3 に近い挙動をとることがわかる。

起電力測定後の試料採取の際、どの初期配合組成の試料にも固相の析出が観察され、スラグは固液共存の状態にあったものと考えられる。X 線回折により、相の同定を行った結果、 Na_2CO_3 と Na_2SnO_3 が検出された。したがって、本実験の組成範囲では、固体の化合物 Na_2SnO_3 と純粋な Na_2CO_3 に近い組成の液相との固液共存状態にあったものと推察される。

試料中に固液共存する組成範囲内では、試料組成が変化しても固、液両相の組成は変化せず、ただ両相の量比が変化するのである。温度と P_{CO_2} を定めると活量も一定となり、試料組成の変動は活量の値には影響を及ぼさない。このことは、組成が変化しないように、比較的短時間で行った測定と組成変

Fig. 1 Effect of partial pressure of CO_2 on the activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ in the $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ system.

[†] 以降、本論文では、 p_i を、 $p_i = (P_i/P_a)/(P^\circ/P_a)$ 、と定義する。ここで、 $P^\circ/P_a = 101325$ であり、 P_i/P_a は i の分圧を表す。

動が認められた長時間の測定との間で結果に相違が認められなかったことにより裏付けされる。

(2) Na(CO₃)_{0.5}(l) の活量

1523 K における $a_{\text{Na(CO}_3\text{)}_{0.5}}$ と P_{CO_2} の関係を Fig. 2 に示す。 $a_{\text{Na(CO}_3\text{)}_{0.5}}$ の値は、1 に近いが、 P_{CO_2} が低くなるにつれて、わずかながら次第に 1 より小さくなる。これは、 P_{CO_2} が低くなると、式(2)で示される Na₂CO₃ の熱分解反応が促進されることに加えて、Na₂CO₃ 融体への Na₂SnO₃ の溶解反応、

も促進されるためである。この溶解反応式については、Ⅲ章で説明する。

Fig. 1 において、1523 K で P_{CO_2} が低くなると、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ が純粋な Na₂CO₃ の熱分解反応に相当する直線関係(破線)からわずかながら下方へ逸脱するのは、上記の理由により、 $a_{\text{Na(CO}_3\text{)}_{0.5}}$ の値が 1 より小さくなるためである。

Ⅲ. Na₂CO₃ 融体への Na₂SnO₃(s) の溶解度

前章において、NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ スラグには固液共存範囲があることを明らかにした。しかし、本系スラグに関する状態図が見あたらないので、固液共存組成範囲(液相線)を決定し、Na₂CO₃ 融体への Na₂SnO₃(s) の溶解反応と溶解している Sn の賦存状態を明らかにするために、Na₂CO₃ 融体への Na₂SnO₃(s) の溶解度測定を行った。

1. 実験方法

アルミナタンマン管(φ21×φ17×100 mm)の底に、試薬特級の Na₂SnO₃·3H₂O を焼成して得た塊状の Na₂SnO₃(s) を入れ、熱電対の保護管を兼ねた一端閉管のアルミ管(φ6×φ4 mm)で押さえつけて固定し、その上に Na₂CO₃ を詰めた。CO₂, CO, O₂ および Ar ガスを適宜混合し、所定の CO₂ 分圧、酸素分圧になるように雰囲気調整して、総量で 100 Nm³/min(5×10⁻⁶ Nm³/s) の流量で供給し、実験温度まで昇温した。液相部分の試料を一定時間毎にステンレス棒に附着させる方法で急冷採取し、Sn の濃度を原子吸光法により定量した。

Fig. 2 Effect of partial pressure of CO₂ on the activity of Na(CO₃)_{0.5}(l) in the NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ system at 1523 K.

濃度が一定の値に達するまで実験を続け、溶解度を決定した。同時に、試料中の CO₂ を B₂O₃ 融解電量滴定法⁽⁸⁾により、また、Na を原子吸光法により定量し、スラグ組成を決定した。

測定は、主として $P_{\text{CO}_2}=0.001\sim0.08$ MPa, $P_{\text{O}_2}=0.02$ MPa の条件の下で、1523 K と 1473 K において行った。

2. 実験結果および考察

(1) Na₂SnO₃(s) の溶解度

Na₂SnO₃(s) の溶解度に相当する Sn の濃度と P_{CO_2} の関係を両対数グラフにプロットすると Fig. 3 のようになる。この結果から、Na₂SnO₃ の溶解度は、 P_{CO_2} によって大きく影響され、 P_{CO_2} が低いほど溶解度は増大し、log(%Sn) と log P_{CO_2} との間には勾配が -1 に近い関係が存在することがわかる。

