

硫酸焼鉱の脱銅

(塩素ガスによる塩化焙焼法)

森 棟 隆 弘^{*} 高 畑 謙 治^{***}

平 沢 良 介^{*} 佐 藤 恭 一^{*}

Study on Pyrite Cinder

On the Chlorination of Pyrite Cinder by Chlorine Gas.

Takahiro MORIMUNE Kenji TAKAHATAKE

Ryosuke HIRASAWA Kyoichi SATO

Synopsis:- To improve the dicopperization of pyrite cinder, we must study the gas chlorination followed with the leaching of acid solution. This method will be able to recover cobalt, thallium and other rare metals with high percentage.

Chlorine being mixed with air was obtained a good result of chlorination about 500~700°C, and followed with leaching. We get a copper content of dicopperized iron ore of 0.023~0.06%. Chlorine consumption of these process was very low and the temperature of heating is not so high, we may say a method of the treatment of pyrite cinder.

By the study of automatic-recording X ray diffractometer, the iron ore produced was hematite mixed with small amounts of magnetite.

I 緒 言

硫酸焼鉱の脱銅法として従来日本では(a)再焙焼して浸出するか⁽¹⁾(b)そのまま水又は硫酸で浸出する方法が広く行われているが、英、仏、独では(c)塩化焙焼法が広く用いられており、それによれば副産物としてコバルト、銅のみで無く稀元素迄も全回収しているから、処理費はこれ等で充分償われている。

此の2つの脱銅法を比較してみると、(a)(b)法は(c)法より脱銅率は高いが、Coその他稀元素の回収率が少し低い欠点があるが、現在の様な簡単な前処理で高炉に入れている時代では、後者に比べて遙かにまさつていて考える。然し製鉄作業が進み、材料に対する規格が厳しくなり、純良品を高炉に入れる時代になると、今の(a)の方法を改良するか、或は工業塩の高価なわが国のことであるから、又一步進んだ脱銅法を選ばねばならないことになる。

これ等の事から著者等は塩素ガスによるガス塩化焙焼法を研究する事とした。塩素ガスは供給も豊かで、又その塩素化する能力も強く、比較的低い温度で塩素化反応が進む特長がある。この様にして塩素化したものを稀酸で浸出して残留塩化物を脱銅鉄鉱から除き、之を製鉄に使うが、これは残留塩化物が炉中でCl₂を出し、炉に障害を与えることを考慮に入れたためである。

本方法はこれ等の事から硫酸焼鉱中の銅化合物を比較的低温で塩素で塩化物に変え、又はそのガスに空気を混じて鉄の塩化を防ぎつゝ塩化し、稀酸で浸出して最良の塩化温度を定めた。又石英スプリング熱天秤で、銅化合物の塩化を調べ、次に脱銅鉄の自記X線による研究を行つたものである。

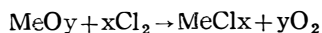
* 富山大学工学部金属工学教室

** 日本電化工業技師

II 塩素化の反応及び文献

金属化合物或いは金属を塩化させるには次の様な諸反応及び文献がある。

- a. 金属化合物を加熱しつゝ塩素を通す場合

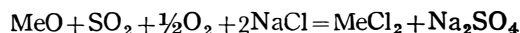


この塩化温度は W. J. Kroll⁽³⁾によると

SiO_2 , Al_2O_3 は 1000°C 内外, TiO_2 , B_2O_3 が 800°C 前後, Fe_2O_3 , CdO , MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 等が 500°C 前後, ZnO , PbO , NiO , MnO , CoO 等が $200\sim 350^\circ\text{C}$ である。

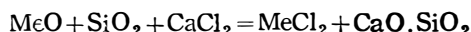
- b. 他の化合物による塩化

工業塩を用いる場合は次式で表わされる。



即ちこの反応を進めるためには SO_2 と O_2 が必要であることが知れる。

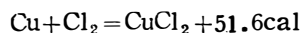
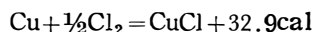
塩化カルシウムを用いる場合



即ち塩化カルシウムを使う場合この反応を進めるには SiO_2 の存在が必要である。他に塩化薬品として用いられる可能性あるものは Kroll⁽⁴⁾ によつて研究されているが, SiCl_4 , TiCl_4 , LiCl_3 , MnCl_3 , FeCl_3 , SnCl_2 , AlCl_3 , MgCl_3 等でなかには実用的価値が低いものもある。

