

# 鉛、亜鉛の含銀硫化混合鑛の濕式 冶金法に關する研究 (三)

渡邊俊雄、仲田旭

## 第二編 細倉鑛石處理に關する研究

### (一) 概 説

前編にて神岡鑛石の濕式法に就て述べた其結果を參酌し細倉鑛石につき其濕式法を工業的に應用する準備として種々の實驗をなした。

#### 實驗に供せる原鑛

工學士岡田丈五郎氏は細倉鑛石の選鑛について研究せられ、優先浮選法によつて鉛精鑛と亜鉛精鑛とに分離し共に良結果を收められた。同氏は我々冶金側の要求に基づき、又簡單なる浮選法によつて鉛、亜鉛の混合精鑛を作つてくれた。濕式冶金によつて鉛と亜鉛とは分離し得るから、態々多くの動力を使つて別々の精鑛を作る必要もなく、又別々の精鑛を作れば鉛、亜鉛の損失は選鑛に於ても又乾式冶金に於ても多くなる。

岡田氏が作られた精鑛の品位は次の如くである。

第 一 表

精鑛の成分 (%)		精鑛粒子の大きさ (目篩)	篩別割合 (%)
SiO <sub>2</sub>	15.50	65—80	1.0
Fe	8.33	80—100	4.5
Zn	39.25	100—150	10.0
Pb	11.61	150—200	13.5
S	24.36	200以下	71.0
Cu	痕跡		100.0

### (二) 酸化焙燒實驗

焙燒装置は第一編の始めにて述べたものと同一のものを使つた。

一回の焙燒試料を30瓦とし、焙燒中の攪拌は毎分30回轉、通氣量一分間一立とす。

焙燒溫度 500, 600, 700, 800, 900°C

焙燒時間 各溫度にて一時間

亞硫酸瓦斯約500°Cのとき初めて氣がつく位に出てきた。

各溫度にて焙燒したものを水にて處理し水溶亞鉛及水溶鐵を見、次に10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液300c.c.を用ひ、90°Cに熱し之に溶けた鐵及亞鉛を検した。燒鑛中の亞鉛は90°Cに熱しなくても其溶解率には餘り相異がない併し鐵は酸の過剰の増加と共に溶解率もますことは勿論であるが、溫度の上昇と共に著しく溶ける量が多くなる。亞鉛をとつた後の殘滓に食鹽の飽和溶液を加へて沸騰し其内にある硫酸鉛を分解して鹽化鉛とし得られる量を見た。其實驗結果は第二表の通りである。

即800°C附近が最良なる焙燒溫度である。600°C附近では第一鐵硫酸鹽類が相當に存在するが、800°C附近では第一鐵は殆んど殘つてゐない。焙燒溫度が上るに従ひ、第二鐵のとけ方も漸次少なくなる。完全に第二酸化鐵となつたものは室温では稀硫酸に

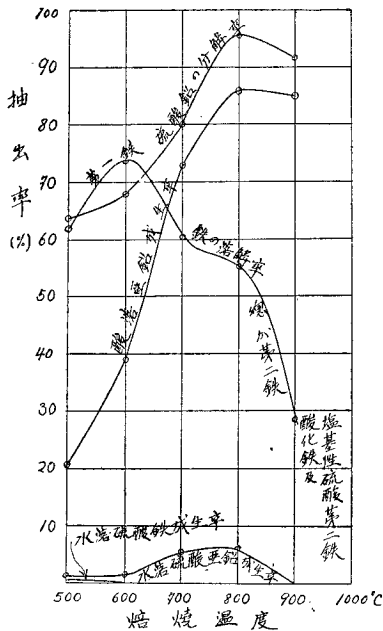
は殆んど溶けない。鉛も又800°C以上にて焙焼しなかつたものは、食鹽水による分解が少ない。

第二表

焙焼温度 (°C)	溶解實收率(%)				
	水溶物		10%の硫酸に溶けるもの		飽和食鹽液に溶けるもの Pb
	Zn	Fe	45°Cにて	90°Cにて	
500	1.20	0.30	21.0	62.4	63.0
600	1.30	0.00	39.0	74.4	68.0
700	5.30	"	73.0	60.0	80.0
800	6.00	"	86.0	56.0	96.0
900	0.00	"	85.0	28.0	97.0

之を曲線にすれば第一圖の如くである

第一圖



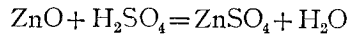
(三) 焙焼鑛の溶解實驗

前に述べた成分を有する原鑛を600瓦とつて800°Cに熱して570瓦の燒鑛を得た。即5%の減量があつた。其焙焼鑛の成分は次の通りである。

水溶亞鉛 5.08%……全亞鉛の12.16%に當る  
 水溶鐵 —  
 硫酸鉛として存する鉛の量11.12% 全鉛の191.18%に當る  
 全鉛 12.20%  
 全亞鉛 41.19%  
 全鐵 8.75%

