Fe-Sb-S系およびFe-Sb-S-Na₂S系の相関係と 不純物の分配挙動*

Narong AKKARAPATTANAGOON¹

板垣乙未生² 矢澤 彬³

[UDC 669.753.1]

Phase Relations and Distribution of Minor Elements in the Fe-Sb-S and Fe-Sb-S-Na₂S Systems at 1473K

by Narong AKKARAPATTANAGOON¹, Kimio ITAGAKI² and Akira YAZAWA³

As a fundamental study on an iron-reduction process to make crude antimony from its sulfide ore, phase relations and distribution of minor elements in the Fe-Sb-S and Fe-Sb-S-Na₂S systems were determined experimentally at 1200°C.

The phase relation in the Fe-Sb-S system was characterized by a wide miscibility gap composed of crude antimony, which contains small amounts of iron and sulfur, and matte phase whose main constituent is FeS. The addition of Na₂S to the Fe-Sb-S ternary resulted in a much wider immiscible region between crude antimony and matte phase whose main constituent is a double sulfide of $m\text{FeS} \cdot n\text{Na}_2\text{S}$, and is very effective to increase recovery of antimony in the iron-reduction process.

The distribution ratios of tin, lead and arsenic between matte and crude antimony, L_m^m/c , in the Fe-Sb-S system scattered at about unity. However, those of lead and arsenic decreased significantly with increasing Na₂S in the Fe-Sb-S-Na₂S system, and it was clarified that the addition of Na₂S caused a severe problem in the elimination of arsenic and lead from crude antimony.

The phase relations as well as the distribution of minor elements observed in the present experiments could be reasonably explained by taking into account activity coefficients of the components in the matte phase.

1. Graduate Student, Tohoku University.
- 2 ~ 3. Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (SENKEN), Tohoku University.
2. Associate Prof., Dr. 3. Prof. Emeritus, Dr.

1. 緒 言

アンチモン硫化鉱石の現行の製錬法として、転炉または焙焼炉による酸化揮発と回収ガスのカーボン還元から成る2段階処理法、溶鉱炉による相互反応法および反射炉による鉄還元法などが挙げられる。前2法が15~25% Sb含有の低品位鉱石の処理に適しているのに対し、鉄還元法はアンチモンを50%以上含有するStibniteなどの高品位鉱石の処理に用いられている。鉄還元法は、鉄とアンチモンのイオウに対する親和力の差を利用し、 $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} = 2\text{Sb} + 3\text{FeS}$ なる反応に基づいて粗金属アンチモンを直接的に還元採取するもので、直接溶錬法なので工程が省略できる、煙灰発生が比較的少ない、などの操業上の利点を有する。一方、産出アンチモン中の鉄およびイオウの濃度がかなり高く、また鉱石中のヒ素、鉛などの有害不純物も同時に還元されて金属相中に入りやすくなるため、不純物の除去工程で労力が必要とされている。また比重差のかなり小さいFeSを主体とする生成マッ

ト相と粗アンチモン相との分離を促進させるために、Na₂SO₄やNa₂CO₃などの添加剤（これらは炉中にて最終的にNa₂Sに転化する）が必要とされている。

Fe-Sb-S系およびFe-Sb-S-Na₂S系高温融体の相関係ならびに粗アンチモン-マッ間における微量成分の分配挙動に関する知見は、鉄還元法の基本として、また工程合理化の指針を得る上で重要であるが、報告データは極めて少なく、Urazovら¹⁾によるFe-Sb-S系の相平衡データが散見できる程度である。

2. Fe-Sb-S系およびFe-Sb-S-Na₂S系の相平衡

2・1 鉄飽和のFe-Sb-S系

まず、Fe-Sb-S系における鉄側の固体鉄(γ固溶体)-液相間の共やく関係を1,473Kの温度で決定した。実験方法は、液相線近傍組成になるように秤量調合された試料約10gと肉厚約1mmの純鉄薄板を内径10mmφの透明石英アンブル中に真空封入し、これを72時間炉中に保持し、平衡後、水中に落下急冷する。固溶体化した鉄薄板の断面をEPMAにより走査分析してイオウおよびアンチモンの濃度を決定した。鉄固溶体と共存する液相の組成は急冷試料の化学分析により求めた。イオウ濃度はBaSO₄沈殿重量法により、アンチモン濃度はプラズマ発光分光分析法により定め、残分を鉄濃度とした。

