重油を燃料源とした硫酸焼鉱の塩化揮発 について (第1報)*

——主として脱 Cu に関する 2, 3 の実験——

正 会 員 半 田 豊**

On the Chloride Volatilization of Pyrite Cinder by Heavy Oil as Fuel. (1st Report)

——Removal of Copper——

Yutaka HANDA

Some questionable problems on the chloride volatilization of pyrite cinder by heavy oil as fuel, was mainly discussed in laboratory experiment. And several series of experiment were carried out in order to clarify some problems. Optimum condition was obtained experimentally, and in this report describes some preliminary experimental work to effected of P_{H_2O} , P_{H_2} , P_{CO_2} and P_{O_2} in oil burning combustion gas. The results obtained can be summarized as follows.

The P_{H_2O} and P_{H_2} in oil combustion gas extremely injurious to remove the copper. However, the existence of O_2 (>5% -vol.%) in the atmosphere is effective for decreasing those interference.

1. 緒 言

近年わが国の鉄鋼業の飛躍的發展は著しく、その生産高は驚異的に増加している。一方国内鉄鉱石資源は極めて乏しく全消費原料鉄鉱石の数%にすぎない。しかし海外鉄鉱石の入手が容易であるとはいえ、国内鉄資源の活用も重要な課題である。その資源としては、鉄鉱石、砂鉄および硫酸焼鉄鉱があり、そのうち硫酸焼鉄鉱の占める率は、約50%の年間200万tである。昭和28年来、同和鉱業が硫酸焼鉄鉱の稀硫酸によるパーコレーション法を工業化¹⁾し、その価値を高めたが、最近脱硫焙焼技術の進歩に伴い流動炉の使用が増加し、かつ、硫黄効率の向上のため高温焙焼が採用されるようになった。そこで硫酸焼鉄鉱の形状は微粉状となり、稀硫酸に難溶性の亜鉄酸銅が多く含有されるようになり、前記方法での脱銅は不可能となってきた。また、製鉄・製鋼技術の進歩に伴って、その原料の品質・性状に対する制約が厳格となってきた。そこで硫酸焼鉄鉱処理法として最近とくに塩化揮発法が次の利点等からクローズアップしてきた。(イ)金・銀・銅・亜鉛・鉛等の鉄に關しての不純物を高除去率で一括除去できる。(ロ)直接高炉装入原料として塩化剤はCaOとなり溶剤となる。このようなおり、塩化揮発法は日々進歩を重ね、すでに国内でもその実操業化に成功

している²⁾。しかし、ここで問題となるのは、その燃料源が比較的含水素分の少ない高炉ガス・転炉ガスによつたものに限定されていることである。事実各種文献にも塩化揮発過程での燃焼雰囲気中の水分が脱銅に悪影響をおよぼし、水分の多い燃料は塩化揮発炉には不適であると報じている³⁾⁴⁾。このような状況下で著者は、本法が燃料源により立地的に制約されない燃料として、かなり含水素分の多い重油を想定し、その適用の可否について各種基礎実験から出発し実操業化の可能性まで拡張して検討を行なつた。本報ではその第1報として、まず実験室的規模で重油燃焼の際、脱銅へ悪影響をおよぼすと予想される各種要因をとりあげ、その脱銅との関係を実験検討した。その結果、重油が塩化揮発炉の燃料として充分適用できる見通しを得たので以下2, 3の実験結果につき述べる。

2. 供試焼鉱、実験方法および装置

2.1 供試焼鉱

本実験に供試した硫酸焼鉱は、花岡硫化鉄精鉱系のM-硫酸焼鉱であり、その化学成分および粒度分布は第1表および第2表に示す。

なお、本実験に供した乾燥ペレットは上記試料に所定量の $CaCl_2$ を添加し 1.5mmφ 皿型造粒機で $13 \pm 2mm\phi$ のボールに造粒し $150 \pm 10^\circ C$ で所定時間乾燥したものであり、その乾燥ペレットの化学成分は第3表のようである。

* 昭和43年1月8日受理 昭和43年度日本鉱業会春季大会にて一部講演発表

** 同和鉱業株式会社尼崎研究室

第1図 実験装置

第1表 供試焼銅の化学成分分析品位

成分	Fe	Cu	Zn	S	As	Pb	P
含有率 (%)	64.55	0.30	0.21	0.29	0.080	0.037	0.010
成分	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	CO
含有率 (%)	0.010	3.83	1.15	0.22	0.22	0.041	0.021

第2表 硫酸焼鉄銅の粒度分布(湿式ふるい分け法)