中性溶解實驗

焙焼鑛1封度即450瓦を稀硫酸にて處理し其内の酸化亞鉛を溶解するには幾何の酸を要するかを計算した。



なる反應式によると亞鉛56瓦に對し、98瓦の硫酸が必要である。

今450瓦の焙焼亞鉛鑛中には

$$(41.19 - 5.08) \times 4.5 = 162.5 \text{ 瓦}$$

丈の水に溶けざる亞鉛がある。之をとかすには245瓦の硫酸を要する。

次の實驗には先づ此162.5瓦の80%丈の亞鉛をとかす硫酸量即  $245 \times 0.8 = 196$  瓦丈の硫酸を使い且つ其強度18.2%の稀硫酸を含むものを取り實驗をした。即其稀硫酸の量は  $196 \times \frac{100}{18.2} = 1080 \text{ c.c.}$  即約1,100 c.c.となる。

溶解槽中の攪拌を甚だ早くし、空氣との接觸を充分にして一定時間毎に、10 c.c. の試料を採つて溶解狀況を検し同時に溶液の溫度を測定した。

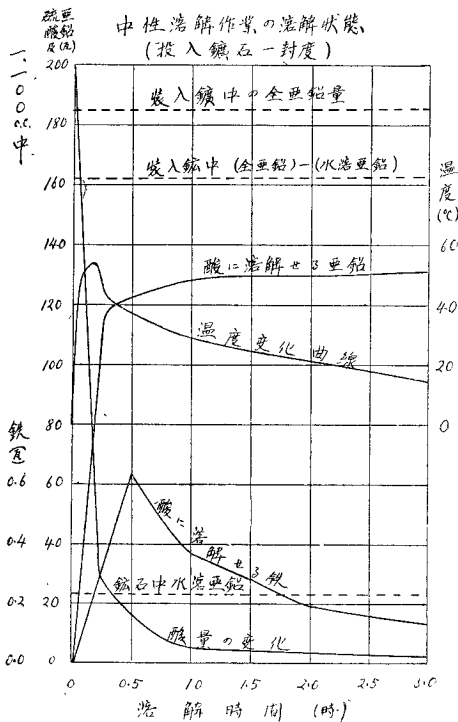
猶水溶亞鉛が焙焼鑛中には5.08%あるから、3時間攪拌の後には  $131.66 + 4.5 \times 5.08 = 155$  瓦丈の亞鉛がとけてゐる。即最後の攪拌溶液中には約14%の亞鉛が含まれてゐる。

第三表

攪拌時間	溶液の温度	全遊離量	溶解量	
(分)	(°C)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (瓦)	Zn(瓦)	Fe(瓦)
0	6	200	0	0
5	50	—	—	—
8	54	—	—	—
10	48	—	—	—
15	45	—	—	—
20	42	—	—	—
30	38	16.60	122.07	0.65
50	33	—	—	—
60	29	6.66	129.04	0.38
90	25	4.99	130.32	0.29
120	21	4.44	130.65	0.19
150	18	3.88	131.32	0.16
180	15	3.32	131.66	0.14

次の曲線は此結果を圖示したものである

第二圖



考察 以上の結果によれば酸化亜鉛の溶

解反懇は鑛石装入後迅速に起るものである  
 鐵は其焙焼時間を経るに従つて、假令遊離  
 酸が可なりに存在しても、溶液にくる量が  
 漸次少なくなる。即一旦溶けた鐵も酸化亞  
 鉛のために再び沈澱する。800°C で焙焼し  
 たものは鐵は第二鐵として溶液中に存在し  
 18.2% 位の硫酸溶液を使つて、3 時間の後  
 其全鐵中の約 1.7% の鐵のみが溶液中にき  
 てゐる丈である。

併し焙焼が不完全であつて其浸出液中に  
 第一鐵が含まれてゐると、酸性溶解のとき  
 之に空氣を吹込んでも容易に酸化せず、又  
 石灰にても完全に沈澱することが出来ぬ。  
 故に若し第一鐵があつたら中性溶解後に石  
 灰を加へて中性又は鹽基性となし、其状態  
 にて空氣を吹込み攪拌して第二水酸化鐵と  
 して沈澱せしむる事が必要である。

溶解作業は或る一定の時間を経過すると  
 第二圖の様に其溶解力が殆んどなくなるが  
 しかも微量の遊離酸は残留して容易に中和  
 しない。即中性溶解作業は 1-1.5 時間で終  
 ることとも、残りの微量の遊離酸は石灰で  
 中和して次に空氣攪拌によつて水酸化第二  
 鐵に酸化沈澱せしむる。

