

本邦の亜鉛鑛滓とその処理法

小川 芳樹* 水澤 尚**

On the Re-treatment of Zinciferous Residues from Japanese Smelters. By Yoshiki OGAWA and Takashi MIZUSAWA

The question of zinciferous residues was examined and discussed from the viewpoint that the more complete utilization of zinc constitutes a key to the rehabilitation of Japanese sulfide mineral industries as a whole.

Leached residue of the Annaka Electrolytic Zinc Plant was taken as an example and laboratory reduction experiments were carried out to ascertain the behaviours of various constituents and to establish the best condition for complete recovery of zinc when it was re-treated.

The softening points of the slag-forming constituents were found to play by far the most important part, so that a re-roasting and sintering test of the sample brought forth a much improved recovery of zinc due to absence of iron sulfide.

A new form of zinc lost in the final residue of re-treatment was found which was possibly due to metallic zinc enclosed in pasty globules of slag-forming constituents.

(Received Aug. 1, 1951)

1. 亜鉛鑛滓の持つ意義

日本に於ける亜鉛鑛滓の問題について我々の永年注目を續けて來た理由が最近に到つて斯業に直接關係しない要路の人々にその概貌だけでも傳へられたことは幸である¹⁾。即ち亜鉛そのものが日本の金屬資源中で如何に重要な地位にあるかということすら案外専門家でも閑却していたように思はれて我々の心配の種であつた。亜鉛活用の問題に到つては鑛山家と金屬使用者と双方に認識の缺けたところが多かつたので戦後いち早く鑛業復興が唱へられたときにも先ず第一には考へられなかつたのである。そこで不肖ながら日本鑛業會冶金研究會²⁾再開をはかつてその第一の問題として従來そういう例のなかつた「資源から使用の末端にいたるまで」を討議することにして當時不思議にも亜鉛無用論的空氣の濃かつた世間に一石を投じ、亜鉛の活用ということが廣く日本の低品位金屬資源利用による復興のキーポイントに當ることを悟つて貫おうとした次第であつた。

昨年春以來金屬鑛業の盛況が先ず亜鉛の高値から始まつたことについては別の見方をする人もあるかもしれないが決して偶然誘發されたとばかりはいえない。由來日本人が物の價値を判断するときは無意識にとる態度は限界效用説的とか需要供給の理論一點張りとか、要求があつて或物が無くなりそうだと買いしめ的心理で活況を呈するといつたことが多く、積極的に物を利用する即ち充分使用價値を發揮させるところ迄いかなければ事は終つたのでないという當然の理を忘れ勝ちなように思はれる。人口問題から考へても工業を幾重にも振興して行かねばならぬという基本國策がお座なりではないか、その幾つかの證左がこの亜鉛活用に對する認識不足やこゝでは控へておくが硫化鐵鑛燒滓の問題等に見られたのである。筆者は決して海外から工業原料を輸入することを止めよというのではない。日本の工業能力を十分に働かせること即ち二千萬人の過剰人口を働かせるに必要なものは大いに輸入すべきであると思うが、先ず國內原料について充分な認識を持つた上のことではないかといつたのである。

石炭だけについては戦後の鳴物入りの何千萬噸目標とかいうもので宣傳されたお蔭で日本の地

* 東京大學教授 冶金學教室 選鑛製鍊研究所兼勤 工學博士

** 東邦亞鉛株式會社技師 東京大學工學部冶金學教室研究生 工學士

1) 經本資源調査會：亞鉛鑛滓處理に關する報告 資源調査會報告第5號

2) 日本鑛業會冶金專門委員會編：最近の亞鉛鑛業と亞鉛の用途，日本鑛業會技術叢書第1輯 亞鉛に關する冶金研究會報告，日鑛，95 (1949)，228.

下資源の認識が始めて一般人にも行きわたつたかもしれないが、一方餘りに石炭偏重に失するとのそしりを免れず例へば蒸溜亜鉛を出し度いが炭が廻せないとか或は原價が高くつくとかの結果となり山元貯鑛が増すばかりで困つた時期もあつたようである。斯様な一見不可解の事態も結局日本の工業或はより廣く考へて日本の社會的要求が一時的な事象にのみとらはれて、上述の積極的ではあるが實直な方向を確保出来ないでいた爲であつて、いつまでも他力本願的浮沈を運命と観ずることから來たと思う。個人の富も増し國家社會の富も増すような工業立國の根本策の樹立は亜鉛に對して執るべき態度にも適例を見出す筈である。

