

技 術 資 料

UDC 622.366.12-182 : 622.782/.784 : 669.046.42

硫化鉄鉱よりの製鉄原料製造に関する現況と将来*

大久保 安 威**・石 光 章 利**

Present Status and Future Aspect on the Beneficiation of Pyritic Ores and Pyrite Cinder into High Gade Raw Materials for Iron Making

Yasutake OHKUBO and Akitoshi ISHIMITSU

序 “塩化揮発ペレット法”開発の背景

硫化鉄鉱は、過去にあつては、単に硫酸製造用原料とのみ見られており、硫酸製造過程で発生する残留物は、50%以上の鉄を含有しているにもかかわらず廃滓とみなされるのが普通であつた。

その理由は、製鉄用原料としては鉄品位が不足していること、および銅をはじめとして製鉄の立場からは好ましくない元素を伴っていることなどのためである。

焼鉱を製鉄原料として活用しようという試みは、かなり以前からあつたが、関係方面の関心を惹くだけの方法ではなく、したがって利用度もきわめて低かつた。

鉄資源として利用すべきであるという気運が高まつたのは昭和 25 年 (1950年) 前後のことで、この頃から諸方面で積極的に研究が取上げられ、その結果昭和 28 年 (1953年) には発生焼鉱のほとんど全量が製鉄原料に向けられるにいたつた。

しかし、上に挙げた問題点が完全に解決されたわけではないので、低品位原料として取扱われ、焼結用原料の一部に加えられるのが一般の使用状況であつた。

焼結過程で焼鉱中に残存する硫黄の大部分は除去されるが、焼結プロセスは銅をはじめとする非鉄金属類の除去に関しては解決手段となりえないので、利用されたというものの、歓迎される原料ではなかつたというのが実際の姿であつた。

鉄鋼の品質および生産性の両面における競争が激化するにつれて、原料品質に対して反映があらわれ、品質に関する要求は日を追つてきびしさを加え、これにこたえて、高品位鉱の海外からの輸入が増大した。

一方、硫酸製造側では従来の多段炉から漸次高能率の流動炉への転換が進められ、必然的に微粉焼鉱量が増加する趨勢にあつた。そのため焼結原料としての適性にも欠けるようになり、製鉄原料としての評価は低下する一方となつた。

空気汚染問題がこの傾向に拍車をかける形となり、硫化鉄鉱および硫酸焼鉱の利用に関しては、新生面を開かない限り窮地に追込まれることは自明である。

そのため現状を打開し、情勢に即したプロセスの開発が要求されるのであるが、それは次のような条件を備えたものでなくてはならない。

- 製鉄原料としての要求を満足させるだけの物理的および化学的性状を備えた成品を生産する。
- 非鉄金属類を完全かつ有利に分離回収することが可能であること。
- 空気および水を汚染する惧れのないものであること。

以上の要件を満足させ、かつ工業的に成立する可能性のある方法の一つとして着目されるのはフィンランドの Vuoksenniska Process¹⁾²⁾ である。

この方法は微粉焼鉱に CaCl_2 を加えてグリーンペレットを作り、焼成過程で非鉄金属類の塩化揮発とペレットの加熱硬化を行なうものである。

フィンランド Imatra で工業化されたが、諸般の理由で、わずか 18 カ月操業しただけで休止されているのでこの段階では工業的に成立したとはいえないが、可能性をもつた方法と考えられるものがある。

筆者らはこのプロセスについて、机上実験によるトレースから着手し、中規模実験工業化試験の段階を経て工業的な方法として定着した姿とするにいたつた。

プロセスの原理的な面では Vuoksenniska Process と異なる所はないが、工業的な設備の上では全く異なつた形となつている。

以下、硫酸焼鉱に関する諸般の情勢、焼鉱の富鉄化に関する諸方式を紹介し、実際に操業が続けられている“塩化揮発—ペレット法”の概要を説明する。

* 昭和46年7月1日受付 (依頼技術資料)

** 光和精鉱(株) 工博

1. 硫酸焼鉱

硫酸焼鉱とは、製鉄関係では硫酸滓と呼ばれているもので、硫酸製造のため硫化鉄鉱と焙焼する際に発生する焙焼残滓である。

硫酸原料である硫化鉄の主成分は硫化鉄であるから、焼鉱の主体をなすものは鉄酸化物である。硫化鉄は一般に Cu, Zn, Pb その他非鉄金属類の硫化物を随伴しているため、これらの元素は必然的に焼鉱中にも存在する。その他に問題となる元素である As が伴われることも珍しくなく、またわずかではあるが S も残存する。

以上の元素はいずれも鉄鋼の品質に好ましくない影響を及ぼすものとして忌避されるものであり、これに加えて流動炉から発生する焼鉱は微粉質であるために焼結用原料に向けることも適当ではないようになった。

1.1 原料鉄石

硫化鉄鉱物には

Pyrite (FeS_2), Marcasite (FeS_2), Pyrrhotite ($\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$, $n: 5\sim 16$)

があるが、硫酸原料とされるのは主として pyrite である。純粋な pyrite は $\text{Fe}=46.6\%$, $\text{S}=53.4\%$ であるから、これが完全に酸化されたとすれば $\text{Fe}=69.9\%$ の酸化鉄になるはずであるが、随伴物すなわち他の金属硫化物、脈石類が存在するため、一般に焼鉱の鉄品位は $55\sim 60\%$ 程度である。

Table 1 は焼鉱の分析値例³⁾である。この表に関する限りでは焙焼炉の型式による差異は認められない。

1.2 物理性状

焼鉱の粒度は次の要素に支配される。

- 原鉱粉碎において単体分離に必要な粒度
- 選鉱方式

Table 1. Chemical analyses of various pyrite cinders.

