

硫酸滓に關する研究 (第1報)

機械的選鑛に依る脱銅脱硫に就て

(日本鐵鋼協會第22回講演大會講演 昭和14年9月)

森 棟 隆 弘*

STUDY ON PYRITE CINDER (1st Report)

REMOVAL OF COPPER AND SULPHUR BY MECHANICAL DRESSING.

Takahiro Morimune.

SYNOPSIS: The pyrite cinder with the decreased copper and sulphur content may be obtained either by sizing or floatation. The alternative should be decided in the following way:

- (1) Sizing is preferred in case of the presence of much roasting kernels.
- (2) Floatation is preferred in case of the absence of roasting kernels.

I 緒 言

硫酸滓の利用に關しては古くより諸家に依り研究せられ濕式法、乾式法或はその合併法に於て既に長い工業の歴史をもつものもあり。又試験の途にあるものもある。

硫酸滓は云ふ迄も無く、日本に於ける硫化鐵鑛床、硫黄鑛床の多きことによる硫酸工業の盛んなことに依り、非常に多量に産出されつゝあるが、銅及硫黄高き爲、鐵の含有量高きに拘らず製鐵原料として使用さるゝは、量に於てその一部に過ぎない。従て適當なる方法を研究し、その全量を利用し得るに至れば、優良元素を含むことゝ併せて、重要な鐵鑛資源と成ることは疑ひ無い。

仍て著者は脱銅、脱硫に關し機械的選鑛法を用ひて諸種の實驗を行ひ、之等のものが低下し得られる程度を審べた。

本研究に於て一部の鑛石に對しては、篩分けのみで相當量品位を向上せしめられ、一部の鑛石に對しては浮游選鑛の尾鑛を採取することにより目的を達し得られた。

由來硫酸滓を脱銅處理すること無く、そのまゝ高爐に使用するときは0.7% Cu, 2% S程度のもので10%内外鐵鑛石に配合し得るのみであるから、その使用し得る量は尠く、大多數の燒滓は堆積せらるゝのみである。従て原料の銅を低下させることを比較的簡單に大量的に行ふことが出来ればこれに優たことは無い。

II 硫酸滓の生成

硫酸製造用原鑛としては日本に於て、日立、別子、槇峯

* 哈爾濱工業大學

花岡、田老、久根等の硫化鐵鑛が用ひられ、滿洲國に於ては主として日本より松尾の硫黄鑛を輸入し、少量は國內のものを配合使用してゐる。

従て内地のものと滿洲のものには相當の違ひがあり、前者に於ては鐵、銅が高く、硫黄も比較的高いが、後者に於ては鐵は低く、銅は痕跡であり、珪酸は高い。

焙燒は酸化焙燒で、爐としては塊鑛用には塊鑛爐が用ひられ、粉鑛に對してはヘルシヨフ式、マクドーガル式が多く用ひられてゐる。塊鑛爐は現在は尠く殆んど見ることが出来無いが、焙燒時間は長く要し、且容量も小であるが上手に操業すれば燒け具合は比較的良く、通常殘留硫黄は1%以下である。

粉鑛用の機械爐は現在の多くの工場は塊鑛でも碎いてこれに用ひて居るが、爐内通過時間は4,5時間、最も良好な焙燒温度は反應の關係上600~700°Cであるが900~1,000°C迄も昇り過ぎることがある。これは容量は大であるが殘留硫黄が大なることがある。

此の如く酸化焙燒によりSO₂採取後の硫酸滓は0.5~2.0% Cu, 0.5~2.0% S, 45~60% Fe, 2~15% SiO₂を有し、これ以外に少量のCo, As, Znを含んで居ることは云ふ迄も無い。

硫酸滓中の鐵、銅、硫黄の形は從來CuSO₄, CuO, Cu₂O, Cu₂S; CuFeS₂, Cu₂O·Fe₂O₃, CuO·Fe₂O₃, 及少量のFeS₂, CuFeS₂等と決められてゐる。

