北 原 英 樹¹ 小 川 修²

A Basic Study of the Oxidizing Roasting in the Sintering Process of ISP

by Hideki KITAHARA¹ and Osamu OGAWA²

1. Sumitomo Metal Industries, Ltd., Wakayama Steel Works, 1850 Minato, Wakayama 640 (formerly graduate student, The University of Tokyo)
2. Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Bunkyo - ku, Tokyo 113

As a basic study of the oxidizing roasting in a Dwight-Lloyd sintering machine in the ISP, lead-zinc concentrate, zinc concentrate, recycled sinter fines, and pulverized sinter fines were roasted in air, and behavior of sulfur-containing compounds was investigated.

The results can be summarized as follows.

1. The charge to the sintering machine is discharged before it is brought, as a whole, to equilibrium with the gas phase in the machine.
2. The roasting reactions are complicated owing to competitive formation and/or decomposition of oxides, sulfates, and basic sulfates.
3. Most sulfur remains in the sinter as basic sulfates of lead and zinc.
4. Desulfurization of recycled sinter fines and pulverized sinter fines by roasting in air is slow at temperatures below 1,200 °C which prevail in the sintering machine.

KEY WORDS : ISP, Sintering Process, Oxidizing Roasting, Sulfate, Basic Sulfate, Desulfurization

1. 緒 言

ISP における焼結工程は、硫化物である鉛・亜鉛精鉱の酸化焙焼工程を兼ねている。焼結には上向き通風のドワイト・ロイド式焼結機を用い、排出された焼鉱 (sinter) はクラッシャで粗砕され、粒径 25~75 mm のものが ISF (亜鉛熔鉱炉) 装入用の焼結塊 (lump sinter) となる。粒径 25 mm 以下のものはさらに 6 mm 前後に砕いてペレタイジング工程に返し鉱 (recycled sinter fines) として戻し、焼結機に装入するペレットを製造する際の核として用いる。量的にみると、焼結機から出る焼鉱のうち ISF 装入用の焼結塊になるのは約 25 % で、残りの 75 % 程度が返し鉱として繰り返されるため、ペレタイジング工程では返し鉱の表面に、水分含有量を調節した鉛・亜鉛精鉱や含亜鉛滓が 0.3 mm 程度の厚さに薄くまぶされるに過ぎない。

一方、ISF に送られる焼結塊とペレタイジング工程に戻される返し鉱の S 含有量を比べると、前者で 0.35~0.40 mass % であるのに対して後者では 2~4 mass % であるから、酸化焙焼の不十分な部分が、焼結塊としての強度が不足するために返し鉱になっていると考えられ、実際に現場においても、経験的に返し鉱量が多いとその中の S が高いという傾向がみられるようである¹⁾。

このように、一旦加熱して得られた焼鉱の約 4 分の 3 を返し鉱として冷却し、再びペレットにして加熱することは、単なる熱損失のみならず、着火用の重油を余分に消費し、クラッシャとペレタイザに大きな負担を掛け、さらに運搬にも余分なエネルギーを消費していることに他ならない。当然のことながら、ペレタイジングを行う際には核になるものが必要であるから一部の返し鉱は不可欠であり、また、焼結時に装入物の温度が上がり過ぎるとペレット中の成分の一部が熔融して通気性を阻害し、送風機の電力消費が増大するなどのトラブルを招くため、大部分が酸化物ではほとんど発熱能力のない返し鉱を温度調節用の冷剤として利用していることも事実である。しかし、このトラブルは大量の返し鉱を繰り返すことで解決すべき問題ではないと思われる。

また、ISF 装入物中の S は、羽口付近で SO₂ となってそのまま排出されるのであまり問題にならないとしている文献²⁾もあるが、亜鉛熔鉱炉やコンデンサの付着物 (ベコ) には 1 mass % 弱の S が含まれており、これは装入物中の硫黄化合物の一部が未反応あるいは酸化不十分の状態に置かれていることを示す。さらに、前述したように酸化焙焼が不十分な部分が返し鉱になる傾向があることを考慮すると、焼結工程での酸化焙焼を完全なものに近付けて脱硫率を高めることが、返し鉱量の低減と ISF における還元効率の向上につながることは十分に予測できる。

本報は、ISP の焼結工程における返し鉱の低減を行う目的で行われた研究の中で、精鉱と返し鉱を空気雰囲気中で焙焼したときに生成する硫黄を含む化合物に関する報告である。本報に引き続いて、精鉱の酸化焙焼に及ぼす共存化合物の影響、および焼結機へ

* 1995 年 9 月 29 日受付 1996 年 11 月 8 日受理 資源・素材 '92 (札幌) において一部発表

1. 住友金属工業(株) (前 東京大学大学院生)

