

# 硫酸滓脱銅試験成績の概要

森 棟 隆 弘・水 落 久 雄

Enlarged Test On Extraction of Copper From Pyrite Cinders.

Takahiro MORIMUNE, Hisao MIZUOCHI

We tried an enlarged test on pyrite cinders and dicopperized and disulfurized of them to the purpose of manufacturing the good iron ore from them.

Sample used was Hayaboshi (Nisan Kagaku) and Hitachi (Nihon Kogyo). Our capacities, of testing was 1 ton per day and tested them about one year.

The process was re-roasting, leaching by acid, followed by magnetic separation and briquetting. With these test we can able to get a good iron ore of the chemical analysis Fe 54~59%, Cu 0.07~0.12%, S 0.2~0.6%.

## I 緒 言

さきに硫酸滓の処理に関し著者は (I)湿式脱銅法<sup>(1)</sup> (II)焙焼後硫酸で浸出する法<sup>(2)</sup> (III)猶それを磁選する方法<sup>(3)</sup> (IV)浮選法<sup>(4)</sup> (V)亜鉄酸塩を利用する法 (VI)酸素附加焙焼 (VII)塩素ガス附加焙焼 (VIII)塩化焙焼等の実験を行つたが、中規模試験を行うに当り II、IIIの方法を併用した。

この理由は焙焼は製鉄所では高炉ガスで行えること、浸出用の硫酸はどこでも入手が容易であること、又これは浸出後に磁選する方法であるが、磁選処理を省略してもかなり良く鋭銅出来るから、必要に応じて磁選すれば良いものが作れる事、又その設備費、脱銅費が低い事等である。

その後直ちにその結果に依つて簡単な試験工場を作つて猶実験を進めた。この試験期間は昭和26年3月から、27年11月迄の間富山の不二越鋼材で行はれたもので、本研究を引き受けられ、又今回発表を許された同社井村社長、橋浦常務に対し敬意を表する次第である。

## II 実験試料

実験に使つた試料は日産化学の富山県速星工場のものを主として使い、又日本鉱業の日立から寄贈を受けて試験した。

表—1 実験試料

試料当号	品名	Ee	Cu	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	S	Co
1	速星 I	56.86	0.79	10.01	0.85	1.13	0.72	0.010	2.741	0.12
2	速星 III	53.91	0.49	11.98	1.01	0.22	0.36	0.007	0.984	0.09
3	日立	57.07	0.297	8.50	1.79	0.50	0.20	0.023	1.292	0.06

速星 I は粉状のもので、Cu は特に高く 0.79% であつたが脱銅し易かつた。2 号試料は同所の 26 年末頃のものであるが、Cu は 0.49% で特に高いとは云えないが、脱銅し難い部類のものであつた。組織的に 1 号は CuSO<sub>4</sub> と CuO が高く、2 号は之等のものが 1 号よりかなり低く、亜鉄酸銅が高かつた。2 号試料の日立のものは、やはり粉鉱で Cu の含有量は稍々低く、組織の点でも通常の寧ろ

\* 富山大学工学部教授 (金属工学教室)

\*\* 不二越鋼材工業株式会社技師

基本的の硫酸滓である。

### Ⅲ 中規模試験

今迄は実験室内の小実験丈で、大きくても浮選の50gr程度のものであつたので、果して之を大きくした場合同じ結果が出るだろうかと言う疑問が持たれた、そこで幸い不二越鋼材が中規模試験を引き受けて見ても良いと云う意向だつたので願ひする事とした。従つて此の試験では同社富山工場内の既設の設備を使う方針で進んだ為、同所熱処理工場に廻転炉だけ新設した丈で浸出槽、沈澱槽は以前酸洗槽だつたものを使い、磁選は砥石工場へ運び行つた。

#### § 1. 試験方法

試験には1号試料を用いた。これは実験室の予備試験で550°Cに焙焼して40°C、3% $H_2SO_4$ で1時間浸出し、0.066% Cuとなつたもので、比較的浸出し易いものであつた。