粒度 (mesh)	+60	-60 ~ +100	-100 ~ +150	-150 ~ +200	-200 ~ +250	-250 ~ +325	-325	計
分布率 (wt.-%)	1.0	0.9	1.4	11.1	7.6	14.0	64.0	100.0

第3表 乾燥ペレットの化学成分(CaCl₂=5.04%添加)

成分	T.Fe	FeO	Cu	Zn	As	S	SiO ₂	Cl
含有率 (%)	60.18	1.51	0.28	0.20	0.070	0.22	3.49	3.22

2.2 実験装置

本実験に使用した装置は第1図に示すとおりである。

2.3 実験方法

第1図に示した実験装置を使用した。とくに加熱方法については昇温速度によつて、その成績に若干の差異が認められるが、加熱方法の影響の項以外の実験では急熱方式を採用し同一条件とした。概要は次のとおりである。

加熱方法 内径25mmφ×長さ600mmの磁製管を反応管としたシリコニット横型管状炉をあらかじめ所定温度に保持し、試料(乾燥ペレット)約25gをのせた磁製ボートを挿入し加熱時間は40分間一定とした。また所定温度の保持には千野製自動温度調節器を使用した。所定条件で加熱処理した試料は放冷後、振動ミルで粉碎し銅は比色法、硫黄は水冷式高周波炉による燃焼法、塩素はクロム酸外部指示薬による硝酸銀法、鉄は重クロム酸カリ法で分析した。

O₂, CO₂ および H₂ 各分圧の規制方法 O₂ は空気を N₂ ガスで希釈し、CO₂ および H₂ ガスはボンベ入りをを用いおのおの所定の分圧に調整した。

水蒸気の供給方法 所定の蒸気圧を保つようにしたフラスコ中の水量は、300cc 一定とし蒸気発生の際条件を考慮し各実験ごとに重量減を測り補正した。

加熱温度の規制と実験順序 反応管内の温度分布は

1,200°C の場合炉管入口部で1,175°C、中心部で1,200°C 出口部で1,190°Cであつた。実験順序はおのおのランダムにした。

3. 実験結果および考察

硫酸焼銅の塩化揮発の燃料源として、重油を使用する場合、脱銅反応を劣化させる要因として燃焼ガス中の H₂O, CO₂, SO₂, 未燃残存 H₂ および CO が考えられる。しかし、これらの影響も雰囲気中の PO₂ と関連させて検討しなければならない。さらに焼銅中に含有され影響するであろうと考えられる S についても、あわせて検討した。以下その項目ごとに記述する。

3.1 雰囲気中の未燃残存 H₂ の影響

あらかじめ送入ガス中の H₂ を H. MAIHAK-AG 製の MoNo ガス分析器で所定濃度に規制し、キャリアーガスとして N₂ を使用し、上記の乾燥ペレット試料について実験したが、その結果を第2図に示した。

一般に重油燃焼は空気過剰係数 m 値=1.1~1.3 で行なわれ O₂ の存在下での H₂ の燃焼速度は極めて大であり、また生成した H₂O の解離も塩化揮発温度ではほとんど行なわれない。それゆえ、燃焼ガス中に未燃 H₂ が存在するとしても、ごく微量と考えられる。そこでその濃度を 0.5% (vol. %) 単位で変化させ N₂ 気流中での脱銅におよぼす影響を検討したが第2図に示した結果から明らかなように $P_{H_2}=0$ の場合と比較して、その分圧の増加とともに、かなりの悪影響をおよぼすことが判明した。燃焼ガス中の H₂ の存在理由としては、未燃残留分と H₂O の解離が考えられる。しかし H₂O の解離は大体 1,100°C で 0.006%、1,200°C で 0.020%、1,300°C で 0.040%、1,400°C で 0.090% および 1,600°C で 0.6% にすぎない。そのため 1,250°C 程度の塩化揮発温度では、H₂O の解離による H₂ の発生はほとんど考慮しなくてよい。燃焼ガス中に H₂ が存在するとすれば、燃焼条件に起因する未燃残留分と考えられる。この H₂ の

