

鉛、亞鉛の含銀硫化混合鑛の濕式冶金法に關する研究 (一)

渡邊俊雄、仲田 旭

第一編 神岡鑛石處理に關する研究

(一) 概 説

緒言 近來浮選法殊に優先浮選法の著しき進歩に伴ひて、此種鑛石の製鍊上に頗る大なる利益を齎すに到つた事は既に周知の事實である¹⁾。乍併尙一步を進め浮選法に於て優先浮選法を行ふ事なく、只簡單なる浮選法に依り、ある品位の鉛、亞鉛混合汰鑛を作り、此のものに對して其の含有する處の各金屬特有の化學的性質を利用して、最も合理的に順次各金屬を回収すること、せば、其の選鑛實收率、ひいて選鑛冶金を通じての全實收率は著しく向上し得るは勿論従つて其の操業費を尙一層低下せしむる事が出来るものと信ずる。

ことに銀は鑛石中主として方鉛鑛中に含有せられるが、若し鉛及亞鉛兩精鑛に別つ時は亞鉛精鑛量の増加と共に其の中に逃れる處の銀の損失量は相當の額に上るのである。即ち從來の方法は此の點より考ふるも決して合理的方法と稱する事は出来ない。尙比較的貧鑛或は極めて複雑なる成分を含有する所の此種鑛石に對しては、一層此の點を考慮する必要がある。

且つ將來冶金法上に於ける燃料問題或は原料運搬等に關し、現在の多くの製鍊所が不利の位置にあることを考へると、此方面に於ける處理研究が、生産費低下の上に大

なる意義があるものと信ぜらるゝ。

近來歐米に於ても此れに關する研究が盛に行はれ、既にテイトン法²⁾を始め、二・三³⁾の新たなる冶金法の發表があつた。乍然何れも未だ完全なる方法と稱するには到らない將來發達の見込ある此種混合鑛の濕式冶金法は次の如く二大別する事が出来る。即

甲、鹽化焙燒を基礎とする濕式冶金法

乙、酸化焙燒を基礎とする濕式冶金法

此の二者何れが此種混合鑛の濕式冶金法として最も適切なるものであるか、之に關し我々の實驗の結果即ち其焙燒關係、溶解實收率、溶解法及金屬回收法等につき行つたことにつき、以下項を追つて記載して見やう。

