★★論文・報告★★

佐賀関製錬所における電錬操業の改善について*

(昭和29年度渡辺賞牌受賞)

正 会 員 寺 崎 豊**

Improvements in Electrolytic Refining Operation
at the Saganoseki Refinery

Yutaka TERASAKI

By making various improvements in the electrolytic refining operation undertaken at the Saganoseki Refinery, we have succeeded in achieving some remarkable results which shows the following:—

1. We have introduced a roasting process in which sulphuric acid is mixed for treating the slime from copper electrolysis the recovery of selenium has been raised and it has now become possible for us to recover lead, nickel, tellurium, antimony and bismuth which we had to ignore in the past. The extraction of gold and silver has also been improved. Moreover, we have also undertaken a basic experiment on special reaction mechanism under this roasting process.

2. As a means of pretreating crude lead, we have introduced the soda treatment which enabled us to recover antimony and tin, while the extraction of gold, silver and lead has also been increased.

3. The improvements in the method of treatment of the tankhouse slime we introduced, have enabled us to recover lead, antimony and bismuth.

4. We endeavored to reduce the cost of steam, to increase the recovery of NiSO_4 and also to recover free acid by introducing acid and vacuum evaporation processes as well as crystallization by freezing for the purification of waste electrolyte in copper electrolysis.

Besides the above, we have succeeded in raising the efficiency by rationalization and have also been able to reduce the cost of production.

1. 緒 言

佐賀関製錬所における電錬操業に各種の改善を行つて顕著な効果を取ることが出来た。これを系統図で比較すれば第1図(改善前)及び第2図(改善後)のようである。

次にこれらについて略述する。

2. 銅電解澱物の処理法と副産物の回収

2.1 佐賀関澱物の成分と組成

佐賀関澱物の成分は第1表のようなもので、Au, Ag,

Cu以外で回収の対象となるものはPb, Se, Te, Sb, Bi及びNiである。

澱物中諸成分の形態については、一般に次の様にいわれている。¹⁾ すなわちAuは単体で存在するが一部はTeと結合し、或いはAgと合金をつくつている。AgはSe, Teと結合しているがSe, TeがAgに対して過剰にあればそれはCuと結合して存在する。Cuは Cu_2Se , Cu_5Te , Cu_2S , Metallic Cuとして、Pbは PbSO_4 として、NiはNiOとして存在し、As, Sb, Bi, Snは塩基性塩として或いはArsenide及びAntimonideの形で存在する。

佐賀関澱物について調べたところ、CuのArsenide

第1表 銅 澱 物 の 成 分 例

	含 有 率 %																		
	Au	Ag	Cu	Pb	Se	Te	As	Sb	Bi	Ni	Zn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Sulphide S	SO ₄	Total
澱 物 (a)	0.336	7.580	21.78	23.36	5.86	2.49	1.41	5.22	0.90	0.98	0.38	0.15	2.67	0.52	0.12		2.03	13.27	89.056
(b)	0.305	8.094	29.27	18.42	4.02	1.35	1.35	5.54	0.48	1.56	0.75	0.94	2.01	1.42	0.20	0.38	4.85	8.54	89.479
(c)	0.412	13.416	24.37	16.51	5.60	1.20	1.95	3.15	0.30	2.18		0.35	3.20	1.50	0.30	0.22	2.77	7.25	84.678

備考 (a) は現場試料の昭和28年上期平均。

(b) (c) は実験に供した試料で水溶性硫酸塩を水洗除去したもの。

* 昭和31年5月7日受理

** 日本鉱業株式会社取締役佐賀関製錬所所長

及びAntimonideの存在が認められ、また少量ながらPbS, PbSeが存在する様に考えられた。Arsenide, An-

第1図 電錬操業系統図(改善前)

第2図 電錬操業系統図(改善後)

timonideは Sulphide Sの多いもの程多い。

Ag₂Se, Cu₂SeについてはAg-Cu-Se系単相として存在するとの報告もあり、その他の諸成分の形態も複雑

* 文献1) 参照。

であつてこれを定量的に知ることは困難であるが、主成分が如何なる形でどれ程存在するか大略の見当をつけるために、第1表(b)(c)融物について Butts "Copper"* にしたがつて概算してみると第2表のようになる。

第2表 銅澱物組成計算例

澱物	組 成 %								Cu形態別比率%					Se形態別比率%		
	Ag ₂ Se	Cu ₂ Se	Cu ₂ Te	Cu ₂ S	Metallic Cu	PbSO ₄	NiO	計	Cu ₂ Se	Cu ₂ Te	Cu ₂ S	Metallic Cu	計	Ag ₂ Se	Cu ₂ Se	計
(b)	11.05	2.77	2.69	24.07	7.00	26.96	1.99	76.53	5.8 (1.71)	4.6 (1.34)	65.7 (19.22)	23.9 (7.00)	100.0 (29.27)	73.6 (2.96)	26.4 (1.06)	100.0 (4.02)
(c)	18.33	1.80	2.40	13.75	11.08	23.76	2.77	73.89	4.5 (1.11)	4.9 (1.20)	45.1 (10.98)	45.5 (11.08)	100.0 (24.37)	87.7 (4.91)	12.3 (0.69)	100.0 (5.60)

備考：括弧内数字はCu及びSeの含有率

2.2 佐賀関従来の処理法

佐賀関従来の処理法では、生澱物を何らかの処理することなく溶剤と金銀の捕集剤として鉛を加え、直接溶解して金銀含みの貴鉛と鉍・鍍に分け、鉍は再溶解して鉍貴鉛と二番鉍と鍍とに分け、貴鉛と鉍貴鉛は分銀炉で粗金銀に仕上げ、二番鉍は焙焼してSeを回収していたのであるが、貴鉛にはCu、Sb等の含有が多く分銀操作を困難にし、かつAu、Agの停滞繰返しが多く、またPbはAu、Agの捕集剤であり、澱物中には充分な量のPbが存在するにもかかわらずこれを活用できず新たに鉛を補足することが必要で、その量は処理澱物に対し5~6%に達した。また副産物としてはSeの約50%が回収されたのみであり、他の有価成分は回収不能であった。

2.3 一般の高温焙焼法

他の電鍍所の多くは、すでに澱物を溶解する前に回転式焙焼炉で約700℃の高温で酸化焙焼してSeを回収した後、焙焼澱物を硫酸で処理して脱銅した上、溶解して金銀を貴鉛に捕集する方法を採用し、従来の佐賀関法におけるような欠点を排除せられていたのであるが、かような高温焙焼法では回転炉のドラムの損傷が甚だしく、その補修費が多く、かつ高温焙焼のためTe、Ni等の回収が厄介となる等色々と難点があるので、これらを解決するため硫酸添加による低温焙焼を試験して実施に移したのである。

2.4 佐賀関新処理法

新処理法は生澱物とこの乾量に対し濃硫酸約50%を回転ドラム中に装入混和して、300℃程度（前焙焼）で硫酸銅を生成せしめ、乾燥状態として500~550℃に昇温（揮発焙焼）してSeO₂を揮発せしめて捕集する。Seの揮発率は約95%、捕集率は約85%である。

焙焼澱物はフレットミルで粉砕して稀硫酸（100~150 g/l）で浸出すれば

第3表 脱銅澱物の分析例

	含 有 率 %									
	Au	Ag	Cu	Pb	Sb	Bi	Se	Te	Ni	As
脱銅澱物	0.496	1.767	1.37	35.50	10.95	0.80	0.25	1.10	0.80	0.50

