

常圧、低濃度酸による複雑硫化鋳の浸出について

矢沢 彬* 小池 一男* 江口 元徳*

Selective Sulfatization of Complex Sulfide Ores with Dilute Sulfuric Acid under Normal Atmospheric Pressure. By Akira YAZAWA, Kazuo KOIKE and Motonori EGUCHI.

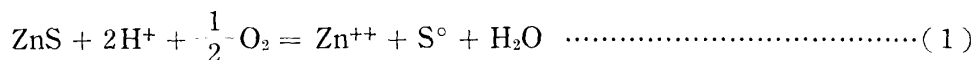
Possibilities of selective dissolution of zinc from complex sulfide ores were investigated by using dilute sulfuric acid solution from 10 to 20 pct in weight at boiling temperature under normal atmospheric pressure. The effects of acid concentration, temperature, pulp density, zinc content in acid solution, particle size of ores and oxidation for the selective dissolution were studied with several kinds of bulk concentrate. From the results obtained, it was found that the selective dissolution of zinc could be essentially discussed in terms of the equilibrium relationships of the reaction, $ZnS + 2H^+ = Zn^{++} + H_2S$. By selecting the appropriate conditions, it was possible to extract nearly 100 pct of zinc from the bulk concentrate but the dissolutions of iron and copper were suppressed to about 5 and 0.1 pct respectively. Compared with the preceding reports, the present method gives several prominent features: direct reuse of zinc electrolyte as leaching solution, and leaching operation under normal atmospheric pressure.

(Received June 15, 1964)

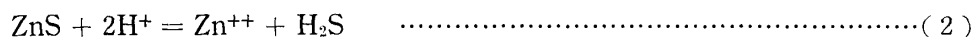
1. 緒 言

複雑硫化鋳の処理法は数多く提案されているが¹⁾、その中で有望な一方向として、選択性の直接酸浸出法がある。これは複雑硫化鋳中の亜鉛、鉛は硫酸塩とし、銅、鉄は硫化物のまま残し、亜鉛は浸出して電解に廻し、残渣の銅、鉛は浮選分離して各々を乾式製錬で処理するという方法である。

この方法も大別して二つに分けることができるが、その一つにオートクレーブにて酸素加圧の下で(1)式の反応により亜鉛のみを溶解させ、同時に単体硫黄の回収をはかるという方法がある²⁾。



一方(2)式の反応を利用し、硫化水素の発生する下で亜鉛のみを溶解させる方法が以前から当選鋳製錬研究所で行なわれてきた^{3),4)}。



以前は60%ぐらいの高濃度硫酸を用いての実験³⁾が行なわれたが、この方法には工業上種々の難点が予想されるので、著者らは前報⁴⁾にて20~30%(容量)硫酸を用いる方法を検討したが、この際は160°Cぐらいの温度を得るためにオートクレーブを必要とした。

しかし亜鉛のような安価な金属の浸出にオートクレーブを用いることは経済的にも問題があらうと思われるので、今回は亜鉛電解の廃液で許し得る程度の酸濃度、すなわち20%硫酸程度の

選鋳製錬研究所報告 第415号 昭和38年度日本鋳業会秋季大会学術講演会にて発表(1963. 11. 10)

* 東北大学選鋳製錬研究所

1) 黒鋳処理方式について: 昭和39年度日本鋳業会春季大会分科研究会資料(製錬)。

2) 吾妻 潔, 後藤佐吉, 亀谷 博, 森川 亮: 日本鋳業会昭和38年秋季大会講演。

3) 小野健二, 亀田満雄, 菅野 大, 和泉信雄: 選研彙, 7 (1951), 19.

4) 小野健二, 亀田満雄, 矢沢 彬, 小池一男: 選研彙, 18 (1962), 147.

酸を使用し、しかも常圧の下で浸出することを目標として数種の黒鉱について実験を行なった。

この方法の理論的な考察については前報において一部述べたことでもあり、なお今後速度論的な研究を進める予定なので、今回は単に常圧下で 20% 程度の硫酸溶液による複雑硫化鉱の浸出の可能性に関して行なった実験結果について述べることにする。

2. 実験方法

実験に使用した鉱石は第 1 表に示す 4 種類の複雑硫化鉱のバルク精鉱で、そのうち花岡鉱、内ノ岱鉱はスライム系のバルク精鉱である。なお 2 種類の精鉱の粒度分布を第 2 表に示した。

