閃亜鉛鉱の浸出について (第1報)*

正 会 員 岡 村 周 良**

On the Leaching of Sphalerite with Sulphuric Acid and Oxygen (1st Report)

Kanenaga OKAMURA

A kinetic study has been made on the leaching of a sphalerite concentrate with sulphuric acid and oxygen under pressure.

The main results obtained are as follows;

- (1) The leaching rate was increased with agitation speed and attained to some constant value.
- (2) The rate was roughly proportional to oxygen partial pressure within the range examined (below 10 atm.)
- (3) The rate was independent of sulphuric acid concentration within the range examined (5~20%)
- (4) The rate was influenced by the particle size of the sample.
- (5) The maximum rate was obtained at 100°C. Above 105°C the rate was decreased rapidly with the lapse of time by the layer of elemental sulphur produced. The activation energy below 100°C was 11.3kcal/mole.

Besides these, some preliminary tests of leaching a zinc-bearing copper concentrate were carried out with the intention of extracting zinc selectively. In these tests zinc was dissolved more easily than copper and iron, but the selectivity was not satisfactory.

1. 結 言

いわゆる、黒鉱のような複雑硫化鉱の完全な処理法の確立は、わが国の鉱業界における多年の課題とされ、多くの先人の努力によつて、近年その選鉱・製錬技術は格段の進歩を遂げている。複雑硫化鉱の処理で特に問題になるのは、浮選における黄銅鉱と閃亜鉛鉱の分離の難しさである。この点に関しては、すでにかなり進んだ研究がなされており、実操業の面においても温水浮選や二酸化硫黄による亜鉛の抑制などの新しい技術によつて次第に成績が向上してきている。しかし複雑硫化鉱の選鉱を難しくしている最大の原因は鉱石の複雑な組織であつて、浮選による分離にはおのずから限界があると考えられる。また鉱石中に固溶体より離溶した組織が存在するときは、この部分を浮選で分離することは不可能に近い。したがつて混合精鉱や片刃鉱などに対しては湿式製錬処理が期待されるのである。この点から小坂製錬所で採用されている流動化焙焼による銅・亜鉛混合精鉱の処理法は、きわめて合理的なものと考えられる。しかしこの場合は金銀が多量の酸化鉄からなる浸出残渣中にとり残されて回収が困難になるなどの問題が残されているといわれる。

近年、硫化鉱の加圧浸出の研究が多数報告されるようになった。銅・亜鉛混合精鉱の酸素加圧浸出に関する研究は梅津ら¹⁾により報告されている。しかし銅・亜鉛の両者を同時に浸出すれば、小坂の場合と同様の問題にいきあたらずである。そこでもし亜鉛のみを選択的に浸出できれば、残渣は銅精鉱となり、従来の乾式銅製錬でこれを処理すれば金銀も回収できるので好都合である。そこで閃亜鉛鉱を選択的に浸出させる方法が問題になる。

工業的に硫化鉱の浸出剤として考えられるものは、硫酸と酸素とであつて、他は経済性の点からあまり可能性がない。硫酸と酸素の水溶液中での閃亜鉛鉱の溶解は次の3つの反応のいずれかによると考えられる。

(1) の反応は酸濃度が低く、酸素圧と温度が高いときに容易に進行する。黄銅鉱も同様に硫酸化されるから選択性はあまり期待できない。(2) の反応は酸濃度が高い場合で酸素は不用である。この反応を利用する複雑硫化鉱の処理法については小野ら²⁾の報告がある。この場合は銅はまったく溶解しないから選択性は完全であるが、比較的高い濃度の硫酸を必要とする。また発生する硫化水素から硫黄を回収する工程が必要である。(3) の反応

* 昭和38年12月16日受理 昭和38年度日本鉱業会春季大会で発表

** 早稲田大学大学院学生、理工学研究科

は(1)と(2)の中間の条件すなわち酸素圧も酸濃度も比較的低い所で進行する。Forward と Veltman⁴⁾ は、鉄分が多いため通常の湿式製錬では高い採取率の得られない亜鉛精鉱をこの反応によって浸出すれば好成績が得られることを報告している。この場合の浸出条件はかなり緩やかなもので、温度 110°C、酸素分圧 1.4kg/cm²、硫酸濃度10%の程度である。したがってこの反応により複雑硫化鉱中の亜鉛の選択的浸出*を試みることは非常に興味深いと思われる。しかし一方 Björling⁵⁾ は、(3)の反応の進行は非常におそく、硝酸を添加すれば促進されるが硝酸の使用は実用的でないと述べている。

