HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	複雑硫化亞鉛鑛の硫酸化焙燒に關する研究
Author(s)	平社, 敬之助; 渡邊, 勝也
Citation	北海道大學工學部彙報, 7, 29-43
Issue Date	1952-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40502
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_29-43.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

複雑硫化亞鉛鑛の硫酸化焙燒に關する研究

平社敬之助
渡邊勝也

(May 16. 1952)

Researches on the Sulphatizing Roasting of Complex Zinc Ore

Keinosuke HIRAKOSO
Katsuya WATANABE

Abstract

In connection with the hydrometallurgical treatment of sulphide ores, roasting experiments were carried out for the complex sulphide zinc ore rich in lead and comparatively poor in copper. The ore contains gold and silver in special high grade.

The structure is so complex and compact that no mechanical treatments would probably be effective for the separation of respective sulphides. Leaching experiments on the roasted ores with water and then diluted sulphuric acid are conducted and sought for the change of weight after roasting and the desulphurization as gas liberation.

On the sulphatization of zinc the comparisons were made in the three representative systems of roasting. The ordinary roasting with air passing was carrsed out and then with oxygen passing. Somewhat good results were obtained in the use of oxygen instead of air. Oxygen only is not almitghty but the most favourable effect was found in the roasting in closed vessel with reference to the skilful utilization of conditions for sulphatization.

Theories were discussed on the sulphatization of zinc with somewhat experimental verifications.

目　　次

1. 緒　言
2. 複雜硫化亞鉛鑛の特徴
3. 焙燒實驗設備及び方法
4. 測定及び分析方法
5. 複雜硫化亞鉛鑛の通氣焙燒實驗
6. 複雜硫化亞鉛鑛の通酸素焙燒實驗
7. 複雜硫化亞鉛鑛の密閉酸素焙燒實驗
8. 複雜硫化亞鉛鑛の硫酸化焙燒に關する比較研究
9. 硫酸化焙燒に關する理論的考察
10. 結　論

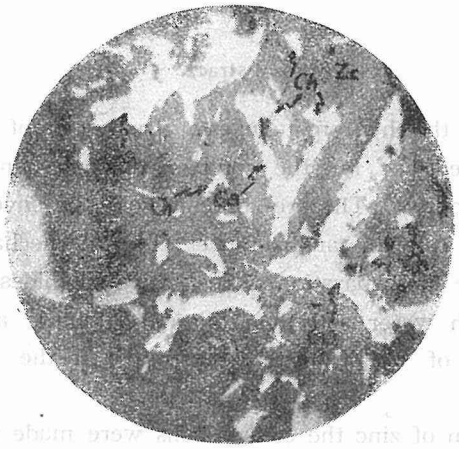
1. 緒　　言

本研究は代表的複雜硫化亞鉛礦として某鑛山産の黑鑛を用い，先づ同鑛種の特質を調べ，普通の空氣を用いる通氣焙燒實驗を行い，次いで空氣の代りに酸素を通過せしめた場合を求め，更に所謂密閉酸素焙燒實驗を行つたものである。

本研究に於てはこれ等の焙燒方法に關する比較結果を摘出し更に成分硫化物特に方鉛鑛を含有する場合の影響を求め，進んで亞鉛の硫酸化焙燒主として密閉酸素焙燒に關する理論的考察を行い，焙燒理論の確立に資せんとするものである。

2. 複雜硫化亞鉛鑛の特徴

本研究に用いた試料は某鑛山の黑鑛にして，次の如き成分を有する。（寫眞）



× 150

Zc : Zincblende

Ga : Galena

Ch : Chalcopyrite

Cu	1.85%	*Pb*	19.18%
Fe	2.75%	*Zn*	36.27%
		S	20.61%

從來黒鑛として有名な秋田縣小坂鑛山産のものとは赴きを異にし，Barite 極めて少なく石膏を含有し，金銀鉛及び亜鉛に富み，銅分が比較的少ない。一見秋田縣花岡鑛山神山坑の黒鑛に似ているが同所のものは金が微量であり銀も300g/t程度に過ぎない。

同黒鑛鑛床は第三紀砂岩及び安山岩の接觸部附近に於ける砂岩又は凝灰岩中に胚胎したもので，點々として膨大する鑛塊或は鑛帶をなして産する。而して砂岩の接觸部附近に於ては比較的品位高き黒鑛を産し，質硬く緻密にして各種の複雑な硫化物より成り各成分硫化物はこれを肉眼では勿論顯微鏡にても容易に識別困難な程度に相混和しいることあり，從つて各成分硫化物の完全な機械的分離困難である。尤も各或分硫化物としては方鉛鑛，閃亜鉛鑛及び黄銅鑛等より成り質粗く各結晶粒を容易に認め得る場合も多く，殊に珪岩又は粘土中に在する低品位鑛の場合は所謂白物又は白鑛と稱し，各成分硫化物が美しい結晶をなして明瞭に識別し得られる。この種の鑛石は容易に機械的分離が可能である。

今品位別並びに狀態別に分類すれば第１表の如くである。

第　１　表

鑛　種	Au g/t	Ag g/t	Cu %	Pb %	Zn %	Fe %	比重	性狀	色	摘要
海綿上鑛	35.3	3895.3	1.54	25.02	30.67	2.30	6.3	脆海綿狀	黒乃至輝黒	最上鑛（黒鑛）
目無上鑛	30.5	3301.5	1.85	19.18	36.27	2.75	5.8	緻密最硬	輝黒	最上鑛（黒鑛）
赤目上鑛	36.1	3012.5	1.90	16.28	29.30	5.70	5.3	緻密硬帶	褐黒	最上鑛（黒鑛）
普通上鑛	16.3	1050.1	2.15	18.03	33.27	3.52	4.7	稍緻密硬	黒乃至輝黒	上鑛（黒鑛）
亜鉛上鑛	2.6	235.0	2.03	8.20	40.35	3.30	4.3	稍脆硬	灰黒	上鑛（黒鑛）
一番鑛	8.0	782.0	1.92	13.01	25.30	3.43	4.2	脆稍硬	稍灰黒	白鑛
二番鑛	4.5	358.9	1.05	5.31	20.35	4.05	3.7	稍硬輝	灰白	白鑛
粘土鑛	1.5	102.5	0.45	3.02	8.66	2.5	3.1	粘土質	灰白	白鑛