4 価の Sn はスラグ中で条件によっては 2 価に還元される可能性があり⁽⁸⁾、それが、溶解度に影響を与えることが予想される。このため、Sn の還元が起こりやすいと考えられる、CO₂ 分圧が高く、酸素分圧の低い、 $P_{\text{CO}_2}=0.08$ MPa, $P_{\text{O}_2}=0.05$ Pa の条件においても測定を行い比較を行ったが、図に示すように、○印と□印の値は一致しており、酸素分圧は溶解度に影響を与えないことがわかった。また、1473 K においても、溶解度の測定を行ったが、温度が高い方が大きな溶解度を示すことがわかる。

(2) Na₂SnO₃(s) の溶解機構

1523 K における溶解度を NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ 三成分系状態図に示すと Fig. 4 のようになる。各 P_{CO_2} における溶解度を示す点は、Na₂CO₃ を示す組成と Na₄SnO₄ を示す組成とを結んだ直線上に存在していることがわかる。このことから、Na₂SnO₃ は、

の反応によってスラグ中に溶解するものと推測される。この反応の平衡定数 $K_{(7)}$ は、

Fig. 3 Effect of partial pressure of CO₂ on the solubility of Na₂SnO₃(s) into Na₂CO₃ melt.

Fig. 4 Solubility of $\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s})$ into Na_2CO_3 melt at 1523 K.

$$K_{(7)} = \frac{f_{\text{Na}_4\text{SnO}_4} \cdot (\% \text{Na}_4\text{SnO}_4)}{a_{\text{NaO}_{0.5}}^2 \cdot a_{\text{Na}_2\text{SnO}_3}} \quad (8)$$

で表される。ここで、 $f_{\text{Na}_4\text{SnO}_4}$ は、 Na_4SnO_4 の質量%表示、Henry 基準の活量係数を表す。 $a_{\text{Na}_2\text{SnO}_3} = 1$ であるから、 $f_{\text{Na}_4\text{SnO}_4}$ を一定と仮定して、両辺の対数をとって整理すると、一定温度では、

$$\log (\% \text{Sn}) = 2 \log a_{\text{NaO}_{0.5}} + \text{const.} \quad (9)$$

の関係が得られる。そこで、前章で行った $\text{NaO}_{0.5}$ の活量測定の結果から、それぞれの P_{CO_2} を $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ に置き換えて、Sn 濃度との関係としてプロットしなおすと、Fig. 5 に示すように、勾配が 2 の直線関係が得られる。この結果から、式(7)によって溶解反応が進行することが確認された。

Fig. 5 Effect of activity of $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ on the solubility of $\text{Na}_2\text{SnO}_3(\text{s})$ into Na_2CO_3 melt at 1523 K.

また、式(7)と同時に、式(2)の平衡も成り立っているので、両式を組合せることにより、溶解反応およびその平衡定数は、

$$K_{(6)} = \frac{f_{\text{Na}_4\text{SnO}_4} \cdot (\% \text{Na}_4\text{SnO}_4) \cdot p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}^2 \cdot a_{\text{Na}_2\text{SnO}_3}} \quad (10)$$

と表すこともできる。Fig. 2 の結果から、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ は 1 に近い値ではば一定とみなすことができるので、先ほどと同様に、 $a_{\text{Na}_2\text{SnO}_3} = 1$, $f_{\text{Na}_4\text{SnO}_4}$ を一定とすると、一定温度では、

$$\log (\% \text{Sn}) = -\log p_{\text{CO}_2} - \text{const.} \quad (11)$$

が得られる。Fig. 3 において $\log (\% \text{Sn})$ と $\log P_{\text{CO}_2}$ との間に勾配が -1 に近い関係が存在することは、このことによる。勾配が -1 よりも緩やかになるのは、 P_{CO_2} が低くなるとともに、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ の値が徐々に下がるためである。

