光和戸畑工場の焼鉍脱銅操業

Elimination of Non-ferrous Metals from Pyrite Cinders by "Pelletizing Chlorination" at Tabata Plant of Kowa Seikō Co., Ltd.

正 会 員 重 松 武 雄*

Takeo SHIGEMATSU

1. ま え が き

戸畑工場における硫化鉍焼鉍の脱銅操業は、昭和38年3月に開始され、硫化鉍の完全利用¹⁾の一環として行なわれているもので、硫化鉍を焙焼して硫黄分を硫酸としたあとの焼鉍を“塩化揮発 ペレット法”で処理して、銅その他非鉄金属を除去回収し、鉄分はヘマタイト、ペレットとして直接高炉に装入可能な良質の製鉄原料とするものである。

1-1 塩化焙焼による脱銅法

焼鉍の塩化焙焼による脱銅には、当社の採用している“高温焙焼揮発法”のほかに、従来より工業的に多く実施されている“低温焙焼浸出法”がある。

塩化揮発法は、焼鉍粉に塩素源として CaCl_2 (当社の場合) を混じ、造粒、乾燥後酸化雰囲気中にて $1,000^\circ\text{C}$ 以上の高温にて焼成し、銅等の非鉄金属を塩化物として揮発除去し鉄を酸化物のまま残留せしめるものである。

この揮発法も鉍石の塩化冶金法の一つとして古く²⁾ から知られていて、数多くの試験や研究の発表はあるが、銅の採取を主体としての工業的規模で行なわれた例は極めて少ない。焼鉍処理に応用した例としては、1952年にフィンランドで90t/日の規模で行なわれた“Vuokusenniska³⁾”法がある。焼鉍粉に CaCl_2 を加えペレットに成型後、シャフト炉を用いて焼成し、揮発した非鉄金属の塩化物の補収に乾式の電気収塵機を用いた方法である。銅の揮発成績は良好であったが、工場は18カ月で閉鎖した。原因としては機器の腐食、ペレットの脱硫の困難、コスト高等のためといわれている。

これ以来塩化揮発法による脱銅処理の工業化は今日の戸畑工場の出現まで実施されていない。

これに反し“塩化焙焼-浸出法”は1860年に英国でHenderson が、その前1844年に Longmaid の得た銅鉍の塩化焙焼法の特許を、焼鉍より銅の抽出に応用、工業化して以来、現在も欧州その他において実施せられておりとくに西ドイツの“Duisburger Kupfer hitte⁴⁾”は焼鉍処理工場として世界的に著名である。90年の歴史をもち現在、年間200万tの含銅焼鉍を処理して、Cu, Zn, Co,

写真1 光和精鉍戸畑工場全景

その他の有価物を数多く巧妙に回収し、脱銅した焼鉍 (purple ore) を製鉄原料としていることは、よく知られている。

方法は焼鉍に工業塩を混じ 630°C 以内で焙焼して Cu, Zn, Co 等を可溶性塩に変じ、ついで稀酸で浸出し (バーコーション式) 浸出液より Cu, その他の有価物を回収、残渣は製鉄原料とする。

わが国においては、大正6年(1917年)にラメーン式収銅法としてこの法が輸入されたが、その後ようやく大正12年に大阪製錬株式会社が設立され、古河鉍業の久根、飯盛両鉍山の含銅硫化鉍を原料とし、その焼鉍処理⁵⁾ が行なわれるにいたった。そして主生産物として沈殿銅と紫鉍 (脱銅焼鉍) を産出していたが、昭和20年9月に終戦とともに休止した。

“揮発法”(V法)と“焙焼-浸出法”(L法)とを比較すると、微粉鉍処理には脱銅と同時に焼鉍ペレットを得るV法が格段に勝れており、L法では脱銅焼鉍をさらに焼結する必要があるが、その際微粉が焼結および脱銅作業に支障を与え、問題となつている。近來欧州においても、流動炉出の微粉焼鉍が多くなり、対策として塩化揮発法の再検討が始められているようである。