* 1988年8月29日受付 12月7日受理 昭和63年度日本鉱業会春季大会にて発表

1. 正会員 Research Institute of Mineral Resources, Thailand: 現東北大学金属学研究留学生特別コース
2. 正会員 工博 東北大学助教授 選鉱製錬研究所
3. 正会員 工博 東北大学名誉教授 宮城工業高等専門学校

Fig. 1 Phase relations in the Fe-Sb-S ternary system at 1473 K.

Table 1 Compositions of γ -Fe and liquid phases at 1473 K.

Number	γ -Fe		Liquid		
	wt%Sb	wt%S	wt%Sb	wt%S	wt%Fe
1	6.1	0	44.6	0	55.4
2	5.6	0	39.2	1.3	59.5
3	5.1	0	35.6	3.5	60.9
4	4.4	0	33.8	4.1	62.1
5	—	—	32.1	4.9	63.0
6	0	0	30.6	5.5	63.9
7	0	0	26.3	7.5	66.2
8	—	—	20.5	11.6	67.9
9	0	0	15.5	14.6	69.9
10	—	—	11.0	17.8	71.2
11	—	—	5.9	22.2	71.9
12	0	0	0	27.2	72.8

鉄飽和のFe-Sb-S系の共やく関係を図1の上部に、また鉄固溶体中のアンチモンおよびイオウ濃度を表1に示した。いずれの共やく関係においても固溶体中のイオウ濃度が非常に低くEPMAの検出感度(0.1wt%)以下であり、アンチモン濃度もかなり低いことが特徴的である。液相線は鉄側にやや凹んだ形状を呈している。

2・2 Fe-Sb-S系の2液相関係

Na₂Sを含まないFe-Sb-S系の粗アンチモン-マッとの2液相関係を1,473Kの温度で決定した。実験方法は、調合試料(Fe, Sb, FeS, Sb₂S₃など)約10gを透明石英アンブル中に真空封入し、炉中に3時間保持、平衡到達後、水中へ落下急冷する。急冷試料を粗アンチモン相(L₁相)とマッと相(L₂相)とに分離後、両相中の成分を化学分析により決定した。

結果を表2および図1に示したが、イオウおよび鉄含有量の少ないL₁なる金属相とアンチモン含有量の少ないL₂なるマッと相とから成る2液相共存領域がかなり

広い組成範囲に渡り存在していることが特徴的である。試料番号A~Iでは共やく線の方がFe-S2元系のFeS化合物組成(36.5% S)の近傍に収められていることが特徴的であり、粗アンチモン相と共存するマッとはFeSを主成分としたものと考えることができる。一方、試料番号J, K, Lの場合、共やく線の方は試料番号A~Iとかなり異なっており、これら低鉄、高アンチモン組成域における2液共存関係はSb-S2元系の2液共存関係の延長とみなすことができよう。結局、1,473KにおけるFe-Sb-S3元系の2液共存領域は、試料A~Iが形成するFeS組成側に大きく張り出た楕円形のループと試料J, K, Lが形成する三角形領域とが複合したものと考えることができる。なお、低鉄、高アンチモン濃度側のL₁相組成点はかなりバラついており、この領域における2液相境界線を決定することは困難であった。Fe-Sb-S3元系の試料番号A~I領域における相平衡に関してUrazovら¹⁾のデータがあり、本実験で決定された2液相境界線はUrazovらの結果とかなり良く一致している。

2・3 Fe-Sb-S-Na₂S系の2液相関係

Na₂Sを4.8および9.1wt%含有する2種類のFe-Sb-S-Na₂S系(Fe-Sb-S-Na系で換算するとそれぞれ2.8および5.4wt% Na)の2液相関係を1,473Kの温度で決定した。試料中のナトリウム化合物と石英とが反応する恐れがあると考えられたので、試料容器として内径9mmのアルミナタンマン管を用い、容器全体を透明石英アンブル中に真空封入して溶解、平衡させた。Na₂S試薬として米国Cerac社製の無水物(純度99.9%)を用いている。

