複雑硫化鉱の製錬 (第1報)*

——弱還元性雰囲気中における硫酸銅

および硫酸亜鉛の挙動について——

正 会 員 伊 藤 公 吉**

Studies on the Extractive Metallurgy of Complex Sulfide Ores (1st Report)

——Studies on behaviors of cupric sulfate and zinc sulfate in weakly reducing atmospheres ——

Kokichi ITO

Studies were made on behaviors of cupric sulfate and zinc sulfate in roastings with weakly reducing atmospheres.

Cupric sulfate was reduced to metallic copper with reducing gases containing CO only or CO and N₂ in a temperature range 500°~600°C.

Rate of the reaction is nearly proportional to $P_{CO}^{3/4}$, and an apparent activation energy for the cupric sulfate reduction is 8.3 kcal/mol, therefore the reaction is considered as a diffusion-controlled reaction.

The reaction product of zinc sulfate with reducing gases containing CO, CO₂ and N₂ ($p_{CO}/p_{CO_2}=1/9$) at 600° and 650°C was basic zinc sulfate ZnO·2ZnSO₄. At 700°C, zinc oxide and zinc sulfide (α -ZnS) were produced, which were formed stepwise by following reactions:

Rate of the reaction (1) is nearly proportional to $P_{CO}^{1/4}$ within the limit of these experiment, and an apparent activation energy of the reaction (1) is 20.3 kcal/mol.

Based on the above results, it may be considered that selective reduction of cupric sulfate with CO in the presence of zinc sulfate is possible.

1. 序 言

複雑硫化鉱である黒鉱はわが国の貴重な銅、亜鉛資源であることは広く認められているところで、したがって以前からその完全利用に関する研究は数多く行なわれた¹⁻⁷⁾。同和鉱業の小坂製錬所では流動焙焼炉による銅および亜鉛の同時硫酸化法を採用して銅および亜鉛の完全回収を行なっているが、金・銀の回収、脱銅電解時の消費電力量⁸⁾の点に難があり、よりすぐれた方法の出現が望まれている現状である。

筆者は黒鉱製錬の1方法として、一旦、硫酸化焙焼を行ない、引続いてさらに選択還元焙焼を行ない、硫酸銅を金属状態にまで還元し、抽出処理のみによつて銅と亜鉛を分離し、さらに金・銀を銅とともに挙動させることにより金・銀の回収をも容易にする着想を得たので、弱還元性雰囲気中における銅・亜鉛・鉛の各硫酸塩および酸化第二鉄の挙動を求めた。ただし、第1報では硫酸銅と硫酸亜鉛の挙動について述べることにし、硫酸鉛および酸化第二鉄の挙動については第2報にゆずる。

2. 予 備 考 察

金属酸化物の還元と異なり、硫酸塩が還元性雰囲気中で示す挙動は、かなり複雑なものになることが予想される。したがつてある金属の硫酸塩、各種塩基性硫酸塩、各種酸化物、各種硫化物の安定存在領域と雰囲気との関係を明らかにしておくことは極めて重要なことであるから、W. Hirschwald⁹⁾等の β -Function法を用いて計算を行ない、安定存在範囲を求めた。なお、還元ガスはCOを用いるものとして計算した。

2.1 Cu-Cu₂O-CuO-Cu₂S-CuS-CuSO₄-SO₂-CO-CO₂系

厳密には塩基性硫酸塩をも考慮すべきであるが、煩雑にすぎるのでそれを省略してもCu, Cu₂O, CuO, Cu₂S, CuS, CuSO₄の間には15個の反応が考えられ、それら反応をSO₂, CO, CO₂を関与させて表わしたものが第1表である。第1列は反応式、第2列はSO₂, CO, CO₂の分圧の積の形の平衡恒数、第3列はlog Kの値、第4列はlog p_{CO_2}/p_{CO} をlog Kとlog p_{SO_2} とで表わした値である。 $p_{SO_2}=1\text{atm}$ とした場合、第1表の数値に基づいて作成される。

