

亜鉛焼鉱の再還元による希硫酸浸出特性の改善

光 富 勝 義*

Improvement of Leaching Characteristics with Diluted Sulfuric Acid on Reduction Roasted Pellets from the Zinc Roasted Ore

Katsuyoshi Mitsutomi

This paper described about the leaching characteristics on the reduced pellets from the roasted zinc concentrate .

After the zinc concentrate was preliminary roasted as blowing air , and then the roasted pellets was treated of the reduction gases generated in situ from the coal admixed with the roasted ore and directly also reduced by hydrogen , these roasted ore and the reduced pellets were suspended in water and leached with 0.3 mol/dm³ of the sulfuric acid for five hours at 70°C ~85°C on the roasted ore and 0.011mol/dm³ of sulfuric acid for four and half hours at 55°C on the re-reduced pellets .

The leaching temperature to the oxidation roasted ore was needed more than 85°C for keeping on more than 95% of the leaching ratio . After leaching , mixed oxidation gas of ozone and oxygen was introduced again in order to oxidize and remove Fe²⁺ and Mn²⁺ ion to the residue . At ORP +1140 ~+1150mV and pH 2.80~3.40 , ninety seven percent of Zn leaching ratio was obtained , otherwise Fe, Mn and As were removed perfectly .

The optimum leaching temperature to the re-reduced pellet was 55~60°C and the optimum dosage of sulfuric acid was 0.11 mol/dm³ . At ORP +1050 mV , pH 3.20 and for 3 hours of leaching~oxidation time , leaching ratio of Zn , Ni , Cu and Cd were 96% , 100% , 96% and 100% individually . Otherwise Fe, Mn , As and Sb were perfectly removed to the residue and Pb leaching ratio was 6% only .

Furthermore , hydrogen reduction gas was used for re-reduction roasting of oxidation roasted ore . Reduction temperature was enough at 650°C and optimum dosage of sulfuric acid was 0.11mol/dm³ only . At ORP +1050mV and pH 3.20~3.30 , leaching ratio of Zn , Ni , Cd , Cu , Co and Pb were 97% , 89% , 84% , 79% , 84% and 5% individually . Otherwise Fe , Mn , As , Sb could be removed to the residue .

*応用理化学科

1. 緒 言

亜鉛精鉱の酸化焙焼鉱（以下焼鉱と称す）は希硫酸に容易に溶解される酸化亜鉛と高温—高酸処理を必要とされる Zinc-ferrite からなっているが、今回の研究は焼鉱に対して空気曝気をしながら硫酸で浸出する過程で、① (O_2+O_3) の混合ガス（以下単に混合ガスと記す）を吹き込み、Zinc-ferrite の組織を破壊しながら浸出した場合、② ①に準じて浸出後、濾過することなく再度混合ガスを吹き込み pH と ORP を調節しながら脱鉄—脱マンガンをおこなった場合、③焼鉱に炭材を添加して石炭からの還元ガスを用いて $900^{\circ}C$ で自生還元をおこない、その還元鉱を低温—低濃度の硫酸で空気曝気しながら浸出し、その後、混合ガスで脱鉄—脱マンガンを同時におこなった場合、および④焼鉱を低温で直接水素還元後、その還元鉱に対して空気曝気浸出—混合ガスによる脱鉄—脱マンガンをおこなった場合の各金属の浸出挙動を調べた。その結果、焼鉱を還元して低温—低濃度の硫酸で浸出後 pH 3.20, 酸化還元電位 (ORP) 1050mV に調節することにより、鉄イオンを濾過性のよい赤鉄鉱に再結晶させ、Fe, Mn を 99% 以上酸化除去できしかも Zn を 97% 以上溶出して As, Sb を完全に除去できることが判明したので報告する。

2. 試験方法

亜鉛精鉱の酸化焙焼及び還元焙焼には、いすゞ製 DKRO-14K 型開閉式管状炉を用い、燃焼管には外部冷却式ステンレス管を用いた。なお、燃焼管は内部をアスベストライニングしたものを使用した。