2. 正会員 工博 東京大学教授 工学系研究科金属工学専攻

[著者連絡先] FAX 03-3815-8363 (東大・金属)

キーワード: ISP, 焼結工程, 酸化焙焼, 硫酸塩, 塩基性硫酸塩, 脱硫

の送風ガス組成が焼結機内の温度分布に及ぼす影響についての報告を予定している。

2. 平衡論的検討

Kellogg と Basu³⁾は、金属硫化物を焙焼する際に生成する凝縮相の安定存在領域を表す方法として、 $\log P_{\text{SO}_2}$ と $\log P_{\text{O}_2}$ を縦軸および横軸とする等温平衡図を提案した。一般に、この場合の気相には SO_2 と O_2 の他に S , S_2 , S_3 , ..., S_8 のような硫黄の蒸気種と SO_3 も存在するが、硫黄の各蒸気種分圧の間には平衡関係が存在するので硫黄の蒸気は S_2 で代表させることができる。そして、 O_2 , S_2 , SO_2 , および SO_3 という4種類の気体の間には

の平衡関係が成り立つので、4つの中の任意の2つを選べば同様な等温平衡図を作成することが可能である。本研究では久松⁴⁾にならって縦軸および横軸として $\log P_{\text{S}_2}$ と $\log P_{\text{O}_2}$ を選んだ。 $\log P_{\text{SO}_2} - \log P_{\text{O}_2}$ と $\log P_{\text{S}_2} - \log P_{\text{O}_2}$ のいずれの組合せを用いる

かによって、各化合物の安定存在領域の形状は異なるが、それらの相対的な位置関係は変わらない。

Fig. 1~6 に著者らが熱力学データ⁵⁾から計算した鉛、亜鉛、および鉄の硫化物を焙焼する際の等温平衡図を 700°C と 900°C の場合について示す。ただし、ここではそれぞれの硫化物を単独で焙焼した場合を考えているので、例えば亜鉛と鉄が共存するときに生成するはずの ZnFe_2O_4 などは考慮していない。一方、Fig. 2 と Fig. 3 では、久松⁴⁾の図にはない $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ を付け加えてある。図中の $P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$, $P_{\text{SO}_2} = 0.21 \text{ atm}$, および $P_{\text{SO}_3} = 0.15 \text{ atm}$ の各直線は、左上の硫化物を空気雰囲気中で焙焼する際の反応経路が決してこれらの線の上側あるいは右側に出ることはなく、最終的には $P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ の線に沿って下降することを示している。これは、空気雰囲気中で焙焼する場合に P_{O_2} は約 0.21 atm 以下で、また、すべての O_2 が SO_2 または SO_3 になったとしても、 P_{SO_2} と P_{SO_3} はそれぞれ 0.21 atm と 0.15 atm を超えないことに基づいている。そしてこれらの図から、平衡論的には 700°C よりかなり低い温度においても、 $P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ の線に沿って下降すれば、鉛、亜鉛、鉄のすべての場合において

Fig. 1 Equilibrium isothermal diagram for the system Pb-S-O at 700°C .

Fig. 2 Equilibrium isothermal diagram for the system Pb-S-O at 900°C .

Fig. 3 Equilibrium isothermal diagram for the system Zn-S-O at 700°C .

Fig. 4 Equilibrium isothermal diagram for the system Zn-S-O at 900°C .

Fig. 5 Equilibrium isothermal diagram for the system Fe-S-O at 700°C .

Fig. 6 Equilibrium isothermal diagram for the system Fe-S-O at 900°C .

Table 1 Results of the X-ray diffraction analysis of sulfate-type compounds in lump sinter and recycled sinter fines.

	ZnSO ₄	ZnO·2ZnSO ₄	PbS	PbSO ₄	PbSO ₄ ·PbO	PbSO ₄ ·2PbO	PbSO ₄ ·4PbO
Lump sinter	-	+	-	-	-	+	+
Sinter fines	-	+	(+)	+	+	+	+

+ present, (+) barely present, - absent

Table 2 Composition of samples.

