

論 文

硫酸焼鉱の脱銅，脱亜鉛などに関する中間試験結果について\*

(硫酸焼鉱の流動化選択塩化焙焼に関する中間試験—II)

岡嶋和久\*\*・井上道雄\*\*\*・佐野幸吉\*\*\*\*

On the Results of Pilot Plant Tests on Decopperization, Dezincification, etc. of Pyrite Cinders.

(Pilot plant tests on selective chlorination roasting of pyrite cinders—II)

Kazuhisa OKAJIMA, Michio INOUYE and Kokichi SANO

Synopsis:

The results of pilot plant tests for selective chlorination roasting of pyrite cinders by the fluidizing roaster were reported in this paper.

The results were summarized as follows:

(1) Under the roasting conditions of 1.3% Cl<sub>2</sub> in air, about 940°C and 40~45 mn., over 80% of the copper in the pyrite cinder was eliminated. The particle size had little effect on the decopperization obtained.

(2) The zinc and sulfur were effectively eliminated and the iron loss was small, but the cobalt remained unchanged.

(3) The present tests gave fully satisfactory results.

I. 緒 言

前報<sup>1)</sup>に詳述した操業条件における試験結果をここにのべる。

本試験では特に脱銅に主眼をおき，脱銅に対し塩素含量，処理時間，処理温度，給鉱量，銘柄，粒子径などがいかに影響するかを明らかにし，その好適条件をもとめた。ついで，脱銅とまったく同一操業条件下における脱亜鉛，脱硫について調べ，鉄の歩留りを知る意味で鉄含量変化をも明らかにした。熱力学的計算によれば本条件下のコバルト除去はまったく望みえないはずであるが，これについても簡単に当つてみた。

II. 脱銅結果

日鉱日立を例にし，脱銅におよぼす塩素含量の影響を約 890°C で試験し Fig. 1 に示した。破線は銅含量を，実線は脱銅率をあらわすが，以下脱銅のみならず脱亜鉛においても同様な表現とした。

塩素含量は 0.7, 1.3, 2.0% の 3 種で，その含量の増大につれて脱銅速度も脱銅限も増大するが，脱銅限に関しては処理時間が長くなるほど 3 者に近接する傾向が

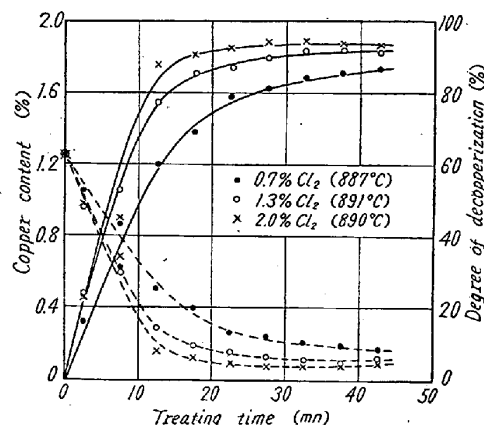


Fig. 1. Influence of chlorine content on decopperization. (Nikkōhitachi pyrite cinder)