焙燒實驗裝置

第一圖の如きもので、計器の外は多くは有合せのものを組立て、作つたのである。本裝置は焙燒に最も必要なる三大要素即

溫度調節の自由

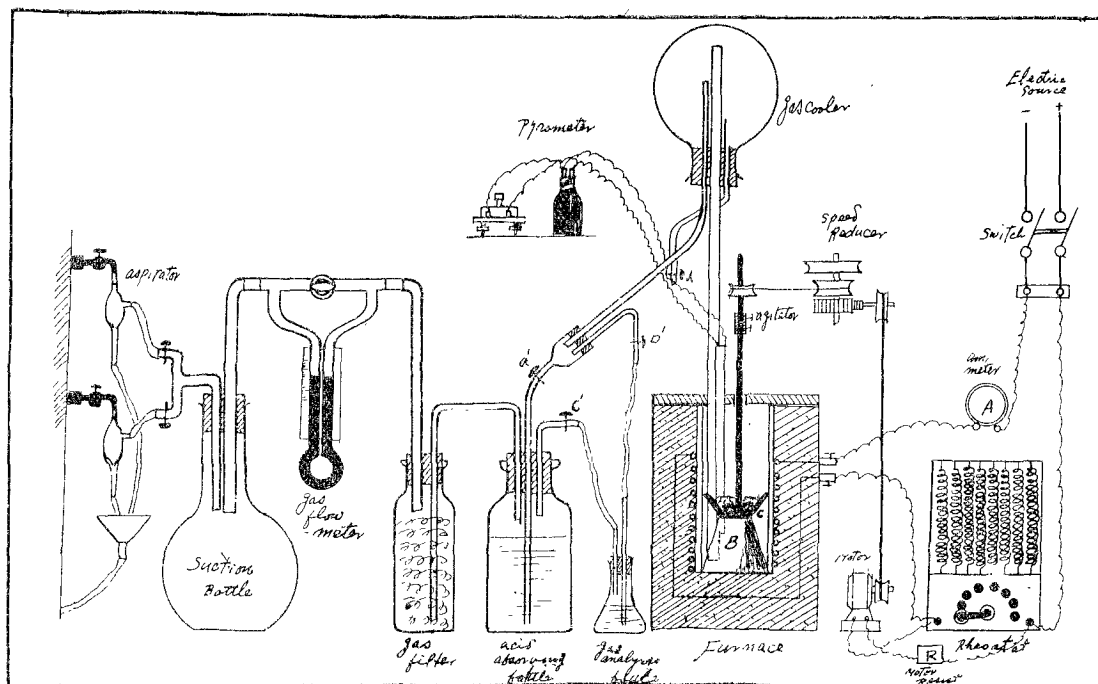
裝入物攪拌の自由

焙燒中通氣量の調節の自由及測定

を満足せしめたものであつて焙燒試料一回100瓦を處理し得る能力がある。毎回の試験には一回30瓦の試料をとつた。

圖中自由に溫度を調節し得る電氣爐の内に磁製皿を置き、此れに試料を裝入す。常

第 一 圖



に均一に攪拌しつゝ焙焼し、高温計にて温度を測定し通氣計にて通氣量を測定す。

電爐の温度は抵抗器を直結して調節し、通氣量は水道詰栓に依り調節す。尙此装置には瓦斯分析装置を取付け a'b'c' の活栓を調節して任意の時に瓦斯分析を行ひ得る如くした。

鑛石 神岡鑛山産出方鉛鑛及閃亜鉛鑛の比較的品位高きものを選び、粉碎し篩別して用ゐた。鑛粒の大き及成分第一表の通りである。

第 一 表

1. 方鉛鑛

目 篩	成 分 %					
	SiO ₂	Fe	Pb	Zn	S	Cu
14 — 28	11.00	3.50	41.80	16.02	18.00	
28 — 35	13.80	2.60	49.50	12.50	20.00	

35 — 48	10.40	2.10	52.50	12.23	20.00
48 — 65	8.20	1.00	53.35	12.23	20.00
65 — 100	8.00	1.40	55.75	12.25	21.00
100 以下	7.00	1.60	57.60	12.22	21.00
鑛石の平均品位	8.80	1.30	51.70	13.39	14.56

2. 閃亜鉛鑛

14 — 28	19.00	5.00	6.60	36.87	31.05	0.16
28 — 35	20.50	6.30	4.29	34.21	30.00	0.17
35 — 48	21.80	6.10	3.74	33.88	30.00	0.15
48 — 65	20.05	5.80	5.85	36.79	30.00	0.16
65 — 100	20.08	5.50	4.29	33.62	39.90	0.15
100 以下	22.29	5.50	5.25	35.20	29.80	0.17
鑛石の平均品位	20.32	5.40	3.52	38.64	30.00	0.15

(二) 焙 焼 實 驗

實驗1 閃亜鉛鑛の鹽化焙焼

試料 14—28目篩の前記鑛石³⁰瓦宛

食鹽の添加量 20瓦 (純NaClにて亜鉛含有

量に對する計算量)。

第 二 圖

兩者をよく混合して焙焼す

通氣量 1分間1立、攪拌數 1分間30回、焙焼時間は所要溫度に於て1時間、焙焼溫度は200°Cに於て裝入して30分間に100°Cの割に上昇せしめて所要溫度に達せしめ、其の溫度に於て1時間恒溫狀態を保たしむ。

