

氏 名 (本 籍)	戸 沢 一 光 (秋 田 県)
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 第 6 3 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 4 3 年 1 1 月 6 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
最 終 学 歴	昭 和 2 3 年 3 月 東 北 大 学 工 学 部 金 属 工 学 科 卒 業
学 位 論 文 題 目	黒 鈇 の 加 圧 浸 出 に 関 す る 基 礎 的 研 究

(主 査)

論 文 審 査 委 員	教 授 森 岡 進 教 授 亀 田 満 雄
	教 授 沢 田 可 信 教 授 矢 沢 彬

論 文 内 容 要 旨

序 言

黒鈇と称せられるわが国特有の複雑硫化鈇の合理的な処理法の開発は非鉄製錬にたずさわる技術者、研究者の多年にわたる念願であり、非鉄金属資源に乏しいわが国において黒鈇の完全利用こそ最大の課題であるといつてよい。近年多量の埋蔵量を有する黒鈇鉱床が発見されるにおよびこのことは益々緊急を要する問題となった。

冶金学的操作を大別すると、乾式製錬法と湿式製錬法とになるが、湿式製錬法は選鈇による分離不可能な貧鈇を対象として処理する方法であり、複雑鈇処理に適するものである。この例としてNi-Co-Cuの複雑硫化精鈇の処理法として完全な湿式操作によるSherritt Gordon法が開発された。このことからCu, Zn, Pb, Fe その他の有価金属鈇物によって緻密に

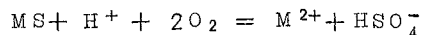
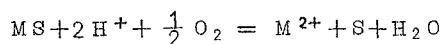
構成されており，選鉱による分離の困難な黒鉱の処理法として有効な手段のように思われる。しかし湿式製錬法において常に問題となる浸出残渣中の Au, Ag の回収についての解決策を考える必要がある。この点を考慮し湿式法として独立した製錬法を確立する目的で，加圧浸出操作に着目し，黒鉱より得られたバルク精鉱を対象とし，水あるいはアンモニア水を溶媒とする酸素加圧浸出法を考え，その浸出成績に影響する主要な諸因子について理論的，実験的な研究を行なうこととした。

研究の概要

まず黒鉱に含まれると考えられる主要有価金属の硫化鉱物の加圧浸出に関する文献を転録し，加圧浸出操作の可能性について検討した結果，酸素加圧浸出法により硫化鉱物の大部分が浸出可能であること，また湿式製錬法として独立したプロセスを考える場合には Cu, Zn を同時に浸出しうる方法を考えるべきことが明らかになった。

水を溶媒とする酸素加圧浸出

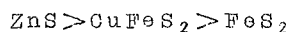
溶媒は水であるが，酸化浸出の進行に従って pH 値が 2.0 以下に低下することにより酸化浸出反応としては酸性溶液中の次の 2 つの反応



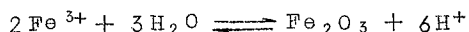
を考え，それぞれの陽極反応の電位と pH の平衡関係を各硫化物について 25℃, 100℃, 150℃, 200℃ で求め，各硫化物の酸化しやすさの順序を検討した。

また黒鉱よりのバルク精鉱 (Cu 10%, Zn 20%, Fe 21%, Pb 4%, S 35%) について浸出実験を試み，Cu, Zn とも 95% 以上浸出するためには温度 185℃，酸素分圧 2.85 kg/cm²，パルプ濃度 25% 固体以下であることを明らかにした。

さらにこれらの浸出条件を規定する根拠となる Cu, Zn, Fe の浸出挙動を同じ試料を用いて温度および酸素分圧を変えて時間的に詳しく追跡した結果，黒鉱中の硫化物の酸化されやすさの順序は



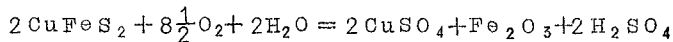
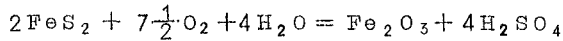
であり，Zn が 80% 以上浸出されてからはじめて Cu の浸出が進行し，Cu の溶出が終ってから Fe の浸出率が極大に達し，以後溶解量が減って一定値に近づく。この一定値を示すに至る時間は温度，硫酸濃度によって変るが，この現象は Fe³⁺ の加水分解反応。