実験結果を表2中段および下段に示したが、金属相はナトリウムをほとんど含まない3元Fe-Sb-S系から成るのに対し、マッとはかなりの量のナトリウムを含む4元融体である。その平衡

Table 2 Phase relations between crude antimony and matte in the Fe-Sb-S and Fe-Sb-S-Na₂S systems at 1473 K.

sample number	%Fe in system	crude antimony (L ₁)				matte (L ₂)			
		%Fe	%S	%Sb	%Na	%Fe	%S	%Sb	%Na
Fe-Sb-S	A	37.5	30.5	9.4	60.1	0	57.8	N.A.	N.A.
	B	34.5	19.0	5.0	76.0	0	55.0	26.0	19.0
	C	31.9	12.9	2.7	84.4	0	56.7	28.4	14.9
	D	29.0	7.0	1.8	91.2	0	55.7	28.7	15.6
	E	26.5	2.9	1.7	95.4	0	55.7	31.2	13.1
	F	23.7	3.3	3.3	93.4	0	52.0	30.8	17.2
	G	22.2	3.0	4.2	92.8	0	44.3	30.9	24.8
	H	17.8	4.7	7.3	88.0	0	30.9	27.6	41.5
	I	15.4	3.2	8.0	88.8	0	27.7	24.5	47.8
	J	11.4	0.1	1.9	98.0	0	14.3	22.0	63.7
	K	7.5	0.1	1.7	98.2	0	9.3	21.0	69.7
	L	0	0	2.1	97.9	0	0	22.0	78.0
Fe-Sb-S-Na ₂ S(4.8%)	A	37.5	29.5	6.4	63.9	0.2	39.4	29.2	25.8
	B	34.5	23.3	4.7	71.9	0.1	47.4	29.7	16.3
	D	29.0	11.0	2.4	86.6	0	48.5	31.9	13.7
	F	23.7	3.3	1.9	94.7	0.1	43.6	33.2	17.6
	H	17.8	2.2	3.4	94.4	0	34.7	31.1	30.2
	J	11.4	1.1	4.9	94.0	0	16.9	28.8	50.7
	K	7.5	0.6	4.2	95.2	0	10.5	27.1	59.0
	L	0	0	1.6	98.4	0	0	27.2	69.5
Fe-Sb-S-Na ₂ S(9.1%)	A	37.5	27.4	3.7	68.8	0.1	43.6	31.3	12.0
	B	34.5	23.5	3.3	73.1	0.1	46.0	35.2	6.0
	D	29.0	12.6	2.1	85.2	0.1	45.4	34.8	7.5
	F	23.7	3.0	1.2	95.7	0.1	39.1	32.9	17.6
	H	17.8	3.3	2.4	94.1	0.2	27.6	31.8	33.1
	J	11.4	0.6	2.3	97.1	0	15.5	30.9	46.8
	K	7.5	0.3	2.1	97.6	0	9.9	29.7	53.5
	L	0	0	1.3	98.7	0	0	28.5	63.8

Fig. 2 Phase relations in the Fe-Sb-S system (a) and the Fe-Sb-S-Na₂S systems (b) and (c) at 1473 K.

共やく関係を図2(b), (c)に示し、ナトリウムを含まないFe-Sb-S 3元系について図1の結果を(a)図に再掲した。黒塗りの金属相はほとんど常にFe-Sb-S 3元平面上に在るのに対し、白抜きのマット相はナトリウムが加わると4面体内部に位置していることに留意が必要である。

一見して明らかなように、ナトリウムが加わるとメタル-マット相の相互溶解度が減り、2液共存領域が拡大しており、メタル相は高铁、低イオウ側に、マット相は高イオウ、低アンチモン、低鉄側に広がっている。またもう一つの注目すべき特徴は、ナトリウムを含まぬ(a)図では共やく線がFeS組成に向かってのに対し、ナトリウム量が(b), (c)と増すに従い粗アンチモンと共やくするマット相が低鉄組成側にずれること、さらにナトリウムを増大させると共やく線が4FeS·3Na₂S組成に向かう傾向を暗示していることである。

従来の現場操作では、Na₂Sの添加は粗アンチモンとマットとの比重差を増大させ物理的相互分離に効果があると考えられてきたが、本実験結果で示されるように、化学的相互分離にもかなりの効果が期待できる訳である。