第2図 P_{H_2} の脱銅におよぼす影響

第3図 P_{H_2O} の脱銅におよぼす影響

塩化反応におよぼす影響について $G^{\circ}T$ からみれば

(1) 式で示されるように極めて塩化されやすいことになる。しかし上記実験結果のように微量の H_2 存在によっても、脱銅率は著しく低下する。

3.2 雰囲気中の水蒸気の影響

重油を燃料源として塩化揮発反応を促進させる場合、もつとも危惧されるのは燃焼ガス中の生成 H_2O 量である。事実、重油 (B-重油; C=85%, H=11.5%, S=2.5%, その他=1.0%, 比重=0.933) を 30°C の空気 (比較湿度 $\phi=60\%$) によつて $m=1.3$ で燃焼させた場合、実際湿りガス組成は $CO_2=10.62\%$, $O_2=4.50\%$, $SO_2=0.14\%$, $H_2O=11.10\%$ および $N_2=73.64\%$ となり、約 $90g-H_2O/Nm^3$ ガスの水分量となる。これを 5% (vol. %) きざみで 50% まで変化させ N_2 気流中で実験し第3図に示す結果を得た。この結果から水蒸気の脱銅におよぼす悪影響が極めて顕著なことが判明した。とくに $H_2O=0\sim 15\%$ の範囲で脱銅との相関性が顕著であり、それ以上では緩まんとする。この理由としては、 $CaCl_2$ が H_2O の存在で 600°C 程度の低温で分解されてしまい塩素不足をきたすためおよび一部塩化されたとしても $CuCl_2$ の加水分解定数が 3×10^5 以上で比較的大であるため、分解して酸化物に戻ってしまうためと考えられる。また分析用試薬の CuO , CuS , $CuSO_4$ および Fe_2O_3 の人工試料により乾きガスの場合と $H_2O=10\%$ の湿りガスの場合につき比較実験を行なった結果が第4図(a)および第4図(b)である。この両図に示す結果から明らかに酸化銅、硫化銅および硫酸銅の形態いずれについても H_2O の脱銅への悪影響は顕著である。

3.3 雰囲気中の CO_2 の影響

CO_2 は不活性ガスであり、塩化揮発におよぼす影響はほとんどないものと考えられるが CO_2 が解離して CO を生成して悪影響をおよぼすことが懸念される。しかし

(a) 湿りガス

(b) 乾きガス

第4図 人工試料による雰囲気中の P_{H_2O} の影響

ながら CO_2 の解離は、 $P_{CO_2}=0.1$ の場合、1,600°C で 2%, 1,800°C で約 7% に過ぎない⁽⁹⁾。重油燃焼想定雰囲気 ($m=1.2$) 中における CO_2 濃度の影響をチェックした結果が第5図であり、予想どおり、ほとんどその影響は認められなかった。

3.4 雰囲気中の P_{H_2} と P_{O_2} との関係

第2図に示した結果から H_2 の脱銅への悪影響は極めて顕著であることが判明したが、これを雰囲気中の P_{O_2} と関連させて検討すると、その状況は、かなり違ってくる。すなわち、第6図に示した結果のように P_{O_2} の増加とともに P_{H_2} (0.5% 一定) の悪影響が著しく緩和される傾向が認められた。したがって燃焼ガス雰囲気中の O_2 濃度を 5% 以上に保てば、 H_2 の問題は解決できることが推測される。

すなわち、 O_2 存在下で H_2 の燃焼速度は極めて大であり、 H_2O を生成して H_2 の影響が消滅するものと考えられる。

3.5 雰囲気中の水蒸気と酸素分圧との関係

第3図の結果からも明らかなように、塩化揮発による脱銅成績は雰囲気中の水蒸気量によって著しく左右されることが実証された。しかし、これは 3.4 の場合同様に

第5図 雰囲気中の P_{CO_2} の影響

←
H₂ ガス=0.5% 一定
1,200℃ 急熱40min保持
キャリアーガス: (N₂+air): 1l/min
元鉱 Cu: 0.28%(CaCl₂ 5.04%)
試料 25g (ペレット)

H₂O: 約 11%
1,200℃ 急熱40min
キャリアーガス(N₂+air)=1l/min
元鉱 Cu: 0.28%(CaCl₂ 5.04%)
試料 25g (ペレット)

第6図 微量の未燃水素と酸素分圧との関係

第7図 雰囲気中の水蒸気と酸素分圧との関係

O₂ 分圧との関連下で検討すれば、その趣きが、かなり異なってくる。すなわち、第7図に示した結果から、明らかにように重油燃焼湿りガス中の水分量を約 11%(90 g-H₂O/Nm³-ガス)として、その条件下での酸素分圧と脱銅との関係を検討すると、水蒸気の脱銅への悪影響度が酸素分圧の増加とともに著しく緩和されることが判明した。換言すれば、雰囲気中に約11%の H₂O が存在しても、その系中の酸素分圧が 7%(vol%) 以上であれば、充分満足し得る脱銅成績が得られる。すなわち、H₂O の悪影響は著しく緩和される。

