

論 說

硫酸滓に関する研究(IV)

各種溶液に依る銅の浸出について

(日本鐵鋼協會第25回講演大會講演昭16.4.東京)

森 棟 隆 弘\*

STUDY ON THE PYRITE CINDER (IV)  
ON THE LEACHING OF COPPER WITH DIFFERENT SOLUTIONS

Takahiro Morimune

SYNOPSIS:— Following the study on the microscopic structure of copper, the author tried to leach it with 13 different solutions after sizing, obtaining good results in most of them. The conclusion is stated that the copper should be removed from the oversize by flotation as before.

I. 緒 言

現在迄の實驗に依り硫酸滓中の銅の形は黃銅鑛、斑銅鑛硫酸銅として存するものは主として塊狀、粒狀部分にあり  $Cu_2S$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2O$ , 硫酸銅として大部分の銅が存するのは粉狀部分であることを知つた。此處に後者は濕式收銅法で除き得る形のものであるから、十三種の液を用ひて浸出を試み、その間諸反應及び現象を調べた。

然し粉狀部分を取り去つた粉狀、塊狀部分は主として黃銅鑛として存し浸出液が作用せぬから、碎き浮游選鑛に依

り、銅を浮游せしめて除く前報のものが最も適當した方法である。

II. 實 驗 試 料

實驗に用ひた試料は新に得た次の十二種のものの内、水溶銅を差引いても、猶相當量浸出し得るだけ銅の殘存するもの七種について行つたが、昭和(IV)のものは最も模範的の成分を示すので、これを基準とした。

即ち鐵含有量は伏木 II, 午島 I, 王子を除いては概して高く、伏木 I, 新潟, 昭和電工, 連星等のものがそれであつて、その内昭和電工 V のものが著しく高い、銅は昭和製鋼のもの特に低く 0.076% を示し、伏木 I, 伏木 II 等

\* 哈爾濱工業大學

第 1 表 試 料 の 分 析

試料番號	試料名	Fe	Cu	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mn	P	水分
11	伏木(I)	54.417	0.160	1.385	12.71	0.840	0.478	0.482	0.028	0.022	1.17
12	伏木(II)	49.088	0.264	1.374	17.01	0.770	0.478	0.622	0.021	0.015	1.16
13	新 潟	55.427	0.376	0.955	15.70	1.237	1.154	0.427	0.073	0.018	0.20
14	昭和電工(IV)	55.483	0.553	1.889	9.23	1.770	0.830	1.060	0.064	0.017	1.12
15	昭 和 製 鋼	51.865	0.076	4.706	12.65	1.784	0.661	0.678	0.089	0.040	0.25
16	隅 田 川	53.015	0.307	1.766	12.80	1.837	0.901	0.567	0.072	0.025	1.40
17	鹽 釜	53.295	0.446	1.855	12.01	1.942	0.732	0.473	0.056	0.021	1.70
18	午 島 (I)	48.527	0.404	1.467	14.25	2.280	0.521	0.538	0.071	0.044	1.03
19	王 子	49.088	0.458	1.092	16.42	2.174	1.281	0.762	0.029	0.027	0.45
20	連 星	55.259	0.409	2.508	9.90	1.390	0.591	0.576	0.059	0.014	1.07
21	昭和電工(V)	62.551	1.322	1.202	11.91	1.950	0.788	0.697	0.051	0.011	1.13
22	午 島 (II)	52.454	0.466	1.443	14.83	1.740	0.985	0.014	0.035	0.014	1.04

も次いで低い。硫黄は昭和製鋼のものが4.7%を有する以外は低い方のものに屬し、1.5%前後のものが最も多く最低0.9%の硫黄を持つてゐる。珪酸は高い方のものであり9~17%、その他石灰、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、マンガ、磷、水分等については特に變つた試料は見られない。

第2表 水 溶 銅

試料名	全 銅	水 溶 銅	全銅に対する比率
伏木(I)	0.160	0.080	50.00
伏木(II)	0.264	0.166	62.87
新沼湯	0.376	0.148	39.36
昭和製鋼(IV)	0.553	0.093	16.81
昭和製鋼	0.076	0.027	35.52
隅田川	0.307	0.107	34.85
鹽釜	0.446	0.212	47.53
午島(I)	0.404	0.260	64.35
王子	0.458	0.032	6.99
連星	0.409	0.086	21.02
昭和(Ⅴ)	1.322	0.234	17.70
午島(II)	0.466	0.184	39.48

水溶銅の全銅に対する比率は伏木(I),(II),午島(I)等が高いが王子は低く、6.99%よりない。然も硫黄は餘り高く無い點から見ると、比較的高温で焙焼せられた試料と考へられる。その他昭和(IV),(V)連星等も水溶銅が少ない方である。

従つて水溶銅を差引いた残りが銅の餘り低いものは本實驗の目的に對し適當な試料で無いから、昭和(IV)を主とし、午島(II),新沼湯,隅田川,昭和(V),連星,王子等を使用した。