Cu, Znについては、V法の方が除去率が高く、脱銅焼鉍中 Cu, Zn とも0.05%以下は普通で、必要であれば、0.01%以下も可能である。L法はCu 0.065%, Zn 0.15%が限度といわれている。Au, Ag, Pb についてはV法では揮発し易いので回収率は良好であるが、L法では浸

* 光和精鉍株式会社

出能率が低く回収は不十分である。Ni, Co および As については V 法では揮発雰囲気の関係でほとんど除去できない。この点 L 法では Ni, Co の浸出は容易であり, As もある程度除去可能である。

また原料焼鉱中の Cu, Pb, Zn 等の含有率については V 法では塩化剤の CaCl_2 の添加量の関係上, その含有量に制限があるが, L 法ではかなり自由である。

経済面では高温焙焼の V 法が一見コスト高のように考えられるが回収金属の収入増により償われる。L 法も最近工業塩の価格が, 塩化製錬用特別価格措置により安くなっているため, 経済的には従前より実施しやすくなっている。

以上よりみて両方法の適, 不適は主として原料焼鉱の品質 (粒度, 含有非鉄金属の種類および含有率), 脱銅焼鉱の鉄源としての品質規格等により定まるものである。

1.2 “塩化揮発-ペレット法” (光和法) の工業化まで (沿革)

本法は前記 “Vuoksenniska” 法の欠点を改良したものである。

昭和33年10月に同和鉱業の尼崎選鉱場において, 当時漸増してきた流動炉出の微粉焼鉱の対策として, この塩化揮発脱銅法の基礎的試験に着手したのが始まりである。つづいて1t/日の試験を経て, 35年12月に50t/日のシャフト炉 (ニ鉄の高炉ガスを用いた) を中心として, 造粒, 乾燥, ガス処理の設備をもつパイロット・プラントを建設した。そしてこの中規模試験の結果により, 硫化鉄鉱より硫酸の製造, 焼鉱の塩化揮発脱銅, ペレット化 (良質の鉄源) への一貫操業の企業化を決定し, 36年2月に同和鉱業と八幡製鉄との協力のもとに光和精鉱株式会社が設立され, 戸畑工場の建設となつた。

37年6月に硫酸工場 (新モンサント式 H_2SO_4 月2万t) が完成, 38年3月に焼鉱の脱銅工場が竣成し, 同和の硫化鉄鉱を原料とした “塩化揮発-ペレット法” による焼鉱処理の操業が開始された。揮発焼成炉は前記試験炉に改良を加えたシャフト炉3基 (450t/日) を設置し, ガス処理は湿式を用い, 銅の採取は鉄スクラップによる沈殿銅方式とした。脱銅成績は計画以上に良好であつたが, 問題はペレットの圧潰強度の不足と, 脱硫の不十分なことであつた。強度はペレットを使用する製鉄の高炉が大型であつたため, 試験時代には予想し得なかつた高強度のものが必要となつたのである。この強度と脱硫 (工程中に生成した CaSO_4 の分解) のためには, $1,200^\circ\text{C}$ 以上の高温で焼成を続けなければならないことが判明したが, 高温においては, ペレット自身もつ造かん (緩) 性のためペレット相互間に融着が起り, 操業を阻害する困難が生じた。この難点を炉の構造, 操業方法の改善⁹⁾ 等によ

り解決すべく工夫を重ねたがペレット圧潰強度は平均70kg 程度にとどまり依然苦しい操業がつづいた。

40年10月, かねて八幡製鉄と共同研究を進めていたロータリーキルン方法の焼成が優れた成績を得るにいたつたので, ついにシャフト炉式を断念しロータリーキルン式の新方法に転換し, 第1号ロータリーキルン (8000t/月処理) を設置, 新操業に入つた。この新法⁷⁾ により圧潰強度300kg/ペレット, S0.03% のペレットを得, シャフト炉式の難点を克服し今日の成績を挙げるにいたつたのである。