III 本研究の方針

本研究は之等燒滓に對し通常的選鑛機を用ひて、目的を達せんとするものであつて、分粒實驗並に、焙燒に依り酸

化の進んだ鑛石ではあるが、浮游選鑛を行つてその尾鑛を目的の成分に近い鐵鑛石と爲す事を試みた。

分粒は振蕩器を使ったもので、浮選機は M. S. 型 50 g 機を用ひ、本浮選には特に温度の影響著しいのを知り恒温槽中で實驗を行つた、實驗は氣泡劑、捕收劑、水素イオン濃度、分散劑添加の可否、粉碎度の決定等に就て行つた。

IV 實驗試料

實驗試料として次の2種のものを使った。1 號は昭和電工株式會社のもので約5ヶ年前に製出され貯鑛されたもの第2 號のものは日本化工、新潟硫酸横濱工場、東硫化工、昭和電工等の最近製出されたもの、混合物で、大多數は優先浮游選鑛を行つた硫化鐵鑛を焼いたものであるが、置場の關係上等の混合試料である。これは小粒の鑛物を粉鑛用の機械爐で焼いたものであつて完全に焼けて居る處は反て1 號試料より著しいが、試料を掻き廻して良く見ると少量の硫化鐵鑛が、光澤を失はず残留して居る。これと異なり1 號試料の方は少々大形で機械爐へ装入したもので、要するに塊鑛を購入し、これを適當の大きさに碎き焙焼したものであるから、割て見ると焼結核が見られる。

第1表 化學分析

試料 番號	CW.	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	CaO	MgO	Cu	MnO	ZnO	P
1	0.86	57.73	7.20	1.77	3.18	0.49	0.93	0.57	0.03	1.17	0.12
2	0.71	55.21	8.25	1.56	2.69	0.41	0.52	0.79	0.03	0.40	0.09

鑛石に含まれてゐる水分は相當高く8%を示し、結合水は酸化焙焼を受けて居る爲低い。鐵は相當高く SiO₂ も相當高いが普通のものと同云へる。Cu は 0.57 及 0.79 を示し S は 3.18 及 2.69 であり、兩者が高いため高爐用としては鐵鑛石に少量混合して用ふるより方法はない。之等分析の他通常の硫酸滓の如く Co を 0.015~0.025% 含有してゐる。

V 篩別實驗

(1) 篩別試驗、硫酸滓の堆積せるものは雨水により粘着せる部分があるから2種の試料に就き濕式分粒を行つた。

次表の1 號試料に就て見るに5メツシュ以上のものは Cu 及 S 高く5~10メツシュのものも同様で兩者は合計25%を占め Cu は平均1%以上、S も約6%となる従て10メツシュ以上のものを分粒により分離すれば相當程度殘部のもの含銅量を低下する事が出来る。

第2表 篩別分析(1 號試料)

篩目 (メツシュ)	篩目の開 き(mm)	重量 (g)	Cu %	S %
5	3.962	130	1.486	8.00
10	1.651	120	0.978	4.57
20	0.833	68	0.635	1.69
35	0.417	32	0.588	1.30
65	0.208	540	0.533	1.71
80	0.175	35	0.432	1.74
100	0.147	40	0.432	1.77
150	0.104	30	0.432	1.50
250	0.062	3	0.533	1.60
-250	0.062	2	0.457	1.73

粒の大きさから言へば35~65メツシュのものが54%と言ふ大多數を占め、それに續くものは15メツシュと5~10メツシュのもので13%及12%を占める。

次に試料2 號に就て分粒を行つたが粒の大小に依り銅及硫黃の量の差は極く少量しか認められなかつた。

第3表 篩別分析表(2 號試料)

篩目 (メツシュ)	篩目の開 き(mm)	重量 (g)	Cu %	S %
5	3.862	50	1.016	4.21
10	1.651	40	0.82	4.05
20	0.033	68	0.64	1.71
35	0.417	165	0.61	1.69
65	0.208	360	0.60	1.68
80	0.175	190	0.59	1.53
100	0.147	67	0.58	1.53
150	0.104	40	0.57	1.53
250	0.062	15	0.57	1.52
-350	0.062	45	0.56	1.50

