

# 窒素雰囲気における亜鉛精鉱中不純物の揮発除去について

阿座上竹四\* 阿部美保子\*

Separation of Impurities from Zinc Concentrates by Volatilization in Nitrogen Atmosphere. By Takeshi AZAKAMI and Mihoko ABE.

Volatilization behavior of various sulfides accompanied with zinc concentrate was first estimated from the data of vapor pressure of respective sulfides. Based on the tendency estimated, the experiments were carried out for the actual concentrates by heating them under a constant flow of nitrogen in order to find a possibility of purification of zinc concentrate.

Experimental results obtained agreed well with the trend estimated from the data of vapor pressure. Zinc content in concentrates slightly increased with increasing temperature, due to the lower vapor pressure of zinc sulfide than the others, in the range of experimental temperatures.

The rate of vaporization of cadmium sulfide was not higher than that of lead sulfide, but, the complete removal of these sulfides were attained when they heated up to about 1,100°C.

Bismuth was easily removed, but the removal of indium and silver were not so easy, compared with the former. In spite of comparatively high vapor pressures, the elimination of tin and antimony was not so easy. This phenomenon may be explained by the formation of solid solutions with zinc sulfide.

This process may be used as a simple industrial method for the removal of impurities or recovery of some valuable metals from zinc concentrate, especially the production of low lead zinc and the recovery of germanium, cadmium, etc.

(Received June 15, 1964)

## 1. 緒 言

乾式製錬法によつて生産されるいわゆる蒸留亜鉛は、堅型蒸留法 (New Jersey Process) によるものを除いては通常 0.8 ~ 1.3% の鉛を含み、主として亜鉛引鉄板の製造に用いられる。ところが、近時連続メッキ法による亜鉛引鉄板の大量生産が行なわれるようになり、これに適する 0.2 ~ 0.3% の鉛を含む蒸留亜鉛を安価に製造することが要求されるようになった。

これに対して亜鉛製錬メーカーは種々の方法で鉛を除くことに努力しており<sup>1)</sup>、これに関連した解説<sup>2)</sup>もあるが、工業的には未だ決定的な方法はないように思われる。

焙焼工程における脱鉛については、現場的な経験として、普通多段焙焼炉ではある程度の脱鉛が行なわれるが、流動炉では困難というのが通説のように思われる。これは多段焙焼炉では一般に床部分での鉱石と酸素の接触が十分でないため、硫化物の形で不純物が揮発除去される機会が多いのに反し、流動炉では瞬間的に各鉱粒が酸化状態にさらされるので、硫化物形態での揮発が困難になるためと推定される。St. Joseph Lead Co. では多段焙焼炉への給鉱量を大きくすることによつて意識的に酸素不足の状態焙焼し、95% の鉛を硫化物の形で揮発除去することに成功している<sup>1),3)</sup>。一方、流動炉による焙焼でも高温焙焼を行なつて不純物を大部分酸化物の形で除

選鉱製錬研究所報告 第 417 号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) Cook, N. E. et al.: J. Metals, 14 (1962), 315.

2) 矢沢 彬: 選研策, 18 (1962), 74.

3) Long, C. C. and H. K. Najarian (St. Joseph Lead Co.): U. S. P. 2847294.

去する試みが行なわれているが<sup>4)~7)</sup>, この場合は酸化物の蒸気圧がそれ程大きくない上に, 揮発した不純物がキャリオーバー焼鉍中に入るため実操業上の効果はそれほど期待できないと思われる。

硫化物の揮発による不純物の分離はこのような不純物の除去という点からだけでなく, 亜鉛精鉍中に含まれる有価金属の回収という点からも意義ある問題で, これについてゲルマニウム回収

第1表 硫化物の蒸気圧—温度式

$$\log p \text{ (mmHg)} = -\frac{A}{T} + B$$

硫 化 物	A	B	測定温度範囲 (°C)	文 献
MnS	11,937	4.633	904 — 1,106	10)
FeS	10,850	4.162	804 — 1,006	10)
CoS	12,630	6.751	804 — 1,006	10)
Cu <sub>2</sub> S	7,687	3.37	1,200 — 1,500	18)
ZnS (α)	13,500	9.95	727 — 977	13), 12)
ZnS (β)	11,051	8.329	900 — 1,250	14), 12)
GeS	8,350	10.78	300 — 635	19)
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	13,636	20.407	300 — 330 (l)	10)
“	5,165	5.804	180 — 300 (s)	10)
MoS <sub>2</sub>	13,839	6.678	904 — 1,106	10)
CdS	11,429	9.942	547 — 1,037	14), 15)
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	12,963	10.12	920 — 1,360	17)
SnS	10,470	9.969	677 — 802	20)
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	7,674	6.764	352 — 553	10)
HgS	5,586	3.788	230 — 330	10)
Tl <sub>2</sub> S	8,820	8.51	800 — 1,050	16)
PbS	12,478	11.14	500 — 927	21)
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	7,650	7.05	700 — 1,000	18)