41年10月, 第2号ロータリーキルン (12,000t/月処理) を増設, 2万t/月ペレット生産規模となる。

42年11月, 硫酸工場の増設が行なわれた (ルルギー, ダブルコンタクト式 1万t/月)。

1.3 戸畑工場

(1) 位置 北九州市戸畑区八幡製鉄戸畑製造所の東北部隣接地にあり, 山口県彦島の対岸。

(2) 従業員 194名 (昭和42年10月末現在)

(3) 生産能力 (昭和42年下期)

硫酸 (98%) 30,000t/月

蒸気 ($25\text{kg}/\text{cm}^2$ 300°C) 21,000 t

焼成ペレット (Fe 61.5%) 20,000 t

沈殿銅 (Cu 70%) 110 t (銅量)

硫酸鉛および硫化鉛 (Pb 50~60%) 40 t (鉛量)

ビスマス, オキシクライド (BiOCl) 2 t

石膏 300 t

亜鉛および CaCl_2 の回収は目下, パイロットプランにて試験操業中である。

2. 操業の概要 (系統図参照)

2.1 原硫化鉄鉱

同和鉱業の小坂, 花岡両鉱山における黒鉱よりの浮選硫化鉄精鉱でその品位および粒度は第1表に示す。

鉱石は鉱山より鉄道にて秋田県船川港に運び, ついで専用船にて戸畑埠頭に輸送し, 戸畑工場の貯鉱場に搬入

写真2 第2号ロータリーキルン (塩化揮発-焼成用)

第1表 硫化鉄鋳の品位および粒度 (42年9月)

		品 位							
		Fe %	S %	Cu %	Pb %	Zn %	As %	Au g/t	Ag g/t
小花	坂岡	42.8	49.4	0.34	0.12	0.27	0.07	0.7	30
		42.7	49.6	0.35	0.13	0.22	0.09	0.5	30
		粒 度					(mesh)		
		+60 %	+150 %	+200 %	+325 %	-325 %			
小花	坂岡	0.7	2.7	12.8	2.2	81.6			
		0.5	4.5	15.0	6.6	73.4			

野積する。貯蔵能力2万tのフラット・ヤード2系列と300t/hの受入用スタッカーを設備してある。

2・2 焙焼および硫酸製造

焙焼はドル式流動焙焼炉4基にて行なう。26'φ炉1基、28'φ炉2基および35'φ炉1基にて硫化鉄鋳2万t/月を処理する。

給鋳はスラリー方式で、濃度75%として光和式連続給鋳方法により炉内に均一に供給する。弱酸化性雰囲気にて900℃以上で焙焼を行なうことにより、硫化鉄鋳および添加焼鋳中のAsは60~70%程度除去されるが、脱硫も良好で焼鋳中のS分は0.5%以下である。

ガスは12~13%SO₂(湿)でこれをラumont式強制循環ボイラを通し、余熱を回収し、サイクロン、ピーボディスクラッパ、およびミストコットレルにて精製し、26φ炉および28φ炉よりのガスは新モンサント式硫酸設備(98% H₂SO₄ 600t/日)にて、35'φ炉のガスはルルギ、ダブルコンタクト式の硫酸設備(98% H₂SO₄ 350t/日)にて硫酸30,000t/月を製造する。

2・3 焼鋳処理

第2表 焙焼成績 (42年下期1ヵ月平均)

	数量 t	Fe %	S %	Cu %	Zn %	Pb %	As %	Au g/t	Ag g/t
給 焼	20,200	42.2	49.2	0.34	0.33	0.12	0.08	0.66	30
貯蔵焼	1,900	59.1	0.88	0.52	0.45	0.14	0.096	0.55	24
硫 酸 鉄	2,000	20.0	11.9	-	-	-	-	-	-
生 成 焼 鋳	16,500	60.8	0.5	0.46	0.46	0.16	0.04	0.87	40