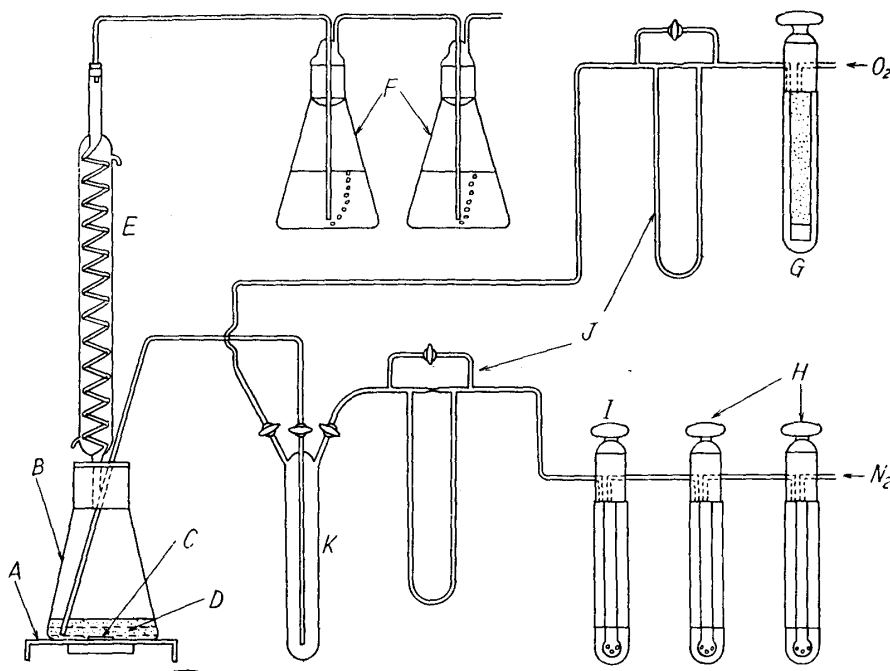
実験は 150 mesh 以下にした一定量の鉱石を通常 100cc の硫酸溶液と共に第 1 図に示したエルレンマイヤーフラ

第 1 表 使用精鉱分析値 (%)

	Zn	Cu	Pb	Fe	S
花 岡 鉱	13.83	10.15	2.59	25.52	38.02
内ノ岱鉱 (A)	13.73	11.70	6.62	22.42	34.48
" (B)	9.93	10.26	2.00	30.31	38.47
古 遠 部 鉱	8.85	14.03	1.63	31.43	37.91

第 2 表 花岡鉱, 内ノ岱鉱 (B) の
粒度分布 (wt%)

	花 岡 鉱	内ノ岱鉱 (B)
+150 mesh	6.9	0.4
200 "	6.4	2.3
270 "	2.4	2.0
400 "	9.3	31.0
19 μ	21.1	44.1
14 "	11.7	8.2
11 "	11.7	4.4
9 "	10.9	3.2
--9 "	19.6	4.4



第 1 図 実 験 装 置

- A: ヒーター付マグネティックスターラー, B: 反応容器, C: 攪拌子, D: 試料
E: 冷却器, F: 硫化水素吸収瓶, G: シリカゲル, H: アルカリ性ピロガロール
I: 濃硫酸, J: 流量計, K: ガス混合瓶

スコを改造して作った容器に入れ、まず容器内の空気を窒素で追い出してから加熱し、所定の温度に達したら攪拌を始めそこを時間の起点とした。加熱および攪拌はヒーター付マグネティックスターラーを用い、通常 5 hr 反応させた。なお容器の上部に水冷コンデンサーを取付けている

ので実験中水分蒸発による液濃度の濃縮はおこっていない。また予備実験の結果，攪拌が全く無いと反応は少し遅くなるが，攪拌子が廻つていればその回転速度にあまりかかわらぬことがわかつたので，回転速度はとくに定量的には制御していない。時間ごとに試料を採取し，溶液中の亜鉛，銅，鉄について分析を行なつた。また必要に応じて発生した硫化水素⁵⁾，残渣中の遊離硫黄⁶⁾および酸の定量を行なつた。