試験量は1日500キロで、廻転炉の長さ約6m、内径39cm、傾斜6.5°、廻転数毎分6回とし、焼鉱の炉内滞留時間は約30分である。廻転炉は外側を煉瓦で積んだ炉内で廻転せしめる外熱式で、温度は550°Cに保つが、焚口は2カ所に付け石炭を使つた。焙焼の間炉温は良く保たれ、10°C前後の動きであり、雰囲気は酸化性とし、充分酸化される様にした。そして焙焼鉱は熱い内に浸出槽に入れる様に作業した。

又浸出槽の温度も40°Cを標準とした為、電気加熱で温度を上げた。浸出時間は3時間、その後3回水洗した。

本来なら直ちに磁選するのであるが、湿式磁選機が無いので、一度乾燥して乾式グレンダール磁選機で処理し、次に試験炉へ入れ電気銑を作つた。

#### § 2. 試験結果

之等の実験から第2表の様な結果が出た。浸出液量は鉱石に対し1:1とした。

表—2 中規模試験結果 (速星I 焙焼520~550°C 20~30min)

実験番号	浸出液	液温°C	浸出時間 hr	Fe	Cu	S	脱銅率	脱硫率	備考
1	7% $H_2SO_4$	14	24	56.78	0.11	0.381	81.0	86.1	水洗不十分
2	"	"	"	57.56	0.09	0.303	88.6	88.9	
3	5% $H_2SO_4$	"	"	58.08	0.12	0.275	84.8	90.0	
4	3% $H_2SO_4$	45	3	57.71	0.11	0.614	86.1	77.6	
5	"	55	"	59.97	0.09	0.301	88.6	89.0	
6	"	40	"	59.70	0.18	0.741	77.2	73.0	水洗不十分

即ち上表の如く脱銅率は77.2~90.0%であつた。浸出に対する温度の影響は14°Cで24hrのもの、45~55°Cで3時間のもの、略等しい結果が出た。又脱銅と脱硫とが略平行する事が解つた。

表—3 中規模試験脱銅鉄鉱分析

実験番号	Ee	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	S	Cu
4	57.71	11.90	1.01	1.26	0.80	0.008	0.614	0.11
5	59.97	10.03	0.88	1.18	0.91	0.010	0.301	0.09
6	59.70	10.15	0.94	0.76	0.58	0.010	0.741	0.18
7	56.79	11.94	1.10	0.89	0.56	0.009	0.295	0.08
8	57.41	11.35	0.97	0.66	0.86	0.011	0.232	0.05
9	57.83	11.50	1.06	1.03	0.78	0.008	0.279	0.12