(1) 造粒⁸⁾ 流動炉にて焙焼された焼鋳は、ボイラ、サイクロンよりチエインコンベヤにて調湿機に運ばれる。ここでCaCl₂溶液を散布して、50~60℃に冷却するとともに水分を11~13%になる様に調整する。ついでブレンディング・ビン(30m³)4基に送りこれを 1/4 抜き出し法にてブレンディングする。さらに湿潤状態のまま、ペリフェラル、ディスチャージ型のボールミルに給鋳していわゆる“湿式混練摩砕”(矢作製鉄の開発方式)を行なう。これにより粒度構成の改善、水分の分布の均一化等によりかさ(嵩)比重が増し強固な生ペレットが得られ、造粒性が向上する。混練後の焼鋳はさらにパグミキサーを経て、ボーリングディスク(径5mφ、能力25t/h)2基にて粒径13mm内外の生ペレットとする。

(2) 乾燥 生ペレット(強度4kg程度)をコンベヤドライヤ(3m×30m)2台を用い250℃以内の温度にて水分を0.5%以下に乾燥し、強度30kg程度の乾燥ペレットとする。

(3) 焼成(塩化揮発) 乾燥ペレットを7mmふるいで粉を除き、ロータリーキルンに装入して、加熱し非鉄金属の揮発とペレットの焼成を同時に行なう。乾燥ボールは、キルン内を転動しつつ漸次高温部に入り、まず Pb, Cu, Zn, Au, Ag 等が塩化物となり揮発し、つい

第1図
操業系統図
(昭和42年11月)

で1,200~1,250℃でCaSO₄（工程中に生成した）が分解，脱硫され同時にペレットは硬化し，高強度良質の製品となる。

塩化揮発の条件と成績を第3表に示す。

第3表 塩化揮発の条件と成績

(イ)	CaCl ₂ の添加量	3.5~4.5%焼鉱
	添加量は焼鉱中のCu, Pb, Zn, S等の含有量に従って定めるが普通は反応当量の1.2~1.3倍を用いる	
(ロ)	ロータリーキルン	
	大きさ	2.4φ×28mL.....12t/h焼出量 2.8φ×29mL.....18t/h "
	回転数	0.5~1.3rpm
(ハ)	最高温度	1,250℃
(ニ)	ペレット滞留時間	110~140分
(ホ)	燃料	主として転炉ガス（時には高炉ガスおよびコークス炉ガスを代用する）
(ヘ)	消費熱量	330,000~400,000kcal/t ペレット
(ト)	揮発成績	

	Cu %	Pb %	Zn %	Au g/t	Ag g/t	S %	As %	Fe %
乾燥ペレット	0.47	0.18	0.59	0.94	33.6	0.61	0.05	59.2
焼成ペレット	0.04	0.01	0.01	0.05	7.0	0.03	0.05	61.5
揮発率 %	91.0	92.0	97.0	95.0	80.0	96.5	-	-

(チ) Cu, Zn, Sの揮発状況。ロータリーキルン内におけるこれら元素の揮発の状態を試験用ロータリーキルンを用いて調べた結果は第4表のようである。

第4表 Cu, Zn, Sの揮発状況

No	試料採取点	品位 %				揮発率 %		
		Cu	Zn	S	Fe	Cu	Zn	S
0	乾燥ペレット	0.51	0.64	0.56	56.3	0	0	0
1	炉内温度 800℃	0.56	0.73	0.62	55.9	-90	-12.0	-8.5
2	950	0.48	0.32	0.66	56.5	5.4	49.2	-17.4
3	1,070	0.29	0.05	0.69	57.5	43.4	92.5	-20.5
4	1,200	0.04	0.004	0.03	60.9	92.8	99.4	95.0

炉内における揮発はZnが最も早く，Sは1,200℃付近で減少するが，この温度で硫酸塩が分解することを示している。

(4) 焼成ペレットの品質 焼成ペレットの品質を第5,6表に示す。

第5表 焼成ペレットの物理的性状

圧強	kg/ペレット	300~500
タムブラーテスト	%	98.5
真比重	g/cm ³	4.85
かさ比重	g/cm ³	2.20
気孔率	%	10~12
ペレット径	mm	11~13

第6表 化学分析表（昭和42年9月実績）

	Fe	Cu	Pb	Zn	As	S
%	61.5	0.047	0.004	0.007	0.052	0.022
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	P	Au g/t	Ag g/t
%	5.30	2.60	1.25	0.018	0.02	6.0

