新方式によるカドミウム製錬について (第1報)

——焼結煙灰中のカドミウムの硫酸化および

浸出液の浄液法について——

正 会 員 三 村 晴 夫

Fundamental Researches for Construction of New Cadmium Plant (1st Report)

——Sulfatizing of Cd in the sintering plant flue dust and purification of the leaching solution——

Haruo MIMURA

The sintering plant flue dust from Mikkaichi zinc electro-thermic smelter of Nippon Smelting Co., includes 24% Cd, 18% Zn, 18% Pb, and 5% S. Cadmium in this flue dust were recovered successfully by the selective sulfatization, followed by water leaching, purification of the leached solution and cementation by zinc plate.

25wt % of concentrated sulfuric acid are added to the flue dust, heated up to 450°C during 1 hr. and leached by water. By this process, 93.6% of Cd in the flue dust, 11.2% of zinc, and 65% of Tl are leached. Almost 100% of Pb and Tl in the leached solution are precipitated by the addition of KMnO_4 at pH 6.

1. 緒 言

日本製錬株式会社三日市製錬所においては、数年前より焼結煙灰からのカドミウム回収の研究に着手し、まず従来国内製錬所で行なわれている電解法による製錬方式を確立したが、その後精製に減圧蒸留法を採用して新しい製錬方式を開発しこれを工業化することに成功した。本報告では主として基礎研究の結果について述べる。

2. 新製錬方式の特徴

現在実用されているカドミウム製錬方法には種々あるが、浸出液から置換によつて得たスポンジカドミウムを再び酸化溶解して電解する方法が最も一般的で、国内においてはすべてこの方式によっている。

当所において開発した方法は硫酸化焙焼、浸出、浄液、置換、成型融解、減圧蒸留、鑄造の工程にしたがつて行なわれ、その特徴は次の2点にある。

- (1) 硫酸化焙焼によるカドミウムの選択浸出
- (2) 減圧蒸留法による精製

カドミウム煙灰の硫酸添加による硫酸化焙焼はすでに広く行なわれている方法であるが、とくに焙焼機構について基礎的研究を行なつてカドミウムの選択硫酸化の最適条件を求めた。この方法によつて得たスポンジカドミウムは成型、融解すると、そのままでも普通市販製品に匹敵する純度をもっているが、さらに高純度の製品とするため減圧蒸留法による精製について研究試験を行な

い、好結果を得た。製品純度は99,999+％に達する。またこの方法の工業化に当たっては工場建設費が安いことも本方法の特徴のひとつである。なお、減圧蒸留法についての詳細は第2報にのべる。

3. カドミウム原料

当所は亜鉛鉱石を国内および海外10数カ所の鉱山から買鉱し、敦賀工場で焙焼した後、これを焼結して電熱蒸留法によつて亜鉛を製錬している。亜鉛精鉱および焼鉱の主要金属品位は第1表のとおりである。

第 1 表

	Zn	Cd	Pb	Cu	Au	Ag
亜鉛精鉱	52.72%	0.22%	0.71%	0.96%	1.3g/t	139g/t
亜鉛焼鉱	61.40	0.24	0.83	1.12	1.5	162

亜鉛製錬工程におけるカドミウムバランスを図示すると第1図のようになり、焼鉱中カドミウムの84%が焼結工程で揮発し、煙灰として焼結排ガス中に入る。この煙灰を捕集してカドミウム原料とする。

煙灰はきわめて微粒で、電子顕微鏡で観察すると、単独粒子の大きさはすべて 0.1μ 以下である。その真比重は 5.0、かさ比重は 0.3 程度で、成分は第2表に示すようにカドミウム、亜鉛および鉛を主成分とし、その他鉄、砒素、炭素、硫黄などを含有する。主要成分について示性分析を行なうと第3表のとおりである。

この煙灰を捕集する方法としては、後の処理方法との関連から湿式法は適さない。またきわめて微粒であり、かつ、高い電気抵抗を有することから排ガスに対して適度の調湿冷却を行なつて電気集塵装置により捕集することとした。

* 昭和37年2月19日受理

* 日本製錬株式会社取締役三日市製錬所長(現日本鉱業株式会社金属事業本部製錬部長)

第1図 亜鉛製錬工程のカドミウムバランス

第2表

成分	Zn	Cd	Pb	Cu	Fe	As	Au
含有率(%)	17.86	24.18	18.15	0.80	1.61	1.31	26.0
成分	Ag	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Sn	Sb
含有率(%)	4,330	1.24	0.21	0.19	0.05	0.02	0.01
成分	Bi	Tl	Mn	C	S	Cl	
含有率(%)	0.03	0.08	0.16	2.59	4.77	0.88	