(1) 海綿上鑛　　金銀鉛の含有最も大にして一見海綿狀にして熔融した PbS という感がある。質比較的脆く空隙が多い。恰も PbS 結晶粒の集成された樣であるが分析して見れば相當多量の亜鉛分を含み ZnS も極めて密に混合している。金銀殊に銀は最も高く存在しているが肉眼では勿論顯微鏡によるもこれを認めることが出來ない。然し金銀は主として PbS 中に存在し，$CuFeS_2$ の中にも含まれている。ZnS 中には殆んど含まれていない樣である。PbS-ZnS は殆んど識別困難であるが $CuFeS_2$ は肉眼でも容易に發見することが出來る。この種の鑛石は他の岩石母岩の如きものを含有すること極めて少なく殆んど純粋な複雑硫化鑛石である。比重最も重い。

(2) 目無上鑛　　質最も緻密にして一樣な黒色の岩石の如き感あり，結晶組織見えず，即ち目無しのためこの名がある。海綿上鑛に次ぎ重く，品位は海綿上鑛よりは幾分劣つているが

金銀鉛亜鉛分極めて多い。この種の鑛石は極めて密に混合した PbS, ZnS の複雑硫化物と考えられ，海綿上鑛と殆んど同質であるが，幾分 Gangue mineral を介在するものと考えられる。顯微鏡により白色の介在物が認められるが，これは石膏にしてこの種黒鑛の特徴を指示するものである。なお複雑硫化物の間隙に極めて密に極く少量の珪石の混入することも認められ質は最も硬く從つて岩石の如き感がある。

(3) **赤目上鑛**　目無上鑛と殆んど同質であるが比較的多くの硫化鐵を含み，その酸化生成物のため少しく褐色を帶び，一見赤味あるによりこの名がある。金分は屢々最も多く珪石を含むことも認められる。又石膏に相當する白色の介在物も存在することが多い。目無上鑛より金分は多いが他の成分は大體に於て低下している。

(4) **普通上鑛**　上記の3種の鑛石は品位最も高く所謂最上鑛であるが，金銀の含有これ等のものより低下するが，鉛及び亜鉛分は可なり高く，而も PbS 及び ZnS の結晶比較的發達したものである。普通上述の最上鑛中 Gangue mineral の一層多く混入しているものもこの中に考えられている。

(5) **亜鉛上鑛**　ZnSの含有最も多く而もその結晶發達したものであるが，各所に PbS と思われる結晶粒の存在も認められ又 $CuFeS_2$ の結晶も明瞭である。然し金銀の含有殊に金の含有は極めて少なく，他の一番鑛，二番鑛及び粘土鑛と共に白物又は白鑛と稱せられることがある。

(6) **一番鑛**　普通上鑛を混じ或は亜鉛上鑛に相當するものもあるが Gangue mineral の部多く一般に品位の稍低いものをいう，結晶は比較的大きい。

(7) **二番鑛**　一番鑛よりも品位低いもので粘土鑛中に比較的濃縮されて存在する場合多く，結晶粒も大きく明瞭である。

(8) **粘土鑛**　二番鑛よりも品位低く粘土中に各種硫化物の結晶が散在している。尤も中には相當濃密され品位の高い場合もある。

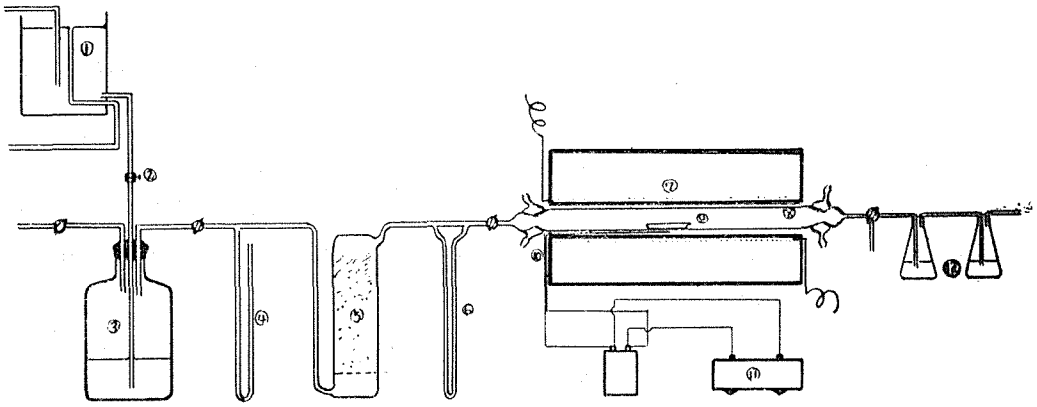
以上は同鑛山産鑛石の各種品位の代表的なものを示したものであるが黒鑛としては他鑛山産のものと異なり特に金銀の含有高く

	Cu %	*Zn* %	*Pb* %	*Au* g/t	*Ag* g/t
普通の黒鑛	2	18	7	微量	300
本試料	1.85	36.27	19.18	30.5	3301.5