を出発点とした一, 二の報告もなされている<sup>8),9)</sup>. ところが, このような亜鉛精鉍中の不純物の

- 4) Roggero, C. E.: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., **227** (1963), 105.
- 5) Babina, I. V. and A. D. Besser: Tsvetnye Metally, **31** No. 12 (1958), 20.
- 6) Babina, I. V., A. D. Besser, et al: Tsvetnye Metally, **32** No. 6 (1959), 27.
- 7) Howard, M. Cyr (to New Jersey Zinc Co.): U. S. P. 2855287.
- 8) Kenworthy, H., A. G. Starliper and A. Ollar: Bur. of Mines Rept. of Investigations 5190 (1956).
- 9) Starliper, A. G., H. Kenworthy and P. T. Goin: Bur. of Mines Rept. of Investigations 5891 (1961).
- 10) Hsiao, C. M. and A. W. Schlechten: J. Metals, **4** (1952), 65.
- 11) Hörbe, R. and O. Knacke: Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw., **8** (1955), 556.
- 12) Elliott, J. F. and M. Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 1 (1960), 291.
- 13) Pogorely, A. D.: J. Phys. Chem. (U. S. S. R.), **22** (1948), 731.
- 14) Veselovskii, B. K.: J. Applied Chem. (U. S. S. R.), **15** (1942), 422.
- 15) Spandau, H. and F. Klanberg: Z. anorg. u. allgem. Chem. **295** (1958), 291.
- 16) Isakova, R. A. and V. N. Nesterov: Tr. Inst. Met. i Obogashch., Akad. Nauk Kaz. S.S.R., **5** (1962), 29.
- 17) Isakova, R. A., V. N. Nesterov and A. S. Shendyapin: Zhur. Neorgan. Khim., **8** (1963), 18.
- 18) Isakova, R. A., V. N. Nesterov and A. S. Shendyapin: Tr. Inst. Met. i Obogashch., Akad. Nauk Kaz. S. S. R., **6** (1963), 156.
- 19) Davydov, V. I. and N. P. Diev: Zhur. Neorg. Khim., **2** (1957), 2003.
- 20) Richards, A. W.: Trans. Faraday Soc., **51** (1955), 1193.
- 21) Kelley, K. K.: U. S. Bur. Mines, Bull. No. 393 (1936).

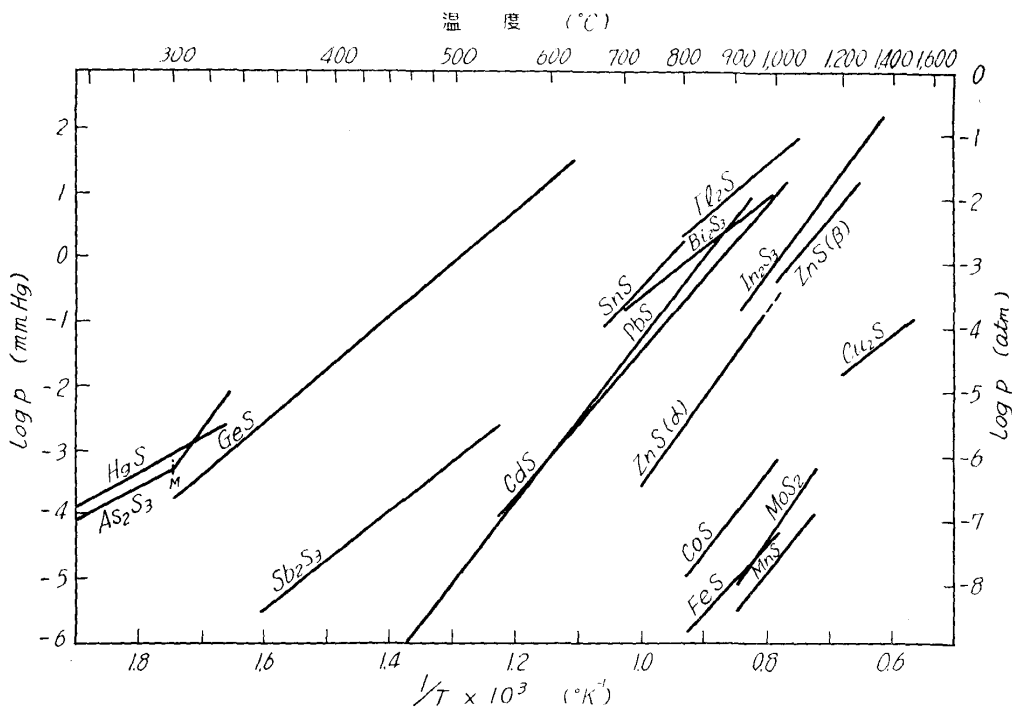
中性気流中での不純物除去については、まとまつた実験結果が未だみあたらず、また一方この方法について検討を行なう上に基礎となる硫化物の蒸気圧に関するデータは従来の報告が少ない上に極めてまちまちの結果が多い。