第3表

元素	Total	Sulfate	Sulfide	Silicate	Ferrite	Oxide
Cd	24.18	5.59	0.20	0.38	0.08	16.18
Zn	17.86	tr	0.15	1.49	0.52	15.17
Pb	18.15	12.07	0.84	-	-	5.24
S	4.77	4.51	0.26	-	-	-

4. 焙焼および浸出

4.1 選択硫酸化焙焼

煙灰の主要成分は第3表に示すようにカドミウム、亜鉛および鉛で、酸化物と硫酸塩が大部分である。この煙灰からカドミウムを浸出するには直接硫酸浸出する方法、硫酸化焙焼して水浸出する方法などが考えられるが、硫酸浸出すると不純物の溶出が甚だしく、そのため後段の浄液工程が複雑かつ不完全になるのであまりよい方法とはいえない。できればカドミウムだけを選択的に浸出したい。この方法に関して R. E. Lund¹⁾らは金属酸化物の硫酸化系列の存在を認め、これを利用してカドミウムを選択的に浸出する可能性について述べている。筆者はこの現象について熱力学的検討を加えるとともに、各種の試験を行なつて当所煙灰に対する最適焙焼条件を求めた。

Lund らによれば硫酸化系列はつぎのとおりである。

* ΔF 計算の基礎数値は O. Kubaschewski, E. L. L. Evans; Metallurgical Thermochemistry よりとつた。Fe については省略した。

この系列において右の方に位置する金属の酸化物が、それよりも左にある金属の硫酸塩と反応し、その硫酸根を奪つてそれ自身が硫酸化し、硫酸塩を酸化物にする反応が可能であるという。すなわち、酸化カドミウムに対しては次のような交換反応が起こると考えられる。

また酸化鉛は次のように反応するであろう。

これらの反応に関与する硫酸塩が、酸化物から生成する反応の自由エネルギー変化を求めると次のとおりとなる*。

$$\Delta F_{T(6)} = -74,493 + 4.46T \ln T - 4.68 \times 10^{-3}T^2 - 0.81 \times 10^5 T^{-1} + 40.67T \text{ZnO}$$

$$\Delta F_{T(7)} = -77,970 + 3.77T \ln T - 6.97 \times 10^{-3}T^2 - 1.90 \times 10^5 T^{-1} + 40.33T \text{CdO}$$

$$\Delta F_{T(8)} = -87,871 + 5.13T \ln T - 6.69 \times 10^{-3}T^2 - 0.81 \times 10^5 T^{-1} + 36.18T \text{PbO}$$

$$\Delta F_{T(9)} = -91,208 + 13.60T \ln T - 11.98 \times 10^{-3}T^2 - 2.91 \times 10^5 T^{-1} - 22.46T$$

これらの式から求めた自由エネルギー-温度図を第2図に示す。 ΔF の値の順序は硫酸化系列の順序と一致している。また(3)(4)(5)の各反応の自由エネルギー変化は、(6)~(9)のそれを加減することによって得られるが、いずれも負となる。つぎに熱天秤を用いて各種硫酸

第2図 酸化物→硫酸塩生成反応の ΔF

第3図 各種硫酸塩の熱分解

塩の熱分解曲線を求めると第3図のようになり、これも硫酸化系列の順序と一致している。さらに(1)~(5)式の反応系物質を当量に混合し、示差熱分析を行なつたところ、いずれも硫酸化反応の発熱が明らかに認められ、 CdO と PbSO_4 の混合物の場合は全く反応は起こらなかった。

以上の検討から選択硫酸化反応の可能性はつきりしたので、つぎに合成試料による焙焼試験を行なつた。

煙灰の組成から考えて、カドミウムの硫酸化に有効に働くのは硫酸亜鉛であり、硫酸化焙焼の主要反応は(4)および(5)の反応であると考えられる。そこで CdO 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の当量混合物約 2g を磁製ボートに入れ、所定温度に保持した管状電気炉中に装入し、1時間焙焼した。温度を300~600°Cに変えて焙焼した結果を第4図に示す。図において450~500°Cで水溶性カドミウムの比率は最大となり、500°Cを越えると逆に減少する傾向がみられるが、これについてはあとで検討する。

つぎに煙灰中には鉛が相当に含まれていることから、 CdO 、 PbO 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ をモル比で1:1:2の割合に混合したものについても同じ方法で焙焼試験を行なつた。その結果、水溶性カドミウムの比率におよぼす焙焼温度の影響は PbO が存在しない場合とほとんど同じであることが明らかとなった。