	Pb	Zn	S	Fe	SiO ₂	Cu	CaO	Cd
Pb-Zn concentrate	15.71	32.34	27.64	11.11	5.53	0.45	0.18	0.05
Zn concentrate	3.6	48.6	30.1	9.8	2.4	0.2	0.5	0.16
Lump sinter	20	43	0.35	8.5	3.0	0.5	3.5	0.03
Sinter fines	20-22	43	2-4	8.5	3.0	0.5	3.5	0.05-0.1

(mass%)

酸化物の安定領域に入ることが分かる。

なお、Fig. 1~6 と同様な等温平衡図は、上記の久松 (Zn-S-O 系) 以外にも、縦軸と横軸の取り方あるいは温度が異なっているが、例えば Yazawa et al.⁶⁾ (Pb-S-O 系) や阿座上⁷⁾ (Fe-S-O 系および Cu-S-O 系) によるもの等がある。

Table 1 は焼結塊と返し鉱中の S の形態を X 線回折で調べた結果である。当然のことながら焼結塊と返し鉱は成分のほとんどが酸化物であるから、**Table 1** には S を含む化合物のみを記載した。焼結塊ではすべて塩基性硫酸塩の形で存在し、硫酸塩および硫化物のピークは認められなかった。一方、返し鉱では塩基性硫酸塩の他に硫酸鉛が存在し、また、わずかではあるが PbS のピークも認められた。そして、いずれにおいても鉄と結び付いている S は検出されなかった。

Table 1 は実操業データであり、しかも焼結を目的とする工程で得られたものであるから、装入物の温度履歴の最高値は部分的に 1,300 °C を超えていたはずである。それにもかかわらず、空気雰囲気中で焙焼すれば平衡論的には 700 °C よりかなり低い温度でもすべて酸化物になるはずの焼鉱中に S が残留する理由を考えてみる。

通常の焙焼炉においては、鉱石と空気を逆の向きに流す「向流方式」を採用するか、あるいは流動焙焼炉やフラッシュロースタのように、鉱石と空気の接触を促進する方式が採られている。したがって、Fig. 1~6 において左上方の領域で安定な硫化物の空気雰囲気における等温焙焼反応の経路は、 $P_{\text{SO}_2} = 0.21 \text{ atm}$ の直線の左側（下側）を通して右下の方へ進み、次第に $P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ の直線に近づく。そして、長時間の焙焼を行えば、最後にはいずれの場合にもその線に沿って下降して、酸化物の安定領域に入るはずである。

一方、ISP のドワイト・ロイド式焼結機においては、火格子上で底部に点火された厚さ 30 cm 程度のペレット層が焼結機内を移動するにつれて、火格子の下方に順次設けた風箱から空気が吹き込まれるが、新鮮な空気は装入口に近い方へ供給され、出口に近い方へは一旦ペレット層を通過した循環空気が供給されている⁸⁾。これは、焼結にかなり高い温度が必要であるため、焼結機に装入された直後の硫黄分の多いペレットを酸素含有量の高い新鮮な空気と接触させることが必要なためであるが、酸化焙焼という面からみると空気の流れが逆である。また、ペレットの温度は装入直後から上昇し、一旦最高温度域を過ぎた後は出口側に向かって下降する。

また、ISP の焼結工程では焼結機内での滞留時間が 35 min 程度しかなく（流動焙焼炉における平均滞留時間は 5~8 h）、特に

1,200 °C 以上の高温に保たれる時間は、装入物上部の最も長時間加熱される部分でも 5 min 程度と見積もられている⁹⁾。さらに、ドワイト・ロイド焼結機においては、上述したペレットの進行方向に沿った温度差以外に、厚さ約 30 cm のペレット層の厚さ方向にもかなり大きな温度差が存在する。

このように、通常の焙焼工程に比べてはるかに時間も短く、しかも温度が不均一な焼結機から排出される焼鉱の硫黄含有量を、平衡論によって考察することは不可能といつてよい。

一方、Fig. 5 および Fig. 6 によれば、鉄の硫酸塩が生成するのは温度が 700 °C よりかなり低く、しかも $P_{\text{SO}_2} = 0.21 \text{ atm}$ の直線に近付いた場合に限られる（計算によれば、 FeSO_4 が生成するのは $P_{\text{SO}_2} = 0.21 \text{ atm}$ の条件で 499 °C 以下）。したがって、鉛や亜鉛に比べて鉄は焼結機内で酸化物の方が硫酸塩や塩基性硫酸塩より安定しやすく、これが X 線回折で鉄の硫黄化合物が観察されなかった理由であることが平衡論的に推測できる。

以上のことから、ISP の焼結工程における焙焼反応は、鉄についてはほぼ平衡論的な推測が可能であるものの、鉛や亜鉛を含めて考察するためには反応速度の検討が不可欠であることが分かる。

3. 実 験

以上のように、ISP の焼結工程から排出される焼鉱の S 含有量は、反応時間が短く、しかも焼結機内でペレット層の進行方向と厚さ方向の両方に大きな温度差が存在するために、平衡論のみでは考察できない。そこで、常に新鮮な空気雰囲気中で焙焼した場合の硫黄を含む化合物の挙動を、以下の 2 つの実験によって調べた。このガス雰囲気は実際の焼結機内の雰囲気とは異なるが、ここではあくまで酸化焙焼の進行を解析するための基礎データの収集を目的とした。

