

選択硫酸化による複雑硫化鉱処理法の検討*

— 酸濃度および処理温度について —

小野健二** 亀田満雄*** 矢沢 彬** 小池一男**

Effects of Acid Concentration and Temperature on the Selective Sulfatization of Complex Sulfide Ores. By Kenji ONO, Mitsuo KAMEDA, Akira YAZAWA and Kazuo KOIKE.

Selective sulfatization process for complex sulfide ores containing copper, iron, lead and zinc was studied at this institute about ten years ago. A brief description of this method is as follows: the concentrate of bulk flotation was mixed with 60% sulfuric acid and kept at about 160°C for one hour. The solution containing zinc sulfate was then filtered from the residue consisting mainly of chalcopyrite, pyrite and lead sulfate. The residue was then subjected to the differential flotation to separate components.

However, there are some difficulties in carrying out the selective sulfatization by this method, such as the corrosion of the vessel used and H₂SO₄ recovery from the spent electrolytic solution of zinc due to the use of considerably high concentrated leaching solution. In order to minimize these difficulties, application of more diluted acid solution was considered. In the present investigation, sulfatization reaction proceeded in an autoclave at high temperature. Effects of temperature, acid concentration and volume of acid solution were studied with several kinds of bulk concentrate. In addition, the sulfatization reaction were also thermodynamically discussed.

From the results obtained, it was found that the temperature was of the most effective factor for the sulfatization reaction. By the use of 20~30% (by volume) sulfuric acid, zinc was extracted sufficiently from the concentrate, if the reaction proceeded at appropriate high temperature under sufficient supply of acid solution. Because of the presence of hydrogen sulfide, the amount of dissolved copper was insignificant in every case. Differing from the former results, the amounts of iron and copper extracted in the solution were nearly constant even at higher temperature in the present investigation.

(Received Nov. 26, 1962)

1. 緒 言

わが国には銅、鉛、亜鉛などを含有する複雑硫化鉱が各所に産出し、とくに東北地方では有名な黒鉱が多量に採掘されているが、このような鉱石から各有価金属を経済的に採取することができれば、わが国の鉱業資源の開発に寄与することが極めて大きいと思われる。これら複雑硫化鉱は優先浮選法で各成分鉱石に分離できると問題はないのであるが、単体分離の困難性、また鉱物の物理的・化学的諸性質の類似性などにより、選鉱による分離はかなり困難とされており、無理にわけると採収率が著しく低下することも多い。したがってこのような場合には冶金学的処理法による分離が望まれることになり、これらを総合的に分離回収することはわが国の非鉄製錬界の永年にわたる課題で、多くの方法が試みられている。

東北大学選鉱製錬研究所でも 1951 年に「選択硫酸化—浮選法」を提案し一連の報告を提出し

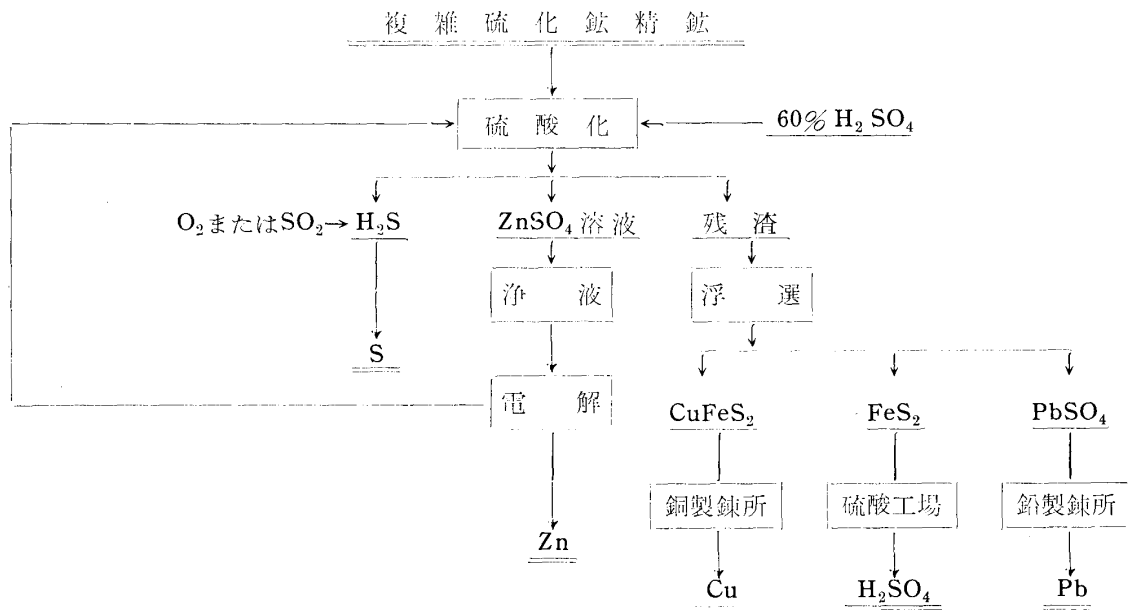
選鉱製錬研究所報告 第 387 号

* 日本鉱業会1962年秋季大会にて講演

** 東北大学選鉱製錬研究所

*** 東北大学工学部金属工学科，選鉱製錬研究所兼務。

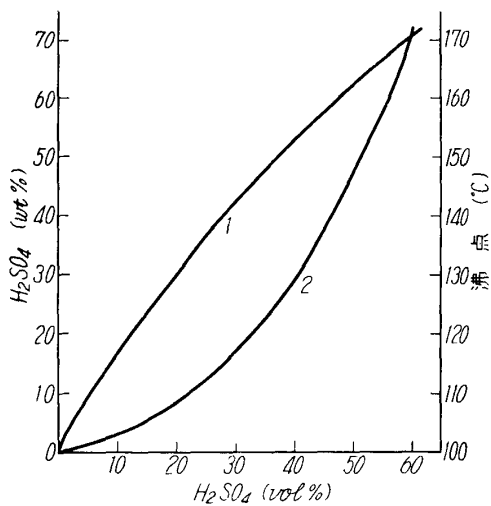
た¹⁾。この方法の系統図を第1図に示したが、まず複雑硫化鋳の総合浮選精鋳に60%程度の硫酸