①酸化焙焼には、亜鉛精鉱にベントナイトを重量比で 1% 添加してペレットとし、約 60g を燃焼管内に装填して、空気を送りながら所定温度、所定時間で焙焼した。焙焼完了後試料を水冷式冷却帯に押しだし、冷却水で 40 分間室温まで急冷した。さらに、酸化焙焼したペレットは真空デシケーター内に保存後試験に供した。酸化焙焼ペレット 5g を乳鉢で 70 mesh 以下に湿式摩砕後、500ml のイオン交換水にパルプ化し、所定温度に昇温後、所定量の硫酸を添加して空気曝気 (1000ml/min, air) または、混合ガス ($1.94 \text{ ml/min } O_3$) を吹き込みながら浸出した。②還元焙焼は焼鉱に 40% 炭材 (Saxson Vale 炭¹⁾、—70mesh) と 1% ベントナイト (ナカライテック製) を混合して $900^{\circ}C$ で 2 時間、炭材から発生する還元ガスで自生還元—急冷後、真空デシケーター内に保存した。試験は還元ペレット 5g を前述の酸化焙焼ペレットに準じて磨砕—パルプ化して $55^{\circ}C$ に昇温後、 0.06 mol/dm^3 硫酸を添加し、空気曝気しながら 1.5 時間浸出した。さらに、濾過することなく混合ガスを吹き込み、pH 3.20, ORP +1050mV を保持しながら所定時間酸化して鉄及びマンガンを除去した。

さらに、③焼鉱ペレットを直接燃焼管に挿入して、水素ガスを 1000ml/min 送気しながら、 $650^{\circ}C \sim 850^{\circ}C$, 2 時間で還元した後、②の還元焙焼ペレットの浸出試験に準じて実験をおこなった。

実験に使用した焼鉱の主要成分品位は、0.02%Ni, 0.01%Co, 18.0%Fe, 54.9%Zn, 1.41%Pb, 0.10%Cd, 0.05%Sb, 2.89%Si, 0.00031%As であった。オゾン発生には岡野製作所製 EO-301 型を、浸出および酸化装置はナルミ技研製マルチミル A-01 型を、pH 及び ORP (酸化還元電位、Vs SHE mV) 測定には東亜電波工業製 IM-40S 型を用いて、それぞれの経時変化を自動記録した。なお液温は、井内盛栄堂製 BX-305 型の自動温度制御装置を用いて、所定温度 $\pm 1^{\circ}C$ にコントロールした。各試験終了後濾液と残渣に濾別し、濾液は直接、残渣は溶融後塩酸溶液として、島津製作所製 AA-680 型原子吸光光

度計で金属濃度を測定し、計算により各金属の浸出率を求めた。

3. 実験結果と考察

3. 1 焼鉱に対する浸出および脱鉄—脱マンガン試験

3. 1. 1 金属浸出率に及ぼす温度の影響

初期硫酸濃度を 0.30 mol/dm^3 として、空気曝気をおこないながら5時間浸出した。その結果を Fig. 1 に示す。実験開始10分後には、pHは0.6前後となり、5時間後まで変化は見られない。また、空気曝気後 ORP は漸昇し、実験開始90分後には何れの温度でも $+640 \sim +660 \text{ mV}$ に達しその後の変化は見られない。Zn, Ni, Fe, Mn 等の浸出率は温度に大きく依存し、ほぼ同様な浸出曲線となる。pH が極めて低く、また、ORP も低いため、各金属は無差別的に浸出されるが、Zn 浸出率を $>95\%$ を得るためには 85°C が必要である。次に混合ガスを吹き込んで浸出温度を $70 \sim 85^\circ\text{C}$ に変化させた場合の結果を Fig.

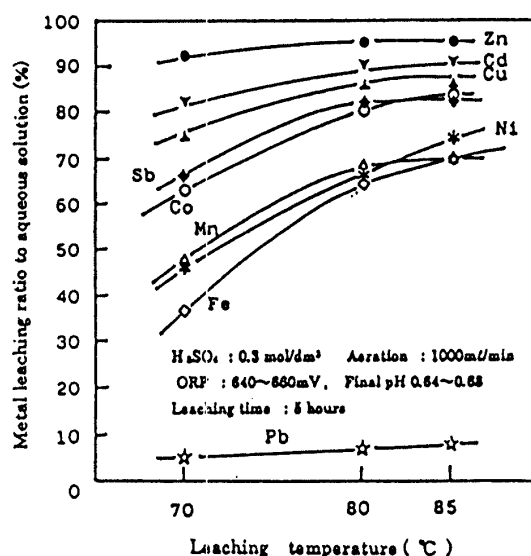


Fig. 1 Relation between metal leaching ratio and leaching temperature with aeration