いつれにせよ工學者技術者としてもその研究對象を單に與へられるものと考へず、謂はゞ歴史地理的意義にも遡つて総合的な判断を加へそれぞれの對象を經濟的に有意義な方向に發展させる義務があるのではなからうか。素より亜鉛だけで日本の工業が立つわけではないが、資源もあり生産もされていながらこれ程世人からも學者からも忘れられていた金屬はないということが上述の鑛工業全般に對する杞憂を裏付けることにならないようにと祈る外はないのである。然し幸にして最近5年間の亜鉛に關する世情の推移について表面的他力的な點だけでなくその由るところ及ぼすところに亘つて前述のような積極的解釋が認められるならば、一つの寓話として或は實物教訓として他に猶存する二三の重大問題の解決にも貢獻するところがあるうと思う。換言すれば亜鉛と同時に我々の推進した「廢煙硫酸」の問題³⁾と同じく皮肉な意味でなしに「理」と「利」と相伴うような方向に各方面の協調をはかることの意義である。舊來の日本人のとらはれている「政治力」といつた考へで自己のためにのみ自己を保存しようとしても永續きしないことは色々と實物教訓を受け來つたのであるが、個人と同様に企業も亦如何なる天命に自己を寄託するかが第一の問題であることを採算に先立つて覺悟する必要があると同時に行政に於ても鑛業の本質を充分考慮におくことが大切であらう。

さて亜鉛鑛滓がこの間に於て何んな比重を持つかを知るには先ず「資源的」に次で「技術的」に更に「學究的興味」と三方向から横顔を映してみるのが近道である。

資源的觀點：日本に今まで溜つている亜鉛鑛滓の量が莫大であることが注意されねばならぬ。即ち平均亜鉛含有 20% 弱在庫量 23 萬 t 余、亜鉛として 4.6 萬 t という數字が經濟安定本部、資源調査會³⁾の調査の結果出て來たのである。然し我々の最も問題にするのはこの數字よりも年々新たに各製鍊所或は選鑛場で廢滓として堆積されて行く量である。いつれにしても我々はこの調査を亜鉛の甚だ不況であつた時に討究しつゝあつたのであるが、現在の好況の下では上述の諸數量を現在價格で評價してみる必要もないと思う。それよりも資源多しとて油斷ならぬので完全回収による保存策を今より講ずべきであらう。

技術的觀點：上鑛滓を亜鉛製鍊のそれに限つて考へても上述のようになるが、然しこれを鉛製鍊や銅製鍊に及ぼし更には選鑛關係に迄遡るとなると折角の亜鉛資源が如何に濫費されているかを知るのであつて技術進歩の効能がこの邊の改善のために待望されざるを得ない。鑛滓處理が經濟化されることは筆者の以前から唱へている銅・鉛・亜鉛製鍊が一連の體系と考へられ選鑛法の進歩と相俟つて総合的發展に進む第一歩である。

學究的興味：以上の兩方面から進歩の要望されることは判つたがそれを實現するには何等か政治的な手段も要るかもしれない。然しもつと大切なことは先ず基礎を成す鑛滓の難還元性そのものを明かにすることである。元來普通の金屬の製鍊は概ね熔鍊といわれる位で最後には必ず全體を熔融して金屬性の部分と岩石部分とを分離するのであるが、乾式亜鉛冶金の特徴は亜鉛を蒸氣として分離出来ることから普通には熔融を極力避けることにある。然しそのため一面溫度及び時間の過大となることを避ける結果として難還元性の部分はその儘殘滓に入つてしまうことになる。濕式亜鉛冶金でも洗滌の不完全から來る硫酸亜鉛の他に焙燒が理想的に行かぬことが多いので、硫化物や亜鐵酸鹽等の形で相當量の亜鉛が浸出鑛滓中に逃げるのである。單なる酸化亜鉛の還元反應については Eodenstein 以來 Ralston, Maier 等の人々の研究があつて多くの金屬の中

3) 經本：資源調査會勸告

で最も系統的な知識が具はつているに拘らず上記種々の難還元性化合物の錯雑した鑛滓とか鍍とかになると普通の熔錬に近い方法で行くか飽く迄固態からの揮發に頼るか色々意見も分れるので現在世界的にも、亦殊に日本の場合でも、各種の鑛滓処理法が並立しているわけである。いづれによるにしても他の従來の製鍊法から観ると稍々無理に近いような状況の下か或は温度その他のデリケートな調節をまつて始めて出来ることであつて製鍊技術としても亦その基礎的因子に遡つて考へても學究的興味が甚だ多い。そしてこれを究明した結果は獨り鑛滓処理のみならず還元技術全般の條件決定に大いに役立つと考へられる。

