銅フェライトと硫化鉱とによる銅マットの生成*

正 会 員 浅 野 楯 一 郎**

正 会 員 野 島 静 雄***

Copper Matte Formation by Copper Ferrite and Sulfide

Naraichiro ASANO, and Shizuo NOJIMA

The mixtures of synthetic copper ferrite, sulfide (either of pyrite concentrates, copper concentrates, or pyrrhotite), silica, and lime have been melted at 1200–1300 °C in a current of nitrogen in order to determine if copper ferrite in calcine could be reacted satisfactorily with sulfide concentrates.

It has been shown that the amount of SO₂ evolved during the reaction and the composition of quenched matte and slag agreed approximately with the expected values. Thus, copper ferrite seems to react very rapidly with sulfide and change perfectly into copper matte. Copper loss in slag in the smelting of the mixed charge of calcine with concentrates would be not more than that of the wet charge smelting, if they were properly fluxed to produce a good slag and blended uniformly.

Observations on the iron oxides in copper matte and slag are also given.

1. 緒 論

銅製錬において種々のトラブルを起すマグネタイトの硫化物による還元についてはすでに報告したが^{1),2)}, 銅精鉱を残留硫黄10%以下にまで酸化焙焼すると, 残留硫黄の低下とともにマグネタイトは減少し, 銅フェライトが急激に増加し, 4~5%硫黄以下の焼鉱では後者の含有量の方が多くなる^{3),4)}. それゆえ, このような焼鉱と精鉱との混合鉱を熔錬する場合には銅フェライトと硫化物とによる銅マット生成反応を理解しておくことが必要である。

本報においては銅フェライトと硫化鉄精鉱, 銅精鉱, あるいは磁硫鉄鉱のうちいずれか1種類の硫化鉱と, 熔剤として添加した珪酸および石灰との混合試料を窒素気流の下で高アルミナ製ルツボ中で熔錬し銅マットとスラグとを生成した実験結果と考察とについて述べる。

2. 試料並びに実験方法

2.1 試 料

本研究に使用した試料の分析値を第1表に示す。また第1表中の各硫化鉱の分析値から計算した各硫化物含有量を第2表に示す。

銅フェライトは CuO と Fe₂O₃ とを 1.2 : 1 のモル比に均一に混合し, 850kg/cm² で加圧成型して, 950°C で24hr加熱後, 炉冷, 粉碎して, 常法により Maspratt

第1表 試料の分析値, %

試 料	Cu	Fe	S	Zn	SiO ₂	CaO	備 考
銅フェライト I *	23.53	48.27					*No. 1~9, No. 11~19に使用
銅フェライト II **	26.16	49.06					**No. 21~29に使用
硫化鉄精鉱(別子産)	0.17	41.94	45.32	0.19	4.64	0.74	
銅 精 鉱(別子産)	21.08	31.03	35.90	5.59	1.24	0.17	
磁硫鉄鉱(備原産)	0.47	59.11	38.51				

第2表 硫化鉱中の硫化物含有量, %

試 料	CuFeS ₂	FeS ₂	FeS	ZnS
硫 化 鉄 精 鉱		78.83	8.27	
銅 精 鉱	60.85	17.62	6.80	8.33
磁硫鉄鉱		17.07	80.55	

氏液で数回処理し遊離の CuO を除去した後乾燥したものである。ただし CuFe₂O₄ の理論値は Cu 26.56%, Fe 46.69% である。

珪酸は熔融石英管を粉碎したもの, 石灰は市販1級炭酸カルシウムを熱分解したものを使用した。

試料の配合は硫化鉄精鉱, 銅精鉱および磁硫鉄鉱がそれぞれ純粋な FeS₂, CuFeS₂ および FeS であり, またそれらの硫化物と銅フェライトとの反応が

にしたがうものと仮定し, これらの反応によつて生成される FeO が FeO 45%, SiO₂ 40%, CaO 15% の組成をもつスラグ(この成分は FeO-CaO-SiO₂ 系におい

* 昭和38年2月13日受理, 昭和35年4月, 日本鉱業会春季大会にて講演

** 工博 愛媛大学教授 冶金学教室

*** 三菱金属鉱業株式会社鉱業研究所

て最低融点をもっている) になるように銅フェライトに対する珪酸と石灰との配合比を決定した。ただし各硫化鉍は第2表に示すように純粋なものではないので、それらの実配合比は第3表に示すようにした。したがって実際に生成されるスラグの組成は上述の組成と異なり、また銅フェライト中の Fe_2O_3 の不完全なる還元による Fe_3O_4 およびアルミナ製ルツボからのアルミナの溶解のためにスラグの組成は相当変動している。