2 に示す。オゾン吹き込み10分後には pH は0.70 に、また、ORP は $+1300 \text{ mV}$ に達するが、その後は漸減し5時間後には、 $+1250 \text{ mV}$ になる。pH は空気曝気時と変化はないが、(1) および (2) 式から明らかな様に ORP の上昇により Mn は 98% 除去されているが、Fe は ORP が $+1250 \text{ mV}$ と高いにも拘わらず、低 pH のため、液中に 70% が浸出されている。



$$E_{358} = 1.376 - 0.076 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.21\text{pH}$$

故に $\text{pH}=0.70$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1.83 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ の時の ORP は、 $+1350 \text{ mV}$ となり Fe^{2+} は液中に残存することになる。

$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \dots (2)$, $E_{358} = 1.437 - 0.036 \log[\text{Mn}^{2+}] - 0.142\text{pH}$ となる。故に $\text{pH}=0.70$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1.64 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ の時の ORP は $+1212 \text{ mV}$ となり、 Mn^{2+} は MnO_2 として除去される。Cu, Ni, Zn 浸出率は、空気曝気の時に比較して著しく高く、それぞれ 90% , 94% , 97% に達し、オゾンによる Zinc-ferrite の組織破壊が並行的におこなわれたことが推測される。Pb は約 8% が浸出され空気曝気の時と変化ない。一方、Co は 85°C で 30% が酸化除去される。

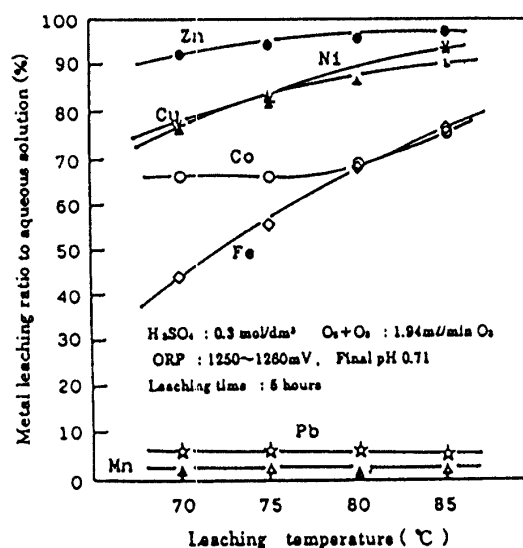


Fig. 2 Relation between metal leaching ratio and leaching temperature with ($\text{O}_2 + \text{O}_3$)

3. 1. 2 オゾンを用いた浸出および脱鉄—脱マンガン

次に 85℃でオゾンを吹き込んで5時間浸出し、70℃に冷却後再度オゾンを吹き込み、ORP を+1050mVに維持しながら、pH を 2.80~3.50 に変化して脱鉄—脱マンガンと同時に起こった結果を Fig. 3 に示す。Zn 浸出率は、pH 2.80~3.50 にわたって安定的に 96~97%が維持され、また、Cu および Cd も 90%の浸出率がえられる。一方、Ni, Co は pH の上昇に伴い、著しく浸出率は低下する。Fe, Mn, As は何れも 99%以上除去できるが、Sb は 50%が浸出され、pH を上昇しても除去できない。一方、Pb は 8%浸出され、pH の上昇につれ若干沈殿率は増加するが大差はない。以上の結果、鉄、マンガンの沈殿による As の共沈除去効果は期待できるが、Pb, Sb に対して共沈効果は期待できない。また、オゾン酸化にも拘わらず、殿物の濾過性は悪く高分子凝集剤の使用が不可欠である。

3. 2 還元鉱の浸出および脱鉄—脱マンガン

3. 2. 1 炭材を用いた自生還元鉱の浸出特性

焼鉱の硫酸浸出特性を改善し、低温—低硫酸濃度での浸出の可能性を検討するために、焼鉱を再度還元して浸出および脱鉄—脱マンガン試験を試みた。焼鉱に炭材とベントナイトを混合して、900℃で2時間炭材からの還元ガスによる自生還元焙焼をおこなった。