第1図 選択硫酸化—浮選法 系統図

を加え、130～170°C に加熱して方鉛鋳、閃亜鉛鋳のみを選択的に硫酸化する。反応生成物を水で浸出すれば亜鉛のみが溶液に入るからこれは亜鉛採取工程に廻す。残渣は黄銅鋳、黄鉄鋳および硫酸鉛よりなり、優先浮選法により各々を分離回収することができる。また選択硫酸化反応が進行中に発生する硫化水素は酸化して硫黄を回収する。

以上が選択硫酸化法の概要であるが、各有価金属を分離回収することができ、また銅、鉛精鋳は通常の乾式法で処理できるので随伴する金、銀などの副産物回収も容易で、原理的には非常に興味ある方法のように思われる。ただしこの方法にもいくつかの難点があり、主な欠点としては60%という高濃度の酸を使用するため反応容器が問題であり、また浸出亜鉛を電解採取する場合その電解廃液の酸濃度を60%にしない限り直接には循環使用することはできないということがあげられる。



第2図 使用硫酸溶液の濃度と常圧における沸点の関係

1. 容量百分率濃度と重量百分率濃度との関係
2. 容量百分率濃度と沸点との関係

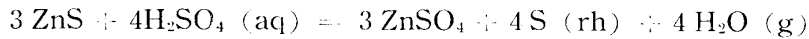
ところで60%という酸濃度は常圧で160°C前後の温度を保つために必要なもので、低い酸濃度では常圧では温度を充分にあげることができない。第2図にはこの関係を説明するために本研究で使用した硫酸溶液について酸濃度と常圧における沸点との関係を測定したものを掲げたが、著者らは反応そのものは温度さえ上昇できればより低濃度の酸でも進行するであろうと予測し、以前の選択硫酸化法の利点を生かし欠点を改善するための実験を行なったので

ここにとりまとめて報告する。

1) 小野健二他: 選研策, 7 (1951), 3 (第1報~第5報)

2. 理論的考察

まずこの選択硫酸化に関連する反応につき、平衡論的な考察を行なつてみた。硫酸化反応としては



のような形の反応も熱力学的に可能であるが、実験の観察結果より主反応はやはり H_2S を発生する反応と思われるので、第1表に示した反応につき 25°C および 150°C にて標準自由エネルギー変化を計算して示した。計算の基礎になる各成分の生成自由エネルギー変化は主として

第1表 各種硫化物の硫酸化反応式とその標準自由エネルギー変化

反 応 式	ΔF_{298}°	ΔF_{423}°
$\text{ZnS} (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{ZnSO}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{S} (\text{g})$	+ 955	— 6745
$\text{PbS} (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{PbSO}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{S} (\text{g})$	— 2245	— 8535
$\text{FeS} (\alpha) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{FeSO}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{S} (\text{g})$	— 3435	— 10075
$\text{FeS}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{FeSO}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{S} (\text{g}) + \text{S} (\text{rh})$	+ 9245	+ 1085
$\frac{1}{2}\text{CuFeS}_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \frac{1}{2}\text{FeSO}_4 (\text{s}) + \frac{1}{2}\text{CuSO}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{S} (\text{g})$	+ 12615	
$\text{CuS} (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{CuSO}_4 (\text{s}) + \text{H}_2\text{S} (\text{g})$	+ 22425	+ 15875

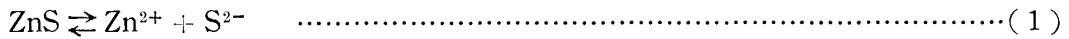
Kelley²⁾ に基づいているが、一部高温データの直接得られないものについてはエントロピー値³⁾ を用いて算出した。第1表の結果からみて、 ZnS , PbS , FeS は硫酸化しやすいが、 FeS_2 , CuFeS_2 , CuS などは硫酸化が進みにくいことがうかがわれる。旧法の報告においてこの点はすでに実証されており、純粋な天然鉱物について実験したところ閃亜鉛鉱、方鉛鉱、磁硫鉄鉱は硫酸化するが、黄鉄鉱、黄銅鉱は条件さえ適当ならあまり侵されぬことが確かめられている⁴⁾。結局複雑硫化鉱中の鉄は黄銅鉱や黄鉄鉱の形のものには侵されないが、磁硫鉄鉱とか FeS として閃亜鉛鉱中に固溶しているような形の鉄は硫酸化されて溶け出しやすいことになる。

また第1表の結果から温度の上昇は反応速度の増加にきくだけでなく、平衡論的にも若干硫酸化を容易にすることが察せられる。

ところでこのような硫酸化反応式の形から直ちに察せられるように、平衡論的には硫酸濃度が高いほど、また平衡する硫化水素圧が小さいほど反応容易なわけであつて、この点では高濃度硫酸を用いて発生硫化水素は脱出してしまふ旧法は有利な条件であり、酸濃度を下げたり硫化水素含有の雰囲気中で反応を行なうことは不利であるといえる。このような点を予測するには第1表のようなデータに基づいては定量的な計算ができないので、著者らは溶解度積のデータを用いて次のような考察を行なつてみた。