このような観点から、まず主な硫化物の蒸気圧のデータを既存の報告からまとめ、亜鉛精鉱中の不純物の揮発除去の可能性について検討するとともに、国内産の二、三の亜鉛精鉱について実験を行なつてみた。

## 2. 硫化物の蒸気圧と揮発除去の可能性

亜鉛精鉱からある成分を揮発除去あるいは分離回収する可能性について考えるには、まずその成分が呈する蒸気圧について知る必要がある。

硫化物に関する熱力学的数値は、前述したように研究者によつて甚だしい相違を示している。硫化物の蒸気圧について数値をまとめたものは従来二、三あるが<sup>10~12)</sup>、これらに新しい研究結果を加え、できるだけ信頼できると思われる数値を選んで第1表に蒸気圧—温度式、測定温度範囲、数値の出所を示した。また第1図にこれらの式から計算される蒸気圧の値を図示した。



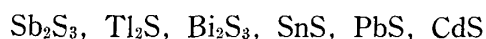
第1図 各種硫化物の蒸気圧

Hsiao と Schlechten<sup>10)</sup> は硫化物を不揮発性硫化物と揮発性硫化物に大別し、それぞれの熱安定性と揮発性を周期律表上の位置と関連づけて説明しているが、第1図のデータから蒸気圧の比較的大きい硫化物について、蒸気圧の傾向から硫化物相互の関連性を図示すると第2図のようになり、Hsiao らの結果と若干異なつたものとなる。

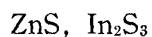
亜鉛精鉱を中性雰囲気中で加熱した場合、どの成分がどのような揮発性を示すかということについて見当をつけるには第1図から直接予測することができるが、硫化亜鉛を中心として考えると、第1図に収録した硫化物はおよそ次の4グループに分けることができる。

- (I) 特に揮発性の大きいもの  
HgS, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, GeS

## (II) 揮発性のもの



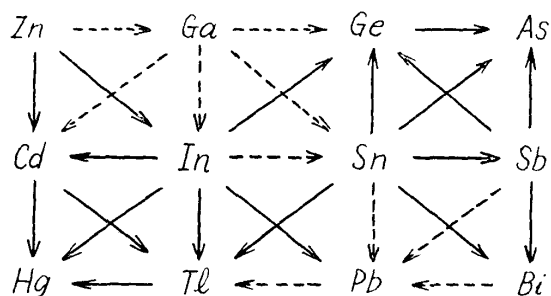
## (III) 硫化亜鉛と挙動を同じくするもの



## (IV) 難揮発性のもの



目的が亜鉛精鉱からの分離であるから、まず硫化亜鉛の揮発は最少限におさえなければならない。硫化亜鉛は  $1,000^\circ\text{C}$  で  $2.1 \times 10^{-1} \text{mmHg}$



第2図 硫化物蒸気圧の相互関係  
矢印の方向は蒸気圧増大を示す  
実線は明瞭なもの  
破線は不明瞭または推定したもの

の蒸気圧を示し、 $1,020^\circ\text{C}$  で Sphalerite ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  Wurtzite ( $\beta$ ) の転移があつてやや蒸気圧が増大するが、1気圧下における処理を考えた場合、 $1,000 \sim 1,100^\circ\text{C}$  程度ならば実用上硫化亜鉛の揮発は問題にならないと考えられる。(I) のグループの硫化物の蒸気圧は特に大きく、ゲルマニウムの回収、精鉱の脱砒処理などの可能性が当然考えられる。(II) のグループには除去あるいは回収の対象として最も問題となる硫化鉛、硫化カドミウムを含むが、ともに硫化亜鉛に比べて100倍以上の蒸気圧を示し、適当な