2 號試料には Cu・S の高い部分は重量から9%で極く少量の焼結核を生じてゐるに過ぎない、此の如く1 號試料との間の焼結核の量の差異は2 號試料たる最近のもの焙焼法の進歩と見る可く、鑛石の配合法の進歩に依る焙焼温度の適正に依るものと考へられる。

此の焙焼核の生成に就ては最近久島氏¹⁾に依りてその生成及浸出に關して研究せられ鹽化焙焼の場合の浸出率向上に勉められた。

(2) 大量篩別實驗 上の試験に依て1 號試料たる昭和のものは10メツシュを界として篩別すれば Cu 及 S を同時に減少せしめ得る。

本法に對し實際的の價値あるや否やに關し約7,000t の貯鑛中より約5kg づゝ試料を採取した。

即ち以上の實驗に依り+10メツシュのものは0.990% Cu を有し、-10メツシュのものは0.376~0.494% の Cu を有する。又銅の高い+10メツシュのものは全量の6~25% あり Cu の高い試料程+10メツシュの量が多い

¹⁾ 久島亥三雄: 採治月報 昭12年 4頁

第4表 ストックの各所より5kg宛採取せる篩別試験

実験 番號	原 鑛 Cu%	+10メツシユ Cu%	-10メツシユ Cu%	+10メツシユ の重量%
1	0.610	1.265	0.494	15
2	0.660	1.334	0.436	25
3	0.571	1.009	0.482	17
4	0.509	1.146	0.406	14
5	0.517	0.990	0.428	16
6	0.421	1.077	0.376	6
7	0.601	1.401	0.461	16

次に同じく貯鑛の現場に於いて約1tの試料につき大量採取を行た。

第5表 現場に於ける大量採取試験

	Cu	S	重量比率 %	Cuの 採取率	Sの採 取率
原 鑛	0.57	3.18	—	—	—
+10メツシユ	1.130	6.601	21	41.57	43.58
-10メツシユ	0.430	1.826	79	58.43	56.42

即ちこの方法に依てCuは0.57%から0.430%迄下げられSも3.18%から1.826%迄下げられるから、従来より高爐に對する配合も増加し得る。篩別された大粒はCuを1%以上含むから銅鑛として使用し得る。然しこの硫酸滓は前述の如く酸化焙焼を受けてゐるから種々の處理法は比較的困難な事は推察される。

VI 浮游選鑛試験

本實驗用試料としては最近に入荷した日本化工、新瀉硫酸横濱工場、東硫化工、昭和電工等の混合した約15,000t貯鑛より採取したもので前述の様に分粒では餘り粒の大きさに依る差は認められなかつたので浮游選鑛を行た。方法は鐵鑛を尾鑛として残りCuを浮游せしめる。

使用浮游選鑛機はM.S. 50g器、不銹鋼製の容器、廻轉數は1,400回/分、使用水は海水であり、浮游温度は豫備實驗の結果、鋭敏に影響した爲20°Cの恒温槽中で行た。水素イオン濃度は比色法に依り測定し、試験はアルカリ列に就てp.H 6, 7, 8で行ひ、粉碎は-250メツシユを基準とした。浮選は始め條件を與へる爲ガラス槽中で10分間攪拌し、その後選鑛機に移して浮游せしめた。

(1) 起泡劑及捕收劑の決定 試料は40g、パルプ濃度20%、温度20°C、p.HはNa₂CO₃の添加に依り調節しp.H 6~9迄實驗した。試薬の添加量は起泡劑、捕收劑共に100g/tとす。