著者はまず予備実験として比較的純粋な閃亜鉛鉱を用いて、約 100°C、酸素分圧約 5kg/cm²、硫酸濃度 10%の条件で浸出実験をおこなったところ、浸出速度は非常におそく、しかも硫化水素の発生が認められた。次に浮選亜鉛精鉱について同様の実験を試みたところ、この方はかなり急速に浸出が進行し、硫化水素を発生せず元素硫黄の生成が認められた。この差はおそらく浮選精鉱の方には(3)の反応を促進する成分が含まれていることによると想像される。この浮選精鉱にはかなりの銅が含まれている。そこで純粋の閃亜鉛鉱に少量の硫酸銅を加えて実験した結果、浮選精鉱と同様に浸出が進み銅が促進作用を有することがわかった。浮選精鉱中には亜鉛以外にも促進作用のある成分が含まれているかもしれない。したがって種々の成分の触媒的作用を追求することが最も基本的な問題と思われる。しかしこの点に立ち入る前に基礎的な資料を得ることを目的として浮選亜鉛精鉱を使って種々の条件下で一連の浸出実験をおこなってみた。今回はそれらの結果をとりまとめて報告し、(含亜鉛)銅精鉱の浸出実験結果を若干つけ加える。各種物質の浸出促進効果については第2報で述べる予定である。

2. 実験装置

反応容器は誘導回転式のオートクレーブを使用した。装置の概要を第1図に示す。内容積は約 500ml で材質はステンレス鋼 (SUS 27) である。この規格のステンレスは硫酸に対する耐食性がまったくないので、試料けんだく液はガラス容器に入れてオートクレーブ内に装入した。インペラもガラス製とし、温度計の保護管もガラス試験管で被覆した。オートクレーブ本体とガラス容器の間の空隙には 30ml の水を満たした。加熱は開閉式の電気炉でおこなう。温度調節はスライダックによるヒーター電圧の調節と炉の開閉によつておこなったが、温度の変動は大体 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以下におさえることができた。温

第1図 実験装置 (オートクレーブ)

度計は水銀温度計を、圧力計は全目盛 30kg/cm² のステンレス製ブルドン管式を使用した。回転力の伝達は外部と内部の磁石の吸引による。インペラの回転数は小磁石の回転により検出コイルに生じる起電力の指示により知ることができる。モーターは誘導モーターを使用し回転数の切り換えはプーリーの交換によつた。ガスケットには厚さ 1mm の鉛板を使用した。

3. 実験方法

試料けんだく液を装入し、10kg/cm² の窒素を入れ、次いでこれを放出し、3回これをくり返して内部の空気をほとんど窒素におきかえ、攪拌を開始し 10kg/cm² の窒素圧に 20~30 min 保持して気密であることを確認する。次に窒素圧を 1kg/cm² (ゲージ圧) に下げて 3kg/cm² 程度の酸素を入れて加熱を始める。この種の実験では所定の温度に達してから酸素を入れて反応を開始させるのが普通であるが、この場合は酸素のないままで加熱を始めると(2)の反応によって硫化水素が発生してくるので、始めから酸素を入れて(2)の反応を抑制して(3)の反応を進行させるのである。したがって所定の温度に達する前に(3)の反応が始つてしまうから、この実験では反応開始点を正確に定めることはできない。所定の温度に達したら酸素を新たに補給して所定の酸素分圧に調節する。温度と圧力を5minごとに記録し、これにより浸出の経過を知る(実験の途中で試料分取はしない)。圧力が 1kg/cm² 減少するたびに酸素を補給してもとの圧力にもどす。これをくり返して所定の浸出時間が過ぎたら炉の電源を切り、炉を全開して温度を下げる。この場合も硫化水素の発生を防ぐため残っている酸素は放出しないでおく。温度が 80°C 以下になったら試料をとり