第4表 脱銅澱物の還元熔解例

No.	調合/対供試 %				産出物/対供試 %			
	コークス	石灰石	鉄屑	屑	貴鉛	鉍	鍍	計
1	9.0	13.4	9.2	9.2	54.5	9.5	20.5	84.5
2	8.6	9.8	9.2	9.2	54.5	11.5	14.8	86.8

No.	産出物	含 有 率 %									
		Au	Ag	Cu	Pb	Sb	Bi	Se	Te	Ni	As
1	貴鉛	0.890	3.068	1.62	59.27	18.71	1.13	0.08	0.63	1.21	tr
	鉍	0.011	0.558	5.44	17.77	1.23	0.19	0.63	1.47	1.08	0.42
	鍍	0.049	0.205	0.39	2.18	1.08	0.10	tr	0.11	0.08	tr
2	貴鉛	0.906	3.110	1.53	59.97	19.02	1.11	0.13	0.84	1.11	tr
	鉍	0.009	0.535	0.524	13.90	1.95	0.17	0.82	2.28	1.58	0.39
	鍍	0.007	0.074	0.42	1.44	0.26	0.03	0.03	2.12	0.18	tr

No.	産出物	分 布 率 %									
		Au	Ag	Cu	Pb	Sb	Bi	Se	Te	Ni	As
1	貴鉛	97.7	94.6	59.6	93.8	96.8	94.1	42.2	67.9	84.7	-
	鉍	0.3	3.0	34.9	4.9	1.1	2.7	57.8	27.6	13.2	100.0
	鍍	2.0	2.4	5.5	1.3	2.1	3.2	-	4.5	2.1	-
2	貴鉛	99.6	95.9	55.7	94.9	97.5	96.4	41.8	62.1	74.4	-
	鉍	0.3	3.5	40.1	4.5	2.1	3.1	55.6	35.5	22.3	100.0
	鍍	0.1	0.6	4.2	0.6	0.4	0.5	2.6	2.4	3.3	-

Ag 85~90%, Cu 95~99%

Ni 80~85%, Te 約70%

が液中に溶解してくる。浸出後の脱銅澱物は、第3表に示すようなものである。

この脱銅澱物を分離して溶解すれば貴鉛が得られるから、これを揮発処理してSb₂O₃を回収し、あとの貴鉛を分銀処理して粗金銀と密陀とし、この密陀を処理してPb、Biを回収する。第4表に脱銅澱物還元熔解の実験例を示す。

次にさきの浸出液はあらかじめ液中のAg量を定量しておき、これを還元するに要する銅粉を加え、加温攪拌してAgを優先的に析出せしめ、分離後さらに銅粉を加えてTeを還元析出せしめる。このTe沈澱にH₂SO₄を加えて焙焼し浸出してAg、Cuを溶解分離し、沈澱として得られるTeO₂をさらにNaOH溶液に溶解し、電解して純Teを得る。この電解条件を第5表に示す。

Biの回収法は、鉛電解出のものと合併処理して回収されるので後述する。

第5表 Te電解条件

電 解 液	Te濃度180g/l free NaOH 90g/l 液 温 30℃ 両極共5厘鉄板 6cm 槽 電 圧 2.5V 電 流 密度 0.46Amp/dm ² K Teの純度 99.99%以上
-------	--

2.5 新旧処理法の

成績比較

新処理法による工場
は昭和27年6月完成
し、以来操業を継続し
ているがその利点は

第6表 銅澱物処理新旧成績比較

		停 滯 率 %			繰 返 率 %			副 産 物 回 收 率 %					
		Au	Ag	Cu	Au	Ag	Cu	Pb	Ni	Se	Te	Sb	Bi
旧	法	14.74	32.67	46.1	2.75	35.66	100	-	-	47.7	-	-	-
新	法	2.0	4.9	1.7	6.5	1.5	3.3	70	70	85	50	50	65

備考 旧法 昭和24年上期平均。

新法 〃 28年 〃

1) 硫酸混和焙焼であるため $500^{\circ}\sim 550^{\circ}\text{C}$ で容易に SeO_2 を揮発し得るのみならず、比較的低温のため回転ドラムはほとんどいたまず、操業以来3カ年を経過しているが損傷による交換はまだ行わず継続使用中である。

2) また新法によれば Au, Ag, Cu の停滯繰返率等は旧法に比し著しく少なくなつたのみならず、各種の副産物が有利に回収され、鉛の如きは従来の消費とは逆に副産物として回収し得るという状態となつた。

このように新処理法の成果は極めて大きい。第6表に新旧両法の成績比較を示す。

3. 澱物の硫酸混和焙焼^{*,3)}の反応機構に関する研究

佐賀関新処理法のように、比較的少量の硫酸を添加して焙焼する場合の反応はかなり複雑なものと考えられたので、これに関する種々の基礎的実験並びに澱物についての定量的実験を行い、これによつて本法の硫酸混和焙焼の効果を考察しようとした。現在までに判明している結果について次に略述する。

3.1 基礎的実験^{4),5)}

3.1.1 試料の調製

この実験に供した試料は次の如きものである。

Ag_2Se ; 純 Ag と純 Se とから熔融合成

Ag_2Te ; 純 Ag と純 Te とから 〃

Cu_2Se ; 純 Cu と純 Se とから 〃

Cu_2Te ; 純 Cu と純 Te とから 〃

Cu_2S ; 純 Cu と硫黄華とから 〃

Ag_2SeO_3 ; AgNO_3 溶液と SeO_2 溶液とから沈澱調製

$\text{CuSeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; CuSO_4 溶液と Na_2SeO_3 溶液とから沈澱調製

$\text{NiSeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; NiSO_4 溶液と Na_2SeO_3 溶液とから 〃

PbSO_4 ; 化学用純品

CuSO_4 ; 当所製品

NiSO_4 ; 〃

純 Ag, Cu, Se, Te, SeO_2 ; いずれも当所製品

3.1.2 実験装置

(1) 熱天秤 (東大生研型, 全荷重 3.0g, 感度 0.2mg)

(2) 電気マッフル炉 (最高温度 1000°C , 分析室用)

3.1.3 実験と考察

* 一般に行われている硫酸焙焼については文献3) 参照。

- A 吊 球
B 石英スプリング
C 白金線
D 石英製吊棒
E ガス導入口
F 石英又は白金製試料皿
G 熱電対
H 電気炉
I 読取顕微鏡
J ガス排出口
K クーラー

附属装置

熱電高温計

(自動調節装置付)

電気炉用変圧器

第3図 熱天秤

熱天秤試験では試料 100mg, 通気量 500cc/min, 温度上昇 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。通気量, 温度上昇がやや大きいので念のため $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ で予備実験を行つてみたが満足な結果が得られた。通気量をやや大としたのは SeO_2 蒸気の上昇を防ぐためである。