鉛亜鉛に富み鐵分少なく Barite の代りに石膏を含有することが認められた。

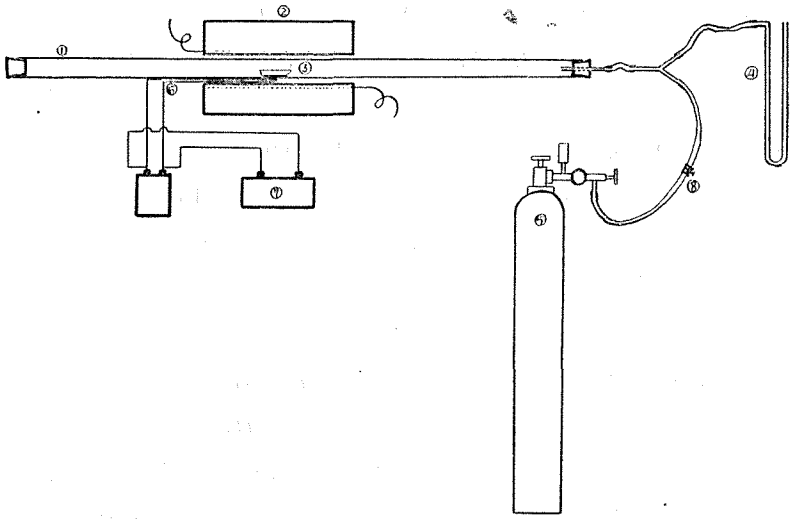
3. 焙燒實驗設備及び方法

第1圖に示す如くニクロム線捲 Electric tube furnace を用い，その中に silica tube を挿入し，豫め電氣爐の溫度を測定溫度に上昇せしめた後，焙燒用ボートの中に鑛石試料を入れて，silica tube の中央部に位置せしめて1時間焙燒を行つた後取出し焙燒後の重量變化を測り，更に後述の方法を以て水及び稀硫酸に對する浸出率を求めたものである。第1圖は通氣焙燒設備



第 1 圖　通氣焙燒實驗裝置

① 定壓水槽　⑤ 鹽化カルシウム乾燥塔　⑨ 磁製ボート
② 水量調節コック　⑥ フローメーター　⑩ アルメル クロメル熱電對
③ ガスタンク　⑦ ニクロム抵抗電氣爐　⑪ 温度計
④ マノメーター　⑧ シリカ テユーブ　⑫ 5%H_2O_2吸收液



第 2 圖　酸素密閉焙燒實驗裝置

① シリカ テユーブ　⑤ 酸素ボンブ
② ニクロム抵抗爐　⑥ アルメルクロメル熱電對
③ 磁製ボート　⑦ 温度計
④ マノメーター　⑧ コック

を示したもので，空氣の流量を1.9～2.5l/Hrとし又通酸素焙燒實驗の時も同樣な酸素流量を以て焙燒を行つた。

排氣瓦斯中のSO_2はこれをH_2O_2溶液に吸收せしめてH_2SO_4となし既知の$NaOH$標準溶液で滴定し瓦斯とし出る硫黄分を測定した。

密閉酸素焙燒の場合は第2圖に示す如く豫め silica tube 中を酸素で空氣を置換してこの中に精秤した試料 (0.5gr) の入つたボートを入れて左右の口を密閉し，爐の溫度を室溫から目的溫度まで1時間の間に上昇せしめ，その溫度に達した時，同溫度に保ち1時間後その儘冷却して取り出し，焙燒後の重量變化を測り水及び酸に對する浸出率を求めた。

4. 測定及び分析方法

(1) 脫硫率測定　通氣焙燒及び通酸素焙燒における脫硫率の主としてSO_2として發するものの測定は次の如く行つた。即ち反應管より排出される瓦斯中に入る硫黄がSO_2として含有されるとして（遊離硫黄の蒸氣として脫硫されるものも一部分存在するようであるがこの遊離硫黄の分析は行わなかつた。）この瓦斯を豫め5%のH_2O_2を含む70c.c.の吸收液に吸收せしめ，

$$H_2O_2+SO_2=H_2SO_4$$

なる反應に從い硫酸として捕集し，これを2/5Nの標準$NaOH$溶液によつて滴定し，硫黄分を測定し脫硫率を決定した。なお$NaOH$溶液の强度決定には再結晶した$H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$を用いた。

(2) 水浸出率の測定と分析　焙燒鑛をボートより500c.c.のエルレンマイヤーフラスコに移し，燒結傾向の激しいものは硝子棒でこれを碎き然る後蒸溜水100c.c.を加え加溫し沸騰するに至つてから10分間煮沸を續行した後濾過洗滌し濾液中の含有金屬分を求め元鑛中の含有量に對する浸出量の比を求め，水浸出率とし%で表わした。この場合の亞鉛，銅及び鐵を夫々水溶亞鉛，水溶銅，水溶鐵と名付けた。

水溶鐵は濾液にNH_4Cl 10gr を加えこれに conc NH_4OH 15c c. を加え加溫して飽和Br水10c.c.を加えて2～3分間煮沸し濾過する。沈澱は1:1の溫HClにより溶解する。この場合液量は出來るだけ少量とし加溫して溫いうちに鹽化第一錫溶液を加え液の黄色を消しこれに飽和第二水銀を5c.c.加え更に$MnSO_4$溶液を30c.c.加え，液量を蒸溜水で300～400c.c.として$KMnO_4$の$\frac{1}{10}-\frac{1}{100}N$水溶液で滴定した。なお本分析法により鐵を分析する場合使用試藥の濃度並びに使用量により分析結果が影響を受けるので$Fe(OH)_3$の沈澱の生成量により試藥は適宜稀釋して使用した。

水溶銅の測定は$Fe(OH)_3$を濾過した濾液をHClで中和し液量を調節するために煮沸してこれを約200c.c.となし更に過剩のconc.HCl 5c.c.を加えて加熱し，沸騰するに至り飽和硫化水素水50c.c.を加えて數分間加熱を續行後濾過する。黒色の硫化銅の沈澱は概して少量なるため，濾紙の儘ビーカーに移し，conc HNO_3 5～7c.c.を加えこれに1:1 H_2SO_4少量を加えて加熱す

る。硫酸白煙の發生するに至り冷却し，炭化した濾紙を濾過し，Br水を5c.c.加え加熱して過剰のBrを驅逐し液量を適量となした後冷却し，10%炭酸曹達の適量を加え僅かに鹽基性炭酸銅の沈澱を生ぜしめこれに1:3 dil 醋酸を加えて微酸性とした後50%沃化加里溶液4c.c.を加え澱粉溶液を指示藥として$\frac{1}{100}NNa_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$溶液により滴定し水溶銅を求めた。