4.2 硫酸添加による焙焼

煙灰に含まれる全硫黄量は約5%で、その大部分はカドミウムおよび鉛の硫酸塩として含まれており、酸化

第4図 $\text{CdO} + \text{ZnSO}_4$ 焙焼におよぼす温度の影響

物として存在するカドミウムの硫酸化には効果をもたない。したがって硫酸化焙焼に当たっては、何等かの方法で硫酸根を与えてやる必要がある。R.E. Lund ら²⁾は煙灰中の硫黄を利用する方法のほかに、硫酸亜鉛、硫酸鉄など金属硫酸塩を加えて焙焼する方法を提案している。しかしながらこの方法は金属硫酸塩が他工程の中間製品として産出される場合以外はコスト高となるので、従来行なわれている硫酸を添加して焙焼する方法について検討を行なうこととした。この場合、まず煙灰中の金属酸化物は硫酸添加により特に選択性をもつことなく硫酸塩となり、次に昇温によつて選択硫酸化反応が進行し、鉛およびカドミウムが硫酸化されると思われる。

したがって硫酸の添加量によつて硫酸化の程度が左右されるから、添加量は煙灰組成に応じて規正されねばならない。第3表に示した煙灰組成のうち、硫酸塩以外の形の鉛、カドミウムを硫酸化するに要する理論硫酸量は煙灰に対して19%となる。これに安全をみて25%の硫酸を加えたもの、およびこれと当量の硫酸亜鉛41.2%を加えたものにつき、450°Cで1時間焙焼し、両者を比較したところかえつて硫酸を添加した場合の方がよい結果が得られた。そこでこの場合の最適焙焼条件を求めるため、温度および硫酸添加量を変えて焙焼を行ない、第5

第5図 煙灰の硫酸化焙焼におよぼす温度の影響

第6図 煙灰の硫酸化焙焼におよぼす硫酸添加量の影響

図、第6図に示すような結果を得た。カドミウム浸出率は焙焼温度450~500°Cの場合が最高となり、硫酸添加量25%まで急上昇する。一方砒素浸出率は焙焼温度が高いほど少なく、硫酸添加量が増大するとともに多くなる。焙焼時間は1, 2, 3時間として試験を行なったがほとんど浸出率に変化なく、1時間で充分反応が進行することが確かめられた。

これらの結果から、硫酸を添加して焙焼する方法は、適当な条件を選定すればすぐれた方法であり、最適焙焼条件は当所煙灰の場合、硫酸添加量25%、焙焼温度450~500°C、焙焼時間1時間程度であることが明らかとなった。

4.3 焙焼物の組成

焙焼温度の影響は第4図に示した合成試料の焙焼の場合と非常によく近似しており、やはり500°C以上で浸出率の低下がみられる。この原因を調査するため種々の試料についてX線回折を行なった。

まずCdOとZnSO₄の当量混合物に少量の水を加えたものを450°Cおよび650°Cでそれぞれ1時間焙焼し、焙焼物のX線回折を行なうと第7図(1)、(2)のようになる。すなわちこの両者を比較すると、450°Cでは生成系のZnOとCdSO₄、それに若干の未反応のCdOがそれぞれはつきり認められるのに対し、650°Cでは不明の強い線が表われ、CdSO₄がほとんど認められない。これは大部分のCdSO₄が、複塩あるいは塩基性塩として存在することを示すものと思われる。

つぎにCdO, PbO, ZnSO₄をモル比で1:1:3の割合に混合し、450°Cおよび650°Cで1時間焙焼したもの、およびCdSO₄, PbSO₄, ZnOのモル比1:1:3の混合物についてX線回折図を示すと第8図(1)、(2)、(3)のようになる。450°Cの場合、反応生成物であるCdSO₄, PbSO₄, ZnOはいずれもはつきり認められるが、これ

(1) 450°C 1hr 焙焼
(2) 650°C
第7図 CdO+ZnSO₄

(1) 450°C 1hr 焙焼
(2) 650°C
(3) CdSO₄, PbSO₄, ZnO 混合物
第8図 CdO+PbO+ZnSO₄

(1) 硫酸25% 450°C 1hr 焙焼物
(2) 浸出率
第9図 煙灰の硫酸化焙焼

らの混合物の回折図とは明らかに異なり、複塩または塩基性塩と思われる○印の線が弱く表われている。650°Cになると、3PbO·SO₃が認められるほか、CdSO₄が認められなくなり、その代りに○印の線が非常に強くなっている。これらの事実から○印をつけた線はCdO, PbO, ZnSO₄が存在する選択硫酸化反応の際に生ずる複塩を示すものと考えられるが、その組成については判明していない。

