

鉛亜鉛硫化混合鑛の濕式冶金法 に於ける蒼鉛の動作 (二)

渡邊 俊雄 — 仲田 旭

三 焙燒鑛の硫酸處理と 蒼鉛の關係

焙燒鑛中の蒼鉛は Bi_2O_3 となつて存在す。焙燒鑛を稀硫酸にて處理し其内の亞鉛を抽出する操作に於て、此酸化蒼鉛が如何なる行動をとるかを研究した。先づ始めに蒼鉛を含む亞鉛、鉛鑛の代りに純酸化蒼鉛をとつて其試験をなした。

實驗五 今1, 5, 10, 15, 20%の H_2SO_4 を含む溶液を各 100cc. 宛とり、その各々に酸化蒼鉛の 30瓦を加へ室溫 (30°C) にて2時間攪拌す。この時 Bi_2O_3 (黃色) の一部は硫酸に溶解するが、大部分は白色の鹽基性硫酸蒼鉛となつて不溶解のまゝ残つてゐる。此時の反應や成生物の組織は複雑してゐる。
(1) Abegg, (2) Gmelin, (3) Kraut Dammer など少しづつ、之に觸れてゐるが、茲には水に溶けてゐる硫酸化合物を $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ とし又之が多量の水のため加水分解したものを $\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ (4) とした。別に確かな理由があるのではなく、寧ろ計算の便利のためにかく選んだのである。

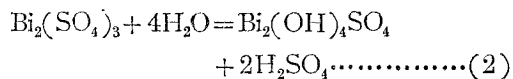
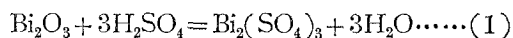
我々の實驗に於ては攪拌を終へた後の沈澱物は Bi_2O_3 と $\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ の混合物であるから、之を過剰の鹽酸に溶解して Bi 及 S を定量し、次に計算によつて Bi_2O_3 と $\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ の各々の量を求めた。一方濾液の方は重量法によつて全硫酸量を求め、同

時に液中にある Bi を定量し、計算によつて遊離硫酸の量を求めた。其結果第二表の如くである。此場合遊離硫酸を定量するに滴定法を採用することが出來ぬ。即酸度の減少に伴ひ加水分解が起るからである。又此實驗にては2時間攪拌すると平衡状態に達するものと信せられる。

實驗結果 第二表

始めの硫酸濃度 (100cc. 中の H_2SO_4 の量)	沈澱物 Bi_2O_3 (瓦)	沈澱物 $\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ (瓦)	沈澱物 $\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ (瓦)	濾液 遊離 H_2SO_4 (瓦)	濾液 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (瓦)	濾液 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (瓦)
5	7.80	19.20	4.5	0.4	0.004	0.005
10	1.39	25.60	6.0	3.9	0.008	0.009
15	0.74	26.20	6.4	8.6	0.045	0.053
20	0.33	26.40	6.4	13.4	0.188	0.270

即蒼鉛の大部分は鹽基性硫酸鹽として沈澱してゐる。其反應は次の様に二階梯を経るものと考へ得る。

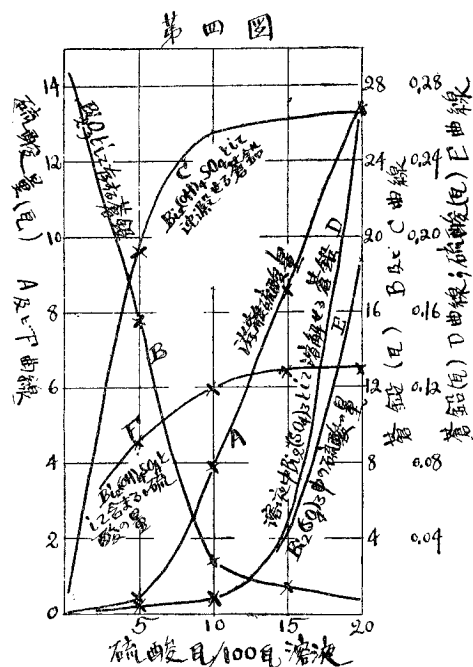


此兩式を縮合すると Bi_2O_3 に對して H_2SO_4

- 1) Abegg Handbuch der Anorg. Chemie III. 3. S. 665.
- 2) Dammer Handbuch der Anorg. Chemie. II. 1. S. 239
- 3) Gmelin Kraut's Handbuch der Anorg. Chemie III. 2. S. 981-983.
- 4) Holleman & Cooper Text Book of Inorg. Ch. 1921. P. 240.
- 4) 吉田彦六郎、足立震太郎、最新無機化學 985 頁