水溶亞鉛は前記の硫化銅を濾過した液を正確に250c.c.とし硝酸ウランの10%水溶液を外部指示藥として85～75°Cの液温において黄血鹽溶液を用いて滴定した。黄血鹽溶液は調製後1週間以上を放置したものを使用し，これには別に赤血鹽を加えなかつた。

(3) 酸浸出率の測定と分析方法　水溶金屬の抽出殘渣を初めの500c.c.エルレンマイヤーフラスコに移しこれに10%H_2SO_4を加えて加熱煮沸開始後10分間にして濾過し，濾液をNH_4OHで中和し，更に過剰のNH_4OH 15c.c.を加え以下水溶金屬と同様に各金屬量を測定し，原鑛中の金屬に對する百分率を求めて酸溶鐵,酸溶銅，酸溶亞鉛を求めた。玆に酸溶鐵，酸溶銅，酸溶亞鉛と稱するのは水浸出後酸で浸出し得るもので，實際酸に溶解するものは水溶金屬と酸溶金屬の和即ち合計浸出率である。

5. 複雜硫化亞鉛鑛の通氣焙燒實驗

第3圖に示す如く水溶亞鉛は既に400°C附近において少しく表われ，600°C附近までは徐々に上昇それより急昇し，650°C附近において極大を形成するが，この場合の水浸出率の最大は19%に過ぎない。尤も750°C附近まではある程度の浸出率を保持することが出來る。

酸溶亞鉛は既に400°C附近より急昇し630°C附近において極大に達し，約81%に達するが，それ以上の溫度においては屈曲あり，一の極少を造り750°Cにおいて再び上昇する。

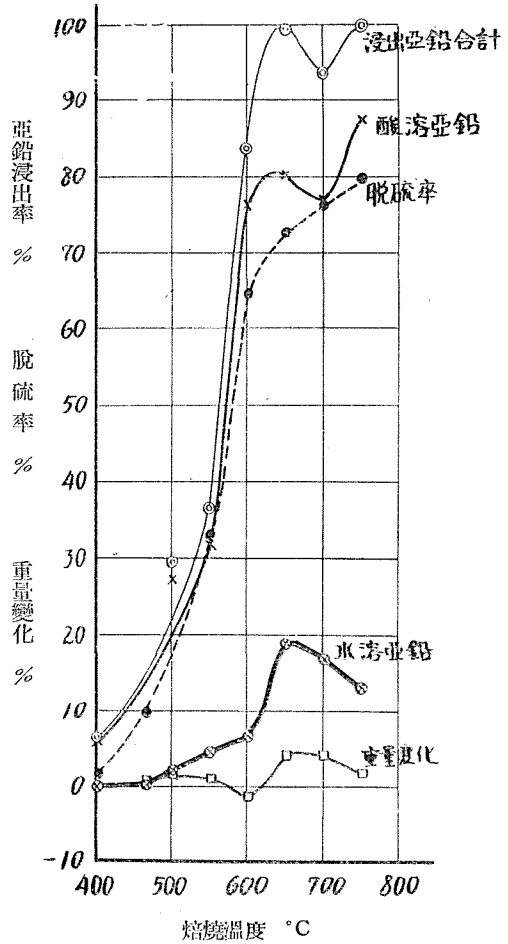
上記の水溶亞鉛及び酸溶亞鉛の合計即ち結局酸で溶解し得る全浸出率は650°C附近で殆んど完全（100%）である。更に溫度上昇により浸出率の低下を來たす傾向があるが，750°C附近で再び上昇して完全な浸出率を與えることが出來た。

本實驗において特異な現象は水溶銅の生成が殆んど認められなかつたことである。なお酸溶銅即ち玆では銅合計浸出率に相當するが比較的低率で750°Cにおいて67%程度の浸出率であつた。

脫硫率の曲線を見るに溫度の昇るにつれ比較的 smooth に急昇し，600°C附近より緩漫となり750°Cにおいて約80%に達する。なお殘餘の硫黄は燒鑛中に殘存するものと elementary sulphur となつて飛散するものである。

重量變化は500°C附近までは少くし上昇する傾向があるがそれより少しく下り600°C附近では却つて negative となりわずかながら極小を形成することが認められる。それよりは再び增大し670°C附近で極大となり，更に溫度上れば少しく降下する。

以上の結果より亞鉛の硫酸化作用は通氣焙燒の場合は極めて不結果にして，黄銅鑛單味の焙燒實驗に比し非常に低率なることを知る。即ち黄銅鑛の場合は大體極大においては67%程度の

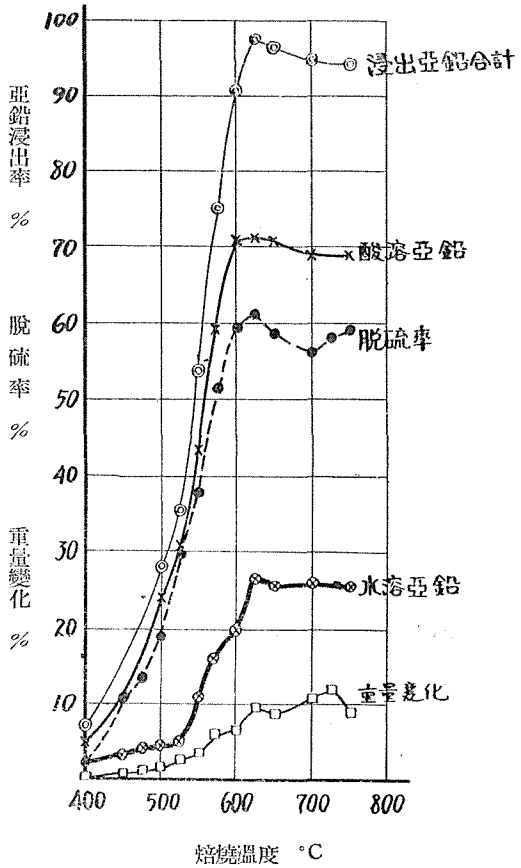


第 3 圖　通 氣 焙 燒

の行われ得たことを示している。次いで硫酸化作用の增大と共に水溶亞鉛は上昇遂に極大に達するが，この極大附近に至るまで亞鉛の浸出率合計即ち酸化亞鉛及び硫酸亞鉛の合計浸出率は良好にして略ぼ 100% に達する。しかるにそれ以上の溫度において合計浸出率が低下し 700°C 附近で極小を造つて增大する。この曲線は酸溶亞鉛の傾向に對應するものであるが，この近邊で浸出率の低下を來す原因の存することが認められる。