条件を選定することによつて相当の除去率を得ることが可能であろう。このグループに属する硫化物の蒸気圧は硫化鉛を除いては温度に対する傾斜がゆるく、高温では硫化亜鉛に近づく傾向がある。したがつて平衡論的な分離効率という立場からは比較的低温で処理した方が有利なはずであり、この見地から実用性はともかくとして真空処理ということも考えられる。(IV) のグループについては分離除去の可能性はない。

以上の議論はすべて硫化物が単体で存在し、それぞれの活量が1である場合に成立つことで、もしこれらが固溶体あるいは複合硫化物のような形で存在すると当然活量は下り、したがつて揮発性も小さくなる。

## 3. 実験方法

実験には実際的な検討を行なうために亜鉛精鉱を試料として用いた。産地により組成がことなるので対象成分を比較的多く含むものとして T, H, K の3種を用いた。第2表にこれらの亜鉛

第2表 使用亜鉛精鉱組成

銘柄	組						成					
	Zn %	S %	Cu %	Fe %	Pb %	Cd %	As %	Bi %	Sn %	Sb %	In %	Ag g/t
T精鉱	56.91	32.01	0.32	5.34	0.81	0.22	0.02	0.01	0.02	Tr	0.01	439
H精鉱	48.66	33.19	4.23	7.11	3.02	0.26	0.14	0.02	0.01	0.06	Tr	205
K精鉱	43.37	32.23	0.46	18.06	Tr	1.10	Tr	0.025	0.03	Tr	0.027	23

精鉱の組成を示す。実験の際は  $-150\text{mesh}$  以下の乾燥試料とし、よく混合して用いた。

実験装置は簡単なもので、内径  $25\text{mm}$ 、長さ  $1,000\text{mm}$  の石英反応管の中央部に試料を入れた

磁製ボートをおき、水平可動型管状炉で加熱する。反応管の一端より窒素ガスを送り、他端より水封瓶を通して大気中に放散する。管状炉は長さ 400mm でカンタル線を発熱体とし、均熱性のよいものを自作した。炉温の測定および制御には反応管送気側の端部ゴム栓を通して Pt-PR 熱電対を挿入し、ボート中央部に先端を位置させて電位差計式調節温度計を用いて  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  以内に制御した。

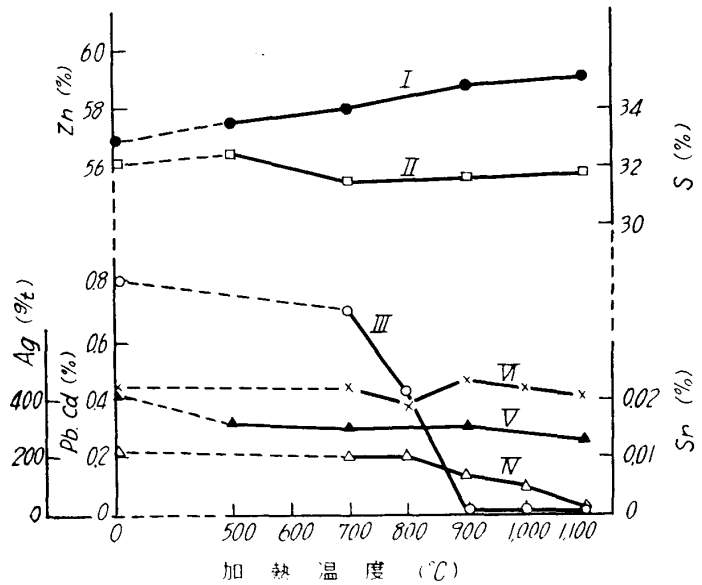
実験操作は精秤した試料を反応管に入れ、窒素置換を行なったのち約 110cc/min の窒素を流しながら適当な温度に予熱しておいた管状炉を移動してなるべく速やかに所定温度迄昇温する。所定温度に達して一定時間、一定温度に保持してから炉を移動して急冷する。冷後窒素を止めて試料を取出し、重量減少を測定したのち化学分析を行なった。