Orf		Fe	Cu	Pb	Zn	S	AS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Fluidized bed roaster	Yanahara	62.75	0.15	0.06		0.38			6.65	
	B.O. (Hitachi, Hanaoka)	59.5	0.12			1.5	tr.	5.69	3.5	0.56
	B.O. (Yanahara, Kosaka)	64.16	0.50	0.03	0.60	0.76				0.26
	B.O. (Hanaoka, Osarizawa)	61.67	0.19	0.09		0.78	0.18	55.7	1.28	1.34
	Hitachi	58.84	0.17	0.02	0.27	1.91	<0.02	7.58	2.08	1.01
	B.O. (Besshi, Sazare, Hanaoka)	62.93	0.20	0.01	0.28	0.50	0.09	6.1	0.91	
	B.O. (Toyoha, Shimokawa, Ōe)	58.0	0.23	0.126	0.143	0.5	0.153	9.41	5.29	0.46
Multiple hearth roaster	Yanahara	61.24	0.30	0.01	0.29	1.50	0.0013	7.82	1.86	0.32
	B.O. (Hosokura, Chichibu)	61.46	0.19	tr.	0.15	1.58	0.026	5.74	0.12	0.11
	B.O. (Osarizawa, Otomi, Hanaoka)	58.	0.32		0.16	1.2	0.05			
	B.O. (Osarizawa, Hosokura, Hanaoka, Chichibu, Aina)	61.4	0.21			0.8	tr.	8.8	2.7	0.7
	Tarō (Floatation concentrate)	55.40	0.23	0.02	0.75	1.25	0.002	13.65	1.8	0.57
	Hanaoka	62.90	0.26	0.024	0.106	1.55	0.010	4.86	1.52	0.23

B.O. : Blended Ore

Table 2. Size distribution of cinder.

Mine	Hanaoka, Kosaka		Besshi		Hitachi		Shimokawa	
Furnace	Fluidized bed roaster		Fluidized bed roaster		Multiple hearth furnace		Multiple hearth furnace	
Grain size (mesh)	Distribution (%)	Accumulated (%)	D (%)	A (%)	D (%)	A (%)	D (%)	A (%)
+ 60	4.1	4.1	0.1	0.1	5.0	5.0	14.9	14.9
100	2.1	6.2	0.4	0.5	8.2	13.2	6.8	20.7
150	0.5	6.7	4.4	4.9	23.6	36.8	6.1	26.8
200	10.3	17.0	20.2	25.1	20.6	57.4	8.6	35.4
250	9.0	26.0	8.2	33.3	7.6	65.0	7.5	42.9
325	14.0	40.0	22.7	56.0	11.1	76.1	15.1	58.0
-325	60.0	100.0	44.0	100.0	23.9	100.0	42.0	100.0

D—Distribution, A—Accumulated

(1967 Kowa)

。 焙焼炉の形式

したがって一般に粒度を云々することはできない。

原鉱を構成する鉱物類の単体分離を十分に行なう目的で磨鉱粒度を小さくする傾向と、流動炉が占める比率が高まる傾向とが重なって、焼鉱にも微粉質の割合が大きくなってきている。

焼鉱の粒度構成の例を Table 2 に示した。この表中 -325 mesh について比較すると、流動焙焼炉焼鉱は他の型式の炉の焼鉱に比較して微粉質であることがわかる。

焼鉱の主成分である鉄酸化物は、硫化鉄からの酸化生成物であるから、形状は不規則で一定せず、かつ多孔質である。したがってその比表面積は天然の鉄鉱石の同程度の粒度のものと比較すると大きくなっている。これは他の一般のペレットフィードと比べて特異な性状である。

1.3 鉱物組成

原鉱石の鉱物組成および焙焼条件が焼鉱の鉱物組成を支配する。

焙焼は酸化性雰囲気下で行なわれるので、硫化物の大部分は酸化物に変わっているが、微量な一部は硫化物または硫酸塩の形で残る。

焼鉱を構成する酸化鉱物の形態は明らかでないものが少なくないが、大体次のような関係にあると思われる。

原鉱の鉱物	酸化生成物
Pyrite (FeS ₂)	→ Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
Marcasite (FeS ₂)	
Pyrrhotite (Fe _n S _{n+1})	
Chalcopyrite (CuFeS ₂)	→ Cu oxide, Cu ferrite, Fe oxide
Bornite (Cu ₅ FeS ₄)	
Galena (PbS)	→ Pb oxide
Zincblend (ZnS)	→ Zn oxide, Zn ferrite
Arsenopyrite (FeAsS)	→ As oxide, Fe arsenate