ある。脱銅という点からすれば塩素含量を増大せしめることは確かに好ましいが，他方には鉄損失の増大，腐食

\* 昭和34年11月本会講演大会および昭和35年5月本会東海支部講演会にて発表

\*\* 名古屋大学工学部講師

\*\*\* " 教授，工博

\*\*\*\* " 教授，理博

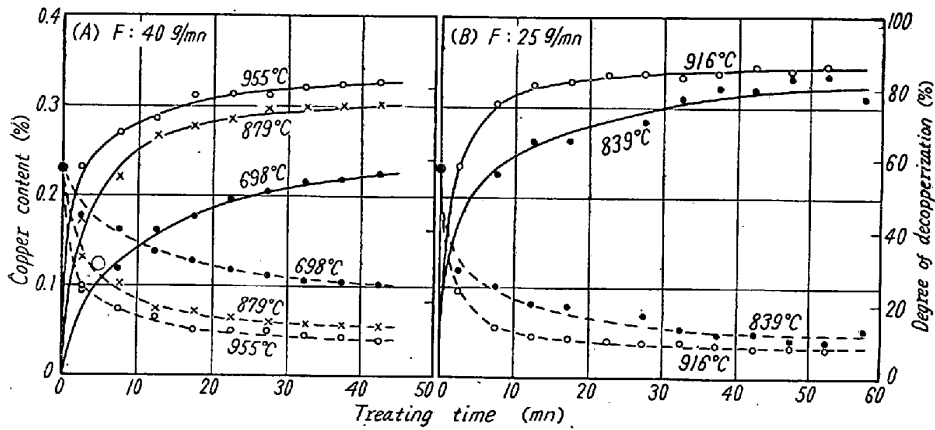


Fig. 2. Decopperization of Yawata pyrite cinder.

問題の発生, 処理費の増加などの危険性があるため, 実験室的研究の場合と同様, 以下すべて  $1.3\% \text{ Cl}_2$  の条件とした。

処理温度に関しては, Fig. 2 (A), (B) の結果からおおよその傾向を知ることができる。すなわち, 温度が上昇すれば比較的低温度範囲では急激に, 高温度範囲では徐々に脱銅率が上昇し,  $950^\circ\text{C}$  前後の温度になればかなりの高脱銅率となる。

Fig. 3 は八幡の給鉱量  $25 \text{ g/mn}$  と  $40 \text{ g/mn}$  の場合の Fig. 2 (A), (B) から処理時間 40 分における値をとり, 処理温度に関して図示したものである。この結果から給鉱量を少なくすれば, すなわちこのようにすれば必然的に平均滞留時間が増大するから脱銅率が幾分増加する結果となる。

Fig. 4 (A), (B) は銘柄による脱銅の相違を明らかにしたもので (A) は低銅含量の, (B) は高銅含量の試料による結果である。低銅含量の場合は  $40\sim45$  分処理後の脱銅率は約  $80\%$  程度であるが, 残存銅含量は約  $0.04\%$  とかなり小さい。他方, 高銅含量の場合は脱銅率が  $85\sim93\%$  で明らかに低銅含量の場合よりも大きく, 残存銅含量も  $0.04\sim0.1\%$  とまず申し分ない値である。しかし脱銅に関する銘柄の相違は明らかで, 脱銅限にも脱銅速度にもそれがみられる。かくのごとき多少の相違はあつても, いずれの試料もかなり急速に脱銅が進行することは間違いなく, 約 15 分も処理すれば相当量の銅が除去でき, それ以後の銅の除去は僅かとなり脱銅率はほぼ一定となる。現在各製鉄会社で使用せる硫酸焼鉱の銅含量は  $0.2\%$  付近である点を考えれば, 高銅含量の場合の  $0.04\sim0.1\%$  は充分なる成果といえる。他方, 現在製鉄会社で使用せる低銅含量の硫酸焼鉱の場合に, その銅含量を  $0.04\%$  までも減少しうる事実は, 製鉄原料として焼鉱を利用する場合にその使用枠限を大巾

に拡大しうる可能性を生ぜしめる点で誠に好ましい結果といえる。

Fig. 5 (A), (B) は粒子径と脱銅の関係調べた結果で処理前試料ならびに  $5\sim10$  分,  $35\sim40$  分処理の溢流鉱を篩分けした後分析したものである。江戸川化学の処理前試料の銅含量は粒子径によつてかなり相違する特異な曲線形を示し,  $941^\circ\text{C}$  における  $5\sim10$  分,  $35\sim40$  分の曲線形もなお処理前試料の形を残存してはいるが, 処