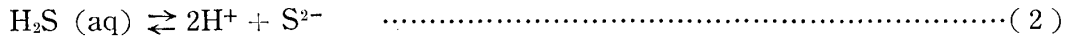
実際の硫酸化反応は 100°C 以上の高温で行なわれるが、基礎データの関係から以下常温 (25°C) で論ずることとし、例として亜鉛について計算を行なつてみる。

- 2) Kelley, K. K.: Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy, U. S. Bur. Min. Bull. **406** (1937)
- 3) Selective Values of Thermodynamic Properties, U. S. Bur. Standards, (1949)
- 4) 小野健二, 亀田満雄, 菅野大, 和泉信雄: 選研報 **7** (1951), 19,



$$s = a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{S}^{2-}} = 10^{-24}$$

s は溶解度積, a は活量を示す. 一方



$$k = a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}} / a_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-20}$$

これらを組合わせて対数を取り, 水素イオンの活量を pH で書きかえると次式が得られる.

$$\log a_{\text{Zn}^{2+}} + \log a_{\text{H}_2\text{S}} = -4 - 2 \text{pH}$$

ところで化学分析の理論によると pH が 6 以上の酸性溶液では $a_{\text{H}_2\text{S}} = 0.1$ とおくのが普通であるから結局,

$$\log a_{\text{Zn}^{2+}} = -3 - 2 \text{pH}$$

これで溶解する亜鉛イオン活量と pH との関係が求められたことになる. 本実験の場合はもちろん温度も高く, 共存元素も多く, またイオンの形もこのように単純化して考えられるとは限らないから, 算出される数値がそのまま定量的に意味をもつものではないが, 大体の見当をつけるためには以上のような計算も意味があると思われる. 報告されている溶解度積のデータ⁵⁾ を利用し各種硫化物について計算して pH とイオンの活量の関係を示せば第 2 表の如くである.

第 2 表 各種硫化物の硫酸化反応における溶液中金属イオンの活量と酸性度との関係

金属イオン	Cu ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Fe ⁺⁺	Mn ⁺⁺
溶解度積 (s)	10 ⁻³⁶	10 ⁻²⁷	10 ⁻²⁴	10 ⁻²²	10 ⁻²¹	10 ⁻¹⁹	10 ⁻¹⁵
pH	- 4	10 ⁻⁷					
	- 3		1				
	- 2		10 ⁻²				
	- 1		10 ⁻⁴	10 ⁻¹			
	0		10 ⁻⁶	10 ⁻³	10 ⁻¹	1	
	1			10 ⁻⁵	10 ⁻³	10 ⁻²	1
	2			10 ⁻⁷	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻²
3				10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁴	1
4						10 ⁻⁶	10 ⁻²
N_{max} (HCl)	7.5	0.7	0.02	0.001	0.001	0.0001	0.0001

大体において活量が 10⁻⁵ ~ 10⁻⁶ 位であると溶液中の量は無視できる程度で完全沈澱とみなすことができ, 一方活量が 10⁻¹ 前後であれば完全に硫化物が溶ける場合とみてよいであろう. したがって亜鉛を例にとれば pH が 1 か 2 位なら完全沈澱, つまりその程度の酸性溶液では ZnS はほとんど溶解できないことを示し, 一方平衡論的には pH が -1 位で ZnS を溶解できることが知られる. 同様に銅は非常に濃い酸でも溶けにくいこと, FeS は非常に薄い酸でも平衡論的には容易に溶けてしまう傾向にあることなど, 硫酸化に関する多くの推察を得ることができる.

なお第 2 表最下欄の N_{max} は硫化水素を通じた際硫化物を完全沈澱させるための最大酸性度(塩酸)を規定で示したもので定性分析の本によく見られるものであるが, この数値はおよそ著

者らの計算と合致した傾向を示しており、このような計算で大體妥当な考察が行なえることを暗示しているといえよう。

著者らの企てた実験は以前の選択硫酸化法にくらべ酸濃度は薄く、共存硫化水素圧が高いというように平衡論的には不利であるが、上述の計算結果からも亜鉛を溶かし出すためにはそれほど極端に濃い酸は必要としないはずである。また湿式反応では往々にして反応速度が支配的な意義をもつ場合があり、これには温度上昇が非常に効果をもっているので、温度を充分上げる事ができれば酸は多少薄くても硫酸化反応は進行するであろうと予測して実験を行なつたわけである。

3. 実験方法

実験に用いた鉱石は第3表に示すような4種類の複雑硫化鉱の総合浮選精鉱である。このうち小山鉱は山形県、他の3種はいずれも秋田県産で花岡鉱、内ノ岱鉱は典型的な黒鉱である。これ

第3表 使用精鉱分析値(%)