Wälz 法と Slag Fuming 法並に熔滓式瓦斯發生爐 Ash-Fusion Gas Producer 法が固體還元と熔體還元の兩極端をなし Dörschel 法は稍々中間的色彩を持つ。電氣爐法には抵抗式とアーク式と兩方あり前者は固體、後者は熔體還元である。従つて電氣爐法も中間的色彩というが寧ろ萬能的性格を持つ。ウェルツ法は獨乙から移つて現今米國でも盛んになつたがその難かしい點はリング生成にある。然し我國では各種の鑛滓処理法中最も繼續的に行はれ一旦中斷はしたが戦後最初に實績を挙げつゝあるもので、その功は日曹會津工場に歸すべきである。東北亞鉛大館工場は不幸にして他の設備を流用したものであつたり困難な時代のことであるとはいへ折角の小坂鍍に対する試験も充分な結論を得ずに中斷されて終つたのは惜しまれる。デルシエル爐は水平においた コルハート内張の圓筒型回轉爐でウェルツが連續作業であるに對して斷續的である。固體の間に還元蒸溜反應をやらせ更に全體を熔融して鍍と鍍の分離をよくして一週期が終り更に新な裝入に移る。従つて還元剤の外に加熱用燃料がやや多く要るのは已むを得ないところである。コルハート内張が意外に消耗の激しいことも考慮を要する。直島、細倉兩者共附屬設備にも中々立派なものがあり粘り易い裝入物の場合はウェルツで處理するより良いことが想像される。従つてこれら2法だけを比べても絶對的にどちらがよいとはいへない。裝入物の特質によることである。

この外に日本で戦後新たに大規模試験の行はれたのは三池に於けるシャフト爐に次ぐスラグ・フューミング、直島に於ける銅反射爐鍍と亞鉛浸出滓とのスラグフューミングである。いづれも大苦心が拂はれたことは着手時期が未だ世情動搖を脱していない頃にあつたことも考へ合せてあらためて敬意を表し度い。殊に銅精鑛中に這入つた亞鉛が反射爐鍍から回収されたことは日本として劃期的と稱し得るであろう。熔體の還元が氣體還元即ち CO による間接還元では遅いことが想像されるので、これを固體炭素と強制的に接觸せしめるために微粉炭をその中に吹き込むことは合理的である。

尙既に米、加で常識になつている鉛熔鑛爐からの含亞鉛鍍のフューミング處理はこれによつて亞鉛滓を鉛熔鑛爐裝入物の相當割合迄加へることを得しめるもので彼の地の大型爐と日本の小型爐の差による不利はあるが鉛製鍊と亞鉛製鍊の一體化は近代の趨勢である。電熱法の種々の意味に於ける活用もこの間に妙味がある。

熔滓式瓦斯發生爐を亞鉛揮發製鍊に利用することは佛、白で成功しているが日本では未だその意味の利用は行はれていない。電氣爐も日本ではアーク爐、抵抗爐共に今後の研究に俟つ。眞空冶金ということが米國で盛に唱導されているが、屑金からの亞鉛の餾出への應用が主である。今後の發展は見物である。

以上概略でも亞鉛滓處理の諸方式を並べて考へて見ると、こんなに迄種々の方式が行はれている原因は結局精鑛中の造鍍成分の相互關係に深く緣由するといはざるを得ない。

そこで我々研究者の問題になつて來ることは個々の鑛石或は個々の製鍊所の亞鉛鑛滓について上述のような差異の起ることを愈々大規模な操業試験をして始めて知るか或は少しでも早く豫見出来るかという點である。幸にして東邦亞鉛株式會社の安中製鍊所浸出滓について會社と協同研究を企て實際に行うに適する方法として電氣爐法という見當がつき温度、還元劑量その他の必要條件が明かになつた。個々の組織成分の還元特性とでもいべきものを知り亞鉛損失の諸原因を凡そ察することが出来たので次章に報告する。従來想像されていなかった損失原因が此の場合に認め

られたことは他の処理法にも参考になるかもしれない。

2. 安中製鍊所浸出滓の還元試験

a) 試料

安中製鍊所の湿式製鍊残滓堆積中から採つたものでその乾燥試料の組成は：

成分	Zn	Fe	S	Cu	Pb	Cd	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Ag
含量(%)	29.99	30.72	8.19	0.10	1.69	0.09	4.97	0.10	0.32	0.02