即ち第3表の4号以下の全分析で、CuとSの点では単味で普通銑を吹ける程度である。Pは特に低く此の点著しい特長であると考え。廃液は鉄屑を加え沈澱銅を取った。

又此の脱銅銑を使い、約2kg製銑出来るジロー式試験炉で次の2種の銑鉄が出来た。

(a) C 3.6%, Cu 0.115%, P 0.021%

(b) C 3.2%, Cu 0.320%, P 0.032%

尚(a)はCuが計算量より低かつたので、各所の試料を取つて見ると部分的に高い所があつた。或は硫黄等の影響かも知れないが、猶研究を進めようと思つている。

### § 3. 中規模試験結果に対する考察

以上の試験から次の様な事項を知る事が出来た。

1. 実験室内の試験と略等しい結果が得られた、悪い場合は水洗が不十分な時であつた。
2. 焼滓の取扱いは重くて人力では中々多量の処理は困難だから、ベルトコンベヤー等を用い、自動的に行わねばならない。
3. 焙焼は外熱式で一定温度で良く行われた。
4. 3~7%の $H_2SO_4$ 処理では木槽でも何等支障が無い。
5. 酸に依る浸出の場合酸液の取扱いに不安があつたが、試験の途中で別に困難は無かつた。
6. 浸出した酸液はサイフォンで除去したが、之は焼滓が割良く沈下したので支障がなかつた。
7. オリバーフィルターが無い場合の水洗は水を槽に入れ、或る時間焼滓と攪拌して、その後沈下させ上澄となつた洗液を除く様な事を繰り返したが、フィルターの必要がある。
8. 液の加温は電気式で比較的容易に行はれた。
9. 浸出液及び水洗液の中のスライムを取り、収率を上げる為にドルシクナーの必要がある。
10. 浸出後磁選する事で脱銅銑のCuとSが共に下り、前者は約20%、後者は約40%低くなる。
11. 処理費もCuを回収するから比較的低い。
12. 脱銅銑は輸入鉄銑と国産鉄銑との略中間の品位を有する。

以上の様な事から一歩進んで要部だけ連続的に作業出来る様な試験設備を作る事となつた。

## IV 脱銅試験工場

上記の様に要部だけ連続的に作業するために、外熱式廻転炉を新設し、第1図の様な設備をした。又磁選機、団銑機を準備し浸出槽は鉛張りとし、攪拌機は廻転しながら翼を上下し得る様に製作したので、廃液除去、水洗等の時に好都合であつた。ただ予算の関係上オリバーフィルターが設備出来なかつた為洗滌が充分出来なかつた。

### § 1. 設 備

#### (イ) 焙 焼 炉

外熱式で廻転数を変えることで、炉内滞留時間を7~30分になし得る。処理銑量は0.2~0.5ton/hrで減速はウォームギヤー、廻転はチェーンで行つた。廻転炉体の長さは6.25m、内径51cm、1.2r. p. m.である。

#### (ロ) 浸 出 槽

角型の槽の内部を鉛で丸く張つたもので、パルプはケレップ式。攪料機の翼の液中に入る部分は鉛のホモゲンがしてある。

#### (ハ) 磁 選 機

ボールノルトン式乾式であるが、湿式に改造の予定で入れた。

#### (ニ) 団銑機及びミクサー

棒炭用のものを使つた。

(4) バケットコンベヤー

焙焼炉から浸出槽へ持ち上げる為に設備したもので、熱い鉱物を入れるので、バケットをチェーンに取付けたものを使い、外側は鉄板で包み防塵した。

## § 2. 浸出作業

第一次浸出は廃液を使い、第二次浸出は3% $H_2SO_4$ を使い、加温し攪拌し3~10時間浸出する。浸出液は鉱物に対し60~100%使う。処理量は1槽毎1トンで浸出後は沈めて上澄液をサイフォンで除去し沈下槽へ入れる。脱銅鉱は蒞を敷いてある脱水設備に入れ脱水したがフィルターで無いので、洗いは充分で無かつた。これに生石灰を混合して団鉱を作つた。次に廃液はジグザグになつた銅沈澱槽を通り鉄屑で銅を沈澱せしめた。

## § 3. 脱銅結果

此の試験には速星Ⅲを使つた(2号試料)。第4表は脱銅鉱の分析例である。

表—4 脱銅鉱分析

実験番号	Fe	Cu	SiO <sub>2</sub>	P	S	脱銅率	脱硫率
7	56.98	0.22	14.80	0.041	0.733	55.1	25.6
8	55.52	0.08	16.32	0.039	0.523	81.6	46.8
9	54.80	0.07	16.97	0.011	0.308	85.7	68.7
10	52.75	0.17	19.50	0.048	0.508	65.3	41.1

猶ほ7号のものは粒の大きな部分、8号は良く洗われた所、9号は浸出後磁選したもの、10号は洗いの良くない部分である。速星Ⅰに比べて $CuSO_4$ も少ないし、硫酸製造の際高温に上げ過ぎられたらしく、亜鉄酸銅の生成量が多く、脱銅し難い部類に属する。