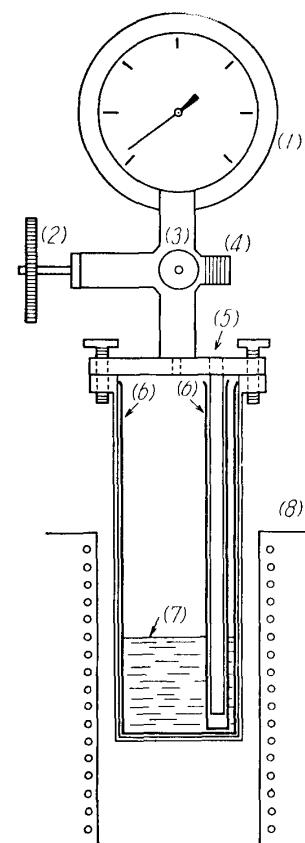
	小山鉱	大堀鉱	内ノ岱鉱	花岡鉱
Zn	23.78	13.07	14.70	15.22
Pb	0.59	8.29	11.09	6.46
Cu	8.27	20.65	11.14	9.38
Fe	15.74	20.28	17.91	22.03
S	28.31	30.83	31.23	37.74

らは-150meshにして常に10gずつとつて使用した。硫酸は化学用一級を用いて各濃度のものを調製したが、本実験では以下とくにことわらないが便宜上常にvol%で表わしている。wt%との関係は第2図より知ることができる。

実験装置を第3図に示す。これは本実験用に製作した18—8ステンレス製の小型簡易オートクレーブである。円筒部分の内径は45mm、深さは185mmで腐蝕を防ぐために硬質ガラス製容器を入れて用いた。

試料10gをガラス製容器に入れ、10~60%硫酸の一定量とよく混合してオートクレーブ内に装入する。加熱は電気炉を用い、通常所定温度で1hr反応させた。以前の報告でも述べたように反応は割合速く、時間を長くしてもあまり変化はない。放冷後水を加えて100ccとし、30min間攪拌浸出後滲液および残渣について分析を行なつた。

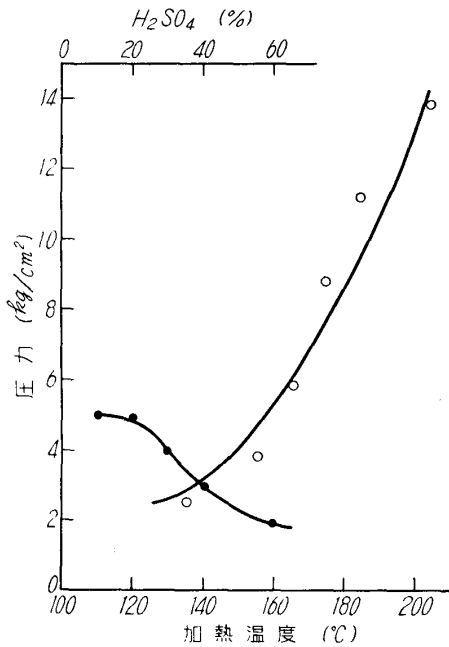
容器内の空気はあらかじめ窒素ガスにより追い出したが、とくに外部からガスで加圧してはいない。しかし反応進行中は温度および硫酸濃度に応じ水蒸気圧と硫化水素圧がかかるわけで、実験の一例を第4図に示したが、多



第3図 実験装置

- (1) 圧力計
- (2) ニードルバルブ
- (3) 安全弁
- (4) ガス出入口
- (5) 温度計挿入口
- (6) 保護用ガラス容器
- (7) 試料および硫酸溶液
- (8) 電気炉

くの場合数 kg/cm^2 程度の値である, なお反応が終了し, 放冷した後に残る圧は大體 $1 \sim 2 \text{ kg/cm}^2$ 前後で, これは発生した硫化水素の圧と考えられる。



第4図 温度および硫酸濃度と発生圧力との関係

○ 温度の影響 (20% H₂SO₄)
● 硫酸濃度の影響 (155°C)

4. 実験結果

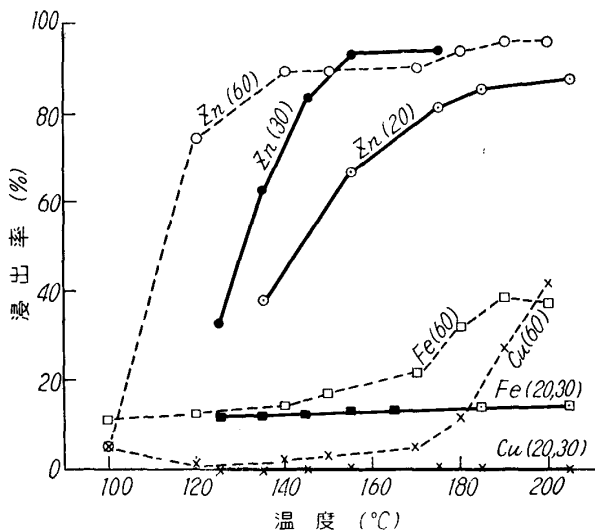
今回の実験では硫酸濃度をどの程度薄くできるかを知ることが主な目的であつたため, 主に温度, 硫酸濃度および溶液量の三因子について実験を行なつた。

1) 温度の影響

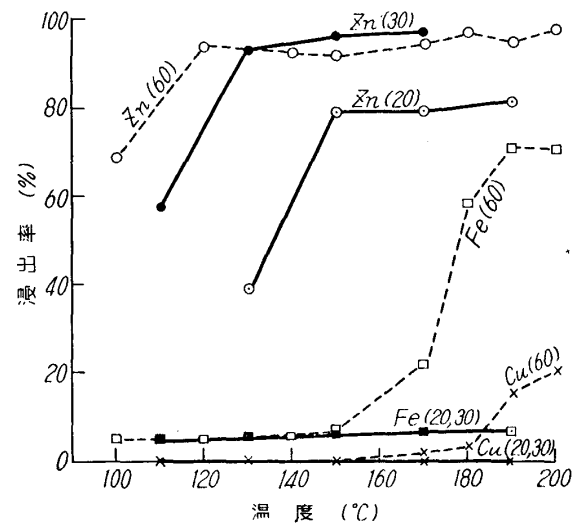
まず上記4種類の鉱石について硫酸濃度および溶液量を一定に保ちながら温度を変化させてみた。この際旧法, つまり常圧60%硫酸法との比較が問題になるが, 小山鉱および大堀鉱については当所内ですで行なわれた実験結果⁶⁾があるので, そのデータを併記して比較した。

