

鉛亜鉛硫化混合鑛の濕式冶金法

に 於 ける 蒼 鉛 の 動 作 (一)

渡邊 俊雄、仲田 旭

一 概 説

現今鉛冶金場は有力なる蒼鉛の産出場所である。鉛、亜鉛の硫化混合鑛中には普通蒼鉛は Bi_2S_3 の形で存在すると信ぜられてゐる。テートン法を行ふときに、其各工程に於て蒼鉛が如何なる變化をなすかを研究することは、此濕式法の經濟的價值に大なる關係がある。我々は此濕式法研究に引續き之に關して實驗した。

二 酸化焙焼に於ける

蒼鉛の變化

鑛石中蒼鉛が硫化物として含まれてゐるときには、之を過剰の空氣の存在で加熱し、漸次溫度を高めると、焙焼鑛中には硫酸蒼鉛の少量と酸化蒼鉛の多量が含まれる。即ち主として Bi_2O_3 及 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ となる。この $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ は水には極め微量溶解するのみで、且つ酸化し易く $\text{Bi}_2(\text{OH})_3\text{SO}_4$ 、 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の様なものを作る。焙焼鑛中に蒼鉛が如何なる形で存在して居るかを檢するには普通の分析法では不充分である。我々は熱天秤を以て鑛石の焙焼中に起る變化を測定した。

試料とし粉末鑛石をとり、空氣を送りつゝ、漸次溫度を高めた。

試料は直径2匁、深0.6匁の磁製坩堝の淺い蓋の中に一樣の厚さにしき加熱した。蓋が淺かつたので、各溫度に於ける化學變化

が比較的短時間に完結した。熱天秤の讀みはスケール1匁=0.006瓦とした。

焙焼方法は 50°C づゝ溫度を上げた後スケールの讀みをと、重量に變化がある間は其溫度に保ち、變化が止んだ時、次の 50°C を上げ、逐次繰返して 950°C 迄讀んだ。一試料毎に此試験は4—6時間を要した。前に述べた様に淺い皿をつかつたけれども、猶下層の酸化は充分ではなかつた。即ち鑛石を充分攪拌しつゝ焙焼した場合と其結果を異にした。方鉛鑛、閃亜鉛鑛に就ても熱天秤實驗を併せ行つたが、複雑鑛の事とて兩種鑛物の變化の合成したものが顯はれ、明確なる結果を示すことは出来なかつたが、其曲線によつて猶大體の化學變化を可なり知ることが出来た。

實驗一 試料硫化蒼鉛鑛 山梨縣産

成分	SiO_2	Pb	Bi	Sb	Fe	Zn	S
%	0.7	37.08	26.69	1.34	2.50	2.00	29.32

粒の大小 200—250目篩

試料0.5瓦、通氣量1分間0.5立、全焙焼時間4時間。

實驗結果 は第一表及第一圖の通りである。

(1) Abbe Handbuch der Anorg. Chemie III, S. 364

第一表 諸硫化礦物の熱天秤分析

温度°C	蒼鉛礦	方鉛礦	高田混合礦	神岡閃鉛礦
100	- 1.50			
150	"			
200	"	- 0.5		
250	"	"		
300	2.00	"	- 0.7	- 1.5
350	"	"	2.5	3.0
400	1.80	1.9	3.0	4.3
450	1.50	2.2	6.0	5.0
500	0.50	2.5	7.2	5.0
550	+ 0.70	2.7	7.3	4.8
600	1.50	2.5	6.5	4.2
650	2.00	1.0	5.8	4.2
700	2.10	+ 1.0	4.0	4.0
750	2.50	3.0	15.5	19.5
800	7.00	9.0	18.0	21.5
850	8.20	9.8	19.5	23.1
900	8.00	9.5	20.0	23.5
950	0.00	1.5(30分)	20.2(30分)	24.0(30分)
全焙焼時間	4	4	6	6

300°C 迄は鑛石の目方は漸次減少す。水分或は化合水分の分解によるものと思はれる。350°—400°Cより漸次増量し、650—700°附近では其増し方が甚だ徐々で、750°附近より再び急激に増し、850°Cにて最大に達し、猶温度を上げると急激に減量し始むる。