次に日立の焼滓に対する試験を行うと第5表の様な結果となつた。焙焼は550°Cで1hr行つた。

表—5 日立焼滓の脱銅

浸出液	40°C浸出		30°C浸出	
	Cu%	脱銅率	Cu%	脱銅率
水	0.16	46.7	0.19	36.6
3% $H_2SO_4$	0.07	76.7	0.10	66.7

次にこれを磁選すると第6表の様な脱銅鉱となつた。この時の条件は浸出40°C, 1hr, 3% $H_2SO_4$ を使い磁選は約5%を尾鉱として除いた。

表—6 日立脱銅鉱(焙焼—浸出—磁選)

Fe	Cu	S	脱銅率	脱硫率
58.51	0.05	0.32	83.3	75.2

即ちこの様に更に磁選を行うと亜鉄酸銅と未分解の黄銅鉱が磁性があるので除れるため精鉱の品位を上げ、又残留磁硫鉄鉱が除れ脱硫率も高くする事が出来る。

次に速星Ⅰについて脱銅に影響する浸出液の温度と濃度について調べると第7表の様なものとなる。

表一七 脱銅に対する炉内時間温度及び浸出液の影響

炉内時間	浸出液	浸出温度°C	浸出時間	Cu %
20 min	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	24 hr	0.135
"	" "	80	3	0.102
"	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	4	0.084
30	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	12	0.112
"	" "	80	3	0.085

即ち焙焼の際の炉内時間を 20min と 30min との 2 種とし、5%及び10%の硫酸を用い、常温及び 80°C で浸出し、之等の影響を見たもので、炉内時間が20分のもので浸出液を10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> とし温度を上げれば、かなり良く脱銅出来るが、炉内時間が 30 min のものだと 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で 80°C で 0.085%Cu と云う良い結果が出ることから、焙焼時間が浸出結果に大いに影響することがわかる。

次に団鉱機を使い団鉱を作り、強度のかなり大なものについて分析して見ると第 8 表の様な値が出た。猶団鉱には生石炭と少量のセメントを使った。

表一八 焼結鉱及び団鉱

使用目的	団結方法	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	S	P	Cu
低磷鉄用	焼結鉱	52.42	14.30	2.44	5.75	1.80	0.063	0.05	0.009	0.06
	"	53.50	10.21	0.98	5.67	0.89	0.072	0.05	0.009	0.06
製鋼用	"	51.53	16.97	1.22	6.30	0.74	0.061	0.05	0.010	0.10
	"	53.62	11.44	1.09	6.82	0.97	0.075	0.09	0.009	0.09
鑄物鉄用	団 鉱	51.30	18.00	2.05	7.10	0.15	0.055	0.70	0.010	0.18
	焼結鉱	54.61	11.78	1.13	5.53	0.91	0.073	0.11	0.010	0.17

猶製鋼用の場合焼結力を増すため砂鉄を混合したので FeO は28%、C 0.07%、TiO<sub>2</sub> 2.5%で新報国製鉄の焼結工場で行った。

此の脱銅鉱の分析に関することであるが、Cu の分析は日本標準規格のヨード法で行うと、Ag, Bi, Tl 等の影響のため高く出る事で、比色法か、弗化アンモン-ヨード法に依らねばならない。

#### § 4. 焙焼時間、浸出率と燃料との関係

焙焼時間に対する石炭使用量を調べると第 9 表の様な結果となり、即ち10分では90kgであるが、炉内滞留時間が長ければ次第に石炭を多く要し、60分では 200kg の石炭が必要であり、燃料費が高くなるから、高炉ガスの様な安価なガスを使う必要がある。

表一九 焙焼時間と所要石炭量

炉内時間	min					
	10	20	30	40	50	60
トン当り 所要石炭量	90	110	130	155	180	200

第10表は焙焼時間と鉱石品位との関係を求めたもので、何れも焙焼時間が長い程良い鉱石となる。

表—10 焙焼時間と脱銅結果

(速星 I, 5% $H_2SO_4$ , 常温12hr, 4回洗滌, 焙焼温度520~550°C)