#### 4. 実験結果

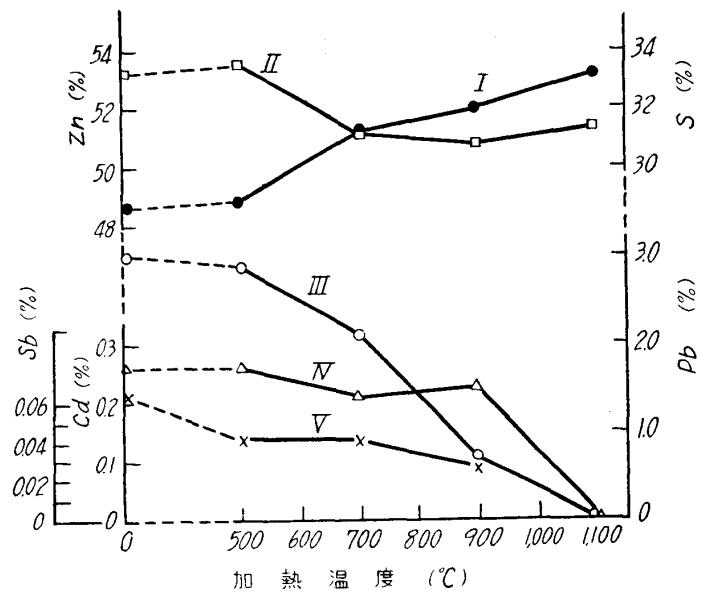
##### (1) 温度による組成変化

3種の亜鉛精鉱について加熱温度を 400~1,100°C に変化させて実験を行なった。試料量および加熱時間の影響が考えられるが、試料量は 10g、加熱時間は T, K 精鉱は 2hr、H 精鉱は 1hr とした。実験の結果得られた残留精鉱中の組成変化の状況を第3図~第5図に示す。

まず主要成分である亜鉛の品位は T, H 精鉱ともに上昇しているが、H 精鉱の方がその傾向は著しい。これにより実験条件の範囲内では亜鉛の揮発はあまり起らなかったことが想像できるが、これを定量的に確かめるために亜鉛の揮発が起らなかったものとして試料の減量から計算した亜鉛品位の上昇と比較して第6図、第7図に示した。図の結果によると分析値と計算値は 1hr 加熱を行なった H 精鉱の場合は特によい一致を示し、亜鉛の揮発はほとんど起らなかったことがわかる。また 2hr 加熱を行なった T 精鉱の場合は分析値の方がやや低いが、その差から亜鉛の揮発量を概算推定すると 700 および 900°C では元量に対して約 0.5%、1,100°C では約 1% になる。このように亜鉛品位が上昇することは実操業

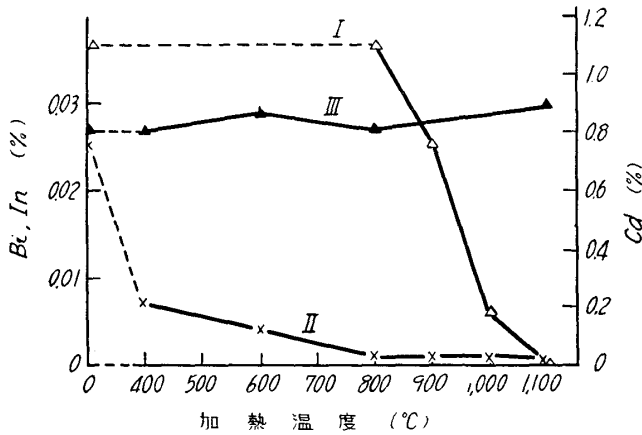


第3図 揮発におよぼす加熱温度の影響 (I)  
T精鉱：試料量 10g、加熱時間 2hr  
I : Zn, II : S, III : Pb, IV : Cd, V : Sn, VI : Ag



第4図 揮発におよぼす加熱温度の影響 (II)  
H精鉱：試料量 10g、加熱時間 1hr  
I : Zn, II : S, III : Pb, IV : Cd, V : Sb