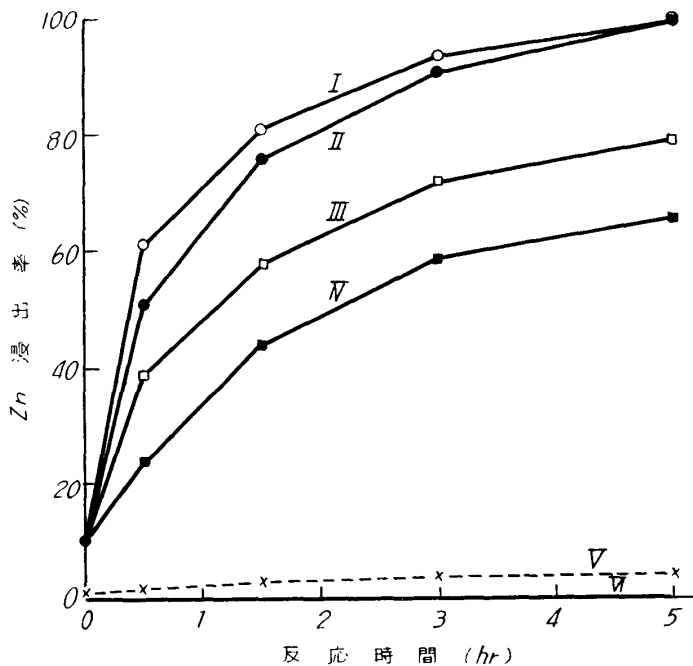
3. 実験結果

今回の実験は複雑硫化鉱の硫化水素発生型による直接酸浸出が常圧，低濃度酸の下でどの程度まで進行し得るかを知らる為には酸濃度，温度，鉱液濃度，液中亜鉛濃度，鉱石粒度，酸化などの諸因子についてその影響を調べた。なおこの実験では酸濃度を wt% で示した。

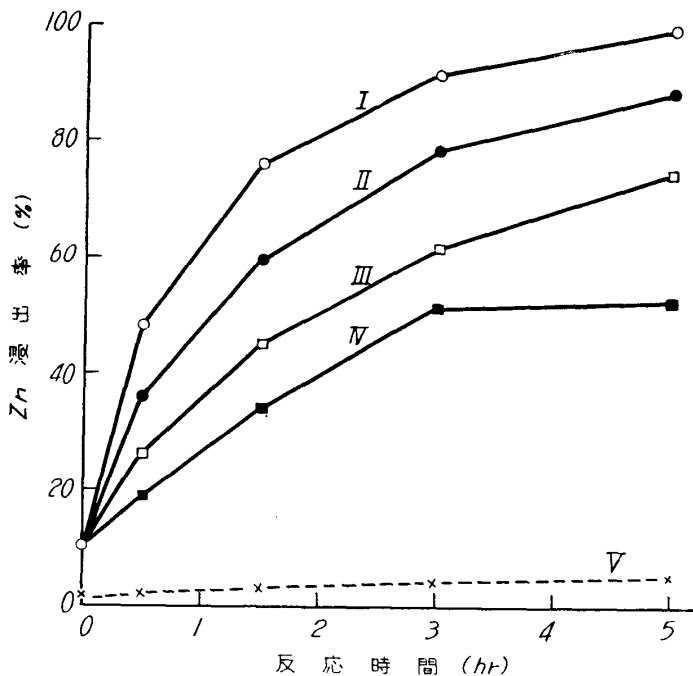
1) 酸濃度の影響

以下実験結果を示す図において，その際の条件などは図面の下部の説明中に付記している。

第2図は花岡鉱についての結果を示したが，溶液の沸点では20%硫酸，反応時間5hrでこの条件の場合，亜鉛は十分溶けることを示している。酸濃度が溶解にきくことは(2)式の平衡恒数より明らかであり，その影響はかなり大きい，これは後にみるように鉱液濃度によつてもちろん異つてくる。鉄の溶解はあまり大きくなり，5hrで4.3%であり，銅は0.1%以下で殆んど溶けない。銅の溶解については平衡論的にも溶解難いことが知られるが，たとえ一旦溶解しても硫化水素により再沈されるものと思われる。内ノ岱鉱(A)も第3図にみるように大体花岡鉱と同様の傾向を示した。なお酸の定量も行なつた



第2図 酸濃度の影響 (花岡鉱)
 鉱石 20g, 液量 100cc, 温度: 沸点
 I: 25% H₂SO₄ II: 20% H₂SO₄ III: 15% H₂SO₄
 IV: 10% H₂SO₄ V: 鉄溶出率 VI: 銅溶出率



第3図 酸濃度の影響 (内ノ岱鉱 A)
 鉱石 20g, 液量 100cc, 温度: 沸点
 I: 25% H₂SO₄ II: 20% H₂SO₄ III: 15% H₂SO₄
 IV: 10% H₂SO₄ V: 鉄溶出率

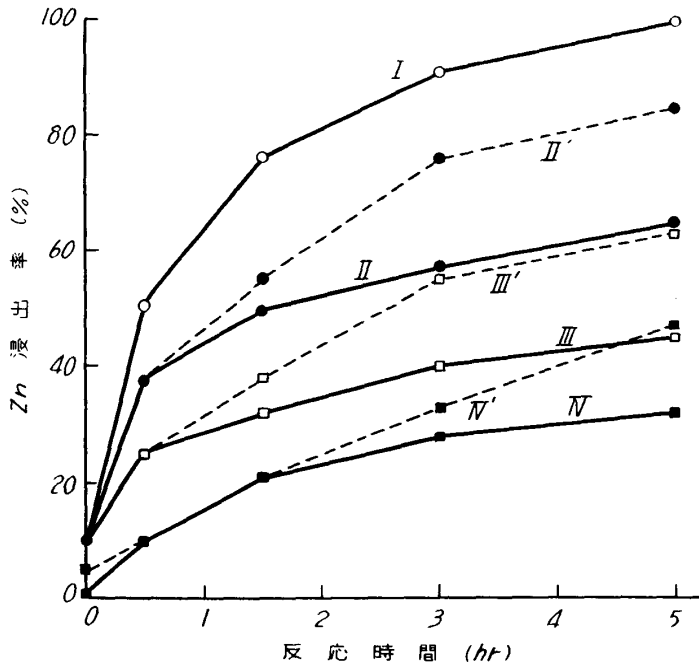
5) 岡 好良, 菅野卓治: 日鉱誌, 66 (1950), 80.

