

論 文

硫酸焼鉱の流動化選択塩化焙焼について*

(硫酸焼鉱の乾式脱銅法に関する基礎的研究—III)

岡嶋 和久**・井上 道雄***・佐野 幸吉****

On the Fluidizing and Selective Chlorination Roasting of Pyrite Cinders.

(The fundamental study on dry decopperizing process of pyrite cinders—III)

Kazuhisa OKAJIMA, Michio INOUE and Kokichi SANO

Synopsis:

The selective chlorination roasting on the fluidized bed for the elimination of copper, zinc and sulfur in the pyrite cinder was carried out in the laboratory scale.

The results obtained were as follows:

(1) Under the preferred roasting conditions of 1.3% Cl_2 in air, 900°C and 30 mm, the elimination of copper was over 83%. The influence of particle size on the elimination of copper was small.

(2) Zinc and sulfur were successfully eliminated and iron loss was small.

(3) Accordingly, the present method was entirely satisfactory.

I. 緒 言

硫酸焼鉱はかなりの銅を含有するのが常で、これをそのまま製鉄原料として使用すれば、この銅が高温加工のさいの赤熱脆性のごとき鋼の性質にきわめて悪い影響をおよぼすにいたる。したがって焼鉱の脱銅は製鉄原料としてこれを活用する上にきわめて重要で、近年、湿式脱銅法の進歩発展から焼鉱の活用がようやく活発化するにいたつた。かくのごとき湿式脱銅法の工業化によつて焼鉱活用のいちじるしい成果をみるにいたつた事実は充分認めなければならないが、さらにより以上の成果を期待するならば設備費、能率面、脱銅限などに克服すべき難点を見る。

本法は塩素冶金的な乾式法を採用することによつて、湿式法に優る成果を期待したものである。また、亜鉛、硫黄両成分も銅成分と同様に有害であるから、これらの成分の除去をも同時に考慮した。

亜鉛は蒸気圧の高い金属であるから熔銑に対する影響は論ずるまでもないが、蒸発した亜鉛が炉壁に付着物を作り、また烟塵に入るなどの悪影響をおよぼす。また本法は焙焼処理法であるから焙焼のみによつても脱硫の可能性は充分考えられるが、さらに脱硫におよぼす塩素の影響がどの程度のものであるかは興味のもてるところで

ある。かかる観点から流動化塩化法によつて脱銅、脱亜鉛、脱硫の程度を明らかにしようと試みたが、いかにこれらの有害成分の除去が可能であるとしても有用なる鉄成分の損失を招いたのではこの方法の価値が半減することにもなりかねない。ここに鉄のみを残留せしめ銅、亜鉛などを充分除去するためには“選択塩化”が必要となるわけで、空気中の塩素含量が重要な意味を有するにいたる。

本実験装置は流動焙焼のみに主眼をおき、連続操業面は考慮しなかつた。このため装置が比較的簡単に耐食性のものとするのができたが、この反面、流速、処理温度にはある制約が生じた。しかし、これらの制約もその条件さえ充分把握するならば本実験にとつてさほど不都合となるものではない。これらの制約についてはすでに前報¹⁾に詳述した。

II. 実験試料

試料は Table 1 に示したごとく、0.21~0.27% Cu

* 昭和34年5月本会東海支部講演会にて発表

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部、工博

**** 名古屋大学工学部、理博

Table 1. Experimental samples.

Kind of pyrite cinder	Chemical composition (%)					Density (g/cm ³)
	Fe	Cu	Zn	S	SiO ₂	
Nikkōhitachi	59.6	0.253	0.36	0.91	7.60	4.63
Yawata	59.3	0.208	0.49	1.00	7.46	4.67
Rasa	52.4	0.267	0.29	0.62	14.80	4.63
Kurosaki	58.3	0.220	0.61	0.58	10.22	4.53
Ube	58.9	0.246	0.27	1.25	6.60	4.70
Niigata	59.2	0.230	0.59	0.46	8.58	4.66
Shōwadenko	44.9	0.950	0.80	0.72	24.80	4.05

の比較的銅含量の少ないもの6種類と0.95% Cuの銅含量の多いもの1種類である。この低銅含量試料は現在、製鉄会社で製鉄原料として使用しているもので、本実験ではこの試料に主眼をおき、さらにこれに銅含量の多い試料を1種類加えることにより本法による成果の一応の目安をえようと試みた。