3.6 重油燃焼想定雰囲気(m=1.3)における水蒸気、酸素および未燃水素の各分圧での総合的な要因実験

3.1~3.5にわたって重油を燃料源とした場合、脱銅に悪影響をおよぼす諸因子をおのおの要因別に分けて、その影響度合を実験・検討してきた。その結果、硫酸焼鉱の塩化揮発において脱銅を劣化させる個々の因子も、その雰囲気中の酸素分圧との相関下で実験・検討すると、はじめに予想したほどの悪影響をおよぼさないことが判明した。そこで今までの実験を総合し、かつ、実際の重油燃焼雰囲気を想定し総合的な実験を行なった。なお、本実験については実験計画法の手法を適用し実験の割つけ、ならびにその解析を行なった。

a) 実験要因と水準

要 因	水 準 (vol. %)
水 蒸 気 (A)	0 (%) 6 12
水 素 (B)	0 (%) 0.2 0.4
酸 素 (C)	0 (%) 5 10

b) 実験条件は先の各実験に準ずる。

c) 実験結果は第4表に示したとおりである。

d) 実験結果の解析; 水蒸気、水素および酸素の各要因と各要因ごと

の交互作用に関し、焼成ペレットの残留銅品位につき分散分析すれば、脱銅を左右する要因として水蒸気量と酸素濃度が有意となつた。未燃水素については、この程度の残存量では、有意要因とならない。さらに各要因ごとの脱銅に対する効果は、第8図~第9図に示すごとくである。すなわち、第8図(a)~第8図(c)は各要因効果を示したもので、(イ)水蒸気量が増加するにしたがつて比例的に、残留銅品位が高くなり3.2とよく一致している。(ロ)酸素分圧の効果は顕著であり、とくに 0~5% 間での影響が著しい。(ハ)残存水素の効果は、酸素分圧により、支配される。

3.7 加熱方法による影響

塩化剤としての CaCl₂ の分解温度 772℃ であるが Fe O₃等の存在で促進されて低温側に移り、さらにH₂Oの存在で CaCl₂ は 600℃ 程度で加水分解が促進されることは衆知の事実である。一方また、一部塩化されたとしても塩化銅の蒸気圧のまだ低い温度範囲では、CaCl₂ の分解が優先し塩素不足となると考えられる。また CuCl₂

第4表 総 括 実 験 結 果

No.	実験 順序	A	B	C	N ₂	Air	CO ₂	Cu		Fe
		H ₂ O (%)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	cc/min	cc/min	cc/min	残 %	揮発率	%
1	2	0	0	0	850	0	150	0.08	71.4	64.09
2	23	0	0	5	600	250	150	0.02	92.8	64.23
3	9	0	0	10	350	500	150	0.01	96.4	63.67
4	19	0	0.2	0	850	0	150	0.06	78.6	64.79
5	16	0	0.2	5	600	250	150	0.02	92.8	63.95
6	18	0	0.2	10	350	500	150	0.01	96.4	64.23
7	24	0	0.4	0	850	0	150	0.07	75.0	64.93
8	20	0	0.4	5	600	250	150	0.04	85.7	63.95
9	16	0	0.4	10	350	500	150	0.01	96.4	64.23
10	12	6	0	0	850	0	150	0.12	57.1	64.23
11	25	6	0	5	600	250	150	0.04	85.7	64.23
12	22	6	0	10	350	500	150	0.05	82.1	64.51
13	21	6	0.2	0	850	0	150	0.11	60.7	64.79
14	13	6	0.2	5	600	250	150	0.04	85.7	63.95
15	7	6	0.2	10	350	500	150	0.03	89.3	64.65
16	15	6	0.4	0	850	0	150	0.11	60.7	64.79
17	26	6	0.4	5	600	250	150	0.04	85.7	64.23
18	3	6	0.4	10	350	500	150	0.04	85.7	63.11
19	1	12	0	0	850	0	150	0.12	57.1	63.93
20	17	12	0	5	600	250	150	0.05	82.1	63.95
21	27	12	0	10	350	500	150	0.06	78.6	63.67
22	4	12	0.2	0	850	0	150	0.13	53.6	63.81
23	10	12	0.2	5	600	250	150	0.06	78.6	63.67
24	6	12	0.2	10	350	500	150	0.05	82.1	64.23
25	14	12	0.4	0	850	0	150	0.13	53.6	65.07
26	5	12	0.4	5	600	250	150	0.05	82.1	63.95
27	8	12	0.4	10	350	500	150	0.04	85.7	63.95
									0.28	60.18