N. 固液共存領域の $\text{SnO}_2(\text{s})$ の活量

前章で、固液共存領域が明らかになったので、固液共存スラグ-溶銅間の平衡を利用して SnO_2 の活量を決定した。

1. 固液共存スラグ-溶銅間の分配平衡実験

(1) 実験方法

実験装置および手順は前報⁽⁹⁾と同様である。予め反応管内を Ar で置換し、金属銅(>99.99 mass%) 20 g と、平衡を促進するために所定量の Cu_2O を入れたアルミナ坩堝を SiC 電気炉内にセットした。温度が 1523 K で一定になったことを確認して金属 Sn を投入し、さらに予備溶製してあった Na_2CO_3 スラグ 5 g を投入した。酸素分圧と CO_2 分圧を同時に制御するため、 $\text{CO-CO}_2\text{-Ar}$ 混合ガスを試料融体中に吹き込んだ。

スラグ中の Sn と Cu は原子吸光法により定量した。銅試料については、不活性ガス-インパルス融解-赤外線吸収法(堀場製作所, EMGA-650)により、酸素分析を行うとともに、次に述べる方法により Sn を定量した。

(2) 銅中の Sn の分析

溶銅中の Sn は、冷却途中に、一部が溶銅に溶解している酸素と結びついて SnO_2 に変化する可能性がある。この SnO_2 は、酸と反応しにくく、銅試料の溶解に王水を用いても完全には溶解しない。

ところで、金属 Sn を硝酸と熱するとメタスズ酸($\text{H}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11}$)を生じ、沈殿となる⁽¹⁰⁾。そこで、この性質を逆に利用することによって、Sn の定量を行った。

まず、銅合金試料を濃硝酸で溶解し、これをシロップ状になるまで加熱することによって $\text{H}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11}$ の沈殿を生成させる。これを濾紙(5C)で濾別することにより、 SnO_2 と $\text{H}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11}$ を残渣として回収する。これを濾紙ごと Ni 坩堝を用いて灰化し、これに Na_2O_2 の粉末 1 g を添加して、アルカリ融解した後、 HCl で溶出した。これを適当に希釈したものを原子吸光分析に供した。

原子吸光分析用 Sn 標準液を用いて同様の操作を行い、この方法で銅中の Sn を回収し定量できることを確認した。以上の操作による銅中の Sn の定量下限は 0.01 mass% であった。ま

た、検量線用の標準溶液を、上記と同じ操作を行うことによって調製し、Sn の吸光度に及ぼす共存 Na および Ni の影響を補正した。

2. 実験結果および考察

(1) SnO₂(s) の活量

スラグ-溶銅間の Sn の分配反応は、

$$\Delta G_{(12)}^\circ/\text{J} = -584090 + 212.55T^{(6)} \quad (505 \sim 2140 \text{ K}) \quad (13)$$

により表され、その平衡関係から a_{SnO_2} は、

$$a_{\text{SnO}_2(\text{s})} = K_{(12)} \cdot \gamma_{\text{Sn}} \cdot X_{\text{Sn}} \cdot p_{\text{O}_2} \quad (14)$$

により求められる。ここで、 $K_{(12)}$ は式(12)の平衡定数、 X_{Sn} と γ_{Sn} はそれぞれ溶銅中の Sn のモル分率および Raoult 基準の活量係数を表す。 a_{SnO_2} を算出する際に用いた熱力学データを **Table 1** に示す。溶銅中の酸素の活量係数 γ_0 は $P^\circ (=101325 \text{ Pa})$ を標準状態として、

$$p_{\text{O}_2}^{1/2} = (P_{\text{O}_2}/P^\circ)^{1/2} = \gamma_0 \cdot X_0 \quad (15)$$

のように定義した。ここで、 X_0 は溶銅中の酸素のモル分率を表す。式(15)より、 P_{O_2} は銅中の酸素濃度から **Table 1** の γ_0 および $\varepsilon_0^{\text{Sn}}$ を用いて計算することができる。同表に示すように、溶銅中の Sn と酸素の相互作用母係数 $\varepsilon_{\text{Sn}}^{\text{O}}$ および Sn の自己相互作用母係数 $\varepsilon_{\text{Sn}}^{\text{Sn}}$ の値は小さく、 γ_{Sn} および γ_0 の値にはほとんど影響を与えないので無視した。

分配実験後の溶銅中の Sn 濃度は $[\% \text{Sn}] < 0.3$ と小さいので、Sn の活量係数には無限希薄領域における活量係数 γ_{Sn}^0 をそのまま用いた。また、スラグ中に溶解した CuO_{0.5} の濃度は、Cu 濃度で $(\% \text{Cu}) < 0.7$ と微量であり、 a_{SnO_2} に及ぼす影響を無視し得るものと考えた。得られた a_{SnO_2} を **Table 2** に示す。

Table 1 Thermodynamic data used for the evaluation of a_{SnO_2} .