3・1 試料

本研究で用いた試料はすべて現場から提供されたものである。**Table 2** に鉛・亜鉛精鉱 (Pb-Zn concentrate)、亜鉛精鉱 (Zn concentrate)、および返し鉱の分析値（現場提供）を示す。同表には本研究では試料として用いなかった焼結塊の分析値も比較のために示してある。なお、焼結機装入ペレット中の鉄分をすべて酸化物としている文献⁹⁾もあるが、鉛・亜鉛精鉱および亜鉛精鉱中の S を Zn, Pb, Cu, および Cd がそれぞれ ZnS, PbS, CuS, および CdS の形で存在すると仮定して割り振ってみると、鉛・亜鉛精鉱では 100 %, 亜鉛精鉱でも 99 % の鉄が硫化物の形になっているので、たとえ焼結機装入ペレットの約 75 % が酸化物主体の返し鉱で構成されているにしても、硫化鉄の存在は無視できない。

3・2 焙焼時における S 含有量の変化

鉛・亜鉛精鉱（粒径 < 70 μm ），粒状の返し鉱（平均粒径約 6 mm），および返し鉱を鉛・亜鉛精鉱と同程度の粒径に粉碎したもの（以下「返し鉱粉（pulverized sinter fines）」と略記。）をムライト質のボートに載せ、横型の電気炉中、自然通風の空気雰囲気中で 1,100, 1,200, および 1,300 $^{\circ}\text{C}$ に 2.5, 5, 10, および 24 h 保持して焙焼し、空冷後に残留 S を硫酸バリウム重量法によって定量した。試料重量は 1 回に約 4 g（返し鉱の場合は 5 個）であった。

なお、返し鉱を 1,300 $^{\circ}\text{C}$ に加熱すると、2.5 h でもムライト質のボートと反応して熔融したので、この温度の返し鉱には高アルミナ質（ $\text{Al}_2\text{O}_3 > 95 \text{ mass } \%$ ）のボートを用いた。

この温度で返し鉱だけが熔融した理由は、直径約 6 mm で球状の返し鉱試料はボートとの接触点での圧力が他の粉末試料の場合より高く、ボートと密着していたため、その接触点でムライト質のボートに約 65 mass % 含まれる SiO_2 と反応して低融点の化合物を生成したものと推測される。

3・3 焙焼時における試料の重量変化

焙焼中に生成あるいは分解する化合物を推定するために、返し鉱粉、鉛・亜鉛精鉱、および亜鉛精鉱を焙焼する際の重量の経時変化を熱天秤によって測定した。おのおのの試料は約 1 g とし、実験温度は 600, 700, 800, および 900 $^{\circ}\text{C}$ とした。実験に際しては、 N_2 を流しながら所定の温度に昇温した後、空気組成に近い $P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ の $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合ガスに切り換えた。その際、酸素の供給が不足することのないように、混合ガスは試料皿が振動しない範囲でなるべく多く流した。温度を 900 $^{\circ}\text{C}$ 以下に限定したのは、鉛・亜鉛精鉱と亜鉛精鉱の場合、この温度以上では N_2 のみの雰囲気でも揮発による重量減が目立ったためである。

4. 結 果

4・1 S 含有量の変化

Fig. 7 に実験結果を示す。この図で返し鉱についての結果が

ばらついているのは、用いた 5 個の返し鉱の S 含有量が一定していなかったためで、これはおのおのの返し鉱が焼結工程に何回繰り返されたかによっても異なる。なお、S の分析値が分析精度内で同じになったものもあり、図では返し鉱に関するいくつかの○印が重なっている。

鉛・亜鉛精鉱は 1,100 $^{\circ}\text{C}$ でも 2.5 h の焙焼で大部分の S が除かれ、以後は緩やかに減少して 24 h ではすべての実験温度で 0.025 mass % 程度になった。返し鉱粉は出発試料の S 含有量が少ないにもかかわらず、1,100 $^{\circ}\text{C}$ と 1,200 $^{\circ}\text{C}$ では 10 h を過ぎても精鉱より S が高く、同じレベルになるにはさらに時間を要した。一

Fig. 7 Relationships between roasting time and residual sulfur content.
(○: sinter fines; ●: pulverized sinter fines; △: Pb-Zn concentrate)

Fig. 8 SEM photographs of pulverized sinter fines (a) before being roasted and (c) after being roasted at 1,200 $^{\circ}\text{C}$ for 2.5 h, and those of Pb-Zn concentrate (b) before being roasted and (d) after being roasted at 1,200 $^{\circ}\text{C}$ for 2.5 h.