亜鉛の各種化合物への配分は：

	ZnO	ZnS	ZnSO ₄	鹽基性鹽	ZnO·Fe ₂ O ₃
Zn (%)	5.22	9.59	6.86	5.08	3.02

硫黄の状態は：

	水溶 S	硫化物 S	鹽基性鹽中 S
S (%)	3.36	4.21	0.62

鐵の状態は：

	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO·Fe ₂ O ₃
Fe (%)	12.55	12.66	5.51

還元剤として用いたコークスの灰分：

全量 22.32 %

	Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
(%)	0.95	17.80	1.45	0.52

b) 還元試験：反應經過

上の表に見る如くこの鑛滓も中々複雑な組成であるから、これを直ちに大型爐で處理を試みても各組成成分の動作の総合結果しか判らないので適切な條件や方式を選定するのに時日と費用を要する。そこで各種組成成分の還元反應が生起し、旺盛化し、終了する経路を先ず確かめておいてから鑛滓そのものを試験し更に添加物の影響を見て総合判断するという廻り道をとつた。

反應經過を捕捉するために選んだのは簡便な加熱示差分析法である。亜鉛還元研究の祖といふべき Bodenstein の方法と同趣旨ではあるが、最小規模還元試験も出来るような堅型エレマ電氣爐(抵抗體6本)を用ひた。その中にアルミナ質圓筒狀坩堝を置き更こその中に2本のタジマン管を並べて挿入し一方には酸化亜鉛のみを入れ、他方に試料を還元劑と共に入れる。通電し昇温するに伴つて兩者の温度をそれぞれ白金熱電對を以て測定して前者を爐の温度として横軸に、後

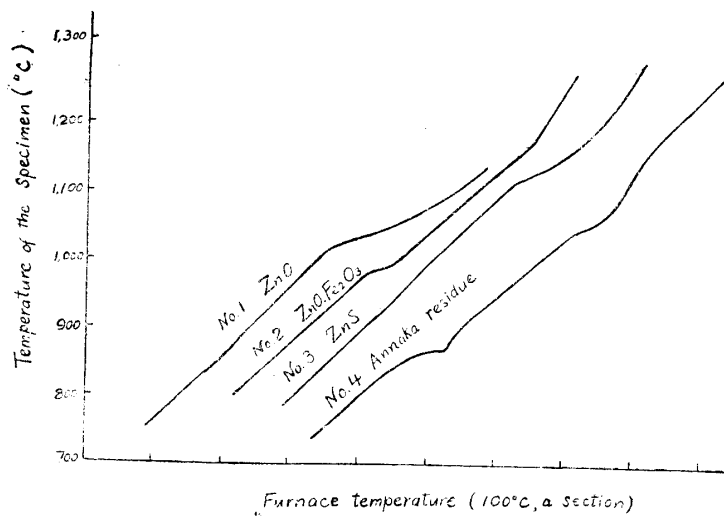


Fig. 1

者を試料温度として縦軸にとつて一種の加熱曲線を引く。

いふ迄もなく亜鉛還元が始まればそれが吸熱反應であるために基準の直線に比し右側に伏して來る。反應が完了に近づくと上昇傾向をとり終りに直線に合致するに到る。

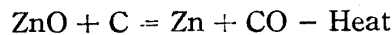
先ず滓の組成成分それぞれの單體について還元反應の開始終了を推測するため ZnO, ZnS, ZnO·Fe₂O₃, Fe₂O₃ をとつて還元を試みた(Fig. 1)。

ZnO の場合：ZnO 20g, コークス粉 2g を充分混和して裝入する。

酸化亜鉛は市販1級品を用い 950°C

で豫め焼いて置いたものである。反應の細い機構は Bodenstein 氏以來考究され Ralston 氏の實驗, Maier 氏の氣體還元の理論等により CO の働きが了解し易くなつたが、結局熱效果とし

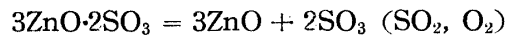
て外に現はれるものは



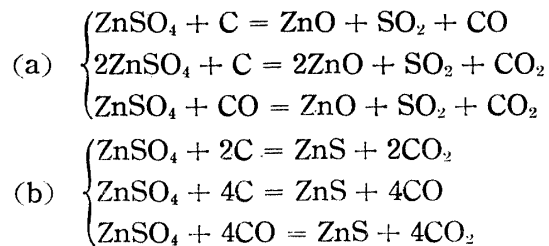
の式による。

加熱曲線(Fig. 1, No. 1)の上に角が出来るのは Bodenstein 氏の曲線と大體同じく 1,020°C 邊りである。相當の吸熱を現し反應の迅速化を示す。然し後述する他のものに比べ亞鉛量の多いためこの實驗では還元終了まで行かないに拘らず吸熱量としては大きく現はれている。