以上の記述から次の様なことが察知される。

350—400°C で重量増加點あること

650—700°C に分解點あると

750°C 附近から急激に重量を増すこと

950°C 附近にて著しき減量點あること

尤も此鑛石は鉛の37%を含むので蒼鉛鑛及方鉛鑛の合成結果が現はれてゐる。蒼鉛鑛の單獨曲線を得るために次に比較的純粹

なる方鉛鑛に關して熱天秤試験を使つた。

實驗二 試料方鉛鑛 神岡鑛山産 0.5瓦

成分	SiO ₂	Pb	Zn	Fe	S
%	28.0	57.0	12.25	1.4	21.0

粒の大きさ 200—250目篩

通氣量、全焙焼時間前實驗に同じ。

實驗結果 第一圖及第一表の通りである。

350°C附近迄は僅かに減量する。400°C附近より 600°C附近迄は稍著しく減量する。600°C 附近から急激に増量し始め 850°C附近で増量の最大點に達し、猶昇温すれば急激に減量し始む。

此試料には12%の亞鉛を含んでゐて、矢張り其影響がある筈である。よつて閃亞鉛鑛に就て同種實驗を行つた。

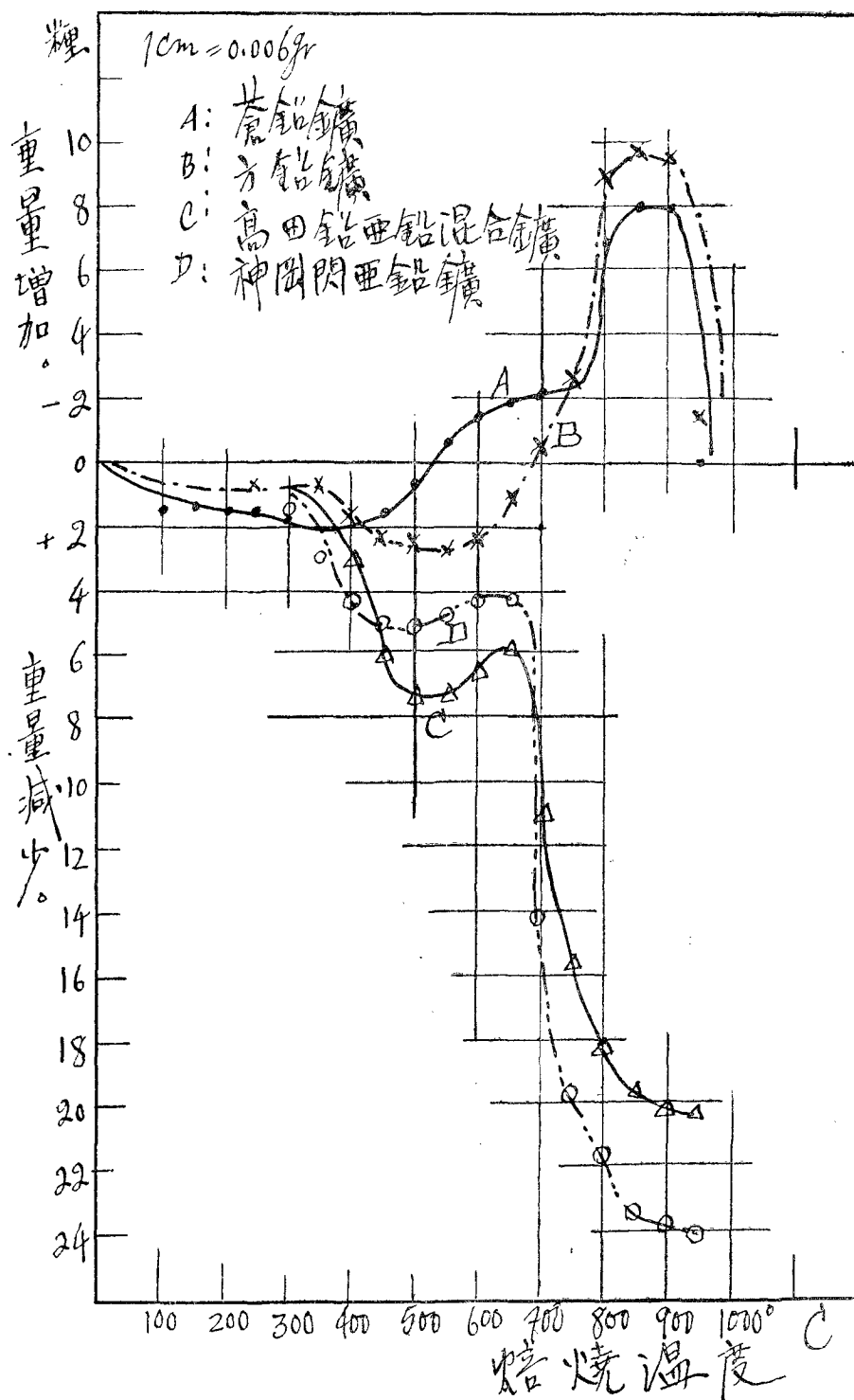
實驗試料 閃亞鉛鑛 神岡鑛山産 0.5瓦

成分	SiO ₂	Pb	Zn	Fe	Cu	S
%	20.05	5.85	36.79	5.80	0.16	30.10

粒の大きさ、通氣量前の實驗に同じ、焙焼時間 6 時間。

實驗結果 第一表第一圖の通りである。

350°C附近から急激に減量し始め、550°C附近より少しく増量し始め、600—650°C附近で最大増量に達し、700°附近から急激に減量し始め、850°C 以上になると緩慢なる減し方になる。此現象は細倉鑛石を浮選にかけて得た亞鉛含有が大なる鉛、亞鉛混合鑛(SiO₂15.5%、Pb11.61%、Zn39.25%、Fe 8.33%、S24.36%)に就ても實驗したが略同一なる結果を示した。(第一表第一圖参照)

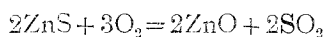


焙焼時に於ける蒼鉛其他諸鑛物の動作