* 最近、同じ目的の研究が発表された。吾妻・後藤・亀谷・森川：(日本鉱業会38年度秋季大会講演要旨) 鉱業会誌，79巻，904号，909~912頁

第1表 亜鉛精鉱試料の組成と粒度

金属成分	%	鉱物成分	%	粒度分布	
Zn	51.9	ZnS	77.3	mesh	%
Cu	2.2	CuFeS ₂	6.4		
Fe	7.3	FeS ₂	11.6	+200	5.3
Pb	1.6	PbS	1.8	200/325	19.0
		その他	2.9	-325	75.7

出し、プフナー漏斗で汙過し、汙液を分析に供する。亜鉛の定量は銅を CuS 、鉄を $\text{Fe}(\text{OH})_3$ としておのおの分離した後、EDTA で滴定（指示薬 EBT）する方法によった。液の塩濃度が高いと終点の変色が不良になるので分析過程で塩濃度になるべく増加しないように努めた。銅の定量はチオ硫酸ナトリウム滴定、鉄の定量は過マンガン酸カリウム滴定によった。また残渣中の元素硫黄はソックスレー抽出器を用いて二硫化炭素で抽出し定量した。

4. 亜鉛精鉱の浸出実験

4.1 試料

試料は吉野鉱山（山形県・黒鉱鉱床）の選鉱工場産出の浮選亜鉛精鉱で、その組成と粒度は第1表に示す通りである。鉱物組成は金属成分の分析値より推算したものである。（ZnS 中に固溶している Fe、および微量の金属鉱物の存在を無視して計算した。）

4.2 温度と浸出時間の影響

まず初めに温度 101°C 、 113°C 、 126°C における亜鉛浸出率と浸出時間の関係を求めた。実験条件は、給鉱量 15 g 、硫酸濃度 10% （重量%）、酸素分圧約 5 kg/cm^2 、バルブ濃度 7% 、攪拌速度 620 rpm 等である。第2図にその結果を示す。横軸の時間は所定の温度に保持した時間で、昇温時間ならびに終了後の降温時間は含んでいない。 101°C では浸出率は時間に対して大体直線的に増加し、ほぼ一定の速さで浸出が進行していることがわかる。一方 113°C 、 126°C においては浸出率曲線は横ばいとなり浸出速度が急速に低下することがわかる。このことは第3図、第4図に示すように圧力の変化のデータを見れば一層明らかである。第3図は各温度における最長時間の実験（第2図の1・2・3点）の途中経過を全圧（ゲージ圧）の変化で示したもので、第4図は全圧の減少量すな

第2図

温度および浸出
時間の影響

第3図

ゲージ圧記録図
（横軸の時間は所定
温度に達するまでの
時間を含む）

第4図

浸出時間と積算
酸素消費量

わち酸素の消費量を積算して示したものである。第4図において、 101°C の酸素消費速度は終りの方でわずかに低下しているが長時間にわたり一定である。このことは生成した元素硫黄の被覆がこの温度では溶解に対してほとんど抵抗を示していないことを意味する。おそらく多孔質な被覆であろう。これに反して 113°C 、 126°C では酸素消費速度は急速に低下しているから、生成硫黄が大きな障壁となつていことがわかる。 126°C の場合は硫黄（単斜）の融点 119°C を越えているから、このことは当然予想される結果である。

4.3 浸出速度の測定

100°C 付近での浸出速度は、かなり長時間にわたって一定であるから、前述の如く反応開始点は不明であつても、 100°C 付近以下の温度で実験する場合には、なるべく初めの部分の測定値をとれば、これをもつて初速 (r_0) としても差支えないと考える。そこで、以下の実験は 101°C においておこない、種々の因子が浸出速度 r_0 ならびに亜鉛浸出率におよぼす影響を追求した。浸出速度 r_0 は酸素消費速度で表わすことにする。これは 5 min ごとに読みとる圧力値の勾配より求めるのであるが、わずかな圧力の変化を目測で求めるので測定値のプロットは完全な直線にはならない。それで速度の算出には最小二乗法を用いた。さらに別に測定したオートクレープ内の気相部の容積値を使つて、これを標準状態の酸素の消費

