

昭和十二年九月二十五日發行

論 說

紫 鑛 利 用 に 關 す る 一 新 研 究

向 山 幹 夫*

竹 内 肥 富 美*

SOME STUDIES ON THE UTILIZATION OF PYRITE CINDER.

SYNOPSIS:—The object of this research is to leach copper out of pyrite cinder and to utilize, at the same time, the residue as a superior raw material for pig manufacturing. In these experiments we used neutral ammonium-chloride solution as a leaching liquor.

The experiments were unsuccessful for both the leaching of copper and the desulphurisation of the ore in the original states. We confirmed the fact that most of the copper in the original cinder are in the forms of ferrites, which are unable to leach with the use of ammonium-chloride solution.

For the purpose of separating the sulphuric and sulphurous compounds and SiO_2 from the iron oxides in the cinder, we first attempted to reduce the cinder by CO gas. After the reduction at a temperature from 450° to $500^\circ C$ for 30 minutes, we found that nearly 95% of the non-magnetic iron oxides in the cinder were changed in the magnetic form. By means of a magnetic separator, we could separate the sulphur compounds and SiO_2 from the magnetic part of the cinder—the concentrate being of Fe 67%, Cu 1~2%, S 0.01~1.5% and SiO_2 1~2%.

The concentrate contained more than 90% of the copper content in the original cinder, and these copper compounds could scarcely be leached by the above mentioned solution because of the formation of $Cu_2O \cdot Fe_2O_3$, etc. But, if we oxidise again these concentrates at $550^\circ \sim 600^\circ C$. for 30~40 minutes under air current, most of the sulphur burns to SO_2 and the sulphur content in the concentrates lowers to about 0.01~0.50%, and moreover nearly 100% of the copper compounds change to the form easily leachable by the use of ammonium-chloride solution.

目 次

I 緒 論

II 本研究の理論的考察

- 1 原紫鑛の性質 2 銅の浸出 銅の濕式製錬 本實驗の浸出法
浸出し得る銅の状態

III 實驗結果

- 1 原紫鑛から銅の浸出 浸出液の濃度の影響 浸出温度の影響
浸出時間の影響
2 還元焙燒の結果と銅の浸出 焙燒温度の決定 焙燒時間の影響
試料の大きさの影響 銅の浸出
3 酸化焙燒の結果と銅の浸出 酸化焙燒と硫黃の燃焼
銅の浸出

IV 總 括

I. 緒 論

紫鑛の利用に關しては從來幾多の研究が爲されて居る然し未だ充分満足すべき方法は見出されて居ないと言へる

今日我國に於ては銅を除きたる後の残渣紫鑛は(1)製鐵原料(2)セメント工場配合劑(3)錳粉などに利用されて居る亦これを海綿鐵として銅沈澱劑にする事も研究されて居る¹⁾

紫鑛の化學的組成は概ね Fe 40~50% S 2~3% SiO_2 10~20% Cu 0.7~1.5% にて鐵の含有量相當大なり然し乍ら砂礫質 銅及び硫黃の含有量大にてこれを直ちに製鐵原料たらしめる事は不可能である 從來幾多の研究も此の銅の有効回收及び珪酸 硫黃の除去の點に於て充分満足すべき結果を得て居ない

本研究の目的は紫鑛を優秀なる製鐵原料たらしめると同時に含有される銅分を有効に回收せんとするにある 鐵鑛

* 日本電氣工業株式會社

¹⁾ 高島:採冶 13, No. 8, 214.

石に乏しく 貧鐵處理の急を叫ばれ 亦銅價昂騰の今日斯る研究は亦故あるものである

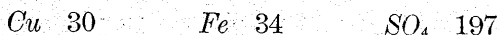
II. 本研究の論理的考察

1 原紫鑛の性質 本實驗に使用した紫鑛 AI 號 AII 號の化學的組成を第1表に示す

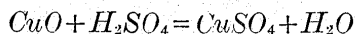
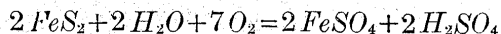
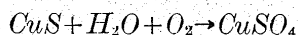
第1表 紫鑛の組成

原料成分	Fe	S	SiO ₂	Cu	H ₂ O
AI	53.22	2.01	13.00	0.75	0.35
AII	54.93	1.88	14.75	0.96	—

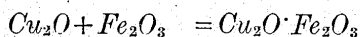
原紫鑛は1%前後の銅を含有して居る 依てこれを濕式法に依て抽出し得るか否かを試験した 浸出液は水及び中性鹽化アンモン溶液を使用した 此の結果浸出される銅分は夫々5~35%, 30~40%であった 水及び鹽化アンモン溶液の何れを使用しても浸出される銅の量に大差なきことは 浸出される銅の大部分が紫鑛中に硫酸銅として存在する事を示すものである 亦水を以て浸出される 鐵銅及び硫黃の量の割合は次の如くである



即ち銅及び鐵の硫酸鹽並に遊離硫酸の存在する事を示す 此等鹽及び酸の生成される反應は次の如くである

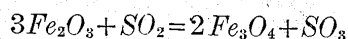


如斯 原紫鑛中に存在する銅の中濕式處理に依て浸出されるものは硫酸鹽となり居るものにて 其の他の大部分は浸出されがたい状態にある 此れ原紫鑛は 800°~1,000°C に加熱處理されて居るものと考へられるから 其の際に銅は次の如き反應に依て亞鐵酸鹽となつて居る爲めとして誤りないであらう