(1) Cu_2S について

第4図は Cu_2S の焙焼結果であるが、すでに報告せられたものと同様である。

(2) Cu_2Se について

第5図(イ)は Cu_2Se 単独, (ロ)は $\text{Cu}_2\text{Se}\cdot\text{CuSO}_4$ 混合物の焙焼結果である。

重量の増加は酸化物 ($\text{CuO}\cdot\text{CuSeO}_3$) の生成によるものであるが、酸化が CuSeO_3 の分解温度 (第13図参照) 以下で起る場合でも少量の SeO_2 (単体 Se を含む) の揮発を伴う。これは熱天秤管壁及び吊棒に昇華するので知ることが出来る。

第4図
Cu₂Sの焙焼

- 1) 0点で順次試料を取出した。
- 2) 温度上昇に要する時間はいずれも30minとした。

第6図 焙焼の要領

第5図
Cu₂Seの焙焼

(ロ)の重量増加が(イ)より初め少なく、後多くなるのは、初めはCu₂SeがCuSO₄との反応によつて酸化せられ、後には反応の結果生成するCuO・CuSO₄或いはCuOの触媒効果(後述)によつて酸化が促進せられるからである。

この焙焼における変化を定量的に知るために次のような実験を行った。

Cu₂Se 3.0gに無水CuSO₄ 15gを混合して磁製ルツボに入れ、少量の無水CuSO₄で覆つたもの8個をマッフル炉に装入し、前後に空ルツボを置いて温度の均一化を図り第6図の要領で焙焼した。

内容物を分析した結果をまとめて第7表に示す。

第7表 Cu₂Se } 混合物の焙焼 (Seの状態別比率)

	温 度 °C							
	150	200	250	300	350	400	450	500
Vol. SeO ₂ -Se	-	-	-	1.4	1.9	3.2	7.6	21.2
Selenite-Se	-	-	0.1	1.2	8.4	32.9	58.8	72.4
CuSe-Se	16.9	18.8	26.9	56.3	81.5	60.3	32.7	6.4
Cu ₂ Se-Se	83.1	81.2	73.0	41.1	8.2	3.6	0.9	-

またCu₂Seを単独に第6図の要領と同要領で350°~500°Cの焙焼を行った。第8表にその結果を示す。

第8表 Cu₂Seの焙焼 (Seの状態別比率)

	温 度 °C			
	350	400	450	500
Vol. SeO ₂ -Se	6.7	1.0	1.5	6.2
Selenite-Se	0.1	4.2	23.9	50.0
CuSe-Se	36.9	67.7	72.1	43.8
Cu ₂ Se-Se	62.3	27.1	2.5	-

第7,8表を比較してみると,Cu₂Se・CuSO₄混合物の方がSe揮発率,Selenite生成率共に大で,CuSO₄の存在により酸化反応が著しく促進されることが判る。またSeleniteの生成前にCuSeが存在することから,Cu₂Seの初めの酸化反応がCuO・CuSeを生成する反応であることが判る。

初めの空気酸化及び相互反応による酸化反応は次式で示される。

温度上昇するにしたがつてSeleniteを生成する。

この時一部分解してSeO₂を放出する。生成したSeleniteの分解は500°C附近から急増し,620°C附近で終る。

(3) Cu₂Teについて

第7図(イ)はCu₂Te単独,(ロ)はCu₂Te・CuSO₄混合物の焙焼結果である。

第7図
Cu₂Teの焙焼

(イ)の重量変化が二段になっており、その比が1:3であること、重量増加率が(5),(6)式の酸素量とほぼ一致することから,(イ)の反応は(5)→(6)と段階的に進行しているものと考えられる。

(ロ)の重量増加が(イ)より初め少なく、後多くなるのは、前記Cu₂Se・CuSO₄混合物の場合と同様の相互反応及び酸化促進作用によるものである。このため(イ)の如き段階が認められず、また反応も(イ)より低温で終る。反応終了後の重量増加が(イ)より少ないのは、相互反応によるCuSO₄の分解があるためである。

第 8 図
Ag₂Se の焙焼

(4) Ag₂Se について

第 8 図(1)は Ag₂Se 単独、(2)は Ag₂Se, CuSO₄ 混合物の焙焼結果である。(1)の場合 300°C 以下で微量の重量減少が始まっているのは、Ag₂Se の分解によるものであつて、熱天秤管壁及び吊棒に赤色 Se が附着するのを認めることが出来る。

340°C 附近から Selenite の生成による少量の重量増加が始まるが、400°C を超すと急速に重量が減少する。これは Ag₂Se が 400°C 以上で空気酸化により酸化するときには酸化と同時に分解するからである。550°C 附近のクニックは、この附近で Selenite が多量に生成することによる。Ag₂Se の酸化分解が終るのは約 700°C である。

(2)は CuSO₄ との相互反応及び反応の結果生成する CuO・CuSO₄ 或いは CuO の触媒効果によつて酸化が促進せられ、多量の Selenite を生成するため一時重量が増加するが、450°C 附近から急に分解が大となり、重量減少が始まる。

この焙焼における変化を定量的に知るために、Ag₂Se 単独のもの、Ag₂Se 3.0 g に無水 CuSO₄ 15 g を混合したものについて、Cu₂S の定量的焙焼実験と同様の注意の下に第 9 図の要領で焙焼実験を行つた。

- 1) 0 点で順次試料を取り出した。
- 2) 温度上昇に要する時間はいずれも 15min とした。

第 9 図 焙 焼 の 要 領

結果をまとめて第 9, 10, 11 表に示す。

第 9 表単独焙焼の重量変化の傾向は第 8 図(1)と全く同様である。

第 10 表 Selenite Se が 400°C の時最大でそれより漸次

第 9 表 Ag₂Se の焙焼 (重量の変化)

	温 度 °C					
	300	350	400	450	500	550
重 量 (g)	0.9977	1.0011	1.0120	0.9824	0.9100	0.8401

備考 元量 1.0000g

第 10 表 Ag₂Se の焙焼 (Se の状態別比率)

	温 度 °C					
	300	350	400	450	500	550
Vol. SeO ₂ -Se	0.4	0.7	1.1	11.1	36.7	64.1
Selenite-Se	0.2	1.6	9.3	7.3	4.3	5.9
Selenide-Se	99.4	97.7	89.6	81.6	59.0	30.0

第 11 表 Ag₂Se
CuSO₄ 混合物の焙焼 (Se の状態別比率)

	温 度 °C								
	150	200	250	300	350	400	450	500	550
Vol. SeO ₂ -Se	-	-	-	-	1.0	8.0	21.9	46.7	84.3
Cu.Selenite-Se	-	-	0.2	0.4	4.3	6.5	5.7	2.3	1.2
Ag.Selenite-Se	0.6	0.7	0.8	2.9	20.7	84.8	73.0	50.8	14.3
Ag.Selenide-Se	99.4	99.3	99.0	96.7	74.0	0.7	0.3	0.2	0.2

減少して行き、550°C の時少しく増加しているのは第 8 図(1)のクニックに相当している。

第 11 表混合物の場合の反応はおおよそつぎのようなものと考えられる。すなわち初めにつぎのような反応が起る。

ついで前述の触媒効果により多量の Ag₂SeO₃ が生成し、これと CuSO₄ との相互反応により容易に SeO₂ の分解揮発が起り、一方で Ag₂SO₄ を生成する。

Selenite を多量に生成するようになると次のような反応も起る。

混合物の場合の酸化反応には(9)式のような反応もあるが、主反応は空気酸化であるから、(7)式と(10)式とをまとめた次式は混合物焙焼における Se 揮発の主反応を表わすものと考えてよい。