温度の上昇は浮選質約2°C前後上昇し22°Cが通常であつた。

以上の實驗に於てザンセートの組合せたる第一群にては

第6表 起泡劑及捕收劑の決定

浮 選 薬 100g/t	p.H.	浮選後の 温度 (°C)	鐵 鑛		實驗 番號	
			Cu%	量(g)		
ザン セ ー ト	パイン油	6	21.6	0.549	33.2	1
		7	21.9	0.568	36.0	2
		8	21.9	0.542	37.0	3
	クレゾ ール酸	6	21.9	0.523	36.5	4
		7	21.8	0.512	36.0	5
		8	21.8	0.534	36.5	6
	樟腦油	6	20.5	不良	—	7
		7	20.6	不良	—	8
		8	20.4	不良	—	9
ユーカリ 油	6	20.4	不良	—	10	
	7	20.2	不良	—	11	
	8	20.7	不良	—	12	
オ レ イ ン 酸	パイン油	6	21.5	0.584	32.5	13
		7	21.3	0.597	34.0	14
		8	20.4	0.635	35.5	15
	クレゾ ール酸	6	22.7	0.483	29.5	16
		7	21.0	0.352	32.0	17
		8	21.0	0.373	31.0	18
	樟腦油	6	22.0	0.436	32.5	19
		7	22.0	0.587	32.0	20
		8	20.5	0.673	35.0	21
ユーカリ 油	6	20.9	0.447	32.5	22	
	7	20.7	0.597	35.0	23	
	8	20.5	0.532	33.2	24	
テレピネ オール	6	21.9	0.483	31.5	25	
	7	21.5	0.474	32.0	26	
	8	21.5	0.470	32.0	27	
セ イ カ フ ロ ー ト	パイン油	6	22.5	0.349	31.5	28
		7	21.0	0.356	33.5	29
		8	20.9	0.392	35.0	30
	クレゾ ール酸	6	20.5	0.499	32.3	31
		7	20.5	0.562	34.6	32
		8	20.8	0.503	32.1	33
	樟腦油	6	20.9	0.501	32.9	34
		7	21.0	0.521	32.0	35
		8	21.0	0.530	35.1	36
ユーカリ 油	6	21.9	0.521	31.5	37	
	7	22.0	0.545	32.0	38	
	8	22.0	0.540	33.2	39	
テレピネ オール	6	20.7	0.637	37.0	40	
	7	20.5	0.652	38.0	41	
	8	20.5	0.632	38.5	42	

何れも好結果は得られなかつた。尾鑛たる鐵鑛の残留量は比較的多く浮游量は少なかつた。第二群のオレイン酸の群はクレゾール酸との組合せで好結果を示し氣泡の状態も良くp.H 7に於ては尾鑛のCu 0.352%, p.H 8に於ては0.373%に低下し得た。p.H 6に於ては氣泡の状態良好なるに拘はらず尾鑛も共に浮き好結果は得られなかつた。此の群ではこれに續くものはテレピネオールとの組合せであつた、第三群のセイカフロートの組合せではパイン油とのもの最も良くp.H 6, 7, 8共に好結果を示し、氣泡の状態も良好であつた。

(2) 抑制劑の影響 以上の實驗に依りパイン油—セイカフロート及クレゾール酸—オレイン酸の群が好結果を得たので抑制劑の影響を調べる事とした。

抑制劑としてはNaOH, CaO, セメントNa₂CO₃, を

夫々の *p.H* と成る迄使用した。實驗條件は前と同じく鑛液の濃度 20%, 20°C である。

第 7 表 抑制劑の影響 鑛液濃度 20%

浮選劑	抑制劑	<i>p.H</i>	浮選後の温度 (°C)	鐵 鑛		實驗番號
				Cu%	量 g	
パイン油及セイカフロート	NaOH	6	21.9	0.532	31.3	43
		7	22.0	0.501	32.6	44
		8	22.0	0.532	32.8	45
	CaO	6	21.0	0.441	31.4	46
		7	21.5	0.594	23.6	47
		8	22.0	0.524	27.5	48
	セメント	6	22.0	0.511	32.6	49
		7	21.5	0.542	34.1	50
		8	22.0	0.491	32.2	51
	Na ₂ CO ₃	6	22.5	0.349	31.5	28
		7	21.0	0.356	33.5	29
		8	20.9	0.392	35.0	30
クレゾール酸オレイン酸	NaOH	6	21.0	0.394	34.0	52
		7	21.0	0.406	34.5	53
		8	21.0	0.432	36.0	54
	CaO	6	20.9	0.432	30.0	55
		7	21.0	0.413	32.0	56
		8	21.5	0.495	33.5	57
	セメント	6	20.9	0.508	37.0	58
		7	22.0	0.470	32.5	59
		8	22.0	0.559	38.0	60
	Na ₂ CO ₃	6	22.7	0.483	29.5	16
		7	21.0	0.352	32.0	17
		8	21.0	0.373	31.0	18

