

亜鉛精鉱の焙焼過程における脱鉛について

矢 沢 彬

亜鉛鉄板の製造においては連続電気鍍金法がいちじるしい発展をみせているが、これに伴い使用亜鉛の品質に対する要求にも大きな変化がおこってきた。在来の浸漬法では1%近い鉛を含むことはむしろ歓迎され、乾式蒸溜亜鉛が支障なく用いられたが、連続電鍍法では多量の鉛は好ましくなく、方法により若干意見の相違はあるが、0.2~0.3% Pb が好適とされている。ところが New Jersey 式の堅型蒸溜法は別として、一般に従来の亜鉛乾式蒸溜法では鉛をこの程度に下げるのは容易でない。一旦金属亜鉛中に入った鉛は溶離法などで希望する程度に除くことは困難であり、ダイキャスト用亜鉛の製造をも狙って再蒸溜法(精溜)も工業化されている。しかし0.2~0.3%程度の鉛が許されるなら、精溜ほど大規模な対策でなく、従来の過程の改善により目的を達しうることも考えられる。

第1表に関連する物質の1000°Cにおける二三の熱力学的数値を示したが、これらは亜鉛精鉱中の鉛、カドミウムの除去を考える場合の参考となる。従来は焙焼工程では多段焙焼炉使用の場合、若干の除去

第1表 1,000°Cにおける二三の熱力学的数値

金 属	蒸 気 圧 (mm Hg)				標準生成遊離エネルギー (kcal)*				
	硫 化 物	硫 化 物	酸 化 物	酸 化 物	酸 化 物	硫 化 物			
Zn	2.0×10^3	ZnS	0.27	ZnO	1×10^{-5}	ZnO(s)	-52.0	ZnS(s)	-30.9
Pb	1.5	PbS	22	PbO	4.5	PbO(l)	-23.0	PbS(s)	-13.2
Cd	6.5×10^3	CdS	11	CdO	1.3	CdO(s)	-30.6	CdS(s)	-20.9

* 熔融金属 1 mol を基準とした反応式についての値

が行なわれていたようであるが、これは床の鉱石部分に効率よく空気が供給されないため酸素不足の状態となり、PbS, CdS, Cdなどの形で揮発するものが主体と考えられる。しかし流動焙焼炉で一度に完全脱硫する場合には、PbO, CdOなどの酸化物蒸気圧がそれほど高くない上に、揮発物質と carry over 焼鉱との分離回収も難しいため、結局のところ除去はあまり進まないようである。また焼結工程ではカドミウムの除去は相当進む(恐らくCdの形で揮発)が、鉛の除去は従来はそれほどでなかつた。

亜鉛鉱中の鉛を低下するための現場技術者の努力の数例は、近着の Journal of Metals, vol. 14 (1962), p. 315 に見ることができる。多くの工場では DL 機による焼結工程での脱鉛に主力を注いでいるが、生精鉱とか、6~9% 硫黄を残置させた焙焼鉱を繰返焼結鉱と混合して焼結している。これは飛びやすい PbS 形態での脱鉛をはかっているものとみられる。この際焼結塊の上層部(1/3程度)は非常によく脱鉛しているが、下層部は鉛含量が多い。そこで焼塊上層部のみを剥ぎ取つてこれを還元蒸溜に供し、下層部は粉碎して繰返焼結鉱として戻すか、鉛含量の多い亜鉛製造に廻す。脱鉛率を向上させるために一般に繰返焼結鉱の割合を多くし、また粒度調整に慎重な管理がなされている。工場によっては1%前後の食塩を加え脱鉛率向上をめざしているところもある。このような焼結工程での脱鉛率はおよそ最大90%程度のように、製品亜鉛中鉛を0.2~0.3%に押えるのに成功しているが、かなり苦労があるように見受けられる。

しかし第1表でみるように鉛の形態としては PbS がもつとも蒸気圧が高く、また生成遊離エネルギーをみると鉛は亜鉛よりかなり酸化され難いことがうかがわれるので、脱鉛の手段としては精鉱処理の最初の段階、すなわち焙焼工程で揮発除去することも有望と考えられる。カドミウムについてもほぼ同様であるが、これは金属の蒸気圧が非常に大きいので CdS のほか Cd の形でとぶことが考えられる。ZnS 中に固溶している物質は除去が難しくなるが、イオン半径その他から推して PbS, CdS などは一応飛びやすい形にあると想像される。

実際には空気不足の状態で焙焼し、鉛、カドミウム(このほか As, Sb, Sn, Ge など種々の易揮発物質も同時に)を揮発除去することになるが、このような操業は St. Joseph Lead Co. で工業的に行なっている。(U. S. Pat. 2847294). 54~7% Zn, 31~2% S, 0.4~0.8% Pb の精鉱を Herreshoff 炉で理論量より少ない空気で 950°C に焙焼し、18~22% S 程度とする。この際 0.7~0.8% Pb の精鉱は95%の脱鉛率を示す。ダスト組成は精鉱中の鉛含量や粒度により異なるが、Pb 20~40%, Zn + Pb 60%で、この炉における亜鉛損失は0.3~0.6%程度であるという。脱鉛炉からの半脱硫焼鉱は次に流動焙焼炉により1% S 以下に完全焙焼し、焼結工程に入る。流動炉排ガスは1~7% O₂, 12~14% SO₂

第2表 Josephtown の製錬系統の鉛分析例 (%)

物 質	高品位系統	中品位系統	普通品位系統
精 鉱	0.4~0.5	0.7~0.8	0.7~0.8
焙 焼	<0.05	<0.15	<0.15
焼 結	<0.005	<0.06	<0.7
金 属 亜 鉛	<0.015	<0.25	<1.6

で、その一部は脱鉛炉に廻す。脱鉛炉排ガスは O₂ はゼロ、SO₂ 14~16% 程度である。第2表に各工程産出物の鉛分析値を示した。この工場では脱鉛炉として多段焙焼炉のほか流動炉についても試験を行なっている。ただ流動炉では揮発鉛が carry over と一緒に、全装入物の30~40%が含鉛量1~4%の半脱硫焼鉱として回収されるのが難点であろうと想像される。しかし脱鉛の効率では当然流動炉の方がよいので、ほかに New Jersey Zinc Co. (U. S. Pat. 2855287), Kenworthy ら (Bur. Mines RI 5891) は、精鉱を 6~20 mesh 程度に造粒し、流動焙焼する試みを発表している。

ソ連においても同様な原理で流動炉を二段に用い、鉛、カドミウムを除き、高温焙焼により焼鉱を1~2 mm に造粒し、焼結工程なしに蒸溜炉原料を得ようとする試験が報告されている。酸素のない雰囲気中の揮散焙焼はそのほか種々の例があり、脱砒焙焼などもこれに属するが、上記 Kenworthy らの試験もゲルマニウムの分離回収が第一目的であったようである。