Activity coefficients and interaction parameters		
	Temp. range	Ref.
$\log \gamma_0^\circ = (-3999/T) + 2.03$	1373-1673 K	(11) (12)
$\log \gamma_{\text{Sn}}^{\text{O}} = (-2805/T) + 0.6557$	1373-1523 K	(13)
$\varepsilon_0^{\text{O}} = (-31929/T) + 14.157$	1373-1673 K	(11) (12)
$\varepsilon_{\text{Sn}}^{\text{O}} = 10.79$	1593 K	(14)
$\varepsilon_{\text{Sn}}^{\text{Sn}} = (-18575/T) + 10.1$	1373-1573 K	(15)

(2) Na₂SnO₃(s) の標準生成自由エネルギー 次の反応、

の標準自由エネルギー変化 $\Delta G_{(16)}^\circ$ は、

$$\Delta G_{(16)}^\circ = -RT \ln \frac{a_{\text{Na}_2\text{SnO}_3}}{a_{\text{NaO}_{0.5}}^2 \cdot a_{\text{SnO}_2}} \quad (17)$$

で与えられる。固液共存のスラグは Na₂SnO₃ で飽和しているので、 $a_{\text{Na}_2\text{SnO}_3} = 1$ とおくことができる。したがって、各 P_{CO_2} における $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ と a_{SnO_2} を組合せて、 $\Delta G_{(16)}^\circ$ の値を決定することができる。得られた結果を **Table 2** に示す。 $\Delta G_{(16)}^\circ$ の値には P_{CO_2} 依存性は認められず、これらの値を平均すると、

$$\Delta G_{(16)}^\circ/\text{kJ} = -159 \quad (1523 \text{ K}) \quad (18)$$

が得られる。

Kojo⁽⁴⁾ が 1473 K, $P_{\text{CO}_2} = 0.1 \text{ MPa}$ において行った、Na₂CO₃ スラグ-溶銅間の Sn の分配平衡実験のデータには、スラグ組成が固液共存領域に相当するものが多数含まれている (Ⅵ章参照)。そこで、これらについても上記と同様に a_{SnO_2} を計算し、本実験で得られた $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を $P_{\text{CO}_2} = 0.1 \text{ MPa}$ に外挿した値と組合せると、1473 K における $\Delta G_{(16)}^\circ$ の値として、1523 K における $\Delta G_{(16)}^\circ/\text{kJ} = -159$ に近い、

$$\Delta G_{(16)}^\circ/\text{kJ} = -156 \quad (1473 \text{ K}) \quad (19)$$

が得られた。

本研究で得られた $\Delta G_{(16)}^\circ/\text{kJ} = -159$ (1523 K) を用いると、他の $P_{\text{CO}_2} = 0.003$ および 0.001 MPa についても a_{SnO_2} を計算することができる。その結果を **Fig. 6** に示す。図中、実線で描かれた曲線はⅢ章で決定された溶解度曲線である。この曲線の左側が、固液共存領域を示し、この領域における a_{SnO_2} の値は、各 P_{CO_2} でスラグ組成によらず、一定値をとる。溶解度曲線の右側は、均一液相領域であり、この領域における a_{SnO_2} の値を破線で示す。この破線および各プロットについては後述する。

また、式(12)、(13)および、

$$\Delta G_{(20)}^\circ/\text{J} = -281645 + 133.575T^{(6)} \quad (1187 \sim 2000 \text{ K}) \quad (21)$$

を式(18)と組合せると、

の反応で表される Na₂SnO₃(s) の標準生成自由エネルギー ΔG_f° を求めることができ、

$$\Delta G_f^\circ/\text{kJ} = -576 \quad (1523 \text{ K}) \quad (23)$$

の値を得た。

Table 2 Activity of SnO₂(s) in the (Na₂SnO₃(s) + melt) coexisting region of NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ slag at 1523 K.