昭和電工はCuの他、Fe、SiO₂の含量においても、また密度においても他の試料ととくに相違している。Znはいずれもかなり含有されており、概してCu含量よりは多い。密度は比重瓶で測定したものである。

試料の粒度は八幡の脱銅におよぼす粒子径の影響の場合のみ65~250メッシュであるが、その他の大部分は100~150メッシュである。

III. 実験装置

実験装置をFig. 1に図示した。流動反応管の部分はすでに前報にて詳述したからその詳細は省略する。

水圧力計は塩素ガスを吸収するおそれがあるから補正の意味でH₂SO₄圧力計を併用したが、実際にはそのような誤差はほとんど認められなかった。

塩素ガスはポンペを使用し、KMnO₄溶液、H₂SO₄、P₂O₅でそれぞれ洗滌ならびに乾燥して流通させ、空気は送風機よりKOH溶液、H₂SO₄、P₂O₅で洗滌ならびに乾燥して流通させる。塩素ガスはまずK₂を閉じK₁を開いて外へ流したのち、K₂を除々に開き流速計Aにより流速を調整して流通させる。空気はK₅を閉じK₆を開いて外へ流した後、K₅を除々に開いて流通させるが、空気の場合はK₁₃を通り二方に分岐し、流速計Bを通るものは混合ガス用に、また流速計Cを通るものは空気のみ流通に用い、それぞれの流速計により流速を調整する。

毛細管の入った空塔は流速計の読みの変動を防ぐ目的のものであり、また水およびNaOH溶液は塩素ガスを吸収除去させるためのものである。

IV. 実験方法

反応管へ前報にのべたごととき大、小の石英粒を入れた後、試料を一定量充填する。試料量は八幡の脱銅におよぼす塩素含量の影響の実験のみ10gとし、他はすべて15gとした。

ついでK₉、K₁₂を閉じ、K₄、流速計C、K₈などを通して空気のみを680cc/mnの流速で反応管に流通させつつ所定温度に昇温する。この空気はK₁₁を経て外へ廃気する。他方、流速計A、Bでそれぞれ塩素ガスならびに空気流速を調整して所定塩素含量にし、K₁₀を経て外へ流す。この流速計Bを通る空気流速も680cc/mnとする。所定温度に達した後、K₁₀、K₁₁、K₅を閉じ、K₆、K₉、K₁₂を開くわけであるが、これらの操作は同時に行なう。なおこの場合、K₅を通る空気流速がK₆を開くことにより半減するようになら