ZnSO₄ の場合：勿論低温で結晶水を失う變化があるがこれは 300°C 前後で終るであらうから主要な吸熱反應として普通考へられるのは先ず單なる分解反應即ち



であるが、この外に炭素又は一酸化炭素による還元反應が可能であり、單なる分解反應よりも低温で起り得る。次式のいずれが起るかは温度及び雰囲気の如何による。

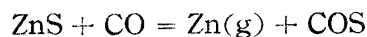


従来レトルト還元の際には燒鑛中の硫黄が硫酸鹽の形であつても、結局 ZnS に迄は還元されるがそれ以上還元するには炭素だけでは餘程高温にするか或は特殊の添加劑を要するので、硫黄(硫化物及び硫酸鹽の形いづれも)1%に對し亞鉛2%が蒸溜されないで損失として残るものとされている。然し若し(a)の式の反應が低温で起つて酸化亞鉛になつて呉れたとすると、その還元温度以上になれば亞鉛蒸氣として取り出せることになる。若しその低温變化を素通りして高温で硫酸亞鉛の分解反應が起るようになると硫化亞鉛にしか成らないので上述のように殘滓中にその儘で留つて終る。普通は後者の經過をとつてゐるのである。

ZnS の場合：



なる反應は 1,300°C (Fraenkel), 1,450°C (Prost), 1,200°C (Johnson) にならないと起らないといわれている。



も筆者小川が嘗つて行つた實驗⁴⁾では 1,050°迄、諸種の添加劑を加へた場合に比し遙かに反應速度が遅い。

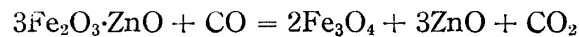
阿仁閃亞鉛鑛(-200メッシュ)にコークス粉を混和したものの加熱曲線(Fig. 1, No. 3)をとると 1,120°C で吸熱が始まることが認められ 1,290°C 迄の間續いているようである。従つて 1,200°以上では上記反應のいずれか又は兩方が起つてゐるかと思はれる。然し勿論その量的關係は判らない。

ZnO·Fe₂O₃ の場合：試料は酸化第二鐵に對し過剰の酸化亞鉛(0.5當量だけ餘分)を混和したものを 950°に加熱し遊離状態に残つてゐる酸化亞鉛をアンモニア性鹽化アンモン溶液で抽出したもの。これの 20g にコークス粉 2g を混じて加熱曲線をとると Fig. 1, No. 2 の如くなる。

吸熱が曲線上に認められ始めるのは 940~950°C で、急になるのは 1,020°C である。この變化の内容は亞鉛還元以外に酸化鐵の受ける變化も含む筈であるから、酸化第二鐵だけの加熱曲線をとつてみると、吸熱の始まる點は 880°C 邊で亞鐵酸鹽の場合より 50~60°低い。これは何の還元段階に當るか、多分 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{500\sim 600} \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{870^\circ\text{C}} \text{FeO}$ の中寧る後者に當るのかもしれない。

4) 小川芳樹：日鑛, 57 (1941), 394.

亜鐵酸亜鉛では若し鐵の方の還元反應が先に起るとすれば



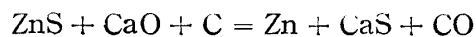
又は Fe_3O_4 が更に FeO に迄還元されるものとしても單體であつた場合に比し稍々高温度側に移るのが當然豫期される。然し結局大事な反應はかくて遊離された ZnO が C 或は CO によつて還元されるものである。従つて 1,020 乃至 1,230°C 間で相當に亜鉛の蒸溜が起るから濕式製鍊の場合のように亜鉛が損失にはならない。

安中浸出滓の場合：上述諸種の組成分の還元過程の複合されたものがその儘現はれるか否かは別として圖(Fig. 1, No. 4)の如く3段階の變化が認められる。その中で既に 850° 稍上で著しい吸熱變化があるのは亜鉛蒸氣の生成を伴うものとしては上述から考へると低温度に失するようであらう。先ず硫酸亜鉛の分解反應のいずれか或は酸化鐵の受ける變化ではないかと想像される。ところが次章に述べる被加熱試料の分析結果から觀るともう少し複雑なものではないかとも考へ得る。その理由は意外に低温度で亜鉛の還元が始まつていることが判つたことにある。Maier 氏⁵⁾の算定した「連續還元最低温度」というのは 857°C になつていたので平衡理論的には無理ではないが反應速度が果して此の温度から相當の値に達するや否やに疑問はある。