6) 木村健二郎: 無機定量分析, (1961), 318.

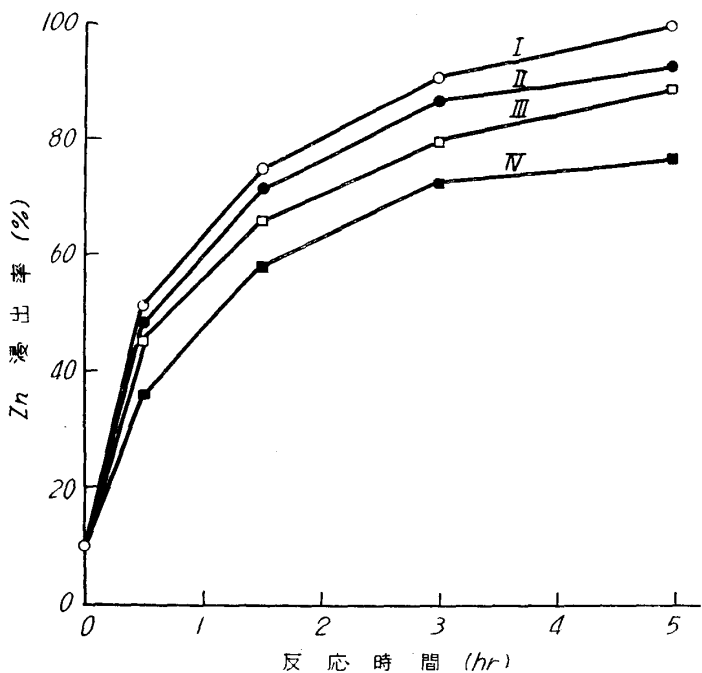
が、大体硫酸化に対する理論量だけ消費されていた。なお鉄、銅の溶解は以下の実験でも大体同様の傾向を示したので以下図示していない場合もある。

2) 温 度 の 影 響

温度の調節はマグネティックスターラーの上に自動温度調節器付のウォーターバスをのせてその中に反応容器を入れて一定温度に保たせた。



第 4 図 温度の影響 (花岡 鋳)
 鋳石 20g, 20% H₂SO₄ 100cc
 I : 沸点 (105°C) II, II': 97°C III, III': 90°C
 IV, IV': 80°C II', III', IV': N₂ 100ml/min 送入



第 5 図 鋳液濃度の影響 (花岡 鋳)
 20% H₂SO₄ 100cc
 I : 鋳石 20g II : 25g III : 30g IV : 40g

沸点では十分溶けることがわかったので、花岡鋳について温度を下げて浸出してみたが窒素を吹き込まない時には第 4 図実線で示したように数度下つただけでも亜鉛の浸出率は相当悪くなる。(2) 式からわかるように平衡論的には硫化水素が早く系外に出ないと反応が右に進み難いわけで、沸点で浸出する場合には温度が高いというほかに沸騰の為に硫化水素発生が容易かつ迅速なるものと考えられる。そこで窒素を 100 ml/min の割合で吹き込みながら沸点以下の温度で実験を行なつたところ、同図の破線で示したように低い温度でもかなりの浸出率を得た。とにかく常圧で窒素を吹き込まないで浸出するには沸点で行なわないと反応が遅いので、以下の実験は全部実験の簡単な沸点で行なつた。

3) 鋳液濃度の影響

花岡鋳について 20% および 10% の硫酸溶液を用いて鋳液濃度の影響について調べた結果を第 5 図、第 6 図に示す。20% 硫酸の時は溶液 100 cc について鋳石量が多くなるにつれて亜鉛の浸出率は漸次悪くなる。しかし 5 hr 後の液中亜鉛濃度は鋳石量が増すにつれて高くなるわけで、例えば溶液 100cc について鋳石 20g では 2.8g, 30g では 3.7g, 40g では 4.3g の亜鉛が溶解しており、また処理鋳量も増えるから工業的には浸出率は多少悪くても鋳液濃度が高い方が有利かも知れない。しかしこれ