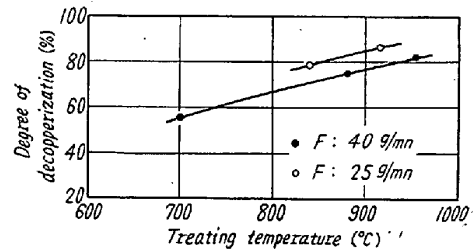


Fig. 3. Influence of feed rate on degree of decopperization. (Yawata pyrite cinder, 40mn)

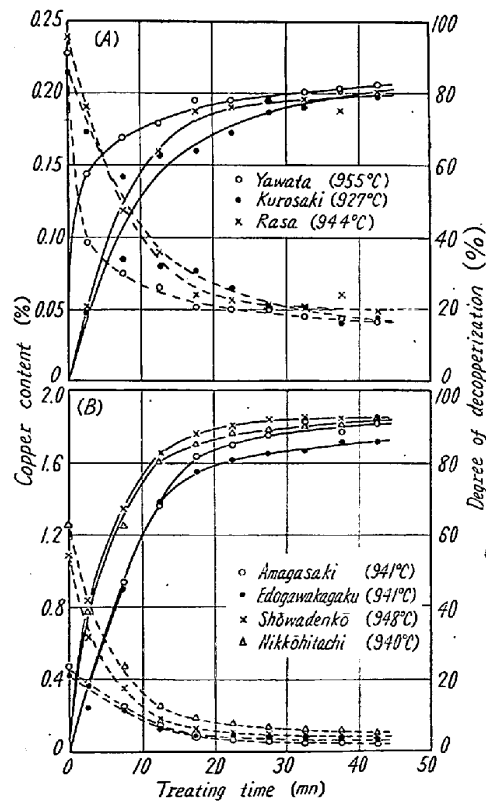


Fig. 4. Decopperizations of several pyrite cinders.

理時間の経過にしたがい次第に水平化への傾向のあるところから、銅含量の多いものほど脱銅し易いということになる。これらの結果からすれば、脱銅には粒子径よりもむしろ試料の銅含量の大小の方がより大きく影響することになる。かくのごとく、粒子径によつてその脱銅がほとんど影響されないという事実は、できれば比較的粒

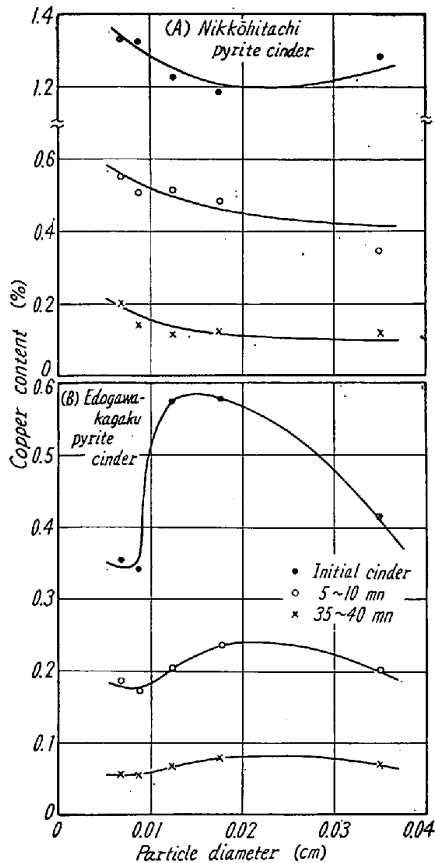
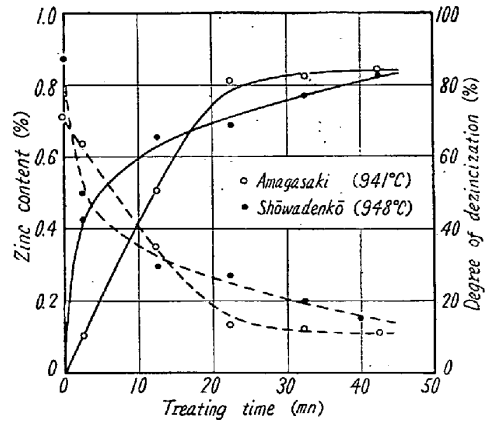


Fig. 5. Influence of particle diameter on decopperization.