3. 粗アンチモン-マット間のスズ、鉛、ヒ素の分配挙動

粗アンチモンの精製で除去が困難視されているスズ、鉛、ヒ素などの微量成分に関して、粗アンチモン(L₁)-マット(L₂)間における分配挙動を1,473Kにおいて調べた。表2のA~Hの相関係に相当するように調査されたそれぞれFe-Sb-S系、Fe-Sb-S-4.8% Na₂S系およびFe-Sb-S-9.1% Na₂S系の試料約10gとスズ、鉛、ヒ素各0.15gを内径9mmのアルミナタンマン管に入れて透明石英アンプルに真空封入し、炉中に3時間保持、平衡到達後、水中で急冷した。粗アンチモン相およびマット相中の微量成分をプラズマ発光分光法により分析し、分配係数 $L_x^{m/c}$ を次式のように定義して求めた。

$$L_x^{m/c} = \frac{(\text{wt}\% X \text{ in matte})}{(\text{wt}\% X \text{ in crude antimony})} \quad (1)$$

ここでXはスズ、鉛、ヒ素を表す。

$L_{\text{Sn}}^{m/c}$, $L_{\text{Pb}}^{m/c}$ および $L_{\text{As}}^{m/c}$ の結果を全体系(マット相+粗アンチモン相)中の鉄濃度との関係でそれぞれ図3(a), (b), (c)に示し

た。図中の番号A~Hは表2の試料番号に対応しており、Fe-Sb-S 3元系の粗アンチモン相中の鉄、イオウ、アンチモン濃度を参考のため図3(a)上部に再掲している。図3(a)に示されるように、スズの分配係数は概して1に近い値を有するが、図2において最も広い2液相領域を示す共やく関係CないしはDにおいて $L_{\text{Sn}}^{m/c}$ は最小値を呈し、均一融体領域に接近するAないしはHの方向に向って1に近づく傾向が見られる。均一融体領域に到達した場合 $L^{m/c}$ は1となるので、図3(a)に示された $L_{\text{Sn}}^{m/c}$ の挙動は合理的なものと考えられる。またNa₂Sを添加しても $L_{\text{Sn}}^{m/c}$ はほとんど変化しないことが特徴的である。一方、図3(b)に示されるように、鉛の分配係数も概して中だるみの傾向を呈しているが、 $L_{\text{Pb}}^{m/c}$ の場合とは異なりNa₂Sの添加による影響が見られることが特徴的であり、Na₂S添加量の増大とともに $L_{\text{Pb}}^{m/c}$ が小さくなる、換言すると、鉛が粗アンチモン相中に行きやすくなる傾向が明瞭に示されている。図3(c)に示されるように、Na₂S添加の影響はヒ素の分配係数に対して最も顕著であり、9.1% Na₂Sを添加した場合、Na₂Sを含有しない場合と比べて $L_{\text{As}}^{m/c}$ は1/100~1/20程度にも減少しており、ヒ素のほとんどが粗アンチモン相中に濃縮される。

前述したように、Na₂Sの添加は粗アンチモン-マット間の2液相分離領域を押し広げマット相中へのアンチモン損失を少なくする効果があるが、本実験結果で示されたように、ヒ素、鉛などの有害難処理成分の粗アンチモン相中への濃縮をもたらしことになるので、不純物の除去という点ではNa₂Sの添加はかなり大きな問題を残しているように思われる。

4. 考 察

4.1 粗アンチモン-マット間の相分離について

金属鉄を用い硫化物XSから粗金属Xを還元生成する反応は次の一般式で表される。

本研究に関連する諸元素硫化物の(2)式反応の標準生成自由エネルギー変化 ΔG° の温度表示式²⁾ならびに1,473Kにおける平衡定数Kを表3に示した。Na₂S, SnS, PbS, SbS_{1.5}, AsSの順にKの値が大きくなっており、PbS, SbS_{1.5}, AsSなどは金属鉄により容易に還元されるが、SnSは中程度の還元しやすさであり、

(compositions of crude antimony in Fe-Sb-S system)

% Fe	4.7	3.0	3.3	2.9	7.0	12.9	19.0	30.5
% S	7.3	4.2	3.3	1.7	1.8	2.7	5.0	9.4
% Sb	88.0	92.8	93.4	95.4	91.2	84.4	76.0	60.1

Fig. 3 Distribution ratios of tin (a), lead (b) and arsenic (c) between matte and crude antimony at 1473 K.