れにつれて残渣中の亜鉛品位も高くなるわけでどの位の鋳液濃度が良いかということは経済性を

考えて決めるべき問題であろう。10%硫酸の場合でも第6図にみるように鉱液濃度が低ければかなり良く溶けることがわかった。内ノ岱鉱(A)について20%硫酸の場合を同時に第7図に示した。

4) 液中亜鉛濃度の影響

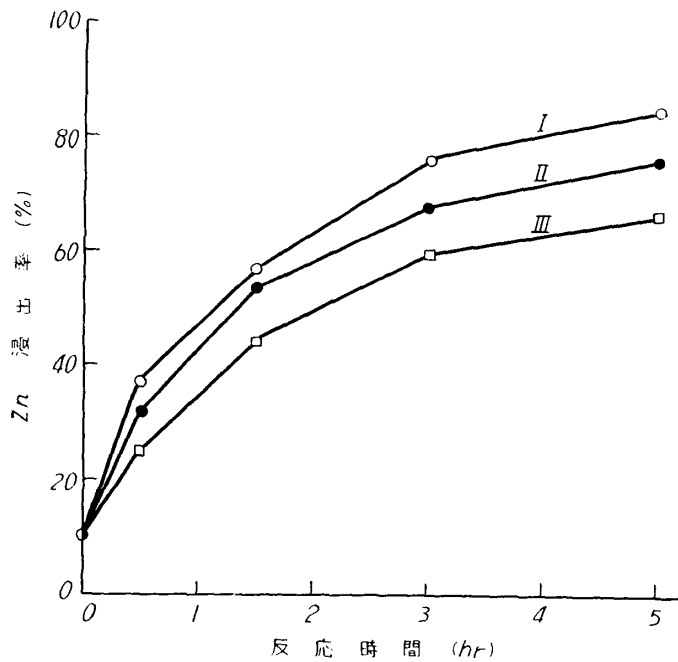
電解廃液で処理する場合には浸出前液がすでに30~60g/l程度の亜鉛を含んでいるので、あらかじめ亜鉛を含んだ溶液を調製して、その液で浸出を行ない、液中の亜鉛量の影響を調べた。この結果を第8図に示したが液中の亜鉛濃度が高くなるほど鉱石からの亜鉛の溶出は悪くなっている。これも(2)式から平衡論的に予期される通りである。

5) 鉱石粒度の影響

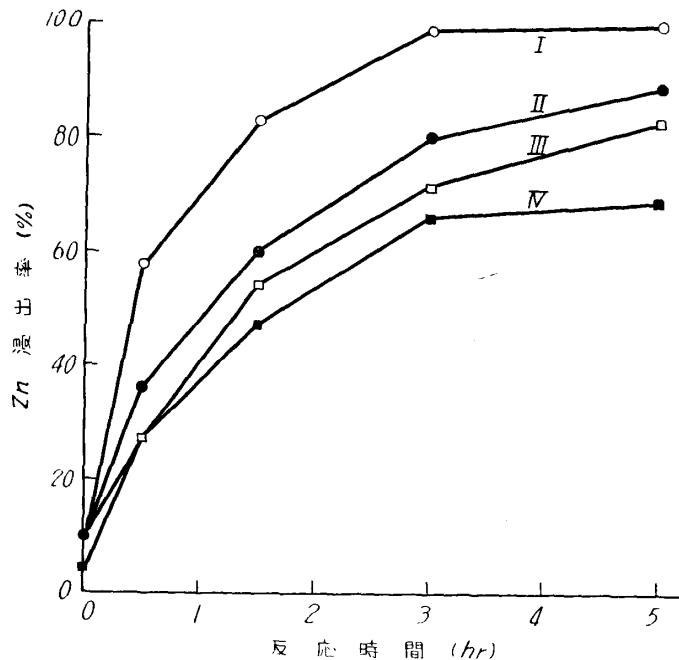
上記の実験は微細なスライム系の精鉱を用いたが、粒度の影響を調べる為に比較的粗い古遠部精鉱を原料としてこれを順次磨砕して実験を行なった。第3表にその粒度分布を示す。浸出実験の結果は第9図に示したように150mesh以下に篩分けた精鉱そのままでは15%位の浸出率にすぎなかつた。そこでこの鉱石について乾式粉砕を続けて行く

第3表 古遠部鉱粒度分布 (wt%)

	-150mesh の精鉱粉	乾式 8hr 砕粉	乾式 16hr 砕粉
+50 μ	70.6	21.4	19
40 "	17.0	9.5	13
30 "	9.0	12.6	13
20 "	3.4	16.6	6
15 "		13.4	13
10 "	10.6	9	
-10 "	15.9	27	