$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	P_{O_2}/Pa	$[\% \text{Sn}]$	$(\% \text{Cu})$	$\log a_{\text{SnO}_2}$	Average $\log a_{\text{SnO}_2}$	$\log a_{\text{NaO}_{0.5}}$	$\Delta G_{(16)}^\circ/\text{kJ}$
0.08	0.427	0.020	0.328	-1.598	-1.544	-1.960	-159.4
0.08	1.070	0.010	0.614	-1.499			
0.08	1.260	0.013	0.426	-1.315			
0.08	0.562	0.007		-1.934			
0.08	0.550	0.026		-1.374			
0.03	0.014	0.255	0.276	-1.972	-1.972	-1.765	-160.5
0.01	0.021	0.091	0.483	-2.250	-2.293	-1.530	-156.1
0.01	0.019	0.082	0.437	-2.335

Fig. 6 Activity of $\text{SnO}_2(\text{s})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ slag at 1523 K.

Experimental points $\left\{ \begin{array}{l} \bigcirc : P_{\text{CO}_2} = 0.08 \text{ MPa} \\ \square : P_{\text{CO}_2} = 0.03 \text{ MPa} \\ \triangle : P_{\text{CO}_2} = 0.01 \text{ MPa} \end{array} \right.$

V. 均一液相領域の活量

1. 均一液相領域の $\text{SnO}_2(\text{s})$ の活量

均一液相領域の a_{SnO_2} を評価するために、均一液相スラグを用いて分配平衡実験を行った。実験方法および a_{SnO_2} の計算方法は前章と同様であり、結果を Table 3 に示す。均一液相領域における SnO_2 の活量係数 γ_{SnO_2} と X_{SnO_2} の関係を両対数グラフにプロットすると Fig. 7 のようになる。図中、白抜きのプロットは分配平衡実験による実測値で、黒塗りの点は、飽和組成における値を示す。飽和組成における γ_{SnO_2} の算出には、固液共存領域の活量の値 (Fig. 6 参照) と飽和組成に相当するスラグ組成を用いた。同図より、 $P_{\text{CO}_2} = 0.03 \text{ MPa}$ においては、分配平衡実験により求めた均一液相中の γ_{SnO_2} は飽和組成における値に等しく、組成に依存せず、Henry 則が成立していると

Fig. 7 Activity coefficient of $\text{SnO}_2(\text{s})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ homogeneous melt at 1523 K.

みなすことができる。 $P_{\text{CO}_2} = 0.01 \text{ MPa}$ においては銅中の Sn の定量が困難となるため、スラグ中の SnO_2 のより低濃度における γ_{SnO_2} の値を分配実験によって測定することはできなかった。ただし、このような低濃度範囲では、 SnO_2 は Henry 則に従うものと十分予想される。その他の CO_2 分圧についても各々の CO_2 分圧において γ_{SnO_2} をスラグ組成に依存せず一定であると仮定すると、 a_{SnO_2} とスラグ組成 N の関係を求めることができ、得られた結果を Fig. 6 に破線で示した。図中のプロットは、均一液相領域における分配平衡実験により得られた値である。

2. 均一液相領域の $\text{NaO}_{0.5}(\text{l})$ の活量

前節で N の関数として求めた a_{SnO_2} を用いて、均一液相領域の $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を、Gibbs-Duhem 式を積分することにより計算することができる。 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ 系の Gibbs-Duhem 式は、

$$n_{\text{NaO}_{0.5}} d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} + n_{\text{CO}_2} d \ln a_{\text{CO}_2} + n_{\text{SnO}_2} d \ln a_{\text{SnO}_2} = 0 \quad (24)$$

で与えられる。 P_{CO_2} 一定の条件下においては、 $d \ln a_{\text{CO}_2} = 0$ であり、さらに、 $N = n_{\text{Na}} / (n_{\text{Na}} + n_{\text{Sn}})$ を代入し、積分形に直すと、

Table 3 Activity of $\text{SnO}_2(\text{s})$ in $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ homogeneous melt at 1523 K.

$P_{\text{CO}_2}/\text{MPa}$	P_{O_2}/Pa	$[\% \text{Sn}]$	$(\% \text{Sn})$	$(\% \text{Cu})$	$\log L_{\text{Sn}}$	$\log a_{\text{SnO}_2}$	X_{SnO_2}
0.08	0.0091	1.420	0.268		-0.724	-1.414	8.0×10^{-4}
0.08	0.0091	1.358	0.260		-0.718	-1.434	7.8×10^{-4}
0.03	0.0091	0.304	0.548	0.160	0.256	-2.086	1.6×10^{-3}
0.03	0.0081	0.337	0.604	0.166	0.253	-2.091	1.8×10^{-3}
0.03	0.0123	0.126	0.216		0.234	-2.339	6.4×10^{-4}
0.03	0.0112	0.135	0.191		0.151	-2.349	5.7×10^{-4}
0.03	0.0977	0.028	0.541		1.286	-2.092	1.6×10^{-3}
0.03	0.0832	0.029	0.532		1.264	-2.147	1.6×10^{-3}
0.01	0.0195	0.078	1.573	0.410	1.305	-2.347	4.4×10^{-3}