Table 3 Free energy changes, ΔG° , and equilibrium constants, K , for reactions with iron.

Reactions	$\Delta G^\circ = A + BT$ (cal)		K at 1473 K
	A	B	
$\text{Fe(l)} + \text{Na}_2\text{S(l)} = 2\text{Na(l)} + \text{FeS(l)}$	74200	-21.79	5.7×10^{-7}
$\text{Fe(l)} + \text{SnS(l)} = \text{Sn(l)} + \text{FeS(l)}$	4450	-6.69	6.3
$\text{Fe(l)} + \text{PbS(l)} = \text{Pb(l)} + \text{FeS(l)}$	-650	-5.01	15.6
$\text{Fe(l)} + 2/3\text{SbS}_{1.5}\text{(l)} = 2/3\text{Sb(l)} + \text{FeS(l)}$	-3000	-5.37	41.5
$\text{Fe(l)} + \text{AsS(l)} = \text{As(l)} + \text{FeS(l)}$	5330	-13.07	116.5

Na_2S は非常に還元され難いことが熱力学的に示唆される。高品位アンチモン硫化鉱の鉄還元法は $\text{SbS}_{1.5}$ が還元されやすいというこのような熱力学的原理に基づくものである。

鉄還元法を可能にしているもう一つの物理化学的要因は、鉄還元によりいったんアンチモンと FeS が生成されると両者は溶け合い難く、反応生成物は粗アンチモン相と FeS を主体とするマット相とに2液相分離することであり、この2液相の形成により金属アンチモンの効率的な回収が可能となっている訳である。金属-金属硫化物系 ($\text{X}_1\text{-X}_1\text{S}$) の高温融体は、 Fe-FeS 系や $\text{Ni-Ni}_3\text{S}_2$ 系などいくつかの遷移金属系を除いて2液相分離を呈するのが一般的であり、本研究の Sb-FeS 系のように金属 X_1 と異種金属 X_2 の硫化物 X_2S との混合系 ($\text{X}_1\text{-X}_2\text{S}$) の場合には、2液相分離はさらに助長され相互溶解が減少するのが通例となっている³⁾。この場合、 $\text{X}_1 + \text{X}_2\text{S} = \text{X}_2 + \text{X}_1\text{S}$ なる相互反応の平衡定数が1からずれるほど相互溶解は減少し2液相領域が拡大するが、 Sb-FeS 系で近似される粗アンチモン-マット間のかかなり顕著な2液相分離(図1)は Fe と $\text{SbS}_{1.5}$ との置換反応の平衡定数がかなり大きいことに起因するものと考えられることができる。

一方、 $\text{X}_1\text{-X}_2\text{S}$ 系とは異なり、異種金属の硫化物同士の混合系 ($\text{X}_1\text{S-X}_2\text{S}$) の場合には高温で良く溶け合い均一融体を形成するのが通例である。図1の Fe-Sb-S 系において FeS (36.5% Sb) と Sb_2S_3 (71.7% Sb) を結んだ擬2元系融体が2液相領域からはずれているのも $\text{X}_1\text{S-X}_2\text{S}$ 系高温融体の通例に従った挙動と言える。さらに、 Li_2S 、 Na_2S のようなアルカリ金属硫化物を基本とする混合硫化物系の場合には、単に溶け合うのみならず重金属硫化物と結びついて複合硫化物をさえ形成する。図4に $\text{Na}_2\text{S-FeS}$ 系の状態図⁴⁾を示したが、 $\text{Na}_2\text{S-FeS}$ 系もアルカリ金属硫化物混合系の通例に従っていくつかの複合硫化物を形成している。

図2に示したように、 Fe-Sb-S 系に Na_2S を添加すると2液相領域が拡大するが、 Na_2S が FeS と複合硫化物を形成しマット融体中において Na_2S と FeS との間に強い結合性が存在すると考えることにより、この現象を以下のように合理的に説明することができる。熱力学的解析の便宜上 $\text{Fe-Sb-S-Na}_2\text{S}$ 系のマット融体を $\text{Sb-FeS-Na}_2\text{S}$ 3元系に置き換えて考えることとし、 Na_2S

Fig. 4 Phase diagram of the $\text{FeS-Na}_2\text{S}$ system after Kopylov et al.⁴⁾

Fig. 5 Schematic representation of the effect of Na₂S addition on activity coefficient of antimony, γ_{Sb} , in the Sb-FeS-Na₂S quasi-ternary system.