焙焼鑛は此れを沸騰水にて處理し、可溶性鹽類を盡く溶解し、溶液を分析して

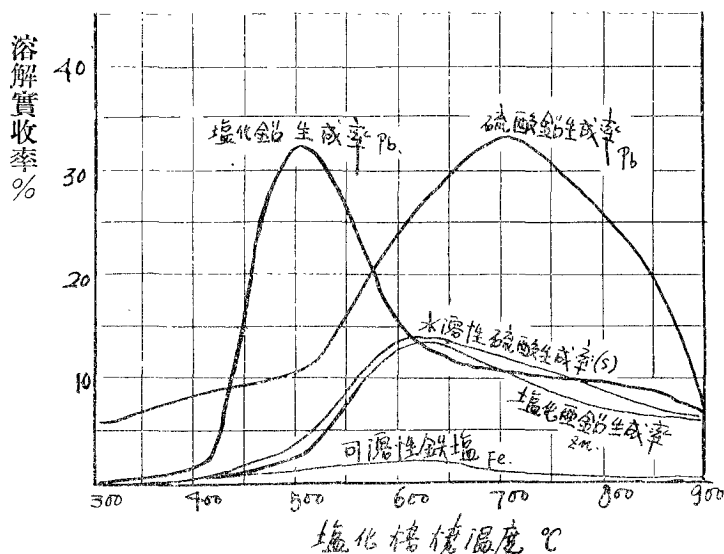
鹽化せられたる金屬を定量して、其の鹽化狀況を見、殘滓は10%醋酸アムモニア溶液で處理し、焙焼のときに成生したる硫酸鉛を溶解して、其量を定量した。今焙焼溫度と鹽化焙焼實收率を示せば次の如くである

第 二 表

焙焼溫度 °C	水溶性成分% (鹽化物並に硫酸鹽)			硫酸 Pb% なりたる	水溶性硫酸 鹽S% なりたる
	Fe	Pb	Zn		
200	0	0.28	0.31	6.66	0.005
300	0	0.41	0.41	6.71	0.015
400	1.34	2.33	0.66	10.91	0.785
500	1.75	33.72	3.10	11.97	4.376
600	2.13	15.73	14.33	26.91	14.940
700	1.07	11.53	11.28	34.29	12.205
800	0.66	11.08	8.82	26.11	8.777
900	0.63	6.92	6.92	8.18	6.352

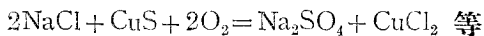
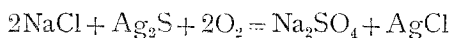
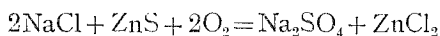
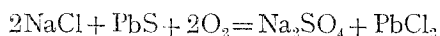
之を曲線に示すと第二圖の様になる。

鉛の鹽化作用は500°C附近が最も烈しく、亜鉛は此れより溫度稍々高く、600°C附近



で最も盛に行はれる。600°C 附近より裝入物は熔融し初め、800°C では著しく熔融狀態となり、同時に成生鹽化金屬の揮發が漸次烈しくなる。

元來硫化鑛を空氣の存在で鹽化焙焼をすれば、其所に起る化學反應は



の如く考へられ、又酸化物であつても其處に一定量の硫黃の存する時には、 $4\text{NaCl} + 2\text{PbO} + \text{S}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{PbCl}_2$ の如く同様鹽化を作用を呈すものと考へられた。併し此の實驗結果によると鉛は500°C内外の溫度にて鹽化物成生の量最も高く、之より高温になるに従ひ成生せる鹽化鉛は熔解し始め、爲めに未だ化學反應に與らざる硫化物を包み、其の反應進行を妨ぐる傾向がある。同時に一方鹽化鉛の揮發作用が漸次烈

しくなり 900°C 附近、即鹽化鉛の沸點近くの溫度に於ては、最早焙燒鑛を水にて處理するも其の溶液中に溶解する鹽化鉛の量は甚だ少なくなる。一方鉛は 600°C 附近から硫酸鉛となる傾向が著しく大きくなることは第二圖の曲線で見える通りである。