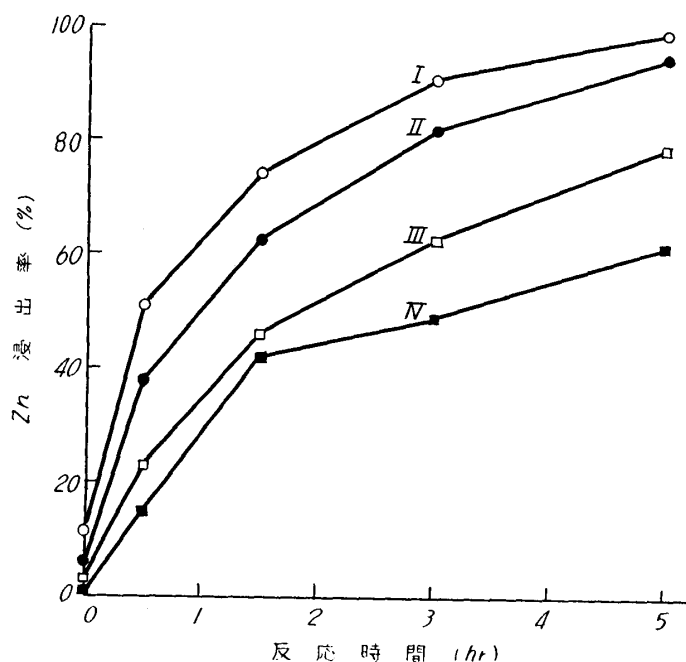
第6図 鉱液濃度の影響 (花岡鉱)
10% H₂SO₄ 100cc
I : 鉱石 10g II : 15g III : 20g



第7図 鉱液濃度の影響 (内ノ岱鉱A)
20% H₂SO₄ 100cc
I : 鉱石 10g II : 20g III : 30g IV : 40g

と、かなりの程度亜鉛の浸出率は上昇した。この際の粒度分布を第2表のスライム系精鉱の粒度分布と比較してみるとわかるように、精鉱そのままでは溶け難い鉱石も、粒度を細かくするほど溶け易くなることは確実である。したがって本方法はスライム系精鉱のようにとくに微細で選鉱で

分かれ難い複雑硫化鉱に適することが暗示される。しかしながらこれは粒度だけの問題ではなく、

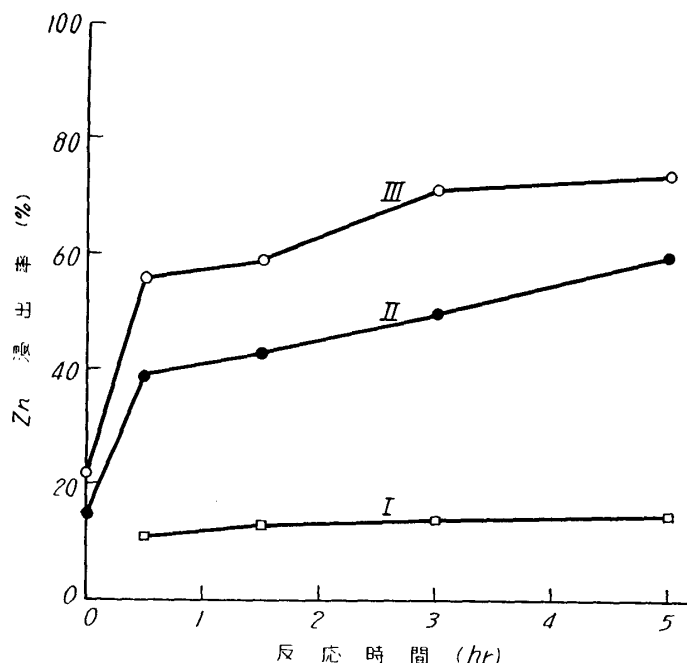


第8図 使用酸溶液中の亜鉛濃度の影響 (花岡鉱)

鉱石 20g, 20% H_2SO_4 100cc

I: 原液 Zn 濃度 0 II: 22.5g/l

III: 44.4g/l IV: 66.9g/l



第9図 粒度の影響 (古遠部鉱)

鉱石 20g, 20% H_2SO_4 100cc

I: 150 mesh 以下 II: 乾式 8hr 粉碎

III: 乾式 16hr 粉碎

粉碎や乾燥の際の鉱石の表面の酸化、黒鉱自体の鉱物学的性質など種々の因子の影響が考えられるので現在実験を進めている。

6) 酸化の影響

以上著者らはもつぱら(2)式の硫化水素発生型の反応にもとづいて実験を進めてきたが、平衡論的な計算からすれば酸素の存在する(1)型の反応の方がずっと進み易い筈である。そこで著者らの実験条件でも酸化の条件を与えてやればさらに反応は速く進むかも知れないと考え、酸素を吹き込んだり二酸化マンガンを加えたりして浸出を行なった。しかし結果は第10図に示したように、酸化の程度が上がるにつれて亜鉛の浸出率は非常に悪くなつた。一方銅の溶解は増し、鉄の溶出は若干下つている。このように亜鉛の溶解が悪くなる原因は簡単でないと思われるが、酸化反応で生成した遊離硫黄が表面に存在して機械的に妨害していることが一つの原因と考えられる。

