

鉛、亜鉛の含銀硫化混合鑛の濕式 冶金法に關する研究 (四)

渡邊俊雄、仲田旭

第三編 濕式製鍊殘滓より青化法による 金銀の回收に就て

(一) 概 説

殘滓中の金銀の状態 問題となる鉛、亜鉛の混合硫化物には、内地產のものには普通金に含む量は甚だ少ない。併し銀は多くの場合多少之を含み、時には著量に達することがある。方鉛鑛中に含まれてゐるものが多い。朝鮮產のものは混合硫化鑛中に著量の金銀が含まれてゐる例が少なくない。茲には主として内地產、殊に細倉鑛石について研究を進めた。

金銀を含有する方鉛鑛、閃亜鉛鑛を浮選法により鉛及亜鉛の品位を同時に高むるときには、普通金銀も同時に其精鑛中に稠集せられる。併して第一編及第二編に述べたる方法により、浮選法によつて得た混合精鑛を 800°C 附近で酸化焙燒し、次に其後亜鉛及鉛を濕式製鍊法にて抽出する場合には金及銀の大部分は溶解殘滓中に金屬狀となりて殘留する。即硫化銀は約 600°C 附近にて分解を始め、 800°C 内外の溫度にて酸化

焙燒により全く金屬狀となる。金は普通自然金として鑛石中に存して、此等酸化焙燒のために何等の化學變化を受けない。此金銀は稀硫酸又は食鹽溶液には溶けない。併し青化物には溶け易い形になつてゐる。

殘滓の物理的性狀 酸化焙燒後亜鉛を抽出した後の殘留物中には多量の硫酸鉛を含んで、かなりの粘着性を持つてゐて濾過が容易ではない。併し食鹽水によつて其硫酸鉛を取り去つた後のものは、非常に濾し易いものとなつて青化法の應用に好都合である。

鹽化法と青化法 第一編實驗 XV に述べた様に、亜鉛を抽出した後、 350°C 位の溫度で、此殘滓に鹽素瓦斯を通すると銀は鹽化銀となり鉛は硫酸鉛となる。之を食鹽飽和溶液で浸出すると、鹽化銀は復鹽を作つて溶け、又硫酸鉛は分解して可溶の復鹽を生ずる。此鹽化銀の復鹽から適當の方法によつて先づ銀を沈澱する事が出来る。若し

金があれば、最後に常溫にて鹽素瓦斯を通し鹽化金になすことが出来る。銀は又鹽素通過の代りに鹽化焙燒によつてとる方法もある。併しく鹽化するために殘滓を先づ乾燥する事が大切である。此乾燥と云ふ事は多くの燃料と人手を要する。

又外國の例によると硫砒鐵鑛、黃鐵鑛及び黃銅鑛を含む精鑛、其含金量鑛石1噸につき2オンスあるものを、生鑛のまゝ直接青化法にかけたものと、一度焙燒した後青化法を施したものと、間には、金の實收率に大なる差がある。即次の如き關係が發表されてゐる。(H. Forbes Julian & Edgar Smart, Cyanidnig Gold & Silver Ores P. 209参照)

溶解時間 (時)	金 溶 解 率 (%) 生鑛のまゝ處理したるとき	焙燒したる後處理したるとき
96	55	69
150	59	86
190	62	90

又青化法を行ふ前に稀酸にて豫しめ洗滌したものと、せざるものとの間には、其青化法による溶解率等に下の如き差異が存在する。(A. F. Crosse & W. Bettel, Proceeding Chem. & Met. S. A. Vol. 1 P. 98参照)

	焙燒鑛を直接處理したるとき	焙燒後稀酸にて洗滌せるものを處理したるとき
苛化物消費量(瓦/噸)	2.34	0.66
金溶解率(%)	51.80	84.30

これ等を綜合して考へると、鹽化法を應用するには殘滓を先づ乾燥しなければならぬ。鹽素を發生する費用が嵩む。然るに酸化焙燒、稀酸洗滌、食鹽水浸出を施した後の殘滓中には金銀の状態も、又濾過することも皆青化法に適する様になつてゐる。こ

の青化法の實收率を擧げるために有効なる焙燒や稀酸洗滌などは亞鉛、鉛抽出のときに既に行はれてゐる。故に我々は此殘滓中の金銀は青化法によるのが最も適當であると豫察し、其試験に着手し青化法による銀の實收率及及其消費量等を檢して其結論を得ることに努めた。細倉鑛石中には金は非常に微量であるため金については其試験を略した。