亞鉛は 600°C 附近に於て比較的鹽化作用大なるが、一方又酸化亞鉛の生成が盛んとなる。

鐵は鹽化物として水溶液に來る量は極めて些い。即鐵は鹽化せられても揮發し易く又空氣のために分解し 700°C 以上では焙燒成生物には酸化第二鐵として存在する。

銀に就ては後節に述べる。

本實驗で痛感せるは一般に鹽化焙燒試驗は酸化焙燒の様に簡單なるものに非ざる事である。即焙燒爐も特殊構造を有するものを要し、且又原鑛中過剰の硫黃は徒らに食鹽を消費するが爲め、豫備焙燒を行ひ適度の硫黃含有量として置く事を要する。尙又焙燒中に揮發する鹽化金屬の捕收裝置を設備する必要がある。

尙鹽化焙燒では其鑛石の含有する水分、 SiO_2 、 FeS_2 、 CaCO_3 の量、及添加すべき食鹽の量及通氣量等が大なる影響⁵を與へることに注意せねばならぬ。又發生期鹽素の爲めに爐及攪拌裝置の損傷が多い。尙又焙燒鑛を水にて處理し、其溶液から各金屬を回收することも決して其操作は簡單なるものではない。同時に硫酸曹達の混入はその操作をして益々複雑にする。前記實驗結果に見る如く最も嚴密周到なる方法を施さざる時は其等金屬の實收率が低くなるのみならず、

As, Sb, Bi の如きも同時に鹽化物となりて溶液中に入り來る故、冶金操業上頗る手数を要することとなる。此等處置を考ふる時は、此の種鑛石に對する鹽化焙燒を基礎とせる冶金法は最も適切なる方法とは云へない。近來鹽化物揮發法⁶と稱し 1400°C の如き高溫で、金屬鹽化物を悉く揮發し、適當なる收塵法で回收する方法が、外國で發表されて居るが、果して工業的價值ありや否や疑問とする處である。

實驗II 閃亞鉛鑛の酸化焙燒

試料 14—28日篩の前記鑛石³⁰瓦

通氣量 一分間一立、攪拌數 一分間30回、焙燒時は處要溫度にて一時間、焙燒溫度は前實驗¹に同じ。

焙燒鑛は最初沸騰水にて處理して可溶性鹽類を溶解し、次に10%硫酸溶液300c.c.を用ひ 90°C に加熱して、溶解した鐵及亞鉛を見た。實際操業の場合には、溶液を特に加熱しなくても、反應熱の爲め溶液の溫度は 50°C 乃至 60°C となる。本實驗では特に加熱して鐵の溶解量を見たのである。加熱してもしなくても、鉛及亞鉛の溶解實收率には大差ない事は後の實驗結果で明らかである。併し鐵は過剰の酸の増加と共に其溶解率が増し且つ溶解溫度の上昇と共に著しく増加する。而して其の溶解量は焙燒鑛中存在する鐵の形によつて著しく異なる。