註) 図中 Degree of dezincization (%) は Degree of dezincification (%) の誤り

Fig. 6. Dezincifications of Amagasaki and Shōwadenkō pyrite cinders.

子径の大きい硫酸焼鉱を要求する製鉄の立場からいつて重要である。

### III. 脱亜鉛結果

Table 1 の日鉱日立の例によると、0.7~2.0% Cl<sub>2</sub> の範囲内の40~45分処理における脱亜鉛におよぼす塩素含量の影響はほとんど認められなくて、ただ時間的に塩素含量が多ければ脱亜鉛速度が大きくなるにすぎない。

Fig. 6 は脱亜鉛速度をみたもので、尼崎と昭和電工の結果であるが、これと脱銅速度とを較べれば明らかなようにいずれもその脱亜鉛速度は脱銅速度よりは小さい。しかし、40~45分処理後は脱亜鉛がかなり進行し脱亜鉛率は約 82% にも達する。脱亜鉛速度が比較的小さいのはおそらく焙焼炉内の上下の温度差が大きいためである。

Table 1. Dezincification results.

Kinds of pyrite cinder	Treating temperature (°C)	Chlorine content (%)	Treating time (mn)	Zinc content (%)	Degree of dezincification (%)
Nikkōhitachi	887	0.7	10~15	0.39	20.4
"	891	1.3	"	0.24	51.0
"	890	2.0	"	0.11	77.6
"	887	0.7	40~45	0.13	73.5
"	891	1.3	"	0.12	75.5
"	890	2.0	"	"	"
Yawata	698	1.3	40~45	0.28	58.8
"	879	"	"	0.20	70.6
"	955	"	"	0.12	82.4
Kurosaki	927	1.3	40~45	0.24	63.1
Rasa	944	"	"	0.14	56.3
Amagasaki	941	"	"	0.11	84.5
Edogawakagaku	"	"	"	0.06	64.7
Shōwadenkō	948	"	"	0.15	82.8
Nikkōhitachi	940	"	"	0.10	79.6

Table 1 からわかるごとく、1.3%  $Cl_2$ 、約  $940^\circ C$ 、40~45 分の条件での各種硫酸焼鉱の脱亜鉛率は 56~85 % であるから、脱銅ほどではないとしても好結果といえよう。

#### IV. 脱 硫 結 果

0.7, 1.3, 2.0%  $Cl_2$  の場合の時間的硫黄含量変化を Fig. 7 に示した。実線は硫黄含量を破線は脱硫率をあらわす。

本法は焙焼処理法であるからして当然温度を上昇させれば脱硫するにいたる。したがって塩素ガス流通前においても硫黄がかなり減少するわけで、塩素ガス流通開始時(0分)の脱硫率約 77% からこれが明らかであろう。時間的には約 12 分までは硫黄はほとんど変化しないが、

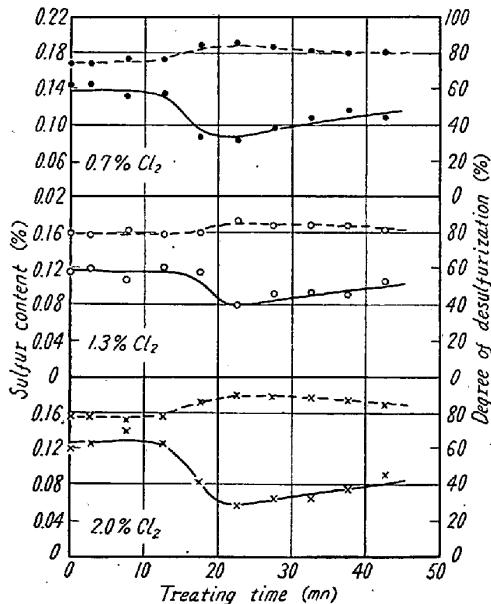


Fig. 7. Influence of chlorine content on desulfurization. (Nikkōhitachi pyrite cinder,  $887\sim 891^\circ C$ )