此の2種の亞鐵酸鹽は何れも磁性を有し 殊に後者は強磁性である¹⁾ 此れ等の状態にある銅を今假に(I)の状態の銅とす

原紫鑛中に含有される鐵分の約20%は感磁性にて從て磁力選鑛する事が出来る 此の感磁性状態の生成は黃鐵鋼の酸化焙燒の際に起る



なる反應に依る 即ち Fe₂O₃ が觸媒として働き亞硫酸瓦斯を酸化する反應に依る

今 100 目篩に粉碎した紫鑛を磁選して得た精鑛(感磁力部分)及び尾鑛(非感磁力部分)の組成及び重量を第2表に示す 即ち原紫鑛を其の儘磁力選鑛した結果は鐵分と

第2表 精鑛及び尾鑛の組成

	Fe	Cu	S	SO ₂
精鑛(2kg)	56.84	2.00	1.80	11.18
尾鑛(8kg)	50.53	0.14	2.33	18.17

砂礫質 硫黃を餘りよく分離し得ない 然しこゝに注意すべきは紫鑛中に含有される銅の大部分(80%以上)が精鑛中に移行されることである 此の現象は前記感磁性亞鐵酸鹽の生成して居ることを證明する 更に此の際酸化銅の一部分は Fe₃O₄ と亞鐵酸鹽を作つて居ることも考へられる 斯くの如き状態に在る銅を今假に(II)の状態の銅と言ふ

硫黃も比較的少量に精鑛中に移行する 此れ酸化焙燒不十分なる爲めに存在する鐵及び銅の硫酸鹽が Fe₃O₄ と固溶體を作つて存在する結果と考へられる 勿論パイライトが僅かに精鑛中に混入して居ることは肉眼的に認められる 要之 原紫鑛其の儘の状態にては銅の濕式回收も面白からず 亦優秀なる製鐵原料を得ることも不可能である

2 銅の浸出

銅の濕式製鍊 銅の濕式製鍊は一般に乾式製鍊が不可能である如き貧鑛を處理する方法である従來色々の方法が研究され發表されて居る¹⁾ 其の主なるものを掲げれば

(1)硫酸法 (2)亞硫酸法 (3)鹽化法 (4)アルカリ法等である 各方法各々に其の得失があり 今日尙幾多の研究が爲され 類似の方法が發表されて居る状態である²⁾

紫鑛中に含有される銅分を浸出回收せん爲めに今上の各方法を簡單に吟味して見る

硫酸法は銅分の大部分を浸出せん爲めには相當過剰の酸を要し 更に此の際多量の鐵分を溶解浸出する缺點がある 従て此の場合選ぶべき方法ではない

アルカリ法にてはアムモニアが相當過剰に存在しなければ

¹⁾ J. M. Neil, Min. Ind., 10, 1902.; A. Fournier, Berg. Hütt. Ztg., 41, 1882.; C. Höpfner, Chem. Ztg., 18, 1894.; L. Jumau, Ger. P., D. R. P. 189643, 1905.; E. Hermite, B. P. 2157, 1874 etc. etc.

²⁾ Thomas A. Mitschell, U. S. 2,025,063, 1935.; Franz Jersa, Met. u. Erz, 34, 459-63, 1935.; Duisberger Kupferhütte u. I. G. Farbenind. A. G. Fr. 787,927, 1935.; Marcel Serciron, Fr. 788,242; H. E. Keyes, U. S. P., etc.

¹⁾ F. S. Wartman u. A. J. Thompson: U. S. Dep. Interior. Bur. Mines. Rep. Invest. 3228, 15-21, 1934

ば銅は鹽基性鹽等として沈澱する不利があり更に浸出の際に多量のアンモニアが鑛石に吸収され其の損失が大きい亦アンモニアに依て生成される銅の錯鹽は溫度に對して極めて不安定にて沈澱を起し易い 従て浸出溫度もなるべく低くするを要し 抽出に長時間を要する

鹽化法にて鹽酸溶液を以て浸出を爲す場合には上に述べた硫酸法と同様の缺點がある 鹽化焙燒をする場合には相當に多量の鹽化物(食鹽など)を添加することが必要である 近年は氣體鹽素が容易に且つ廉價に入手されるやうに あつたのでこれを以て銅を鹽化銅とし水を以て浸出する方法が研究されて來た¹⁾ 然し乍ら此の方法を以てすれば器械を損傷する缺點があり更に鐵も鹽化鐵となり可溶性となるから此の場合とるべき方法ではない

亞硫酸法も一般の酸法と共通の缺點がある 然し此の方法には浸出された液から銅或は其の鹽を落とす點に興味があり 多くの研究が爲されて居る Neil²⁾ は Chevreul 鹽 ($Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$) として沈澱し Gin³⁾ は此の鹽の溶液を加壓下に加熱し銅の一部を金屬銅として沈澱することに成功した

L. Juman⁴⁾ はアンモニア性亞硫酸溶液を以て浸出しこれより Chevreul 鹽を沈澱した 此の銅乃至銅鹽の沈澱の點に就て Juman の多くの特許⁵⁾ がある 然し乍ら何れも亞硫酸根を多く含む鹽として沈澱するか或は溶液中の銅の僅かに一部分を金屬銅として沈澱するものである 従て前者に於ては亞硫酸の損失大きく 後者の場合は溶液から銅を落とす能率が極めて悪いと言ふ缺點がある