第5図は小山鉱についての結果を亜鉛, 鉄, 銅の浸出率を縦軸にとつてまとめたものであるが, 図中(60)と示したデータはオートクレーブを使用しない旧法によつて得られた結果であり, その際の条件は硫酸濃度60%, パルプ濃度45%, 処理時間1hrであつた。(30)(20)と記したデータは, オートクレーブを使用した今回の方法

で, 硫酸濃度がそれぞれ30%, 20%で硫酸溶液量はこの場合鉱石10gに対し40cc, 処理時間は1hrである。まず亜鉛の浸出率についてみると, 30%硫酸の場合は最大浸出率は旧法と同程度に



第5図 温度の影響 (小山鉱)



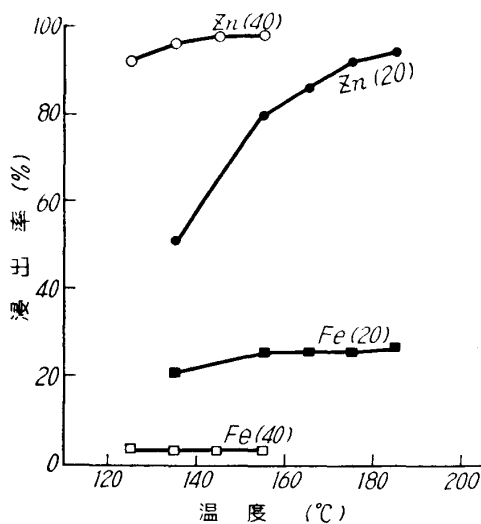
第6図 温度の影響 (大堀鉱)

達している。20%硫酸の場合は90%近い浸出率を得ているが, やや劣る傾向でこれは後のデータが示すように溶液量が多いと満足すべき浸出率を得ることができる。ただし酸が薄くなるにし

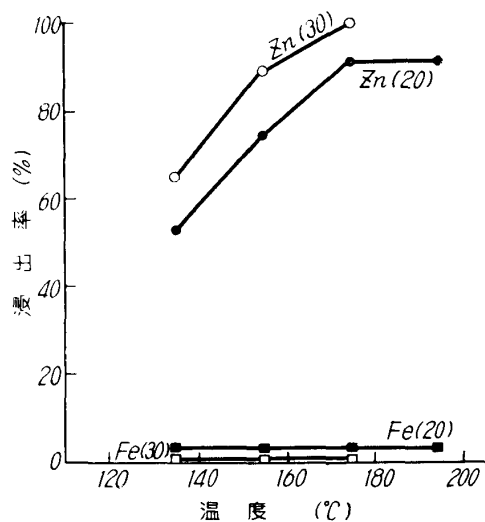
6) Gamo, T., Y. Nakahiro, and T. Yamamoto.: International Symposium on Unit Processes in Hydrometallurgy (1963年2月 AIME 主催にて開催予定)に論文提出中

たがって良好な浸出率を得るための必要温度は高温側にずれてくる。鉄の溶出は低温の場合はいずれも 13% 前後で同じ位であるが、高温になつても今回の方法では大差なく一定であるのに、旧法ではかなりの増加を示している。これは 13% という溶出鉄量がこの小山鉱に含まれている FeS の形の鉄と考えられ、この分は温度により変化しないが、硫酸濃度が高いと高温で酸化力をもつために旧法の場合はその他の鉄（黄鉄鉱、黄銅鉱など）が溶けだしていると解釈すべきであろう。銅については今回の実験法では溶出率は極めて少なく分析困難なほどで、大体 0.01 ~ 0.03% 位であつて高温になつてもあまり変化しない。しかるに旧法では図にみられるように低温からある程度溶け出しており、高温になるととくに溶解が著しい。これは今回の方法が硫化水素が反応系内に止まつていて銅を加圧沈澱している形になつてに反し、旧法では硫化水素は脱出してしまい、また高温、高濃度硫酸が酸化力を示すためと理解される。第 6 図は大塚鉱についてのデータで、硫酸濃度 20、30% のオートクレーブ使用の実験が、硫酸溶液量 25cc としたほかは、第 5 図の小山鉱の場合と全く同条件であり、結果も旧法との比較の点も全く類似である。