各相の安定存在領域は第1図のようになる。これから明らかなようにCu₂OとCu₂Sの存在領域にはさまれて金属銅の存在領域があり、しかも雰囲気中のSO₂分圧が小さければ小さいほど、金属銅の存在領域が広がる。

* 昭和38年6月26日受理 昭和36年4月日本鉱業大会において発表
** 資源技術試験所第二部

第1表 Cu/Cu₂O/CuO/Cu₂S/CuS/CuSO₄/SO₂/CO/CO₂ 間の反応

1	2	3	4
反 応	K=	log K=	log pCO ₂ /pCO=
1 2Cu+CO ₂ =Cu ₂ O+CO	pCO/pCO ₂	0.817-6.089x*	-log K=-0.817+6.089x
2 Cu+CO ₂ =CuO+CO	pCO/pCO ₂	-0.106+6.725x	-log K=0.106-6.725x
3 2Cu+2CO+SO ₂ =Cu ₂ S+2CO ₂	p ² CO ₂ /p ² CO•1/pSO ₂	-6.310+17.156x	1/2 log K+1/2 log pSO ₂ =-3.155+8.578x+1/2 log pSO ₂
4 Cu+2CO+SO ₂ =CuS+2CO ₂	p ² CO ₂ /p ² CO•1/pSO ₂	-9.100+16.500x	1/2 log K+1/2 log pSO ₂ =-4.550+8.250x+1/2 log pSO ₂
5 Cu+2CO ₂ +SO ₂ =CuSO ₄ +2CO	p ² CO/p ² CO ₂ •1/pSO ₂	9.104-4.910x	-1/2 log K-1/2 log pSO ₂ =-4.552+2.455x-1/2 log pSO ₂
6 CuO+CO ₂ +SO ₂ =CuSO ₄ +CO	pCO/pCO ₂ •1/pSO ₂	-10.408+1.818x	-log K-log pSO ₂ =10.408-1.818x-log pSO ₂
7 Cu ₂ O+CO ₂ =2CuO+CO	pCO/pCO ₂	-1.030-7.366x	-log K=-1.030+7.366x
8 Cu ₂ O+3CO ₂ +2SO ₂ =2CuSO ₄ +3CO	p ³ CO/p ³ CO ₂ •1/p ² SO ₂	-21.846-3.732x	-1/2 log K-2/3 log pSO ₂ =7.282+1.244x-2/3 log pSO ₂
9 Cu ₂ S+6CO ₂ +2SO ₂ =2CuSO ₄ +6CO	p ⁶ CO/p ⁶ CO ₂ •1/pSO ₂	-14.718-26.976x	-1/6 log K-1/6 log pSO ₂ =2.453+4.496x-1/6 log pSO ₂
10 Cu ₂ O+3CO+SO ₂ =Cu ₂ S+3CO ₂	p ³ CO ₂ /p ³ CO•1/pSO ₂	-7.128+23.247x	1/2 log K+1/2 log pSO ₂ =-2.376+7.749x+1/2 log pSO ₂
11 2CuO+4CO+SO ₂ =Cu ₂ S+4CO ₂	p ⁴ CO ₂ /p ⁴ CO•1/pSO ₂	-6.096+30.612x	1/4 log K+1/4 log pSO ₂ =-1.524+7.653x+1/4 log pSO ₂
12 CuS+4CO ₂ =CuSO ₄ +4CO	p ⁴ CO/p ⁴ CO ₂	-1.416-21.412x	-1/4 log K=-0.354+5.353x
13 2CuS+2CO ₂ =Cu ₂ S+2CO+SO ₂	p ² CO/p ² CO ₂ •pSO ₂	11.888-15.844x	-1/2 log K+1/2 log pSO ₂ =-5.944+7.922x+1/2 log pSO ₂
14 CuO+3CO+SO ₂ =CuS+3CO ₂	p ³ CO ₂ /p ³ CO•1/pSO ₂	-8.994+23.229x	1/2 log K+1/2 log pSO ₂ =-2.998+7.743x+1/2 log pSO ₂
15 Cu ₂ O+5CO+2SO ₂ =2CuS+5CO ₂	p ⁵ CO ₂ /p ⁵ CO•1/p ² SO ₂	-19.015+39.090x	1/5 log K+2/5 log pSO ₂ =-3.803+7.818x+2/5 log pSO ₂
16 2CO=C+CO ₂	pCO ₂ /p ² CO	-9.649+9.406x	1/2 log K+1/2 log pCO ₂ =-4.825+4.703x+1/2 log pCO ₂