- c. 金属が塩素化する場合の反応熱

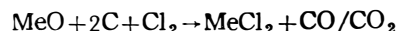
金属に対する塩素瓦斯の反応は激しく, 次の様な発熱反応である。⁽⁵⁾



以上の如く金属に対して塩素ガスは強く反応するから, 脱銅鉄鉱石に塩化物を残す事は出来ない。

- d. 還元塩化法

還元しつゝ塩化する方法は同じく Kroll によつて唱えられたもので, 次の様な反応式である。⁽⁶⁾



然しこの反応は高温の場合は CO が多く, 温度の低い場合は CO_2 が多い。

- e. 塩化焙焼後蒸発する方法の最近の文献

塩素冶金法に関する文献は Kroll の他に佐野, 井上, 坂尾, Kangro, F. Weingärtner 氏等により出されているが, これは塩化物を蒸発させ又は選択塩素化し, 蒸発する方法なので本法との関係は浅い。比較的新しい塩化焙焼の報告は J. Fischer⁽⁹⁾ により行われ, 亜鉛の比較的高いメツゲナー硫酸焼鉱についてその熔融変化を調べたもので, シンダー成分中の塩類の焙焼変化, 焙焼炉中のチャーの熔融, ZnCl_2 の蒸発曲線, 焙焼炉内の反応経過等についてである。

III 熱天秤による塩素化の観察

石英スプリング熱天秤を用い, パイレックスガラスでバケツ及び線をつくり, 化学純の硫酸銅, 酸化第二銅, 硫化銅等を 0.1g バケツに入れ, 塩素ガスを送りつゝ加熱し, 重量変化を調べた。

それによると塩素化の温度は、 CuSO_4 は $210\sim 230^\circ\text{C}$ 、 CuO は $200\sim 280^\circ\text{C}$ 、 CuS は $220\sim 300^\circ\text{C}$ であることが解つた。

IV ガス塩化焙焼による脱銅

a, 実 験 試 料

実験に用いた試料は日本鉱業日立鉱業所のものを使った。

第 1 表 日立硫酸焼鉛

Fe	Cu	S	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Tl	Cd	Co
57.07	0.29	0.29	8.51	1.79	0.50	0.20	0.015	0.040	0.06

第1表の試料は含銅量は低いが、著者の硫酸法によると、脱銅は比較的良くない種のもので、亜鉄酸銅が高かつたものである。

b, 塩素ガス中で加熱した場合の成分変化

塩素ガス中で試料を加熱した場合、如何なる変化があるかをみたもので、何度以下ならばCuが蒸発しないかと言うことが目標である。

第 2 表 塩素ガス中で加熱した時の銅分の変化

加熱温度 $^\circ\text{C}$	Cu %
100	0.27
200	0.27
300	0.24
400	0.21
500	0.20
600	0.10
700	0.035

※ 本実験の目的から 700°C に止めたが、塩素冶金では猶高温迄加熱するのが普通である。

又、この塩素化は所要温度になつてからポートにのせたシンダーを入れ、30分加熱した。第2表の結果を見るに、 200°C までは銅分の変化がないが、 300°C から 500°C まで徐々に減つていく。それが 600°C で著しく減り、0.10%となり、 700°C では0.035%となり銅分の蒸発が著しいから、Cuの損失を少なくする為には 500°C 以下で塩素化する必要がある。次にこれを1%HClで浸出した(第3表)。これはCuを湿式で採り、然も出来た鉄鉱石中のClを出来るだけ低くしようとの考えからである。

第 3 表 脱 銅 鉛

塩素化温度 $^\circ\text{C}$	脱 銅 鉛 Cu%	脱 銅 率 %
200	0.116	57.0
300	0.093	65.6
400	0.086	68.1
500	0.078	71.3
600	0.029	89.2
700	0.015	94.4

即ち脱銅率は 200°C に焙焼して浸出したものが、57%、 300°C 、 400°C で65~68%、 500°C で71%ではほぼ同じ傾向で脱銅率が上がるが、 600°C のものから急に上り、 700°C で94%になる。

c, 低温塩素化したものを強力浸出液で浸出

以上の結果から考えれば、 600°C か 700°C のものを浸出液で浸出した場合、最良の結果を示していることになるけれども、加熱温度が比較的高いので、鉄等の損失も考えられるから、 300°C 、 400°C のものを取り、浸出液を色々変えて実験したものは第4表の様なものである。