第 10 図は Ag₂Se・NiSO₄ 混合物の焙焼結果であるが、

第 10 図
Ag₂Se {
NiSO₄} 混合物
の焙焼

480°C 附近で多量の Selenite が生成していると推定し得ること、その後の酸化分解が急速容易であること等から、CuSO₄ と大体同様の効果を有すると考えることが出来る。Ag₂Se

Se と PbSO₄ との混合物を焙焼すると Metallic Ag が残るから、PbSO₄ には CuSO₄ のような作用がないものと考えられる。

(5) Ag₂Te について

第11図 (イ) は Ag₂Te 単独、(ロ) は Ag₂Te · CuSO₄ 混合物の焙焼結果であるが、Ag₂Te が比較的酸化し難いこと、しかし CuSO₄ が存在すれば容易に酸化することが判る。

(ロ) の焙焼物を定性分析して Ag₂SO₄ が生成していることを確めた。これにより (ロ) の主反応が次のようなものであろうと推定することが出来る。

(6) Metallic Ag について

第12図は Ag と CuSO₄ との混合物の焙焼結果であるが焙焼後 Ag₂SO₄ を生成していること、重量増加量が次式

(イ) (ロ) は結晶水放出の部分を省略した。

第13図 Selenite の焙焼

の反応により系内に入る O₂ 量にほぼ一致することから、次式がこの時の反応を示すものと推定せられる。

(7) Selenite の分解温度について

Selenite を焙焼して Se を揮発せしめるのは結局 Selenite の生成と分解によることであるから、実験室で調製した Cu, Ni, Ag の Selenite について、その分解温度を測定したのが第13図である。

(8) CuO の触媒効果と CuSO₄ の効果との差異について

第14図は CuO の触媒効果を見るために行つた Ag₂Se · CuO 混合物の焙焼結果である。

本図を第8図 (イ)、(ロ) と比較してみると、CuO の効果と CuSO₄ との差異を知ることが出来る。

(9) Selenide の硫酸混和焙焼

Selenide を焙焼して Se を揮発せしめる際に CuSO₄ が存在すれば極めて有効であることは、以上の諸実験の結果から明らかである。

H₂SO₄ 混和率 150%

第15図 Selenide の硫酸混和焙焼

もし Selenide が Cu を含有している場合には、 H_2SO_4 を加えて $CuSO_4$ を生成せしめ、この $CuSO_4$ の効果を利用することも出来るわけである。

ここでは硫酸混和焙焼について行つた熱天秤による定性的実験及びルツボ焙焼による定量的実験について述べる。 H_2SO_4 量は次式の反応に当量の H_2SO_4 を 100 とし、これを基準として決定した。

a) 定性的実験

第15図は (イ) Cu_2Se 及び (ロ) Ag_2Se にそれぞれ当量の 150% の濃 H_2SO_4 を加えて焙焼した結果である。

H_2SO_4 との反応は (イ) の方が幾分早く始まっている。 H_2SO_4 の反応が終つて後の変化をみると、(イ) はまだ少量の未反応 Selenide が残っているが、(ロ) はほとんど全部反応したものと考えられる。

第16図は (イ) Cu_2Se 、(ロ) Ag_2Se 及び (ハ) $Cu_2Se \cdot Ag_2Se$ 等量 (モル比) 混合物に、それぞれ当量の 50% の濃 H_2SO_4 を加えて焙焼した結果である。

H_2SO_4 混和率 50%

第16図 Selenide の硫酸混和焙焼

この場合は H_2SO_4 が少ないために多量の未反応 Selenide が残る。 H_2SO_4 の反応が終つて後の (イ)、(ハ) の重量変化の状態は、この Selenide と生成した $CuSO_4$ と

第17図 焙焼の要領

の反応が起つていることを示している。(ロ) は Ag_2SO_4 が熔融して Ag_2Se の酸化を妨害するため変化が少ない。

b) 定量的実験

(イ) Cu_2Se 、(ロ) Ag_2Se 及び (ハ) $Cu_2Se \cdot Ag_2Se$ 等量 (モル比) 混合物をそれぞれ 1.0g、10個宛磁製ルツボに採り、これに当量の 110% の濃 H_2SO_4 を加えてマッフル炉に装入し、第17図の要領で焙焼した。

H_2SO_4 混和率は未反応 Selenide が若干残るように、 H_2SO_4 の揮発ロスを考慮して定めた。焙焼温度を室温から 700°C まで 3hr で上げたのは、熱天秤による定性的実験の昇温速度と同様にするためである。

焙焼後分析した結果をまとめて、第12表並びに第18、19図に示す。

第12表 Selenide の硫酸混和焙焼 (Se の状態別比率) (H_2SO_4 混和率 110%)

	温度 (°C)									
	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700
(イ) Cu_2Se										
Vol. SeO_2 -Se	-	12.2	44.7	45.5	46.4	56.3	83.0	98.8	99.5	99.6
Water Sol.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SeO_2 -Se	10.5	18.7	-	-	-	-	-	-	-	-
Selenite-Se	2.0	1.6	0.7	9.1	17.3	28.1	16.4	1.2	0.5	0.4
Selenide-Se	87.5	67.5	54.6	45.4	36.3	15.6	0.6	-	-	-
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(ロ) Ag_2Se										
Vol. SeO_2 -Se	-	15.8	77.5	80.1	80.1	81.6	84.3	-	90.1	92.7
Water Sol.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SeO_2 -Se	23.3	17.0	-	-	-	-	-	-	-	-
Selenite-Se	12.6	18.2	1.8	0.7	0.7	0.7	1.0	-	0.8	1.2
Selenide-Se	64.1	49.0	20.7	19.2	19.2	17.7	14.7	-	9.1	6.1
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(ハ) 混合物										
Vol. SeO_2 -Se	-	26.0	88.0	91.2	93.7	96.1	98.9	99.8	100.0	100.0
Water Sol.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SeO_2 -Se	21.8	33.6	-	-	-	-	-	-	-	-
Selenite-Se	4.9	8.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.3	-	-	-
Selenide-Se	73.3	31.9	11.5	8.4	5.9	3.5	0.8	0.2	-	-
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

第12表について;

400°C 前後までの低温では未反応 Selenide は (イ) が著しく多い。これは Cu_2Se と H_2SO_4 との次式のような

$CuSO_4$ の生成率とその変化、 H_2SO_4 混和率 110%

第18図 Selenide の硫酸混和焙焼

Ag₂SO₄の生成率とその変化, H₂SO₄ 混和率 110%

第 19 図 Selenide の硫酸混和焙焼

な反応は極めて起り易く, 100°C 以下で反応を始めるが

あとに残る CuSe は 400°C 以下では Ag₂Se より酸化され難い (第 7, 8, 10, 11 表参照) ために, H₂SO₄ の揮発ロスが多くなるからである。

CuSe と H₂SO₄ との反応は次式で示される。

(イ) の Selenite Se が 400°C 附近から急に増加しているのは CuSO₄ との相互反応によるもので, 第 16 図 (イ) の 370°C 附近のクニックに相当する。

(ハ) の場合は次式の反応

が極めて容易に進行するため, 低温で CuSe が Ag₂Se よりさきに H₂SO₄ と反応する。したがって H₂SO₄ の揮発ロスが少なく有効に作用するため, 400°C 前後までの未反応 Selenide は (ハ) が最も少ない。H₂SO₄ がなくなつて後は (10) 式の反応により容易に SeO₂ を揮発する。