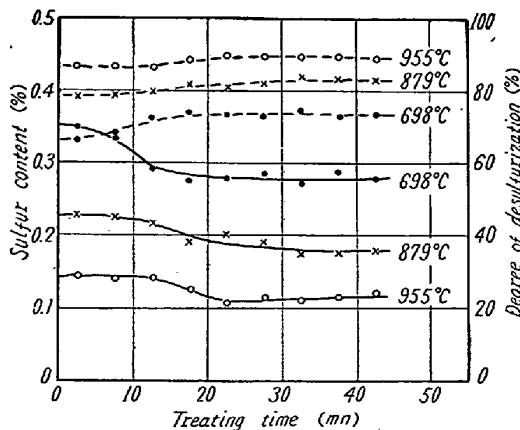


Fig. 8. Desulfurization of Yawata pyrite cinder.

12 分すぎると減少し始める。塩素含量の影響は 0.7% と 1.3% とではあまり明瞭ではないが、これを 2% の場合と比較すれば塩素含量の増大による脱硫効果は考えられる。

Fig. 8 は各処理温度における時間的变化をみたもので処理温度が低下するほど硫黄含量の一定値から減少し始める時間が早くなる。これは硫黄含量が減少し始めるところの時間から塩素による脱硫効果が生ずるためであろう。この脱硫効果に時間的なずれが生ずる原因としてはつぎの 2 つがあげられる。すなわち銅、亜鉛が除去されることによつて脱硫され易い状態になるという原因と脱硫効果が生ずる時間以前では脱銅、脱亜鉛に塩素が消費されるがため、空気中の塩素含量が減少し脱硫効果が少ないが、ある時間経過すると脱銅、脱亜鉛が充分進行するため脱硫に関する塩素量が多くなるという原因であるが、後者がもしおもなる原因であるならば脱硫速度が脱銅速度、脱亜鉛速度よりもかなり小さくなければならないはずであるが実際は硫黄が減少し始めてある値に達する時間が案外に短いことと、Fig. 7 の塩素含量の比較的小さい影響の結果から考えて後者の原因には多分の疑問がある。

脱硫の程度からいえば、脱硫に関する塩素の影響はきわめて僅かで、脱硫はおもに焙焼温度によつて支配されるといえる。

脱硫率に関しては Table 2 に示したごとく、江戸川化学のみが異常に小さいがその他のものは 82~91% にも達している。実際にはこれらの処理鉱はさらに焼結の際にも脱硫されるから、江戸川化学のごとき残存硫黄含量の多いものでも必ずしも製鉄原料として不向であるとはいえないのである。

#### V. 鉄 の 歩 留 り

Table 3 は鉄含量変化を示したものであるが、塩化焙焼処理したものは脱銅、脱亜鉛などによる重量減があるため見掛け上鉄含量が増加している。日鉱日立の  $889^\circ C$  における値は 3 種の塩素含量の試験における平均値である。

いま、硫酸焼鉱中の銅、亜鉛をそれぞれ  $CuO$ 、 $ZnO$  と仮定してその脱銅率、脱亜鉛率から重量の減少率を計算してみると、40~45 分処理の日鉱日立 (2%  $Cl_2$ ,  $890^\circ C$ ) では 1.9%、江戸川化学 ( $941^\circ C$ ) では 0.6%、尼崎 ( $941^\circ C$ ) では 1.3% となる。もし鉄損失がなければこの程度の鉄含量の増加が期待されるわけである。もちろん、この計算には大雑把な仮定が入っているからあまり正確なものではないが、これと Table 3 の結果