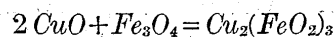
本實驗の浸出法 本實驗に於ては浸出溶液として中性鹽化アンモン溶液を使用した 即ち一種の鹽化法と見るべきである 浸出液としてアンモン鹽溶液を使用するものとしては既に炭酸アンモン溶液 硫酸アンモンの溶液⁶⁾ がある 前者は北米 Calumet & Hecla にて使用されて居る 此の方法に依て得た浸出液はこれを蒸發釜に入れて加熱すれば 銅は主として酸化銅として沈澱し 更にアンモン瓦斯及び二酸化炭素は蒸發して回収され繰り返して浸出に使用される 浸出残渣を製鐵原料として使用せん爲めには

敢て後者の如く硫酸鹽を以て處理することは採るべきでない

中性鹽化アンモン溶液を以て浸出する場合に銅が如何なる形にて溶液中に在るかは不分明である 然し乍ら普通酸化銅は鹽化銅として溶解しこれが鹽化アンモン其の他の鹽と錯鹽を成して存在するものと看るべきであらう本實驗の方法に依て得る浸出液中には極く少量乍ら鐵が溶解して居る これは適量のアンモニアを以て沈澱除去する

斯くて得られる銅の錯鹽溶液を加熱すれば銅は酸化物其の水加物或は不溶性鹽基性鹽化物として沈澱する 此の何れの状態に於て沈澱するかは溶液の水素イオンの濃度及び熱處理の状況に依て決定される 依て適當の條件を選べば主として酸化銅として沈澱させることが出来る 斯く濾液は中性鹽化アンモン溶液となり 直ちに繰り返して浸出に利用することが出来る Calumet & Hecla の方法に比較し遙かに簡便であると言へる

浸出し得る銅の状態の考察 (1) 還元焙燒 先に述べた如く原紫鑛中に含有される銅は 其の儘の状態にては浸出に不適當である 亦原紫鑛を磁力選鑛して優秀なる製鐵原料を得ることも不可能である 依て先づ第一に原燒滓を一酸化炭素を以て還元焙燒し鐵分を感磁性としてこれを磁力選鑛することを試みた 此の結果 450~500°C にて還元焙燒すれば鐵分の約 95% は感磁性となることが分た これを磁力選鑛して鐵分と砂礫質 硫黄とを分離する事が出来る 而して此の際原紫鑛中に含有される銅の 90% 以上は精鑛中に移行する 依て此の精鑛中の銅を中性鹽化アンモン溶液を以て浸出せんと試みた 其の結果は僅かに 5% 前後の銅が浸出されたに過ぎない 此の場合に於ては



の如き亞鐵酸鹽が生成されるか或は酸化銅が Fe_3O_4 と固溶體を成し 濕式處理に對し安定となるものと思考される 即ち殆んどすべての銅は既に述べた (II) の状態に在る

要之 精鑛中に於ては銅の殆んど總てが (II) の状態に在り 原紫鑛中に在る場合よりも遙かに浸出されがたい (2) 酸化焙燒 斯くて銅は原紫鑛中に在るときは概ね (I) の状態に在り これを還元焙燒すれば大部分 (II) の状態になり この何れの状態に於ても濕式處理に對して極めて安定であつて浸出されがたいことが分る

然し乍ら上述の如き二つの状態があるものとすれば (I)

¹⁾ D. M. Tschishikov, J. Chem. Ind. (Moscow), 1935, 12, 811-819 etc.

²⁾ Mineral Ind., 10 (1902), 216

³⁾ Berg. V. Intern. Kongr. für angew. Chem. 1903, II, 116

⁴⁾ D. P. 189,143

⁵⁾ D. P. 189,974; 204,673; 214,811

⁶⁾ Istvan Bálint. (Budapest) Ung. P. 98,444

の状態から (II) の状態に 或は (II) の状態から (I) の状態に變態する際に酸化銅が鐵の酸化物から遊離され 従て浸出され易い状態となる如き條件があり得るものと考へられる 依て紫鑛を還元焙焼及び磁力選鑛して得た精鑛を徐々に酸化焙焼し銅の浸出を試験した 其の結果 550°~600°C に酸化焙焼したものは其の含有する銅の 95% 以上が容易に浸出された 而して其の残渣は $Cu_2O \sim 0.01\%$ $SiO_2 \sim 0.5\%$ 以下、 SiO_2 1% 前後にて充分製鐵原料たらしめ得る

斯くて紫鑛を製鐵原料たらしめると同時に含有される銅を有効に回収することに成功した

以下本實驗に就て逐次其の大略の成績を述べる

III. 實驗結果

1 原紫鑛から銅の浸出

浸出液の濃度の影響 100 目篩に粉碎した原紫鑛 100 に對し鹽化アンモン 15 の割合にて 溶液の濃度 0~25% にて銅の浸出試験を行った 其の結果を第 3 表及び第 1 圖 II 曲線に示す 但し此の場合溶液は微アムモニア性とした

第 3 表 アムモニア性溶液にて銅の浸出(90°C, 25分)

No.	試料	濃度(%)	浸出銅(g)	浸出鐵
1	AI 號	1	15	trace
2	"	5	24	"
3	"	10	26	"
4	"	15	30	"
5	"	20	30	"
6	"	25	34	"