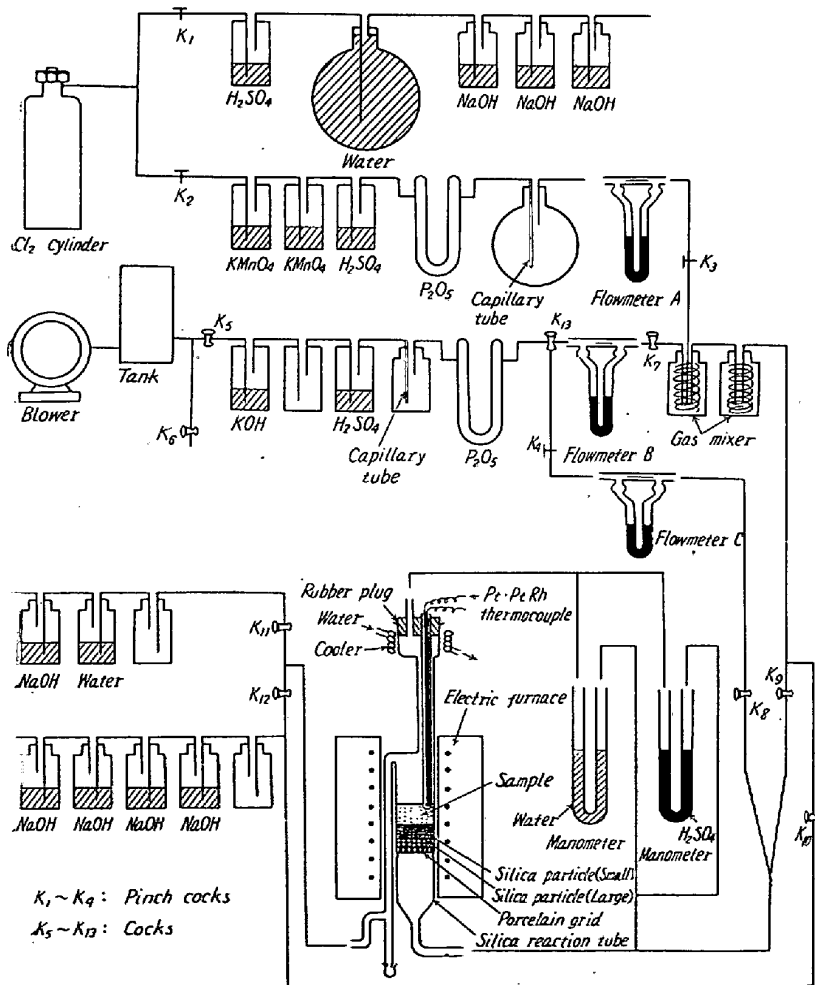


Fig. 1. Experimental apparatus.

かじめ調節しておかなければならない。かくして、圧力計を監視しながら一定時間塩化焙焼処理する。

実験は実験開始の場合とまったく逆に、同時にK₆, K₉, K₁₂を閉じ、K₁₀, K₁₁, K₈を開くことにより終了する。約3分間空気のみを反応管に流通させ、管内に残留する塩素ガスを完全に駆逐した後流通をやめる。反応管を炉より取出して上下に軽く振動することにより、可動的に乗せてある磁製板を動かして試料ならびに石英粒を下方より取出す。試料は篩分けによつて石英粒と分離し分析に供する。

処理時間は日鉱日立の脱銅におよぼす処理時間の影響ならびに八幡の脱銅におよぼす塩素含量の影響の場合を除く他はすべて30分とした。

銅の分析は試料を塩酸で分解し、以下JIS-G1219²⁾に準じてジエチルジチオカルバミン酸銅の黄金色を発色させ、四塩化炭素で銅の黄金色を抽出してその吸光度を測るところの吸光光度法によつた。亜鉛、硫黄の分析は重量法、鉄の分析はアマルガム還元による容量法によつた³⁾。

V. 実験結果

1. 脱銅結果

Fig. 2は日鉱日立の脱銅におよぼす塩素含量の影響の実験結果である。破線は銅含量を、実線は脱銅率をあらわす。この表現は脱銅結果のみならず脱亜鉛、脱硫結果においても同様である。0.9~3.0% Cl₂範囲における結果によると、700°Cでは塩素含量の増加につれて脱銅率は幾分上昇するが、900°Cではその影響はきわめてわずかである。したがって、鉄損失さえなければ塩素含量の選択にはかなりの許容範囲があることになる。もちろん処理費、腐食問題からすれば塩素含量が少ない方が好ま

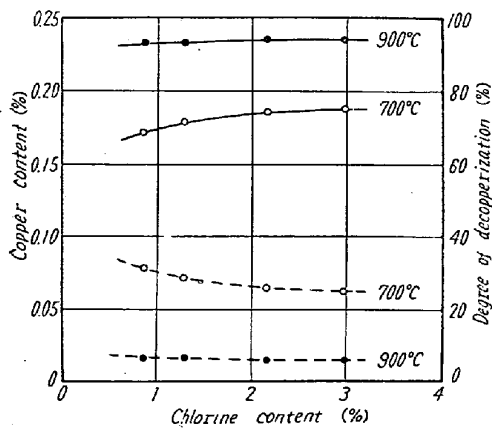


Fig. 2. Influence of chlorine content on decopperization. (Nikkōhitachi, 30mn)