以上のほかに Au, Ag, Bi その他が伴われるが、きわめて微量であるため原鉱中の鉱物形態すら不明な場合が多いので焼鉱中の形態にいたっては全く不明であるといつてよい。

2. 硫酸焼鉱の発生

2.1 焙焼炉の変遷

わが国には 60 余の硫酸製造工場があり、その内約半数は硫化鉄を原料としている。過去においては多段炉あるいはロータリーキルンが焙焼方式として多く採用されていたが、近年ではそれらの炉に代わって流動焙焼炉が主流となつてきている。流動焙焼法は微粉鉄の処理に適しているばかりでなく高能率であるから、選鉱技術の進歩に伴う原料の微細化傾向に十分対応していくことができる。

流動焙焼炉が年を追って他の型式の炉を置替えていく

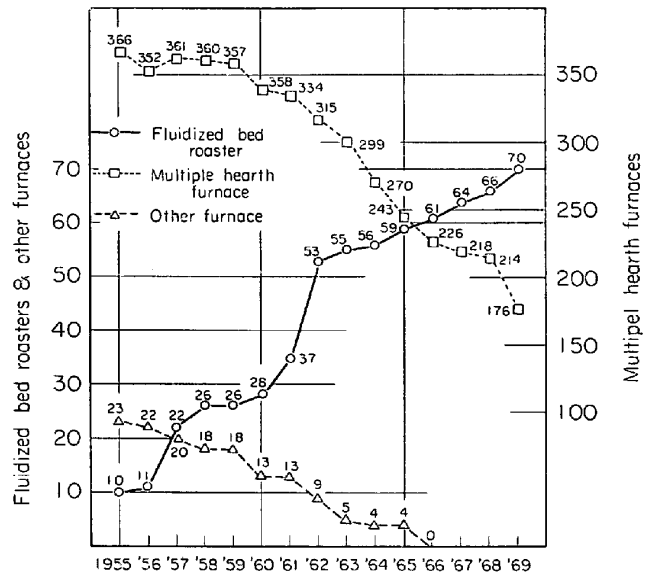


Fig. 1. Trend of roasting furnaces (the remarkable increase of fluidized bed roaster).

推移は Fig. 1 に明りょうにあらわれている。多段炉が昭和 30 年から昭和 40 年にかけて半数以下に減少を示す一方、流動焙焼炉は同期間に 7 倍に達するという急激な増加を見せている。

炉の絶対数の上では、多段炉基数は流動焙焼炉の約 2.5 倍となつているが、硫化鉄処理能力の点では多段炉が平均して 25 t/day/基に対し、流動焙焼炉は平均 150 ~160 t/day/基と格段に大きい。そのため全国の焙焼炉の中で硫化鉄を処理しているものは多段炉 102 基、流動焙焼炉は 42 基であるがその硫化鉄処理量を比較すると、多段炉 102 基で約 2500 t/day であるのに対し流動焙焼炉は 42 基で約 6500 t/day と約 2.5 倍に相当している。

焼鉄の発生量は大体この処理量に比例するものであるから、微粉焼鉄は全発生焼鉄の 70% 以上を占めるものと考えてよい。

2.2 年間発生量

焼鉄の年間発生量の推移を Fig. 2⁵⁾ のグラフで示した。発生量のほぼ全量が製鉄原料に用いられるようになった昭和 28 年 (1953年) では約 80 万 t/y であつたものが昭和 40 年 (1965年) には約 2.5 倍の 200 万 t/y 余に達している。しかし昭和 40 年をピークとして、以降は製鉄関係での消費量は年々低下の一途を辿っている。昭和 40 年には発生量のほとんど全量が消費されているのに対し、昭和 45 年 (1970年) には発生量の 60% 程度にすぎない。

これは前にも述べたように、鋼の品質に関する要求にきびしさが加わつたこと、微粉鉄が焼結工場の生産性にマイナスの要素となることにさらに焼結工場排気の大気汚染問題が重なつたため、使用量に強い規則が加えられていることのアラわれと見ることができる。