*) x=10³/T T:°K第2表 Zn/ZnO/ZnS/ZnSO₄/SO₂/CO/CO₂ 間の反応

1	2	3	4
反 応	K=	log K=	log pCO ₂ /pCO=
1 Zn(g)+CO ₂ =ZnO+CO	pCO/pCO ₂	-6.650+10.168x*	-log K=-6.650+10.168x
2 Zn(g)+2CO+SO ₂ =ZnS+2CO ₂	p ² CO ₂ /p ² CO•1/pSO ₂	-16.082+31.222x	1/2 log K+1/2 log pSO ₂ =-8.041+15.611x+1/2 log pSO ₂
3 Zn(g)+2CO+SO ₂ =ZnSO ₄ +2CO	p ² CO/p ² CO ₂ •1/pSO ₂	-15.804+13.026x	-1/2 log K-1/2 log pSO ₂ =7.802-6.513x-1/2 log pSO ₂
4 ZnO+3CO+SO ₂ =ZnS+3CO ₂	p ³ CO ₂ /p ³ CO•1/pSO ₂	-9.517+21.134x	1/3 log K+1/3 log pSO ₂ =-3.172+7.045x+1/3 log pSO ₂
5 ZnO+CO ₂ +SO ₂ =ZnSO ₄ +CO	pCO/pCO ₂ •1/pSO ₂	-8.618+2.466x	-log K-log pSO ₂ =8.618-2.466x-log pSO ₂
6 ZnS+4CO ₂ =ZnSO ₄ +4CO	p ⁴ CO/p ⁴ CO ₂	0.164-18.389x	-1/4 log K=-0.041+4.597x
7 2CO=C+CO ₂	pCO ₂ /p ² CO	-9.649+9.406x	1/2 log K+1/2 log pCO ₂ =-4.825+4.703x+1/2 log pCO ₂

*) x=10³/T T:°K

つまり Cu と Cu₂S との間の境界線は 1/2 log pSO₂ にしたがって上下に平行移動するのであるから pSO₂ が 1 気圧以下であれば上記境界線は下方に向かって移動し、Cu の存在領域が広がる。例えば、pSO₂=0.01atm, 600°C ならば pCO₂/pCO=10^{5.6}~10^{6.0} に保てば硫酸銅は Cu₂S または CuS のような硫化物に変化することなく、金属銅になる可能性のあることを示している。

2.2 Zn-ZnO-ZnS-ZnSO₄-SO₂-CO-CO₂ 系

亜鉛についても銅の場合と同様、塩基性硫酸塩に関する計算は省略する(塩基性塩に関する信頼すべき熱力学的数値もない)。抽出操作によって銅から亜鉛を分離するという観点からすれば亜鉛は硫化物以外の形で存在することが重要なのであるから、硫化物の安定存在領域が

一応算出されれば十分である。Zn, ZnO, ZnS, ZnSO₄ の相互の間には 6 個の反応が考えられ、それら反応を SO₂, CO, CO₂ を関与させて表わしたものが第 2 表である。第 2 表の第 1, 2, 3 および 4 列の内容は銅の場合と同じである。第 2 表の数値に基づいて作成した、各相の安定存在領域図が第 2 図である。これによれば ZnSO₄ と Zn との間の境界線は CuSO₄ と Cu₂S との間の境界線よりもずっと高温の側まで延びているので、実際の還元焙焼操作においては ZnS が生成する可能性がより大きいことが推量される。

3. 実験装置および実験方法

(1) 実験装置：装置は第 3 図に示すような石英スプリング式熱天秤で、使用した石英スプリングは 120 回巻、読取望遠鏡の倍率は 30 倍、望遠鏡の視野内には一杯に 100