亞鉛を溶解せし後の殘滓に過剰の飽和食鹽溶液を加へて沸騰し、溶液より鹽化鉛として回收せらるべき鉛の量を見た。

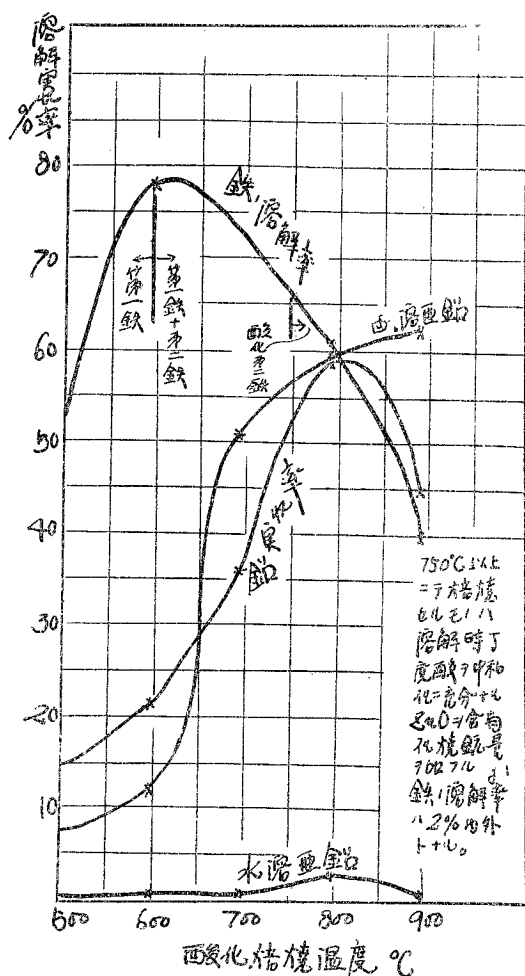
今焙燒溫度と其の溶解實收率の關係を示せば次の如くである。

第三表

焙焼温度 °C.	溶解實收率 %			飽和食鹽液 に溶ける鉛
	水溶亜鉛	10%の硫酸に溶ける Zn	Fe	
500	0.89	8.02	53.6	14.5
600	0.97	12.15	78.4	22.0
700	0.98	51.68	73.7	36.0
800	3.65	181	80.4	58.0
900	1.43	62.27	40.2	44.0

此れを曲線に示せば第三圖の如くなる。

第三圖



閃亜鉛鑛を單に酸化焙焼すると ZnS は 600°C 附近より急激に ZnO となる事を示し又 PbS を 700°C 乃至 800°C 附近にて焙焼した

ものが、亜鉛溶解液中 PbSO_4 の形にて存在する量が最も大である。

此の實驗の焙焼時間は鑛石粒の大きさに對し不充分なるは勿論であるが猶實驗第一に比べると、遙に其の實收率の高いことを示してゐる。

實驗III 閃亜鉛鑛の酸化焙焼に於ける鑛粒の大きさと焙焼時間の關係

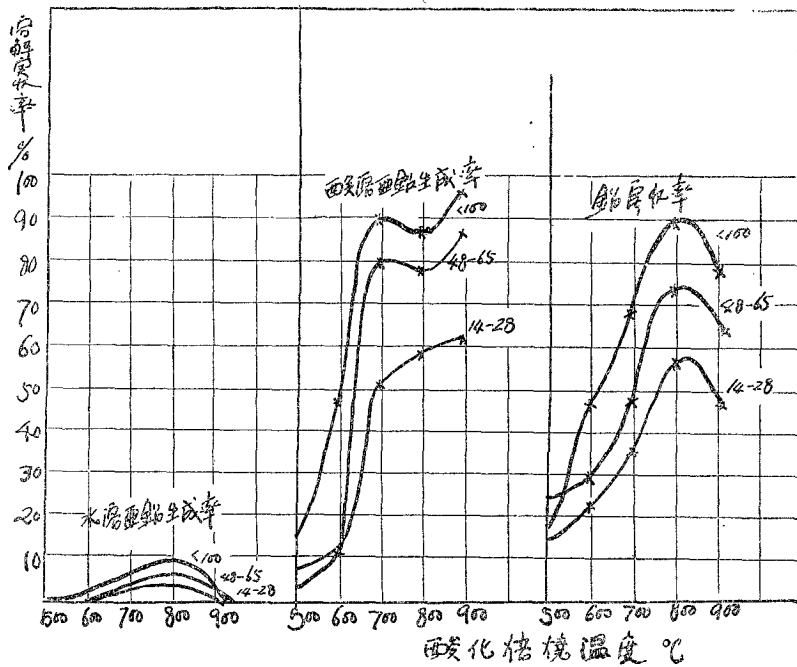
試料 14-28、48-65、100目篩以下のもの前記鑛石各30瓦をとり比較實驗を行つた焙焼法及溶解法は實驗IIに同じ。

其結果は第四表及第四圖の通りである。

第四表

焙焼温度 °C.	溶解實收率 %		
	水溶亜鉛	10%の硫酸に溶ける 亜鉛	飽和食鹽液に溶ける鉛
14-28目篩			
500	0.89	8.02	14.50
600	0.97	12.15	22.00
700	0.98	51.68	36.00
800	3.65	58.81	58.00
900	1.43	62.37	44.00
48-65目篩			
500	0.72	6.01	25.11
600	1.44	11.32	28.38
700	4.79	80.00	46.52
800	7.41	76.70	73.79
900	0.99	87.12	63.38
100目篩以下			
500	0.77	14.52	16.63
600	2.66	48.40	47.12
700	7.26	90.20	69.30
800	10.00	85.50	89.46
900	1.44	95.30	75.00