とを比較すれば鉄含量の増加はほとんど計算値に近く，鉄の歩留りは100%に近いとみなすことができる。塩素含量の影響は0.7~2.0%の範囲内では目立つほどのものではない。

### VI. 脱コバルトについて

コバルトの酸化物と塩化物の生成自由エネルギー値<sup>2)</sup>を用いた熱力学的計算からすれば，本条件下での脱コバルトはまったく望みえないはずである。コバルト含量の変化をTable 4に示したが塩化焙焼処理してもコバルト含量はほとんど変化しない。コバルトはその含量からして有害性は少ないが，回収という面からすれば残念である。

### VII. 結 言

使用した硫酸烧鉱は0.21~0.24% Cuの低銅含量のもの3種類と0.42~1.26% Cuの高銅含量のもの4種類である。これらの試料を用いた中間試験の流動焙焼炉による中間試験結果を要約すればつぎのごとくなる。

(1) あらかじめ脱銅におよぼす塩素含量の影響について簡単に調べた後，1.3% Cl<sub>2</sub>の条件で以下試験をお

Table 2. Desulfurizations of several pyrite cinders. (1.3%Cl<sub>2</sub>, 40~45mn)

Kinds of pyrite cinder	Treating temperature (°C)	Sulfur content (%)	Degree of desulfurization (%)
Yawata	955	0.12	88.5
Kurosaki	927	0.06	89.3
Rasa	944	0.07	82.1
Amagasaki	941	0.15	87.8
Edogawakagaku	〃	1.39	26.1
Shōwadenkō	948	0.06	90.8

量の大小はかなりの影響があり，銅含量の多い試料ほど脱銅率は大きい。

(2) 0.7~2.0% Cl<sub>2</sub>の範囲内では脱亜鉛におよぼす塩素含量の影響はほとんど認められない。また，脱亜鉛速度は焙焼炉の構造に起因するためか案外に小さい。好適条件での40~45分処理後の脱亜鉛率は56~85%であった。

(3) 一部を除いては脱硫はかなり良好である。脱硫におよぼす塩素の影響は小さく，脱硫は主として処理温度に支配される。

(4) 中間試験の結果は脱銅，脱亜鉛，脱硫ともかなりの好結果であり，それに鉄の歩留りはほとんど100%に近いから優秀なる成果といえる。ただ，本条件下でコバルトがまったく除去できない点は残念である。

Table 3. Change of iron content in selective chlorination roasting.

Kinds of pyrite cinder	Treating temperature (°C)	Chlorine content (%)	Treating time (mn)	Iron content (%)
Nikkōhitachi	889	0	0	47.1
〃	887	0.7	40~45	48.9
〃	891	1.3	〃	47.8
〃	890	2.0	〃	48.3
Yawata	698	1.3	40~45	60.8
〃	879	〃	〃	61.1
〃	955	〃	〃	〃
Amagasaki	941	0	0	59.8
〃	〃	1.3	40~45	61.9
Edogawakagaku	〃	0	0	55.2
〃	〃	1.3	40~45	55.3

こなった。脱銅におよぼす給鉱量の影響は給鉱量が少ないほど脱銅率が上昇する結果となる。

脱銅速度はいずれも大きく，処理時間約15分で脱銅率はかなりの程度にまで達し，以後その上昇は緩慢となる。処理温度の上昇は脱銅率を増大せしめるが熱経済，流動性などからして940°C付近が好適温度と思われる。

一応の好適条件，1.3% Cl<sub>2</sub>，約940°Cの40~45分処理の結果は，低銅含量試料の脱銅率は約80%で残存銅含量は約0.04%，高銅含量試料の脱銅率は85~93%で残存銅含量は0.04~0.1%であり好結果である。