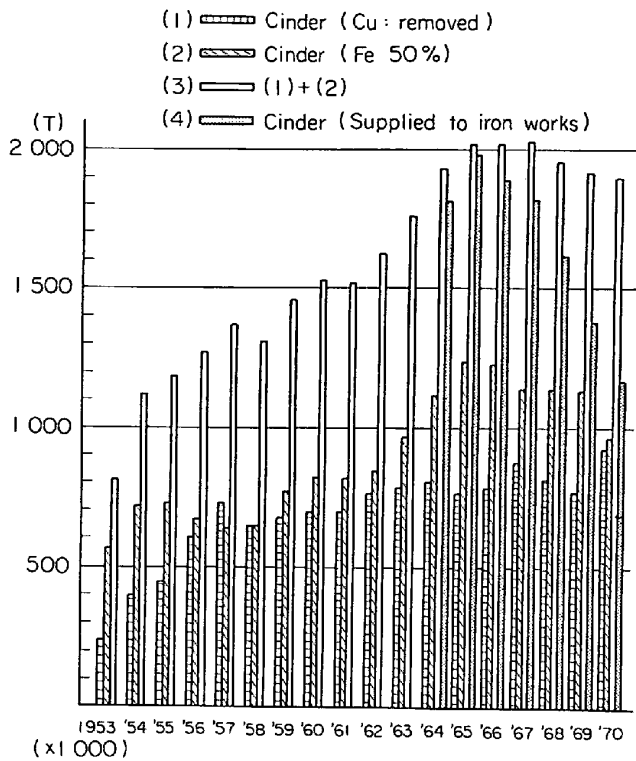


Fig. 2. Annual production of pyrite cinder, and its consumption in iron and steel industries.

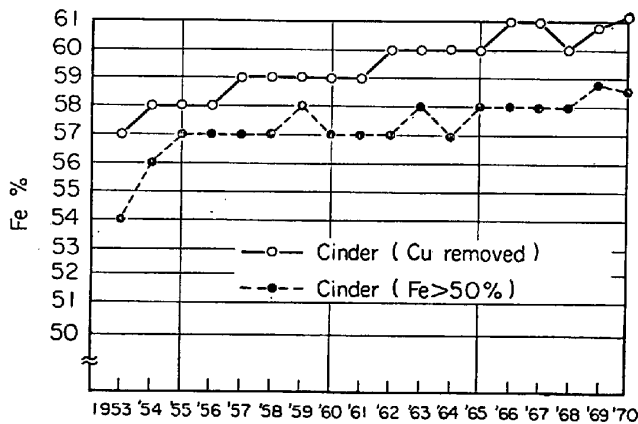


Fig. 3. Improvement in iron content of pyrite cinder.

2.3 鉄品位

製鉄原料として見るとき、焼鉱中に残留する非鉄金属量と共に問題になるのが鉄品位であることはいままでもない。鉄品位は Fig. 3³⁾に見られるように漸次向上を示して、脱銅焼鉱では Fe=60% に達している。

輸入鉱石あるいは輸入ペレットには及ばないが、焼結原料用に輸入される粉鉱石の品位にはほぼ比肩するまでにいたっている。

製鉄原料としての評価を高めようとする関係方面の努力の成果である。

2.4 製鉄原料としての地位と問題点

製鉄原料の立場から見て、焼鉱の最大の問題点は Cu

であつた。したがつて、焼鉱活用の道を開くために第一に取り上げられたのは脱 Cu に関する研究である。

研究の成果は上がつてきてはいるものの未だ満足の域にはいたらず、Cu は現在なお大きな問題である。

Cu に次いで問題となつたものに Zn がある。Zn は鋼の品質とは関係なく、高炉操業に支障を生ずる原因となることが明らかとなつて以来問題点として浮かび上がったものである。

Cu と Zn はとくに問題視されているものであるが、その他微量に含まれている非鉄金属はすべて鋼にとつては好ましくないといつても過言ではない。

As も Cu に劣らず有害であり、S が有害であることは常識である。

多様な非鉄元素を伴う焼鉱は、化学成分のみの面から見ても優良な原料ともいうことはできない。

物理性状の上では、微粉質であることが最大の難点である。多段炉から発生した粒状焼鉱に対して湿式脱銅処理を行なつたものは脱銅率不十分という難は残されているにしても、焼結作業にとくに支障を及ぼすという問題は生じなかつた。これに対し、流動焙焼炉から発生する微粉焼鉱を他の焼結原料および粉コークスに配合すると、微粉がコークス粒の表面を被覆して燃焼を阻害し、生産速度の低下を招く。

化学成分、物理性状の両面、すなわち質の上で焼鉱を優良な製鉄原料として位置づけることはできない。

次に量的に考察を加えて見る。Fig. 4 および Table 3 に最近 10 年間の製鉄用原料の動向³⁾と、その中で焼鉱にどのような動きがあるかをまとめた。この期間に高炉で消費される鉱石は 1700 万 t/y から 1 億 800 万 t