第3表 硫酸滓中の  $FeSO_4$  及び  $Fe_2(SO_4)_3$

試料番號	$FeSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	試料番號	$FeSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$
11	0.458	3.799	17	0.443	1.220
12	0.351	2.799	18	0.366	5.800
13	0.397	1.299	19	0.565	1.280
14	0.381	5.239	20	0.427	3.820
15	1.251	2.620	21	6.412	1.940
16	0.290	6.860	22	0.275	4.129

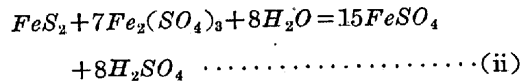
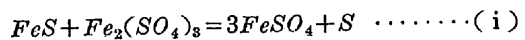
硫酸滓中の  $FeSO_4$  及び  $Fe_2(SO_4)_3$  は顯微鏡及び分析で判定し<sup>1)</sup>得られ特に粒鐵焙燒の場合には焙燒核の第3層の部分には硫酸第二鐵が著しく現れる<sup>2)</sup>。分析結果(第3表)を見るに  $FeSO_4$  は昭和製鋼を除いては概して低く、0.5%以下のものがないが、 $Fe_2(SO_4)_3$  は隅田川最も高く6.8%であり、5%以上のものは昭和電工(IV),午島(I)であつてその他も比較的高い。これは浸出の際銅の溶解を行ひ得るものであるから、多い程望ましい。

### III. 浸 出 液

浸出液は次の13種のものを用ひて恒温槽中にて、20°よ

り70°迄の温度で銅を浸出せしめた。これ等の液の濃度は通常濕式法に用ひられるものはその操業の程度とした。又此の液の選擇は硫酸滓中の銅の成分の關係上、硫化鐵及び酸化鐵の何れにも作用し勿論硫酸銅をも浸出し得るものを探つた。

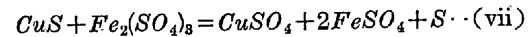
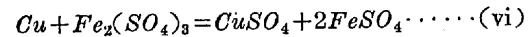
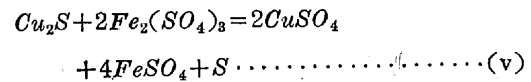
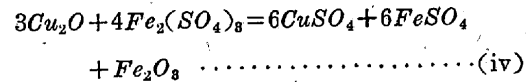
1. 硫酸第二鐵1%液及び3%液 本液は酸化銅、硫化銅用のもので、比較的緩やかに作用するが、相當時間後には良く浸出してゐる。又此の液は燒滓中の硫化亞鉛、硫化鐵、硫化鐵にも作用し、大部は  $FeSO_4$  を作り、少量の硫黄も遊離する爲、これを用ひたものは浸出殘渣の硫黄が低い傾向がある。



ただ此の液は一般の浸出液の如く  $Cu_2O$ ,  $CuS$  に強く働かない缺點を持つてゐる。

液の濃度1及び3%の2種としたが、薄い液でも相當の結果を收め得た。

銅に対する反應は



2. 鹽化第二鐵1%及び3%液 この液は約70°Cに保つた時好結果を示す液で、 $Cu_2S$  を溶かし  $Cu_2Cl_2$ ,  $CuCl_2$  を生じ、輕度の焙焼をすれば、黃銅鐵も溶かし得るとされてゐる液である。この液はこれ等の銅に對して良く働くが、缺點はこれで處理したものゝ濾過が困難と成り、長時間を要することである。此の實驗範圍では液の濃度は1%のものより3%のものが著しく効果が強い。

3. アンモニア8%液に炭酸アンモン1%を混じた液

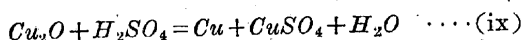
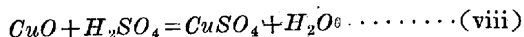
この液は比較的效果早く  $CuO$ ,  $Cu_2O$ ,  $Cu_2S$  に働き、進行の度合は液の色で良く知り得るが、回收の問題を含む。此の液は濃アンモニアを容量8%の割合に水と混合し、それに炭酸アンモンを加へたものである。

4. 硫酸1%及び2%液 これは濃硫酸を容量1%及び2%にせる液であつて、本來此の液のみでは酸化銅にのみ作用するのであるが、前述の如く燒滓中には  $Fe_2(SO_4)_3$  が