第 18 図について;

(イ) の CuSO₄ が 350°C の時急に少なくなっているのは次のような反応の結果と考えられる。

(ハ) の CuSO₄ 生成率が (イ) より大で, 300°C で 100% に達しているのは (20) 式の効果であり, 400°C の時急に CuSO₄ が少なくなっているのは (9) 式の如き反応の結果である。450°C の時 CuSO₄ が増加しているのは (11), (12) 式の反応により生成した Cu₂O が浸出の際に, Ag₂SO₄ と反応して Ag を遊離し CuSO₄ を生成することによるものである。

この Ag の析出は 400°C の時僅かに, 450°C の時多量に認められた。

混合物の焙焼による Cu₂O の生成は Ag₂Se 以外の Selenide あるいは Telluride の場合も同様であろう。

第 19 図について;

(ハ) の Ag₂SO₄ 生成率が 250°C の時 0 であるのに多量の CuSO₄ を生成しているのは前述の理由 ((20) 式の反応による。

(ハ) の Ag₂SO₄ が 600°C まで増加しているのは (13) 式のような反応によるもので, その後減少しているのは, 600°C 附近から CuSO₄ の熱分解が始まること, Ag₂SO₄ が CuO によつて分解せられることによるものである。

3.2 澱物についての定量的実験 (硫酸混和焙焼)

3.2.1 試 料

この実験に供した試料は第 1 表の澱物 (b) 及び (c) である。

3.2.2 硫酸混和率

濃硫酸を次の様に加えた。

No.1 65% 重量/澱物

No.2~4 50% 重量/澱物

65~50 g の H₂SO₄ に当量の Cu 量を次式の関係から求めると

21.0~16.2 g となる。これと澱物 (b) 及び (c) の含 Cu 率 29.27 及び 24.37 との比率は次の通りである。

21.0/29.27=71.9%, 16.2/29.27=55.3%, 16.2/24.37=66.5%

3.2.3 装 置

小型回転焙焼装置を使用した。本装置は電気加熱のマッフル炉内に, 略図のような鉄板製ドラムを装入したもので, 回転数は 2.5rpm である。

第 20 図
小型回転焙
焼ドラム

- 0 点で順次試料を取出した。
- 温度上昇に要する時間はいずれも 30min とした。ただし 400°C と 500°C の間は 60min である。これは 410°C 附近から盛んに SeO₂ を発生し始めたので, そのまま最終予定温度の 500°C にしたものである。

第 21 図 焙 焼 の 要 領

第13表 澱物の硫酸混和焙焼（成分分布率）

実験 No.	焙 焼		水 溶 性					酸 溶 性					酸 浸 出 残 渣					揮発	合 計						NaOH 浸出残渣				
	温度 ℃	時間 hr	Ag	Cu	Ni	Se	Te	Ag	Cu	Ni	Se	Te	Ag	Cu	Ni	Se	Te		Se	Ag	Cu	Ni	Se	Te	Se	Te			
1	150	2	Tr	78.0	76.5	Tr	Tr	Tr	0.7	17.9	Tr	Tr	100.0	21.3	5.6	95.7	100.0	4.3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	95.7	100.0				
	150	4	Tr	76.3	87.2	Tr	Tr	Tr	0.7	7.8	Tr	Tr	100.0	23.0	5.0	93.8	100.0	6.2	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	93.8	100.0				
	150	6	Tr	77.8	92.9	Tr	Tr	Tr	1.1	2.4	Tr	Tr	100.0	21.1	4.7	89.5	100.0	10.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	89.5	100.0				
2	250	2	Tr	72.9	81.4	Tr	Tr	Tr	1.9	10.8	Tr	Tr	17.5	100.0	25.2	7.8	99.6	82.5	0.4	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	98.1	10.0			
	250	3	Tr	75.4	76.3	0.4	Tr	Tr	2.2	16.0	Tr	Tr	21.2	100.0	22.4	7.7	99.1	78.8	0.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	98.2	12.7			
	250	4	Tr	78.5	79.8	3.4	Tr	Tr	3.8	12.6	Tr	Tr	11.8	100.0	17.7	7.6	96.1	88.2	0.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	95.1	9.2			
	250	5	Tr	80.3	83.0	4.4	Tr	Tr	3.7	8.1	Tr	Tr	13.5	100.0	16.0	8.9	95.1	86.5	0.5	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	94.1	8.9			
	250	6	Tr	80.4	82.0	5.8	Tr	Tr	4.1	11.3	Tr	Tr	12.8	100.0	15.5	6.7	93.6	87.2	0.6	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	92.6	7.9			
3	350	1	Tr	78.6	70.3	0.7	Tr	Tr	15.0	6.1	1.9	11.8	100.0	6.4	23.6	89.1	88.2	8.3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	85.7	0.8				
	350	2	1.1	79.3	72.2	1.8	Tr	Tr	4.1	19.1	5.2	23.8	15.5	94.8	1.6	22.6	61.5	84.5	12.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	47.2	0.8			
	350	3	1.1	79.1	72.8	2.2	Tr	Tr	7.1	19.2	4.4	30.1	17.7	91.8	1.7	22.8	50.9	82.3	16.8	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	43.8	1.0			
	350	4	5.9	78.6	74.5	2.8	Tr	Tr	16.5	19.7	4.3	32.6	23.4	77.6	1.7	21.2	47.0	76.6	17.6	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	35.4	0.9			
	350	5	10.1	78.1	71.0	2.7	Tr	Tr	20.5	20.0	7.3	34.4	17.8	69.3	1.9	21.7	44.2	82.2	18.7	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	32.5	0.7			
	350	6	5.5	77.9	70.3	2.7	Tr	Tr	17.3	20.5	5.6	37.2	21.7	77.2	1.6	24	40.9	78.3	19.2	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	34.1	1.4			
4	300	1	Tr	85.7		Tr	Tr	Tr	1.1			Tr	4.6	100.0	13.2		80.4	95.4	19.6	100.0	100.0			100.0	100.0	71.7	71.2		
	350	1	Tr	92.8		Tr	Tr	Tr	4.7			0.9	13.3	100.0	2.5		76.2	86.7	22.9	100.0	100.0			100.0	100.0	75.6	60.3		
	400	1	14.0	89.8		Tr	Tr	Tr	20.4	8.7		1.9	15.9	65.6	1.5		41.2	84.1	56.9	100.0	100.0			100.0	100.0	41.2	Tr		
	500	2	81.9	81.4		Tr	Tr	Tr	15.0	16.5		2.7	30.1	3.1	2.1		0.3	69.9	97.6	100.0	100.0			100.0	100.0	6.1	Tr		
	500	5	83.9	80.0		Tr	Tr	Tr	13.0	18.1		2.1	11.1	3.1	1.9		0.1	88.9	97.8	100.0	100.0			100.0	100.0	6.1	11.9		

備考 1. 揮発 Se は次式によって算出した。100 - (水溶 Se + 酸溶 Se + 残渣 Se)。2. 試料は No.1~3 は澱物 (b)、No. 4 は澱物 (c)。3. H₂SO₄ 混和率は No.1 65%, No. 2~4 50% 対澱物。4. NaOH 浸出残渣は酸浸出残渣を NaCl 飽和溶液で処理して PbSO₄ を除去し更に NaOH 溶液 (NaOH 100g/l) で加温処理した残渣。