第1図 銅化合物の安定存在領域

第2図 亜鉛化合物の安定存在領域

第3図 実験装置

等分した尺度があり、1目盛当たりの重量変化は約0.55~0.56mgである。温度調節は電位差計式温度調節器を用いて行なつたが、温度検出の周期が15secであるので温度の精度は $\pm 10^{\circ}\text{C}$ であつた。

CO-N₂系還元ガスで還元を行なう場合は、COは約1,000°Cに加熱された石英管中の木炭に市販炭酸ガスボンベからのCO₂を通すことによつて製造した。CO-CO₂-N₂系還元ガスの場合は、ギ酸と濃硫酸とから製造したCOを圧縮ポンプでボンベに充填し、さらにそのボンベにCO₂を充填してそのボンベ内のCO分圧とCO₂分圧の比を所定の比としたCO-CO₂の混合ガスを調製して使用した。

(2) 実験方法：使用した試料はいずれも試薬特級品の硫酸塩で、300°Cに3hr加熱して結晶水を除去してから試料とした。

熱天秤中に流す還元ガスは常に150cc/minになるようにCOとN₂、またはCO-CO₂混合ガスとN₂を各々に毛管流量計を通し、計量して流した。試料は炉温が所定温度に達するまではN₂気流中に保持し、所定温度に達した後に還元ガスを送つた。焙焼する試料は常に0.2gをとり、高アルミナ質の試料皿(直径11mm、深さ5mm)中に保持した。

還元焙焼生成物は全て化学分析およびX線回折図による解析を通じて生成物の確認を行なつた。また重量変化に基づく解析との照合も行なつた。

4. 実験結果

4.1 硫酸銅の還元焙焼

硫酸銅還元焙焼の予備試験として100%COを用い、温度500°Cで焙焼したところ硫化物は確認できるほどに生成せず、全て金属銅にまで還元されたので、以後の実験においては還元ガスとしてCO₂を含まないCO-N₂系ガスを用いることとし、CO濃度としては5, 10, 15, 20, 30, 40および100%を選んだ。

硫酸銅は普通650°C付近から分解が始めるといわれているが¹⁰⁾、著者の実験においては既に600°Cでわずかながら分解の様相を示すので、焙焼温度としては600°C以

上はとらず、500°, 550° および 600°Cを選んだ。

第4図a, b, cはそれぞれ500, 550, 600°Cにおける減量曲線で、減量は最初の試料重量に対する百分率で表わしてある。CuSO₄がCuにまで変化する際の重量減少率は60.18%(理論値)であるが、第4図の減量曲線もすべて60%付近に収斂している。還元処理を受けた試料はすべて銅色の粉末で、X線回折および化学分析の結果によれば金属銅である。硫酸銅の水素酸元の際の減量曲線¹¹⁾と同様、この実験においてもCuSO₄→Cuまでの間の曲線上になんらの屈折点が見られないことおよび還元廃ガス中にSO₂が存在していること、また、還元を途中で中止した試料は金属銅および硫酸銅の混合物であることなどからCOによるCuSO₄の還元は

にしたがつて進行するものと仮定し反応速度式を導出した。すなわち、第5図に示すように試料はすべて球形と仮定し、反応は表面から求心的に進行し、生成した金属銅は硫酸銅に比してその比容が40%程度であるから反応表面には多くの隙間があり、反応ガスは自由に硫酸銅表面に到達できるものとする。また硫酸銅層が消失する求心方向の線速度は反応途中のいかなる時でも常に一定で k cm/minであるものとする。第5図において、反応の初めに硫酸銅は半径 r_i cmの球で、7 min 後には半径は $r_i - kt$ cm になつたものとすれば反応によつて消失した硫酸銅の体積は

$$\frac{4}{3}\pi r_i^3 - \frac{4}{3}\pi (r_i - kt)^3$$

となり、これを最初の体積 $\frac{4}{3}\pi r_i^3$ で割つた商は反応量の分率 x に等しい。

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r_i^3 - \frac{4}{3}\pi (r_i - kt)^3}{\frac{4}{3}\pi r_i^3} = x \quad \cdots \cdots (2)$$

$$(2) \text{ 式から } r_i(1 - \sqrt[3]{1-x}) = kt \quad \cdots \cdots (3)$$

$$\text{または } 1 - \sqrt[3]{1-x} = \frac{k}{r_i} t \quad \cdots \cdots (4)$$

第6図は縦軸に $1 - \sqrt[3]{1-x}$ をとり、横軸に反応時間 t をとつたもので原点を通る直線となつていて、上記(3)