第4表 浸出中の水素イオン濃度変化

液種 経過日時 原液	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1%	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 3%	FeCl <sub>3</sub> 1%	FeCl <sub>3</sub> 3%	アンモニア 及 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2%	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 及 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaCN 0.2%	Fe(OH) <sub>3</sub> 及 NaCl	HCl 1%	水
原液	6.8	7.0	6.8	7.0	8.8	1.2	1.2	8.2	9.6	7.6	1.2	7.0
30mn	6.5	6.4	6.2	3.0	8.8	1.2	1.2	7.8	9.6	7.2	1.2	6.7
1h	3.0	3.0	2.8	1.4	8.6	1.2	1.2	7.8	9.2	5.8	1.2	5.3
3h	1.4	1.4	2.4	1.4	8.4	1.2	1.2	7.8	9.0	5.6	1.2	5.3
5h	1.4	1.4	2.2	1.4	8.4	1.2	1.2	7.8	8.6	5.6	1.2	5.3
12h	1.4	1.3	2.0	1.4	8.4	1.2	1.2	7.8	8.6	5.6	1.2	5.2
24h	1.4	1.3	2.0	1.4	8.4	1.2	1.2	7.8	8.6	5.6	1.2	5.0
2day	1.4	1.2	1.8	1.4	8.4	1.2	1.2	7.8	8.6	5.5	1.2	4.9
5day	1.3	1.2	1.6	1.4	8.4	1.2	1.2	7.8	8.4	5.4	1.2	4.8
10day	1.2	1.2	1.6	1.4	8.4	1.2	1.2	7.8	8.4	5.4	1.2	4.8
15day	1.2	1.2	1.6	1.4	8.4	1.2	1.2	7.8	8.2	5.4	1.2	4.8

あるから、それに作用せしめて、それと共に硫化物をも浸出せしめんとするにある。硫酸は特に CuO に良く作用し次の如くなるが Cu<sub>2</sub>O には時間を要する。



5. 硫酸第二鉄1%及びH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>5%混液 これは硫酸第二鉄のみの液を強化する爲と、焼滓中の硫酸第二鉄を活用するために用いた。

6. 炭酸アンモン2%液 酸化銅及び炭酸銅に対する液であるが、單獨に作用する力を見る爲に使用した。これも反應の進みは液の色に依り知り得る。

7. 青化ソーダ液 この液は銅を目的とする浸出には用ひられないが、常温で反應が好く進み、銅も稀薄液で良く浸出出来る。

8. 水酸化第二鉄1%及びNaCl1%混液 硫化銅に作用し、鹽化銅とする液である。

9. 鹽酸1%液 濃鹽酸容量1%の液で酸化鐵に働かせ且硫化鐵を分解せしめるために使用した。

10. 蒸溜水 水溶銅を取る以外は、硫酸第二鉄を働かせる爲のものである。

以上十二種の浸出液に依り、粒の部分を除いた粉のみの浸出を行ふが、粉の中には前報の如く FeS, Fe<sub>n</sub>S<sub>n+1</sub>, 又酸に依り SO<sub>2</sub> を發生したり、少量の金屬鐵を有するため、折角浸出した銅も多少は再沈澱するものと考へる。然し結果から見ると、それは尠い様である。

#### IV. 浸出中に於ける液の變化

浸出中に水素イオン濃度は如何なる状態に變るかを見る爲、昭和電工-48目のものにつき15日間の變化を見た。鐵物は2gを試験管に入れ、各液を25cc宛入れ、測定前

及び一回宛攪拌し東洋水素イオン濃度試験紙で測定した(第4表)。

上表で見ると如くアンモニア、炭酸アンモン、青化ソーダのものは水素イオン濃度數が少し低くなり、鹽酸、硫酸、硫酸第二鉄に硫酸を加へた液は始めより終り迄低いまゝであるが、他の諸液は次第に低くなる傾向を持つてゐる。水酸化第二鉄及び食鹽の混液は7.6より5.4迄しか降らないが、又浸出結果も餘り良く無かつた。硫酸第二鉄は3h後には既に1.4に降り、15日後は1.2と成るが、濃度の高い方の液は猶ほ此の傾向が著しい。これは此の液が残留 FeS<sub>2</sub> や磁硫鐵、硫化鐵に作用して硫酸を遊離するのもこれを促進するのであり従つて濃度の高い程早く酸性の度が進むのである、鹽化第二鉄の場合でも同じ傾向を取り、15日後は1.6及び1.4と成る。これも同じ理由と考へる、又水が次第に酸性と成るのは焼滓に含有せられる硫酸第二鉄を溶かし、それが硫化鐵と作用し、硫酸を生じる爲で15日後には4.8に成る。

又液の色はアンモニア及び炭酸アンモン混液及び炭酸アンモン液は浸出が進むに連れ、青色が増し、鹽酸液、硫酸液及び硫酸第二鉄に硫酸を混ぜる液は多少鐵が溶け込み、少し色を變へるが、他のものは色の變化を見ない。

#### V. 銅の浸出

前述の13種の浸出液を以て焼滓に應じた篩分けを行ひその篩下である即ち主として黃銅鐵以外の形の銅を含むものを浸出に依り銅を下げることを試みた。又浸出には温度の影響が大であるから、恒温槽を用ひ、試料は5g用ひ良く採取して互に均一成分と成るやうに勉めた。又液量は25ccとし、試験管中で浸出し、一日一回づゝ3mn攪拌した。