実際の煙灰に硫酸25%を添加して、450°C 1時間焙焼した焙焼物のX線回折図は第9図(1)に示すとおりで、合成試料の焙焼で認められた○印の線がはつきりと認められる。またこの焙焼物を水浸出した浸出率のX線回折図は第9図(2)のようになり、複塩の線は認められなく

なる。PbSO₄の混合した試料を焙焼する際には、低温でもすべて●印の回折線をしめす複塩が生成しており、この複塩はCdの浸出率には影響ない化合物であり、500°C以上の焙焼温度で、浸出率の低下するのは、他の難溶性の化合物の生成に起因するわけであるが、この化合物をX線回折によつて確認するには至らなかった。

焙焼物からの浸出は水で行なうが、温度は比較的高い方がよく、70°C 3時間の浸出でほとんど完全である。

第4表に焙焼物、浸出滓および浸出液の代表的分析値および成分分布率の一例を示した。

第 4 表

成 分	焙 焼 物		浸 出 滓		浸 出 液	
	分析値	分布率	分析値	分布率	分析値	分布率
Cd	Total	21.66	100	2.40	6.4	93.6
	Cd/CdSO ₄	20.05	92.5	0.36	1.0	-
	/CdO	1.00	4.6	1.35	3.7	-
	/Silicate	0.30	1.4	0.03	0.1	-
	/Ferrite	0.20	0.9	0.60	1.6	-
Zn	Total	15.65	100	23.79	87.5	11.2
	Zn/ZnSO ₄	2.60	16.6	0.78	2.9	-
	/ZnO	11.10	71.0	19.65	72.3	-
	/Silicate	0.90	5.8	1.49	5.5	-
	/Ferrite	0.66	4.2	1.34	4.9	-
Pb	Total	17.05	100	29.57	>99.9	0.018
	Pb/PbSO ₄	14.39	84.5	25.79	87.2	-
	/PbO	2.66	15.5	3.80	12.9	-
S	Total	9.85	100	5.56	32.5	-
	Soluble S	7.07	71.7	0.57	3.3	-
As	1.66	100	2.56	89	<0.001	≒ 0
Fe	1.74	〃	2.93	97	0.0009	≒ 0
Cu	0.13	〃	0.21	93	<0.0001	≒ 0
Tl	0.052	〃	0.024	22	0.132	65
Sn	tr	-	tr	-	-	-
Sb	0.22	-	0.21	-	-	-
Bi	tr	-	tr	-	-	-
Au	g/t 23.5	100	g/t 38.5	94	-	-
Ag	4,036	〃	6,953	99	-	-
C	0.95	-	1.17	-	-	-
Cl	1.37	100	0.07	3	4.25	94
SiO ₂	0.41	-	0.69	-	-	-
Al ₂ O ₃	2.53	-	2.78	-	-	-
MnO ₂	0.08	-	0.08	-	Mn 0.035	-
CaO	0.68	-	1.14	-	-	-
MgO	0.02	-	0.03	-	-	-

表によると、煙灰中の鉛およびカドミウムが選択的に硫酸化される状況が明らかに示されている。浸出滓は残留カドミウムおよび亜鉛を回収し、金、銀、鉛原料となる。

5. 浄 液

5.1 浄液の方法

焙焼浸出によつて得られる浸出液の代表的な組成は第4表に示すとおりで、浸出における不純物の溶出は非常に少ない。浸出液から亜鉛によつてカドミウムを還元置換し、スポンジカドミウムを得る際に共沈析出する不純物のおもなるものは鉛およびタリウムで、亜鉛板による浸出液中のPb、Cd、Tlの置換速度は常温で第10図に

第10図 亜鉛板による Cd, Pb, Tl の置換析出

示すようになる。すなわち、カドミウムの析出が100%に達して完了した時、鉛のほとんど全量と、タリウムの約50%が析出する。タリウムは単極電位が亜鉛に近いので、Cd++が多い間はその析出がおさえられるが、置換末期になると急激に析出する。このような理由から鉛およびタリウムは、いずれも置換前に除去しておく必要がある。