鉄、銅の浸出率が高温になつても増加しないことは今回の方法の大きな利点の一つと考えられる。



第 7 図 温度の影響（内ノ岱鉱）
（溶液量 40cc）



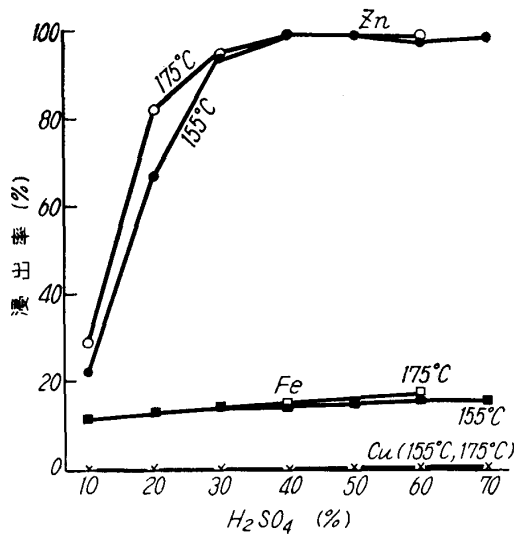
第 8 図 温度の影響（花岡鉱）
（溶液量 40cc）

内ノ岱鉱の温度変化を第 7 図に示したが、以下はすべて今回の方法によるデータだけで、旧法によるものはない。40% 硫酸溶液では大体 135°C 以上で 95% 以上の亜鉛浸出率を得る。鉄は温度に影響なく 3% 位で一定である。20% 硫酸溶液で行なつたところ、この条件では亜鉛は約 175°C 以上にならないと良好な浸出率とならない。また鉄は 40% 硫酸溶液の場合より多く溶けてくるが、このことについては後述する。銅の溶解は前と同様に問題にならないので図に記載しなかつた。以下同様の場合が多い。第 8 図は花岡鉱であるが内ノ岱鉱と同様の傾向を示している。

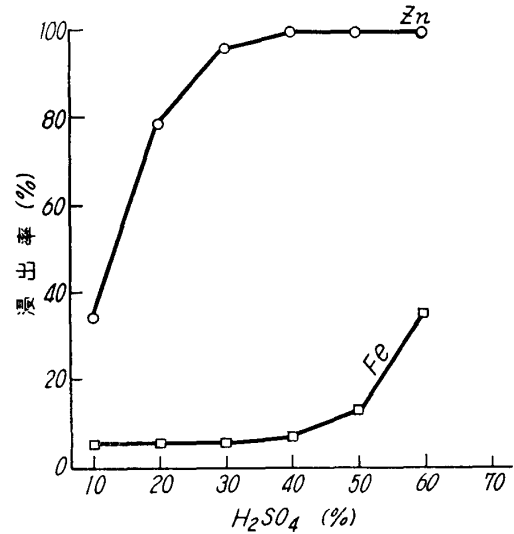
2) 硫酸濃度の影響

第 9 図は小山鉱につき温度 155°C および 175°C で硫酸濃度を変えた場合のデータを示す。低温の方がやや反応しにくい傾向はうかがえるが亜鉛は 30% 硫酸になると十分溶けてくる。鉄は硫酸濃度と共にやや上昇の傾向はあるが、あまり増加はしない。銅はほとんど溶けず、155°C における一例をあげると 20% 硫酸で 0.025%、30% 硫酸で 0.029%、50% 硫酸になるとやや上つ

て0.189%, 60% 硫酸で0.688%となつている. 大堀鉱についてのデータを第10図に示した. 小

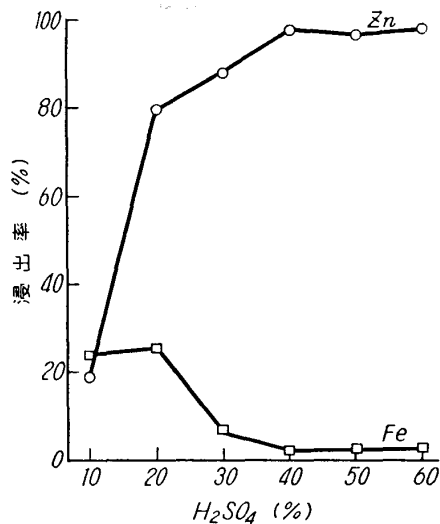


第9図 硫酸濃度の影響 (小山鉱)
(溶液量 40cc)

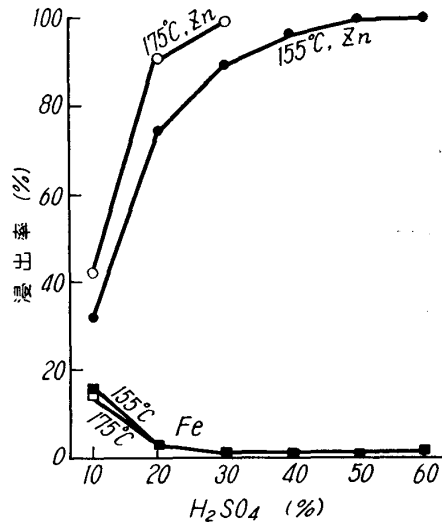


第10図 硫酸濃度の影響 (大堀鉱)
(溶液量 25cc, 温度 150°C)

山鉱と同様の傾向であるが, 鉄だけは 50% 硫酸溶液位から増加の傾向がある. これは大堀鉱が高濃度硫酸による酸化力に影響されるためと思われる.



第11図 硫酸濃度の影響 (内ノ岱鉱)
(溶液量40cc, 温度155°C)



第12図 硫酸濃度の影響 (花岡鉱)
(溶液量 40cc)

第11図は内ノ岱鉱であるが, 亜鉛は前者と同様の傾向である. 鉄は前者と逆の傾向を示す. すなわち酸濃度が増すにつれて鉄の溶解率が減少し, 30% 硫酸溶液になるとかなり減り, 40% 硫酸溶液以上では3%位となり以後一定となつている. 花岡鉱についても内ノ岱鉱ほどではないが第12図に示すように同様の傾向がみられる.