が働いて鹽基性鹽を作つてゐる。即 Bi_2O_3 の 30 瓦に對し H_2SO_4 6.125 瓦に相當してゐる。實驗の結果も之と一致してゐるが、假令 H_2SO_4 の量が其 3 倍強たる 20 瓦に達しても、此鹽基性化合物が可溶にならざることは注意すべきことである。

第四圖は此實驗結果を圖示したものである。



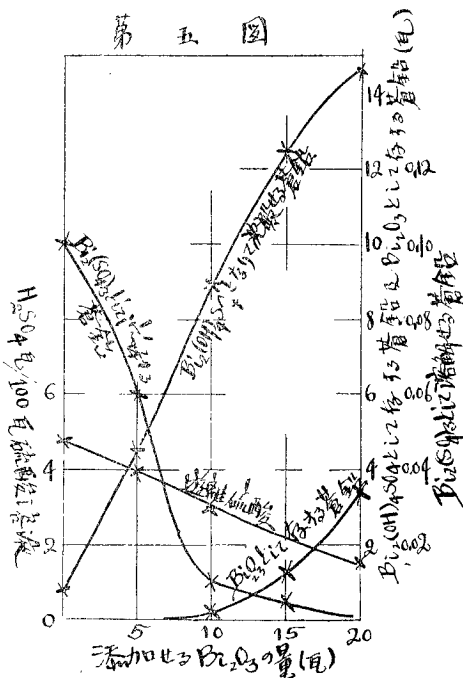
實驗六 次に濃度一定の硫酸溶液中に種々の量の Bi_2O_3 を入れ其溶解状態を検した。

第三表

Bi_2O_3 添加量 (瓦)	沈 澱			溶 液		
	Bi_2O_3 として (瓦)	$\text{Bi}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ として (瓦)	$\text{Bi}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ として (瓦)	遊離 H_2SO_4 (瓦)	$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ としての H_2SO_4 (瓦)	$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ としての Bi (瓦)
1	0	0.80	0.15	4.76	0.087	0.100
5	0	4.44	1.00	3.96	0.044	0.060
10	0.2	8.99	2.00	2.98	0.012	0.010
15	1.3	12.50	2.80	2.20	0.012	0.005
20	3.4	14.60	3.50	1.50	—	—

溶液の量 100 cc. 其内に 5 瓦の H_2SO_4 を含んでゐる。 Bi_2O_3 の量は 1, 5, 10, 15, 20 瓦の 5 種にした。攪拌時間其他は前實驗と同じ。

實驗結果 第三表及第五圖の通りである



前の兩式によると Bi_2O_3 の 1 瓦は H_2SO_4 の 0.2 瓦に相當する。然るに此實驗によると 5 瓦の硫酸がある内でも猶 Bi は溶液には行かぬ。加水分解が起るのであるから硫酸の瓦數でなく、其濃度に影響するのである。亞鉛の濕式冶金では浸出剤たる稀硫酸は左程濃くする譯には行かぬ。