水溶銅が得られたのに對し，亞鉛の場合は最大19%程度であつた。

なお本實驗結果において注目すべき事は 650°C 附近と 750°C 附近において合計浸出率完全にしてその中間において浸出率低下の原因の存することである。即ち第 3 圖に示す如く 600°C 附近より酸化作用が比較的完全に行われ，水溶亞鉛は未だ低率なるに拘わらず酸溶亞鉛は急昇し Curve の態勢から見て 650°C 以前において合計浸出率が殆んど 100% に達する。恰も重量變化もこの附近において negative% を示し，最も完全に酸化作用



第 4 圖　通 酸 素 焙 燒

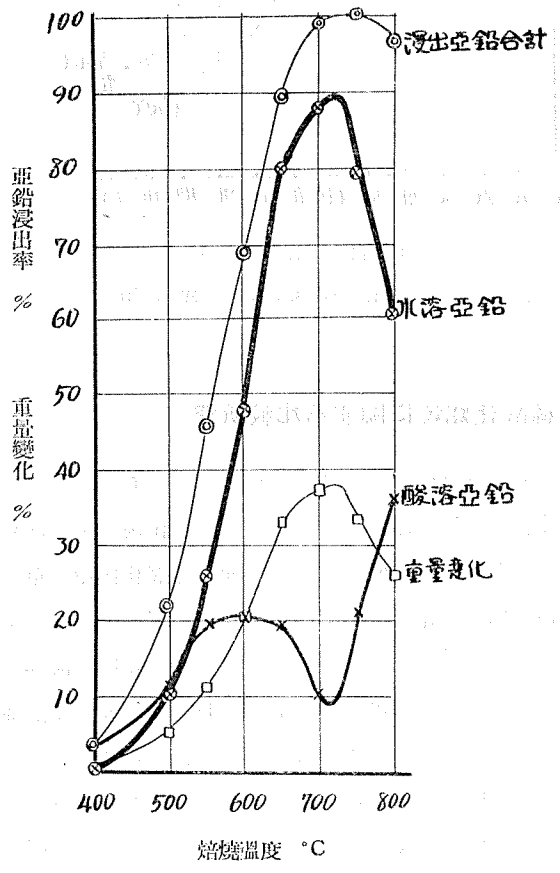
6. 複雜硫化亞鉛鑛の通酸素焙燒實驗

第4圖は空氣の代りに酸素を通過せしめた場合の結果であるが，水溶亞鉛の生成は幾分 accelerate され 500°C 附近より急昇し，625°C 附近で最大となり，それより殆んど大差のない constant な結果が得られている。625°C の場合の浸出率は 26.27% で通氣の場合より高い。

酸溶亞鉛の傾向は大體通氣焙燒の場合と同樣であるが，水溶亞鉛に對應して 600°C 附近よりの浸出率は大差がない。

亞鉛の浸出率合計は 625°C 附近で最大となりそれより低下する傾向を示し，通氣の場合と同樣何等か浸出率を低下せしめる原因の存することが認めらる。

脫硫率は通氣の場合の酸化作用完成後も逐次上昇するに反し，625°C 附近で極大を造つて降下し，700°C 附近で極小となり，それより少しく增加する。この脫硫率の減退は主として硫酸化作用の增進に歸因すると考えらる。この點は重量變化においても表われ，通氣の場合の如く negative value を與えるが如き傾向なく，大體逐次上昇 750°C において少しく減退することが認められる。



第 5 圖　密閉酸素焙燒

7. 複雜硫化亞鉛鑛の密閉酸素焙燒實驗

第5圖は密閉酸素の場合の結果であるが，浸出率の曲線の形態が非常に異なつている。即ち水溶亞鉛は 750°C 附近まで殆んど直線的に上昇し，しかも極めて高度の浸出率が得られている。即ち 750°C においては水溶亞鉛は90%に達し，前記の通氣の場合の19%，酸素通過の場合の26%に比すれば非常な相異である。

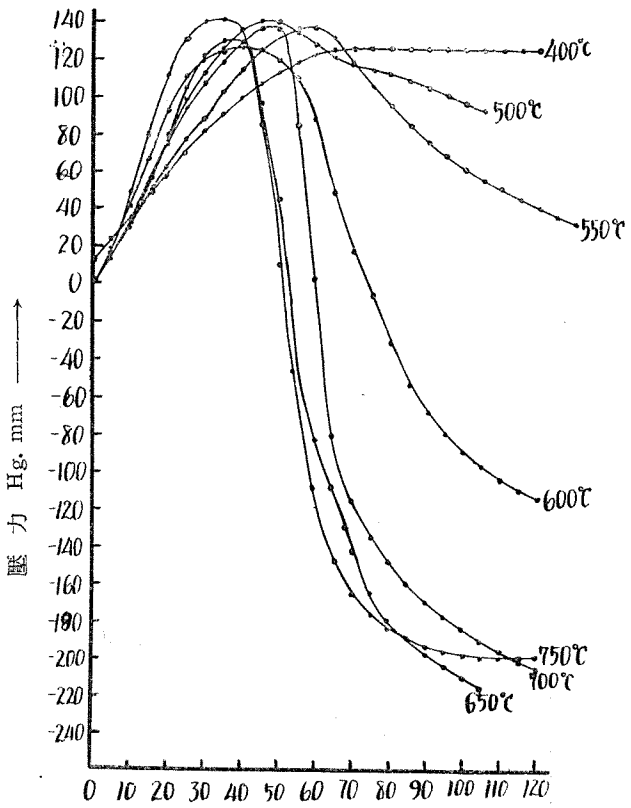
酸溶亞鉛は通氣の場合と異なり，650°C 附近を最高として溫度の上昇と共に降下している。即ち 650°C 附近において顯著な極大を造ることが認めらる。