第 6 表 篩分けせるものゝ浸出 (昭和電工 IV)

浸出液	-5メツシ		-14メツシ		-28メツシ		-48率メツシ		-100メツシ		原 鑛	
	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率
$Fe_2(SO_4)_3$ 1% 液	0.331	36.10	0.304	39.45	0.281	39.70	0.114	74.09	0.198	54.79	0.341	38.34
$FeCl_3$ 1% 液	0.309	40.35	0.282	43.82	0.170	63.52	0.142	67.73	0.212	51.60	0.319	42.30
アンモニア 8% 液	0.461	11.01	0.355	29.29	0.240	48.50	0.126	71.36	0.188	57.07	0.404	26.95
$H_2SO_4$ 2% 液	0.347	21.14	0.266	47.02	0.215	53.86	0.189	57.05	0.206	52.97	0.471	14.83
$HCl$ 1% 液	0.391	11.14	0.340	32.28	0.310	33.48	0.227	48.41	0.225	48.63	0.408	28.22

1. 各種の粒の大きさのものゝ浸出結果 粒の大なるものは黄銅鑛が多きことより、如何なる程度のものより以下が良い結果を與へるかを調べた。第5表は昭和電工 (IV) のものを篩ひ分け分析したもので、その各々は原鑛を篩ひ分けた全篩下につき分析してあり、原鑛 (0.553% Cu) よ

第 5 表 篩分け及びその分析 (昭和 IV)

篩 目	篩の大きさ mm	篩 下%	分析 Cu %
5	3.982	90.5	0.518
14	1.168	78.5	0.502
24	0.589	68.1	0.466
48	0.295	57.2	0.440
100	0.147	29.0	0.438

り銅が多少宛低く成つてゐる。これは第1報に報告したやうに焙焼核の爲である。次にこれを5種の液で浸出し、浸出率を求めた。(第6表) 猶ほ比較のため原鑛を篩ひ分けせず、そのまま碎き-48とせるものも浸出した。

此の浸出温度は 50°C で 2 日間前記の方法で浸出したもので、-48 のものが概して好いが、-100 のものは又浸出が悪くなる。それは顯微鏡下で見ると微細な黄銅鑛で壊れた核より出たものと思はれるものが多い。即ち核中の黄銅鑛は稀には大のものがあるが、概して冷却が早い爲に小さいものと成る爲で、従つてそれが取れたものは -100 程度の小粒である。又原鑛を處理したものは浸出率は餘り良く

無いが、前述の如く浸出に不適當な形の銅が多い爲である。

本浸出は昭和 IV について行つたものであるが、他の焼滓も鏡下に見れば同一の傾向を持つて居り、同様の浸出結果を得るものと考えらる。

2. 各温度に於ける浸出 温度に依る浸出率の變化を見るため、恒温槽中で前と同様の實驗法に依り 2 日間 20°C より 70°C に至る浸出を行つた (第7表)。その結果に依ると  $Fe_2(SO_4)_3$  1% のものは 50°C 迄著しく反應が進むが、後は緩やかに進められ、3% のものは 40°C 迄著しく進み、その後は 1% のものと略等しい。 $FeCl_3$  は 1% のものは 50°C 附近よりは餘り進まぬが、3% のものは 70°C 迄良く進んで行く。アンモニアに炭酸アンモンを加へた液は 70°C にては蒸發の爲好い結果で無いが、それ迄は反應が早く浸出が進む、 $(NH_4)_2CO_3$  も概して反應が早い。 $H_2SO_4$  2% 及び  $Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$  液は何れも緩やかに温度高きに連れ強く作用する。 $NaCN$  は温度の影響が餘り無いが、水は 50°C 迄は比較的反應が進む。之等の反應で最高浸出率を示したのは 70°C に於て  $FeCl_3$  3% 液に依るもので 89.55% である。 $Fe_2(SO_4)_3$ 、又之に  $H_2SO_4$  を加へたもの、 $H_2SO_4$  單獨のものも結果が良い。 $NaCN$  は良い浸出液の様であるが猶

第 7 表 各温度に於ける浸出結果 (昭和 (IV) -48 目, Cu 0.440%)