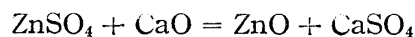
更に温度が昇つて 920° 上と 1,040° 邊から高温に亘つて著しい吸熱變化が起つていて、これは亜鉛の揮發を盛に起すものであることは後述と對比しても確かである。その内容も單に酸化亜鉛が炭素によつて還元される以外に少くも鐵の介入による副反應が考へられねばならぬ。即ち先ず酸化鐵が還元されて Fe 乃至 FeO になつてから硫化亜鉛と作用して亜鉛蒸氣を出すといつた經過があると考へる。普通の水平式レトルト爐では時間にも温度にも限度があつて硫化物の分解迄は殆ど行はれないが鑛滓處理の場合は始めから稍々難還元性のものばかり集めて再處理するのであるから様子が違ふともいへる。

いづれにせよ高温變化に與るものではこの場合硫化物が重大な役割をしていることは確かであらう。レトルト残滓の場合珪酸亜鉛を考慮せねばならぬが、これに就いては伊藤教授⁶⁾の研究が重要な基礎知識を與へる。

浸出滓に石灰添加：前同様の試料に石灰 (CaO) 5 g とコークス 2 g を混合した場合 950° 附近と 1,080° 附近とに著しい吸熱變化があり、2段の變化を想像せしめるが酸化亜鉛の還元の外に下記の如き硫化亜鉛の石灰及炭素との反應の2者に分けて考へられるのではないか。



又より低温度で



の反應が起りそうである。さすれば遊離された ZnO は還元容易になる。

尙石灰の影響として閑却出来ないのは滓の融點に對する效果で早くに熔融すれば還元は妨げられる。

c) 亜鉛實收率と還元條件

以上主として反應の經過を知ることによつて、次にその進行程度殊に亜鉛の揮發率即ち實收率に關して實際に移す場合の參考になるデータを得ようとした。装置は前と同じ電氣爐を用い、黒鉛製タンマン管(徑25 mm)をレトルトの代りにして直立し揮發して來る亜鉛を酸化亜鉛及び一部金屬亜鉛としてコンデンサーで捕收するようにしたが不充分であつたので爐内の残滓の分析値から實收率を求めた。而して滓中の亜鉛の形を知る爲に酸溶亜鉛、不溶性亜鉛の兩者に分けてみた。

條件範圍： 温度(°C) 1050, 1150, 1250. コークス量(%) 10, 25, 50.

時間 (hr) 0.5, 1.5, 2, 2.5, 3.

5) Maier, C. G. : Bur. Min. Bull. 324 (1930)

6) 伊藤 尙 : 日鑛, 62 (1946), 16.

結果：

Table 1

Reducing Conditions				Zinc Loss			Recovery of Zinc (%)	State of the Residue	
Temp. (°C)	Time (hr)	Coke (%)	CaO (%)	Acid-insol. Zn (%)	Acid-sol. Zn (%)	Total (%)			
1,050	1	25	—	1.84	43.76	45.60	54.40		
"	2	"	—	1.74	18.04	19.78	80.22		
"	3	"	—	1.67	15.72	17.89	82.11		
"	1	50	—	4.57	44.03	48.60	51.40		
"	2	"	—	1.47	25.74	27.21	72.79		
"	3	"	—	2.24	16.83	19.07	80.93		
1,150	1	10	—	2.13	6.49	8.62	91.38		} Semifused
"	2	"	—	1.35	5.28	6.63	93.37		
"	3	"	—	0.95	5.62	6.57	93.43		
"	1	25	—	1.70	12.50	14.20	85.80		
"	2	"	—	2.24	7.94	10.18	89.82		
"	3	"	—	2.74	4.77	7.51	92.49		
"	1	50	—	3.17	14.54	17.71	82.29		
"	2	"	—	1.40	7.50	8.90	91.10		
"	3	"	—	2.27	7.33	9.60	90.40		
1,250	0.5	10	—	5.96	7.57	13.53	86.47	} Fused	
"	1	"	—	5.26	3.46	8.72	91.28		
"	1.5	"	—	5.27	3.21	8.48	91.46		
"	2	"	—	5.28	2.97	8.25	91.75		
"	2.5	"	—	5.25	1.35	6.60	93.40		
"	3	"	—	5.23	1.35	6.58	93.42		
"	0.5	25	—	0.70	8.64	9.34	90.66		
"	1.5	"	—	0.13	8.17	8.30	91.70		
"	2.5	"	—	0.40	6.44	6.84	93.16		
"	0.5	50	—	0.87	8.44	9.31	90.69		
"	1.5	"	—	0.43	6.84	7.27	92.73		
"	2.5	"	—	0.87	7.90	8.77	91.23		