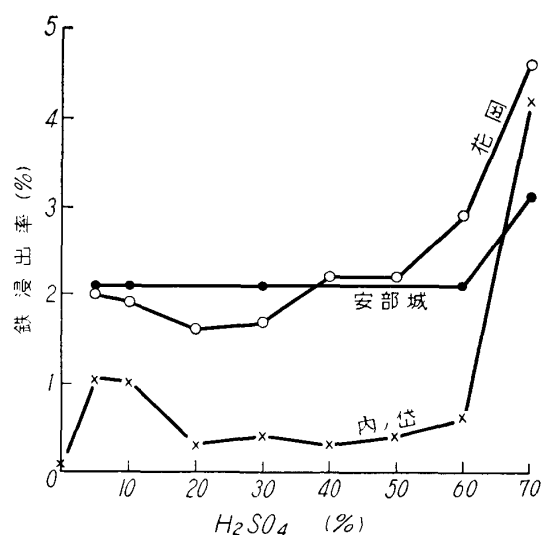
内ノ岱鉱, 花岡鉱のような黒鉱には元来磁硫鉄鉱のような FeS 形態の鉄は少ないといわれるので, 高濃度硫酸のところまで溶けている一定量の鉄 (内ノ岱鉱では約 3%, 花岡鉱で約 1.4%) が大体 FeS 形態のものと考えると, 低濃度硫酸の場合はどうしても黄鉄鉱あるいは黄銅鉱中の鉄が侵されていることになる. 大堀鉱の場合 (第10図) のように高濃度硫酸における溶出鉄増加

は硫酸の酸化力のためと解釈できるが、低濃度で鉄が侵されやすくなる理由はよくわからない。

いずれにしても低濃度硫酸で黄鉄鉱あるいは黄銅鉱中の鉄が溶け出すものと考えねばならないが、第1表で示される通りどちらかといえば黄鉄鉱の方が硫酸に対してはより不安定と思われるので、第4表に示すような、なるべく純粋な黄鉄鉱を2、3種類とりあげ、155°Cで5gの鉱石に20ccの各濃度の硫酸溶液を用いて同様な実験を行なつてみた。その際液中に溶け出す鉄量を分析した結果を第13図に示す。図でみてわかるように、安部城黄鉄鉱は70%硫酸でやや溶出率が増すが5~60%硫酸の間は一定の溶出率である。花岡黄鉄鉱は硫酸濃度の薄い場合はやや溶出が多く、20%位の硫酸濃度のとき最低で、酸が濃くなると再び増加する。内ノ岱黄鉄鉱はこの傾向がより顕著で、5~10%硫酸では鉄の溶出が割合多く、20~50%硫酸の間はほとんど一定で、70%硫酸にいたると再び増加する。以上の結果からみるに、黄鉄鉱の硫酸溶液との反応は個々の鉱石により非常に差があるもので必ずしも一様に論ぜられないが、酸濃度が非常に高くなるといずれも鉄の溶出は増す傾向で、これは高濃度硫酸の呈する酸化力のためと考えてよいであろう。低濃度硫酸に対する作用は個々の鉱石により異なることがうかがわれ、安部城のように溶出率の全く変わらないものもあるが、逆に薄い方がより多く溶ける場合もたしかに認められるわけである。今回の実験ではこの問題にこれ以上立入る余裕がなかつたので、稀薄硫酸で鉄の溶出の多くなる真因を追求することができなかつたが、現象としては興味あることといえよう。

第4表 黄鉄鉱分析値(%)

	安部城	内ノ岱	花岡
Fe	45.67	42.47	42.99
S	53.08	50.71	52.57



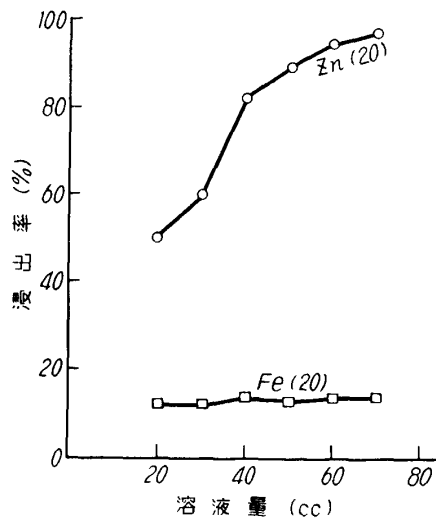
第13図 黄鉄鉱処理の場合の鉄溶出率におよぼす硫酸濃度の影響 (温度 155°C, 溶液量 20cc, 試料 5g)

第9~12図にたちかえつてみるに、硫酸濃度の影響としては20%硫酸程度になると亜鉛浸出率は与えられた条件で80%前後を示し、温度や溶液量の変化によりさらに良好な結果を期待することができる。しかし10%硫酸溶液になると亜鉛の溶出率は急激に落ちて20~30%にすぎず、反応がかなり進みにくくなることを示している。理論的考察のところでも明らかにしたように、硫化亜鉛の溶解には平衡論的にも酸濃度にある限界があるわけで、この実験結果はそのことを裏書きしたものとといえよう。