3.2.4 焙焼の要領

No.1~3 はそれぞれ一定温度の連続焙焼, No.4 は段階的焙焼で, その要領は第21図の様にした。

3.2.5 実験結果

各採取試料を熱水浸出→酸浸出 (H₂SO₄ 25g/l) して分析した結果をまとめて第13表に示した。また酸浸出残渣を NaCl 飽和溶液で処理して PbSO₄ を除去し, この残渣をさらに NaOH 溶液 (NaOH 100g/l) で加温処理して, 最後の残渣中の Se, Te の量を調べた。第13表にその分布率を併記した。

3.2.6 考 察

澱物の場合は反応が複雑で不明な点が多いが, 従来の

1) 水溶 Cu 生成率が何れも (23) 式の当量以上である実験結果から判断出来る範囲で略述する。

ことから, 次のような反応が相当量あるものと判断せられる。

これは硫酸が少なく, かつ廻転式があるために, 澱物が充分空気に曝されるからである。

No. 4 の水溶 Cu 生成率が高いのは, この試料中の含 Cu 量が少ないのに浸出した Cu 量は No.1~3 と大差ないからである。

2) Ag₂SO₄ を生成する相互反応は 250°C で長時間保持しても起らない。350°C 1 時間ではまだ起らないがそれ以上になると少量の反応が起る。400°C 以上になると反応は急速に進む。

3) No.1 の揮発 Se が No.2 より多いのは硫酸量が多いからである。

4) 硫酸量を 65% 以上加えた場合は 120°C 附近で少

量の赤色 Se が発生するのを認める。これは H₂Se の分解によるものであらうと考えられる。

5) No.3 の酸溶 Ag は Ag₂SeO₃ が溶解したものと考えられる。No.4 の酸溶 Ag はこれに相当する酸溶 Se が存在しないので, Ag₂SO₄ が他の酸化金属と水に難溶性化合物を造り, これが酸に溶解したものと考えられる。(次項参照)

6) NaOH 浸出残渣中の Se, Te の比率から, Telluride が Selenide より酸化し易いことが判る。

7) Te は 400°C 以上では NaOH 溶液に完全に浸出可能となるが, 500°C で 5 時間加熱すると一部難溶性となる。また H₂SO₄ 25g/l の稀硫酸には Te の 30% 程度が溶解したに過ぎなかつたが, H₂SO₄ 濃度を 100~150g/l とすれば 70~80% までは浸出することが出来る。(難溶性 Te については次項参照)

3.2.7 難溶性 Ag 及び Te 化合物の生成について

Ag₂SO₄ は水溶性であり, TeO₂ は酸またはアルカリに可溶性である。

加熱中にこれが難溶性となるのは澱物中のある成分と難溶性化合物を造ることによるものと考えられる。そこでこれを確めるために, Ag₂SO₄ と TeO₂ 及びこれらと CuSO₄, CuO, PbSO₄, Sb₂O₃ それぞれとの等量 (モル比) 混合物を調製し, その 1.0g を磁製ルツボに採り, 500°C で 1hr 加熱後粉砕して稀硫酸 (H₂SO₄ 100g/l) で 2hr 煮沸浸出を行つたが, この時生成した難溶性化合物は第14表のようなものであつた。

この様な物質が澱物の硫酸混和焙焼の際にも生成するものと考えられる。そしてその組成及び浸出率は, 生成条件及び浸出条件によつて変化するものと考えられる。

3.3 新処理法における SeO₂ 揮発反応の特徴について

新処理法は澱物に比較的小量の硫酸を加えて前焙焼を行うことにより, もつとも効果的に CuSO₄ を生成せし

第14表 難溶性Ag及びTe化合物の生成

試料	分 布 率 %						残渣中モル比		
	浸 出 液			残 渣					
	Ag ₂ SO ₄	TeO ₃	Sb ₂ O ₃	Ag ₂ SO ₄	TeO ₂	Sb ₂ O ₃	Ag ₂ SO ₄	TeO ₂	Sb ₂ O ₃
Ag ₂ SO ₄ ・Sb ₂ O ₃ 等 量 混 合 物	47.5	-	0.6	52.5	-	99.4	1	-	1.9
TeO ₂ ・Sb ₂ O ₃ 等 量 混 合 物	-	27.7	12.4	-	72.3	87.6	-	1	1.2

めることが出来る。前焙焼の間に揮発するSeは極めて少ない。

次いで揮発焙焼に移れば、先に生成したCuSO₄によりCuSO₄混合焙焼の場合と同様の反応によつて、500°~550°Cの比較的低温で容易にSeO₂を揮発せしめることが出来る。

そしてSeO₂の揮発反応にあずかるCuSO₄-SO₄の大部分はAg₂SO₄となつて回収され、SeO₂揮発のために特にH₂SO₄を消費するということがない。

以上は本焙焼法の特徴であつてその基礎的な問題については実験の項で述べた。

4. 故鉛及び転炉煙灰より副産する粗鉛の処理法改善と副産物の回収

4.1 佐賀関の鉛電解設備

佐賀関製錬所では、昭和12年に電気鉛月産1,200tのベツト電解設備を建設し、朝鮮鎮南浦において製錬した粗鉛を電解精製して本格的に電気鉛の生産を開始し、終戦近くまで毎月1,000t前後の生産を続けて来た。

当時の鎮南浦粗鉛の品位は大体第15表の様なものであつた。

4.2 戦後鉛電解設備の活用

終戦と共に操業は一時休止したが、昭和21年3月より国内各地の故鉛、鉛滓を受入れ、これを原料として操業を再開した。

その後国内鉱山の開発が進むにつれ、豊羽鉱山をはじめ各地の鉛鉱を受入れて当所で製錬して粗鉛としたものを主原料とし、銅製錬の転炉煙灰を処理して回収した粗鉛をも一諸に原料としている現状にある。

4.3 故鉛及び副産粗鉛の成分

当所で処理している故鉛や転炉煙灰出の粗鉛並びに最近の鉱石出粗鉛の成分の一例を示すと第15表の通りである。

鉱石出の粗鉛はそのまま電解精製にかけ得るが、故鉛

第15表 原料鉛の成分例

	含 有 率 %							
	Au g/t	Ag g/t	Cu	Pb	As	Sb	Bi	Sn
転炉煙灰出粗鉛	17	1.766	0.78	89.49	2.46	2.31	1.77	1.98
故鉛A	7.6	314	0.10	96.51	0.04	1.47	0.30	1.17
故鉛B	25	719	0.39	93.90	0.08	3.65	0.20	0.99
鉱石出粗鉛	9.5	2.772	0.28	98.04	0.30	0.35	0.05	0.01
鎮南浦粗鉛(参考)	150	2.800	0.20	98.20	0.35	0.40	0.10	0.005

や転炉煙灰出の鉛はSnを始め各種の不純物が相当多く、電解前にあらかじめある程度除去する操作が必要である。

4.4 従来の処理法

従来はこれら故鉛や回収鉛の前処理として、反射炉による柔鉛法を採用していた。すなわちまず反射炉で400°~450°Cに熔解して銅滓を除き、ついで800°~900°CでSnを酸化せしめて湯面に浮ぶ滓をかき出し、次に600°~700°Cとして湯中に空気を吹き込んでSbを揮発或いは緩化し、適当な時期に熔鉛を抽出して陽極板に鑄造していた。