第4図 COによるCuSO₄の還元曲線

第5図 硫酸銅粒子の還元過程模型図

式は良く反応速度を表わしていることがわかる。第6図の直線の傾斜から線速度 k を算出し、それからさらに速度恒数 K (mol/cm²・min)を計算して第3表に示した。

速度恒数 K と CO 濃度との関係を示すものが第7図

第3表 CO による CuSO_4 還元の際の反応速度恒数

CO 濃度 %	K mol/cm ² ・min 500°C	K mol/cm ² ・min 550°C	K mol/cm ² ・min 600°C
5	3.18×10^{-7}	4.44×10^{-7}	5.83×10^{-7}
10	4.66	6.41	8.59
15	6.91	9.92	12.6
20	8.35	11.5	15.4
30	11.5	16.5	23.1
40	13.4	20.8	31.1
100	27.1	32.0	41.2

である。 K は CO 濃度の $\frac{3}{4}$ 乗に比例して大きくなることがわかる。

また第8図は K と $\frac{1}{T}$ (T :°K)との関係を示し、これから求めた見かけの活性化エネルギーは8.3kcal/molである。

4.2 硫酸亜鉛の還元焙焼

硫化亜鉛の生成をできるだけ避けるために硫酸、亜鉛に対する還元ガスとしては $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{N}_2$ 系ガスを用いた。 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}=9$ である。 CO 濃度としては2, 4, 6, 8%の4種を選んだ。

硫酸亜鉛は702°Cから分解し始めるとされている¹⁰⁾ので、焙焼温度としては600°, 650°および700°Cをとった。

第9図a, b, cはそれぞれ600°, 650°, 700°Cにおける減量曲線で、減量は最初の試料重量に対する百分率で表わしてある。a図から明らかなように600°Cでは反応は

第7図 CuSO_4 還元の際の CO 濃度と反応速度恒数 K との関係 第8図 CO による CuSO_4 還元の際の反応速度恒数 K と反応温度逆数との関係

非常におそい。650°C(b図)になると反応は相当に早くなり、減量曲線は16%近辺に収斂してゆく。

$3\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ の変化の際の減量理論値は16.53%であるから650°Cでの還元焙焼産物は $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ なる組成の塩基性硫酸塩と推定されるが、ASTM カードにはこの化合物に関するものは未だないので、X線回折の面から固定することはできなかった。しかし、焙焼産物を水で抽出して未反応の硫酸亜鉛を除去し、残渣を化学分析して亜鉛と硫酸根の比を求めたところ、3.91:1であるから残渣は $3\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$ なる組成の塩基性塩である。しかるに $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ は水で処理された場合

なる式にしたがつて分解する¹²⁾からこの分を補正すると未反応の ZnSO_4 を除外した部分の亜鉛と硫酸根の比は1.44:1となり $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ の組成と一致するので $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ と結論できる。

700°Cでは反応はさらに早くなるが、12~14%だけ減量した部分に屈折点があり、その後、減量は続き、曲線は46%付近に収斂してゆく。 $3\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{ZnS}$ の変化の際の減量理論値は46.26%であるからこれら曲線の形状から、700°Cでは ZnSO_4 はまず $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ に変化し、さらに

第6図 CO による CuSO_4 還元の際の反応時間 $t-1-\frac{3}{1-x}$ 直線

第9図 CO と ZnSO_4 との反応の際の減量曲線

にしたがつて分解するものと推定される。第10図のaは650°C、4%COで6hr焙焼した試料のX線回折図、bは700°C、4%COで2hr焙焼した試料のX線回折図で、両者は完全に一致しているのが最初生ずるものは $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ であると結論できる。cは700°C、4%COで6hr焙焼したもので、 ZnO と $\alpha\text{-ZnS}$ の線のみが認められる。この試料を化学分析したところ、亜鉛とイオウの原子比は1.42:1ではば1.5:1に近い、また試料を1N HClでかく湿浸した残渣を化学分析すると亜鉛とイオウの原子比は1.03:1となるので湿浸残渣は ZnS であると結論できた。したがって700°Cでの還元焙焼では

$$3\text{ZnSO}_4 + \text{CO} = \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{SO}_2 \cdots (7)$$

$$\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 + 8\text{CO} = \text{ZnO} + 2\text{ZnS} + 8\text{CO}_2 \cdots (8)$$