第4表 強力浸出液による浸出

浸 出 液	塩素化温度及び脱銅鉍のCu%	
	300°C	400°C
HCl 3%	0.074	0.070
H ₂ SO ₄ 3%	0.074	0.064
グリナワルト液(1)	0.065	0.062
グリナワルト液(2)	0.060	0.060

即ち第4表の0.06%Cuになつたもので脱銅率は77.8%で、第3表で見る500°Cと600°Cとの中間のものとなる。

従つて300°Cに焼いたものでも、浸出液を工夫すれば、かなりの良い結果を得られることとなる。従つて脱銅鉍のCu成分をどの位にするかと言うことで、第3表で200°Cでも0.116%Cuのものが1% HClで処理すれば得られることから、液を選べば猶脱銅がすすむから、良い方法となる見込がある。

d. 塩素化に対して空気及び酸素を塩素ガスに混じた場合

塩素化を猶促進するために、塩素と空気とを1:1に配合して、そのガスで塩素化した。(第5表)。浸出液は1% HClを用いた。

第5表 空気と塩素を配合して塩素化(空気:塩素=1:1)

塩素化温度 °C	浸出した脱銅鉍のCu%	脱銅率 %
100	0.102	63.0
200	0.091	66.7
300	0.094	66.7
400	0.080	70.4
500	0.062	77.8
600	0.025	91.4

即ち第5表によると、空気を1:1に混合した方が第3表の塩素だけのものより約10%位良いことになる。

次に空気をまして1:3にしてみた結果は第6表の様なものである。

第6表 空気と塩素と混合した塩素化(空気:塩素=3:1)

塩素化温度 °C	浸出した脱銅鉍 Cu%	脱銅率 %
100	0.110	59.4
200	0.096	64.5
300	0.083	69.3
400	0.080	70.5
500	0.056	79.3
600	0.023	92.1

この第6表の結果は空気1:1のものとはほぼ等しいから、塩素の量はこの程度でよい様に思われる。(混合ガス通過量1000cc/hr)。

次に酸素を加えた場合も実験したが、塩素化に対しては、空気に比べ特に良い結果は出なかつたが、多量の酸素の存在で又別の反応が加はる筈であるから、研究を進めて見る積りである。

第1図でa曲線は塩素ガス中で焼鋳を焙焼したもの即ち塩化物が気化して銅が低くなつたもの、又b曲線は第1表の結果と、同じ操作の後1% HClで浸出したものと比較したものであつて、後者の残留Cuは著しく低く、脱銅率が良い事が解る。

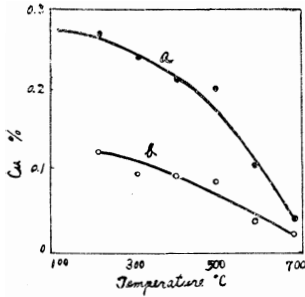


図-1 乾式及び湿式脱銅の比較

- 塩化物蒸発法による脱銅鋳成分
- 湿式法 (著者)