第2表 標準実験条件

試料	亜鉛精鉱 15g
浸出液	H ₂ SO ₄ 10% (wt.) 200ml
パルプ濃度	7% (solid)
H ₂ SO ₄ /Zn 当量比	1.7
温度	101°C
浸出時間	110min (101°C において)
攪拌速度	750rpm
酸素分圧	5.1±0.5kg/cm ²

速度 (O₂ ml/min N.T.P.) に換算した。

浸出に影響をおよぼすと思われる因子として、攪拌速度、酸素分圧、硫酸濃度および試料の粒度を選んだ。標準実験条件は第2表の通りである。

4.4 攪拌速度の影響

このような浸出実験では拡散が重要な役割を演じることが予想されたので、まず攪拌速度（インペラ回転数）の影響についてしらべた。第5図にその結果を示す。攪拌速度の上昇に伴ない浸出速度 r_0 、浸出率は共に増加するが、750rpm 以上では一定になることがわかった。したがってこの条件では 750rpm 以下で明らかに拡散律速である。以下の実験は 750rpm でおこなった。

4.5 酸素分圧の影響

次に酸素分圧を 3.1±0.5, 5.1±0.5, 7.1±0.5, 9.1±0.5kg/cm² の4段階に変化させて実験した。その結果

第5図
攪拌速度の影響

第6図
酸素分圧の
影響 (1)

を第6図と第7図に示す。酸素分圧は浸出速度 r_0 に著しく影響している。この実験の範囲では第6図に示すように r_0 は酸素分圧に大体比例している。酸化反応が律速段階であり、さらに酸素原子が1個ずつその反応に関与するものとすれば、 r_0 は酸素分圧の平方根に比例するはずである。また拡散が律速段階なら r_0 は酸素分圧に比例するはずである。上記の結果より拡散律速である可能性が大である。第7図には各成分の浸出率を示す。酸素分圧の高い場合は時間とともに浸出速度が低下してくるので亜鉛浸出率の方は酸素分圧に比例していない。銅の浸出率は亜鉛のその 7~8 割で、亜鉛精鉱中の黄銅鉱がかなり多量に溶解することを示している。但しこの場合は試料中の銅量は亜鉛の25分の1にすぎないから、この結果から亜鉛の選択的浸出が不可能であるとは言えない。鉄の浸出率は亜鉛・銅にくらべて一段と低い。さらにこの値より黄銅鉱からの溶出鉄*に相当する分を差し引いたものを黄鉄鉱の浸出率とすると、黄鉄鉱の溶解は、特に酸素分圧の低い時に、閃亜鉛鉱・黄銅鉱にくらべ非常にわずかであることがわかる。しかし酸素分圧の影響は大である。酸素分圧変化の実験では残渣中に生成した元素硫黄の定量をおこなった。閃亜鉛鉱の溶解がすべて(3)式の反応でおこなわれたと仮定して生成硫黄量より亜鉛の浸出率を計算した。その値は第7図に黒丸で示してある。これらは溶出した亜鉛の分析値より計算した値と実験誤差の範囲で一致している。したがって ZnS が(3)の反応に従ってほぼ定量的に溶解していることがわかる。SO₄²⁻の増加量はしらべていないが、この結果から ZnS の硫酸化反応(1)は、たとえばつたとしても、その割合はごくわずかなものと思われる。

4.6 硫酸濃度の影響

第8図は硫酸濃度の影響を示す。液量は 200ml で濃度を 5, 10, 20% に変化させた。これに含まれる H₂SO₄ の量は(3)式の反応に必要な量のおおの 0.83, 1.7,

第7図
酸素分圧の
影響 (2)

* 黄銅鉱 CuFeS₂ から溶出銅量と当量の鉄が溶出すると仮定する。

第8図 硫酸濃度の影響

第9図 試料粒度の影響

3.3 倍である。硫酸濃度はこの実験の範囲では浸出速度 r_0 にほとんど影響していない。したがって少なくともこの酸濃度では水素イオンの拡散は律速段階ではない。

4.7 試料の粒度の影響

第9図は試料の粒度の影響を示す。粒度は気体透過法で測定した比表面積で表わした。比表面積最小のものは原試料であり、他の2試料はこれを再摩砕したものである。比表面積が等しくても粒度分布がことなれば当然浸出率は変るから、立ち入った考察はできないが、この実験結果より粒度の影響がかなり大きいことは確かである。浸出速度 r_0 については、ある程度以上こまかくすると一定となる傾向を示している。しかし浸出率の方は増加している。これは微粉の増加により所定の温度に達する以前の浸出量が非常に多くなっていることによると考えられる。