2.3 ガスおよび液処理（有価金属の回収）

キルン内で揮発した金属塩化物は，燃焼ガスとともに炉外に排出され，ダストチャムバーで粉塵を除去した後洗浄冷却し，含有金属塩および酸を溶解抽出し，さらにミストコットレルで若干残留している酸霧，金属塩を捕収して大気中に放出する。この洗浄捕集系統の機器は温度および腐食に対する考慮が重要で最も工夫を要する点である。ガス中の金属塩を溶解抽出した洗浄液は循環しながら，所定のCuの濃度(20g/l程度)に達したものを定量ずつ，補給新水と入替えて回収用原液槽に送る。

回収用原液の成分の一例を第7表に示す。

第7表 回収用原液の成分（9月）

	Cu	Pb	Zn	Fe	SO ₃	TCl ₂	Bi
g/l	17.5	3.3	19.5	2.4	22.0	98.0	0.6

1) 銅の回収 CuはCu₂Cl₂およびCuCl₂として揮発するが，回収用原液中には大部分CuCl₂として存在している。これに石灰石粉を加えpHを1.0~1.1に中和すると液中のSO₃がCaSO₄・2H₂Oとして沈殿する。この石膏をろ過したのち，液を鉄スクラップを入れた回転式収銅機（タムブラー）に導入しCuとFeの置換反応により，Cuを沈殿銅として採取する。

タムブラーは2基(容量7.5m³1基 6.5m³1基)を備えパッチ式で操業している。収銅成績を第8表に示す。

第8表 収銅成績表

No.	収銅原液		1回の反応時間	温度℃	収銅尾液Cu g/l	沈殿率 %	沈殿銅Cu %	鉄消費量Fet/Cut	備考
	Cu g/l	m ³							
1	15.7	7.5	45分	35~40	0.06	99.62	76.8	1.3	42年9月
2	8.8	7.5	45	35~40	0.04	99.55	72.0	1.3	41年9月

No. 2の数字はCu濃度上昇前の成績を示したものである。沈殿銅は反応終了後，ろ過し自然乾燥する。次にその品位の一例を示す。

沈殿銅の成分（42年9月分）

Cu %	Pb %	Zn %	Fe %	Au g/t	Ag g/t
76.80	0.66	0.90	4.76	18.2	2,350

収銅後の尾液中にはPbおよび若干の残留Cuを含んでいるので，これにNa₂Sを加えPbS, CuS(少量のAu, Ag)として回収する。なおこの尾液はFeCl₂, ZnCl₂およびCaCl₂からなっているので，これらの回収について目下パイロットプラントで試験中である。

2) 鉛および金銀の回収 鉛は塩化物として最も揮発しやすく，浸出液（洗浄液）中でPbの60~65%はSO₃と結合し，PbSO₄として若干のPbCl₂とともに析出し，洗浄塔以降の沈殿槽，ミストコットレルのドレン中に沈殿する。そのほかはPbCl₂および錯塩とし

て液中に溶存しているので収銅後の尾液より PbS とし
て回収している。

金も揮発しやすいが、その形態は明らかでない。Au,
AuCl₃ または他の金属塩化物と複塩となつて揮発する
といわれている。浸出液中では現在はAu 70~80%が微
粒子として存在し、他は AuCl₃ および錯塩として溶解
しているがAuの微粒子は前記 PbSO₄ とともに沈殿し、
溶液に入つた Au は次の Cu 沈殿の際、単体 Au とし
て析出し沈殿銅中に入り、ともに回収されている。

銀は普通、他金属の塩化物の存在下で複塩を生成して
揮発しやすくなるといわれる。AgClは水にはほとんど不
溶解であるが、HCl, NaCl, 金属塩化物の溶液には錯塩
を形成して溶解する。浸出液中ではこの溶解した Ag 塩
のほかに30~40%が固体 (AgCl と若干は単体のAg) と
して存在し、これはAuと同様にPbSO₄ と共に沈殿し、
溶液になつた銀塩も Au と同じく沈殿銅中に入り回収さ
れる。