廻転炉内 焙焼時間min	Fe	Cu	S	磁性 非磁性
20	59.87	0.135	1.18	1/10.6
30	59.05	0.112	0.68	1/11.2
40	60.29	0.089	0.46	1/ 8.3
50	59.41	0.072	0.39	1/ 7.9
60	58.55	0.081	0.34	1/ 4.3

## § 5. 歩 留 り

この試験工場は自働計量器が無いため歩留り計算は行えないが、現在迄の実験から鉄の歩留りは次の如く推定出来る。

表—11 鉄 の 歩 留 り

項 目	焙焼炉	バケット コンベヤー	磁 選 機	水 洗 の 際	浸 出 槽	損 失 計	歩 留 り
鉄の損失	1.0	0.2	3~5.0	2~3.0	1~3	7.2~12.2	92.8~87.8
摘 要			磁性物として 除去されるFe分	ドルシクナー, オリ パーフィルター無き為			

即ち第11表の如く鉄の損失は 7.2~12.2% であるが、シクナー、オリパーフィルターを設備すると、水洗の際と浸出廃液中の Fe 分の損失を著しく減らすから、歩留はもつと上昇する。

## § 6. 銑 鉄

脱銅銑を使つて小型シロー式試験炉で銑鉄を作つた。この時使つた脱銅銑は Fe 57.77,  $SiO_2$  11.80, CaO 1.30, MgO 0.90,  $Al_2O_3$  1.05, P 0.008, S 0.665, Cu 0.10 であつて、その時出来た銑鉄は C 2.90, Si 1.50, Mn 0.25, P 0.022, S 0.13, Cu 0.24 であつた。又此の時のスラグは  $SiO_2$  22.46, CaO 65.00, FeO 1.43,  $Al_2O_3$  9.38, MgO 0.28, P 0.006, S 0.088, Cu なし、の様な分析成分であつた。