中性溶解操業にては焙焼鑛中の亞鉛の溶  
 解率を極度に高くするためには勢い酸を多  
 くせねばならぬ。併し之に伴ひ第一鐵及他  
 の不純物が共に多く溶解することとなる。  
 中性溶解は酸性溶解の如くに過酸化滿俺を  
 使つて第一鐵を酸化し得ない。且つ上に述  
 べた通りに他の方法によつて之を酸化する  
 事も困難であるから、中性溶解操業では

酸溶亜鉛全量の約80—85%位が溶ける程度に、附加する酸の量と焙焼鑛の量とを調節することが最良の方法であると思ふ。茲に酸溶亜鉛と云ふのは全亜鉛量から水溶亜鉛を引去つたものを意味してゐる。

**酸性溶解**

焙焼鑛中酸溶亜鉛の約20%は中性溶解残滓の内に残留せしめた。

此酸性溶解では一方出来る丈鐵の溶解量を少なくする様にしながら、他方にては出来る丈多くの亜鉛を溶液中に持來さねばならぬ故に100c.c.につき4.35瓦のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含む様な弱酸を溶解劑として使つた。

今中性溶解残滓中の亜鉛の量

$$162.5 - 131.7 = 30.8 \text{ 瓦}$$

30.8瓦を溶解するに要する硫酸の量

$$30.8 \times \frac{98}{65} = 46.4 \text{ 瓦}$$

之に對する弱酸の量は

$$100 \times \frac{46.4}{4.35} = 1067 \text{ c.c.}$$

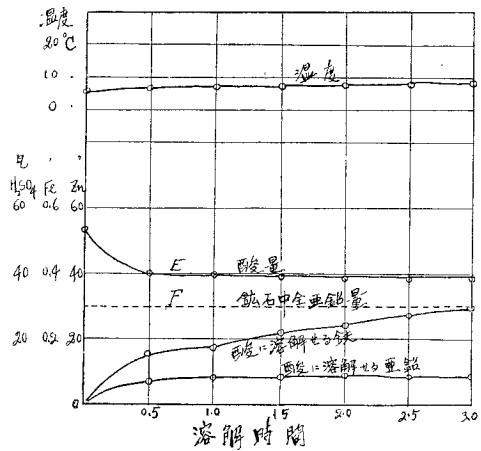
此計算量の14%丈過剰のものを即1216 c.c. を使ひ其溶解率を検した。

第 四 表

溶解時間 (時 分)	温 度 (°C)	酸 量 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 瓦)	溶 解 量	
			亜鉛(瓦)	鐵(瓦)
0	6.0	53.0	0	0
30	7.0	40.9	7.8	0.15
1 0	7.5	40.0	8.5	0.13
1 30	7.6	39.8	8.6	0.23
2 0	8.0	39.5	8.7	0.25
2 30	8.1	39.4	8.8	0.28
3 0	8.2	39.2	8.9	0.30

此結果を曲線に示すと次の如くなる。

第 三 圖



**考察** 酸性溶解では或程度以上の亜鉛は頑強に残滓に起る。これは Zinc ferrite として存在するためと思はれる。酸の濃度を増し又溶解温度を増すと、幾分が此種化合物も分解するが、併し鐵其他の不純物が澤山溶液に入つてくる。又酸性溶解の際には中性溶解とは異なつて、過酸化満俺を加へて第一鐵を第二鐵に變ずることは出来るが、石灰で此第二鐵を沈澱するとき多量の水酸化第二鐵が出来、此者が濾し難きのみならず、之に附着して失はれる亜鉛溶液の量も多くなる。故に酸溶解では其鑛石の性質等により酸の濃度及量を適當に其各々につき定めねばならぬ。概してなるべく弱酸を使つて、寧ろZinc ferrite を残滓中に残し、之より他の乾式法即ウエテリル法等によつて其亜鉛を回収するを得策とする様である。

兩溶解試験に於ける溶解率

- 1 中性溶解による亜鉛の實收量 131.7瓦
- 2 酸性 " " 8.9瓦
- 3 焙焼原鑛中の水溶亜鉛量 23.0瓦

亜鉛全溶解量

163.6瓦

即亞鉛總溶解率  $\frac{163.3}{185.3} \times 100 = \text{約}88\%$

復式溶解法の長所

以上實驗したのは始め中性溶解を、次に酸性溶解即所謂復式溶解を行つたのであるが、此方法の特長は次の通りである。

- イ、硫酸の消費量をして最小限度たらしむる。
- ロ、亞鉛の回収を高くすると共に鐵の溶解を少なからしめる。
- ハ、不純物の溶解を少なからしむる。

溶解殘滓の成分(%)

分析の結果は次の通りである。

- Zn 10.8
- 全Pb 24.6
- PbSO<sub>4</sub>としてのPb 22.5
- PbSO<sub>4</sub>として 32.9
- Fe 16.5