なる2段の変化をすることは明らかである。

(7) 式の反応の速度式としては第9図bおよびcの形状から見て、もはや(4)式は適用できないことが明らかであるが、反応生成物である $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ の密度、したがってその比容が不明であるため速度式の理論的導出が不可能であるので試みに W. Jander の式¹³⁾

$$\left(1 - \frac{3}{1-x}\right)^2 = \frac{k}{r_i^2} t \cdots \cdots (9)$$

を適用してみた。第11図a、bおよびcは縦軸に $\left(1 - \frac{3}{1-x}\right)^2$ をとり、横軸に反応時間 t をとつたもので、測定点は原点は通らないが大体直線の上に乗っているのて上記(9)式は(7)式の反応速度を表わしているといえる。第11図の直線の傾斜から k が求められるが、さ

らにこれから速度恒数 K ($\text{mol}/\text{cm} \cdot \text{min}$) を算出し、第4表に示してある。

第4表 $3\text{ZnSO}_4 + \text{CO} = \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{SO}_2$ の反応速度恒数

CO 濃度 %	K $\text{mol}/\text{cm} \cdot \text{min}$ 600°C	K $\text{mol}/\text{cm} \cdot \text{min}$ 650°C	K $\text{mol}/\text{cm} \cdot \text{min}$ 700°C
2	2.51×10^{-12}	21.0×10^{-12}	71.5×10^{-12}
4	—	28.5	89.9
6	—	31.5	103
8	3.22	36.8	134

速度恒数 K とCO濃度との関係は第12図に見られる通りで速度恒数 K の大きさはCO濃度の $1/2$ 乗に比例しているといえる。第13図は K を $1,000/T$ に対して目盛つたもので、これから見掛けの活性化エネルギーを計算すると20.3kcal/molとなる。

5. 考 察

5.1 硫酸銅の還元焙焼

還元性雰囲気中での焙焼によつて硫酸銅から金属銅が生成する過程として一二のものが考えられる。例えば、第1表9および12式に見られるように硫酸銅から Cu_2S なり CuS が生成する反応では、その平衡恒数は5式のそれよりもはるかに大きいので熱力学的には可能性の大きい反応である。一旦 Cu_2S や、 CuS が生成すれば

650°C, 6hr, 大部分は $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ 、一部 ZnSO_4 700°C, 2hr, 大部分 $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ 、一部 ZnSO_4 700°C, 6hr, ZnO と $\alpha\text{-ZnS}$ との混合物

第10図 4% CO の還元ガスにより ZnSO_4 を焙焼した際の反応生成物のX線回折図

第11図 CO と ZnSO_4 との反応の際の反応時間 $t - (1 - \sqrt{1-x})^2$ 直線

CuSO_4 との相互反応によって CuO , Cu_2O 生成の可能性があることは第1表の数値の組合せで算出できる平衡恒数の値から推定できる。

このように CuO , Cu_2O が生成すればこれの還元によって金属銅は生成し得る。また, Cu_2S , CuS と Cu_2O , CuO の間の相互反応によっても金属銅は生成し得る。しかしながら, すでに 4・1

で述べたように, 減量曲線上には中間相の出現を示す明瞭な折点も認められないし, また, 還元途中の試料は Cu と CuSO_4 のみの混合物であることなどから, 少なくとも見掛け上は (1) 式の反応が行なわれているとするのが, より妥当であろう。

速度恒数 K は第7図に示す通り, CO 濃度の $\frac{1}{4}$ 乗に比例しているし, 第8図から求めた活性化エネルギーは 8.3kcal/mol であることなどから, 反応界面直上の拡散層中を CO , または生成した CO_2 , SO_2 が拡散する過程が律速段階であると考えられる。