以上の 101°C における実験結果から浸出速度を支配する因子は攪拌速度、酸素分圧および粒度で、特に重要な因子は酸素分圧であり、硫酸濃度はほとんど関係のないことがわかった。また律速段階は酸素の拡散であると考えられる。

4.8 再び温度の影響について

温度の影響については4.2で簡単に述べたが重要な因子と思われたので更に以下の実験をおこなった。実験条件は第2表に準じ、温度は 74°C から 120°C までの10点とし、酸素分圧は各温度において $5 \pm 0.5 \text{ kg/cm}^2$ になるように調節した。浸出時間は所定の温度において60 min である。第10図に実験結果を示す。浸出速度 r_0 お

第10図
温度の影響

第3表 (含亜鉛) 銅精鉱の浸出実験結果

給鉱量	パルプ濃度	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Zn}$ 当量比	溶出量 (g)			浸出率 (%)		
			Zn	Cu	Fe	Zn	Cu	Fe
50 g	20%	2.9	4.32	3.58	2.65	97.1	34.1	21.1
75	27	1.9	6.38	2.60	1.63	95.5	16.5	8.7
100	33	1.5	7.75	1.69	0.90	87.1	8.0	3.6

よび浸出率は 100°C 付近までいずれも一様に増加するが 110°C ではむしろ減少し不規則なデータとなる。 r_0 を速度定数とみなしてアレニウス・プロットを作ると第11図に示すように 100°C 付近より低温においては大体直線になる。105°C 以上ではこの直線からまがたはずれてしまう。これは、この温度域では浸出速度の測定値がもはや真の初速を示していないこと、活性化エネルギーの値が異なること、一定の酸素分圧の下では温度の上昇に伴ない液の酸素溶解度が低くなることなどによると考えられる。100°C 以下の直線部分については、その勾配から活性化エネルギーを計算すると 11.3kcal/mole という値が得られる。前述の諸結果からこの浸出は拡散律速であると判断されるが、ここで得た値は拡散律速とするにはやや高い値である。

浸出残渣をしらべてみると 100°C 以下では微粉状のままであるが、温度が高くなるにつれて 119°C (単斜硫黄の融点) 以下でも多数の微粒子が集合・固着して大きな粒子を形成している。これらの温度域は硫黄の状態の不安定な領域であるから、生成硫黄被膜が浸出速度におよぼす影響については更に実験、検討する必要がある。

この浸出過程は固・液・気の三相が関与し、さらに新しい固相が生成するので不均一系の反応のうちでも最も複雑なものに属し、そのうえ初めに述べたように触媒作用も考えられるので、その浸出機構については、さらにデータを集積してから考察することにする。

5. (含亜鉛) 銅精鉱の浸出実験

銅精鉱試料は同じく吉野鉱山産出のもので、その品位は Cu 21.0%, Zn 8.9%, Fe 25.1%, Pb 6.4% である。これに含まれている閃亜鉛鉱は黄銅鉱と緻密な片刃をなしているものが多い。実験条件は 102°C, 10% H_2

第11図

アレニウス・
プロット

SO₄ 200ml, 酸素分圧 5.1±0.5kg/cm², 攪拌速度 750 rpm, 浸出時間 180 min (102°C において) 等である。第3表にその結果を示す。

亜鉛の浸出率は銅のそれを大きく引きはなしている。しかし亜鉛の浸出率を高くすればするほど銅の浸出率が急上昇する傾向がうかがわれる。したがってこの実験結果からは完全に選択的な浸出は不可能である。しかしながら適当な条件の下では亜鉛・銅の浸出率の差をもつとひろげることができると思われる。鉄の浸出率は銅よりもさらに低い。