純粋な ZnS を用いた久松, 増子らの実験⁷⁾では、酸濃度が濃くなると硫化水素発生型の反応は急に速くなり、単体硫黄生成型よりもずっと速いことを認めている。また単体硫黄生成型反応の促進には酸素分圧、攪拌などの影響が大きくきくようである。酸濃度、液中亜鉛濃度などがあまり影響しない点は著者らの方法の場合と異つている。

いづれにしても著者らの今回適用したような実験条件では硫化水素発生型の反応の方が速いということが認められたので、この硫化水素発生

と単体硫黄生成との関係をもう少し詳しく調べる為に内ノ岱鉱(B)を使用して実験を行なった。

7) 久松敬弘, 増子 昇: 電気化学, 31 (1963), 771.

実験は試料 10g, 20% 硫酸 50cc について，種々の割合の窒素-酸素混合ガスを 100 ml/min の割合で吹き込み，時間ごとに発生した硫化水素の分析を行ない 5 hr 後における溶液中の亜鉛，銅，鉄，残渣の遊離硫黄の分析および X 線回折を行なった。

第11図は反応時間と硫化水素発生との関係であり，第12図に酸素濃度と 5hr 後における夫々の生成率の関係を図示した。酸化の程度が強くなるにつれて亜鉛，鉄の溶解は小さくなり銅の溶解は大きくなることは前に述べた通りである。一方硫化水素発生も小さくなり，単体硫黄は増加してくる。

5 hr 浸出後の残渣について X 線回折を行なったが，酸素が無い時は ZnS は非常に少なくなっており，FeS₂, CuFeS₂ は殆んど原鉱の場合と変わっていないことがわかった。また酸素分圧の高い条件で浸出を行なった時には原鉱にはなかつた元素硫黄のピークが現われていた。

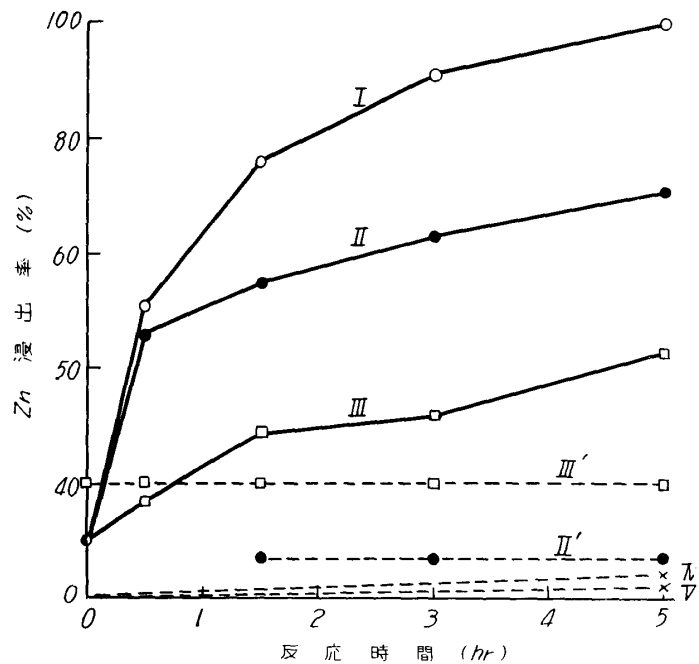
以上の実験から，著者らの条件の場合には硫化水素が発生しないと（系外に出ないと）亜鉛の溶解は大きくなることを示し，酸素の存在は反応を遅くしていることが認められた。（1）式型の反応の適用にはオートクレーブが必要と考えられる。