第12図 反応速度恒数 K と還元ガス中の CO 濃度との関係

なお, 第1図に見られる通り, また第1表9, 12式に示されるように, CuSO_4 と CO とが反応して Cu_2S または CuS が生成するのを避けるためには CO に比して極めて多量の CO_2 を存在させなければならない筈である。もちろん, 反応ガス主

体は CO のみであつても, 反応界面には (1) 式によつて生成した CO_2 , SO_2 が存在し, 一方, CO は反応によつて消費され, その分圧は雰囲気分圧よりもかなり小さくなつてゐる筈である。銅硫化物が生成しないのは, 反応界面での $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ が第1表9および12式から算出される値より大きくなつてゐる (9式では p_{SO_2} の値が明らかであることが必要) ならば当然のことであるが, $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ の値には関係なく硫化物生成反応が実際には抵抗が大きくて進行し難いということもあり得る。ここではただ, $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ において CO_2 を含み CO によつて硫酸銅を還元しても銅硫化物が生成しないことのみを指摘しておくに止めたい。

これと類似したものであるが, Gay-Lussac¹⁴⁾ は硫酸銅と炭素を暗赤熱状態 ($< 700^\circ\text{C}$) で反応させ, 金属銅を得ている。ただし, これより高温では金属銅と銅硫化物の混合物が得られたという。いずれにせよ, 600°C 以下の低温で硫酸銅を還元すれば硫化銅ではなく金属銅が生成するといえる。

5.2 硫酸亜鉛の還元焙焼

$\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ の経路は硫酸銅の場合と同じ

第13図 CO と ZnSO_4 との反応の際の反応速度恒数 K と反応温度逆数との関係

く一旦 ZnS が生成し、これと硫酸塩との相互反応によつて $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ が生成する経路を考察する必要がある。第2図および第2表6式から明らかなように CO の作用によつて ZnSO_4 から ZnS が生成する反応は極めて大きな可能性を持っている。一般に ZnS は ZnSO_4 との相互反応によつて塩基性塩ないしは酸化亜鉛を生成する。渡辺および吉田¹⁵⁾ は ZnS が過剰に存在する条件で $3\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$ の組成の塩基性塩を得ている。しかし、ここで報告した $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ の生成に関しては報告もなく、また、これに関する信頼すべき熱力学的諸数値もないので、これ以上考察することはできない。ただし、 $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ の減量曲線上には中間相の出現を示す明瞭な屈折点も認められないし、第10図a, bに見られるように $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ と未反応の ZnSO_4 以外の回折線は見当らないから、一応は(7)式によつて $\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$ が生成すると見るのが、より妥当であろう。

石英スプリング式熱天秤は指標が常に上下に振動していて読取精度が悪く、その上、 $\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ の場合減量率も、その絶対量も速度も小さいので測定値にはかなりの誤差が入っている。しかも 600°C の場合のように変化が小さく、遅い時は特にそうである。一方、 $(1 - \frac{3}{1-x})^2$ の値は $x > 0.6$ では x の変化に対して非常に敏感に反応して大きくなるので、 $t - (1 - \frac{3}{1-x})^2$ 直線は $x \approx 0.65$ すなわち、減量率11%までのもののみを考慮に入れた。また 700°C においては(7)式の反応が終了する以前に(8)式の反応が一部進行しているものと思われるので、減量率11%以上の点を採らないようにすることは特に必要になる。

活性化エネルギーを求めるための第13図において、 600°C の点を無視して 650° と 700°C の2点だけを結んだのは、上記のように、 600°C の測定値には、 $650^\circ, 700^\circ\text{C}$ の場合より、はるかに大きい誤差が含まれていると見られるからである。

速度恒数 K は第12図から明らかなように CO 濃度の $\frac{1}{3}$ 乗に比例しているし、活性化エネルギーが 20kcal/mol 程度であることなどから、拡散過程が律速段階であると考えられるが、何が、どこを拡散するのかは、今後に残された問題である。