脱銅におよぼす粒子径の影響は小さいが，試料の銅含

Table 4. Change of cobalt content in selective chlorination roasting. (1.3% Cl<sub>2</sub>, 40~45mn)

Kinds of pyrite cinder	Initial cinder		Roasted cinder	
	Cobalt content (%)	Treating temperature (°C)	Treating temperature (°C)	Cobalt content (%)
Yawata	0.050	955	955	0.047
Kurosaki	0.056	927	927	0.059
Rasa	0.065	944	944	0.051
Amagasaki	0.068	941	941	0.073
Edogawakagaku	0.109	〃	〃	0.102
Shōwadenkō	0.038	948	948	0.035
Nikkōhitachi	0.035	940	940	0.032

終りにのぞみ、本研究遂行に当り、快く多量の試料を提供していただいた八幡製鉄(株)八幡製鉄所、富士製鉄(株)釜石、広畑各製鉄所、日本鋼管(株)川崎製鉄所、住友金属工業(株)小倉製鉄所、尼崎製鉄(株)尼崎製鉄所の各社に厚く御礼申し上げる。また、本研究のため熱心に協力された杉浦義次郎、小畑直己、鈴木広彦、早野和成、池田昌美の諸君に対し感謝の意を表す。なお、本研究は文部省

化学研究促進費によつたことを付記して謝意を表する。  
(昭和36年1月寄稿)

#### 文 献

- 1) 岡嶋, 井上, 佐野: 鉄と鋼, 47 (1961), 1137
- 2) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS:  
Metallurgical Thermochemistry, (1956),  
p. 322

## 鋼浴温度連続測定法の検討\*

(溶鋼温度の連続測定について—I)

小野寺真作\*\*・荒木田 豊\*\*\*・平岡 昇\*\*\*

### Some Remarks on the Technique of Continuous Temperature Measurement for Steel Bath.

(On the continuous immersion pyrometry of molten steel—I)

Shinsaku ONODERA, Yutaka ARAKIDA and Noboru HIRAOKA

#### Synopsis:

To make sufficient control of the casting temperature that is one of the important factors in ingot making, the temperature change in ladles must be known precisely and successively.

A technique of continuous immersion pyrometry has been developed which was established to measure the temperature of steel bath in a ladle uninterruptedly from tapping to casting.

In this method, a long hollow steel spindle covered with refractory sleeves and a refractory endblock (stopper head) is used as the protecting tube of thermocouples, with additional silica sheaths inserted into the top of the endblock. This protecting rod is held vertically in molten steel.

After some preliminary tests have been made, the continuous measurement of temperature in ladle becomes a daily work, and the casting temperature is being controlled precisely.

Up to now, the results obtained from these measurements are as follows:

(1) In a ladle, the slag layer seems to be a good and effective thermal insulator, so the temperature of molten steel in the upper part is considerably higher. Therefore, the temperature of casting stream rises gradually.

(2) The larger the capacity of a ladle, the smaller the rate of temperature drop of molten steel in the ladle.

(3) The variation of temperature drop from tapping to casting in large ladles is smaller than that of small ladles.

(4) From the above results, it is known that the casting temperature is not necessarily estimated from the tapping one, which will stimulate the discussions on the significance of the measurement of casting temperature.

#### I. 緒 言

溶鋼の鑄込温度が鋼塊の品質に大きな影響をおよぼすことは周知の事実である。製鋼工場における従来の鋼浴温度の管理方法を検討してみるに、溶鋼が炉内にある間は迅速浸漬熱電温度計を正しく用いることにより、かなり正確な測温を行なうことができるので、出鋼温度につ

いてはほぼ指定値の  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  以内に管理できているようであるが、一方出鋼後の鋼浴温度については一般に取鍋から鑄型への注入流を、個人誤差や状況誤差の大きい光

\* 昭和 35 年 4 月本会講演大会にて発表

\*\* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所 工博

\*\*\* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究所