次に浸出液として中性鹽化アンモン溶液を用ひ 上と同様に 濃度 1~45% 溶液を以て浸出試験を試みた 其の結果を第 4 表及び第 1 圖 I 曲線に示す 即ち鐵及び硫黃

第 4 表 中性液にて銅の浸出 (90°C, 25分)

No.	試料	濃度(%)	浸出銅(g)	浸出硫黃(g)	浸出鐵(g)
1	AI	1	16	66	46
2	"	5	36	50	—
3	"	10	41	63	—
4	"	15	45	63	—
5	"	20	45	63	—
6	"	25	49	50	—
7	"	30	—	62	45
8	AII	0	23	—	40
9	"	5	50	—	—
10	"	15	50	—	—
11	"	25	55	—	—
12	"	35	58	—	—
13	"	45	61	—	41

の浸出される量は鹽化アンモン溶液の濃度に無關係に略一定の値を與へるが 銅の浸出される量は溶液の濃度に比例する 而して 25% 溶液を以てしても僅かに含銅の 60%

が浸出されるに過ぎない

中性溶液を以て浸出した場合と 微アムモニア性溶液を以て浸出した場合とを比較して見る 後者の場合は鐵が浸出されない利益はあるが 銅の浸出される量は前者の場合に比較し遙かに少い これは既に述べた如く銅が不溶性鹽基性鹽等として沈澱し易い状態に於て浸出を行ふ結果である 銅が浸出される量が浸出液の濃度に比例することは兩者共通である

第 5 表 浸出温度の影響

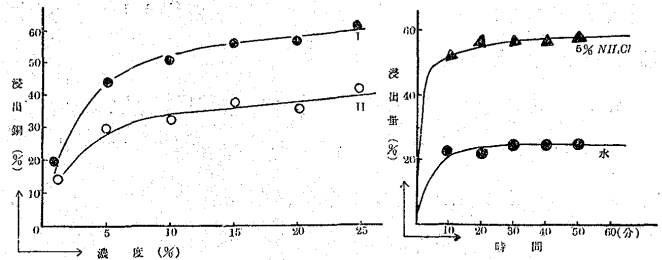
No.	1	2	3	4	5	6
温度°C	10	30	50	70	90	100
浸出銅(g)	0.38	0.41	0.43	0.45	0.45	0.45

第 6 表 浸出時間の影響

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
浸出液	水	"	"	"	NH_4Cl	"	"	"	"	"	"
浸出時間(分)	10	20	30	40	50	5	10	20	30	40	50
浸出銅(g)	0.20	0.20	0.23	0.23	0.23	0.39	0.41	0.45	0.45	0.45	0.46

第 1 圖

第 2 圖



浸出温度の影響 100 目篩に粉碎したる AI 號試料 100 gr をとり これを 5% 中性鹽化アンモン液を以て 10°~100°C にて浸出試験を試みた 其の結果は第 5 表に示した 浸出時間は 10 分間である 即ち浸出時間 10 分間にては 70°C 以上の温度が浸出に好適であることが分る

浸出時間の影響 100 目篩に粉碎した AI 號試料 100 gr を 5% 鹽化アンモン中性溶液及び水を以て夫々 10~50 分間浸出試験を行った 其の結果は第 6 表及び第 2 圖に示した 銅の浸出量は浸出時間に比例するが 其の増加率は漸次減少し 30 分以上に於ては略一定となる

而して水に依て浸出される量は 鹽化アンモン溶液に依て浸出される量の約半分である 尙此の際浸出される鐵の量は何れも 0.4~0.5 瓦である 斯くて銅の浸出には中性鹽化アンモン溶液が最も良く 浸出される量は浸出液の濃度に比例し 浸出温度は 70°C 以上 浸出時間は 30 分位が良い

而して此の條件に於て 25% 鹽化アンモン溶液を以て原

紫鑛から浸出する銅は僅かに 60% に過ぎず 更に此の際銅と略同量の鐵が溶出する 尙實際の問題として 斯る濃厚溶液を使用することは不可能である

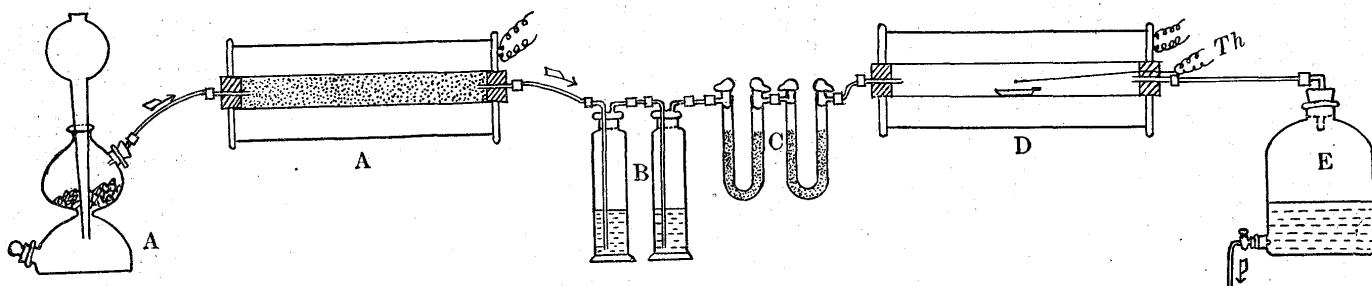
要之 原紫鑛中の銅は其の儘の状態から浸出することは困難である

2 還元焙燒の結果と銅の浸出 還元焙燒の裝置の概略を第 3 圖に示す 圖に於て A は炭酸瓦斯發生裝置 A' は圓筒電氣爐にて此の内に乾燥した 炭素粉末を 900°~1,000°C に加熱し A から來る炭酸瓦斯を一酸化炭素に還元する B, C は夫々苛性ソーダ溶液 (1;1) と鹽化カルシウム管 D は白金電氣爐にて此の中に試料を入れ一酸化炭素を以て還元焙燒する 又 Th は熱電對である