V. V. Pechkovskii¹⁶⁾ は炭素によつて硫酸亜鉛を還元し酸化亜鉛を得ているが、これも硫酸銅の場合と同様 700°C を境として、これ以下の温度では生成物中にはほとんど硫化亜鉛はなく、 700°C 以上での還元では相当量の硫化物の生成を見ている。このことは著者の 700°C における還元実験とその傾向において大体一致する。

硫酸亜鉛の熱分解反応における第1段の生成物は $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ であるが還元焙焼を行なえば普通の熱分

解温度よりも相当に低い温度で $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ を生成し得ることに注目すべきであろう。

6. 結 論

(i) 硫酸銅 硫酸銅を CO を含む雰囲気中で焙焼すると CO_2 を共存させなくとも硫化銅の生成を見ることもなく金属銅が得られることを明らかにした。球形粒子の表面より一定の速度で求心的に反応が進行するものと仮定して反応速度式および速度恒数を求めた。

活性化エネルギーは 8.3kcal/mol であることおよび速度恒数 K の大きさが CO 濃度の $\frac{1}{3}$ 乗に例することから雰囲気中の CO または生成した CO_2 あるいは CO_2 が雰囲気と反応界面との間の拡散層を拡散する過程が律速段階であることを推定した。

(ii) 硫酸亜鉛 硫酸亜鉛は $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{N}_2$ 雰囲気内で焙焼すると 650°C 以下では塩基性硫酸亜鉛 $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ が生成し、 700°C で焙焼すると $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ の段階を経て ZnO と ZnS が生成する。そして ZnO と ZnS とのモル比は $1:2$ であることを明らかにした。

反応速度式としては塩基性塩の生成について W. Jander の式が適合することを示した。

活性化エネルギーは 20.3kcal/mol で、速度恒数 K の大きさは CO 濃度の $\frac{1}{3}$ 乗に比例する。

以上の実験結果によれば、 ZnSO_4 と共存する CuSO_4 が $500^\circ \sim 650^\circ\text{C}$ の温度範囲で CO を含むガスを用いて還元されるときは、 ZnSO_4 から ZnS の生成を見ることなく、金属銅になる。

この研究は資源技術試験所、木内部長ならびに清課長の御指導、御鞭達の下に、村山、斎藤両技官の熱心な実験協力を受けてなされたものである。ここに記して厚く感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) 小野健二: 選研集報 7, 1 (1951)
竹内常彦: 同上 5,
小野・亀田・菅野・和泉: 同上 19,
和田・菅野・沢野: 同上 31,
小野・岡・村田: 同上 43.
- 2) 渡辺元雄: 日本鉱業会技術叢書第1輯, 「最近の亜鉛鉱業と亜鉛の用途」 20 (1949).
- 3) 伊藤良好: 選研集報 7, 207~215, (1951).
- 4) 清水卓三: 日本鉱業会誌 65, 399~402 (1949).
- 5) 梅津良之・島津敏郎: 日本鉱業会誌 67, 269~272, (1951).
- 6) 吾妻謙・後藤佐吉・斎藤幸七: 日本鉱業会誌 72, 241~245 (1956).
- 7) 梅津良之・戸沢一光・佐々木金一: 日本鉱業会誌 76, 925~929, (1960).
- 8) 角田資敏: 日本鉱業会誌 72, 681~686, (1956).
- 9) W. Hirschwald, O. Knacke und P. Reinitzer: Erzmetall 10, 123~127, (1957).
- 10) G. D. van Arsdale: Hydrometallurgy of Base Metals, p. 6, McGraw-Hill, 1953.
- 11) A. J. Hegedüs und K. Fukker: Z. anorg. allgem. Chem., 284, 20, (1956).
- 12) 小川芳樹: 日本鉱業会誌 47, 467, (1931).
- 13) W. Jander: Z. anorg. allgem. Chem., 163, 1 (1927).
- 14) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 60, Kupfer p. 498.
- 15) 渡辺元雄・吉田俊昭: 選研集報 13, 141~146, (1957).
- 16) V. V. Pechkovskii: J. Appl. Chem. (U. S. S. R.) 33, 1020 (Russian page 1025), (1960).