亞鉛の浸出率合計は通酸素焙燒に類似しているが，極大點は高溫側に移行し700～750°Cで殆んど 100 %に達し，

800°C では底下する。

重量變化及び水溶亞鉛曲線から明らな如く硫酸化作用は 700～725°C において極大に達することが認められる。

本實驗における內壓變化と時間との關係を示せば第6圖に示す如くである。第6圖に明らかな如く 400°C において前期の昇溫加熱1時間は溫度の上昇と共に略ぼ直線的に上昇し，後期の時間における Constant pressure は同溫のためで，別に壓力を加減すべき反應が殆んど起つていないことを示している。500°C の場合は最初急昇し極大を造つて降下する。この傾向は酸素を吸收し，酸化作用の起つていつたことを示す。溫度上昇するにつれ酸化作用乃至硫酸化作用の進行につれ後期において壓力を低下するに至る。



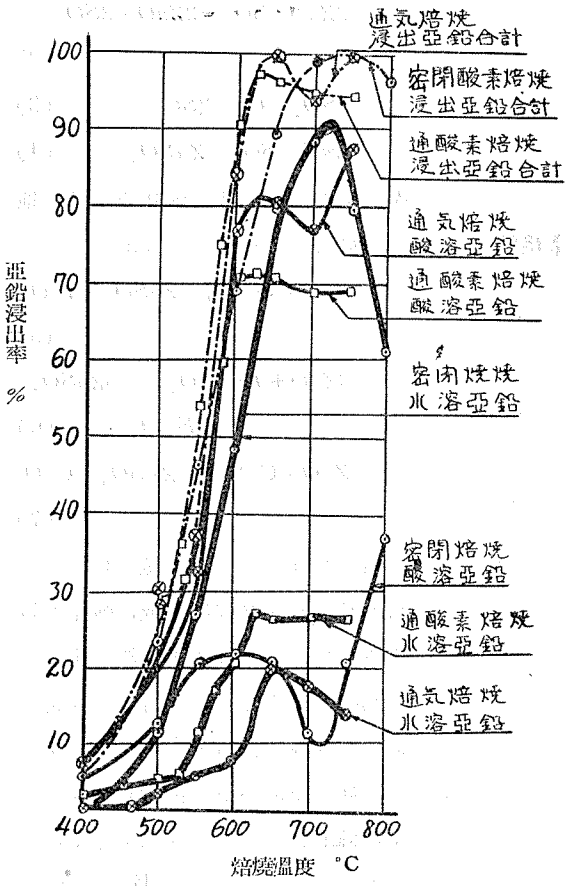
第 6 圖　密閉酸素焙燒に於ける壓力變化

8. 複雜硫化亞鉛鑛の硫酸化焙燒に關する比較研究

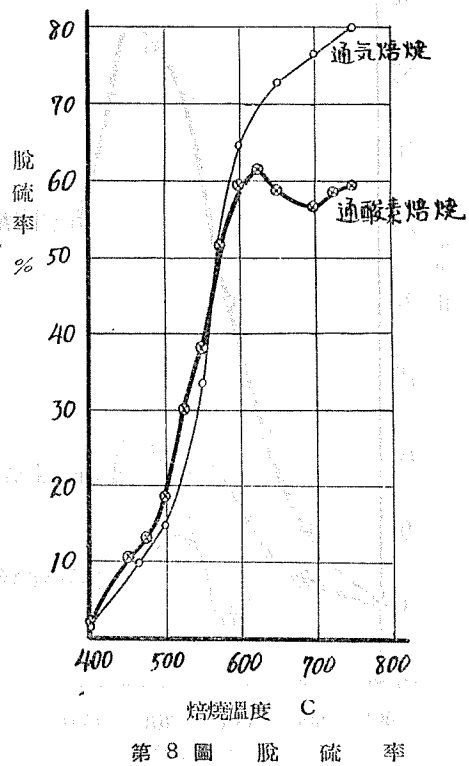
第7圖は通氣焙燒，通酸素焙燒及び密閉酸素焙燒の場合を比較圖示したものである。

硫酸化作用の成果たる水溶亞鉛を見るに普通の空氣を通過させた場合に硫酸化物の生成極めて少なく酸素通過の場合は相當上昇しているが未だ比較的低率である。即ち硫酸化作用は單に酸素の供給のみでは充分に行われず，直接硫化物の酸化によつて生成されると考えることが出來ない。主として一旦酸化物となりしかる後生成されることが考えられる。而も瓦斯の流通除去は硫酸化作用には寧ろ禁物である。しかるに密閉酸素の場合は第7圖に明らかな如く水溶亞鉛の生成極めて良好にして硫酸化反應に對し，適當な焙燒方式であることが認められた。

第8圖は空氣を通過した場合と酸素を通過した場合との瓦斯となつて出た脫硫率を比較したものであるが，600°C 附近までは兩者ほとんど同樣な脫硫率が得られるが，それ以上の溫度においては通氣の場合は逐次增大するに反し，酸素通過の場合は低下し，極小を造ることが示さ



第 7 圖　硫酸化焙燒に關する比較．



第 8 圖　脱　硫　率

れる。この事實は酸素の場合，硫酸化作用の比較的盛なるにつれ，硫酸化物の生成のため，脱硫率は低下しその減退につれ脱硫率は上昇する事實に對應するものである。

第 9 圖は重量變化の比較を示したものであるが 3 者の場合の差が極めて明瞭に示されている。ことに密閉酸素の場合は顯著な增量變化があり Curve の狀況から考えれば最も大なる重量變化は 725°C 附近なることが認められ，恰も酸素を通過せしめた場合の結果にも一致する。