第8図 重油燃焼想定雰囲気における脱銅におよぼす P_{O_2} , P_{H_2O} , P_{H_2} の影響

の加水分解恒数は大きく、加水分解されて酸化物にもどつてしまうと考えられる。このような理由から、700~900℃の温度範囲はできる限り急速に通過せしめるような昇温曲線にのせてペレット温度を上昇させるのが、塩化揮発には良好であろう。そこで上記の乾燥ペレットを使用し、徐熱昇温曲線(600~1,200℃を10℃/minで昇温させ1,200℃で30分間保持)および急熱(200℃/min)の場合につき脱Cuにおよぼす影響について、実験計画法により第5表に示すような要因および水準で実験した。その結果は第9図(a)-(c)図に示すとおりである。第9図の結果からわかるように、本実験範囲では、急熱および徐熱効果には、根本的な差異は認められない。しかし、急熱の場合には、O₂濃度5%(vol.%)以上で脱銅率が安定するが、徐熱の場合にはO₂=3%以上で安定してしまい、それ以上進行せず、脱銅におよぼすO₂濃度の影響は急熱方式と比較して、それ程顕著でない。これは、600~900℃温度範囲、すなわちCaCl₂の分解が促進されるゾーンに比較的ながく滞留するため塩素を無為に放出し、塩素不足をきたすためと考えられる。脱銅成績は、明らかに悪い。しかし、 P_{H_2O} , P_{H_2} の影響は、

急熱および徐熱方式の場合ともに同傾向を示し、悪影響度合は顕著であり、とくに徐熱の場合 P_{H_2O} の影響が著しい。これは、明らかに600~900℃間の保持時間によって、CaCl₂の無効分解が促進されるためであろう。

3・8 鉱種の差による影響

硫酸焼鉱といつても硫化鉄精鉱の産地および各硫酸工場における脱硫焙焼条件によつて、その焼鉱の物理的および化学的諸性質には相当の差異がある。焼鉱の諸性質に関する研究は古くから行なわれ数多くの報告がある。

本試験では、まず焼鉱中に含有される銅の組成形態をしらべるために形態分析⁷⁾を試みた。すなわち、硫酸銅は水溶性、(硫酸銅+酸化銅)は3%-H₂SO₄液に可溶性(硫酸銅+酸化銅+硫化物)は(1/1HNO₃+KClO₃)液に可溶性であるので、各溶出銅量から、それぞれの化合物形態を求めた。その数例を示せば第6表のとおりである。これら銅の形態による影響は塩化反応における ΔG_T° 値からは、若干の差異も認められるが、上記第4図(a), 第4図(b)の人工試料による結果からは、それ程著しい影響は認められなかった。ここで重要なことは焼鉱中の含有S量とその形態であると考えられる。なぜならば、塩化

第9図 徐熱および急熱焼成における P_{O_2} , P_{H_2O} , P_{H_2} の影響

第5表 実験の要因と水準

要 因	水	準
O ₂ (vol. %)	0 3 6 9	
H ₂ O(vol. %)	0 6 12	
H ₂ (vol. %)	0 0.2 0.4	

剤としての CaCl₂ の余剰消費の原因として軽視できないからである。量として一定の CaCl₂ を添加し鉱種（銘柄）の差による影響を実験した結果は第10図のとおりである。元焼鉱中のSと対比させてみるに、含有S量の多いもの程その脱銅率が低下していることがわかる。これは残留S（とくに硫酸塩-S）量による CaCl₂ 損失が主要原因と考えられる。試みに人工試料による CaCl₂ 量変化の影響を第11図に示したが、この結果からも明らかである。この点に関して若干の検討を加えれば次のように考えられる。

諸文献および熱天秤による減量曲線からの分解温度は、FeS (380°C)、FeS₂(420°C)、FeSO₄(550°C) であり、焼鉱中のS化合物の主体と考えられる Fe-S 化合物は比較的低温で分解され (SO₂+SO₃) ガスを発生する。また重油燃焼ガス中の SO₂ や SO₃ と相まつて (2) 式の反応が進行する。この ΔG_T° 値から推察されるように比較的低温で促進され CaSO₄ と Cl₂ を生成する。このために余剰の CaCl₂ を必要とすると考えられる。

また一方、重油燃料による影響とは直接的には関係ないが硫酸焼鉱の塩化揮発には、CaCl₂ が溶液分散されるためグリーンペレット（水分=11~13%）中で MSO₄ と反応して MCl₂ と CaSO₄ を生成する。この MCl₂ は乾燥および予熱昇温過程で P_{O2}、P_{H2O}、P_{SO2} 等によって酸化または分解され酸化物となるおそれがある。とくに FeCl₂、FeCl₃ では、その分解温度も低く、加水分解恒数も極めて大きいため微量の H₂O の存在で低温で分解し直接塩化揮発に関与しない Cl₂ や HCl を発生する。