實驗七 酸化亞鉛が酸化蒼鉛浸出に及ぼす影響

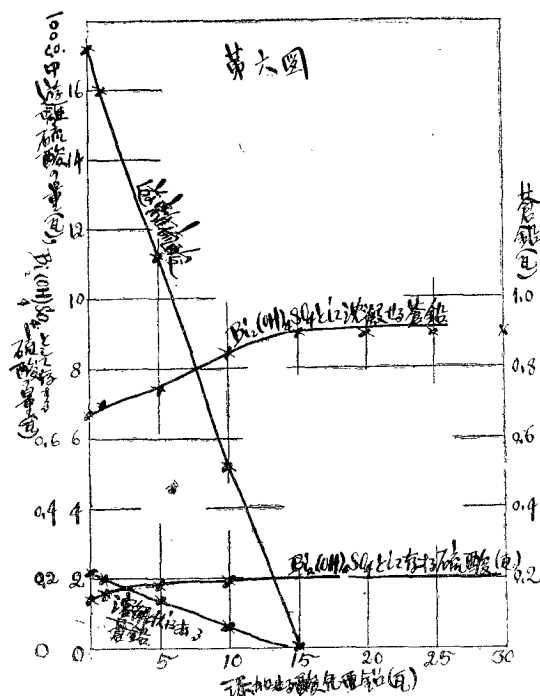
鉛、亞鉛鑛濕式冶金に於て、若し其内に多量の蒼鉛を含んで居るとせば、其焙燒鑛を稀硫酸で浸出するときに、其酸化亞鉛は蒼鉛が溶液に入るを妨くるや否やを知るために次の様な實驗をした。

100cc.中に17.5瓦の H_2SO_4 を含む溶液に Bi_2O_3 1瓦を加へ、 25°C にて2時間攪拌し、次に ZnO を1, 5, 10, 15, 20, 25, 30瓦を加へ暫時働かせたものを分析しな。

實驗結果 第四表及第六圖の如くである

第 四 表

ZnO添加量 (瓦)	遊離 H_2SO_4 (瓦)	$\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ として沈澱せるBi (瓦)	$\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ として存する H_2SO_4 (瓦)	液中にBiある (瓦)
0	17.2	0.66	0.14	0.22
1	16.0	0.70	0.16	0.20
5	11.2	0.74	0.18	0.14
10	5.2	0.84	0.19	0.06
15	0.0	0.90	0.20	0.00
20	—	0.90	0.20	—
25	—	0.90	0.20	—
30	—	0.90	0.20	—



此結果によれば ZnO を中和點以上に加へると蒼鉛は全然濾液中には行かぬ。即亞鉛

電解に於て忌むところの蒼鉛は其電解液中には來らぬ。其代りに鉛と共にシツクナーに行くこととなる。

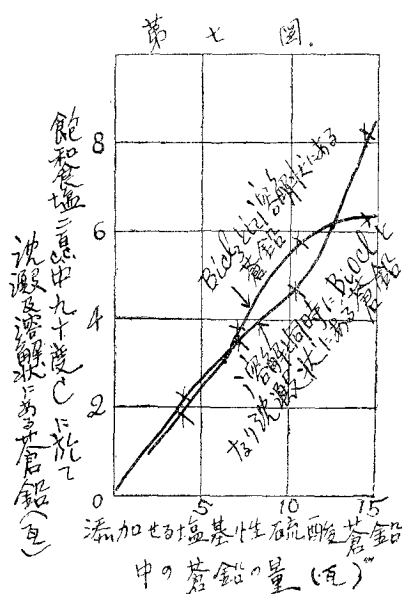
四 鹽基性硫酸蒼鉛の飽和

食鹽水に於ける溶解度

上の實驗により鹽基性硫酸蒼鉛は焙燒鑛中の硫酸鉛と共に残渣に行くことがわかつた。然らば次に此残渣を飽和食鹽水で浸出するときに硫酸鉛の如く之に溶くるや否やを吟味する必要がある。そのために次の實驗を行つた。

實驗八 試料とし市販硫酸蒼鉛を10, 20, 30, 40 瓦とりその各々に水を加へて鹽基性硫酸蒼鉛を作り、之に200cc.の食鹽飽和溶液(70瓦の食鹽を含む)を加へ、 90°C にて1時間攪拌したる後濾過し、其沈澱物及濾液につき分析及觀察をなした。

實驗結果 第五表及第七圖の如くである



第 五 表

酸性硫酸蒼鉛中 Bi の量 (瓦)	熱溶液より直に BiOClとして沈澱 せる Bi の量 (瓦)	溶液中の Bi の量 (瓦)
4.0	2.2	1.8
7.2	3.5	3.7
10.5	4.6	5.9
14.4	8.2	6.2