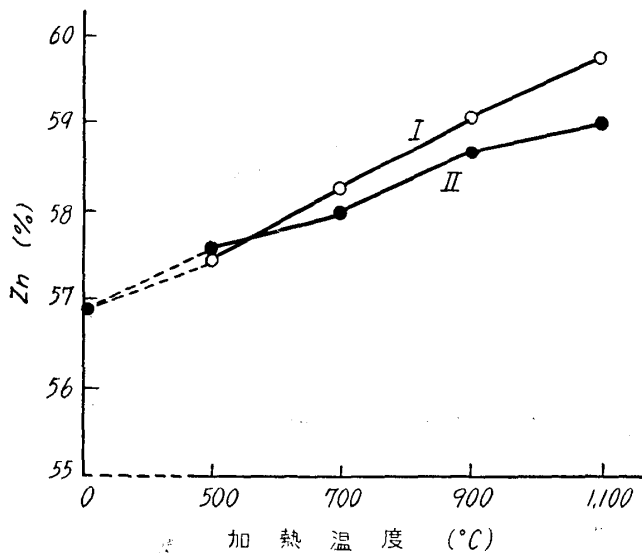
上からは望ましい傾向である。



第5図 揮発におよぼす加熱温度の影響 (III)  
K精鉱: 試料量 10g, 加熱時間 2hr  
I: Cd, II: Bi, III: In

いる H 精鉱でも 1,100°C 1hr でほとんど 100% が揮発除去される。カドミウムはこれよりやや揮発しにくい、1,100°C ではほとんど完全に揮発している。インジウムは亜鉛と同様、温度とともにいくらか上昇傾向を示しており揮発がほとんど行なわれなかつたことがわかる。銀もほとんど変化がみられない。ビスマスは 400°C 程度でも相当の除去率を示し、800°C では大部分が揮発除去される。これらの諸元素はさきに硫化物の蒸気圧からその挙動を推測した結果ときわめてよく一致した挙動を示している。

スズは比較的低温でいく分揮発するものの、それ以後はあまり揮発が進行せず、1,100°C でも 50%前後の除去率に止まつた。アンチモンも蒸気圧が大きい割に揮発しにくく、900°C で約60%の除去率であつた。これらの硫化物の挙動は単体硫化物の蒸気圧からの予測とは相当ことなつた



第6図 亜鉛品位の上昇 (T精鉱)  
I: 減量からの計算値 (○), II: 分析値 (●)

で、適切な条件を選ぶためこれらの条件を変化させて実験を行なつた。

次に硫黄の変化をみると、500°C ではやや上昇し、700°C で低下してからはあまり変化しない。500°C までの品位上昇は亜鉛精鉱の重量減にほぼ見合うもので、この付近までは単体硫黄の分離はほとんど起らず、500°C から 700°C にかけての品位低下は硫化物の解離などにより単体硫黄の脱出がおこつたためと考えられる。700°C 以上では各種の硫化物が揮発するようになり、硫黄品位としてはあまり変化しなくなる。鉛は 0.8% 位含有している T 精鉱で 900°C 2hr, 3% 位含有して

ものがあり、固溶体とか複合硫化物として存在していたのではないかと考えられる。イオン半径が近似している元素は固溶体を作る可能性があるといわれているが、Ahrens<sup>22)</sup>の数値によると、スズ (4 価), アンチモン, ゲルマニウム (2 価), 鉄 (2 価) などは亜鉛と非常にイオン半径が近似しており、本実験の場合もスズ, アンチモンなどは固溶体として存在していたために活量が下り、揮発しにくかつたのではなかろうかと考えられる。

(2) 加熱時間および試料量の影響  
揮発除去の結果には加熱時間、試料量などが当然影響すると思われるの

22) Ahrens, L.: Geochim. et Cosmochim. Acta, 2 (1952), 155.

T 精鉱について試料量 10g, 加熱温度 900°C で加熱時間を 30~120min に変化させた場合の残留鉛, カドミウムの変化を第8図に, また K 精鉱について 1,000°C でカドミウムの挙動を調べた結果を第9図に示す. 鉛とカドミウムはそれぞれ違った傾向で減少しており, 鉛は比較的短時間で揮発するが, カドミウムは加熱時間を長く必要とするように思われる. 温度の影響をみるための実験条件としては 120min をとつた.