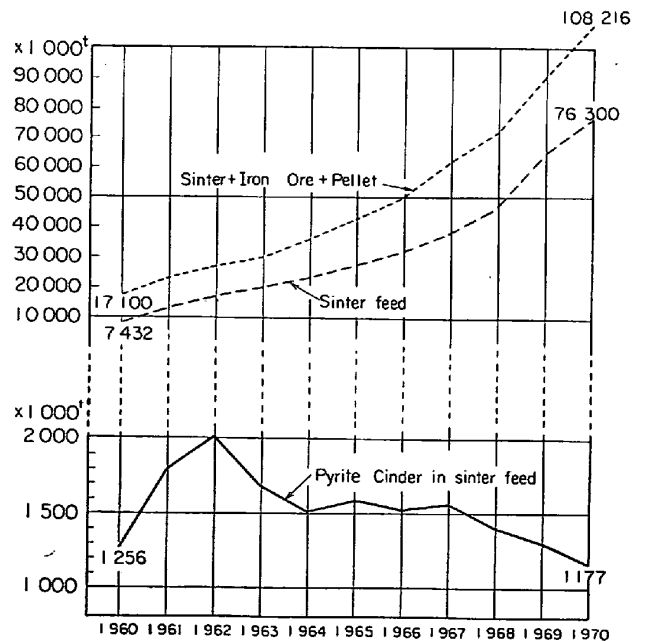


Fig. 4. Trend of raw materials, sinter feed and pyrite cinder in last decade.

Table 3. Trend of iron ore sinter feed and pyrite cinder in last decade.

	Pig iron production (t)	Iron ore consumption (Total) (t)	Amount of sinter in Total iron ore consumption		Sinter feed (Total) (t)	Amount of pyrite cinder in Total sinter feed	
			(t)	(%)		(t)	(%)
1960	11 261 542	17 100 432	7 432 400	43.4	8 024 459	1 255 691	15.6
1961	15 051 181	23 127 638	12 114 550	52.4	13 275 114	1 788 596	13.5
1962	17 327 445	26 826 011	15 612 576	59.6	16 998 699	2 000 575	11.8
1963	16 336 838	29 951 087	18 298 948	61.1	19 858 575	1 662 969	8.4
1964	23 199 470	35 934 247	20 836 070	58.0	22 873 016	1 523 921	6.7
1965	27 007 323	42 469 831	24 552 874	57.8	27 172 326	1 580 402	5.8
1966	31 588 310	49 703 054	28 463 110	57.3	31 779 777	1 534 179	3.3
1967	39 680 016	61 546 795	33 807 880	54.9	38 182 915	1 557 492	4.1
1968	45 958 182	71 667 799	40 964 204	57.2	46 844 034	1 390 770	3.0
1969	57 650 160	90 092 954	55 555 477	61.7	63 868 676	1 298 791	1.8
1970	67 540 000	108 216 000	66 900 000	62.0	76 300 000	1 177 000	1.5

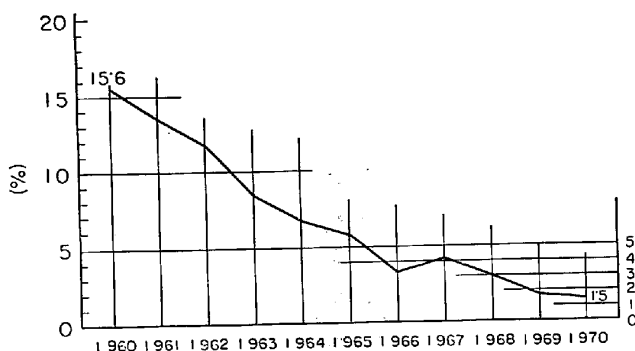


Fig. 5. Decrease of mixing rate of pyrite cinder in sinter feed.

へ急上昇し、そのうち焼結用原料は 800万t/yから 6 400 万 t/y となつている。

焼鉱が最も多量に焼結原料に使用されたのは昭和37年で、これを境として年々低下の傾向にある (Fig. 5)。昭和 45 年にいたると、焼鉱は焼結用原料中にわずか 1.5 を占めるに止り、高炉に装入される全鉱石中に占める割合は 1%程度にすぎない。(仮りに全発生焼鉱が製鉄用に使用されるとしても 5%倍弱である)

量の面から見ても焼鉱の地位はきわめて弱いものとし が見ることはできない。

製鉄原料側から見れば、焼鉱は原料事情の大勢には影響がないといつてもよい位のわずかな量である。したがつて問題点の多い焼鉱の使用量をできるだけ少なくしたい、またできることならば全面的に切りたいという意向が出て来るのも不自然ではない。

しかし硫化鉄を原料として硫酸を製造する側にとつては、発生焼鉱が製鉄原料として受け入れられるか否かは重大な問題で、漸次除外されつつある現状を坐視することは許されない。

焼鉱を製鉄原料として活かすためには、製鉄原料として問題なく受け入れられる形に、さらに進んで歓迎される形にまで改質する手段を講じなくてはならない。

そのためには、非鉄金属類の分離、S、As の除去など

の化学成分の改質と共に、物理性状の改善一塊成鉱化一をも包含する総合的な富鉄化プロセスを開発することが必要である。

3. 硫酸焼鉱利用を目的とする 各種の処理方法

硫酸焼鉱中に含まれる鉄を製鉄原料に活かそうという着想は新しいものではない。これに関する文献を求めると 1892 年頃まで遡ることができる。

これまでに発表された方法は多岐にわたり、中には工業段階に到達したものもあるが、情勢の変化にしたがつて消長があり現在実際に採用されている方法はわずかである。

主なものを取上げて Table 4 に分類表示した。

方式は湿式と乾式の 2 つに大別することができる。表に挙げた方式の大部分は、焼鉱から出発するプロセスであるが、硫化鉄から出発しているプロセスもいくつか見ることができる。⑥、⑦、⑧はそれに相当するもので、硫化鉄処理法を計画するに当たつて、初頭から発生物を製鉄原料に利用可能な形で得ようという意図をもつていたものといふことができ、積極的な考え方といえる。