上表の如く抑制劑はセイカフロート-パイン油の群では Na₂CO₃ が優秀で其の他は見る可きものが無かつた。

クレゾール酸-オレイン酸の群では Na₂CO₃ がやはり最も良く NaOH, CaO との組合せも之に次いだ。

(3) 分散劑添加の可否 上の兩群は何れも好結果を得られたがパイン油とセイカフロート群が特に良いのでこれに依り實驗を進める事とした。

次は分散劑たる水硝子の影響を調べた。抑制劑は Na₂CO₃ の他に CaO も使用して見る事とした。水硝子は市販の 60% 液状のものを使った。

第 8 表 水硝子添加の可否

浮選劑	抑制劑 kg/l	水硝子 g/l	<i>p.H</i>	浮選後の温度 (°C)	鐵 鑛		實驗番號	
					Cu%	量(g)		
パカイン油	CaO	4.0	50	7.4	22.0	0.224	31.0	61
		4.2	100	7.8	22.1	0.269	32.5	62
		4.5	150	8.8	22.0	0.344	25.5	63
	Na ₂ CO ₃	2.5	50	7.2	22.1	0.232	30.0	64
		2.7	100	8.0	22.0	0.212	32.6	65
		2.9	150	8.8	22.0	0.256	30.2	66

上の實驗に依り水硝子の添加を行ひ分散せしめれば Na₂CO₃ を用ひずとも安價な石灰で充分尾鑛たる鐵鑛の Cu を減少し同時に鐵の殘留量を増す。即ち CaO を用ひ水硝子を添加した場合 *p.H* 7.4 で Cu は 0.224% で甚だ好結果である。

(4) 粉碎度の影響 今迄の實驗は-250 メツシュを以

て行た。元來硫酸滓は焙焼したのだから粉碎は非常に容易であるが、猶幾らか大きい粒で浮游選鑛が出来れば良いために行た。試薬はパイン油、セイカフロート CaO 水硝子とした。

第 9 表 粉碎度の影響

粉碎度	<i>p.H</i>	鐵 鑛		實驗番號
		Cu%	量(g)	
- 150	6.0	0.495	37.0	67
	7.0	0.532	38.5	68
	8.0	0.525	36.0	69
- 200	6.0	0.282	33.5	70
	7.0	0.275	35.0	71
	8.0	0.355	36.0	72
- 250	6.0	0.230	34.0	73
	7.0	0.221	32.5	74
	8.0	0.334	27.0	75

以上の實驗に依り-150 メツシュでは浮游量尠なく結果より見るも不良であり、-200 メツシュでは相當良く浮游するが殘渣の銅は猶低いことが望ましい。要するに粉碎は通常の浮選の如く微粉碎を必要とする。

實驗番號 73 のものに就きその尾鑛たる鐵鑛及精鑛に就き行た分析は次表の如く、鐵鑛では硫黄は減少し、鐵は増加してゐる。猶この浮游選鑛の精鑛たる Cu を燒滓から取て來たものは 15.04% と云ふ高い S を有し Cu は 3.96% Fe は 45.12% を示してゐる。Fe は多少原鑛より減じてゐるが多少浮游選鑛によつても浮いた事を示してゐる。

第 10 表 鐵鑛及銅精鑛

番號	Fe	Cu	S	S ₂ O ₃	採收率		
					Cu	S	Fe
73 鐵 鑛	57.31	0.230	0.51	8.13	24.74	16.11	88.67
73' 銅精鑛	45.12	3.96	15.04	9.29	95.26	83.89	11.33

實驗室に依る小實驗は上述の様な結果を示したが酸化の進んだ鑛石であるから M.S. 型より或は攪拌の激しい K. K. 型クラウト型等を用ふれば猶面白いかも知れない。