以上四つの場合を綜合して、硫化蒼鉛の焙焼時の化學反應を考察したい。

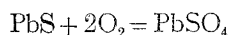
閃亜鉛鑛及方鉛鑛の酸化焙焼に於ける化學反應に就ては、既に化學分析によつて之を明かにしたが、それと今回の實驗の結果を併せて考へたい。

閃亜鉛鑛は350°C—400°C附近から



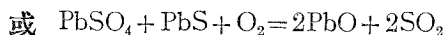
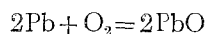
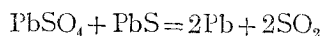
の反應が起り、溫度の上昇と共に其反應速度も早くなり熱天秤に減量變化として現はれる。

一方方鉛鑛は 550°C附近から次式の増量



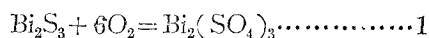
變化がある。此兩種鑛物を含む鑛石が 600°C—650°C 附近迄僅かなる増量をあらはすのは後者のために起る増量が前者のために起る減量より多かつたためである。併しそれ以上に溫度が上ると前者の反應が烈しく起りために曲線には減量としてあらはれるのである。

併して PbS を主成分とし、且つ ZnS を含む場合では 350°C—400°C 附近では減量變化があらはれる。此溫度ではまだ PbS の酸化があまり起らないから、かゝる結果となるのである。550°C附近に達すると PbS の酸化が著しく起り、且つ PbS の含有が ZnS に比して大なるがために、其増量變化も大きくなる。850°C 附近迄此反應は進むが、これ以上になると未だ焙焼せられずして残つてゐた PbS が PbSO₄ に働いて次の化學反應を起し、SO₂ を發散するために減量變化としてあらはれる。

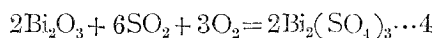
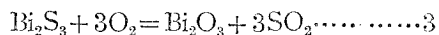
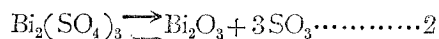


