

氏名(本籍)	伊藤 公吉(宮城県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工第121号
学位授与年月日	昭和45年11月4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25年3月 東北大学工学部金属工学科卒業
学位論文題目	複雑硫化鉍の酸一還元焙焼処理に関する基礎的研究
	(主査)
論文審査委員	教授 亀田 満雄 教授 森岡 進 教授 大谷 正康 教授 矢沢 彬

論文内容要旨

論文要旨

東北地方に産する黒鉍のような複雑硫化鉍に対しては、種々の処理方法が提案されているが、製錬的処理法として満足なものは未だ見当たらない。この論文においては、酸化一還元焙焼により銅のみを金属銅に還元することにより金、銀をこれに伴わせて回収をはかり、他方亜鉛は浸出液として分離し電解採取することを骨子とする新しい製錬処理法を提案した。

本論文は、この処理法の骨格をなす諸問題について順次理論と実験の両面から検討を加えたもので、全8章から成っている。具体的にはまず硫酸化焙焼あるいは酸化焙焼を行ない、ついでこれを選還元焙焼し、稀硫酸浸出を行なうことになるが、この場合、解明すべき主要問題としてまずO-S-O系気相平衡の計算(第2章)を行ない、ついで硫酸化焼鉍中の各種硫酸塩の還元挙動(第

3章)とその後の稀硫酸浸出時のマグネタイトの異常に大きい溶解性(第5章),酸化焼鉛の還元の際フェライトの挙動(第4章),浸出液中の亜鉛と鉄の分離(第7章)などの基本的問題を解明し,実際の焼鉛の還元試験(第6章)を行なったものである。

第1章は序論であり,複雑硫化鉛処理の問題点を指摘し,新方法について概説している。

第2章では, M (金属) - C - S - O 系における各種金属化合物の熱力学的安定存在範囲を求めするための基礎となる $CO-S_2-O_2$ 系気相平衡の理論的計算を行なった。一酸化炭素による銅,亜鉛および鉛の各種化合物の還元平衡は,炭酸ガスが生成する側に大きくかた寄っているため, $CO-S_2-O_2$ 系3元組成図上で CO_2-SO_2 直線の O_2 側は硫酸塩, S_2 側は硫化物の安定存在範囲となり,塩基性硫酸塩や酸化物等の安定存在範囲は,實際上 CO_2-SO_2 直線に重なって識別できない。それ故, $PCO_2 + PCO_2 = 0.999 \approx 1 \text{ atm}$ で,かつ $PO_2 + PCO + PS_2 + PS_4 + PS_8 + PS_8 + PSO + PSO_3 + PCOS + PCS_2 = 0.001 \text{ atm}$ なる酸素分圧の範囲を求め,別図に示した。500, 600 °および700 °Cの各温度についてこの計算を行ない, $PCO_2 + PSO_2 \approx 1 \text{ atm}$ となるような酸素分圧を求めた。

また,一酸化炭素を含む気相に関する理論的計算においては,当然Boudouard平衡を考慮すべきであるから, Boudouard反応を行なうべき $CO-S_2-O_2$ 系混合ガス組成および平衡到達時の各ガス種の分圧を計算によって求めた。

第3章においては,硫酸化焼鉛中,硫酸亜鉛,硫酸鉛および酸化第二鉄の還元挙動を取扱っている。

硫酸化焙焼—選択還元焙焼方式を採用する場合の第一の問題点は,還元焙焼の際に硫酸塩からもとの硫化物が生成する可能性があるかどうかを明確にすることである。熱力学的考察および実験の結果共通の現象として次のことを明らかにした。すなわち, $M-C-S-O$ 系における各化合物の熱力学的安定存在範囲によれば,酸素ポテンシャルの減少に伴ない,硫酸塩→塩基性硫酸塩→酸化物→(金属)→硫化物の順序で各化合物の安定存在領域が並んでいるので,硫酸塩を還元する場合,硫酸塩から直接に硫化物が生成する反応は起りにくいことが推定され,実験結果もその通りであった。