一方、焼鉱中のSおよび重油中のSに起因して生成す

第10図 焼鉱の銘柄の影響

第10図条件
炉：1"炉
加熱：急熱
温度：1,200°C
時間：40min

第11図条件
加熱：急熱20min保持
キャリアガス：O₂=8% (vol%) 1l/min
乾きガス

第6表 焼鉱中の銅化合物分布(例)

銘柄	元焼鉱品位 (%)		分 布 率 (%)				
	Cu	S	硫酸塩	酸化物	硫化物	亜鉄酸塩	
M-焼 鉱	0.22	0.23	2.3	17.0	25.2	55.5	フェライト系系系
S-焼 鉱	0.32	0.61	15.1	53.3	18.6	13.0	酸化物系系系
K-焼 鉱	0.28	1.88	9.5	17.0	50.5	23.0	硫化物系系系

る CaSO₄ の分解温度は 1atm 下で 1,400°C 程度であるが、SiO₂等の存在で著しく低温側にずれ⁸⁾ 1,200~1,250°C で分解するため脱S率には、直接関係しないがペレットの物理的性質に影響をおよぼすと考えられる。この点については第2報で若干の吟味を加えたい。

(i) 乾燥過程での塩素の損失について

この点は塩化揮発の燃料源として重油の使用いかんとは直接関係はないわけであるが間接的因子として若干の実験検討を行なつたので述べる。各銘柄焼鉱に CaCl₂ を 5% 均一に溶液分散させ、0.3mmφ 実験用皿型ペレタイザで 15mmφ のグリーンボールに造粒し 120±5°C で 16 時間乾燥し水分を 0.2% 以下とし乾燥ペレット中の塩素を分析した。その結果は第7表に示すとおりであり、S 焼鉱（含S分の多いもの）の場合、塩素損失が顕著であることがわかった。この焼鉱のS含有量は多く、かつ Sulphate-S の占める割合も大であつた。すなわち、FeSO₄、Fe₂(SO₄)₃ が溶液分散された CaCl₂ と反応し比較的低温で分解する FeCl₂、FeCl₃ を生成し、塩素損失の原因となるものと考えられる。また一部塩化硫黄として昇華するものもあろう。後者については、乾燥器の壁等に針状の昇華Sが凝縮することが確かめられた。

(ii) 残留Sの影響を抑制する対策

上記実験結果から明らかなように焼鉱中の残留Sとくに Sulphate-S の存在によつて塩化剤としての CaCl₂ が無為に消費され塩化揮発に悪影響をおよぼすことが判明した。この対策として Sulphate-S をあらかじめ除去または固定して、CaCl₂ の無効分解を抑制する方法として、水洗し除去する方法および石灰石等を添加し CaSO₄ として固定する方法が考えられ、重油燃焼雰囲気中で実験した。

(イ) 水洗した場合 比較的残留Sの高い焼鉱につ

第11図 人工試料による CaCl₂ 添加量と焼成ペレット品位との関係

第7表 乾燥過程での Cl 損失

鉱種	焼鉱品位(%)		CaCl ₂ 量 (%)	理論 Cl (%)	乾燥ペ レットのCl 量(%)	Cl損失量 (%)
	S	Cl				
M-焼鉱	0.26	0.13	5	3.33	2.84	14.7
U-焼鉱	0.37	0.17	5	3.37	2.61	22.6
T-焼鉱	0.45	0.41	5	3.61	3.21	11.1
K-焼鉱	1.00	0.49	5	3.69	3.15	14.6
S-焼鉱	2.28	0.41	5	3.61	1.46	59.5

き水洗効果を比較検討した結果が第8表である。条件は焼成温度=1,200°C 時間=40分、O₂濃度=8%, H₂O=10%, CaCl₂=5%, 加熱方式=急熱の結果である。これから明らかなように、残留S量の脱銅におよぼす影響は顕著である。しかし、水洗することにより悪影響度合が緩和される傾向が認められ、とくに硫化物Sに比べて硫酸塩Sの影響が著しい。

第8表 水洗効果について

銘柄	元鉱品位(%)		水洗後の品位(%)		硫酸塩(元鉱)		CaCl ₂ 量(%)	Cu揮発率(%)	
	S	Cu	S	Cu	S	Cu		そのまま	水洗後
S-焼鉱	2.14	0.13	1.04	0.09	51.4	30.8	5.0	55.0	78.9
K-焼鉱	1.00	0.31	0.66	0.28	34.0	9.5	5.0	80.0	84.5
M-焼鉱	0.27	0.29	0.19	0.29	29.8	0	5.0	92.0	92.0