その中最も良い實收率は 1,150°C, コークス 10%, 3 hr の條件で 93.4% を得た。1,050° では 3 hr かかっても 80% 強の實收率しか得られないが 1,250° ではコークス量 10% ならば 3 hr で同じく 93.4% の實收率を示した。更に石灰を添加(20%) して還元して見ると實收率 86%位が最高で反つて不良であつた。

Table 2

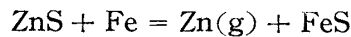
Reducing Conditions				Zinc Loss			Recovery of Zinc (%)	State of the Residue
Temp. (°C)	Time (hr)	Coke (%)	CaO (%)	Acid-insol. Zn (%)	Acid-sol. Zn (%)	Total (%)		
1,150	0.5	25	20	3.64	19.34	22.95	77.05	
"	1	"	"	3.90	12.43	16.33	83.67	
"	1.5	"	"	3.77	14.86	18.63	81.37	
"	0.5	50	20	9.81	20.21	30.02	69.98	
"	1	"	"	5.67	14.16	19.84	80.16	
"	1.5	"	"	5.57	11.63	17.20	82.80	
1,250	0.5	25	20	4.44	11.14	15.58	84.42	
"	1.5	"	"	4.74	12.57	17.31	82.69	
"	2.5	"	"	2.50	10.98	13.48	86.52	
"	0.5	50	20	4.11	19.22	23.33	76.67	
"	1.5	"	"	9.60	14.01	24.21	75.79	
"	2.5	"	"	6.24	12.46	18.70	81.30	

次に實收率低下の原因であるが、殘滓中の亞鉛分を酸に溶ける部分と不溶の部分に別けてみると 1,050°C の短時間還元の場合殊に酸溶部が多く 3 hr 處理のものでも 16~17% 程に及ぶ。1,150, 1,250°C では數% に過ぎない。前節に述べた如く遊離酸化亞鉛は比較的低温で還元揮發される筈であるから、この酸溶亞鉛の中には單なる酸化亞鉛以外の形のものが入っているのでは

ないかと疑はしめる。そこで注意して還元残滓を碎いて見ると、半融に近く焼結した鑛粒の中から金属性の粉が発見された。而もそれが鐵を主にした luppe でなく、亜鉛を主に行していることが判つた。殊にそれが 1,150°, 1,250° よりも 1,050° の方に多いところから、これは亜鉛が還元はされたが排出されないで残つたものと考え、假りに既反應損失と名づける。これに對し不溶性亜鉛分は未反應損失とする。

要するに鑛滓處理に於ける反應は却々複雑であるから上述の事實も一概に結論は出来ないが、若し眞とすれば單なる炭素或は一酸化炭素による還元よりも更に間接的な金属鐵による還元を考へねばならぬ。何となれば Maier 氏の論文に連續還元温度としている 857° でも或はより高温でも單なる炭素還元では液状亜鉛は得られないことを論じているところから見て、還元反應の結果 CO 瓦斯が出ないでいると亜鉛の分壓が1氣壓より低くて外へ押し出て來るに足りないことも考へられる。

即ち



の如く反應は起つても Zn(g) の分壓が1氣壓に足りないこと、又 Fe と固溶體を作ることによる分壓低下も考へられる。

兎角從來獨乙などで度々液状亜鉛の直接還元が試みられて失敗に終り蒸氣以外の形で還元することは不可能と認められていたのに凝縮系でも還元され得る一例を得たわけである。勿論金属銅の存在の下では同様のことが起ることは嘗つて筆者小川⁷⁾の發表したところである。尙詳細な研究を要すると考へられる。

次に奇異の感を与えたのは硫化物の分解等の意圖の下に石灰を加へた結果實收率が反つて低下の傾向の認められたことである。即ち 1,250°C で實收率最大 86.5% しかない。その原因は複雑であつて、この結果をそのまま、他の鑛石とコークスの場合に當てはめることは出来ないが、前述のような石灰による硫化亜鉛の分解反應の他に物理的な現象とも考へられる鑛生成、換言すれば早期熔融の効果によるのではなからうか。