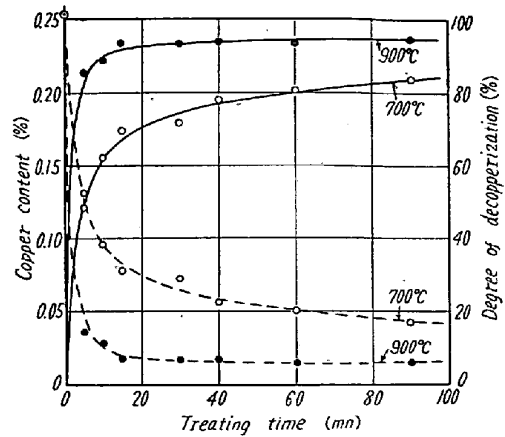
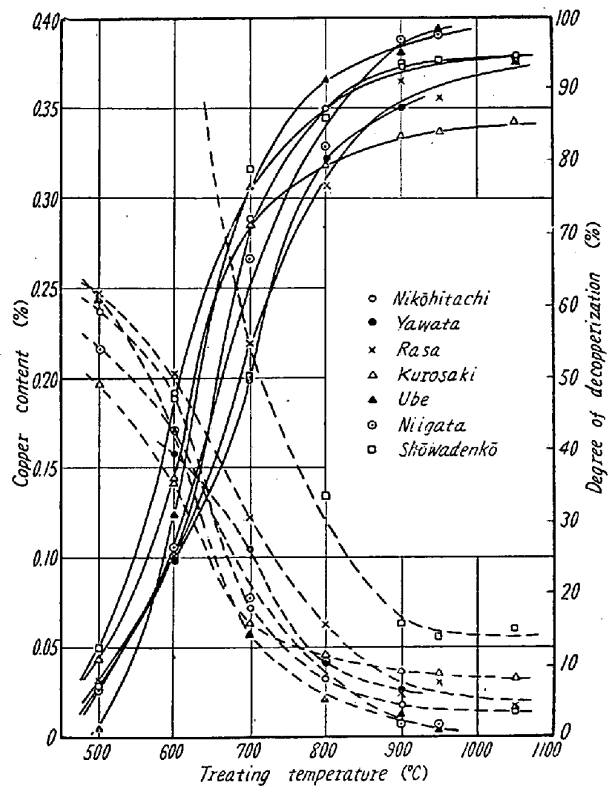


Fig. 3. Influence of treating time on decopperization. (Nikkōhitachi, 1.3% Cl₂)



註： 图中 Nikkōhitachi は Nikkōhitachi の誤り

Fig. 4. Decopperization of several pyrite cinders. (1.3% Cl₂, 30mn)

しい。それに銘柄による相違も考えられるから、ここでは1.3% Cl₂を一応、好適条件として選択した。

日鉱日立の脱銅におよぼす処理時間の影響を Fig. 3に示したが、かなり急速に脱銅が進行することがわかる。700°Cではさほどではないが、900°Cではとくにそれが顕著となり、10分も処理すれば脱銅率はほぼ一定となる。この結果から処理時間の好適条件として30分を選択した。

これらの好適条件の選択には700°Cよりも900°Cの結果に重きをおいたが、これは処理温度の好適条件をも

同時に考慮しているからである。

脱銅におよぼす処理温度の影響と同時に銘柄によつて脱銅がどのように相違するかを調べた結果が Fig. 4 である。この結果から、処理温度については 900~950°C の範囲が好適であるといえる。これ以上の温度は流動性ならびに熱経済面からいつて避けるべきである。脱銅率は銘柄によつて相違するが、この好適温度では悪くても 83%，多くは 90% 以上にも達している。従つて残存銅含量もかなり少なく、試料の銅含量の多い昭和電工は別ではあるが、他のものは 0.035% Cu 以下にもなりうるのである。昭和電工は試料の銅含量が多いがため残存銅含量も多いが、それでも 0.06% Cu にも低下する。

Fig. 5 は 65~100 メッシュ、100~150 メッシュ、150

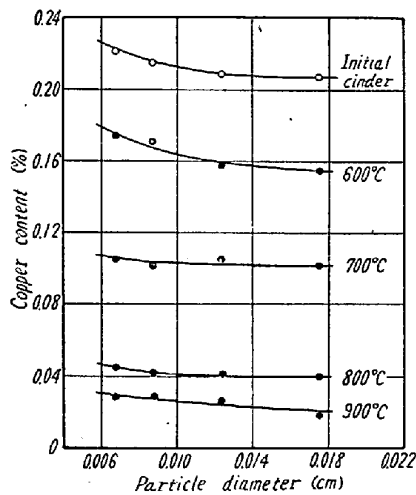


Fig. 5. Influence of particle diameter on decopperization. (Yawata, 1.3% Cl₂, 30mn)

この結果から、この粒子径範囲内では粒子径の大小はほとんど脱銅に影響がないということがわかるが、このことは脱銅という面からは粒子径にあまりこだわる必要がないという重要な意味を有する。

すでに、日鉱日立の脱銅におよぼす塩素含量の影響については上述した。これは 0.9% Cl₂ 以上の結果であるが、これよりも塩素含量を少なくすれば脱銅率がどのように変化するかを八幡について調べてみた。その結果が Fig. 6 である。条件は試料量 10g, 650°C, 2 時間処理であるが、このような条件を選択したのはつぎにのべる理由によつていられる。650°C の比較的低温度としたのは CuO の塩化反応との比較を容易にするため、試料量 10g, 2 時間処理としたのは低塩素含量を考慮し、試料に供給される全塩素量をできるだけ多くするためである。