第3表 試料の配合比

試料番号			CuFe ₂ O ₄ g	硫化鉄		SiO ₂ g	CaO g	反応式
熔融温度 ℃				種類	g			
1,200	1,250	1,300						
			478.44	FeS ₂	287.90	280.98	105.37	(1)
1	2	3	478.44	硫化鉄精鉄	250.00	280.98	105.37	
4	5	6	478.44	〃	300.00	280.98	105.37	
7	8	9	478.44	〃	350.00	280.98	105.37	
			478.44	CuFeS ₂	660.00	306.52	114.94	(2)
11	12	13	478.44	銅精鉄	600.00	306.52	114.94	
14	15	16	478.44	〃	650.00	306.52	114.94	
17	18	19	478.44	〃	700.00	306.52	114.94	
			478.44	FeS	175.80	383.15	143.68	(3)
21	22	23	478.44	磁硫鉄鉄	150.00	383.15	143.68	
24	25	26	478.44	〃	200.00	383.15	143.68	
27	28	29	478.44	〃	250.00	383.15	143.68	

なお、各実験に使用した試料は銅フェライト 4,000 g を基準とし、これに対して第3表の配合比に従って、各試料を精秤し、充分均一に混合後、 $850\text{kg}/\text{cm}^2$ で加圧成型し、内径 18mm、長さ 70mm の高アルミナ製ルツボに装入し、石英反応管内に保持した。

2.2 実験装置と実験方法

実験装置並びに実験方法は別報¹⁾と同様に、予め一定真空にした後、精製窒素ガスで 1atm にした反応管に窒素ガスを 30ml/min で流通しつつ、1,200~1,300 $^{\circ}\text{C}$ の所定温度($\pm 5^{\circ}\text{C}$)に調節したシリット炉に反応管を装入

し、試料を急速に熔融させ、銅フェライトと硫化鉍との反応により生成した SO_2 ガスを窒素ガスをキャリアーとして反応管外に排出し、Vita 法で連続定量した。予備実験により試料を熔融してから 1hr 後には反応速度は極めて徐々になることを認めたので熔融時間は 1hr としその後、反応管を炉外で急冷し、銅マットとスラグとに分離して、それぞれの化学分析を行なった。ただし本実験では試料の混合、加圧成型時における微量の取扱い損失、 CaO の吸湿、熔融中における試料の飛散損失およびルツボの侵蝕等のために、銅のマットへの実収率、スラグ損失率の正確な値は不明であった。

3. 実験結果と考察

3.1 SO_2 の生成量

第1図は硫化鉍と銅フェライトの反応による SO_2 の生成状況の諸例を示したものである。これらは添加した硫化鉍の種類にかかわらず、銅フェライトとの反応による SO_2 の生成速度は熔融後ほぼ 15min までは極めて大であるが、30min 以後は次第に遅くなり、1hr 後には反応がほぼ終つていていることを示している。それゆえ、銅フェライトと硫化物との間の反応は急速に進行することがわかる。また一般に熔融温度が高温になるにしたがい反応速度はより速やかになる。

第2図に各試料の SO_2 生成量を示す。ただし測定結果の無記入のものは SO_2 の連続定量を失敗したものである。なお、第2図中の各点線または鎖線は反応により生成されると考えられる SO_2 の期待値であるが、これらについては 3.2.1 で述べる。

3.2 マットの組成

マットに含有される $\text{Cu}\%$, $\text{Fe}\%$, $\text{S}\%$, および $\Sigma\text{Fe}_m\text{O}_n (= \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO})\%$ を第3図に示す。

3.2.1 マット中の Cu 含有量：

第1図 銅フェライトと硫化鉍との反応による SO_2 生成状況 (図中の数字は試料番号を示す)

第2図 SO_2 生成量

第3図 マットの組成

各硫化鉱には第2表に示すように種々の硫化物が含有されていて、それらがどのような機構で銅フェライトと反応するかは明らかでないが、例えば硫化鉄精鉱では

1) FeS_2 は熱分解後、精鉱中の FeS とともに (3) 式により反応する。それより過剰の銅フェライトが存在する No. 1~3 では過剰の銅フェライトはスラグに入る。

2) FeS_2 は (1) 式により、 FeS は (3) 式により反応する。それより過剰の銅フェライトが存在する No. 1~6 では過剰の銅フェライトはスラグに入る。

3) 2) と同様であるが、過剰の銅フェライトが存在する No. 1~6 では (1) 式により生成された FeS がさらに (3) 式にしたがつて過剰の銅フェライトと反応する。