浸出液	20°		30°		40°		50°		60°		70°	
	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率
$Fe_2(SO_4)_3$ 1%	0.354	19.55	0.263	4.23	0.182	58.64	0.114	74.09	0.105	76.14	0.092	79.10
$Fe_2(SO_4)_3$ 3%	0.330	25.00	0.248	43.64	0.114	74.09	0.103	76.59	0.094	78.64	0.089	79.78
$FeCl_3$ 1%	0.361	11.96	0.326	25.91	0.185	57.95	0.142	67.73	0.140	64.09	0.138	68.64
$FeCl_3$ 3%	0.337	23.41	0.246	44.09	0.174	60.45	0.123	72.05	0.062	85.91	0.046	89.55
アンモニア	0.322	26.82	0.305	30.68	0.144	67.27	0.126	71.36	0.125	71.60	0.301	31.60
$Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$	0.315	28.41	0.307	30.23	0.279	36.59	0.216	50.91	0.064	68.17	0.053	87.96
$(NH_4)_2CO_3$	0.408	7.73	0.385	12.50	0.220	50.00	0.162	63.18	0.158	64.09	0.152	69.55
$NaCN$	0.280	36.37	0.221	49.77	0.167	62.05	0.147	66.59	0.140	68.18	0.135	69.32
$Fe(OH)_3 + NaCl$	0.420	4.45	0.398	9.55	0.378	14.08	0.360	18.18	0.340	22.73	0.339	22.96
$HCl$ 1%	0.301	31.59	0.281	36.14	0.255	42.05	0.227	48.41	0.162	63.18	0.149	66.14
$H_2SO_4$ 2%	0.411	6.59	0.396	10.00	0.228	48.18	0.189	57.05	0.124	71.82	0.074	83.19
$H_2SO_4$ 1%	0.390	11.36	0.348	20.71	0.277	37.05	0.213	51.59	0.143	67.50	0.107	75.69
水	0.376	14.55	0.370	15.91	0.332	24.55	0.197	55.23	0.180	59.09	0.175	60.23

第8表 浸出の進度

浸出液	浸出期間 (日)													
	1		2		3		5		7		10		15	
	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率	銅%	浸出率
$Fe_2(SO_4)_3$ 1%	0.398	9.55	0.354	19.55	0.337	23.41	0.318	27.73	0.295	32.95	0.226	48.63	0.196	55.45
$Fe_2(SO_4)_3$ 3%	0.337	23.40	0.330	25.00	0.257	41.59	0.186	57.73	0.169	61.59	0.157	64.32	0.142	67.73
$FeCl_3$ 1%	0.365	17.05	0.361	17.95	0.297	32.50	0.245	44.32	0.244	44.55	0.211	52.05	0.198	55.00
$FeCl_3$ 3%	0.348	20.91	0.337	23.41	0.257	41.59	0.246	44.09	0.229	47.95	0.207	52.95	0.185	57.95
アンモニア	0.339	22.95	0.322	26.82	0.190	56.92	0.185	57.45	0.177	59.77	0.127	71.14	0.101	77.05
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$	0.388	11.82	0.315	28.41	0.257	41.59	0.226	48.64	0.220	50.00	0.201	54.32	0.177	59.77
$(NH_4)_2CO_3$	0.423	3.86	0.406	7.73	0.257	41.59	0.246	44.09	0.235	46.59	0.202	54.09	0.159	63.86
NaCN	0.385	12.50	0.280	36.36	0.250	43.18	0.227	48.41	0.208	52.73	0.177	59.97	0.154	65.00
$Fe(OH)_3 + NaCl$	0.428	2.73	0.420	4.55	0.370	15.91	0.344	21.82	0.339	22.95	0.330	25.00	0.321	27.65
$H_2SO_4$ 2%	0.432	1.82	0.301	31.59	0.207	52.95	0.166	62.27	0.157	64.32	0.153	65.23	0.148	66.36
$H_2SO_4$ 1%	0.313	28.86	0.290	34.09	0.267	39.32	0.237	46.14	0.181	58.86	0.178	59.55	0.176	60.00
HCl 1%	0.315	28.40	0.301	31.59	0.277	37.05	0.258	41.36	0.240	45.45	0.208	52.73	0.194	55.91
水	0.427	2.95	0.376	14.55	0.375	14.77	0.341	22.50	0.331	24.77	0.326	25.91	0.320	27.27

は研究を要する。

3. 浸出の進度 浸積日数に依る浸出の進度を見る爲、前述と同様の実験方法に依り昭和 IV -48 目のものを 20°C で浸出した (第8表)。浸出期間は 1~15 日であるが、その最も長いものでも、50°C にて 2 日浸出せるものと (第7表) 略、等しい程度しか進まぬ。又その浸出はアンモニア炭酸アンモン、硫酸 2% のものが初めの 3 日間に浸出し得る全量の約 75% を進み、次いで青化ソーダのものが初めに稍、進むが、他は緩やかに進んで行く。従つて何れの試料も浸出期間の長い程或る限度迄は多く浸出してゐる。此の浸出が高温に成るに連れ即ち第7表の結果から考へると 2 日間の浸積で 30°C で約その 40~55%, 40°C で 55~85%, 50°, 60°, 70°; で浸出し得る全量の 95% 迄を溶かすと云ふことが出来、要するに温度の上昇に連れ同じ傾向は辿るが、それが促進され時間が縮少されるものと考へる。