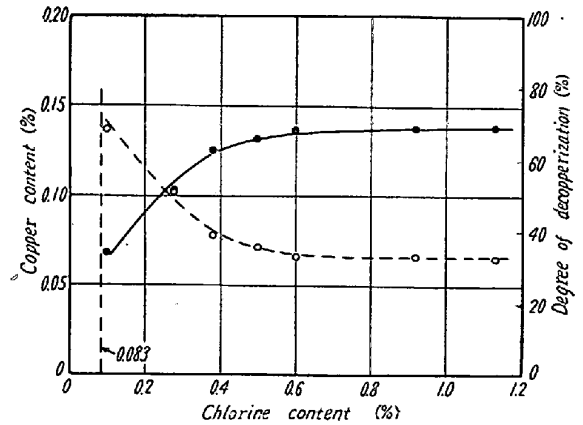
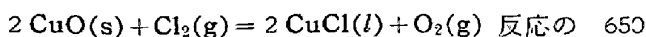


Fig. 6. Influence of chlorine content on decopperization. (Yawata, 650°C, 2h)

°C の平衡恒数⁴⁾ から酸素ガスと塩素ガスの割合を求め、空気中の塩素含量に換算すると 0.083% Cl₂ となる。この塩素含量以上でないと CuO は塩化されない。すなわち、CuO は除去できないことになる。この値を Fig. 6 に比較したが、厳密ではないがこの塩素含量付近から脱銅率が急激に上昇する傾向は認められる。硫酸焼鉍中の銅はすべてが CuO として含有されているわけではなく、その上、CuSO₄, Cu₂S, CuS のごとき温度さえ上昇させれば CuO になりうる筈の化合物も、この温度ではなお残存するものと思われるから厳密なる一致は期待できない。

2. 脱亜鉛結果

脱亜鉛生成物である塩化亜鉛の蒸気圧が非常に大きいことから脱亜鉛速度はかなり大きいであろうとは容易に想像できるが、事実、Fig. 7 に示した日鉱日立の例からそれが明らかである。処理温度 700°C と 900°C とではその反応生成物の塩化亜鉛が前者では液体で、後者では気体であるという相違がある。この脱亜鉛速度はかなり大きく、脱銅速度に優るとも劣るものではないが、この原因としては脱亜鉛に反応速度が関係するのはもちろんとしても、脱銅の場合に反し反応速度よりも塩化亜鉛の蒸気圧に起因するところが大きいように思う。

脱亜鉛におよぼ

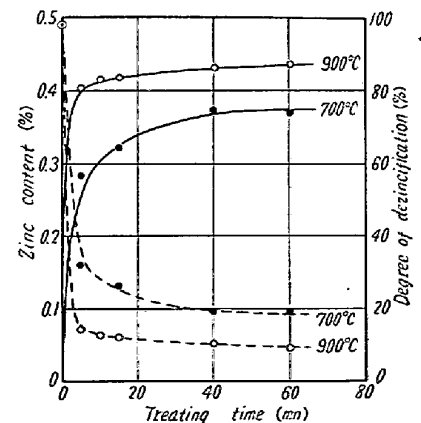


Fig. 7. Influence of treating time on dezincification. (Nikkōhitachi, 1.3% Cl₂)

Table 2. Influence of chlorine content on dezincification of several pyrite cinders. (30mn)

Kind of pyrite cinder	Treating temp. (°C)	Chlorine content (%)	Zinc content (%)	Degree of dezincification (%)
Nikkōhitachi	700	0.9	0.10	72.2
〃	〃	3.0	0.10	72.2
〃	900	0.9	0.05	86.1
〃	〃	3.0	0.05	86.1
Yawata	900	1.3	0.09	81.6
Rasa	〃	〃	0.05	82.8
Kurosaki	〃	〃	0.20	67.2
Ube	〃	〃	0.06	77.8
Niigata	〃	〃	0.09	84.8
Shōwadenkō	〃	〃	0.13	83.8