第四圖



此の如く鑛粒の大きさが異なる時には、同一焙焼時間及同一焙焼温度に於ても、其實收率に大なる差違を來す。要するに粗粒なる程酸化焙焼の能率は悪くなるから鉛、亜鉛の實收率をよくするには、少くとも100目篩以下に豫め碎かねばならぬ。

實驗IV 方鉛鑛の酸化焙焼

試料100目篩以下前記鑛石30瓦、他の條件は前實驗に同じ。其結果次表の通りである。

第五表

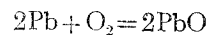
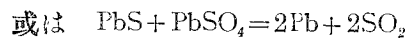
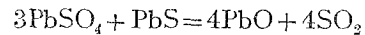
焙焼温度 °C	溶解 實收率 %				
	水溶性		10%の硫酸に 溶けるもの		飽和食鹽 濃溶解 Pb
	Zn	Fe	Zn	Fe	
400	1.48	6.00	29.52	60.0	35.00
500	1.64	1.00	36.10	83.0	40.00
600	1.97		88.56	88.0	70.01
700	1.64		97.84	87.0	95.04
800	1.00		98.00	65.0	98.15
900	0.70		98.00	40.0	80.63

上の表を曲線に示

せば第五圖となる。

方鉛鑛の酸化焙焼に當りては550°C内外に於てSO₂の發生初めて起り、温度上昇と共に益々盛となる。此の際餘り急激に爐温を上昇せしむると、PbSの一部は熔融し爲めに酸化反應の進行を著しく妨ぐる。鑛石中鉛含有量大なる程、其焙焼は注意して行はね

ばならぬ。若し未反應物たるPbSが高温に持來さるゝ時は、既に成生せるPbSO₄と作用して



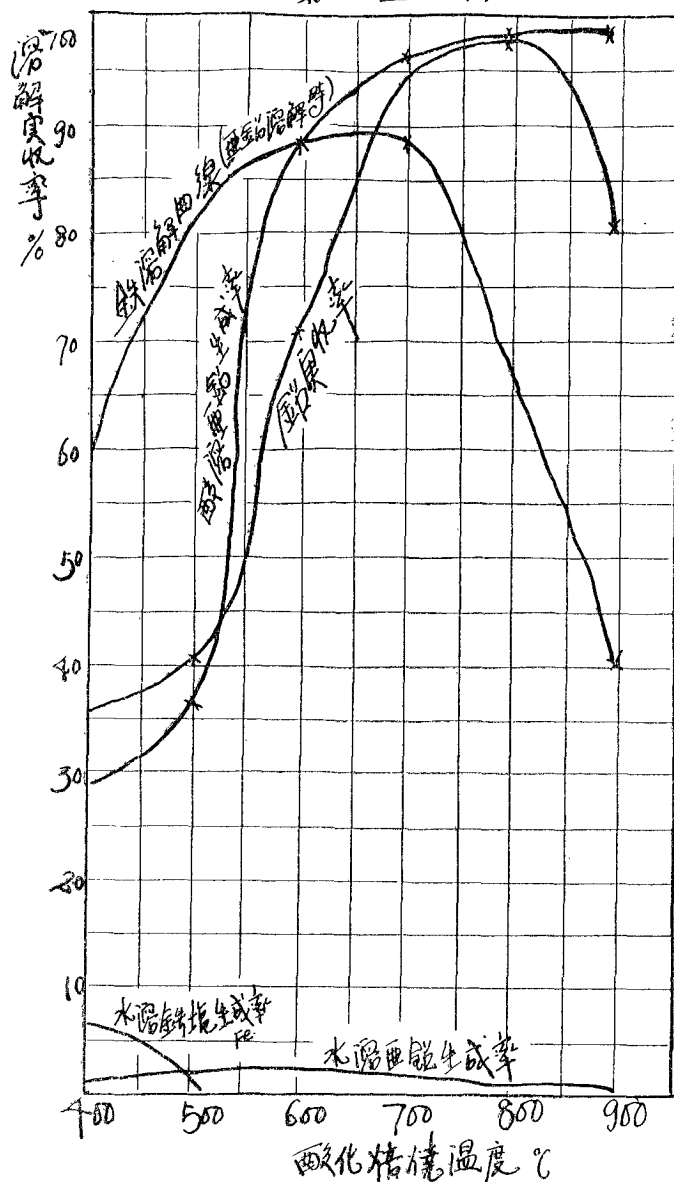
の反應を起して分解し、PbOの多量を成生する様である。而して800°C附近より高くなるに従ひ $\text{PbO} + \text{SiO}_2 = \text{PbSiO}_3$ の反應が起り不溶解性珪酸鹽を成生し、鉛の實收率をして著しく低下せしむる。