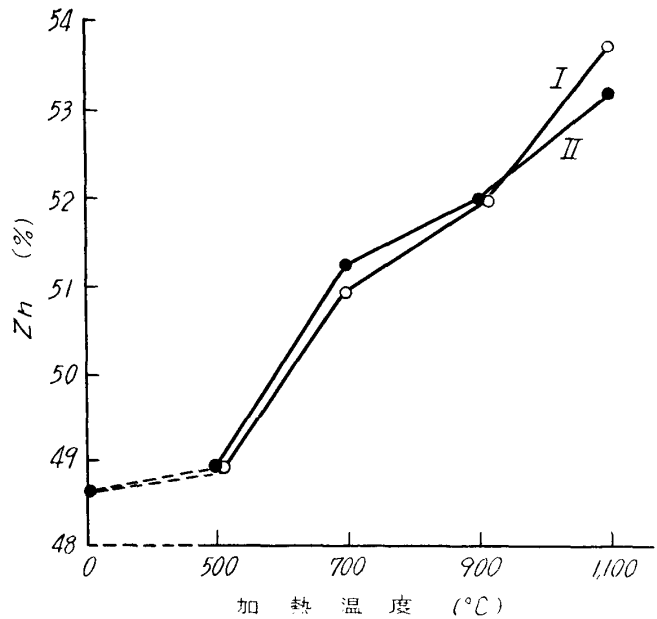
次に試料量の影響としては長さ 100mm, 巾 20mm の同じ試料ポートを用いて 2.5~15g まで試料量を変え, 加熱時間は 60min として T 精鉱と K 精鉱について加熱時間の影響を調べた時と同様の実験を行なつた. その結果を第10図, 第11図に示す. 試料量が 2.5g から 10g まで増すと鉱層の厚さは約4倍となるが, このとき鉛の揮発はほとんど影響なく行なわれるのに対してカドミウムには相当顕著な遅れが認められる. 15g になると鉛の揮発にも著しい遅れがみられたので実験条件としては 10g をとることとした.

このように加熱時間あるいは試料量が除去率に大きく影響するということは速度論的な問題で, 個々の鉱粒とガスの接触をよくしてやれば当然小さくなる性質のものである. 工業的な立場から考えると揮発を速やかに進めるためには鉱粒とガスの接触がよく, しかも除去あるいは回収の目的を達するためにダスト率の小さい炉を用いる必要があることになる.

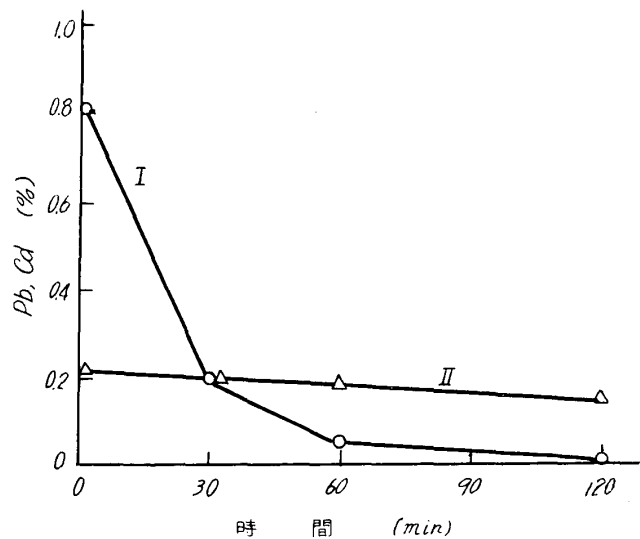
### 5. 総 括

亜鉛精鉱から不純物を除去する方法の一つとして, 不純物が硫化亜鉛よりも揮発しやすい単体硫化物として含有されているならばこれを揮発除去することが可能となる. 著者らは硫化物の蒸気圧に関する数値を集めて検討したところ, 鉛, カドミウムなど除去分離が必要な不純物についてその可能性を認めたので, 二, 三の亜鉛精鉱について窒素雰囲気中で加熱し不純物を揮発除去する小規模な実験を試みた.

実験の結果, 一部の不純物を除いては蒸気圧の数値から予測した結果と非常によく一致した挙動を示した. 鉛は 900°C, 2 hr の処理で原鉱中に 0.8% 含有したものがほ