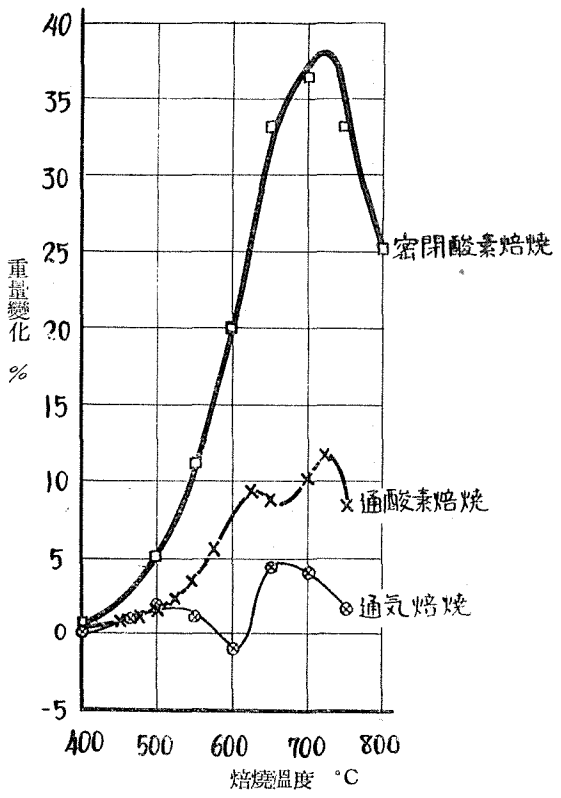
9. 密閉酸素焙燒に於ける硫酸化作用の理論的考察

硫化亜鉛の焙燒において硫酸亜鉛の生成する機構に關し 3 つの見解がある。即ち

(A) 酸素の直接結合による反應

$$ZnS+2O_2=ZnSO_4 \qquad \cdots\cdots(1)$$

(B) 硫化物が先ず酸化物となり生じた SO_2 瓦斯の酸化により生じた SO_3 との結合による反應



第 9 圖　焙燒鑛の重量變化

$$2ZnS+3O_2=2ZnO+2SO_2 \quad \cdots\cdots(2)$$

$$2SO_2+O_2=2SO_3 \quad \cdots\cdots(3)$$

$$ZnO+SO_3=ZnSO_4 \quad \cdots\cdots(4)$$

(C) 上記の如く先ず酸化物を造り他の硫酸鹽と作用する反應

$$ZnO+FeSO_4=ZnSO_4+FeO \quad \cdots\cdots(5)$$

$$3ZnO+Fe_2(SO_4)_3=3ZnSO_4+Fe_2O_3 \quad \cdots\cdots(6)$$

$$ZnO+CuSO_4=ZnSO_4+CuO \quad \cdots\cdots(7)$$

若し(1)式によつて硫酸化作用が行われるとすれば空氣或は酸素の接觸さえ良好なれば水溶亞鉛の生成も容易にしかも完全に進行すべき筈であるが前述比較研究においても明らかな如く單に空氣を供給したばかりでは硫酸化物の生成は極めて不良である。又酸素を用いた場合でも良好ではない。從つて實際の焙燒反應においては (B) の反應が行われることが考えられる。即ち發生した SO_2 が酸化されて SO_3 となることが重要な條件でありこの反應は可逆で

$$2SO_2+O_2 \rightleftarrows 2SO_3 \quad \cdots\cdots(8)$$

觸媒の存在においてよく行われ得ることは知られている事實である。

質量作用の法則に從えば C_{so_3}，C_{so_2} 及び C_{o_2} をもつて各氣體の濃度を表わせば

$$\frac{C_{so_2}^2 \cdot C_{o_2}}{C_{so_3}^2}=K \qquad K C_{so_3}^2 = C_{so_2}^2 \cdot C_{o_2}$$

なる關係式が成立つはずである。この右邊は Schenck 氏のいわゆる硫酸化積 (Sulfatisierungs Produkt) に相當する。ある溫度において雰圍氣の有する硫酸化積がある値（その溫度における硫酸鹽の示す壓 P_{so_3} 及び K の値で定まる）より大なるときは酸化物より硫酸鹽を生じ，小なるときは硫酸鹽は分解せんとする方向に進行する。即ち(3)(4)式において酸化物を硫酸化物となさんがためには雰圍氣の SO_3 の分壓を高めなければならない。故に SO_3 の分壓を大ならしめるためには SO_2，O_2 の濃度を高めて硫酸化積を大ならしめねばならぬ。なお實際問題としては(8)の反應速度が遲いことが考えられ，硫酸化反應を有理ならしめるためには各々の瓦斯の濃

度を平衡値よりもできるだけ大にしてやらねばならぬ。

上記の論旨に基ずき酸素の濃度の大なることは硫酸化作用に重要な條件であるが，本研究の實驗結果においても空氣を用うるより酸素を用いた場合に著しく良好な結果が行われることが明瞭に示されている。又SO_2の濃度の大なることも必要な條件である。ただ實際問題として極めて重要なことは硫化物の酸化により生じたSO_2が速かにSO_3となり再び酸化物に作用すべく好條件でなければならぬことである。

(2) の反應は發熱反應であり酸化物生成の際には鑛石粒子は局部的に加熱され發生したSO_2は酸化粒子の上面に離散する傾向が考えられる。若しこの飛散したSO_2が直ちに移動除去され酸化粒子との接觸の機會がない場合はいかに豊富な酸素があつても，硫酸化物の生成反應は起り得ないことになる。本研究の實驗において通氣の場合は勿論酸素を用いても鑛石粒子にあたり發生するSO_2を除去するが如き酸素通過の場合は硫酸化作用は不成績にして，實驗結果はこの所論に一致するものである。若しSO_2發生の好機において即ち酸化物の接觸において酸素の供給が十分なればその酸化物は適當な溫度において觸媒的作用を發揮しただちにSO_3を造り進んで$ZnSO_4$を形成する反應が適當に行われ得るものと考えられる。