4. 各種焼滓の浸出 次に 6 種の試料を浸出した。之等は何れも水溶銅を除き、相当量を銅を残すものについて行つた。浸出液を比較的特殊の性質を持つ液 4 種を使つた。

此の焼滓の浸出に使つた焼滓は -28 メツシのもので、そ

第9表 -28 メツシの重量比率及びその分析

産地名	-28メツシ%	銅%	産地名	-28メツシ%	銅%
新潟	60.7	0.336	昭和V	76.2	0.504
午島	66.8	0.374	連星	55.4	0.367
隅田川	82.0	0.277	王子	56.0	0.403

第10表 各種焼滓の浸出 -28 メツシ

産地	新潟	隅田川	王子	連星	昭和(V)	午島
浸出液						
$Fe_2(SO_4)_3$ 1%	0.274	0.103	0.308	0.238	0.387	0.140
アンモニア 8%	0.282	0.154	0.314	0.247	0.372	0.157
$H_2SO_4$ 1%	0.282	0.122	0.301	0.233	0.311	0.208
HCl 1%	0.254	0.117	0.295	0.259	0.300	0.149

のまま浸出液に入れた。第9表の如く単に篩分けに依つて多くの試料は多少銅の低いものと成つて居るが、昭和 V のものだけは著しく下つてゐる。

第11表 粉碎浸出結果 (-28 のものを -80 に碎く)

産地	新潟	隅田川	王子	連星	昭和V	午島
浸出液						
$Fe_2(SO_4)_3$ 1%	0.084	0.058	0.103	0.128	0.127	0.066
浸出率	75.00	62.82	74.44	65.12	74.80	82.35

第10表の浸出結果を見ると、-28 の比較的大形の粒を持つものでも、隅田川及び午島のもものは使用し得る範囲に成つてゐるが、これを更に碎き -80 とせるものは第11表の如く同じく 50°C, 2 日間で好く浸出せられ優良な結果を示してゐる。即ち之等の実験に依り顕微鏡にて銅の組織及びその粒の大きさを判定し、可能なりと判断せられたる篩下の銅の浸出は製鐵原料として使用し得る範囲と成る。

5. 攪拌に依る浸出 攪拌に依る浸出の進度を見る爲に昭和 IV のものを 5g 液を 150 ㏄取り電動攪拌器で 5, 15, 30, 60mm 攪拌した。使用液は硫酸第二鐵、アンモニア及び炭酸アンモン混液、2% 硫酸の三種で、その各は短時

第12表 攪拌に依る浸出 (昭和 IV)

浸出液	攪拌時間mm	残渣銅%	浸出率
$Fe_2(SO_4)_3$ 1%	60	0.281	36.14
	30	0.281	31.36
	15	0.333	24.32
	5	0.341	22.50
	アンモニア及び炭酸アンモン混液	60	0.243
2% $H_2SO_4$	30	0.261	40.68
	15	0.284	35.45
	5	0.299	32.05
	60	0.270	38.64
	30	0.287	34.77
15	0.323	26.59	
5	0.354	19.55	

第13表 殘渣成分

試料番號	試料名	Fe	Cu	S	P	處理法
108	昭和-48	55.495	0.053	2.095	0.040	$Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$ 液, 70°, 2日浸漬
192	昭和-48	55.620	0.169	1.800	0.041	$Fe_2(SO_4)_3$ 1% 液, 20°, 7日浸漬
194	昭和-48	55.614	0.029	0.742	0.040	$Fe_2(SO_4)_3$ 3% 液, 20°, 7日浸漬
244	隅田川-28	55.255	0.147	0.584	0.024	HCl 1% 液, 20°, 2日浸漬
429	王子-28	49.122	0.359	2.522	0.027	水, 硫酸 2%, アンモニア液處理
430	速星-28	55.262	0.011	1.347	0.014	水, 硫酸 2%, アンモニア處理

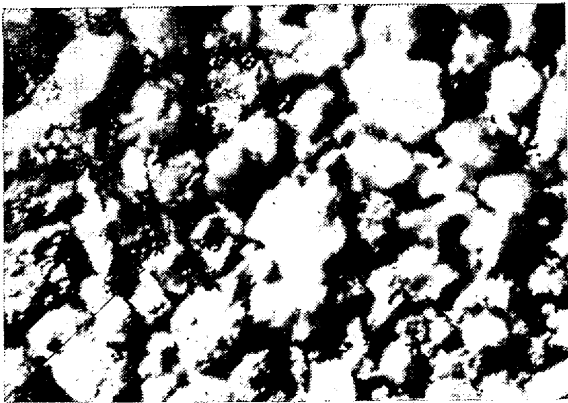
間ではあるが 30°C 乃至 40°C に 2 日浸漬したものと略同様の浸出を行ひ得て居る。