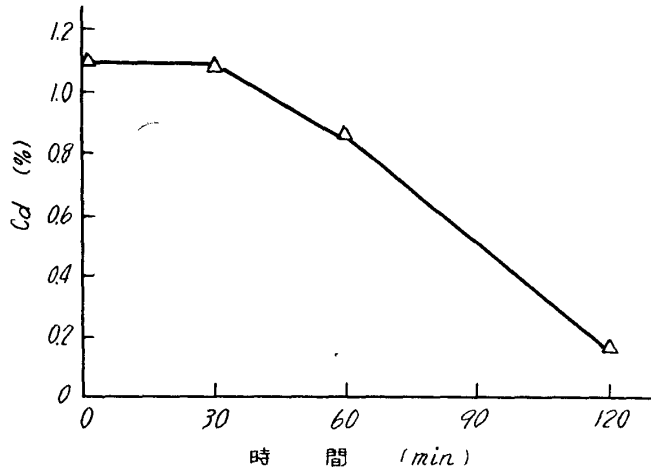
第7図 亜鉛品位の上昇 (H精鉱)  
I: 減量からの計算値 (○), II: 分析値 (●)



第8図 加熱時間の影響 (I)  
T精鉱: 試料量 10g, 加熱温度 900°C  
I: Pb, II: Cd

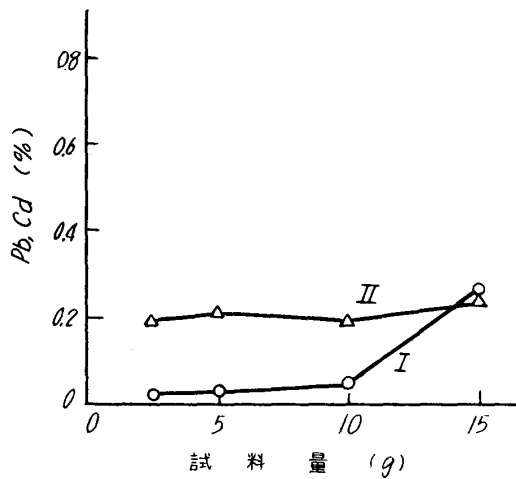
ぼ 900°C, 2 hr の処理で原鉱中に 0.8% 含有したものがほ

とんど100%除去され、カドミウムはこれよりやや揮発しにくいが1,100°C, 1hr でほとんど完全

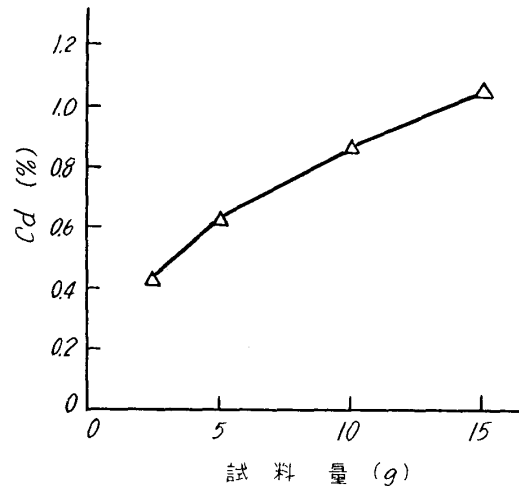


第9図 加熱時間の影響 (II)  
K精鉱: 試料量 10g, 加熱温度 1,000°C

完全に除去された。亜鉛の揮発は少ない方が望ましいことはもちろんで、本実験の範囲では加熱時間が1hr位ではほとんど揮発は起らず試料の減量による計算値と分析値とはよく一致した。インジウムおよび銀は亜鉛と同様ほとんど揮発せず、ビスマスは800°Cで大部分除去されるがスズは1,100°Cでも50%しか除去されない。またアンチモンは予想したよりも揮発が進まず900°Cで約40%が残留した。スズ、アンチモンなどはイオン半径が亜鉛に近く、固溶体として存在しているように



第10図 試料量の影響 (I)  
T精鉱: 加熱温度 900°C, 加熱時間 60min  
I: Pb, II: Cd



第11図 試料量の影響 (II)  
K精鉱: 加熱温度 1,000°C, 加熱時間 60min

考えられる。不純物の除去は温度が高く、時間が長いほどよく行なわれるが、同時に揮発物中に入る亜鉛の量も増し、その適当な処理方法が問題となる。

本実験は小規模なものでまた実験も十分とはいえないが、工業的に考えた場合も方法としてはきわめて簡単であり、予測と結果がよく一致しているので亜鉛精鉱の予備処理を考える場合に利用できる点があると考えられる。

終りに本実験の実施にあたって終始ご懇篤なご指導を賜った当研究所矢沢彬教授に心から御礼申上げるとともに、試料の提供および分析にご援助いただいた日本製錬(株)三日市製錬所伊藤寿夫、星治郎、三賀森務の各氏のご好意に深く感謝の意を表す。また実験に助力された当研究所氏家速雄氏の労に厚く感謝する。