Fig. 9 Variation of sample weight in roasting pulverized sinter fines in air.

Fig. 10 Variation of sample weight in roasting lead-zinc concentrate in air.

Fig. 11 Variation of sample weight in roasting zinc concentrate in air.

Table 3 Results of the X-ray diffraction analysis of sulfate-type compounds in pulverized sinter fines, Pb-Zn concentrate, and Zn concentrate.

Sample	Pulverized sinter fines						Pb-Zn concentrate						Zn concentrate					
	700		800		900		700		800		900		700		800		900	
Roasting time (min.)	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60	30	60
ZnSO ₄	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
ZnO·2ZnSO ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-
PbSO ₄	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
PbSO ₄ ·PbO	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
PbSO ₄ ·2PbO	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+
PbSO ₄ ·4PbO	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

+ present, - absent

方, 1,300 °C では実験の初期から返し鉱粉の残留 S が鉛・亜鉛精鉱のものより低くなった。

4・2 試料の重量変化

Fig. 9~11 に返し鉱粉, 鉛・亜鉛精鉱, および亜鉛精鉱についての結果を示す。返し鉱粉は他の 2 つに比べて出発試料の S 含有量が極端に低く, 重量変化を, 例えば試料に対する重量百分率で示しても非常に小さい数値にしかない。そこでこれらの試料における重量変化の様子を明白に記述するため, これらの図ではそれぞれの種類の試料について得られた最大重量増を +1, 最大重量減を -1 として, 相対的な重量変化を縦軸に目盛っている。なお, 実際には反応時間が 340 min に及ぶ実験も行ったが, 120 min を過ぎてから目立った重量変化を示す試料はなかったもので, ここではすべて 120 min までのデータを示した。

結果は試料によって大きく異なり, また, 温度の影響も複雑である。したがって, Fig. 9~11 についての説明はすべて次章の考察で述べる。

また, おのおのの試料を 700, 800, および 900 °C で 30 min および 60 min 空気雰囲気中で焙焼した後, X 線回折によって硫酸を含む化合物を同定した結果を Table 3 に示す。

なお, これ以後, 硫酸塩と塩基性硫酸塩をまとめて指す場合には「硫酸塩型化合物」, 「硫酸塩型亜鉛」, 「硫酸塩型鉛」等の表現を用いることにする。

5. 考 察

5・1 S 含有量の変化

この実験の主な目的は, 返し鉱の脱硫が進行しにくいことを示すことにある。

焙焼反応における通常の律速過程は, 試料粒子内での気体の拡散であるとされている¹⁰⁾ので, Fig. 7 において粒の大きい返し鉱の脱硫が遅いのは当然である。しかしながら, 返し鉱粉は S 含有量が Table 2 に示すように焼結塊に次いで少ない上に, 鉛・亜鉛精鉱と同じ粒度であるにもかかわらず 1,100 °C と 1,200 °C では鉛・亜鉛精鉱より残留 S 量が多く, 1,300 °C では逆に少ない。精鉱と返し鉱粉では脱硫の機構が異なり, 前者では試料粒子内への O₂ の拡散と反応で生成した SO₂ の試料外部への拡散による脱硫であるのに対して, 後者ではほとんどが硫酸塩型化合物の分解に伴って生成する SO₃ の拡散による脱硫である。しかし, これだけでは温度によって異なる脱硫の速度を説明できない。

そこでまず, 鉛・亜鉛精鉱の脱硫について考えてみる。PbO と PbS の密度は前者が約 1.25 倍大きく, ZnO と ZnS の密度も前者が約 1.38 倍であるから, 焙焼によって密度が増大し, 体積は減少すると思われるが, 文献¹¹⁾によれば硫化亜鉛を焙焼する際の体積変化は小さいとされている。したがって, 生成する酸化物は多孔質になり, O₂ や SO₂ の拡散が容易になることが予想される。一方, 返し鉱は焼結機内での熱履歴によってかなり緻密化しているはずである。この予想を確かめるため, 1,200 °C で両方の残留 S 量がかなり異なる 2.5 h の焙焼を行った試料を SEM で観察した結果を Fig. 8 に示す。これによれば, 焙焼後の返し鉱粉は, 初めから存在した粒子同士の隙間が広がって空洞になってはいるものの, 焼結した粒子表面は明らかに緻密であるのに対し, 鉛・亜鉛精鉱の場合は, 部分的に緻密な表面もみられるが, 針状の結晶が多数生成して, その根元付近はかなり空隙の多い状態になっているのがみられ, 上記の予想に近かった。なお, 使用した SEM の装置に付与されている EPMA の機能によって

Table 4 Variation of SO_3 pressure with temperature when sulfate-type compound decomposes into metallic oxide and SO_3 .