を添加することによりマッ中のアンチモンの活量係数 γ_{Sb} (γ_{sb} の増大は2液相領域の拡大と同様である)がいかなる影響を受けるか考察を試みる。

Sb-FeS-Na₂S 3元系のアンチモンの無限希薄溶液における活量係数 $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS-Na}_2\text{S})$ は次式で与えられる³⁾。

$$\log \gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS-Na}_2\text{S}) = x_{\text{FeS}} \log \gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS}) + x_{\text{Na}_2\text{S}} \log \gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-Na}_2\text{S}) - \{ x_{\text{FeS}} \log \gamma_{\text{FeS}}(\text{FeS-Na}_2\text{S}) + x_{\text{Na}_2\text{S}} \log \gamma_{\text{Na}_2\text{S}}(\text{FeS-Na}_2\text{S}) \} \quad (3)$$

ここで(3)式左辺はSb-FeS-Na₂S 3元系マッ融体中のアンチモンの活量係数の対数値を表わし、 $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS})$ 、 $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-Na}_2\text{S})$ はそれぞれSb-FeS 2元系、Sb-Na₂S 2元系の γ_{Sb} を、

$\gamma_{\text{FeS}}(\text{FeS-Na}_2\text{S})$ 、 $\gamma_{\text{Na}_2\text{S}}(\text{FeS-Na}_2\text{S})$ および x_{FeS} 、 $x_{\text{Na}_2\text{S}}$ はそれぞれFeS-Na₂S 2元系のFeS、Na₂Sの活量係数およびモル分率を示す。(3)式右辺の第3項は、FeS-Na₂S系の過剰積分混合自由エネルギー $-\Delta G^{\text{ex}}/RT$ に相当している。(3)式に基づき、

$\log \gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS-Na}_2\text{S})$ とNa₂S濃度との関係を $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS})$ と $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-Na}_2\text{S})$ との大小関係に応じて図5に模式図を示す。いずれの場合も、 $d = |\Delta G^{\text{ex}}/RT|$ の寄与分だけ $\log \gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS-Na}_2\text{S})$ は正方向にふくらんだ形状を呈することが特徴的であり、これは融体中のFeSとNa₂Sとの間の結合性が強く ΔG^{ex} が負の値を有することに起因している。なお、 ΔG^{ex} が正の場合には $\log \gamma_{\text{Sb}}$ は負方向に垂れ下ることになる。図5に示されるように、

$\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS-Na}_2\text{S})$ の挙動は $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS})$ と $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-Na}_2\text{S})$ との大小関係によりかなり異なったものとなり、 $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-Na}_2\text{S}) > \gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS})$ のCase 1の場合にのみ $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS-Na}_2\text{S})$ はNa₂S濃度の増加とともに増大する。 $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-Na}_2\text{S}) \simeq \gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS})$ のCase 2の場合にはNa₂S濃度がある点を過ぎると

$\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS-Na}_2\text{S})$ は逆に減少しはじめる。一方、Case 3では、 $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS-Na}_2\text{S})$ はNa₂S濃度の増加とともに単調に減少する。

$\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-Na}_2\text{S})$ と $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS})$ との大小関係は定量的には明らかでないが、Sb-Na₂S系の2液相領域⁵⁾がかなり広く、また表3に示されるようにFeSよりもNa₂Sの方がSbに対して熱力学的に

安定なので、 $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-Na}_2\text{S}) > \gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS})$ となる可能性が大きい。それ故、 $\gamma_{\text{Sb}}(\text{Sb-FeS-Na}_2\text{S})$ は図5のCase 1に近い挙動を呈するものと思われる。