液中の鉛およびタリウム除去には多くの方法が考えられるが、両者に共通の方法をとれば浄液は1工程ですむので便利である。このような方法としては、

- (i) 亜鉛末またはカドミウム末を加えて置換除去する方法
- (ii) クロム酸カリにより不溶性塩とし、沈殿除去する方法
- (iii) 過マンガン酸カリによりタリウムは不溶性塩とし、鉛はマンガンスライムに吸着して沈殿除去する方法

などが考えられる。(i)の方法は鉛に対しては有効であるが、タリウムは残留量が多くなり、あまり効果的とはいえない。また(ii)の方法は液中にクロムが残留し、スポンジを汚染するおそれがある。このような理由から(iii)の方法を採用することとした。

5.2 鉛除去の機構

鉛イオンを含む液に過マンガン酸カリを加えた場合の反応について、C. Forchhammer³⁾は硝酸鉛中性溶液に加えるとつぎのように反応し、過マンガン酸鉛の褐色沈澱を生ずると述べている。

また福島⁴⁾は硫酸亜鉛水溶液中のPb++がMnO₂の存在により、これに吸着されて共沈除去されることを明らかにし、液中の亜鉛および硫酸の濃度が低いほどPb++は共沈しやすくなると述べている。このような吸着現象は硫酸カドミウム溶液中でも同様に起ると考えられ

る。浸出液中の Pb^{++} 濃度は $0.01g/l$ 程度ときわめて希薄なので、主として共沈によって除去されるであろう。このような考えから鉛除去の機構を推定すると、浸出液に加えた過マンガン酸カリは、初めから液中に存在する少量（約 $0.05g/l$ ）の Mn^{++} と反応してマンガンスライムを生成すると思われる。

また後述する脱タリウム反応(13)でもマンガンスライムを生ずるのでこれらにより Pb^{++} が吸着除去されと考えられる。

5.3 タリウム除去の機構

過マンガン酸カリによる脱タリウム反応には2種あると考えられる。E. Carstanjen³⁾ は硫酸第1タリウム中性溶液に過マンガン酸カリを加えると、過マンガン酸塩と水酸化物の混合沈殿を生じ、濃厚溶液では過マンガン酸塩が多く、希薄溶液では水酸化物沈殿が多いといっている。その反応はつぎのように推定される。

浸出液中のタリウムは Tl_2SO_4 として含まれており、その濃度は $0.1 \sim 0.2g/l$ で希薄なものであるから前述の考え方にしたがえば、(13)式によりオキシ水酸化第2タリウムとして沈殿するものが多いと考えられる。この場合、硫酸ができるので酸化亜鉛を pH 調整用に加えておく必要がある。

5.4 浄液試験

Cd $63.5g/l$, Tl $0.15g/l$, Pb $0.010g/l$ の組成をもつ浸出液に酸化亜鉛 $1g/l$ を加えて pH を6程度に調節し、過マンガン酸カリを添加して鉛、タリウムの除去率を調査した。その結果を第11図、第12図に示す。この方法は常温できわめて有効な方法であるといえる。

6. 結 言

三日市製錬所の亜鉛電熱製錬における焼結工程より出る煙灰中のカドミウムを工業的に採取する方法につき基礎的な研究を行なつてきて、現在、その工業化に成功したが、第1報ではその工程の基礎となる焙焼、浸出、浄液の問題をとり上げて報告した。煙灰を直接に酸浸出す

第 11 図
過マンガン酸カリ
による鉛の除去

第 12 図
過マンガン酸カリ
によるタリウムの
除去

る方法では、煙灰中に含有される不純物がカドミウムとともに浸出されて、その後の浄液工程が複雑になるので硫酸添加によるカドミウムの選択硫酸化を行なつたが、煙灰に25%の濃硫酸を添加して、 $450^{\circ}C$ で1時間焙焼することにより、カドミウム93.6%、亜鉛11.2%、タリウム65%の浸出率でカドミウムを選択的に水で浸出する事に成功した。この浸出液中の鉛、タリウムを、過マンガン酸カリ添加によつて、ほとんど100%分離することができ、タリウムを副産するとともに、つぎの工程で得られるスポンジカドミウムの純度を上げることができた。

文 献

- 1) R. E. Lund, D. E. Wanes: Selective Sulfation for Cadmium Recovery at Josephstown Smelter, J. Metals 9,4 April 1957 pp 608-611
- 2) U.S. Patent 2,777,752 Recovery of Cadmium as Sulfate from Cadmium Oxide Containing Dust. Jan. 15 1957
- 3) J.W. Mellor: Inorganic and Theoretical Chem. Vol. 12 pp 336
- 4) 福島清太郎：亜鉛製錬に関する研究（第8報）昭和35年 日本鉱業会春季大会に発表