還元ペレットを酸化焙焼鉱に準じて湿式磨砕—パルプ化をおこない、55℃に昇温後、初期硫酸濃度 0.06 mol/dm³ として、空気曝気しながら 90 分浸出し、その後混合ガスを吹き込んだ。

浸出開始 90 分後 pH は 3.1~3.3 に、ORP は+350~+400mV と一定値となる。その後オゾンを吹き込み ORP+1050mV を維持する様にオゾン吹き込み量を調整した。経時と共に Fe²⁺, Mn²⁺ の酸化沈殿に伴い放出される SO₄²⁻ イオンにより pH は 2.35~2.60 に低下し、Zn, Ni, Cd, Cu 等の浸出が継続される。

この過程で Fe, Mn の酸化が完了する。この pH 値を 10~15 分維持した後、ORP を+1050mV に維持しながら、pH を 3.20 に調整し脱鉄—脱マンガンを実施した結果を Fig. 4 に示す。

また、pH および ORP の経時変化を Fig. 5 に示す。

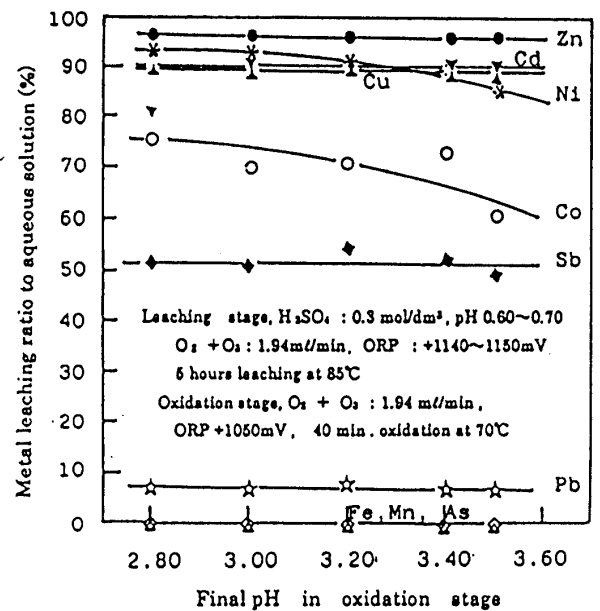


Fig. 3 Relation between metal leaching ratio and final pH in oxidation stage to the oxidation roasted ore

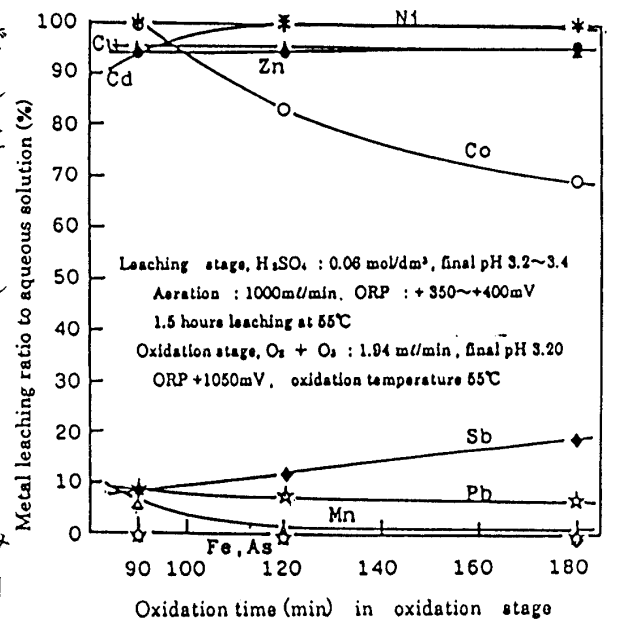


Fig. 4 Relation between metal leaching ratio and oxidation time to the reduction roasted ore