以下いくつかの例について簡略に説明を加える。

3.1 直接浸出法⁷⁾

焼鉱に水または希酸 (主として dil. H₂SO₄) を加えて浸出するだけの簡単な方法である。水または希酸に可溶の形で存在する非鉄金属塩類のみに対して有効であるから、Cu 除去率は一般に低く、また他の金属元素に対する効果も余り期待できない。

粒状焼鉱に対しては比較的容易に適用できるが、微粉質焼鉱への適用には困難がある。

3.2 硫酸化焙焼、浸出法

硫化鉄の焙焼に当たつて、Cu が水または希酸 (dil. H₂SO₄) に可溶の硫酸塩を形成するような条件を与えて、硫酸塩の生成を促進し浸出を容易ならしめる方法⁸⁾である。

前項の直接浸出法よりも高い脱銅効果が得られるがまだ十分とはいえない。

Table 4. Beneficiation processes for pyriticores and pyrite cinders.

	Processes	Raw material	Products	Conditions of treatment	
				Conditions of roasting	Leaching
Wet method	① Leaching	C	Sinter feed	—	dil. H ₂ SO ₄
	② Sulphatizing roasting -leaching	P	Sinter feed	2 Stage roasting sulphatization by Na ₂ SO ₄	dil. H ₂ SO ₄
	③ Chlorination roasting -leaching	C	Sinter feed	Chlorination by NaCl	H ₂ O
		C	Pellet feed	Chlorination by NaCl	H ₂ O
	④ Reduction roasting -leaching	C	Pellet feed	—	NH ₃ CO ₂ soln
Dry method	⑤ Magnetizing roasting -magnetic separation	C	Pellet feed		—
	⑥ Roasting-sintering	P	Sinter	Partial oxidation remaining S(≒14%) is utilized for sintering as fuel	—
	⑦ Flash smelting	P	Sinter feed	—	—
	⑧ Flash smelting -Chlorinating volatilization	P	Sinter feed	Chlorination by Cl ₂	—
	⑨ Magnetizing Roasting -chlorinating volatilization	C	Sinter feed	Chlorination by HCl	—
	⑩ Chlorinating volatilization Pelletizing	C	Pellet	Chlorination by Cl ₂	—
C		Pellet feed	Chlorination by HCl	dil. HCl	
C		Pellet	Chlorination by CaCl ₂	—	

C : Pyrite cinder, P ; Sulphide ore

硫酸化焙焼には焙焼の際に硫酸化剤を添加する方法と焙焼条件そのものを調節する方法とがある。

INCO の Falconbridge 工場で行なわれているのは前者で、含 Ni Pyrrhotite に Na₂SO₄ を加えて焙焼を行ない、焼鉱中に生成している Ni, Co, Ca の硫酸塩を水で抽出する。

後者の例は、かつて同和鉱業岡山製錬所で実施された方法で、硫酸化剤を加えることなく、2段焙焼法により硫酸化の目的を達している。

3.3 塩化焙焼, 浸出法

焼鉱を塩化剤と共に焙焼し、非鉄金属類を水溶性の塩化物の形に変えて浸出する方法で、NaCl を塩化剤とする RAMEN-HENDERSON 法はよく知られている方法である。

Duisburger Kupfer Hütte がこのプロセスによつて焼

鉱を処理していることは広く知られており、その規模の点でも最も大きいものに属する。

Fig. 7 は Duisburger Kupfer Hütte⁹⁾ のプロセスの内で製鉄原料に関連のある部分だけをぬき出してまとめた略図である。処理は粒状で行なわれるので、その後に塊化処理を必要とする。

この方法で処理される原料には次の条件を備えることが必要とされている。

- NaCl を分解するのに必要な量の S, SO₃ を含んでいること。
- 塩化焙焼炉 (多段炉) の操業が順調に行なわれるために適当な粒度条件を備えていること。

1965 年の操業実績によれば、年間約 200 万 t の原料焼鉱を処理して、140 万 t の処理鉱 (紫鉱 Purple Ore と呼ばれている) を生産している。この処理鉱の大部分