6. ま と め

複雑硫化鉱の直接浸出のための基礎的研究として、オートクレーブを使用して閃亜鉛鉱精鉱の次式の反応による浸出実験をおこない以下に記す結果を得た。

- (1) 攪拌速度を上げると浸出速度は増加するが 750 rpm 以上では一定になる。
- (2) 酸素分圧 10kg/cm² 以下において浸出速度は大気酸素分圧に比例する。
- (3) 硫酸濃度は 5~20% の範囲では浸出速度にほとんど影響しない。
- (4) 浸出速度は試料粒度の影響を受ける。

(5) 温度 (74~120°C) に関しては 100°C 付近で浸出速度が最大になる。105~120°C においては生成した硫黄被膜のために浸出は著しく阻害される。

(6) 74~100°C における活性化エネルギーは 11.3kcal/mole であった。

(7) 比較的純粋な閃亜鉛鉱を同様の条件で浸出した場合は H₂S を発生し、しかも浸出速度は非常に低い。このことから精鉱試料中には反応を促進する不純物が含まれているものと思われる。

(8) (含亜鉛) 銅精鉱の浸出実験から亜鉛は銅よりもはるかに溶解しやすいことがわかった。しかしこの実験結果からは亜鉛の高度に選択的な浸出は期待できない。

本研究の第1報を報告するに当たり、御指導をいただいた斎藤平吉早稲田大学前教授、伏見弘教授、原田種臣助教授、試料をお送りいただいた日本鉱業吉野鉱業所、ならびに実験に協力された松木成文氏に厚く感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 梅津・戸沢・佐々木：日本鉱業誌，76巻，870号 (昭和35年)，925~929頁
- 2) 小野健二他：東北大選鉱製錬研報，7巻，1・2号 (昭和26年) 3~48頁
- 3) 小野・亀田・矢沢・小池：同上，18巻，2号 (昭和37年) 147~157頁
- 4) F. A. Forward, H. Veltman: J. Metals, 11, 12 (1959) pp. 836~840
- 5) G. Björling: Metall, 8, 19/20 (1954) pp. 781~784

カナダ岩石力学諮問委員会

1963年の春に組織されたカナダ岩石力学諮問委員会の活動は順調に行なわれている。この委員会は4つの事項に対して諮問を行なうが、それらは、(1) 大学に与えられる政府の研究補助金の分配に対する助言；(2) 国立研究所の研究に対する助言；(3) 岩石力学研究に関して大学に対して行なう援助と助言；(4) 岩石力学の研究に関係するグループの調整と連絡、である。

大学に与えられる政府の研究補助金として1963年度は25,000ドルが計上されたが、この補助金で行なわれている研究は、

- (1) アルバータ大学 いろいろな応力状態にある石炭のガス透過性 (permeability of gas to coal) の研究、およびカリ塩の溶解採掘 (solution mining) の問題に関する予備的研究
- (2) マックギル大学 岩石の性質、動的試験、荷重試験、時間係

数および試験岩石の標準状態での破壊に関する継続研究

- (3) クイーンズ大学：岩石のレオロジー的性質と岩石の破壊 (伝播、選択する方向、および様相) に関する研究
- (4) トロント大学：模型研究
- (5) ウェスタン・オンタリオ大学：鉱山の岩ハネの制御の研究に関連して、岩石中の高振幅ショック波の減衰係数の研究である。

メンバーの構成は

委員長 D. F. COATES (カナダ鉱山技術省)

書記 V. A. HAW (カナダ鉱山技術省)

大学側委員

A. V. CORLETT (クイーンズ大学)

R. G. K. MORRISON (マックギル大学)

T. H. PATCHING (アルバー

タ大学)

H. R. RICE (トロント大学) 業界側委員

D. B. McCRODAN (McIntyre Porcupine 鉱山会社)

P. I. OGILVIE (International Nickel Company of Canada 会社)

M. A. UPHAM (International Minerals and Chemical Corporation 会社)

JOHN KOSTUIK (Denison 鉱山会社)

E. L. HEALY (Falconbridge Nickel 鉱山会社)

である。

また、委員会の最初の活動の1つとして、最近10年間のカナダにおける主な岩石力学の研究の資料をまとめて、Canadian Mining and Metallurgy Bulletin の1964年5月号に発表している。(山口梅太郎) (Canadian Advisory Committee on Rock Mechanics)