は AII 號の場合は極めて僅少にて 製鐵原料として何等差支へないが AI 號の場合は相當に多量にてこれを直ちに製鐵原料とすることは不可能である (此の硫黃の含量を下げることに就ては後に酸化焙燒の項にて述べる) これが主要なる原因は AI 號試料は黃鐵鑛を酸化焙燒して亞硫酸瓦斯をとりたる後長く放置して置いた結果 空中の酸素及び水蒸氣の影響を受けて硫酸鹽を生成して居りこれが還元焙燒の際に Fe_3O_4 と固溶體を作り 精鑛中に移行するものと考へられる 此の推定は AI 號試料は AII 號試料に比較し 水を以て浸濃出處理する際に浸出される硫黃量が 3 倍乃至 10 倍である事實からも裏書きされる

精鑛中の硫黃量は還元焙燒溫度に無關係に略一定の値を

第 3 圖



焙燒溫度の決定 原紫鑛 AI 號 AII 號を 100 目篩に粉碎し 一酸化炭素を以て 350°~600°C にて 30 分間還元焙燒し 更にこれを磁選して得た精鑛及び尾鑛の組成を第 7 表に示す 亦 Fe_3O_4 に迄還元された鐵の割合と還元

與へる これは固溶體中の硫酸鹽は一酸化炭素氣流中に於て 600°C 以下の溫度にては分解しないことを示す

次に銅が精鑛及び尾鑛中に分配される状況を見る 既述の 350°~600°C に處理した際に精鑛中に入る銅の量は夫々 16, 29, 93, 94, 93, 86% である 即ち 450~550°C に於て還元焙燒しこれを磁力選鑛すれば鐵の 90% 以上が精鑛中に入ると同時に銅の 90% 以上も亦其の中に入ることが分た

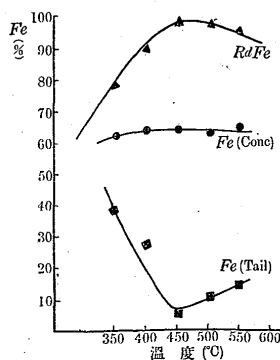
第 7 表

No. 試料	溫度 °C	精鑛				尾鑛				還元率
		Fe	Cu	S	SiO ₂	Fe	Cu	S	S ₂ O ₃	
1	AI 350	66.08	1.76	1.40	2.30	39.34	0.81	2.50	17.22	78.10
2	" 400	67.00	1.62	1.39	2.60	27.69	0.92	2.60	24.74	89.96
3	" 450	67.16	1.35	1.59	2.50	6.07	0.53	2.75	36.00	98.81
4	" 500	66.61	1.38	1.77	2.30	10.08	0.45	3.32	57.00	97.73
5	" 550	69.15	1.16	1.55	2.10	15.00	0.40	3.62	58.60	96.03
6	" 600	65.89	1.27	1.50	2.60	52.90	0.65	3.75	54.00	65.04
7	AII 350	65.89	2.04	0.04	5.10	48.79	1.31	1.96	23.30	—
8	" 400	67.81	1.85	0.06	3.40	30.63	1.17	2.12	41.25	79.85
9	" 450	67.67	1.17	0.01	3.50	18.47	0.86	2.65	59.41	91.55
10	" 500	68.74	1.31	0.02	4.15	18.74	1.20	3.33	52.94	90.60
11	" 550	67.31	1.31	0.01	3.70	23.46	1.02	2.17	54.00	88.30

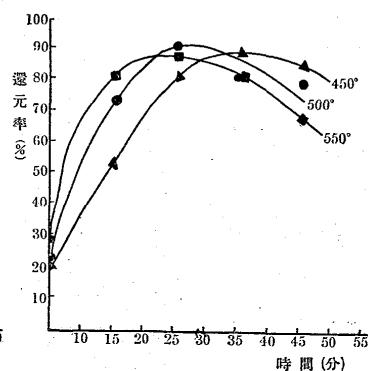
焙燒溫度との關係を第 4 圖に示す 圖及び表に依て明らかなる如く還元焙燒の最適溫度は 450°~500°C にて此の溫度に處理すれば含有鐵分の 90~100% は感磁性となり 磁力選鑛される 550°C 以上の溫度にて還元したものゝ還元率の悪いのは還元が Fe_3O_4 に止まらず更に FeO 等の非感磁性状態に迄進行する爲めである 試料 AI 號と AII 號とに就て還元の結果を比較して見る 精鑛中の硫黃