Removable nonferrous metals	Operation	★ Pilot plant ○ Under consideration ▲ Shut down
Cu, Zn, S, As	▲ Dōwa Kōgyō (Amagasaki) ▲ Chisso (Minamata)	▲ Nissan Kagaku (Onoda) Bethlehem steel corp. (Sparrows Point, U.S.A.)
Cu, Zn, S, As	Dōwa kōgyō (Okayama) INCO (Falconbridge, Canada)	
Cu, Zn, Pp, Au, Ag, Co, As, etc.	Duisburger Kupferhütte (West Germany)	
Cu, Zn, Pb, Au, Ag, As	▲ Gamla ind. (Reymersholm, Sweden)	
Ni, Co, Cu	INCO (Copper Cliff, Canada)	
Gangue	Montecatini (Italy)	
S	Tennessee Copper Co. (U.S.A.)	
As, Pb	Outokumpu Oy. (Kokkola, Finland)	
Cu, Zn, Au, Ag, S	★ Outokumpu Oy. (Kokkola, Finland) Brunswick mining & Smelting corp. (Belledune, Canada)	
As, Pb Cu, Zn, Pb, Au, Ag, S	★ Boliden Gruvaktiebolag (Sweden)	
Cu, Zn, Pb, Au, Ag, S	★ Lurgi, Duisburger Kupferhütte (West Germany)	
Cu, Zn, Pb, As	★ Compagnie Européenne d'Equipment Industriel (France)	
Cu, Zn, Pb, Au, Ag, Bi, S	▲ Vuoksenniska (Imatra, Finland) Kōwa Seikō (Tobata), Dōwa Seikō (Amagasaki) ○ Tennessee Copper Co. (U.S.A.)	

は外販され、自社用の処理鉱焼結は約 15 万 t である。一方同工場で生産されている銑鉄は約 34 万 5000 t であるから、これから逆に試算すると、処理鉱を原料とする焼結鉱は全装入鉱石の 15% 前後であろうと推定される。銑鉄の品質面からこの程度に使用割合が規制されているものと想像する。もしもその通りであるとするならば処理鉱中にはまだかなりの量の非鉄元素が残留しているものと考えなければならない。

浸出液から Cu, Zn, Ag, Co などが回収されていることはいうまでもなく、その過程はかなり肌目のこまかいものといわれている。

3.4 還元焙焼, 浸出法

このプロセスの例として挙げるができるのは INCO Copper Cliff 工場²⁾で含 Ni Pyrrhotite を処理して Ni を回収するのが主目的の方法であるから、ここ

では特別な例である。しかし硫化鉄処理プロセスの一つであり、かつ Ni を分離した後の残滓は製鉄原料として利用されているので一応 Table 4 分類表中に記載した。

プロセスのフローシートの概略は Fig. 7 に示すとおりである。

3.5 磁化焙焼, 磁選法

Montecatini と Dorr-Oliver が共同で開発した方式³⁾で、イタリーの Follonica で操業されている。

焼結を還元焙焼(磁化焙焼)して磁性を与えた後、磁力選鉱を行なうものである。還元焙焼には流動焙焼炉を使用し、還元剤は重油である。磁力選鉱により鉄品位が上がり、Cu, Pb, Zn, S は低下する。これ以外にはとくに化学的な分離手段は含んでいない。

硫化鉄処理は 2 200 t/day で、ペレット生産量は 1 100 t/day であるから、処理鉱全量が塊成化されていること

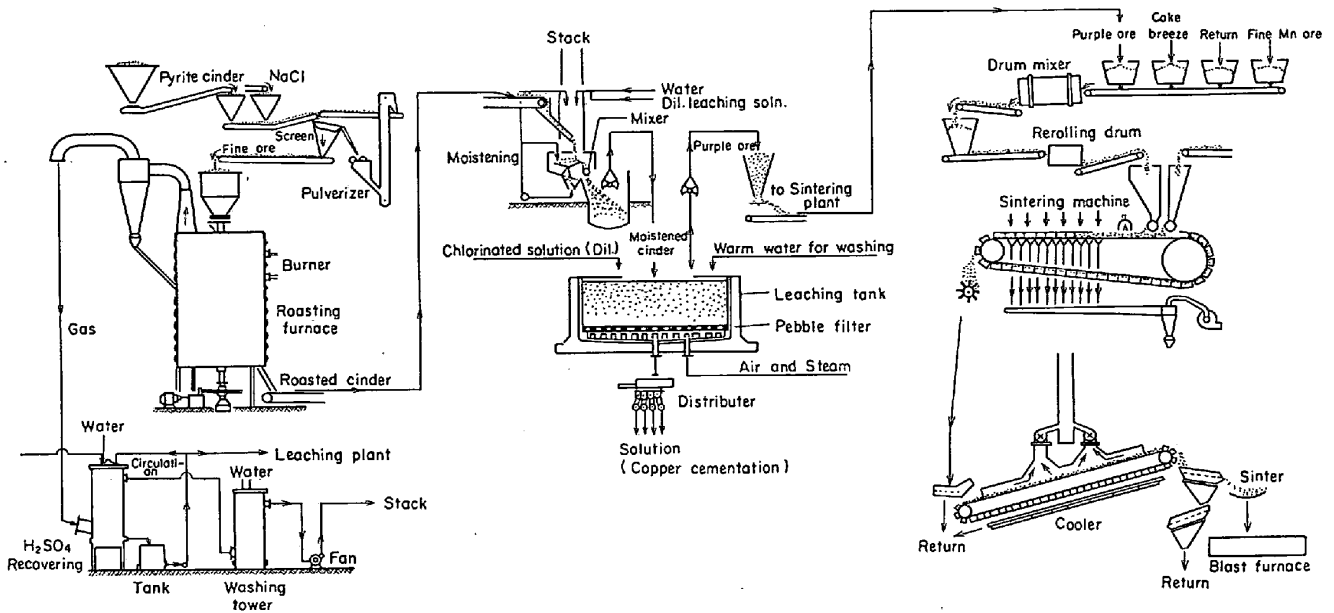


Fig. 6. Chlorination-leaching process (Duisburger Kupfer Hütte).