以上の議論はアンチモンの無限希薄溶液に対して正規溶液の仮定のもとになされたものであるが、本実験系のように無限希薄という条件からいくぶんはずれた場合にも(3)式に基づいて定性的な議論が可能と思われる。以上の検討から、Na₂Sの添加による粗アンチモン-マッ2相共存領域の拡大は、(1) FeS-Na₂Sが強い結合性を有し ΔG^{ex} が負の値を呈する、(2) Sb-Na₂S系の γ_{Sb} がSb-FeS系の γ_{Sb} よりもかなり大きい、という2つの要因によりもたらされると考えることができる。

4・2 マッ-粗アンチモン間の微量元素の分配挙動

マッ-粗アンチモン間における微量成分の分配挙動は、マッ中元素の溶解形態を指定することにより以下のように熱力学的に評価することができる。マッ中元素を金属態{X}とした場合、 $L_{\text{X}}^{\text{m/c}}$ は次式で書き表わされる⁶⁾。

$$L_{\text{X}}^{\text{m/c}} = 1.40 [\gamma_{\text{X}}] / \{\gamma_{\text{X}}\} \quad (4)$$

ここで $\{\gamma_{\text{X}}\}$ および $[\gamma_{\text{X}}]$ はそれぞれマッ中および金属アンチモン中の成分Xの活量係数を表す。なお、ここではマッの主要構成成分としてFeS、Na₂Sを考えている。一方、マッ中元素の形態を硫化態{XS}とした場合、分配係数は次式で書き表わされる⁶⁾。

$$L_{\text{X}}^{\text{m/c}} = 1.40 a_{\text{FeS}} [\gamma_{\text{X}}] / K a_{\text{Fe}} \{\gamma_{\text{X}}\} \quad (5)$$

ここでKは、 $\text{Fe}(l) + \text{XS}(l) = \text{FeS}(l) + \text{X}(l)$ なる反応の平衡定数を、 $\{\gamma_{\text{XS}}\}$ はマッ中硫化成分の活量係数を表す。なお、粗アンチモン中のスズ、鉛、ヒ素の活量係数は1に近い⁷⁾。

本実験結果において、Fe-Sb-S系の場合、スズ、鉛、ヒ素の $L^{\text{m/c}}$ はともに1にかなり近い値を示している。マッ中へのこれら元素の溶解を金属態と考えると(4)式より $\{\gamma_{\text{Sn}}\}$ 、 $\{\gamma_{\text{Pb}}\}$ 、 $\{\gamma_{\text{As}}\}$ はともに1にかなり近い値となる。一方、硫化態溶解の場合には(5)式においてKの値が成分元素間でかなり異なる結果、 $\{\gamma_{\text{SnS}}\}$ 、 $\{\gamma_{\text{PbS}}\}$ 、 $\{\gamma_{\text{AsS}}\}$ も異なることになる。スズ、鉛、ヒ素のマッ中への溶解形態について現在のところ断定的なことは言えないが、表3の標準生成自由エネルギー値に基づく、スズ、鉛、ヒ素の順にイオウとの親和力が弱くなり金属態としての溶解の可能性が大きくなるものと思われる。

Fe-Sb-S系にNa₂Sを添加した場合、 $L_{\text{Sn}}^{\text{m/c}}$ はFe-Sb-S系と大差ないが、 $L_{\text{Pb}}^{\text{m/c}}$ および $L_{\text{As}}^{\text{m/c}}$ 、とくに $L_{\text{As}}^{\text{m/c}}$ が顕著な減少を示しており、この現象は $\{\gamma_{\text{X}}\}$ あるいは $\{\gamma_{\text{XS}}\}$ に及ぼすNa₂Sの影響に起因するものと考えられる。(4)、(5)式より、Fe-Sb-S系とFe-Sb-S-Na₂S系の分配係数の比は $\{\gamma_{\text{XS}}\}$ あるいは $\{\gamma_{\text{X}}\}$ の比として次のように書き表される。

$$\begin{aligned} (L_{\text{X}}^{\text{m/c}})_{\text{Fe-Sb-S}} / (L_{\text{X}}^{\text{m/c}})_{\text{Fe-Sb-S-Na}_2\text{S}} \\ = \{\gamma_{\text{XS}} \text{ないしは } \gamma_{\text{X}}\}_{\text{Fe-Sb-S-Na}_2\text{S}} / \{\gamma_{\text{XS}} \text{ないしは } \gamma_{\text{X}}\}_{\text{Fe-Sb-S}} \quad (6) \end{aligned}$$