(ロ) 石灰石で硫酸塩を固定した場合 (イ)同様の条件で、水溶性の Sulphate-S に当量の石灰石粉を添加し比較実験したが、その結果が第9表である。この結果からも明らかなように CaSO₄ 等として固定することによって含有されるSが塩化揮発反応に直接関与しない(CaCl₂の無効分解による塩素不足)ためであろう。なお、CaSO₄も1,200°C以上で分解され、焼成ペレット中の残留Sは0.02%以下となる。一方CaOは、Ca-フェライト、またCa-シリケートを形成し、ペレット中に残り、ペレットの物理的性質に影響をおよぼす。

第9表 CaCO₃を添加し固定した場合

銘柄	元焼鉱品位(%)				CaCl ₂ 量(%)	脱Cu率(%)	
	T-S	Sulfide-S	Sulphate-S	Cu		そのまま	固定する
S-焼鉱	2.14	1.10	1.04	0.13	5.0	55.0	70.0
K-焼鉱	1.00	0.34	0.66	0.31	5.0	80.0	83.3
M-焼鉱	0.27	0.08	0.19	0.29	5.0	92.0	94.4

3.9 乾燥ボールの密度差による影響

塩化揮発反応は固体-ガス系反応および融体反応系が考えられ、前者の場合、重油燃焼雰囲気中のP_{H₂O}、P_{H₂}、P_{CO}、P_{SO₂}等の悪影響が懸念されるわけである。すなわち、ペレットの場合、ガスの浸透・拡散に係るであろう乾燥ボールの密度差は、造粒方法により差異が生ずる。これらが塩化揮発にいかに関与するかにつき若干の実験を行なった。一般に造粒性およびそれに伴う物理的諸性質は、焼鉱の粒度分布、個々の粒子の形状、水分およびバインダー等によって左右されるが、本実験では、

条件 炉: 1"炉
温度: 1,200°C
時間: 40min
CaCl₂: 5%
キャリアーガス: O₂=5%
H₂O: 11%
鉱種: M焼鉱 Cu=0.28%
ボール径: 15±2mmφ
加熱: { 急熱 200°C/min
徐熱 600~1,200°C(10°C/min 昇温)

第12図 乾燥ボールの密度差による影響

これら諸条件をできる限り一定に保つために、M-焼鉱を使用し、塩化剤およびバインダーとなるCaCl₂量は一定とし、さらに、乾燥条件も同一とし、水分0.2%以下の乾燥ペレットとした。しかし、グリーンボールの水分は、造粒方法によって若干の差異があつた。これら各種乾燥ペレットにつき、重油燃焼想定雰囲気中で塩化揮発焼成を行なった。その結果を第12図に示したが、急熱の場合には造粒方法、すなわち乾燥ボールの物性による影響は、ほとんど認められないが、徐熱の場合には、その効果は顕著であり、密度が大となるに従って脱銅率が上昇する傾向が明かである。

この理由は、CaCl₂が分解して発生するCl₂ガスおよびHClガスの拡散が抑制され被塩化物質との接触時間がながくなり、また揮発ゾーンまで有効塩素等をペレット内に保持し続け得るためと考えられる。

3.10 添加CaCl₂の影響

余剰CaCl₂を消費分解する原因としては、種々あるが、元焼鉱中のS含有量および雰囲気中のP_{H₂O}、P_{SO₂}

第13図 CuCl₂添加量の影響

および昇温速度等が主であろう。したがって重油燃料の場合、もつとも懸念されるのは、 P_{H_2O} , P_{SO_2} , P_{H_2} であろう。T 焼鉛による $CaCl_2$ 添加量の影響について実験した結果は第13図に示すとおりであり、 $CaCl_2$ 添加量の脱銅におよぼす影響が極めて顕著であることがわかった。本焼鉛の場合、焼成ペレット品位 $Cu=0.04\%$ 以下にするためには、少なくとも $CaCl_2=5\%$ 以上を必要とする。すなわち、1.25当量 (Cu , Zn , S に対して) を必要とするであろう。

4. 総 括

硫酸焼鉛の塩化揮発が立地的に制約されない燃料源として重油の使用を企図し、小試験を基礎としてその適用の可否について2,3の要因を取りあげ検討した。その結果を要約すれば次のとおりである。