此實驗結果より方鉛鑛の最も適當なる焙焼完結温度は800°C附近であることがわかる。

實驗V 酸化焙焼に於ける焙焼時間の關係

試料30瓦の100目篩以下、前記閃亜鉛鑛に對し、30分間に100°Cの割合にて温度を上げ

第五圖



800°C に達せしめ、此の間絶えず攪拌し、焙焼時間と溶解率の關係を見た。其結果次の通りである。

第六表

焙焼時間	溶解實收率 %		
	水溶亜鉛	10%の酸に溶ける亜鉛	飽和食鹽液に溶ける鉛
1時間	10.00	85.50	89.46
1.5 "	0.42	89.76	81.90
2.0 "	2.62	90.64	80.50
2.5 "	4.65	90.64	94.50
3.0 "	4.79	90.64	64.50

即二時間半にて亜鉛、鉛の實收率は各約95%に達した。併し處理鑛量を種々にとり此外に數多の實驗をしたが、其鑛量の多少及爐の狀況に依て適當焙焼時間は著しく異なるものであつた。故に上の實驗結果より直ちに實際的操業時の焙焼時間を決定することは不可能である。實際操業時に於ては種々なる方面より考察し實驗的に其の各爐に就て適當なる時間を求むべきものである。

實驗VI 硫化銀の酸化焙焼

含銀硫化鉛亞鉛鑛の酸化焙焼に際し、其一成分たる硫化銀が如何なる變化を呈するかを見た。

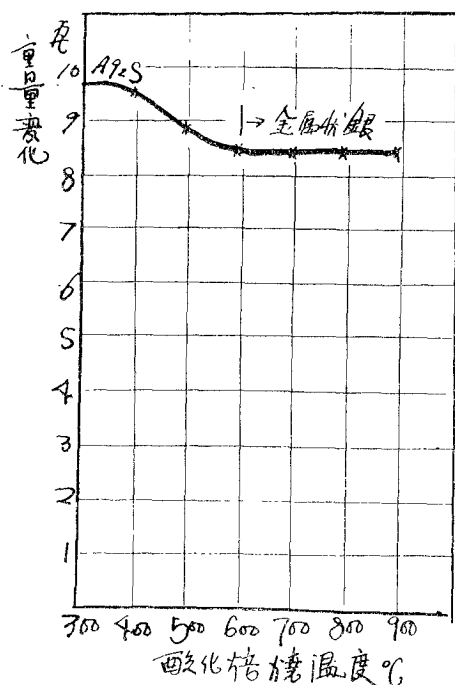
試料として新たに作つた Ag_2S を用ひ各回 10瓦の試料を採り、種々の溫度で前記實驗の如く一時間酸化焙焼を行ひ次の結果を得た。

第七表

焙焼溫度	焙焼後の重量(瓦)	重量變化率 %
°C	(最初の重量10瓦)	
300	9.8	2.0
400	9.7	3.0
500	9.0	10.0
600	8.7	13.0 → 全く金屬狀なる
700	8.7	13.0
800	8.7	13.0
900	8.7	13.0