本法には次の欠点がある。すなわち

- 1) Pbも多量に酸化される(不純物の6~8倍)のでPbの直接採取率が低い。
- 2) Sb, Snが揮発ロス或いは未回収の状態となつて放置される。
- 3) 処理時間が長く燃料工数を多く要す。
- 4) 粉塵の飛散多く高熱作業のため作業環境極めて悪い。
- 5) 反射炉の稼働能率が極めて低い。

4.5 新処理法

新処理法は研究の結果昭和26年4月実操業に移したもので

- (1) 柔鉛法によつてこれまで放置した滓類及び粗鉛や電気鉛の熔解滓の処理に都合の良いこと。
- (2) 装置が簡単なこと。
- (3) 苛性ソーダの使用量が比較的小なくてすみこと等を考慮した独特のソーダ処理法を採用することにした。すなわち

- 1) 原料鉛を450°~500°Cに熔解し、苛性ソーダと、酸化剤として鉛滓類(含有するPbOの利用及びSn, Sbの回収のため)を投入して攪拌し、As, Snのほとんど全部とSbの大部分をソーダ塩として鉛より分離する。ソーダ処理後の粗鉛は陽極板に鑄造する。

処理前後の粗鉛品位を第16表に示す。

第16表 ソーダ処理前後の粗鉛成分例

	含 有 率 %							
	Au g/t	Ag g/t	Cu	Pb	As	Sb	Bi	Sn
処理前の粗鉛	52.5	1,128	0.90	92.78	0.34	3.21	0.55	1.60
処理後の粗鉛	48.0	938	0.20	97.12	0.02	1.89	0.52	0.02

2) このソーダ塩

(スカム)を熱水で浸出してSn, Asを含む浸出液と、Sbを含む残渣とに別ける。

3) 浸出液を精製して第17表のような条件にて錫電解を行う。

第17表 錫の電解条件

電解前液	Sn濃度	30.29g/l
	Total NaOH	80g/l
電解後液	Sn濃度	2.3g/l
槽電極	鉄板製5段カスケード	
陰極	鉄板	
陽極	鉛板	
両極間距離	50mm	
槽電圧	2.2V	
電流密度	0.55Amp/dm ² K	
電型錫品位	99.9%以上	

4) 電解後液は冷却してAsを晶出せしめ、必要により消石灰で苛性化した後、煮詰めて苛性ソーダを回収する。

5) 浸出残渣は約5%の木炭粉を混じ、ジロー式電気炉で還元して粗メタルとし Sb_2O_3 の原料とする。

6) 高クロム鑄鉄製揮発鍋に5)の粗メタルを溶解し、 $600^\circ\sim 650^\circ\text{C}$ に保ちつつ空気を吹き込んで Sb_2O_3 を揮発せしめ、バッグフィルターにて捕集する。

4.6 新旧処理法の成績比較

前処理法としての反射炉柔鉛法とこのソーダ処理法との実績を比較すると第18表の様になり、操業費を約10%低くし得たのみならず、Au, Ag, Pbの停滞率も減少し、新たにSb, Snを副産物として回収することを得た。

第18表 鉛前処理新旧成績比較

	経 費 %					停 滞 率 %				回収率%
	燃料費	苛性ソーダ費	労務費	補修費	計	Au	Ag	Pb	Sn	Sb
柔鉛法	72.1	-	26.6	1.3	100.0	4.1	4.2	14.4	-	-
ソーダ処理法	20.1	33.5	24.2	11.2	89.0	1.5	1.8	5.0	72	70

備考 旧法 昭和24年上期平均。新法 昭和28年上期平均。

5. 鉛電解液の処理法と副産物の回収

5.1 佐賀関鉛液物の成分

当所の鉛電解液物は第19表に示すような組成である。

第19表 鉛液物の成分例

	含 有 率 %							
	Au	Ag	Cu	Pb	Sb	Sn	Bi	As
鉛液物	0.1~0.15	3~8	2~4	10~12	30~45	0.1~0.5	5~15	0.1~0.5

5.2 従来の処理法

旧処理法では液物を乾燥炉に入れてPb, Sb, Sn等を酸化させ、これを反射炉で溶解して金銀含有率の高い貴鉛とし、緩は製錬に繰返し、貴鉛は分銀炉で処理してBiを含む鉛密陀を分離して粗金銀板に鑄造する。本法は第21表に示す様にAu, Ag, Pbの製錬への繰返率が著しく大きく、有価物たるSb, Bi等の回収がほとんどかえりみられない(Biは断続的に密陀に濃縮してきた都度塩酸処理で回収した事があつた)欠点があつた。

5.3 新処理法

新処理法では湿液物をそのまま反射炉で還元気流中で溶解すると、有価物の大部分が金銀と共に合金として得られるから、これを前述の Sb_2O_3 揮発炉で処理してSbを Sb_2O_3 として回収し、処理後のメタルは分銀炉で粗金銀と密陀とに分離する。密陀からPbとBiを回収するにはまずこの密陀を還元溶解してBiを含む鉛アノードを造り、鉛電解を行ってPbを電気鉛として回収する。この時のスライムを溶解してBiアノードとし、電解して電気ビスマスとして回収する。含Bi鉛アノード及びBiアノードの分析例並びにそれぞれの電解条件を第20表に示す。

第20表 Pbアノード及びBiアノード分析例並びに電解条件

	含 有 率 %					
	Au	Ag	Cu	Pb	Bi	Sb
Pb アノード	0.19	2.85	0.30	67.61	26.69	0.59
Bi アノード	0.40	5.95	0.27	7.00	82.59	1.67
鉛 電 解 液	組 成		Pb 80	Total SiF ₆ 210 g/l		
	液 温		常 温			
	電流密度		0.40Amp/dm ² K			
	電 圧		0.3V			
ビスマス電解液	組 成		Pb 80	Total SiF ₆ 350 g/l		
	液 温		常 温			
	電流密度		0.43Amp/dm ² K			
	電 圧		0.3V			
	カソード		銅 板			

5.4 新旧処理法の成績比較

第21表 鉛液物処理新旧成績比較

	繰返率%			メタルへの分布率%						回収率%		
	Au	Ag	Pb	Au	Ag	Pb	Sb	Bi	Pb	Sb	Bi	
旧法	34.5	35.8	70.0	65.4	65.2	30.0	-	-	-	-	-	
新法	2.5	3.7	10.0	97.5	96.3	90.0	80.0	98.1	80	76	90	

備考 旧法 昭和24年上期平均。新法 昭和28年上期平均。

6. 銅電解液の浄液法の改善

6.1 電解液成分の調整

粗銅を電解精製する場合、銅は電気化学的のみならず、化学的にも溶出するので、電解液中の銅は増加する。また粗銅中のNi, As, Fe等の不純物も電解液中に増加して来るから、銅の濃度を調節すると共に、これ等の不純物が一定標準以上に増加しない様、電解液の一部を電解系列外に取り出し浄液を行う必要がある。