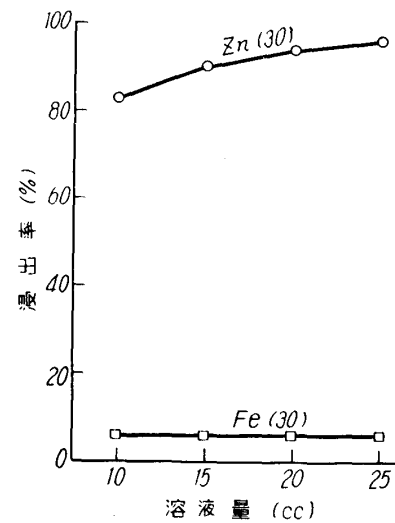
3) 溶液量の影響

低い酸濃度でも液量を増せば亜鉛の浸出率は良くなるのではないかと考え、10gの鉱石に対し溶液量を変えて実験を行なつてみたがこれを第14~17図に示す。図からわかるように20%硫酸溶液の場合でも液量が増えると共に亜鉛の浸出率は良くなり、前記の図とも照らし合わせてみて、20%位の薄い酸でも十分な溶液量と温度で硫酸化を行なえばよい結果が得られることを示している。

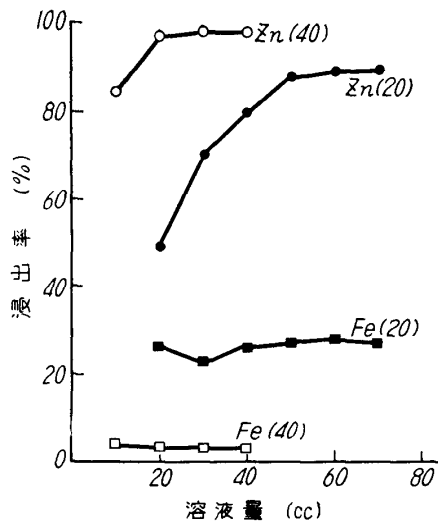
ただし第16図の結果からもうかがわれるように、低濃度硫酸で高い亜鉛浸出率を得るためには



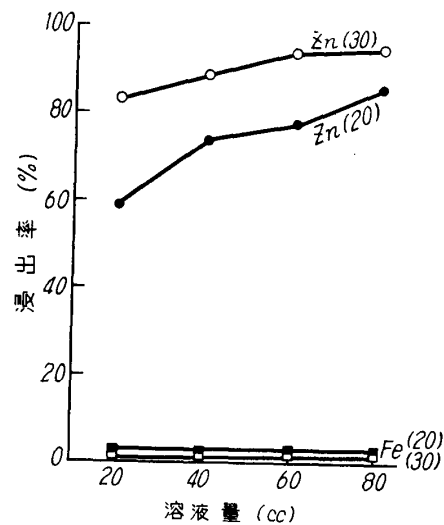
第14図 溶液量の影響 (小山鋳)
(175°C)



第15図 溶液量の影響 (大堀鋳)
(150°C)



第16図 溶液量の影響 (内ノ袋鋳)
(155°C)



第17図 溶液量の影響 (花岡鋳)
(155°C)

多量の溶液量を要する結果、一定鋳石量に対する濃硫酸使用量の面ではかえつて不経済になる場合があり、著者らの他の実験によつても結局、鋳石、処理温度などにより最も経済的な酸濃度、溶液量が定められるべきことが知られた。

なお第14~17図の結果から、一般に鉄、銅の溶出は溶液量を変えても大体変化がないことが知られるが、溶液量がずつと少なくパルプ濃度が高くなると本方法の場合も鉄、銅の溶出が増加することが認められた。

5. 総 括

複雑硫化鋳の選択硫酸化法において、低い濃度の硫酸を使用することの可能性について実験するために、数種の複雑硫化鋳をオートクレーブを使用して硫酸化する方法をとりあげ、硫酸化に

際しての温度、硫酸濃度、硫酸溶液量などの影響につき調査した。その結果一般に高温ほど、酸濃度が高いほど、また酸の溶液量の多いほど亜鉛の浸出率は高い傾向を示すが、支配的なものは温度の因子で、20% 硫酸溶液でも温度および液量さえ十分なら 90% 以上の浸出率を得ることは困難でない。酸濃度が高くなると銅はやや溶けるが、低濃度では高温になつてもその溶出は増加しない。鉄は鉱石の種類によつて溶け方が違うことがわかつたが、条件の選定により FeS 形態の鉄以外は溶かさずにすませることが可能である。

以上の結果から、オートクレーブを使用すれば選択硫酸化は 20~30% 硫酸溶液でも行なうことができ、この方法は以前の常圧高濃度硫酸による方法にくらべ、次のような利点が期待できる。

- (1) 低濃度硫酸による硫酸化が可能で、亜鉛電解廃液を少し濃度を高くしてやる程度で浸出が可能になる。
- (2) 容器の腐蝕の問題がずつと軽減される。
- (3) 銅の溶出はほとんどゼロに近い。
- (4) 高温になつても鉄、銅の溶出は大きくなる。
- (5) 発生する硫化水素ガスが高濃度で得られ、処理容易となろう。

ここで問題になるのはオートクレーブを必要とすることであるが、この場合の発生圧力は比較的小さなものであり、また製錬用オートクレーブは近年著しい進歩をみせ連続化も進んでいるので大して問題はないものと思われる。

なお、本実験は以前に当研究所で行なわれた選択硫酸化実験の継続としてその改良法を検討したものであるが、亜鉛だけを溶かし銅、鉄を残渣に残す方法はオートクレーブおよび気相との反応の利用によりさらに進歩する可能性があり、複雑硫化鉱処理の有力な手段となりうるものと考えられる。

終りに当ってこの研究に対し有益な援助をいただいた当研究所和田教授および南部教授に深甚なる謝意を表す。また試料その他につきお世話になったラサ工業株式会社、同和鉱業株式会社の各位に感謝する。なお実験に助力された鷹羽亮、氏家速雄、新妻啓子の諸君の労を多とする。