(i) 重油燃焼ガス中の水蒸気と未燃残存水素はともに銅の塩化揮発に著しく悪影響をおよぼす。

(ii) とくに酸素分圧 5% (vol. %) 以下の条件で重油燃焼時 ($m=1.1\sim 1.3$) の燃焼ガス中の水蒸気量 $10\sim 12\%$ (vol. %) の存在は脱銅反応を著しく劣化させる。しかし、 O_2 分圧を 5% (vol. %) 以上に保てば、水蒸気が $10\sim 12\%$ 存在しても、その悪影響度合は、かなり緩和される。

(iii) O_2 分圧が 0 の場合、未燃残留水素が 0.4% 程度存在したとしても極めて悪影響をおよぼすが O_2 分圧を 5% 以上に保てば、ほとんど認められない。

(iv) 脱銅に関する塩化揮発に S は不必要であり、その存在は塩化剤としての $CaCl_2$ の消費量を増大する。

(v) 重油燃焼ガス雰囲気、すなわち水蒸気分圧 12% , H_2 分圧 0.5% 以下、 CO_2 分圧 11% および O_2 分圧 5% 以上の条件下で硫酸焼鉛を塩化揮発処理し、期待し得る焼成ペレット中の残留 Cu 品位は 0.04% (揮発率 $\approx 90\%$) である。

かくして、硫酸焼鉛の塩化揮発銅法に重油を燃料として充分使用できるとの基本的概念を得た。本報告が多少なりとも、今後の関連する技術開発の一助となれば幸甚である。

終りに、本研究の発表を許可され、また終始ご懇篤なご指導を下された同和鉱業株式会社角田常務、佐藤新一、尼崎選鉱場長ならびに桂鉄雄博士に感謝するとともに、本研究を遂行するにあたり、協力された那須英夫氏ならびに尼崎研究室一同に深謝する。

参 考 文 献

- 1) 久留島秀三郎：鉱物資源の完全活用，学位論文（昭和32年）
- 2) 大久保安蔵：日本鉱業会誌，Vol. 82 (1966) p 601
- 3) 矢沢彬・亀田満雄：日本鉱業会誌，vol. 81 (1965) P35
- 4) Meyer, K. and Pietsch, H., German Patent No. 1, 133, 560, (1961)
- 5) Helnet, Wendeborn; Stahl u. Eisen 78 (1958), p. 1662
- 6) 矢木・国井：工業窯炉（昭和29年）
- 7) 浅野・野島：銅製錬におけるマグネタイトの生成に関する研究，水曜会誌，Vol. 14, No. 1, p. 27 および Vol. 13, No. 7, p. 597
- 8) 吉木：鉱物工学 (1956) p. 546

新 刊 紹 介

英国鉱業会編『製 錬 の 進 歩』

The Institution of Mining and Metallurgy; "Advances in Extractive Metallurgy."
pp. 1023, Elsevier Publishing Co., Ltd. (1968) England, Netherland, U. S. A.

本書は英国鉱業会の主催による“製錬の進歩に関するシンポジウム”で発表された論文を集めたものである。序文によると、本シンポジウムは“The extraction of metals from ores and residues, with emphasis on research and development associated with new processes and process improvements and new or non-conventional source materials”と定義され、経済性にも重点を置いたと述べている。

集録論文は38編で9部門に分けられており、鉄製錬についてはペレタイジングを主に論じているが、大半は非鉄金属の乾式製錬、湿式製錬、電気冶金、工程制御などに関する論

文である。なお、鉱物予備処理に関連した論文も多いので選鉱の分野の人々にも興味ある本といえよう。

第1章は工程制御関係の3論文で、Zambia の銅鉱山における電算機による生産計画などについて述べている。第2章は鉄鉱石のペレタイジングおよび焼結に関する4論文であり、クロム鉄鉱についても論じている。

第3章はスラグ、フューニングやラテライト処理に関する論文で、WORCRA 法とよばれる製錬の連続操業についての興味ある方法についても説明している。

第4章は脱亜鉛など4論文、第5章は揮発焙焼関係でマグネシウム、

スズなどに関する4論文がある。

第6章は希元素製錬関係の5論文でジルコニウム、ハフニウム、タンタル、ニオブなどの製錬について述べ、プラズマ反応による金属の生成も説明している。

第7章は溶媒抽出関係4論文で、第8章および第9章では湿式製錬関係の9論文が発表されており、イオン交換樹脂使用の技術、浸出の速度論的研究、セメンテーションなどについて論じている。

以上、簡単に述べたが、極めて広範囲な問題に触れており、興味深い本であると考えられる。

(谷内研太郎・佐藤敏彦)