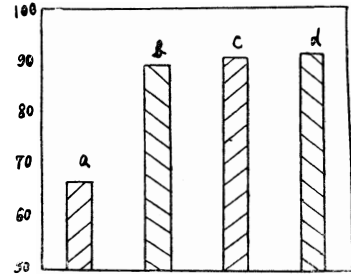


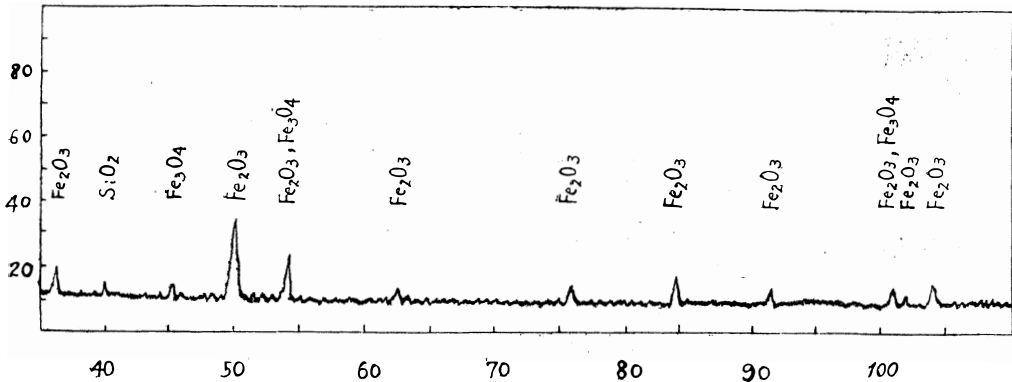
図-2 600°Cにおける脱銅率の比較

第2図は焙焼温度 600°Cにおける4者の脱銅率を比較したもので、aはCl₂ 気流中で焙焼した乾式脱銅法。bは同じく焙焼後1% HClで浸出したもの。cは空気と塩素を1:1に混合して焙焼し、同じ液で浸出したもの。dは空気3、塩素1の比率で混ぜた気流中で同じ浸出処理をしたものであつて、bよりもc及びdの方が猶良い結果が出ている。これは空気が混じると焙焼の際鉄に作用する塩素が少なくなるので、銅化合物の方へ廻るものと考えることが出来る。然し何れにせよ此の様に焙焼後浸出する方法は、焙焼温度が低く、脱銅率が高く、然も塩化物を残さず、又比較的低温で塩素を扱う為、工場内に漏る様な事を防ぎ易い事である。

V. 自記X線による研究

以上の様な脱銅処理したものは、その脱銅鋳が如何なるものであるか調べるため、自記X線を用いた。第3図はその廻折線であつて、主としてFe₂O₃であるが、少量Fe₃O₄及びSiO₂を混じて居り、

図-3 脱銅鉄鋳の自記X線



Cr(V), 35KV, 6mA, 2½°-2½° 0.2, 1°-1cm/min RT8×1, t=4

極めて優良な鉄鋳石である事が知れる。

VI 結 論

硫酸焼鋳の脱銅法として、ガス塩化焙焼を行つてから稀酸で浸出し、又銅化合物の塩化温度を石英スプリング熱天秤によつて測定し、次に自記X線で脱銅鉄鋳を調べて次の結論を得た。

1. 硫酸銅，酸化第二銅，硫化銅の塩化温度はそれぞれ 210~230°C，200~280°C，220~300°C である。
 2. ガス塩化焙焼法によつて，日立硫酸焼鉱中の銅分を低温で塩化し，稀酸で浸出した。これは脱銅率の向上と，脱銅鉱の残留塩化物を減らす為である。
 3. 500°Cまでは塩素中で加熱した場合塩化されるが，蒸発はすくない。
 4. 300°C及び400°Cで塩化したものをやゝ強力な浸出液で浸出すると，成績が割合良く70%程度の浸出率が得られる。
 5. 塩素化の場合，ガスに空気を混合する実験では塩素のみよりやゝ良い結果を示し600°Cで92%の脱銅率を得られた。
 6. 自記X線で脱銅鉄鉱を調べた結果，主として Fe_2O_3 で少量の Fe_3O_4 を混じている優良鉄鉱である事が知れた。
- 猶本実験に努力された金田榮作君，中山道子殿の労を多とす。
また本研究は文部省科学研究費によつて行つたもので，厚く謝意を表したい。

引用文献

- (1) 森棟隆弘：鉄と鋼 昭18年,581~592頁,昭18年,883~887頁,昭21年,10~12月,5~11頁.
- (2) 森棟隆弘：鉄と鋼,昭17年,899~905頁.
- (3) W. J. Kroll : Metal Industry Sep., (1952), 243P.
- (4) W. J. Kroll : Metal Industry, Sep., (1952), 244P.
- (5) Gmelin : Handbuch der Anorganische Chemie, Vol 6. Chlor, 187~189.
- (6) W. J. Kroll : Metal Industry, Sep., (1952), 244
- (7) 佐野, 井上, 坂上 : 鉄と鋼, 29年, 839頁.
- (8) Kangro : Zeit. Erzbergbau u metallhüttenwesen, (1954), 202~204.
- (9) J. Fisher : Erzmetall, Aug., (1953), 298~302.