## § 7. 作業結果に対する考察

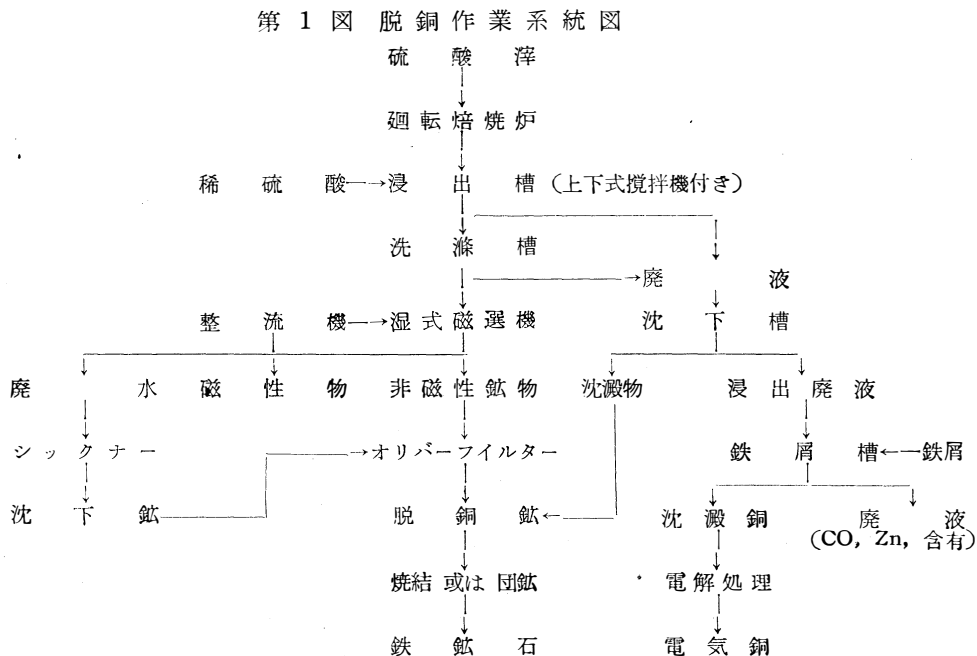
以上の作業から次の様な事項を知る事が出来た。

- (1) 廻転焙焼炉は予備乾燥も行える様に長い方が良い。
- (2) 固定式浸出槽は製品の品質を加減し得る点で好都合である。
- (3) 浸出槽を鉛張りにすれば、加温した場合も支障が無く、又漏る事も無いから、鉛板を張る方が木槽の儘より猶良い様である。
- (4) 攪拌機はシャフトを上下するものを設計し好成绩を得たから、浸出槽の数を減らす事が出来る事となつた。
- (5) 浸出槽のバルブはケレップ式が良い。
- (6) 湿式磁選機の代りに乾式のを焙焼炉の次に付けたが、焙焼銑の温度を下げねばならぬから、浸出率は少し下る。
- (7) バケットコンベヤーを増さねばならない。
- (8) 作業人員を減らすため焙焼炉も瓦斯加熱がよく、又製鉄所がこれを利用する場合には、処理費を下げる点から廃ガス(高炉ガスの如き)を用いる必要がある。
- (9) この方法では現在高炉用銑鉄として要求せられている。0.15%Cu程度のもを作ること、採算的に可なり有利であるが、0.1% Cu 以下の銑鉄を造ることを要求される場合は、これだけ浸出時間が長くなり、処理費用が大となる。

(10) 脱銅鉄の Cu の分析法として、鉄石中に Ag, Bi, As 等を含むので、著者は比色分析か沸化アンモンヨード法を推奨する。日本標準規格で分析すると Cu の値が大となるから注意を要する。

§ 8. 推奨すべき作業系統

以上の試験結果から脱銅工場を建設する場合に推奨すべき作業系統は第 1 図に示す様なものである。



V 脱銅鉄と輸入並びに国内鉄石との比較

脱銅鉄を輸入並びに国産鉄石と比べて見ると丁度之等両者の中間に位するものであつて、その比較法として  $\frac{\text{不純分}}{\text{含鉄分}} \times 100$  の式を用い、銅、燐、硫黄について比較し、又鉄含有量も比べて見た。

それに依ると鉄含有量についてはヅングン、ユタ、ララップ級に属し、或種の輸入鉄より良く、一般に国内鉄石より良い。

銅についてはララップの 0.07%Cu のものが、輸入鉄としては高い方であるが、国内鉄の赤谷の 0.3%、釜石の 0.18% に比べると良い。

燐含有量については鉄鉄中で最高のものに属し極めて低く 0.01% P 前後であつて、輸入鉄でも 2~36 倍、国産鉄で 13~51 倍と云う事となる。

硫黄含有量はユタ、ヅングンより高いが、マリンドケ、ララップよりは著しく低く、釜石に略近いが、赤谷、群馬の約四分の一である。

以上の如く品位の点について色々考察して見ると、含鉄分の点では略輸入鉄と等しく、含燐率は著しく小で、銅の点でも、硫黄の含量でも、丁度輸入鉄と国内鉄との中位に位している。従つて全体から考え輸入鉄に近い成分と云う事が出来る。

終りに本研究は文部省試験研究費の補助に依つて行つたものであり、本研究に従事された理研製鋼KK、荻原三平学士、大阪チタン工業、福田充美君、今泉亨平君の労を多とする。

## 文 献

- (1) 森棟：鉄と鋼，昭和17年，899～905頁
- (2) 森棟：鉄と鋼，昭和21年，(10～11月) 6頁
- (3) 森棟：鉄と鋼，昭和15年689頁及び21年(10～11月) 9頁
- (4) 森棟：鉄と鋼，昭和21年(10～11月) 7頁
- (5) 森棟：日本学術振興会第54小委員会，28年4月(54委338)
- (6) 森棟：富山大学工学部紀要，昭和28年3月，85～91頁