具体的には,硫酸銅は600 °C以下でも容易に酸化第一銅を経過して金属銅が生成し所期の目的が達成され,硫酸亜鉛は700 °C以下の温度で還元を行なう限り,硫化亜鉛に変化せず,また,600 °Cでは極めて還元が遅いことが明らかになった。硫酸鉛の還元の場合も,還元ガス中に亜硫酸ガスが含まれていない限り,硫化鉛の生成は起らない。そして650 °C以上では四塩基性硫酸鉛を経過して金属鉛が生成することを明らかにした。

しかしながら,亜硫酸ガスを含む還元性雰囲気中においては,一旦生成した金属銅,酸化亜鉛および金属鉛ないし塩基性硫酸鉛からそれぞれの金属の硫化物が生成しうる。この硫化反応は,温度

が高くなる程、速い速度で進行するから、硫酸塩の還元焙焼は、できるだけ低温で行なうべきである。

酸化第二鉄は、亜硫酸ガスを含む還元ガスにより、まずマグネタイトに変化するが、さらに Fe_2O_3 — Fe_3O_4 — FeS の順序で硫化鉄が生成することをも、理論、実験の両面から確めた。

以上の考察および実験結果から、600℃以下の温度において硫酸化焼鉱の還元焙焼を行なえば、硫酸銅は金属銅に、酸化第二鉄はマグネタイトにまで還元されるが、硫酸亜鉛および硫酸鉛は、ほとんどそのままの形にとどめておくことができるとの目途がついた。

第4章においては、酸化焼鉱を原料とする場合に問題となるフェライトの挙動を取扱っている。すなわち、硫酸化焙焼の場合とことなり、酸化焙焼の際に生成の避けられない銅フェライトおよび亜鉛フェライトが、還元焙焼過程で容易に分解するかどうか重要な問題点となる。

銅フェライトに関しては、まず CuFe_2O_4 、 $\text{Cu}_{1-m}\text{Fe}_2+m\text{O}_4$ 、 CuFeO_2 、 Cu 、 Fe_3O_4 および Fe_{1-n}O の熱力学的安定存在範囲図を作成して、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4 \rightarrow (\text{CuFeO}_2 + \text{Cu}_{1-m}\text{Fe}_2 + m\text{O}_4) \rightarrow (\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4)$ の順に還元反応が進行することを考察し、実験的にも還元分解産物は $(\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4)$ であることを確めた。還元速度は極めて大きく、500℃、CO10%の条件でも20分以内で完全に分解する。この還元分解産物の稀硫酸浸出の際に、生成している金属銅の溶解を避けるためには、鉄酸化物は Fe_{1-n}O の形態にまで還元しておく必要があることも明らかにした。

亜鉛フェライトに関しても、 ZnFe_2O_4 、 $\text{Zn}_{1-m}\text{Fe}_2+m\text{O}_4$ 、 ZnO 、 Fe_3O_4 および Fe_{1-n}O の熱力学的安定存在範囲図を作成し、亜鉛フェライトの還元により亜鉛の全量を酸溶性酸化亜鉛として溶出させるには、マグネタイトをウスタイトまで還元できる酸素ポテンシアルを有する還元ガスが必要であることを示した。実験によれば、CO10%の条件でも還元反応は十分に迅速で、600℃では20分以内で $(\text{ZnO} + \text{Fe}_3\text{O}_4)$ となるが、ウスタイトとするには800℃を要する。

以上実験の結果から、800℃、CO10%の条件で銅フェライトおよび亜鉛フェライト混合物の還元を行なえば、30分程度で $(\text{Cu} + \text{ZnO} + \text{Fe}_{1-n}\text{O})$ となるので、酸浸出に際して亜鉛は全量が溶解し、銅は金属銅としてほとんど全量が残留するため、銅と亜鉛との分離が可能となることなどを明らかにした。