方鉛鑛の含鉛が高いと、焙焼の時に空氣との接觸が不十分であれば、未分解の PbS の量多くなり、上記の反應が起つて PbO を生ずる。此 PbO は鑛石中の珪酸と結付つて溶融し易き珪酸鉛を作り、次の溶解操作に於て鉛の溶解貢收を少なくする。即ち酸化焙焼を要する濕式製鍊では原鑛の鉛含有はあまり多くない方が却つて利益である。左程精密なる優先浮選法などを行ふ必要がないのであるのみならず、却つて有害であることが分つた。

蒼鉛鑛の成分が前述の様なもので37%強の鉛、27%弱の蒼鉛を含んでゐるものとするれば、熱天秤曲線の 300°C 附近であらはれた増量は蒼鉛の酸化に主として基くこと、⁽¹⁾なる。即ち主として次の反應が起ると考へ

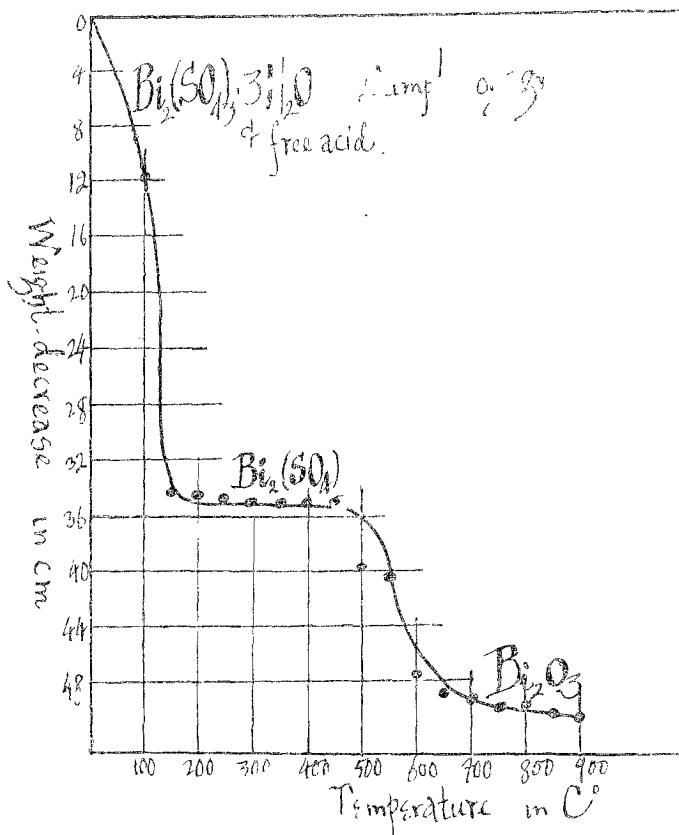


得られる。(3)の反應も起るが、此低温では又(4)の反應が起つて結局増量變化となる。溫度上昇して 650°C—700°C に達すること、これが分解し、SO₃が飛散して



反應(2)は左より右に進み、減重を示すこととなる。併し又此附近の溫度にては PbSO₄ の生成に基く増量があるために、此兩反應結合の結果熱天秤では一時重量變化がない様にあらはれてゐる。

實驗四 市販の純硫酸蒼鉛を焙焼して、分



析したが次の様な結果となつた。

温度(°C) Bi含有率(%) 形

常 温 36.0 Bi₂(SO₄)₃ · 3H₂O 弱酸性

350—400 57.75 Bi₂(SO₄)₃

700—800 89.5 Bi₂O₃

700°Cで焙焼したものは、全く黄色のBi₂O₃ 化の曲線は次の様になつた。

であつた。又850°C以上の温度ではBi₂O₃は直にSiO₂と結合して不溶解性の珪酸鹽を作ること、高温に於ける挿入量の極めて少ないことなどを實驗により確めた。

又市販硫酸蒼鉛の熱天秤に於ける重量變

化の曲線は次の様になつた。