VII 結 論

各種の燒滓の機械的選鑛により次の結論が得られた、

1. 或る種の鑛石に対しては分粒により多少銅及硫黄を低下し得る。
2. 燒結核を著しく示さざる鑛石に対しては浮游選鑛により尾鑛として鐵鑛を残す事により銅及硫黄を低下し得る。
3. 昭和燒滓は + 10メツシュ以上の大粒は大量採取實驗に於て Cu 0.430%, S 6.601%, -10メツシュのもの

は $Cu 0.430\%$, $S 1.826\%$ を示した。

4. 浮游選鑛に於ては海水を使用し浮選薬はバイン油セイカフロート、石灰、水硝子を用ひ $pH 7$ 前後に於て好結果を示した。

5. 浮游選鑛に依り得られた鐵鑛は $Cu 0.230\%$ $S 0.51\%$ 浮游せる部分は $Cu 3.96\%$, $S 15.04\%$ である。

6. 本法に依り熔鑛爐に對する硫酸滓の配合を増進し得る。

熔鋼中酸素迅速定量法

(日本鐵鋼協會第 23 回講演大會講演 昭和 15 年 4 月)

俵 信 次* 佐 藤 昇**

RAPID DETERMINATION OF OXYGEN IN THE MOLTEN STEEL.

Sinji Tawara and Noboru Sato.

SYNOPSIS: —A method was developed which is improved from the Herty Process and capable of determining the oxygen content in the molten steel in 15 minutes. Some minutes are required to separate carbides in case where the specimen contains more than 1% C and 1% Cr. But still it presumably meets the purpose because of the capability of determination within 25 minutes. Besides, various preparatory tests were conducted during the course of the present experiment and, consequently, it was recognized that the error happened in the analysis lies within the order of the experimental errors.

目 次

- I 緒 言
- II 分析方法要旨
- III 試 料
 - 1. 調製法 2. 化學組成
- IV 定量分析方法
 - 1. Herty 氏アルミナ法分析方法及所要時間 2. 本分析方法及所要時間 (1)迅速法 (2)準迅速法 3. 兩方法の比較
- V 試料の化學組成による兩方法適用範圍
- VI 本分析方法に對する考察
 - 1. 試料採取の際の Al 附加量 2. 鋼塊の偏析 3. 空試験値 4. Al_2O_3 の酸に對する溶解度試験 (1) Al_2O_3 粉末の調製 (2) 滲漬時間の影響 (3) 試料採取量の影響 5. 總括
- VII 結 論

により製鋼法の操作を適切に處理することが最も肝要であつて從來の分析法の如く定量に長時間を要するものは應用價值が極めて少い。日本學術振興會第 19 小委員會に於ても設立當初より之が研究を要望されたので著者等は 15 分間以内に熔鋼中の酸素を定量し得る方法を求め之を優秀鋼製造の指針とする目的で本研究に着手した次第である。

II 分析方法要旨

本分析方法は熔鋼中の酸素定量法として一般に實施されて居る Herty 氏¹⁾の提案せるアルミナ法の Al_2O_3 分析を極めて迅速に行ふものである。其の原理は熔鋼に過剰の Al を加へ試料中の酸素を Al_2O_3 となし之を迅速に分離し之より酸素を定量するにある。

I 緒 言

一般に高級特殊鋼の品質は其の含有酸素量に著しく影響されるもので砂疵の如き缺陷も主として酸化物に基因するのである。然るに鋼中の酸素量は熔解の際之を操業法により變じ得るが一旦凝固すれば其の除去は極めて困難である。仍て爐中精鍊過程に於て短時間に熔鋼中の酸素量を求め之

III 試 料

1. 調 製 法 〆 爐中の熔鋼を充分攪拌し一様になせる後柄杓 (容量約 1.5 kg) にて鋼滓を良く被せて汲出し直に滓を除き手早く約 15 g の Al 線 (熔鋼に對して約 1%) を挿入熔解し速かに金型 (第 1 圖) に鑄込む。凝固後鋼塊の

¹⁾ Herty, Freeman & Lightner. Bureau of Mines Reports of Investigations, No. 3, 166, Apr. 1932.

*, ** 海軍技術研究所材料研究部