### VI. 殘渣の成分

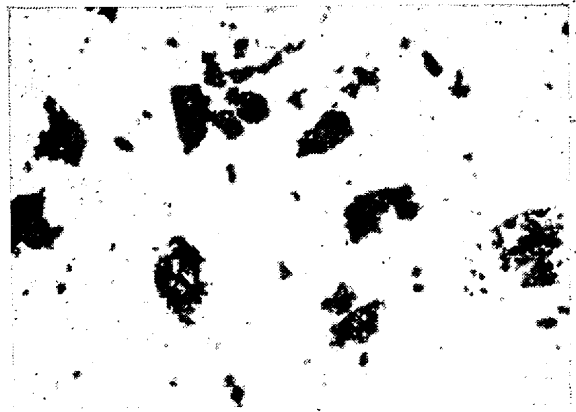
1. 殘渣の化學成分 殘渣の品位を知る爲に浸出殘渣、即ち精鑛の各部分に於けるものを取り出し分析を行つた。第 13 表で 108 號のものは昭和電工 (IV) で、銅は低いが硫黄は比較的高い。即ちこの種の液では硫化鐵を多量には分解し得ないこととなる。192 號のものは銅が寧ろ高い方で硫黄も高い。194 號のものは銅が低く、硫黄も比較的低い。これ等のものは鐵、磷は餘り變化を見られない。244 號の隅田川のものは鹽酸で浸出した爲、硫黄は低いが、銅は餘り低くない、429、430 號は共に 3 種の液で順次浸出

したもので、前者の銅は餘り浸出し得て居ないが後者ののは良くされてゐる。

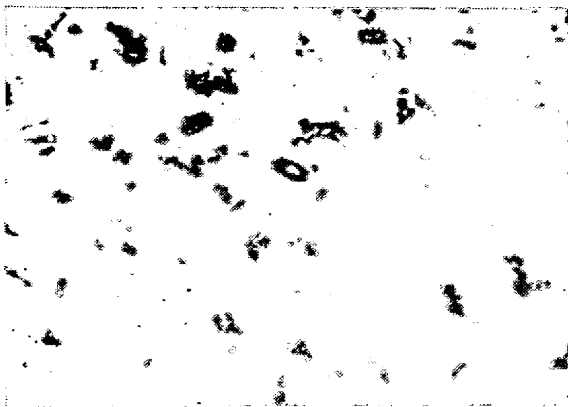
2. 殘渣の顯微鏡に依る觀察 第 1 圖はアンモニア、炭酸アンモン混液で浸出後 2%  $H_2SO_4$  で浸出した殘渣で、中央の光澤あるものは黄銅鑛で、その廻りは主として赤鐵鑛より成る。一般に浸出殘渣は黄銅鑛が金屬光澤でよく輝いて存してゐるのが見える。第 2 圖は第 13 表の 108 號の昭和 (IV) ものを寫したもので圖で見えるのは赤鐵鑛の部分のみである。第 3 圖は 192 號で殘留した  $Cu_2S$  を示した第 4 圖は 194 號のもので、昭和 (IV) を硫酸第二鐵 3% で處理したもので  $FeS$  の残つてゐるのを示し、20°C に 7 日浸漬しても存することから  $FeS$  との反應は相當時間を要するを知る。第 5 圖は同試料の  $Fe_2O_3$  を示し、その内黒味の