Fig. 8 Activity of NaO_{0.5}(l) in NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ slag at 1523 K.

$$\int_{N_{\text{sat}}}^N d \ln a_{\text{NaO}_{0.5}} = - \int_{N_{\text{sat}}}^N \left\{ (1-N)/N \right\} d \ln a_{\text{SnO}_2} \quad (25)$$

となる。この式を用いると、均一液相領域にわたって、 $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ を N の関数として計算することができる。積分開始点には、飽和溶解度における組成 N_{sat} を用いた。

Fig. 8 に、II 章で測定した固液共存領域における $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値 (実線) と上記の計算で求めた均一液相領域における値 (破線) とをあわせて示す。同図の $N=1$ の組成上にプロットした ● 印は、式(2)の平衡関係より、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}=1$ として求めた $a_{\text{NaO}_{0.5}}$ の値を示す。この値と上記の積分によって得た値を比較すると、 P_{CO_2} が高いときは両者はよく一致しているが、 P_{CO_2} が低くなると、両者のずれが次第に大きくなる。このずれは、 P_{CO_2} が低くなるほど Na₂CO₃ の熱分解が促進されて、 $a_{\text{Na}(\text{CO}_3)_{0.5}}$ が 1 より次第に小さくなることによる。

VI. Sn の平衡分配比

1. 固液共存スラグと平衡する溶銅中の Sn 濃度

固液共存領域においては、温度および P_{CO_2} を定めると、 a_{SnO_2} はスラグ組成によらず一定値をとる (Fig. 6 参照)。そこで、式(12)の平衡関係を用いると、固液共存のスラグと平衡する溶銅中の Sn 濃度を P_{O_2} の関数として計算することができる。1523 K における [%Sn] と P_{O_2} の関係を P_{CO_2} パラメータにして Fig. 9 に示す。例えば、 $P_{\text{CO}_2}=0.01$ MPa、 $P_{\text{O}_2}=1$ Pa の条件では、溶銅中の Sn 濃度は、13.7 mass ppm となる。

2. 均一液相スラグ-溶銅間の Sn の分配比

Sn のスラグ-溶銅間の分配反応を、

Fig. 9 Relation between the Sn content and partial pressure of oxygen in molten copper equilibrated with Na₂CO₃-based slag saturated with Na₂SnO₃(s) at 1523 K.

のように表すと、この平衡関係から Sn の分配比 L_{Sn} は、

$$L_{\text{Sn}} = \frac{(\% \text{Sn})}{[\% \text{Sn}]} = \frac{K_{(26)} \cdot (n_{\text{T}}) \cdot \gamma_{\text{Sn}}}{[n_{\text{T}}] \cdot \gamma_{\text{SnO}_2}} p_{\text{O}_2} \quad (27)$$

で表される。ここで、 $K_{(26)}$ は式(26)の平衡定数、 (n_{T}) と $[n_{\text{T}}]$ はスラグおよびメタル 100 g 中の構成成分のモル数の総和、 γ_{Sn} と γ_{SnO_2} は銅中の Sn およびスラグ中の SnO₂ の Raoult 基準の活量係数を表す。

P_{CO_2} が一定ならば、均一液相領域にわたって γ_{SnO_2} は一定である (Fig. 7 参照)。また、溶銅中の Sn 濃度が低いとき、 γ_{Sn} はほぼ一定と見なせる。したがって、均一液相領域における L_{Sn} を飽和組成における L_{Sn} に等しいとみなすことができる。