還元焙燒時間の影響 還元焙燒時間 30 分に於て焙燒の最適溫度は 450~500°C であることを知た 依て今此の溫

第 4 圖



第 5 圖



度に於て焙焼時間の影響を検べた 其の結果は第8表及び第5圖の如し

第 8 表

No.	試料	焙焼温度 (°C)	焙焼時間 (分)	Fe% (精鑛)	Fe% (尾鑛)	還元率 (%)
1	AI	450	5	60.78	50.75	19.72
2	"	"	15	60.41	46.05	51.45
3	"	"	25	60.85	32.87	80.88
4	"	"	35	61.18	25.85	88.98
5	"	"	45	60.81	28.45	85.68
6	"	500	5	64.46	52.74	21.44
7	"	"	15	66.41	39.87	72.78
8	"	"	25	62.57	22.64	90.63
9	"	"	35	61.56	31.93	81.60
10	"	"	45	63.48	35.81	80.02
11	"	550	5	63.11	49.66	27.46
12	"	"	15	62.97	33.01	81.28
13	"	"	25	63.23	25.88	88.28
14	"	"	35	63.18	32.57	81.67
15	"	"	45	64.09	39.87	69.23
16	AII	415	15	65.89	41.29	62.45
17	"	"	30	70.16	39.18	64.50
18	"	"	45	69.45	26.71	83.50
19	"	"	60	68.38	22.79	87.60
20	"	465	15	66.96	39.86	69.80
21	"	"	30	63.53	35.62	70.35
22	"	"	45	66.50	22.71	89.27
23	"	"	60	69.09	20.29	89.60

試料は 100 目篩に粉碎したものを使用し 5分~60分間還元焙焼を行ひ AI 試料に就ては空気中にて AII 試料に就ては水中にて夫々一回宛磁力選鑛して得た精鑛及び尾鑛に就ての結果である

表及び圖に依て明らかなる如く 450~500°C にて還元焙焼する場合 其の處理時間 25~30 分が適當である これ以上時間をかければ還元が Fe_3O_4 等感磁性状態に止らず FeO 等非感磁性状態に迄進行する

試料の粒の大きさの影響 以上はすべて 100 目篩大の試料に就て實驗を行た 今粒の大きさの還元率及び磁選に及ぼす影響を検する 試料を夫々 10, 40, 60, 80, 100, 150 目篩に粉碎しこれを 465°C にて 45 分間還元焙焼しこれを空気中にて磁力選鑛したるに第 9 表に示す如き結果を得た

第 9 表

No.	試料	目篩	Fe%(精)	Fe%(尾)	還元率 (%)
1	AII	-10	66.96	33.12	78.7
2	"	-40	67.74	23.15	84.4
3	"	-60	68.96	17.02	88.5
4	"	-80	70.72	16.91	92.5
5	"	-100	68.67	13.71	92.2
6	"	-150	68.03	15.25	90.7

即ち粒の餘り大きいところにては其の結果至極悪く亦餘り小さいところでも面白くない 前者に於ては砂礫質硫黄と鐵分とが機械的固着して居る爲めであり 後者に於ては兩者の機械的混合が密の爲めに磁選に依て分離しがた

い事に起因する 80~100 目篩位の大いさのものが最も良結果を與へる

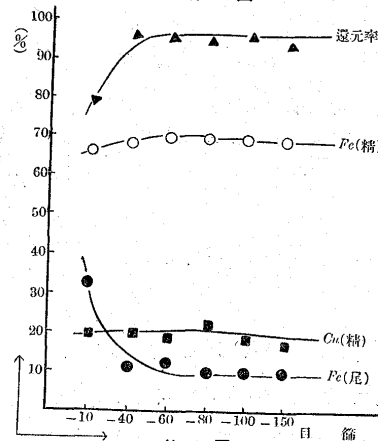
次に 10 目篩大の試料を 465°C に 45 分間還元焙焼し更にこれを夫々 40, 60, 80, 100, 150 目篩に粉碎し磁力選鑛した結果を第 10 表及び第 6 圖に示す

第 10 表

No.	試料	目篩	精鑛				尾鑛				還元率 (%)
			Fe	Cu	S	SiO ₂	Fe	Cu	S	SiO ₂	
1	AII	-10	66.96	1.88	0.07	2.15	33.12	0.37	3.22	53.15	78.7
2	"	-40	68.03	1.85	0.06	1.80	10.69	0.81	3.94	62.20	95.5
3	"	-60	69.45	1.85	0.03	1.90	11.76	0.66	4.30	64.80	94.5
4	"	-80	68.74	2.19	0.03	1.65	9.62	0.51	4.38	61.65	93.5
5	"	-100	69.45	1.85	0.01	1.65	10.33	0.51	4.41	61.65	95.5
6	"	-150	63.78	1.71	0.01	1.60	10.33	0.51	4.41	63.35	93.6

即ち何れも大差なく良結果を與へる 斯くて還元される能

第 6 圖



率は試料の粒の大いさに支配される

ことは極めて少く

これを磁選する際

の能率が大いに粒

の大いさに関係す

ることが分る 依

て還元焙焼及び磁

力選鑛の際の試料

の大いさは 80~

100 目篩を選ぶべき

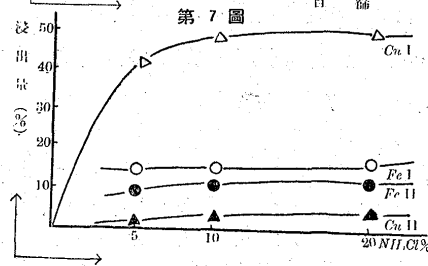
である

以上の實驗結果

を總括するに ①試

料の大いさ 80~

100 目篩 ②還元焙



焼温度 450~500°C ③ 焙焼時間 30 分が最適にて斯くて得られる精鑛の組成は概ね

Fe 65% 以上 Cu 1~2%

S 0.01~1.5% SiO₂ 1% 前後

となる

銅の浸出 既に述べた如く原紫鑛を磁化焙焼し更に磁選して得られる精鑛は 1~2% の銅を含有する 依て今此の銅が此の状態に於て幾何浸出されるかを試験して見た

浸出液は中性鹽化アンモン 5~20% 溶液を用ひ 90°C にて 15 分間處理した 其の結果を第 7 圖 II 曲線に示す 圖中 I 曲線は該精鑛を空気中にて 300~400°C に酸化焙焼したもの、値を示す 明らかに精鑛中に在る銅は浸