原鑛に供せる鑛石の成分及品位 第二編
に於ける實驗に供した後の殘滓であつて其成分(%)は次の通りである。

SiO ₂	42.25	Cn	痕跡
Zn	13.30	銀	0.028
Pb	3.10	金	微量
Fe	22.78		

殘滓は皆 150目篩以下で、200目篩以下のものを70%含んでゐる。

實際に於ては同じ細倉の鑛石でも此銀の品位は所によつて著しく違ふ様であるが、假りに此試料を其平均品位のものとすれば殘滓1噸中には75.6匁の含銀があり、其銀の價約11圓34錢となる。(銀1匁を15錢とす)今1日100噸の鑛石を處理するものとせば、殘滓の量は大體

- (イ) 焙燒による重量減量約5%即約5噸
- (ロ) 亞鉛41%のものが其90%を溶かすとすれば其酸化亞鉛の溶解による減量約4.5噸
- (ハ) 鉛12%のものが其89%を溶かすとすれば其硫酸鉛の溶解による減量15噸

減量合計 65噸

即1日35噸の殘滓を處理することゝなる。かく量が少なくなることは青化法の採用に有利なる口實を與へるものである。

青化法實驗裝置及實驗方法 溶解槽として直徑4.5吋、深さ7吋の圓筒形平圓底の硝子槽を用ひ、始めの實驗にては、200cc.の溶液、20瓦の前記鑛石を用ひて銀の溶解率及青化加里の消費量を求めた。其攪拌用として始めは小型の水壓タービンを使つたが、紐の弛みや、水壓の變化のために攪拌速度が不規則になり、其實驗結果が不正確となり、失敗に歸した。

次に半馬力直流分捲電動機を用ひ、速度遞減機によつて、鑛石が底に沈滞しない程度に其攪拌速度を調節維持せしめ(1分間80回轉)溶解實驗を行つた。電動機が大きすぎたけれども他に有合はせがなかつた。今回は先づ満足すべき實驗が行はれ得た。

溶解實驗に際し、次の様な二種の方法を用ひた。即

(イ) 單に棒による攪拌

(ロ) 棒攪拌と共に空氣を一槽に對し1分間 0.1—0.2立の割に吹込みたるもの

(二) 青化加里の分解

空氣による青化加里の分解 始めに青化加里溶液のみを單に攪拌し、殘滓を加へることなく其空氣による青化加里の分解を見次にこれに石灰を加へて其影響を検した。單に棒により攪拌するものも、棒を使はざるものよりも空氣と液との接觸をよくすることは云ふまでもないことである。

此等については既に可なりの文献はある

が、試験方法などによつて其結果の數字が違ふから、我々は此後に行ふ殘滓の青化試験と同一狀況の許に此試験を行つた。

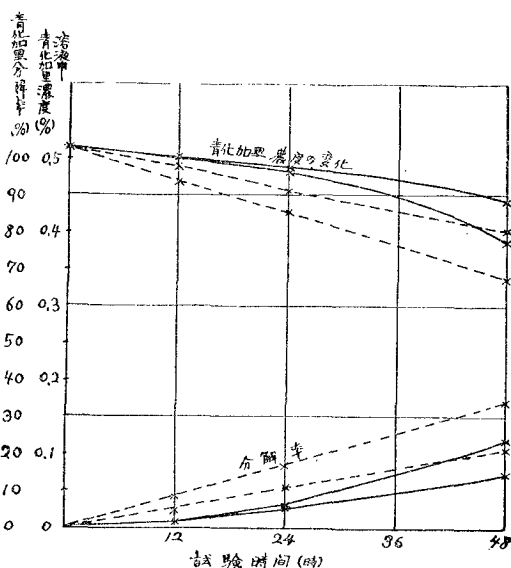
供試溶液 KCN の濃度 0.514%
 供試溶液量一槽につき 600cc.
 溫度 18~20°C
 石灰の純度 CaO 97.65%

實驗結果 第一表の如くで、第一圖は之を曲線に示したものである。

第 一 表

攪拌時間 (時)	KCN 濃度 の變化 (%)	KCN 分 解 率 (%)	アルカリ 度 の 變 化 (KOH% てさし)
I 石灰を加へず單に攪拌せるもの			
0	0.514	—	0.401
12	0.490	4.65	0.401
24	0.456	11.25	0.401
48	0.402	21.73	0.401
II 石灰を加へず攪拌と同時に通氣せるもの			
0	0.514	—	0.401
12	0.470	8.54	0.401
24	0.428	16.64	0.401
48	0.338	34.14	0.401
III 0.2瓦の石灰を加へ單に攪拌せるもの			
0	0.514	—	0.433
12	0.508	1.16	0.431
24	0.488	5.04	0.431
48	0.440	14.35	0.430
III 0.2瓦の石灰を加へ攪拌と同時に通氣せるもの			
0	0.514	—	0.433
12	0.508	1.16	0.430
24	0.480	6.59	0.429
48	0.390	24.05	0.426