第5章においては、硫酸化焼鉱の還元焙焼—稀硫酸浸出操作のときに、還元焼鉱中のマグネタイトが非常によく溶解し、金属銅もまたよく溶解してしまい、所期の目的が達成できなくなる原因を追求した。

通常の還元で生成したマグネタイトの溶解性は、天然磁鉄鉱とことなるところがないが、CO—CO₂—SO₂系還元ガスの中で生成したマグネタイトは極めて容易に溶解すること、また、通常のマグネタイトも還元剤を含む稀硫酸にはよく溶解することなどの現象が明らかになった。

CO—CO₂—SO₂系還元ガス中で生成したマグネタイトの易溶性の原因は、同時に生成してい

る硫化鉄にあることが判明したが、その溶解促進作用は、マグネタイト中への硫化鉄の固溶ないし硫酸溶液中におけるマグネタイトと硫化鉄との電池構成によるものではなく、浸出時に硫化鉄から発生する硫化水素によるものであることを実験的に確かめた。この溶解促進作用は硫化水素に限られたものでなく、亜硫酸ガスおよびヒドロキシルアミンのような還元剤も同じ作用を示す。また、金属銅も同様であることが実験により明らかになった。

鉄—水系の電位—PH図に基づく考察によれば、稀硫酸液中においてこれらの還元剤が示すべき電位では、マグネタイトは不安定で、すべて Fe^{2+} イオンとして溶解すべきことが明らかにされ還元溶解機構によって説明できることを示した。

第6章においては、複雑硫化鉄の硫酸化焼鉄および酸化焼鉄の選択還元焙焼実験の結果を述べている。

硫酸化焼鉄の場合、ポット実験の結果、600℃以上で還元を行なうと、硫化亜鉛の生成に起因する亜鉛浸出率の低下が著るしいことがわかったので、 $\phi 50\text{mm}$ の流動還元炉における還元実験の大部分は、500℃および550℃で行なった。試料とした硫酸化焼鉄は、Cu 9.2%、Zn 1.2%、Pb 2.9%、Fe 15.8%、S 1.2%で、これを $\text{CO} 20\%$ 、 $\text{CO}_2 25\%$ 、 N_2 残余の還元ガスを用い、500℃において5時間の流動還元をしたときが最も成績がよく、銅および亜鉛の浸出率はそれぞれ17%および92%であった。しかし、硫酸化焼鉄を用いる限り、酸化鉄をウスタイトにまで還元するような条件で還元焙焼を行なうと、硫化亜鉛の生成により、亜鉛浸出率が著るしく低下するため、マグネタイトまでの還元段階でとどめなければならない。そしてこのような条件では、浸出の場合に還元で生成した金属銅の溶解も避けられないので、銅浸出率を17%以下にすることは困難であると判断された。

この点の解決法は、酸化焼鉄の還元焙焼—稀硫酸浸出に求めるべきであると判断されたので、酸化焼鉄を $\phi 70\text{mm}$ の回分式回転炉を用いて還元焙焼を行なった。試料とした酸化焼鉄はCu 13.9%、Zn 7.8%、Pb 3.2%、Fe 43.9%、S 1.8%である。これを $\text{CO} 25\%$ 、 $\text{CO}_2 25\%$ 、 $\text{N}_2 50\%$ の還元ガスを用いて850℃で2時間の還元を行なった後酸浸したところ、銅および亜鉛の浸出はそれぞれ8.6%および95.3%という結果になり、ほぼ満足すべきものである。