	(atm)					
	700℃	800℃	900℃	1,100℃	1,200℃	1,300℃
$\text{ZnSO}_4(\beta)$	9.95×10^{-4}	1.05×10^{-2}	7.40×10^{-2}	1.53	5.05	14.3
$\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$	3.42×10^{-4}	4.58×10^{-3}	3.89×10^{-2}	1.07	3.94	12.2
PbSO_4	2.96×10^{-8}	8.56×10^{-7}	1.36×10^{-5}	9.74×10^{-4}	5.22×10^{-3}	2.23×10^{-2}
$\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$	1.80×10^{-9}	6.08×10^{-8}	1.11×10^{-6}	9.92×10^{-5}	5.85×10^{-4}	2.72×10^{-3}
$\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$	7.46×10^{-10}	2.10×10^{-8}	3.32×10^{-7}	2.41×10^{-5}	1.31×10^{-4}	5.73×10^{-4}
$\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$	2.20×10^{-10}	7.36×10^{-9}	1.36×10^{-7}	1.29×10^{-5}	7.90×10^{-5}	3.85×10^{-4}

この針状結晶の同定を試みたが、焼鉱に含まれる主な元素のすべてが緻密な部分と同様に分布しており、今のところ、特定の化合物は検出されていない。

他方、1,300℃で返し鉱粉の脱硫速度が鉛・亜鉛精鉱のそれを上回った理由は、硫酸塩型化合物が金属酸化物と SO_3 に分解する際の SO_3 分圧から説明できそうである。すなわち、著者らが熱力学データ⁵⁾から本研究で適用した温度について計算した結果をまとめたTable 4によれば、 SO_3 分圧は温度の上昇とともにかなり増大するので、Sの大部分が硫酸塩型化合物になっている返し鉱粉を高温に保持するとそれらが一齐に分解し、たとえ鉛・亜鉛精鉱でも緻密であっても SO_3 が粒子外へ出て行きやすい状況になるものと考えられる。なお、Fig. 1～6に関連して焙焼時の SO_3 分圧が0.15 atmを超えないと述べたが、それは空気雰囲気下で等温焙焼した場合であって、比較的低温で生成した硫酸塩型化合物を高温に加熱する場合の SO_3 分圧は、その化合物の分解圧によって決定される。

以上の実験結果から、返し鉱の脱硫は、粒が大きければむろんのこと、鉛・亜鉛精鉱程度に細かく粉碎しても、焼結機内温度の大部分を占める1,200℃以下では進行が遅いことが分かった。

5・2 試料の重量変化

前述したように、この実験では温度を上げると N_2 のみでも精鉱試料の揮発が目立ったため、900℃以下でしか行っていない。したがって、前述のS含有量の変化を調べた実験とは温度範囲が異なるので、両方の結果を比較することはできない。そこで、焼結機内の低温部における脱硫反応を中心に考察する。

5・2・1 返し鉱粉 Fig. 9の返し鉱粉の場合、600℃では120 minを過ぎても重量増加のみである。これはFig. 1により、残留していた少量の PbS が硫酸塩型鉛に変わって行くためと考えられる。一般に、硫化物が硫酸塩に変わる際には体積増加を伴うため反応が遅いとされる¹⁰⁾。しかし、返し鉱粉の場合はいくともSの量が少ないので硫酸塩型鉛への変化はかなり容易であると思われる。すなわち、700℃以上になると初期の重量増加は急激である。しかし、図では細かく読み取れないが、それぞれの温度で重量減少に転ずる時間は3.5, 3.0, および2.5 minのように温度が高くなるにつれて短くなっている。これは明らかに、初めは少量の PbS が急速に硫酸塩型鉛になるが、次の段階で亜鉛も含めた硫酸塩型化合物の分解が優先し始めるためであろう。実際、Table 3によれば、温度が高く焙焼時間が長いほど $\text{PbSO}_4 \cdot n\text{PbO}$ における n が増大している。

そして、この n が増大するということは、Fig. 1とFig. 2において反応経路が PbSO_4 の安定領域から $P_{\text{O}_2} = 0.21$ atmの線に沿って下降することに対応し、最後に分解するのは $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$ であることが分かる。このことはまた、Table 1において最も酸化焙焼が進んでいるはずの焼結塊に、硫酸塩型鉛として $\text{PbSO}_4 \cdot 2\text{PbO}$ と $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{PbO}$ しか残っていないことと一致する。また、