第 一 圖



以上の結果は今日迄の文献と一致してゐて適當量の石灰即アルカリが液中に存在しなければ、單に空氣によつて青化物は著しく分解される。其分解率は空氣との接觸時間、空氣量と共に増す。

石灰の添加量と青化加里分解率との關係

次に石灰の適當なる添加量を求めるための實驗をした。

供試溶液 KCNの濃度 0.646%

供試液量 600cc.

溫度 18°C

機械攪拌、通氣量等前の實驗に同じ。

實驗結果は第二表第三表の通りであつて

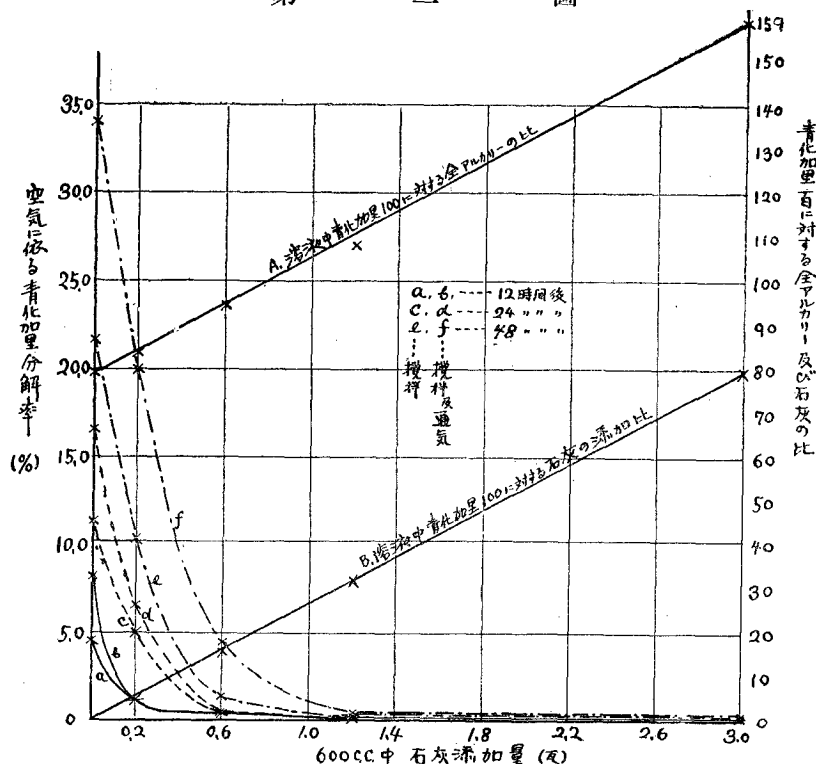
第二圖第三圖は其各々を曲線に示したのである。

即石灰を 0.6瓦加ふれば攪拌時間 12 時間及24時間の時、其青化物の分解率は僅かに 0.2~0.4% となり、1.2 瓦を加ふれば48時間攪拌するも猶其分解率 0.4%を超へない、併し單に石灰量を多くすれば青化物の分解は防ぎ得ても、空氣中より多量の炭酸瓦斯を吸収して炭酸石灰の沈澱を生じ、無益なる石灰の消費を起すと共に操業上支障を生じ易き沈澱の成生を招くことゝなる。故に石灰の添加量は其場合に應じ實驗の上慎重に之を決定することが最も大切である。又過剰の石灰は銀の溶解率を低めることがある

第 二 表

石 灰 添加量 (瓦)	KCN 濃度の變化及分解率 (%)											
	12 時 間 後				24 時 間 後				48 時 間 後			
	攪 拌		攪拌及通氣		攪 拌		攪拌及通氣		攪 拌		攪拌及通氣	
	濃 度	消費率	濃 度	消費率	濃 度	消費率	濃 度	消費率	濃 度	消費率	濃 度	消費率
0	0.616	4.6	0.595	8.3	0.576	11.2	0.535	16.6	0.504	21.7	0.427	34.1
0.2	0.639	1.1	0.639	1.1	0.614	5.0	0.601	6.5	0.586	10.3	0.516	20.0
0.6	0.644	0.2	0.643	0.3	0.643	0.3	0.642	0.4	0.637	1.4	0.604	4.5
1.2	0.645	0.1	0.644	0.2	0.644	0.2	0.643	0.3	0.643	0.3	0.642	0.4
2.0	0.646	0	0.645	0.1	0.645	0.1	0.644	0.2	0.645	0.1	0.644	0.2