溶銅中の Sn 濃度には、固液共存スラグと平衡する Sn 濃度 (Fig. 9 参照) をとり、スラグ中の Sn 濃度としては、III 章で決定した飽和溶解度の値を用いて L_{Sn} を計算した。このようにして 3 種類の P_{CO_2} について計算した結果を Fig. 10 に示す。同図には、分配平衡実験の結果もプロットした。固液共存スラグを用いた結果を黒塗りの点で、均一液相スラグを用いた結果を白抜きの点で示した。スラグの飽和組成において計算で求めた値と実測値とがよく一致していることがわかる。ただし、黒塗りの点は、スラグ中の Sn 濃度を飽和濃度にとり直して L_{Sn} を求めたものを図に示した。これは、分配比の理論式(27)は、スラグ中の Sn は均一融体に溶解しているという前提で導かれているからである。固液共存スラグを用いた分配実験では、分析で得られるスラグ中の Sn 濃度が、溶解している Sn に Na₂SnO₃ として固相析出した Sn を加えたものになるため、見かけ上、 L_{Sn} は大きくなる。このため、式(27)で推算された L_{Sn} の結果と直接比較することはできない。

Fig. 10 Estimated distribution ratio of Sn between $\text{NaO}_{0.5}\text{-CO}_2\text{-SnO}_2$ homogeneous liquid region slag and molten copper at 1523 K.

式(27)の右辺の分数の項は、前述のように、均一液相領域では、ほぼ定数とみなすことができるので、 L_{Sn} と酸素分圧との関係を両対数グラフにプロットすると、その直線の勾配より、スラグ中のSnの価数を検討することができる。本実験で得た分配比の実測値を一次近似するとその勾配が1となることから、Snはスラグ中で4価で存在していると考えられる。

固相析出したスラグでは、見かけ上、 L_{Sn} が大きくなるた

め、そのままではスラグ中のSnの価数を検討することができない。Kojo⁽⁴⁾は、 Na_2CO_3 スラグ-溶銅間の L_{Sn} を1473 K, $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ MPaにおいて測定し、Fig. 11(a)に示す結果を報告している。彼の得た L_{Sn} は大きくばらついている。各プロットに対するスラグ中のSn濃度をFig. 11(b)に示す。図中の破線は、本研究で得た1473 K, $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ MPaにおける Na_2SnO_3 の溶解度($\% \text{Sn}$)_{sat.} = 0.10を示している(Fig. 3参照)。多くの測定値がこの溶解度を大きく上回っていることがわかる。したがって、式(27)の関係をを用いてSnの価数を検討する場合には、これらの点は、スラグ中のSn濃度を溶解度に置き換えて解析する必要がある。

以上のことを考慮して著者らが算出したおしした L_{Sn} と酸素分圧の関係をFig. 11(c)に示す。Kojoの測定データのばらつきが修正されたことがわかる。本研究の1523 K, $P_{\text{CO}_2} = 0.08$ MPaにおける結果(Fig. 10)と著者らが修正したKojoの値とを比較すると両者はよく一致しており、50 Kの温度差による分配比への影響はみられない。

3. 固液共存スラグ-溶銅間のSnの分配比

固液共存スラグと平衡する溶銅中の $[\% \text{Sn}]$ をFig. 9に示した。また、III章の溶解度の測定結果より、スラグの相平衡関係がわかっているため、スラグ組成 N に対して($\% \text{Sn}$)を計算で求めることができる(Fig. 4参照)。したがって、これらを組合せることにより、固液共存領域における、本系スラグ-溶銅間のSnの平衡分配比 L_{Sn} を計算することができる。

Fig. 12に1523 K, $P_{\text{CO}_2} = 0.08, 0.03$ および 0.01 MPaにおいて推算した L_{Sn} と N の関係を示す。これらの図より、 N が大きくなるにつれて L_{Sn} の値は、単調に減少することがわかる。また、 P_{CO_2} が低いほど、 P_{O_2} が高いほど L_{Sn} が大きくなる。図中の各プロットは、 $N=1$ の近傍(均一液相領域)における L_{Sn} の実測値である。

Fig. 11 (a) Distribution ratio of Sn between Na_2CO_3 slag and molten copper and (b) Sn content in Na_2CO_3 slag for $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ MPa at 1473 K, reported by Kojo⁽⁴⁾, and (c) the distribution ratio of Sn revised by the present author.

Fig. 12 Estimated distribution ratio of Sn between NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ slag and molten copper for (a) $P_{CO_2}=0.08$ MPa, (b) 0.03 MPa and (c) 0.01 MPa at 1523 K.