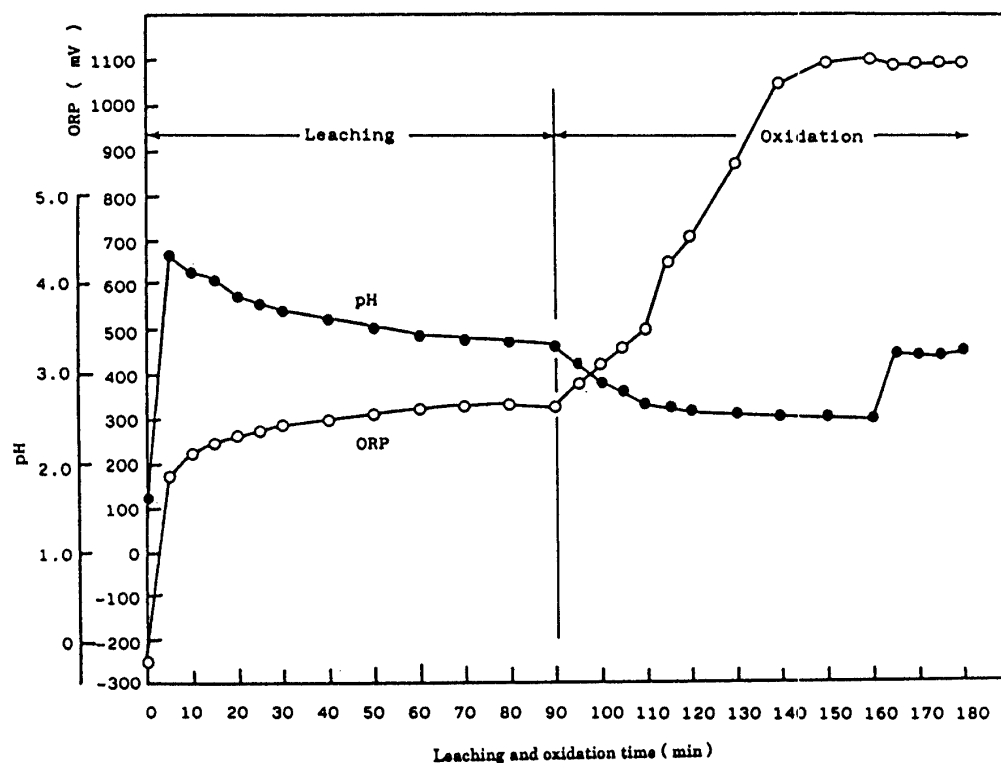


Fig. 5 Variation of pH and ORP in leaching-oxidation stage

Fe, As は酸化時間 90 分でも完全に除去されるが、Sb は酸化時間の延長につれて浸出率は増大する。Zn, Ni, Cu の浸出率は酸化時間には影響されず 90 分の酸化で充分であり、それぞれ 96%, 100%, 95% が浸出される。Co は酸化時間の影響を大きく受け、酸化時間の延長につれ著しく酸化除去される。Mn は 90 分の酸化では、なお、10% が液中に残存するが、酸化時間の延長に伴い除去率は増大し 140 分の酸化で 98% が除去され、その後変化はない。

還元ペレットおよび希硫酸浸出後の残渣の X 線回折線図を Fig. 6 に示す

還元ペレットは結晶性のよい Zincite (ZnO)、Willemite (Zn_2SiO_4)、Quartz、Metallic Zn、Metallic Fe などから構成されており、亜鉛は大部分は Zincite の形態で存在しているが、 $2\theta = 44.3^\circ$ に metallic Zn の回折線が見られ、また、willemite の著しい鮮明な回折線が $2\theta = 25.5^\circ, 30.5^\circ, 34.2^\circ, 39.0^\circ$ および 59.4° に見られるが、硫酸浸出残渣中にはこの回折線はみられないことから容易に硫酸で溶出せられることが判る。

浸出残渣は、Geothite、Ferric hydroxide、Franklinite (ZnFe_2O_4)、Manganese dioxide、Quartz 等から構成されているが、回折線は一般に還元ペレットのそれに比較して弱い。残渣中に Franklinite の回折線が見られるが、還元ペレット中にはその回折線が見られないことからして、極く少量の Zinc-ferrite は還元ペレット中に存在していることが推測されるが、亜鉛浸出率を阻害する程の量ではない。従って焼鉱中に存在する大部分の Zinc-ferrite は還元により、容易に金属鉄と金属亜鉛にまで還元されることが判る。

還元ペレット中の Mn の形態に関しては、同定できなかったが、浸出残渣中には 2 酸化マンガンとして、Fe は Geothite および Ferric-hydroxide として酸化除去されていることが判る。