第六圖は此結果を曲線にて示したものである。即硫化銀を酸化焙焼すると 600°C 附近に於て、全く金属狀銀となる事を示す。而してこれより高温に於ても酸化しない。人工と天然の硫化銀とは其性質が多少相違してゐるだらうが、鑛石中含有する處の自然硫化銀でも 600°C 附近に於て金属銀となり従つて前記の如き亜鉛及鉛の最適焙焼温度 750°C 乃至 800°C で焙焼せる焙焼鑛中には銀は金属銀として存するものと考へられる金は金属金として存する。

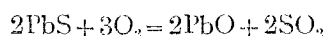
第 六 圖



焙焼に関する實驗の結論及操業上の注意

・同じ大さの粒、同温度、同時間にて方鉛礦、閃亜鉛鑛を處理するに鹽化焙焼は酸化焙焼よりも鉛、亜鉛の實收率が遙に悪い。
 1. 硫化鉛の酸化焙焼にて 450°C 附近より $PbS + 2O_2 = PbSO_4$ なる反應起り、尙漸時高

温になるに従つて、一部



なる反應が起る。併し焙焼を極めて除々に行ひ均一に攪拌しつゝ焙焼を進行せしむる時は、燒結する事なくして其大部分は $PbSO_4$ となる。又焙焼鉛中一部 PbO を含有するも、此のものは亜鉛を硫酸で溶解する際 $PbSO_4$ となる。依つて極めて注意しつゝ、完全焙焼を行ひたる燒鑛は、先づ之を稀硫酸溶液に溶解して亜鉛を溶解したる後、其殘滓中より食鹽飽和溶液にて、原鑛中總鉛量の 90 乃至 95% の鉛を溶解する事が出来る。

PbS の酸化焙焼で最も注意すべきは、此れを燒結する事なく焙焼を進行せしむる事である。併して焙焼完結温度は 800°C 以下に保たねばならぬ。即此の附近の温度になると PbO は SiO_2 と化合して不溶解性珪酸鹽となり、爲めに其の溶解實收率を低下する。
 3. 硫化亜鉛の酸化は 600°C 附近より急劇に進行し酸化亜鉛を作る。一部硫酸亜鉛を生ずるが、其の量は極めて少量であつて最も都合のよい時で、全亜鉛の 10% 内外に止まる。此のものは 700°C 少し以上の温度から分解して $2ZnSO_4 = 2ZnO + 2SO_2 + O_2$ の反應が起る。亜鉛濕式電氣冶金に於ては、其の硫酸の消費を丁度補給するに充分な程度に硫酸化焙焼を行ふが理想的である。此の爲には焙焼鑛中全亜鉛の 10% 内外の亜鉛が硫酸亜鉛として存在せば十分である。實際の操業に於て此の如き範圍に於ける硫酸化焙焼は大して困難な事ではない。

4. Zinc-Ferriteの生成

亜鉛の濕式冶金に於てその酸化焙焼の時

に生ずる Zink-Ferrite のために亜鉛の實收率は相當低下する様に云はれて居る。併し前記實驗に於ては、亜鉛の溶解實收率は容易に95%内外に達せしむる事が出来た。

Zink-Ferrite の成生は、原鑛が Marmatite の如き性質の鑛石でなければ、それ程大なるものではないと言はれる。供試の鑛石では硫化鐵としてかなりの鐵を含んでゐるが亜鉛は可なりよく溶液中にきた。

5. 硫化銀は酸化焙焼に依つて 600°C 附近で金屬銀となる。之を如何にして抽出するかは後篇金銀の部にて述べることにする。

6. 鐵は 700°C 以上の溫度に在りては、酸化焙焼を受け完全に酸化第二鐵となる。後に述べる様に溶解焙焼鑛中に鐵が酸化第二鐵として存する時には、溶解操業を適度に調節する事に依つて、溶液中に來る鐵の量を極めて少なくする事が出来る。たゞ焙焼の時に、鹽基性鐵鹽が未だ分解せられずして残つたら、このものは酸に容易に溶解する。又第一鐵鹽は第二鐵鹽より溶け易い故に焙焼鑛中には常に鐵は酸化第二鐵として存せしむる様にせねばならぬ。(未完)