4. 結 言

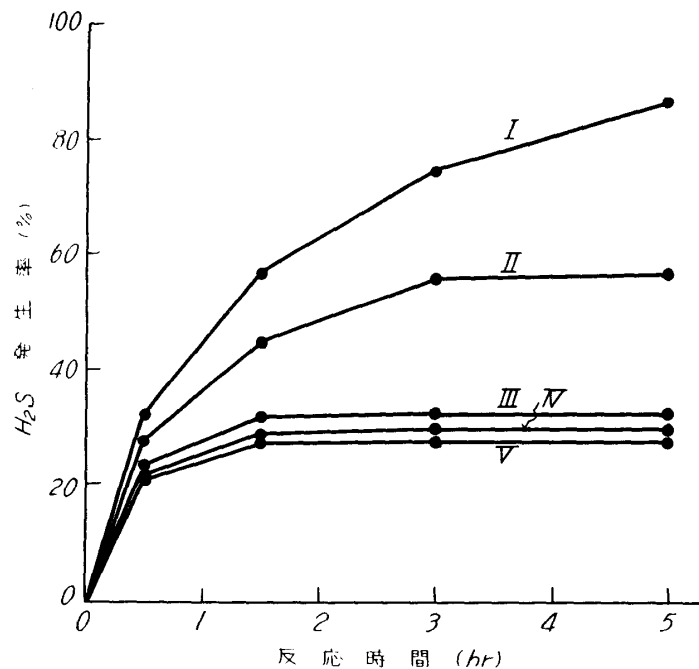
複雑硫化鉱の硫化水素発生方式による直接酸浸出法の可能性について二，三実験を行なったが，条件さえ適当に選べば電解廃液程度の酸濃度でも常圧の下で選択的浸出は可能であることがわかった。

この方法の工業的意義を考えると，

- (1) 電解廃液で処理できること，



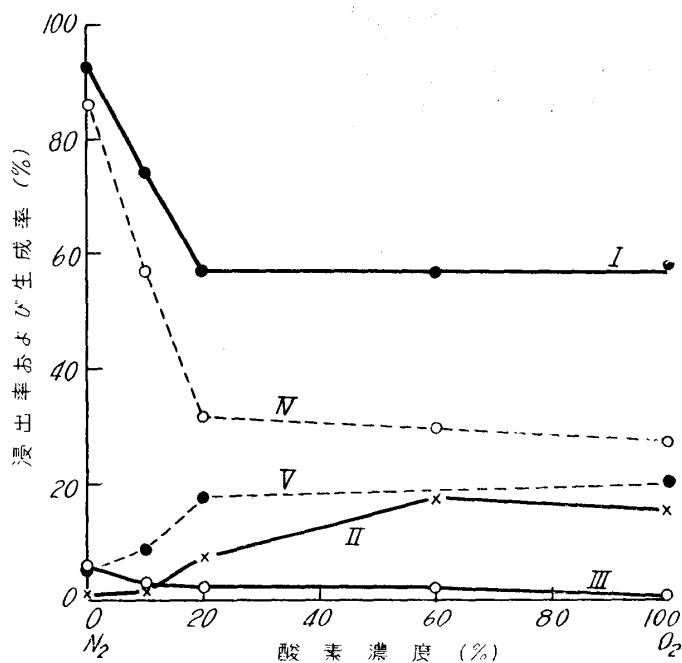
第10図 酸化の影響 (花岡 鉱)
 鉱石 20g, 20% H₂SO₄ 100cc
 I : N₂ 100ml/min II : O₂ 100ml/min
 III : O₂ 100ml/min + 1.2g MnO₂
 II', III' : II, III の条件での銅溶出率
 IV : I の条件での鉄溶出率 V : II, III の条件での鉄溶出率



第11図 硫化水素発生率 (内ノ 倍 鉱 B)
 鉱石 10g, 20% H₂SO₄ 50cc
 I : N₂ 100ml/min II : N₂ 90 + O₂ 10ml/min
 III : N₂ 80 + O₂ 20ml/min IV : N₂ 40 + O₂ 60ml/min
 V : O₂ 100ml/min

- (2) 銅, 鉛は乾式で処理でき, したがって金, 銀の回収が完全であること.
 (3) 常圧なので装置が簡単なこと.
 (4) 発生する硫化水素は有効に利用できること.

など種々の特徴があげられる.



第12図 酸素濃度と銅, 鉄, 亜鉛浸出率および硫化水素, 元素硫黄生成率の関係 (内ノ岱鉱 B)
 鉱石 10g, 20% H₂SO₄ 50cc, 時間 5 hr
 I: 亜鉛浸出率 II: 銅溶出率 III: 鉄溶出率
 IV: 硫化水素生成率 V: 元素硫黄生成率

またこの浸出液には酸が余るので普通の亜鉛湿式製錬操業と組合せ, 焼鉱で中和してから電解にかけるようにもつて行くことが種々の点で望ましい. なおこの方法が種々の鉱石に対し普遍性を持っているかについては重要な点であるので今後も検討を続けて行く予定である.

最後に本研究の遂行にあたり終始御鞭撻を賜わった東北大学選鉱製錬研究所長小野健二教授, ならびに東北大学工学部亀田満雄教授に深甚なる謝意を表す. また実験に助力された当研究室氏家速雄君に感謝する. 鉱石の粉碎, 粒度測定については山崎研究室, X線回折については南部研究室の協力を得た. 試料は同和鉱業小坂試験室, 三菱金属古遠部鉱業所よりいただいたことを記し感謝する次第である.