何なる反應によつて一部の蒼鉛が食鹽水にとけ又溶けざるものが如何なる形となつて居るかは不明であるが、兎に角或程度蒼鉛は食鹽水中に溶けてくる。しかも其け方が可なりに不規則である。沈澱したのが BiOCl か又は $\text{Bi}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$ である、 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ であるかがわからない。

又飽和食鹽溶液中にとけてゐる蒼鉛は之を室溫に冷却しても、鉛の時とは大に異なつてゐて、結晶が析出せぬ。又全液量の50%に相當する容積の水を以て稀釋しても猶沈澱を生しない。原液量の約4倍の水を以て稀釋すると全蒼鉛の50%、約6倍の水を以て稀釋すれば漸く全蒼鉛を析出せしむることが出来る。飽和食鹽溶液と硫酸鉛の關係と大に異にしてゐる。鉛の場合は水を以て原液量の約50%の水を加へると PbCl_2 の大部分は沈澱する。鑛石中の蒼鉛の含有は微少であるために PbCl_2 に來る蒼鉛の量は甚だ僅かになる譯である。

五 總括的實驗

實驗九 試料とし蒼鉛鑛をとり、前に我が鉛、亞鉛鑛を處理したのと同じ方法に硫酸化焙燒、食鹽水浸出を施こして、總括的實驗を試みた。

試料は山梨縣東山梨郡西保村倉澤産にて其成分は次の如くである。(％にて示す)

Bi	Pb	SiO_2	Sb	Fe	Zn	S
26.69	37.09	0.70	1.34	2.50	2.00	29.32

之を200目篩以下に碎く。

上記の試料を10瓦とし電氣爐にて 400°C より漸次溫度を上げ 850°C (鉛及亞鉛の硫化鑛の酸化焙燒溫度の限度) を終局の溫度とし、此間絶へず攪拌しつゝ、2時間焙燒す。

焙燒鑛の成分(％)は次の通りである。

Pb 35(大部分 PbSO_4 とし存す)

Bi 25.5%(大部分 Bi_2O_3 、一部 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ とし存す)

上記焙燒鑛を1瓦宛とり、これを各濃度を異にせる硫酸溶液 300cc. 中に入れ、室溫 (24°C) にて一様に攪拌すること2時間にして、亞鉛及〇鉛の溶解量を求めた。其結果は第六表及第八圖に示してゐる。

第 六 表

浸出劑(硫酸溶液)		溶 解 量	
濃度(％)	300cc中の H_2SO_4 の量(瓦)	蒼鉛(瓦)	全蒼鉛に對する％
1	3	0.03	12.0
5	10	0.20	78.8
10	30	0.22	86.4
20	60	0.23	91.6

上の實驗より出てたる殘滓を洗滌したる後、飽和食鹽溶液 100 cc. 中に入れ、1時間 90°C に保ち、鉛蒼鉛の溶解率を見た。其結果第七表及第八圖の如くである。

此結果で先づ注意を惹くのは20%の硫酸にも溶けない6%の蒼鉛があることである。之は主として珪酸と結付いた蒼鉛かと思われる。

第七表

食鹽溶液處理前に 用ひたる稀硫酸		飽和食鹽溶液中 の溶解量 (%)		最後の殘滓 中の蒼鉛
濃度(%)	使用量 (7cc)	鉛	蒼鉛	(全蒼鉛に 對する%)
1.0	300	85.1	5	80.0 ₂
5.0	"	88.3	痕跡	18.0
10.0	"	90.3	同上	12.0
20.0	"	91.5	同上	6.0

又此概括試験全體を通じて見れば、食鹽溶液では蒼鉛の分離が甚だ不完全である。併し焙燒鑛を硫酸の強きもので處理すると蒼鉛の大部分は溶解せらるゝ。故に此我々の場合にては稀硫酸及中性の浸出を終つた後、食鹽水を以て處理する前に少し強き硫酸にて處理すると蒼鉛を溶かし除去することが出来る。此くすれば蒼鉛は亞鉛の電解槽にも行かず、又鉛と共に行動もせず、比較的少量の硫酸中に稠集することが出来る。

(完)