す塩素含量の影響は 0.9~3.0% Cl₂ の範囲内ではほとんど認められない。脱亜鉛率はいずれも大きく900°Cで80%前後であるが、銘柄による相違があつて例外的にやや小さいものもある。しかし、脱銅率 83~97% と較べれば脱亜鉛率は小さいのである。これら塩素含量の影響ならびに脱亜鉛率を Table 2 に示した。

3. 脱硫結果

硫黄は銅とともに有害なる成分ではあるが、焼結でもまた高炉でも除去できることから、それほど問題視されない。本法は焙焼処理法であるから当然脱硫の可能性が考えられるが、しかし塩化焙焼処理が脱硫にいかなる役割を果すかは興味のあるところであつて、もし塩素の影響がいちじるしいならば本法の脱硫に対する重要性はきわめて大きいものとなる。

Fig. 8 にそのような意味からして、空気の場合と 1.3% Cl₂ 含有空気の場合とを比較した。処理温度が高くなるにつれて脱硫率は上昇し、とくに 600°C 付近からそれが顕著となる。塩素の影響は大きくはないが多少は認められる。脱硫率は Table 3 から明らかなようにいずれもかなり大きく、したがつて硫黄含量はかなり低

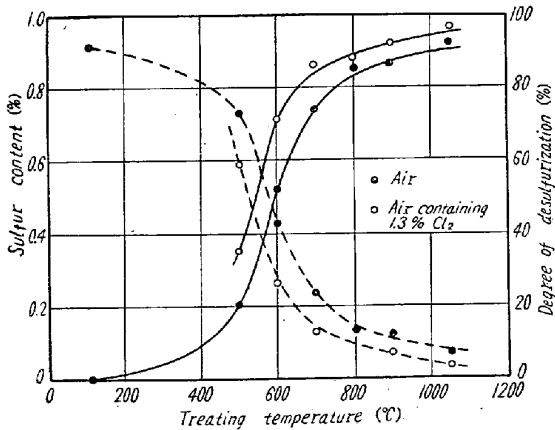


Fig. 8. Desulfurization of Nikkōhitachi pyrite cinder.

Table 3. Desulfurizations of several pyrite cinders. (900°C; 1.3%Cl₂; 30mn)

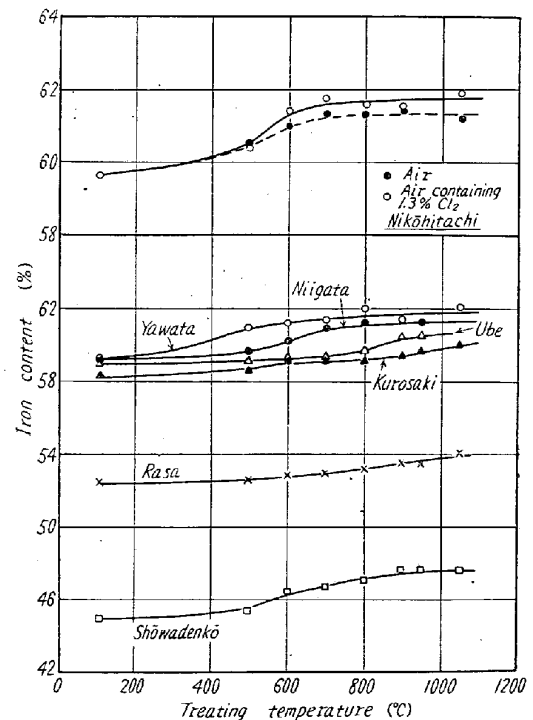
Kind of pyrite cinder	Sulfur content (%)	Degree of desulfurization (%)
Nikkōhitachi	0.07	92.3
Yawata	0.19	81.0
Rasa	0.06	90.3
Kurosaki	0.08	86.2
Niigata	0.07	84.8
Shōwadenkō	0.04	94.4

下する。この程度の硫黄含量は高炉に装入される焼結鉛の硫黄含量とほぼ同程度である。

4. 鉄の歩留り

本法が脱銅、脱亜鉛などに対しに有効であるとしても、それに伴う鉄損失が大きければ製鉄原料としての意味を失う。

Fig. 9 は処理温度に対する鉄含量変化を示したもので同図にはまた、日鉱日立を例にし空気の場合と 1.3% Cl₂ 含有空気の場合とを比較した。空気焙焼処理すると鉄含量は見掛け上 1.5% 程度の増加を示すが、これはおそらく脱硫焙焼による化学変化などに起因するのであろう。塩化焙焼処理の結果は空気中焙焼の場合よりも鉄含量がむしろ増加しているが、これも脱銅、脱亜鉛が原因の見掛け上のものにすぎない。そこでいま脱銅率、脱亜鉛率、ならびに塩化焙焼処理による脱硫を考慮して銅、亜鉛が酸化物 (CuO, ZnO) として含有されて



註: 図中 Nikkōhitachi は Nikkōhitachi の誤り
Fig. 9. Change of iron contents in roasting.