(四) 亞鉛溶解殘滓中の硫酸鉛の處理實驗

前記の成分を有する焙燒鑛を溶解作業に附し、其時酸化亞鉛及硫酸亞鉛の形であるもののみが溶けたとすれば、原鑛重量の 50.77% 丈が減量するわけである。我々は一封度の試料をとつたが、他の原因の損失が少しあつたため、本實驗にては205瓦丈残つた此内200瓦をとり鉛回収の實驗に進んだ。

200瓦中の鉛の總量  $24.6 \times 2 = 49.2$ 瓦  
 内硫酸鉛としての鉛  $22.5 \times 2 = 45.0$ 瓦  
 (總鉛の約91%)

硫酸鉛としての量 66瓦

今1瓦の食鹽は其飽和溶液にて、沸點に於て0.46瓦の硫酸鉛を分解する。即66瓦の硫酸鉛は約143瓦の食鹽を要する。

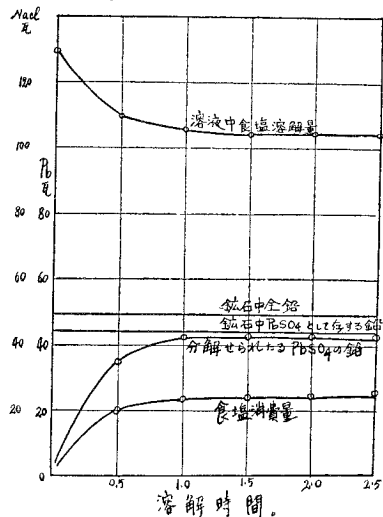
食鹽自身の水に於ける溶解度は温度による變化が極めて少ない。沸點に於て其飽和溶液は其100c.c.中に約35瓦の食鹽を含んでゐる。故に66瓦の硫酸鉛を溶かすには約400c.c.の食鹽飽和溶液を必要とする。

亞鉛溶解滓200瓦に370c.c.(實驗の都合上己むを得ずこれ丈の量とした)の食鹽飽和溶液を加へ攪拌しつゝ、沸點迄加熱し、且つ蒸發に對し斷へず水分の補給をした。30分毎に10c.c.の溶液をとつて鉛の溶解量を見たが其結果は第五表の通りである。第四圖は之を曲線にて示したのである。

第五表

溶解時間	溶解温度	溶液量	硫酸鉛溶解量鉛として	食鹽消費量	溶解食鹽量
(分)	(°C.)	(c.c.)	(瓦)	(瓦)	(瓦)
0	108	370	0	0	130.0
30	"	"	35.4	20.0	110.0
60	"	"	42.0	23.5	116.5
90	"	"	43.0	24.1	105.9
120	"	"	43.5	24.4	105.6
150	"	"	"	"	"

第四圖



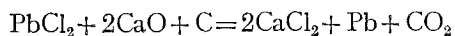
即ち食鹽消費量  $\frac{24.4}{130} \times 100 = \text{約}19\%$

鉛の溶解率  $\frac{43.5}{49.2} \times 100 = \text{約}88\%$

此實驗結果によると硫酸鉛の分解反應は一時間以内にて殆んど完結する。

かく分解せしめたものを80°C位の溫度にて手早く濾過し、次に此溶液を室溫に冷却し全容量の約半ばに當る水を如へると、復鹽は水のために分解して全鹽化鉛の約85%以上のものが結晶析出する。此沈澱を濾し其溶液に鹽化カルシウムを加へて、硫酸石灰の沈澱を作ると共に食鹽を再生する。此鹽化カルシウムは次項に記すごとく鹽化鉛を還元するときに出來るのである。硫酸石灰を除いた母液は更に之を煮詰めて飽和食鹽液として使ひ得るのである。

### (五)結晶質鹽化鉛の還元



なる反應を起さしめ容易に鉛を還元する

事が出來た。鐵鍋に鹽化鉛と石灰と木炭粉を入れよく混じ 600—650°Cにて還元するが最も宜しい結果を得るのである。木炭粉の過剰は熔融物の流動を妨ぐる。

溶液より酸化鉛の完全析出法に就て

以上の如く水を加へて鹽化鉛を析出する方法は更らに後に至り其水を蒸發し食鹽の飽和液を作らねばならぬ。此蒸發には多くの石炭を要するから、他に良好なる方法を求むる必要がある。外國では電氣分解で海綿狀の鉛をとつてゐる。當實驗の途中我々は陰電極附近で、電流開通の際直に白色の多くの沈澱を生ずるのを見たが、これはアルカリが陰電極で電解のために生ずる結果であると思ひ、電流の代りにアルカリを用ひたが、同しく鉛は沈澱した。此沈澱は水酸化鉛である。我々は此事に就ては猶他日よく研究したいと思つてゐる。