の平衡を示すものである。Fe³⁺イオンの存在はCu, Znの回収工程で問題となり, これを解決するにはFe³⁺イオンの加水分解反応を利用することが考えられる。本実験において測定した結果は185℃では

$$\log\{\text{Fe}(\text{g}/\text{l})\} = 3.02 \log\{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}/\text{l})\} - 4.73$$

なる関係がある。これより185℃では遊離硫酸50 g/lでも浸出液中のFeを5 g/lと低い値にすることができる。また遊離硫酸の生成反応は



である。

以上のことより浸出液中の遊離硫酸濃度を低くすることによってFe濃度を下げることができると考えられるので, バルク精鉱と真鍮屑あるいは粉銅とを一緒に加圧浸出することを試みた。真鍮屑を精鉱の1/3添加することによりFe濃度は添加しないときの1/8, 粉銅を1/5添加するとFe濃度は添加しないときの1/4になり, しかもCu, Znの浸出率は95%以上を保持することが明らかになった。これよりバルク精鉱と故銅あるいは沈澱銅とを一緒に処理することにより遊離硫酸を中和してFe濃度を下げると共に浸出液中のCu, Zn濃度を増し, 浸出液からCu, Znを回収する効率をよくし, 経済的にも有利にすることができる。

アンモニア水を溶媒とする酸素加圧浸出

黒鉱に対してアンモニア水を溶媒とする酸素加圧浸出法適用の可能性を詳細に検討した。Cu, ZnはCu(NH₃)₄²⁺, Zn(NH₃)₄²⁺なるアンミン錯イオンとして溶解し, Sは酸化度によりS₂O₃²⁻, NH₂SO₃⁻あるいはSO₄²⁻として溶解するが, FeはFe₂O₃・nH₂Oとして不溶である。まずCu-NH₃-H₂O系およびZn-NH₃-H₂O系の電位-pH平衡図によってCu(NH₃)₄²⁺, Zn(NH₃)₄²⁺イオンの安定領域を決めるpH値を検討した後, パルプ濃度, 温度, 酸素分圧, NH₃/(Cu+Zn)のモル比, 攪拌などの主要因子について実験を行った。その結果浸出温度115℃, 酸素分圧5~10 kg/cm², パルプ濃度20~25%, モル比6~7なる浸出条件によりCu95%, Zn90%, S67%が浸出できることを確かめた。

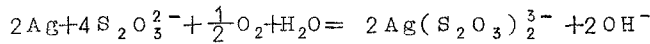
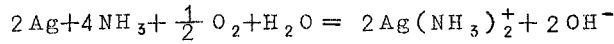
浸出残渣中のAu, Agの浸出

酸性溶液またはアンモニア・アルカリ性溶液を溶媒とする湿式製錬においては原鉱中のAu, Agは浸出残渣中に残り, その回収法が常に経済的に問題となる。現在行なわれている方法は浸出残渣を浮選し, その精鉱を銅製錬所で処理してAu, Agを回収するもので, 経済的ではあるが, 収

率の点で満足できない。

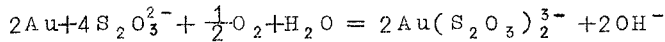
本研究はアンモニアを溶媒として酸素加圧浸出する際に硫化物のSが酸化の途中で $S_2O_3^{2-}$ となることを利用してAu, Agをチオ硫酸錯イオンとして溶解することを着想し, $Na_2S_2O_3$ を加えたアンモニア浸出法の検討を試みた。

Ag は次の2つの溶解反応



を考えることができるが, ΔG^0 の値から両者の安定性を検討し, $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ の方が $Ag(NH_3)_2^+$ よりも安定であることを確かめた。

Au については



なる反応の ΔG^0 を計算し, $\Delta G^0 = -5.8 \text{ Kcal/mol Au}$ を得, 充分熱力学的可能性のあることを確かめた。

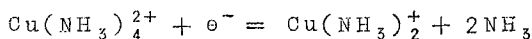
Au, Agの板状試片を用い, アンモニア水を溶媒として酸素加圧浸出実験を行い, アンモニア濃度, 酸素分圧, 温度, $Na_2S_2O_3$ 添加量, 金試片についてはこの他に $CuSO_4$ 濃度, 攪拌などの主要因子について実験を行った。

Agの溶解速度式は

$$\frac{d[Ag]}{dt} = k_1 \frac{aP_{O_2}}{1+aP_{O_2}} [NH_3]^2 \exp\left(\frac{-10500}{1.98T}\right) + k_2 [S_2O_3^{2-}]$$