第 二 圖

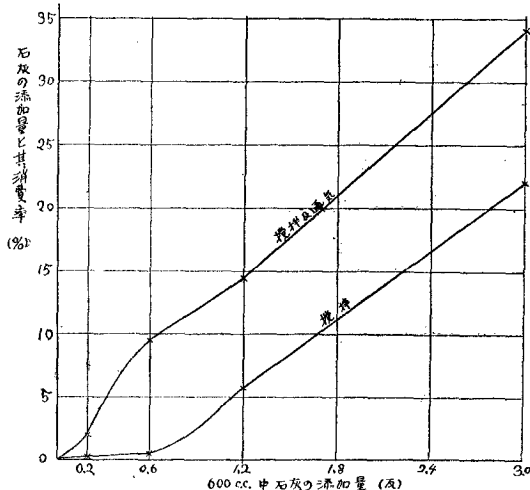


第 三 表

溶液中アルカリ度の變化及石灰消費率(%)

石灰添加量 600cc. 中 添加量(瓦)	KCN 100に 對する CaOの 量比	最初の全ア ルカリ量 (%)	KCN 100に 對する 全アル カリ	48時間後の全ア ルカリ量(%)			
				攪拌	攪拌及通氣	攪拌	攪拌及通氣
				溶液中	CaO 消費率	溶液中	CaO 消費率
0	0	0.501	79.60	0.501	0	0.501	0
0.2	4.77	0.531	83.50	0.530	0.2	0.520	2.0
0.6	15.10	0.597	94.50	0.595	0.4	0.540	9.5
1.2	31.80	0.693	108.00	0.655	5.9	0.600	14.5
3.0	79.50	1.081	159.00	0.860	22.1	0.740	34.0

第 三 圖



(三) 礦石溶解實驗

供試溶液KCNの濃度 0.514%
 供試溶液量 一槽につき 600cc.
 鑛石裝入量 同 60瓦
 石灰添加量 0.2瓦

他は前實驗に同じ。

此實驗は前項の石灰の影響を研究する前
 に行つたもので、石灰添加量も任意にとつ
 た。

實驗結果第四表の如くで、第四圖は之を曲

線を示したのである

第 四 表

溶 解 時 間 (時)	溶液中 KCN 濃度の 變 化 (%)	溶液中 アルカ リーの 變 化 (%)	KCN 消費率 (%)	鑽石噸 當りの KCN 消費量 (噸)	溶液600 cc 中 に溶け たる銀 (瓦)	銀の溶 解 率 (%)
攪拌のみによるもの						
0	0.514	0.433	—	—	—	—
12	0.506	0.396	1.52	0.44	0.007	44.10
24	0.484	0.398	5.87	1.00	0.008	47.05
48	0.432	0.394	15.52	1.40	0.010	59.63
攪拌及通氣によるもの						
12	0.504	0.376	1.99	1.00	0.008	48.52
24	0.476	0.480	7.60	1.20	0.009	53.24
48	0.381	0.411	25.75	2.04	0.010	61.30