FeS-Na₂S系融体中のXないしはXSの無限希薄における活量係数とNa₂S濃度との関係は図5に示したアンチモンの場合と同様に模式的に書き表すことができる。すなわち、XSを例にとると、 $\{\gamma_{\text{XS}}\}_{\text{XS-FeS-Na}_2\text{S}}$ の挙動は、 $\{\gamma_{\text{XS}}\}_{\text{XS-FeS}} < , \simeq , > \{\gamma_{\text{XS}}\}_{\text{XS-Na}_2\text{S}}$ の3つの場合に大別でき、鉛およびヒ素の分配挙動に関しては前2者の場合を考えることにより本実験結果の説明が可能となるように思われる。すなわち、マッ中においてスズ、鉛、ヒ素の順に金属態として存在する可能性が強くなるが、硫化態→金属態に伴いNa₂Sとの斥力が大きくなり $\{\gamma_{\text{XS}}\}_{\text{XS-Na}_2\text{S}}$ が増大する結果、 $\{\gamma_{\text{XS}}\}_{\text{XS-Na}_2\text{S}}$ はスズ、鉛、ヒ素の順に大きくなると考えることができる訳である。

5. 結 言

アンチモン硫化鉍石の鉄による還元処理法の基礎研究として、Fe-Sb-S系およびFe-Sb-S-Na₂S系の相平衡実験ならびに微量成分の分配平衡実験を1,473Kで行なった。結果は次のように要約される。

- (1) Fe-Sb-S系の相関係は、鉄およびイオウを少量含有する粗アンチモン相とFeSを主成分とするマット相との2液共存領域の存在で特徴づけられる。
- (2) 一方、Fe-Sb-S-Na₂Sは、 $m\text{FeS} \cdot n\text{Na}_2\text{S}$ なる複合硫化物を主体とするマット相と粗アンチモン相との2相共存関係で特徴づけられる。Na₂S添加量の増大とともに2相共存領域はかなり顕著に拡大しマット中へのアンチモンの溶解が低減するので、アンチモンの回収率を向上させる上でNa₂Sの添加は有効である。
- (3) マット-粗アンチモン相間のスズ、鉛、ヒ素の分配係数 $L_x^{m/c}$ は、Fe-Sb-S系の場合いずれも1にかなり近い値を示す。一方、Fe-Sb-S-Na₂S系では、Na₂S添加量の増加とともに $L_{\text{Pb}}^{m/c}$ および $L_{\text{As}}^{m/c}$ はかなり顕著に減少するので、鉛、ヒ素など有害不純物の除去という点に関してはNa₂Sの添加は不利益をも

たらす。

- (4) 相平衡関係ならびに微量成分の分配挙動は、構成元素とイオウとの親和力ならびにマットの主要成分であるFeSないしは $m\text{FeS} \cdot n\text{Na}_2\text{S}$ との相互作用に基づいて合理的に説明することができると思われる。

参 考 文 献

- 1) Urazov, G. G., Bol'shakov, K. A., Fedorov, P. I. & Vasilevskaya, I. I.: Zh. Neorg. Khim., **5** (1960) 449
- 2) 矢澤 彬編：非鉄金属製錬，講座・現代の金属学，(1980)，315，日本金属学会
- 3) Richardson, F. D.: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Vol. 1 (1974), 73, Academic Press
- 4) Kopylov, N. I. & Novoselov, S. S.: Zh. Neorg. Khim., **9** (1964), 1919
- 5) Lazarev, V. B., Salov, A. V. & Berul, S. I.: Zh. Neorg. Khim., **18** (1973), 220
- 6) Kashima, M., Eguchi, M. & Yazawa, A.: Trans. Japan Inst. Metals, **19** (1978), 152
- 7) Yazawa, A., Acuna, C. & Akkarapattanagoon, N.: Proceedings of the 1st Intern. Conf. on Metallurgy and Materials of Tungsten, Titanium, Rare Earths and Antimony, 1988 November, China