鑛滓の單獨還元の時でもコークスを過剰に加へることも 1,250° にすることも必ずしも好くないことは同様に熔融の影響が考へられる。早くに熔けると亜鉛還元が遅れて來ることは常識であり廻轉爐やシャフト爐での調査で、還元揮發と熔融とは時期を變えて行はるべきことが歸納されたのと揆を一にしている。そこで鑛滓中亜鉛以外の造鑛成分に當る諸種組成分の混合比が問題になる(次表にコークス灰、鑛滓の造鑛成分と更にコークス添加割合による造鑛成分の比を示して見る)。これを FeO, SiO₂, CaO 又は Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃ のみの割合からそれぞれ状態圖に照合して見ると 1,250°C では熔融には到らない筈である。

Table 3

Ratio of Reducing Agent		Fe (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	S (%)	Pb (%)	State
Coke ash		4.25	79.98	5.50	2.33	—	—	
Slag		30.72	4.97	0.32	0.10	11.20	1.69	
"	Coke 10%	65.00	14.28	1.04	0.29	11.20	0.19	Fused
"	" 25%	48.75	14.96	1.09	0.44	5.31	0.22	Semifused
"	" 50%	46.20	20.88	1.57	0.53	3.88	0.19	Solid
"	Sugar-charcoal 10%	67.40	10.84	0.70	0.22	13.90	0.22	Fused
"	" 25%	57.15	9.54	0.60	0.18	11.18	0.22	Semifused

然るに Table 3 に示す如く多くの場合に半融乃至熔融している理由は何であろうか。これは恐らく普通の意味の造鑛成分以外に Fe-S 系が加はつていることによつて Fe と FeS の共融晶の融點低きことの他に FeS と珪酸鐵間の關係も考慮に入れねばならぬことを意味する。そこで熔融防止策としては豫め脱硫を要するという推定をしてこれを試みてみた。

7) 小川芳樹：日鑛, 54 (1938), 19.

鑛滓を燃焼管内で通氣焙焼(950°C)し、更に 1,200° で焼結に到らしめて後 10~20 メッシ迄粉砕した。その組成は Table 4 の如くである。

Table 4

Zn (%)				Fe (%)			S (%)	Pb (%)
Total Zn	ZnO	ZnO·Fe ₂ O ₃	ZnS	Total Fe	ZnO·Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnS	
33.85	12.90	20.40	0.55	34.75	34.75	—	0.27	0.04

これを 1,150° 及び 1,250° で 3hr 還元試験した。コークスも 10~20 メッシに碎き、添加割合 10, 25, 50% とする。その結果はいづれも熔融せず亜鉛實收率が向上している。

Table 5

Conditions of Reaction			Analyses of Residues		Recovery Zn (%)	Remarks
Temp. (°C)	Time (hr)	Coke (%)	Acid-soluble Zn (%)	Acid-insoluble Zn (%)		
1,150	3	10	2.24	2.30	96.04	Not Fused
〃	〃	25	3.08	1.78	95.13	〃
〃	〃	50	2.13	1.91	96.90	〃
1,250	3	10	2.59	1.69	95.72	〃
〃	〃	25	1.44	0.98	97.58	〃
〃	〃	50	0.34	0.96	98.70	〃

Table 5 に示す如く揮發率 95% 以上 98% 程度に達している。高温度迄上げても熔融が起らず還元は充分進行する。そこで實際問題として浸出滓をそのまま還元しないで一旦焙焼、焼結した方が仕事もやりよく收率も向上することが判つた。さすれば電気爐殊に固態に於ける抵抗加熱式が有効に使へる筈である。

3. 總 括

本邦に既に存在し、なお今後増して行く亜鉛鑛滓そのものの持つ意義とこれを亜鉛製錬のみならず本邦硫化鑛完全利用の立場からみた重要性を検討した。亜鉛が本邦金屬資源中最も將來性もありその活用が進めば他の金屬や硫酸の増産による鑛工業振興の道を開く鍵であることについて多年筆者の念願しているところを開陳した。

鑛滓處理法の各種を批判し、その一例として安中浸出滓處理法を實施するための諸試験を行い諸種の組成成分から成る複雑な鑛滓還元反應にも立ち入つて論じた。還元揮發反應の機構を究明し亜鉛實收率向上の實現の爲、損失の内容を検討して從來考へられていた未反應損失とでもいうものの他に既反應損失と稱すべき残滓中に金屬亜鉛の形で残るものを發見し、その生成原因を考究した。還元反應は高温度程速いが早期に熔融すると還元が妨げられるので造鑛成分の割合から軟化點を推し硫化鐵が易融性を持ち來すことに想到し鑛滓を豫め焙焼、焼結して後固態間電熱(抵抗式)還元の適することを確かめた。

本研究はその多くの部分を文部省科學試験研究費に負うている。又東邦亜鉛株式會社が試料並に試験の點で後援を與へられたことを記し併せて謝意を表する。