等の場合が仮定されるであろう。これらの仮定によつて生成されるマット中の銅含有量 (マット品位) の期待値は第4表に示すようになる。ただし本報におけるマット品位の期待値はマットに $\Sigma\text{Fe}_m\text{O}_n$ が溶解度曲線まで含有されていると考えて計算したり⁵⁾。

第4表 硫化鉄精鉱添加によるマット品位の期待値, Cu %

試料番号	1 ~ 3	4 ~ 6	7 ~ 9
仮 定			
1	79.9	68.2	57.2
2	41.2	38.4	33.1
3	48.7	39.6	33.1

第4表に示すように上述の仮定のうちで仮定3) によるマット品位の期待値が最もよく実測値に近似している。これを第3図中の No. 1~9 における点線で示した。またこの場合の SO_2 生成量の期待値も第2図中の点線で示すように実測値に近似している。

硫化鉄精鉱中の FeS_2 が FeS と S_2 とに熱分解した後に、これら両者が銅フェライトと反応するとすれば、化学量論的には結局 (1) 式による FeS_2 と銅フェライ

トとの反応と同一であるが、仮定 1) のように熱分解により生成した FeS と精鉱中に最初から存在する FeS とのみが銅フェライトと反応するとすれば、マット品位の期待値は実測値よりはるかに高いばかりでなく、また SO_2 生成量の期待値は実測値よりはるかに少量となつて一致しない。それゆえ、本実験においては FeS_2 (または $\text{FeS} + \frac{1}{2}\text{S}_2$) が銅フェライトと反応したものと考えられる。ただし実測値が期待値よりも銅マット品位が幾分高く、 SO_2 生成量が幾分少ないのは FeS_2 の一部分が FeS に熱分解した後に銅フェライトと反応したためであろう。

また No. 1~6 では SO_2 の期待値よりも実測値が少ないので仮定 2) にしたがうのではないかという疑問が生じるが、その場合にはマット品位の期待値は実測値よりも著しく低くなり、また第6図に示すように、それらの場合のスラグ中の Cu % が低いことから、仮定 1) が成立するとして前述のように解釈の方が合理的である。

銅精鉱の場合には、

- 1) ZnS の全量そのままマットに入るとする場合
- 2) ZnS の全量が ZnO と SO_2 とに酸化され、 ZnO はスラグに入るとする場合

のいずれにおいても、マット品位と SO_2 生成量との両者の実測値を考慮すると、 FeS_2 , CuFeS_2 , FeS は (1), (2), (3) 式によつて銅フェライトと反応し、過剰の FeS はマットに入り、さらに No. 17~19 では過剰の FeS_2 も熱分解してマットに入るという仮定が種々の仮定の中で実測値と最もよく近似していた。この仮定による SO_2 生成量とマット品位との期待値を第2図および第3図中に上述の1) の場合を点線で、2) の場合を鎖線で示した。

実測値は点線と鎖線との中間にあるので、本実験においては実際操作におけると同様、 ZnS の一部はマットに入り、一部は ZnO に酸化されてスラグに入つたものと推定される。ただし本実験では正確な物質精算ができなかつたので、マットおよびスラグへ分配された Zn の量は不明である。

磁硫鉄鉱の場合においても、 FeS_2 は熱分解せずにそのまま 1) 式により、 FeS は 3) 式により銅フェライトと反応するという仮定が妥当である。しかしマット品位および SO_2 生成量の実測値が期待値よりも小さいのは一部の FeS が銅フェライトと反応せずにマット中に入つたためであろうと考えられる。なお、No. 21~23 では試料中の FeS の不足のためにマットは Cu_2S のみからなり、過剰の銅フェライトはスラグ中に残留すると仮定していたが、これは実験結果と一致していた。このこ

とを応用して銅精鉱の完全焼鉱に丁度これと反応する磁硫鉄鉱を混合熔錬すれば Cu_2S のみからなるマットを生成しうるであろう。

また別の実験において、銅フェライトと Cu_2S および熔剤との混合物を本実験と同一方法で溶融すると金属銅が生成されたが、本実験の No. 21~23 では生成された Cu_2S がルツボの底に沈下して過剰の銅フェライトと接触する機会が少なかったからであろうか、金属銅の生成は全く認められなかった。