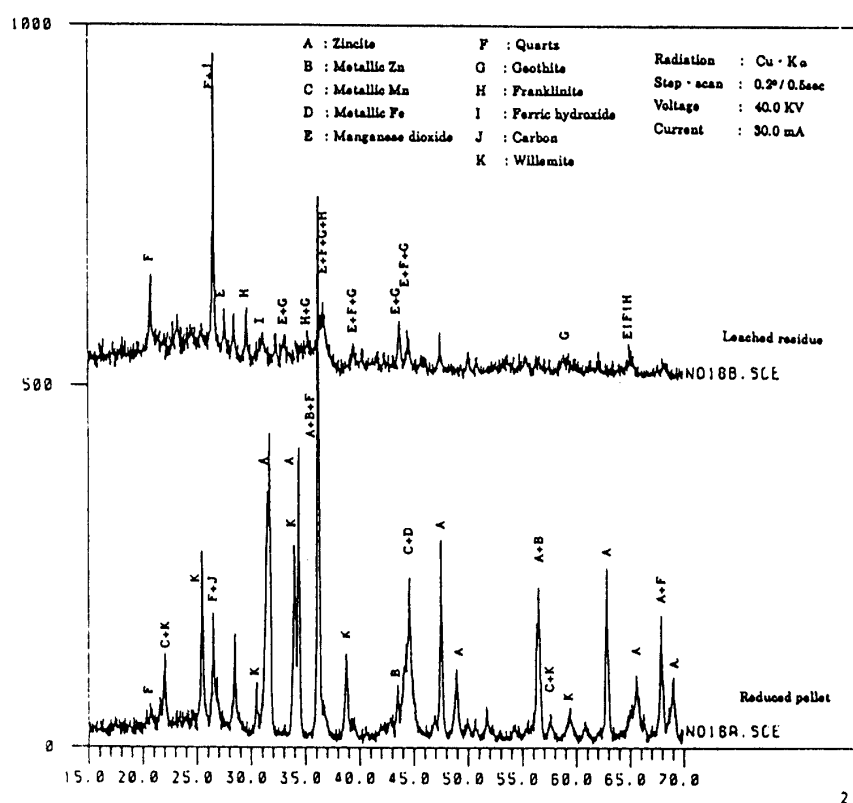


Fig. 6 X ray diffraction chart on reduction roasted pellet and leached residue

3. 2. 2 水素ガスによる直接還元ペレットの硫酸浸出特性

焼鉍粉末に1%ベントナイトを混合してペレット化し、水素ガスで650 $^\circ$ C~850 $^\circ$ C、2時間還元したペレットを3. 2. 1項に準じて浸出—脱鉄—脱マンガン試験をおこなった。

前項の試験では石炭からの還元ガス発生を効果的におこなうため、900 $^\circ$ Cの還元温度が必要であるが、Znの沸点が1188Kに近いので、若干亜鉛の気化によるロスが見られたので還元温度を低くした。さらに浸出—混合ガスによる浸出過程での最低pH値を3.30~3.50になる様に、初期硫酸添加量を0.11mol/dm³として浸出90分を行い、その後濾過することなく脱鉄—脱マンガンを80分間おこなった結果をFig. 7に示す。

還元温度650 $^\circ$ C~700 $^\circ$ CでもZnは十分に還元され、また、55 $^\circ$ C、0.11mol/dm³ H₂SO₄での浸出—酸化でもZn浸出率は97%がえられる。また、Fig. 7から亜鉛浸出率は還元温度に無関係にほぼ、一定の97%がえられることが判る。微量含有されているNi、Coは700 $^\circ$ C以下の還元温度では浸出率が低下する。また800 $^\circ$ C以上の高温での還元でも、浸出率は低下する。したがって、これらの不純物金属の溶出を抑制するためにも還元温度は650 $^\circ$ C~700 $^\circ$ C程度の低温還元が望ましい。一方、Mnは還元温度の上昇につれ金属Mnまでに還元が進むため、オゾンによりMnO₂に酸化され除去率は著しく高くなる。Fe²⁺は濾過性の良好なhematiteとなり、Mnと共にほぼ完全に酸化除去される。As及びSbも共にFe、Mn酸化物と共に沈除去されるが、Cdは共沈されずに、95%以上が浸出される。しかし、Siは浸出工程および酸化工程でのpHが高いにも拘わらず、前項の石炭還元と同様willemiteの含有率が高いため、Znと共に溶出され、Znの溶出率と同様な傾向を示し、還元温度に無関係にほ