從つて硫酸化作用の完成には酸素の濃度の大なることとSO_2の供給が十分である外SO_2酸化の好機を逸せざるようしかも鑛石焙燒生成物たる酸化物と intimate に接觸せしめることである。なおSO_2に關してもその量が不足の場合は勿論，その濃度を徒らに大にし酸素の接觸をさまたげる場合は有効でない。又焙燒氣圍における apparent の平均濃度も必ずしも有効ではない。

(C) の諸反應は上述の如き瓦斯との反應でなく固相間の反應であるが，若しこれ等の諸反應が有効に利用せられるならば，最も健實な硫酸化作用である。硫酸鹽の分解溫度の最も低い鐵の硫酸鹽は銅の硫酸化作用を速進し，又その分解によりSO_3の濃度を增加し，銅の硫酸化物は亜鉛の硫酸化作用に有効な作用を示す。しかもこの低位分解溫度の硫酸鹽生成金屬酸化物の存在は，高位分解溫度の金屬硫酸鹽の生成に對し一種の觸媒作用を有し，硫酸化作用を助長するものと考えらる。もつともかくの如き効果は比較的近接した溫度において硫酸化作用を起す場合であり，遠隔位溫度において行われるものは必ずしも有効でなく却つて惡影響を及ぼすと考えられる。この意味で亜鉛の硫酸化に銅の存在は有効であるが，鐵の存在は追つて述べる如く必ずしも有効でない。

高溫度においては一旦生成された硫酸亜鉛が分解し，硫酸化反應が起り得なくなる。

$$ZnSO_4 \rightleftarrows ZnO + SO_3 \qquad \cdots\cdots\cdots(9)$$

この反應は可逆にして相律から考えれば成分數2，相數3であり，從つて自由度は1にして各溫度において一定の分解壓を示すわけであり，溫度の高いほど分解反應が容易に行われるが同一溫度においても若し雰圍氣中のSO_3瓦斯小なるときは硫酸鹽は分解して酸化物を生ずべく，大ならば逆に酸化物は硫酸鹽となるべきである。從つてなるべくSO_3の生成を助長せしめ，しかも生成したSO_3が酸化物と一層 intimate な接觸を保ち大なる濃度を與えることが必要であ

る。この意味においても密閉酸素焙燒法が硫酸化に有利なことがわかる。

本研究に使用した鑛石中には少量の銅及び鐵を含有しているが，その硫酸鹽の低位分解溫度を有する金屬酸化物が硫酸亞鉛と接觸して存在する場合たとえば

$$ZnSO_4+CuO\rightleftarrows CuSO_4+ZnO \quad \cdots\cdots(10)$$
$$CuSO_4\rightleftarrows CuO+SO_3 \quad \cdots\cdots(11)$$
$$ZnSO_4+FeO\rightleftarrows FeSO_4+ZnO \quad \cdots\cdots(12)$$
$$FeSO_4\rightleftarrows FeO+SO_3 \quad \cdots\cdots(13)$$
$$3ZnSO_4+Fe_2O_3\rightleftarrows Fe_2(SO_4)_3+3ZnO \quad \cdots(14)$$
$$Fe_2(SO_4)_3\rightleftarrows Fe_2O_3+3SO_3 \quad \cdots\cdots(15)$$

の如き反應を起し硫酸亞鉛の分解を助長することが考えられる。しかもこれらの場合遠隔低位の分解溫度を有する硫酸鹽生成の金屬酸化物ほどその影響は大となり，亞鉛に對し鐵の存在は亞鉛の硫酸化作用を阻害し得ると考えられる。本研究鑛石中の鐵は銅と共存する黃銅鑛中の鐵分で，黃鐵鑛としての存在は微量である。從つてこの種の鑛石の場合は上記の如き惡影響はほとんど認められず極めて優良な浸出率を示したものと信ぜられる。

なお本研究に使用した黑鑛中には銅鐵の外比較的多量の鉛を含有している。鉛は從來ほとんど影響なしと考えられておつたが必ずしもそうでなく好影響の場合もあり，又惡結果を及ぼすこともある。又硫酸化作用に關聯して重要な見解は加熱速度の影響である。これ等の點については追つて研究を進めるつもりである。

10. 結　　論

本研究においては複雜硫化亞鉛鑛として銅及び鐵分少なく，金銀鉛及び亞鉛に富む黑鑛を用い，各種の焙燒方法により得られた燒鑛を先ず水で浸出し，次いで稀硫酸をもつて浸出，主として亞鉛を抽出せんとする方法に關し，組織的研究を行い，亞鉛の硫酸化作用の好條件を求めたものである。

本編は初頭において鑛石としての本試料に關する各種鑛種の特徵を檢討し，實驗として先ず空氣を通過せしめた通氣焙燒實驗を行い，普通の焙燒狀況における水及び酸による浸出率，脫硫率及び重量變化を求めた。この結果硫酸化焙燒に關聯して水溶亞鉛の生成は650°C附近において最大であるが，その浸出率はわずかに19%程度に過ぎなかつた。これに對し同設備において空氣のかわりに酸素を通過せしめた實驗を行い諸結果を求めたが，水溶亞鉛は前者に比しやや良好で625°Cにおいて約26%の浸出率が得られた。しかるに密閉酸素焙燒實驗においては硫酸化作用は比較的完全に行われ725°C附近において約90%の水浸出率が得られた。この種の好結果は亞鉛に對する從來の普通焙燒方法ではほとんど得られなかつたもので，本法による密閉焙燒により極めて良好な硫酸化作用が行われ得ることが認められた。この方法によれば單に水で浸出することにより銅鐵その他の不純金屬の混入することなく優秀な電解液を造ることが

できた。

なお密閉酸素焙燒によればZinc ferrite 等の生成極めて少なく殘存する銅及び亜鉛は稀薄酸をもつてほとんど完全に抽出でき，更にその殘渣より鉛とともに金銀を分離回收し得るものである。

著者等は進んで亜鉛の硫酸化作用の機構を明らかにし，これに必要な條件を指摘した。

本實驗に關する研究費の一部は文部省26年度科學研究費によつたものでここに厚く謝意を表する。