6.2 従来の浄液法とその欠点

佐賀関における従来の浄液法は電解液中のNiが20g/lを超えないことを目標に、電気銅の生産が1,000t/月の時は約150m³/月の電解液を廃液として取り出しこれに銅を加え遊離酸を中和して浄液に附したのであるが、この量を取り出しただけではまだ電解液中のCu分が増加するので、不溶性アノードにより造酸電解を行ってCu分の調節を行って来た。

しかしこの方法には次の様な理由により満足出来ないものがあつた。

1) 丹パンの過剰生産

まず必要量の浄液をするとそれによつて多量の丹パンが必然的に生産され、市況によつては丹パンの生産過剰となり、そのストックに悩まされることがある。またこの時丹パンの生産量を抑え様とすると浄液量が制約されて、電解液中の不純物が漸増して、Niの濃度が20g/lを超えることもあつた。

2) 造酸電解による電力消費

造酸電解を必要とするが、この電解による電気銅生産には、普通の電気銅生産に比し約7倍の電力を消費してすこぶる不経済である。しかも一方では、浄液で廃液に

銅を加えて遊離酸を中和するため、多量の蒸汽を消費しなければならないという矛盾がある。

3) 工程複雑と Cu, Ni の停滞

浄液工程が複雑で Cu, Ni の停滞量が多く、したがって諸経費を多く要する。

6.3 新浄液法の採用

そこでこの様な不満な点を解消するため、電解液中に溶出する銅量に相当するだけの電解液を廃液として取り出して、遊離酸を中和することなく濃縮して硫酸銅を結晶せしめ、後液を脱銅電解に附し、その後液を蒸発槽にて無水の Ni 塩が析出しない程度に濃縮し、これを冷凍機にて -20°C に冷却して硫酸ニッケルを結晶せしめ、遊離酸を後液として銅電解液に戻す新しい酸性浄液系統によることとした。

普通の酸性浄液法では脱銅後液を蒸発濃縮して、Ni, Fe 等の硫酸塩を無水物として析出せしめ、遊離酸と分離する方法をとっている様であるが、この方法は実際作業上色々な困難があるので、上述の如き冷凍結晶法を考案実施したのである。第22図は各温度における硫酸溶液中の NiSO_4 の溶解度の図表で、 -20°C ではほとんど完全に NiSO_4 を結晶として分離出来ることを示す。

* -20°C における溶解度は筆者の測定値

第22図 H_2SO_4 溶液中の NiSO_4 の溶解度

第23図 冷凍結晶装置の図解

第23図は冷凍結晶装置の図解である。

6.4 新浄液法の利点と真空蒸発法の採用

この新浄液法の採用により従来の中和法の欠点を解消し得たのみならず、新法の特徴として大きくとり上げられることは、中和法の場合の様に蒸発濃縮の際に加熱面にスケールが附着することがないので、三重効用真空蒸発缶を採用することが可能となり、蒸汽を非常に節約出来ることとなつた。第24図は真空蒸発装置の図解である。

6.5 新旧両法の成績比較

第22表に新旧両法の成績比較を示す。

第22表 浄液新旧成績比較 (中和法を100とす)

		中和法	酸性法	
		普通蒸発槽	普通蒸発槽	真空蒸発槽
物 品	費 用	2.15	2.15	2.15
労 務	費 用	9.26	9.26	9.26
経 費	費 用	4.94	4.94	4.94
補 助	工 作 費	5.25	5.25	5.25
門 部	電 力 費	5.30	1.86	3.21
助 費	其 他 費	0.50	0.50	0.50
連 費	蒸 汽 費	57.10	51.02	20.20
管 費	其 他 費	8.03	8.03	8.03
理 費	管 理 費	7.47	7.47	7.47
合 計		100.00	90.48	61.01

附表 電力費及び蒸気費の比較 (中和法を100とす)

		中和法	酸性法	
		普通蒸発槽	普通蒸発槽	真空蒸発槽
電 力	造 酸 電 力	88.74	23.81	23.81
費 用	電 力 費	11.26	11.26	36.71
計 算	電 力 費	100.00	35.07	60.52
蒸 汽	脱 酸 電 力	42.44	21.15	21.15
費 用	蒸 汽 費	49.55	68.20	14.23
計 算	蒸 汽 費	8.01	0	0
合 計		100.00	89.35	35.38

第24図 真空蒸発装置図解

この表により明らかなように新法の採用により浄液費の著しい節減を得たが、さらに操業上においても多大の成果を挙げることが出来た。すなわち

1) 浄液量も Cu 濃度を目標として処理することとなつたので、Ni, As 等の不純物は従来の中和法による場合よりも多く除去され、電解液の Ni 濃度は 20g/l から 7~8g/l に、As 濃度は 5g/l から 2g/l に減少し、かつ電解液中に停滞していた Ni は、これを硫酸ニッケルとして製品化し得たこと。

第23表 浄液量と丹パン量の関係

$$X = \frac{A}{1 - \frac{x}{100}}$$

ただし A 中和法による浄液量
X 酸性法による浄液量
x 酸性法における粗硫酸中への不純物の分布率

生産銅量 1,000t/月の場合

(対象となる成分)	浄液量 m ³ /月			生産丹・パン量 t/月		
	Cu	Ni	As	Cu	Ni	As
中和法	450	150	150	300	100	100
酸性法	450	190	320	70	30	50
(対象となる成分) (の溶出率 %)	2.0	0.27	0.054			

電解液成分の平衡濃度 (g/l)

	Cu	Fe	Ni	As	Mg	Zn	free H ₂ SO ₄
中和法	45	1~2	18~20	4~5	0.3~0.4	0.5~1	180~190
酸性法	45	0.8~1	7~8	2~3	0.3~0.4	0.5~1	180~190

2) さらに冷凍結晶法を採用したため硫酸ニッケルの直接採収率を10%高め得たのみならず、その後液を銅電解液の硫酸補加用とすることが出来たこと。

3) また丹・パン生産量に伸縮性をもたすことが出来、需要に応じて月産70~170t程度まで変化させ、しかも浄液効果を一定に保つことが出来る様になつたこと。

4) 丹・パン生産量を縮小した時でも造酸電解を必要とせず、この場合には電力量の節約は表に現れた率よりもさらに大きく、新法の効果を発揮することとなる。

第23表に浄液量と丹・パン生産量との関係及び中和法、酸性法それぞれの場合の予想せられる電解液成分の平衡濃度を示す。

7. 結 言

以上のように電鍍操業全般にわたる合理化と有価物の回収について一応の目的を達成することが出来たが、まだ緒についたばかりでむしろ今後多くの問題が残っている。なお一層の合理化を期して努力を続けている。

終りに本件に関し御理解と御支援を頂いた岡部社長並びに本社幹部各位に感謝すると共に、大西電鍍課長、笹川係長及び関係各位の協力に謝意を表する次第である。

参考文献及び報告

- 1) Butts: Copper, pp. 169~174, 265~270.
- 2) 伊藤尚・石原超夫(九大): 昭和30年4月, 日本鉱業大会における報告。
- 3) Butts: Copper, pp. 277~278.
- 4) J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. X. pp. 765, 82C.
- 5) J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. XI. p. 40.
- 6) 浜田電気製作所カタログ。
- 7) 斎藤平吉: 日本鉱業会誌, 41巻, 485号, 大正14年9月, 726頁。
- 8) E. I. Danilushkino, A. W. Babajewa: Z. anorg. allgem. Chem. 17 [1936] Bd. 226.