ば、70%近くが浸出される。

以上の結果、焼鉱を水素ガスで還元することにより、酸化焙焼過程で生成された Zinc-ferrite 中の FeO 及び ZnO は、650℃～700℃の還元温度でも容易に金属鉄および金属亜鉛に還元される結果、Zn は低濃度の硫酸で効果的に浸出されることが判る。

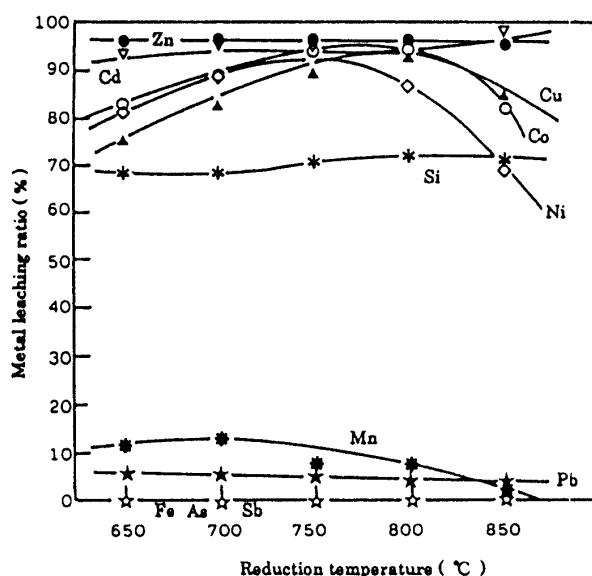


Fig. 7 Relation between reduction temperature and metal Leaching ratio

Leaching stage : H_2SO_4 : 0.11 mol/dm³
 Final pH : 3.3~3.4, ORP : +240~+280 mV
 Aeration : 1000 ml/min, 1.5 hours leaching at 55°C
 Oxidation stage : $\text{O}_3 + \text{O}_2$: 1.94 m/min
 Final pH : 3.20, ORP : +520~+540 mV
 80 min oxidation at 55°C

4. 結 び

- ① 焼鉱の硫酸浸出は、85℃の高温が必要で、オゾン酸化浸出法は zinc-ferrite の組織破壊を促進し、Zn 浸出率は 97%に達する。
- ② 浸出後オゾンを再度吹き込み、ORP と pH を調整することにより、Fe, Mn, As を選択的に酸化除去することができるが、Zn 浸出率を 97%得るためには、0.3 mol/dm³ H_2SO_4 が必要とせられる。また、残渣は濾過性が悪く、高分子凝集剤が必要である。
- ③ 還元のため、炭材を添加して自生還元を行うためには、900℃の還元温度が必要である。還元鉱は、55℃でしかも 0.06mol/dm³ H_2SO_4 の様な低濃度処理が可能で、Fe, Mn, As を選択的に除去できる。Sb 浸出率は 20%以下に抑えることができる。また、残渣中へ Fe を goethite として酸化除去でき濾過性は極めて良好である。
- ④ 焼鉱の水素還元は 650℃で十分であり、焼鉱中の Zinc-ferrite は金属鉄、金属亜鉛にまで還元され、55℃でしかも 0.11mol/dm³ H_2SO_4 の濃度で処理ができ、Fe, Mn, As, Sb を選択的に除去できる。さらに、Ni, Co の浸出も低く抑えることができる。

- ⑤ 炭材を用いて還元した場合と比較して Si 浸出率は低く抑えることができるが、Willemite の存在のため、亜鉛浸出率と同様な浸出傾向を示し、650℃～850℃の還元温度範囲ではほぼ一定の 70%が浸出される。
- ⑥ 残渣中へ Fe を hematite として酸化除去でき濾過性は極めて良好となる。
- ⑦ Zn 浸出率は、650℃～850℃の還元温度ではほぼ一定の 97%がえられる。

参 考 文 献

- 1) 褐鉄鉱室ニッケルラテライト鉱に対する硫黄硫化剤の諸効果について：
光富勝義、押出 稔、福井工業大学研究紀要、No28, 1998, p. 213～220

(平成12年12月6日受理)