同様な解釈は後述する鉛・亜鉛精鉱と亜鉛精鉱の場合にも適用できる。

ただし、既に述べたように、平衡論的には空気雰囲気中に置かれた硫酸塩型化合物は600℃でも分解して酸化物になるはずであるが、Fig. 9では120 minを経ても600℃での分解がみられないのみならず、その分解速度は900℃になってもあまり大きくない。

5・2・2 鉛・亜鉛精鉱 Fig. 10の鉛・亜鉛精鉱では、すべての温度において初めに重量減少が起きており、これはFig. 1～6により初期には ZnO 、 Fe_3O_4 および Fe_2O_3 の生成と SO_2 の揮散が進行したものと考えられる。そして、800℃以下でみられる重量増加への切り替わりは、引き続いて主に硫酸塩型鉛が生成したことを示しているが、温度によって酸化物や硫酸塩型化合物の生成速度が異なり、また、硫酸塩型化合物の分解反応との競合もあるために複雑な結果となっている。

600℃で重量減少から増大への切り替わりが鋭く起きている理由は、600℃の試料に対するX線回折を行わなかったこともあって不明である。この温度では返し鉱粉の場合と同様に120 minを過ぎても硫酸塩型化合物の分解はみられない。700℃になると酸化物の生成と SO_2 の揮発による重量減少が600℃の場合より急速に進むが、直ちに硫酸塩型化合物の生成による重量増加がそれを圧倒する。そして、20 min以降は硫酸塩型化合物の分解による重量減少が明瞭になるが、この場合もなぜ鋭く減少に転ずるのかは不明である。

800℃では反応の初期の重量減少が700℃の場合より緩やかになることから、酸化物の生成と硫酸塩型化合物の生成が競合していると考えられるが、20 min 切りまでは量的に多い ZnS の酸化による重量減少が目立ち、その後硫酸塩型化合物の生成が優位に立つ。一方、700℃において既に20 minではっきり認められる硫酸塩型化合物の分解が、800℃では90 minでも起きていないようにみえる。温度が上がったにもかかわらず硫酸塩型化合物の分解が起きないのは一見理屈に合わないが、Table 3によれば、鉛・亜鉛精鉱の場合800℃では30 minの焙焼で硫酸塩型亜鉛のすべてが消失して酸化亜鉛になっており、亜鉛はこれ以降の重量減少に寄与しない。また、700℃の曲線も100 min 切りから水平に寝ており、しかも800℃の曲線より上方にある。したがって、これらの温度では硫酸塩型鉛の分解が非常にゆっくりとしか進行せず、温度が低いと残留する硫酸塩型鉛の量も多くなるためにこのような結果になったと考えられる。

なお、硫酸塩型亜鉛の消失が早いのは、Table 4に示すように、 ZnSO_4 と $2\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$ が酸化物と SO_3 に分解する際の SO_3 分圧が硫酸塩型鉛より高いためである。900℃になると、硫酸塩型化合物の生成が一層速くなるために、全体としては800℃の場合よりもさらに緩やかに重量減少が進行する。そして、60 minではほぼ重量減少が止まるが、Table 3によれば硫酸塩型鉛が残留

している。

5・2・3 亜鉛精鉱 Fig. 11の亜鉛精鉱についての結果は、600℃においては鉛・亜鉛精鉱と違って重量減少のみである。したがってもしばら酸化物の生成と考えられ、平衡論的検討でもFig. 3とFig. 4から、亜鉛は初めZnOが生成してから硫酸塩型亜鉛の生成に移ることが説明できる。ただし、これらの図によれば、温度が低い方が硫酸塩型亜鉛の生成に有利であるが、600℃では120minでもZnO・2ZnSO₄の生成が認められない。なお、Table 2によれば亜鉛精鉱にも若干の鉛が含まれており、これは当然PbSの形であるから、これが硫酸塩型鉛になる際の重量増加があるはずであるが、量的に少ないのでその影響はZnOや酸化鉄の生成による重量減少で隠されてしまったものと思われる。

800℃以上になるとZnOの生成に続いて硫酸塩型亜鉛の生成がわずかにみられるが、前述したように硫酸塩型亜鉛の分解圧は高いので、生成しても直ちに分解して酸化物になる。同様に900℃での結果は、硫酸塩型亜鉛の分解が一層促進されたと考ええることで説明できる。