出されがたいことが分る これ原紫鑛其の儘の状態に於ては遊離されて居た酸化銅も還元焙焼に依て Fe_3O_4 と結合し既に述べた如き安定な状態(II)になつて居ることを證明する I 曲線が II 曲線の遙かに上に在ることは明らかに此の精鑛を酸化焙焼すれば結合状態の酸化銅が一旦遊離され不安定になるを示す

鐵の浸出される最も I 曲線の方が II 曲線より遙かに上にある これは Fe_3O_4 と固溶體を作つて居た硫酸鐵が酸化焙焼に依り遊離され溶出した結果と考へられる

要之 精鑛中の銅は濕式處理に對して最も安定にて極めて不適當なる状態に在るが此の(II)の状態に在る銅はこれを適當に酸化焙焼すれば遊離され浸出され易い状態にあることが分た

3 酸化焙焼の結果と銅の浸出

酸化焙焼と硫黃の燃焼 使用した精鑛の組成は Fe 65.20% Cu 1.00%, S 1.31% である 即ち比較的硫黃の含有量が多いものを使用したこれを 400~650°C にて 7~60 分間電氣爐内にて空氣を通し乍ら酸化焙焼した 此の

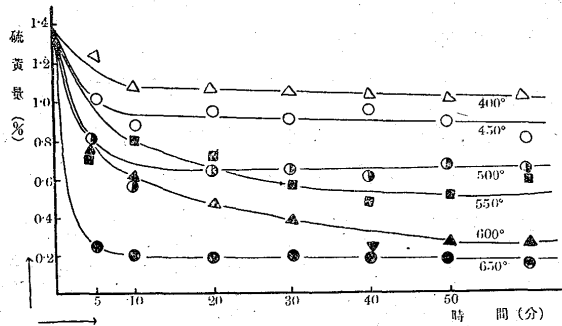
際含有される硫黃の若干は燃焼し氣化し去り 精鑛中の硫黃の含量は低くなる 其の結果を第 8 圖に示す 圖中硫黃量とは酸化焙焼後の鑛石中の硫黃の量である 圖に明らかなる如く 550~600°C に酸化焙焼すれば鑛石中の硫黃の含量は容易に 0.5% 以下にすることが出来る 更に此の酸化焙焼したものから銅を浸出する際に含有される硫黃の約 20% は硫酸根として浸出されるから残渣中の硫黃は 0.4% 以下になる 斯くの如く精鑛中に比較的多量の硫黃を含有するものも製鐵原料として充分使用することが出来ることが分た 即ち残渣を優秀なる製鐵原料とすることに成功した 含銅の除去は次の項に於て述べる

銅の浸出 上に述べた如く 400~600°C に夫々 7~60 分間酸化焙焼したるものから其の含有す銅を浸出することを試みた 浸出液は 10% 酸化アンモン溶液を用ひ 浸出温度は 90°C 浸出時間は 30 分である 其の結果を第 9 圖及び第 10 圖に示す 第 9 圖は微アムモニア性溶液を以て浸出した結果であり 第 10 圖は中性溶液を以て浸出した結果である

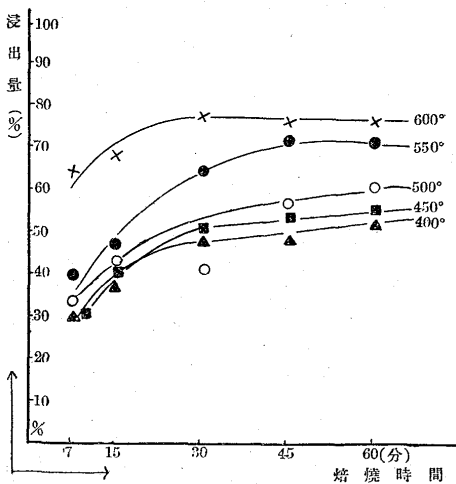
圖に依て明らかなる如く 微アムモニア性溶液を以て浸出した場合の方が中性溶液を以て浸出した場合より遙かに銅の浸出量が少く 前者の最大浸出率が 75% であるのに對し後者の場合のそれは 100% である これ先にも述べたが如く前者の場合には銅の不溶性鹽基性鹽などの生成され易い状況に於て浸出を行ふ結果である 斯くて浸出液としては中性液を使用すべきことが分た