いると仮定し、900°C の鉄含量増加を計算してみると 0.7% となり、鉄損失が全くなければこの程度の鉄含量の増加がある筈である。結果はほぼこれに近いから、鉄の歩留りはほとんど 100% に近いものとみなされる。

これも銘柄による多少の相違はあるであろうが、1.3% Cl₂ 処理の結果の鉄含量増加曲線からみて、いづれの試料もその鉄の歩留りは 100% に近いと考えても大差なからう。

VI. 結 言

0.21~0.27% Cu の低銅含量の硫酸焼鈍を 6 種類と、これに加うるに 0.95% Cu の高銅含量のもの 1 種類とを用いて実験室的装置による流動化選択塩化焙焼実験を行ない、脱銅、脱亜鉛、脱硫、鉄の歩留りの程度を明らかにした。

脱銅におよぼす塩素含量、処理時間の影響をあらかじめ調べ、その結果から一応の好適条件として 1.3% Cl₂、30分を選択し、この条件下での銘柄による脱銅の相違を処理温度に関して明らかにした。脱銅速度はかなり大きく、とくに高温ほどそれがいちじるしい。いま、好適条件である 1.3% Cl₂、900°C、30分における結果を要

約してみると、脱銅率は悪くても 83%、多くは 90% 以上にも達し、したがって残存銅含量もかなり少なく、低銅含量試料の場合は 0.035% 以下、高銅含量試料でも 0.06% Cu にも低下する。また脱銅におよぼす粒子径の影響は小さい。

脱亜鉛速度は脱銅速度に優るとも劣るものではない。好適条件での脱亜鉛率は例外的に小さいものもあるが概して 80% 前後である。

脱硫もかなり良好であるが、これにおよぼす塩素の影響はわずかで、脱硫は主に処理温度によつて支配される。

上記の好適条件では脱銅、脱亜鉛、脱硫ともかなり成果がえられ、さらにこれに伴う鉄損失もほとんど認められないから本法の優秀性は充分であるといえる。

終りにのぞみ、本実験遂行に当り熱心に協力された杉浦義次郎、小島吉夫両君に対し感謝の意を表する。

(昭和 36 年 1 月寄稿)

文 献

- 1) 岡嶋, 井上, 佐野: 鉄と鋼, 45 (1959), 595
- 2) 日本規格協会: 日本工業規格, 鋼および銑鉄の特殊成分の分析方法 (その 1), (1955), p. 61
- 3) 俵: 鉄鋼化学分析全書, (1952)
- 4) 佐野, 岡嶋: 鉄と鋼, 44 (1958), 859

軟鋼の高速衝撃引張荷重下における応力歪関係*

(鉄鋼の高速衝撃試験に関する研究—I)

作井 誠太**・中村 正久***・布村 成具**

Stress-Strain Relationship of Mild Steel under Impulsive Tensile Loading.

(Studies of tensile properties of steels under high speed impulsive loading—I)

Seita SAKUI, Tadahisa NAKAMURA and Shigetomo NUNOMURA

Synopsis:

Steels are subject often to an impact load or to a suddenly increasing load in service conditions or in its manufacturing processes. Study on the behaviours of the materials under such impulsive loading or under high rate of strain, which affects remarkably the strength and the deformation characteristics, is not only theoretically interesting but also important for practical purposes. The present authors designed and installed a new impact tensile testing machine, that is equipped with a large rotary disk, by which the testing speed up to 140 m/s could be obtained

In this paper, the impact tensile properties of a mild steel at a room temperature under various test conditions were reported and the form of the observed load-time curve was discussed theoretically. The load-time curve was measured by a strain-gauge attached on a load cell connected at the back end of the specimen opposite to the impact end. In this measurement, as the impact speed is increased or as the specimen becomes longer, the form of the observed load-time curve deviates from that of the conventional stress-strain curve, which is assumed to be similar to the form of the curve obtained in the static test. The

* 昭和35年4月本会講演大会にて発表 ** 東京工業大学 工博 *** 東京工業大学