他方、亜鉛精鉱の700℃における焙焼では初めから急激な重量増加が起きてしまい、硫酸塩型亜鉛の生成に先立つはずのZnOの生成が全くみられなかった。平衡論的にも、Fig. 3にみられるようにZnSは一旦ZnOになってからZnO・2ZnSO₄に変化するはずであり、一般的に硫酸塩型化合物が生成される過程は、まず、硫化物がO₂と反応して酸化物とSO₂になり、SO₂が共存する固体酸化物の触媒作用でO₂と反応してSO₃になった後、このSO₃が既に生成していた酸化物と反応して硫酸塩型塩になるとされている¹²⁾。この場合、粒子内部で生成したSO₂はそのまま粒子内に留まって硫酸塩型化合物の生成に寄与するとしても、粒子の表面近くで生じたSO₂の大半は直ちに粒子外へ抜け出してしまうはずである。したがって、多少なりとも酸化物の生成による重量減少が起きるべきで、亜鉛精鉱でありながらZnOの生成を全く伴わない硫酸塩型亜鉛の生成反応は考えられない。なお、Table 3によれば亜鉛精鉱と鉛・亜鉛精鉱の場合は700℃における結果が同じであるが、30min以後のデータであるから、それ以前に起きたこの現象の考察には不適当である。このような理由で、Fig. 11の700℃における結果については未だに合理的な解釈が得られていない。

なお、亜鉛精鉱の場合、600℃では硫酸塩型亜鉛の生成が起きず、ZnSが直接ZnOとSO₂に変わってSO₂が揮散したと考えられるので、未反応核モデルによって律速過程を推定した。重量減が-1となったときにZnSからZnOへの転換率Xが1であると考え、重量変化の測定結果をガス境膜内拡散律速、生成物層内拡散律速、および化学反応律速の3通りの場合に当てはめて検討したところ、Fig. 12に示すように、O₂およびSO₂の生成物層内拡散律速の場合が最もよく測定結果に適合した。これは、考察の冒頭で述べた焙焼反応における通常の律速過程と一致している。ただし、この検討においては亜鉛精鉱の個々の粒子を球とみなして未反応核モデルを想定したが、実際に600℃で1hの酸化焙焼を実施した試料と未焙焼の試料を樹脂に埋め込んで光学顕微鏡観察を行った結果では差異が認められず、未反応核の存在は確認できなかった。したがって、この律速過程は立証されたものではなく、あくまで形式的な推定であることを強調しておく必要がある。また、600℃以外の温度、および亜鉛精鉱以外の試料で

Fig. 12 Relationship between $[1 + 2(1 - X) - 3(1 - X)^2/3]$ and reaction time in roasting zinc concentrate at 600℃, X denoting the fractional conversion of zinc sulfide into zinc oxide.

得られた実験結果については、律速過程を考察することはできなかった。

6. 結 言

ISPの焼結工程は同時に酸化焙焼工程でもあることから、本研究では焙焼工程に的を絞って硫黄を含む化合物の挙動を調べた結果、以下のことが分かった。

1. 焼結機装入物は全体としてガス雰囲気と平衡に達する前に焼結機から排出される。
2. 焙焼反応は酸化物の生成、硫酸塩および塩基性硫酸塩の生成と分解が競合する複雑なものである。
3. 焼結塊に残留する硫黄は主として鉛と亜鉛の塩基性硫酸塩である。
4. 返し鉱および返し鉱粉の脱硫は、焼結機内温度の大部分を占める1,200℃以下における空気雰囲気下での焙焼では進行が遅い。

最後に、本研究の実験に協力された石川剛弘氏（現 新日本製鉄(株)）、ならびに実験試料を提供して頂いた住友金属鉱山(株) 播磨事業所に謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) 私信：住友金属鉱山株式会社・播磨事業所
- 2) Gill, C. B. : Nonferrous Extractive Metallurgy, p. 211, John Wiley & Sons (New York), (1980)
- 3) Kellogg, H. H. and Basu, S. K. : Trans. AIME, Vol. 218, p. 70-81, (1960)
- 4) 吾妻 潔他編：非鉄製錬, p. 100-102, 朝倉書店, (1963)
- 5) 矢澤 彬編：非鉄金属製錬, p. 315-321, 日本金属学会, (1980)
- 6) Yazawa, A. et al. : Trans. AIME, Vol. 239, p. 2004-2005, (1967)
- 7) 矢澤 彬編：非鉄金属製錬, p. 29-30, 日本金属学会, (1980)
- 8) Kadoya, H., Kondo, Y. and Kawabata, H. : Proc. Zinc & Lead '95, p. 213-221, (1995), Sendai (Japan)
- 9) Bellot, J. P., Patisson, F. and Ablitzer, D. : Met. Trans. B, Vol. 24B, p. 27-38, (1993)
- 10) Rosenqvist, T. : Principles of Extractive Metallurgy, p. 251, McGraw-Hill, (1974)
- 11) Lebenspiel, O. : Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., p. 357, John Wiley & Sons (New York), (1972)
- 12) 小川芳樹：日本鉱業会誌, No. 512, p. 511-522, (1930)