上述のように本実験においては (1), (2), (3) 式の反応以前においては装入物の組成はいずれもほとんど変化しないものと考えられるが、実際操業で装入物が熔錬炉内の比較的低温地域で長時間保持される場合には、 CuFeS_2 および FeS_2 はある程度、または完全に熱分解するであろうし、 $1,000^\circ\text{C}$ 以上では CuFe_2O_4 の一部が $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ に徐々に変化し⁹⁾、また炉内雰囲気による硫化鉄の部分的酸化も起る等の温度、雰囲気、時間などによる装入物の種々の組成変化があり、さらに銅フェライト中の Fe_2O_3 が硫化物によつて完全に FeO にまで還元されるとは限らず、一部は Fe_3O_4 にまでしか還元されないこともあるので、実際操業における銅フェライトと硫化物との反応は本実験における反応よりもはるかに複雑なものとなるであろう。

3.2.2 マット中のS含有量：

マット中のS%とCu%との関係を第4図に示す。第4図中の点線はマットが Cu_2S と FeS との2元系からなると仮定した場合のS%とCu%との関係である。本実験により生成されたマット中のS%は明らかにこの直線より低く、しかも低品位マットになるにしたがい両者の差が大きくなるのは、マット中に $\Sigma\text{Fe}_m\text{O}_n$ が溶解しかつマットが低品位になるほどその溶解度が大になるからである^{1), 9)}。

3.2.3 Cu_2S - FeS - $\Sigma\text{Fe}_m\text{O}_n$ 系：

上述のように銅マットには $\Sigma\text{Fe}_m\text{O}_n$ が溶解されてい

第4図 マット中のCu%とS%との関係

第5図 Cu_2S - FeS - $\Sigma\text{Fe}_m\text{O}_n$ 系マットの組成

るので、マットの組成を Cu_2S - FeS - $\Sigma\text{Fe}_m\text{O}_n$ 系で示すと第5図の○印のようになる。本実験のスラグは FeO - SiO_2 - CaO 系を主成分とし、これに若干量の Fe_3O_4 および Al_2O_3 等が溶解したものであるが、これらが FeO の活量に大きな影響を与えないと仮定すると、本3元系のスラグ中の FeO の活量に関する文献⁷⁾ から、本実験のスラグ中の FeO の活量はほぼ $0.3 \sim 0.35$ であると推定される。

また第5図中の実線は実際操業におけるマット中の $\Sigma\text{Fe}_m\text{O}_n$ の最低溶解度曲線である⁹⁾。実際操業における多数の熔錬スラグを $\text{FeO} + \text{SiO}_2 + \text{CaO} = 100\%$ に換算して、前記文献⁷⁾ により FeO の活量を推定すると多くの場合 $0.2 \sim 0.35$ である。

さらにまた第5図中の●印は Cu_2S - FeS 系マットと Fe_3O_4 とを $1,200^\circ\text{C}$ において石英ルツボ中で熔融させた実験により生成したマットの組成を示すものである⁹⁾。ただし、この場合には生成されたマット中に多量の金属銅が含有されていたので、原報ではマットの組成を $\Sigma(\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu})$ - FeS - $\Sigma\text{Fe}_m\text{O}_n$ 系で示したが、本報では他のデータと比較するために金属銅を除外してマットを Cu_2S - FeS - $\Sigma\text{Fe}_m\text{O}_n$ 系で示した。この実験では石

第6図 スラグの組成

英ルツボを使用したので、スラグは SiO_2 が飽和している $\text{FeO}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{SiO}_2$ 系であり、 FeO の活量はほぼ 0.3 ~ 0.4 であると推定されていた⁹⁾。

これらのマット中の $\Sigma\text{Fe}_m\text{O}_n$ の溶解度がよく一致していることから、40%程度以上の Cu_2S を含有するマットにおける $\Sigma\text{Fe}_m\text{O}_n$ の溶解度はスラグ中における FeO の上述の範囲内の活量および熔融温度により影響されることが少ないものと考えられる。ただし $\text{FeO}\%/\text{SiO}_2\%$ の比の大きいスラグと平衡するマット中の酸素量または¹⁾ 硫黄量はスラグ中の $\text{FeO}\%/\text{SiO}_2\%$ の比により相当影響されるようである⁹⁾。

3.3 スラグの組成

スラグ中の全鉄、 $\text{Fe(T)}\%$ 、マグネタイトとして存在する3価の鉄、 $\text{Fe}^{+++}(\text{O})\%$ 、 $\text{Fe}^{+++}(\text{O})/\text{Fe(T)}\%$ $\text{Cu}\%$ および $\text{S}\%$ を第6図に示す。

3.3.1 スラグ中の $\text{Cu}\%$ と $\text{S}\%$:

No. 5 および No. 8 は $\text{Cu}\%$ とともに $\text{S}\%$ も大であるので、マット粒子が充分沈降分離しなかつたと考えられる。また No. 21~23 では $\text{Cu}\%$ は高いが $\text{S}\%$ は低いので、これは前述のように銅フェライトの全量と反応するに充分な FeS が配合されていなかったため、過剰の銅フェライトがスラグ中に残留したものと考えられる。これらの例外を除くとスラグ中の Cu の全平均値は 0.47% であつた。

なお、銅精鉱添加の場合にはマットはほぼ 43~39% Cu 、スラグ中の Cu の平均値は 0.44% であり、“スラグ中の $\text{Cu}\%$ はマットの $\text{Cu}\%$ のほぼ 1/100 である” という周知の事実と大体一致していた。

既述のように本実験では正確な物質精算ができず、したがって銅のマットへの正確な実収率を計算することができなかったが、その概算値はほぼ満足すべきものであつた。このことは 1,200~1,300°C の実験温度範囲内において同一配合比の試料ではマット品位と SO_2 生成量との実測値がほとんど差がなく、かつ期待値と近似しているため、銅フェライトと硫化鉄との反応がほぼ完了していると考えられることから推定できる。

それゆえ、焼鉱、精鉱および熔剤の混合鉱を熔錬する場合においても、装入物の混合状態が均一であれば、それらの間の反応はほとんど完全に進行し、装入物中の銅はほぼ完全にマットに入るため、スラグ中の $\text{Cu}\%$ は湿精鉱熔錬によるスラグ中の $\text{Cu}\%$ と比較して決して遜色はないものと考えられる。したがって、混合鉱の実

際操作においてたとえスラグ中の $\text{Cu}\%$ が高くなつても、焼鉱中の銅フェライトまたは酸化銅と硫化物との間の反応自体が困難であるために、酸化状態の銅のスラグ損失が多くなるためであると速断できない。かかる場合には、マット粒子の機械的懸浮の少ないスラグが生成されるように熔剤を調合し、かつ装入物中の焼鉱、精鉱および熔剤の混合状態を充分良好均一にする等の研究が必要である。

3.3.2 スラグ中の $\text{Fe(T)}\%$ と $\text{Fe}^{+++}(\text{O})\%$:

第6図に示すように熔融温度が高温になるにしたがい $\text{Fe(T)}\%$ は減少しているが、これは熔融温度が高温になるとスラグと接触するアルミナ製ルツボ壁が次第にうすくなつていったことから、スラグに侵食されてスラグ中に入つた Al_2O_3 が多くなつたことによるものと思われる。

また $\text{Fe}^{+++}(\text{O})\%$ および $\text{Fe}^{+++}(\text{O})/\text{Fe(T)}\%$ も高温になるにしたがい減少する傾向がある。これは高温になるにしたがつて Fe_3O_4 が還元されやすくなるためである。ただし No. 21~23 では既述のように過剰の銅フェライトが存在するために $\text{Fe}^{+++}(\text{O})/\text{Fe(T)}\%$ は大であり、1,300°C においても減少しなかつた。

4. 結 論

銅精鉱を硫酸製造のために焙焼し、その焼鉱を熔錬装入物の一部とする製錬所において、いかなる程度まで焙焼するかは、その製錬所の種々の事情により決定される問題であるが、完全焼鉱に近くまで焙焼して、焼鉱中に比較的多量の銅フェライトが存在する場合でも、それと反応するに足りる硫化鉄（熔錬炉内における硫化鉄の熱分解および酸化程度を見積る必要がある）および良好なスラグを生成するに適当な熔剤とを焼鉱と充分均一に混合して熔錬すれば、銅フェライト中の銅は急速かつほとんど完全にマットに入るため、装入物中の銅フェライトによるスラグ損失は恐れるに足りないものであるといえよう。

参 考 文 献

- 1) 浅野橋一郎・野島静雄：日本鉱業会誌，74(昭和33年) 249
- 2) 浅野橋一郎・野島静雄：日本鉱業会誌，74(昭和33年) 443
- 3) 浅野橋一郎・野島静雄：水曜会誌，14(昭和34年) 27
- 4) 浅野橋一郎・野島静雄：日本鉱業会誌，78(昭和37年) 397
- 5) 浅野橋一郎・野島静雄：水曜会誌，(昭和32年) 253
- 6) 久島玄三雄・天沼倬：日本金属学会誌，20(昭和31年) 473
- 7) C. Bodworth: J. Iron Steel Inst., 193 (1959) 13
- 8) E. J. Michal R. Schuhmann: J. Metals, 4 (1952) 723
- 9) 亀田満雄・矢沢彰：日本鉱業会誌，78(昭和37年) 411