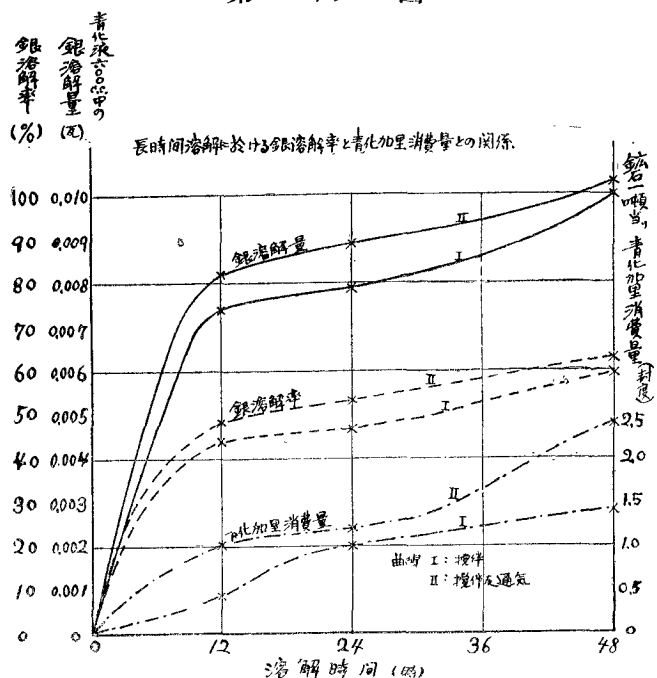
第 五 表

溶解時 間(時)	600cc中の溶解量(瓦)			溶 解 率 (%)		
	Zn	SO ₄	SiO ₂	Zn	SO ₄	SiO ₂
攪拌のみによるもの						
12	0.044	0.110	0.033	0.55	2.37	0.13
24	0.070	0.115	0.048	0.87	2.50	0.19
48	0.075	0.125	0.057	0.94	2.37	0.22
攪拌及通氣によるもの						
12	0.072	0.131	0.156	0.90	2.83	0.15
24	0.078	0.132	0.208	0.98	2.30	0.20
48	0.085	0.143	0.270	1.16	2.88	0.27

其他鋼の痕跡あり。鐵は存在せず。

來ると信じ得べきである。併し銀の溶解量

第 四 圖



之を前の結果第二表と比較するに、若し石灰添加量を0.5~0.6瓦位加へたら青化物の分解率即消費量は遙かに減することが出

が如何になるかは實際に於て調べねばならない。詳しく云へば青化液の量及び強さ、攪拌時間、石灰量を増して、同一實驗を繰返す必要がある。併し我々は時間の都合上今回迄は之を果すことが出来ず、急ぎ蒼鉛關係について研究し、此濕式冶金の概要につき取纏めることが得策であると考へたのであつた。若し青化法の條件を細かに實驗吟味したら、或は青化物の消費は少しく増しても銀の實收率80%を超へることは難事でないと思はれる。

(四)青化液中に溶解する不純物の量其他

溶液中に溶解する不純物は微量であつて其分析は容易でない。一例として前頁第五表如き數字を得た。あまり精密とは云ひ得ないが参考のために掲げる。

此攪拌後の濾過は甚だ容易に行はれ又清透なる濾液を得た。此事は金銀の濾過費よりも低廉なる費用で濾し得ることを證するのである。

(五) 結 論

此青化試験は前に述べた通りまだなすべき多くの仕事を残してゐる。其試料を作るに既に浮選、焙焼、溶解等の多くの手数を要し、又青化法自身の實驗にアルカリ一度、青化物の測定分析等甚だ多くの操作を必要とするので、今回は以上の實驗で一應之を打切りにした。

併し我々は單に其手数を無意味に避けたのではない。若し現在行はれてゐる様な比重選礦で鉛と亜鉛を分離し、乾式法によつて鉛と銀を採らば其銀の實收率は僅かに30%位しかない實例がある。

然るに我々の青化法實驗では60%になる種々の損失を加へても60%に達することは先づ疑いはなからう。1923年に於ける朝鮮雲山金礦の例を見るに、青化の溶解時間が20日位かゝつて、其噸當りの青化費が1.47弗即約3圓を要してゐる。青化物の消費は鑛石1噸につき3听である。尤も1日の處理鑛量は約800噸弱でゐる。我々の供試殘滓は1噸約11圓34錢の含銀があるから、其60%とれるとすれば6圓80錢の銀がとれることになるから、此青化法は前述の比重選礦法

よりもよい事は明白である。

若し優先浮選によつて分離し、乾式法によつて鉛銀乃至亜鉛をとることゝしたら、如何な計算になるか、これは各鑛石について親しく實驗研究を積んだ上でなければ比較することは出来ない。

朝鮮總督府燃料選礦研究所の報告第四報を見るに優先浮選法による銀の實收率は必ずしもよくない。50%弱のものと80%内外のものが相半ばしてゐる。併して實收率の高いものは元鑛の鉛分が高いものに多い。此供試の鑛石は約Pb4%、Zn10%、Fe10%、Ag0.007%、An0.00002%位のものであるから、優先浮選法による銀の實收率は低いものと思はれる。

優先浮選法及單に浮選により混合精鑛を作る方法に於ける鉛、亜鉛の實收率、動力の消費、企業費などについては別に可なり詳細に實驗計算したものがあつて、且つ現在此鑛石の亜鉛が電解精鍊で處理されてゐる事など考慮し、大體に於て濕式法が優つてゐる結果になつてきた。又青化法での銀の回收が此實驗により相當にとれると云ふ事が明らかになつたので、我々は蒼鉛の回收につき一先づ歩を進めることにし、詳細なる金銀の回收に關することは後日に譲ることゝした。