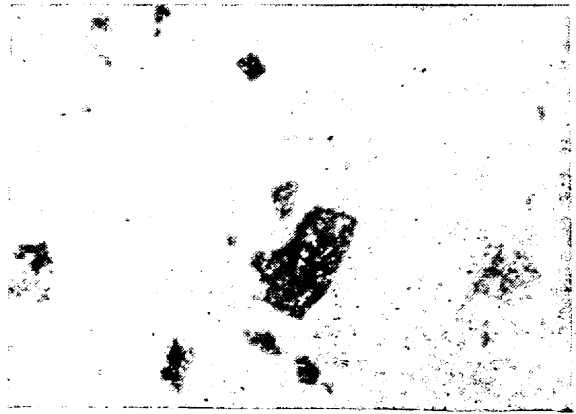
第 1 圖 × 50



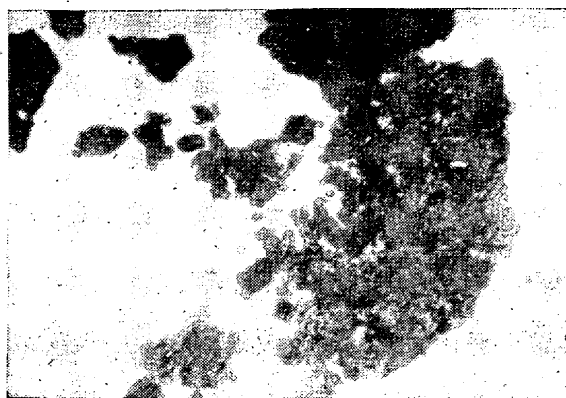
第 2 圖 × 300



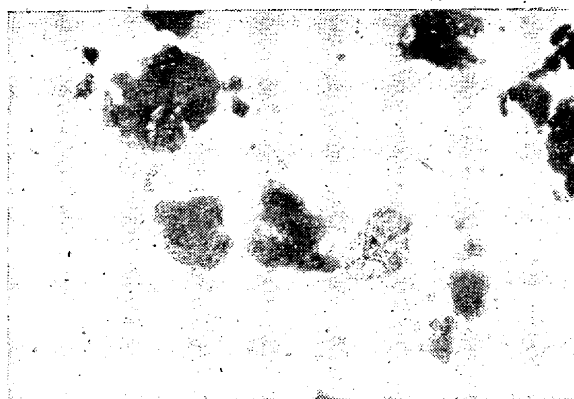
第 3 圖 × 300



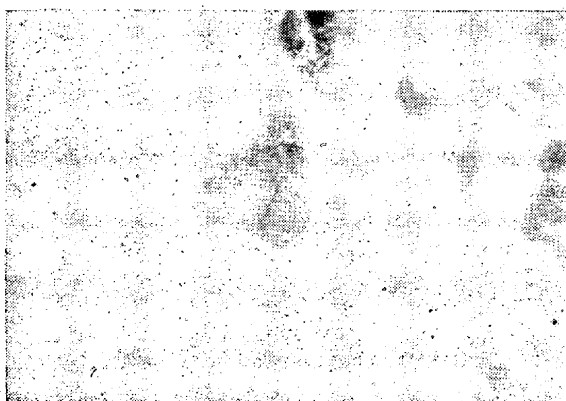
第 4 圖 × 300



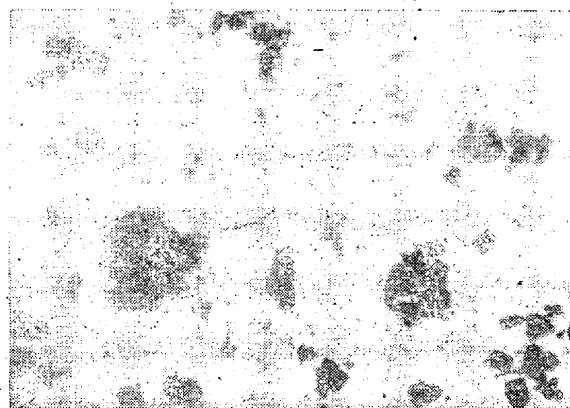
第5圖 × 300



第6圖 × 350



第7圖 × 300



第8圖 × 350

強いものが  $FeS$  である(上端)。第6圖は金屬光澤を有する磁硫鐵礦であつて、上の黒色の組織は赤鉄礦である。第7圖は430號で浸出後も猶  $FeS$  が赤鉄礦中に混入せるものを示す。第8圖は192號試料のもので、 $Cu_2S$  とその龜裂である。

## VII. 結 論

1) 前報に依り粒狀及び塊狀部の銅は主として黄銅礦より成るため浮選を必要とし、粉の部分は  $CuSO_4$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2O$ ,  $CuS$ ,  $Cu_2S$  より成り、然も微細に存するため、浸出に依り脱銅するが適當である。

2) 燒滓中の  $Fe_3(SO_4)_4$  は 1.22~6.86%  $FeSO_4$  は 0.29~1.25% である。

3) 浸出中の水素イオン濃度の變化はアンモニア系統、青化ソーダを除き概して酸性側に進む。

4) 昭和(IV)-48の試料につき  $20^{\circ}$ ~ $70^{\circ}$  に各2日浸積せる結果に依れば、概して高工程浸出が進み、最高浸出率は 89.55% である。

5) 浸出の速度を見るに、アンモニア混液、炭酸アンモニア液、硫酸は比較的早く作用し、他の液は緩やかに働く。

6) 篩分けたるものゝ浸出は原礦のものに比し -100 を除き著しく良い。

7) 浸出残渣たる鐵精礦を鏡下に見るに黄銅鐵  $Cu_2O$  少量の  $Cu_2S$  及び  $FeS$  等の残留するのを認める。

8) 本浸出法は黄銅礦、 $Cu_2O$ ,  $CuS$  多きものには適用し得ず、これ等のものは豫め充分檢鏡するを要する。

9) 浸出に使用せる13種の液は何れも特長を有し、夫々の鑛石に對し特長を發揮するため浸出液の決定は燒滓中の銅の形及び量を判定後に行ふ要がある。

以上本報告を終るに際し、實驗中終始御教示を頂いた當學佐藤恒義教授に感謝の意を表し、實驗に助力されたる當學助手レベデフ君の勞を多くする。

## 引用文献

- 1) 森棟隆弘：硫酸滓成分の顯微鏡的觀察：滿洲冶金學會誌，昭和17年6月。
- 2) “ ”：鐵と鋼 27 (昭和16年) 742。