第7章は、浸出液中の硫酸亜鉛と硫酸第一鉄との分離に関するものである。

分別結晶法による分離の基礎として、硫酸亜鉛—硫酸第一鉄—水系における硫酸亜鉛および硫酸第一鉄の溶解度を測定したところ、晶出する硫酸第一鉄中に硫酸亜鉛が固溶していると推定されたので、工業的分離法としては不適當である。しかしながら、170℃になると硫酸第一鉄の溶解度が實際上、零になることを実験によって確かめたので、還元焼鉄の浸出操作を160℃～180℃において行なったところ、予想通り、鉄浸出率は4%以下(170℃以上)、亜鉛浸出率は94%以上という成績が得られたので、鉄と亜鉛の分離の問題は解決したものと考えられる。

第 8 章は結論であり，以上述べてきたところを総合し，複雑硫化鉍は，酸化焙焼—選択還元焙焼—高温浸出の方法を採れば有利に処理できると結論した。

以上のように，本論文は Cu—Au—Ag—Zn—Pb—Fe—S 系の複雑硫化鉍に対して新製錬法を提案し，その処理系統のうち，従来の知識では予察できない主要問題点を採り上げて，理論と実験の両面から解明を図ったものである。

審査結果の要旨

黒鉱のような複雑硫化鉱に対して、現在まで種々の製錬法が提案されているが、未だ満足すべきものは見当たらない。著者は酸化還元焙焼により銅のみを希硫酸に不溶な金属銅に還元し、他方亜鉛は浸出液としてこれより電解採取することを骨子とする新しい処理法を提案した。本論文はこの処理法の骨格をなす諸問題について順次理論と実験の両面から検討を加えたもので、全編8章より成る。

第1章は序論である。第2章ではM(金属)-C-S-O系における各種金属化合物の化学熱力学的安定範囲を求めるための基礎となる CO_2 - S_2 - O_2 系気相平衡の理論的計算を行なっている。

第3章では硫化焙焼鉱中に生ずる硫酸銅、硫酸亜鉛、硫酸鉛および酸化第二鉄の還元挙動を理論、実験の両面から検討している。その結果、M-C-S-O系においては酸素ポテンシャルの減少に伴い、硫酸塩→塩基性硫酸塩→酸化物→(金属)→硫化物の順序に各化合物の安定存在範囲が並んでいることを指摘し、実験によりこれを確めている。また温度が低ければ硫化物は生成しないことを見出し、結論的には600℃以下で還元すれば硫酸銅は金属銅に、酸化第二鉄はマグネタイトにまで還元されるが、硫酸亜鉛、硫酸鉛はそのまま残り、選択還元が実現できるとの目途を得た。

第4章では酸化焙焼鉱を原料とする場合に問題となるフェライトの還元挙動につき検討を行ない結論的には800℃、CO10%程度の条件で還元を行なえば、銅フェライトは金属銅に、亜鉛フェライトは酸溶性の酸化亜鉛に、酸化鉄はウスタイトになり、銅と亜鉛の分離が可能になることを明らかにした。

第5章では硫化焙焼鉱の還元焙焼-希硫酸浸出に際し、還元焙焼中のマグネタイトが酸溶性になる原因を追求し、焙焼中に生じた硫化鉄が溶解する際の還元作用によることを明らかにした。また共存する金属銅も溶け出してマグネタイトに対し還元溶解作用をもつことを指摘した。

第6章は実際の硫化鉱に対し硫化焙焼または酸化焙焼を行なった後、それぞれにつき選択還元-浸出実験を行なった結果を比較したもので、前者においてはマグネタイトおよび金属銅のある程度の浸出が避けられないが、後者ではこの困難はなく、高い亜鉛浸出率で銅の浸出は少量におさえうることを示した。

第7章は浸出液中の硫酸亜鉛と硫酸第一鉄の分離を検討したもので、還元焙焼の浸出を160~180℃で行なえば鉄を溶かさずに亜鉛をよく溶解できることを明らかにしている。

第8章は結論である。

以上要するに本論文は複雑硫化鉱に対し新しい製錬法を提案し、その主要問題点をとりあげ理論、実験の両面から説明をはかったもので、従来の製錬法にも参考となる新知見が与えられており、金属工学上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。