中性溶液を以て浸出を行ふ場合最大浸出率を與へる焙焼温度は 600°C である 而して焙焼時間は 30 分で充分で

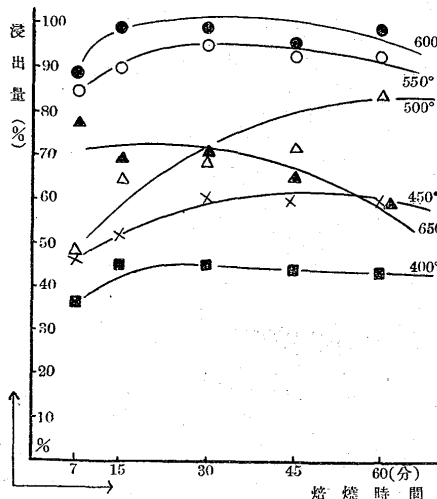
第 8 圖



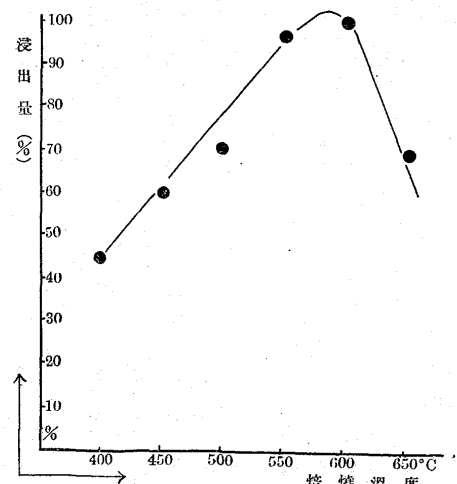
第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖



ある 斯く處理すれば銅の酸化物は Fe_3O_4 から遊離され而も未だ Fe_2O_3 と結合せず 従て濕式處理に對して極めて不安定な形として存在する 即ち (I) の状態でもなく さりとして (II) の状態でもなく其の中間の状態に在るものと考へられる

今 $400\sim 650^\circ C$ に夫々 30 分間宛酸化焙焼しこれを中性溶液を以て浸出したとき浸出される銅の量を第 11 圖に示す 最大浸出率を與へる溫度 $600^\circ C$ 前後の曲線の狀況を検討する 此の溫度以下に於ける曲線は徐々に降下するに反し 此の溫度以上の曲線は急激に下降する 即ち酸化銅は Fe_3O_4 から徐々に遊離され $600^\circ C$ に於て完全にすべてが遊離し盡くされる 而して溫度が $600^\circ C$ 以上になれば急激に Fe_2O_3 と結合し初めることを語る 依て酸化燃焼溫度としては $550\sim 600^\circ C$ を選ぶべく 可成 $600^\circ C$ 以上の溫度は避けるべきであることを知る 斯くて精鑛中に含有される銅の $95\sim 100\%$ は容易に浸出される

第 11 表

No.	焙焼溫度($^\circ C$)	焙焼時間(分)	浸出鐵(g)	No.	焙焼溫度($^\circ C$)	焙焼時間(分)	浸出鐵(g)
1	500	7	0.040	11	600	7	0.013
2	"	15	0.038	12	"	15	0.008
3	"	30	0.037	13	"	30	0.007
4	"	45	0.037	14	"	45	0.006
5	"	60	0.027	15	"	60	0.003
6	550	7	0.030	16	650	7	0.004
7	"	15	0.027	17	"	15	0.001
8	"	30	0.026	18	"	30	0.000
9	"	45	0.028	19	"	45	0.000
10	"	60	0.025	20	"	60	0.000

中性溶液を以て浸出すれば銅と一緒に若干の鐵が溶解し浸出される 今精鑛 4g を $500\sim 650^\circ C$ に夫々酸化焙焼し中性溶液を以て浸出した際溶出された鐵の量は第 11 表の如く $600^\circ C$ 前後に燃焼したものから浸出される鐵の量は銅の量の略 20% 位であることが分る

此の溶出した鐵は大した支障なくアムモニアに依て容易に除去される 而して此の微アムモニア性濾液の PH を一定に選び一定條件に従て熱處理すれば銅は主として酸化物として沈澱する

斯くて精鑛中に含有される銅は有効に回収され 其の残渣は製鐵原料として利用される 残渣の組成は概ね

$Cu\ 0\sim 0.02\%$, $S\ 0.01\sim 0.40\%$, $SiO_2\ 1\%$

位である

IV. 總 括

以上行ひたる實驗結果を總括する

(1) 原紫鑛其の儘の状態から優秀なる製鐵原料を得ることは困難である 亦此の状態に於て浸出される銅は僅かに $30\sim 60\%$ に過ぎない 浸出されない銅は Fe_2O_3 と亞鐵酸鹽を作て居るものと考へられる

(2) 原紫鑛を $450\sim 500^\circ C$ にて 30 分間 CO 瓦斯中に還元焙焼すれば 90% 以上の鐵が感磁性になる これを磁選すれば砂礫質及び硫黄を除去することが出来るが 90% 以上の銅は精鑛中に入る 此の状態に在る銅は殆んど浸出されない これ酸化銅が Fe_3O_4 と結合し安定な形となつて居る結果と考へられる

斯くて得られる精鑛の組成は概ね次の如くである

$Fe\ 65\%$, $Cu\ 1\sim 2\%$, $S\ 0.01\sim 1.5\%$, $SiO_2\ 1\%$

(3) 如上の精鑛を $550\sim 600^\circ C$ に 30 分間酸化焙焼すれば硫黄の含量はすべて 0.5% 以下になる 斯く處理した後銅を浸出すれば 95% 以上浸出される 銅の浸出溶液は中性鹽化アンモン溶液を使用した

(4) 斯くして含有する銅を有効に回収すると同時に残渣を優秀なる製鐵原料とすることに成功した