で示される。ここで P_{O_2} は酸素分圧, $[NH_3]$ はアンモニア濃度, $[S_2O_3^{2-}]$ は $Na_2S_2O_3$ 添加量, T は絶対温度, k_1, k_2 は定数, a は吸着係数である。

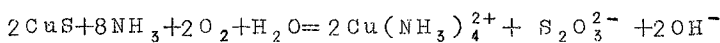
Auの溶解に対しては Cu^{2+} イオンの存在が必要であり, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ を生じ



なる酸化力がAuの溶解に大きく作用することを示した。65℃と140℃がもっとも溶解しやすく, 100℃附近が溶解しにくい, これは65℃以上では



によりCuSがAu板を不働態化し, 100℃をこえると



により $S_2O_3^{2-}$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ が再び溶解に作用することになる。

以上の結果に基き浸出残渣をパルプ濃度20%固体, 温度175℃, 酸素分圧15 kg/cm², $NH_3:H_2O=1:1$ なる条件で(Au+Ag)浸出率95%以上を得ることができた。

結 言

黒鉱中の有価金属の完全利用を目的として加圧浸出を利用する湿式製錬法を考え、水を溶媒とする場合およびアンモニア水を溶媒とする場合について実験的に検討し、それぞれの浸出条件を明らかにした。

また湿式製錬法において常に問題となる浸出残渣中の Au, Ag の回収についての解決策を提案し、実験による検討の結果、可能性のあることを確かめた。

しかし黒鉱の完全利用の目的には充分近づき得たとはいへ、難へが、今後この加圧浸出操作が検討される段階においてその一助となれば幸である。

審 査 結 果 の 要 旨

黒鉱は我が国特有の複雑硫化鉱であり、また重要な非鉄金属資源である。その合理的な処理法を開発して総合実収率を高めることは非鉄金属資源に乏しい我が国における緊急課題の一つである。本研究は湿式法として独立したプロセスを与えることを考え、黒鉱の浸出成績に影響する主要な諸因子について理論的および実験的に詳細に研究を行なったものである。その結果黒鉱中の有価金属を効率よく抽出する浸出条件を確立し、その理論的裏付けを与え今後の指針とすることができた。

本論文はその研究成果をまとめたもので6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章は黒鉱に含まれる各種硫化物について水を溶媒とする酸素加圧浸出反応の熱力学的考察を行なった結果を述べたもので、 $M-S-H_2O$ 系の電位-pH平衡図を 25° 、 100° 、 150° 、 $200^\circ C$ の各温度で構成して各硫化物の酸化され易さの順序を検討し、浸出条件を明らかにしている。

第3章においては水を溶媒とする酸素加圧浸出におけるCu、Zn、Fe、Sの浸出挙動を詳しく追跡し、Cu、Znの浸出条件を規定する根拠を明らかにしている。また硫化鉱の酸化、溶解に伴う遊離硫酸の生成とFeの溶解の平衡関係を各温度について明らかにしたのは工業的にみて有益な寄与である。

第4章においては黒鉱精鉱と共に故銅、真鍮屑あるいは沈澱銅を処理する実験結果を述べている。これにより浸出液中の遊離硫酸を中和し、ひいては Fe^{3+} イオン濃度を下げ、Cu、Znの回収を有利にすることができる。故銅などの同時回収と相まって経済的に興味ある提案である。

第5章は黒鉱のアンモニア水による酸素加圧浸出法の適用の可能性を熱力学的に検討した結果および浸出実験結果をまとめたものである。

第6章では浸出残渣中のAu、Agの回収に関する実験結果を述べている。アンモニア水を溶媒として酸素加圧浸出を行なうとき硫化物Sは酸化の途中で $S_2O_3^{2-}$ イオンとなることを利用してAu、Agをチオ硫酸錯イオンとして溶解することを着想し、熱力学的に反応の可能性を確かめ、 $Na_2S_2O_3$ を加えたアンモニア浸出法を提示したもので著者の独創によるものである。アンモニア浸出法によれば、Cu、ZnおよびAu、Agの分別浸出が行なえることを示したもので注目に値する。

最後に総括を述べている。

以上要するに本論文は黒鉱の酸素加圧浸出法について基礎実験を進め浸出諸条件を理論的ならびに実験的に詳細に検討し、さらにAu, Agの回収については新しい方法を提示したものである。

これらの研究結果は黒鉱の湿式処理法の分野に新しい指針を与えたもので、得られた知見は金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって本論文は、工学博士の学位論文として合格と認める。