Ⅶ. 結 言

NaO_{0.5}-CO₂-SnO₂ 系スラグの熱力学的性質ならびに本系スラグ-溶銅間の Sn の分配について研究を行い、次のような結果を得た。

(1) β'' -アルミナ固体電解質を用いた電気化学的方法により、温度 1423~1523 K, $P_{CO_2}=0.001\sim0.08$ MPa におけるスラグ中の NaO_{0.5} および Na(CO₃)_{0.5} の活量を測定した。これらの活量には、スラグ組成 $N\{=n_{Na}/(n_{Na}+n_{Sn}), n$: モル数} 依存性が認められず、本系スラグは純粋な Na₂CO₃ に近い挙動を示した。スラグは、Na₂SnO₃ の固相と微量の Na₂SnO₃ が溶解した Na₂CO₃ の液相とに分離していることがわかった。

(2) Na₂CO₃ 融体への Na₂SnO₃ の溶解度を測定した。Na₂SnO₃ の溶解度は、CO₂ 分圧 (NaO_{0.5} の活量) に依存し、CO₂ 分圧が減少するほど増大したが、酸素分圧の影響は認められなかった。溶解反応は、

で表され、これより、均一液相スラグ中の Sn は 4 価で陰イオン (SnO₄⁴⁻) の形で存在していることがわかった。

(3) 固液共存スラグ-溶銅間で Sn の分配平衡実験を行い、得られた SnO₂ の活量と NaO_{0.5} の活量とを組合せることにより、反応、

の 1523 K における標準自由エネルギー変化 ΔG° として

$$\Delta G^\circ / kJ = -159$$

を得た。

(4) 均一液相スラグ-溶銅間で Sn の分配平衡実験を行い、SnO₂ の活量を評価した。この活量を用いて、Gibbs-Duhem 式を積分することにより、同領域の NaO_{0.5} の活量を計算した。

これらの実験を総括して、Sn の分配比を固液共存領域と均一液相領域のスラグに分けて推算した。どちらの領域においても Sn の分配比は、CO₂ 分圧が低いほど、酸素分圧が高いほど

大きくなる。固液共存領域の Sn の分配比は、 N が大きくなるほど減少する。また、均一液相領域の Sn の分配比の酸素分圧依存性からもスラグ中の Sn は 4 価で存在していることが確認された。

終わりに当たり、本研究における起電力測定と分配平衡実験に御協力をいただいた島本 健工学士ならびに阿部 透工学士に感謝いたします。なお本研究の一部は平成 3 年度文部省科学研究費補助金、一般研究 (B) (課題番号 03453061) の助成により行われたことを記して謝意を表します。

文 献

- (1) T. Fujisawa, H. Fukuyama and Ch. Yamauchi: *Proc. 4th Intern. Conf. on Molten Slags and Fluxes*, ISIJ, (1992), 602.
- (2) 福山博之, 藤澤敏治, 山内陸文: 日本金属学会誌, **57**(1993), 521.
- (3) 福山博之, 頓所政次, 藤澤敏治, 山内陸文: 資源・素材学会誌, 投稿中.
- (4) I. V. Kojo: *Acta Polytechnica Scandinavica*, Chemical Technology and Metallurgy Series No. 161, Helsinki University of Technology, (1985), 1.
- (5) 藤澤敏治, 久野忠昭, 福山博之, 高井章治, 山内陸文: 日本金属学会誌, **53**(1989), 558.
- (6) 講座・現代の金属学, 製錬編 2, “非鉄金属製錬”, 日本金属学会, (1980), 315-321.
- (7) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 I, 改訂 2 版, 丸善, (1975), 117.
- (8) 福山博之, 加藤 徹, 生津安章, 藤澤敏治, 山内陸文: 日本金属学会誌, **55**(1991), 1322.
- (9) 山内陸文, 藤澤敏治, 後藤滋明, 福山博之, 松田和也: 日本金属学会誌, **53**(1989), 407.
- (10) 日本化学会編, 新実験化学講座 9 分析化学 [I], 丸善, (1976), 129.
- (11) 大石敏雄, 小野勝敏: 日本金属学会会報, **25**(1986), 291.
- (12) S. H. Sadat-Darbandi: *Dissertation*, T. U. Berlin, (1977).
- (13) 束原 巖: 日本金属学会誌, **34**(1970), 679.
- (14) J. P. Hagaer, S. M. Howard and J. H. Jones: *Metall. Trans.*, **1**(1970), 415.
- (15) P. Taskinen and L. E. K. Holappa: *Scand. J. Metall.*, **11**(1982), 243.