Pb, Au, AgのPbSO₄, 沈殿銅, PbS等への分布の割合
は、浸出液の温度、成分と濃度等により大きく左右され
る。たとえばAuは HCl, CuCl₂ の 濃度の高いほど溶液
に入る割合は多くなり、沈殿銅と共沈して回収される率
が増加する。

3) 蒼鉛の回収 現在はミストコットレルの排液
(Bi 0.6g/l程度) より試験的に回収している。液中には
主に BiCl₃ とし溶解しているの、アルカリ中和に
より BiOCl とし沈殿採取している。将来は全原液より
回収の予定である。

2.4 生産実績 (第9表参照)

3. む す び

戸畑工場の“塩化揮発-ペレット”法による焼鉱処理は
硫化鉄鉱より良質の鉄原料への一貫操業の工程として成
功を収めているが、本法単独にみても焼鉱処理の新しい
技術の開発であり、工業的方法としての地位を確立した
ものといえる。とくに本方法は、近來問題となつてきた
微粉鉱処理の対策として有効であり、ことに黒鉱のよう
な複雑硫化鉄鉱よりの随伴硫化鉄鉱には適切な処理方法で
ある。

第 9 表 (昭和42年7月~9月)

		7 月	8 月	9 月
沈 殿 銅	t	90.0	102.0	103.0
Cu	%	72.2	71.0	73.0
Au	g/t	15.8	19.4	17.3
Ag	g/t	2,920	3,000	2,242
硫 酸 鉛	t	20.0	30.0	30.0
Pb	%	50.0	47.0	49.0
Au	g/t	250	250	250
Ag	g/t	5,700	5,500	6,170
硫 化 鉛	t	18.0	11.0	10.0
Pb	%	25.0	28.0	25.0
Cu	%	12.0	12.5	12.70
Au	%	24.0	13.0	20.5
Ag	g/t	715	600	452
オキシ塩化蒼鉛	t	—	—	0.7
硫 酸	t 98%	20,885	19,750	19,676
ペレット	t	16,191	18,326	19,559
Fe	%	62.0	61.5	61.5
Cu	%	0.047	0.053	0.047
S	%	0.024	0.025	0.022
As	%	0.053	0.053	0.052
蒸 気	t	11,674	10,267	10,287

このことは現在鉄源としてその評価が低下しつつある
これら焼鉱に利用してその価値を高めるに役立ち、ひい
ては複雑鉱開発の上の一助ともなるものであろう。また
この方法を低品位銅鉱の製錬法の一つとして、その特徴
——低品位鉱からでも銅、鉛、亜鉛等および金、銀を高率
に回収し、鉄を酸化物として利用し得る——を充分に活
用すれば原料鉱は在来の組成をもつ“硫化鉄鉱”の範囲
にとどまらず、さらに広範囲の鉱石をも対象にして、有
利に塩化揮発法の応用が可能となるものと考えられる。
もちろんこのためには選鉱、製錬を総合勘案して最も適
切な処理方法を検討することが必要である。

おわりに戸畑工場においては、操業以来日浅く、操業
上さらに改善、解決を要する問題も多々あり、目下研究
を中心にこれらの諸点の充足に努めている。

文 献

- 1) 大久保安蔵：日本鉱業会誌，82 (昭和41年) No. 939
- 2) Liddel, D. M., Hand book of None-Ferrous Metallurgy.
Vol. II McGraw Hill London (1945)
- 3) 清浦雷作：硫酸，9 (昭和31年) No. 8
- 4) Thier, B. Sulphur. No. 37. Dec. (1961)
- 5) 小島甚太郎：日本鉱業会誌，41 (大正14年) No. 488
- 6) 小笠原正巳：日本鉱業会誌，83 (昭和42年) No. 951
- 7) 八幡製鉄・光和精鉱：特許申請 (昭和40年) 日本，米国，イタリ
ーほか。
- 8) 荒川三郎：日本鉱業会誌，83 (昭和42) No. 955