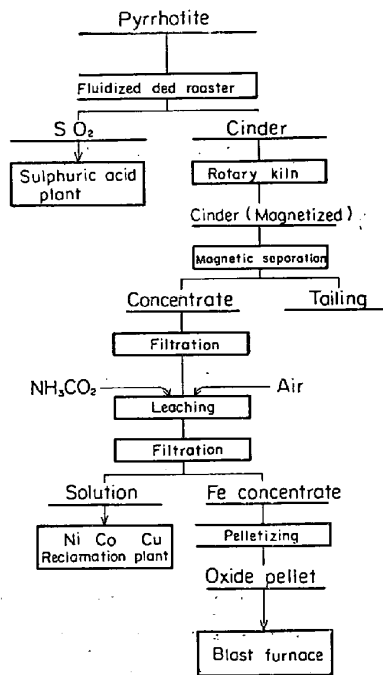


Fig. 7. Reduction roasting-Leaching process INCO copper cliff (Ont. Canada).

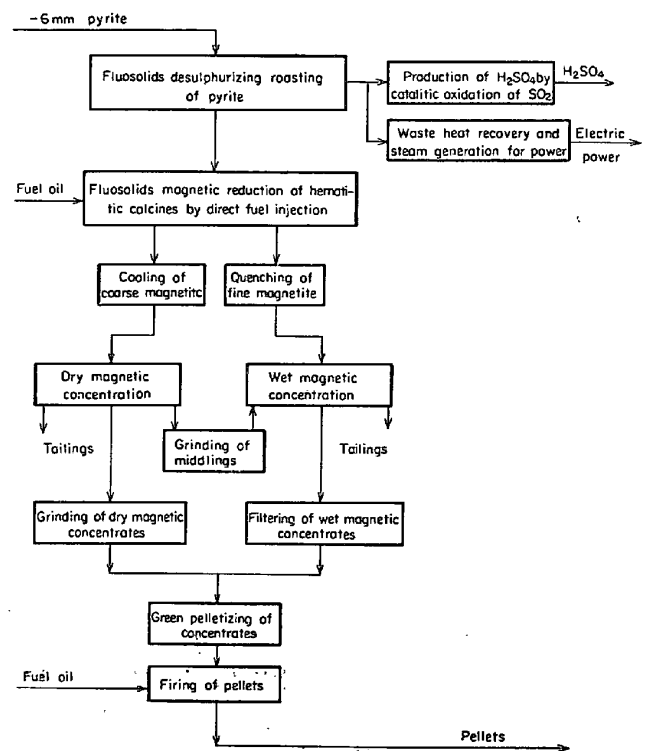


Fig. 8. Schematic flowsheet of the Montecatini process at Follonica.

になる。

Fig. 8'にプロセスのフローシートを示し、Fig. 9は設備の概略である。原料鉄、中間物および成品の分析値例はTable 5に示すとおりである。

3.6 酸化焙焼、焼結法

Tennessee Copper Co.で行なわれている方法で⁵⁾、酸化焙焼と焼結を組み合わせただけのものであるから、非鉄金属類の分離除去は全く期待できないといつてよい。

このプロセスの特色は、Fig. 10のフローシートにあらわされているように、焙焼用燃料に硫化鉄に含まれて

いるSの一部を利用することである。

多段焙焼炉で硫化鉄を焙焼するとき、条件を“焼結中に10%以上のSが残留するように”調節し、この残留Sが焼結用燃料として利用される。

以前八幡製鉄技研で粉コークスの代わりに磁硫化鉄を焼結原料に配合して焼結することを試みたことがある。焼結を作ることは可能であつたが、成品中の残留Sが高く、高炉用に向けられるものは得られなかつた。

Table 5. Chemical analysis of raw material, intermediate product and product (Montecatini).

	Pyrite concentrate	Reduced cinder	Magnetic concentrate	Fired pellet
Fe	38.48	49.40	67.11	66.58
S (Total)	38.28	2.86	1.11	0.01
S (Sulphate)	0.16	2.53	0.88	0.01
S (Sulphide)	38.12	0.33	0.23	—
Cu	0.031	0.039	0.021	0.019
Zn	0.040	0.051	0.025	0.022
Pb	0.033	0.042	0.16	0.012
As	0.020	0.022	<0.001	<0.001
CaO+MgO+SiO ₂ +Al ₂ O ₃	0.61			0.95

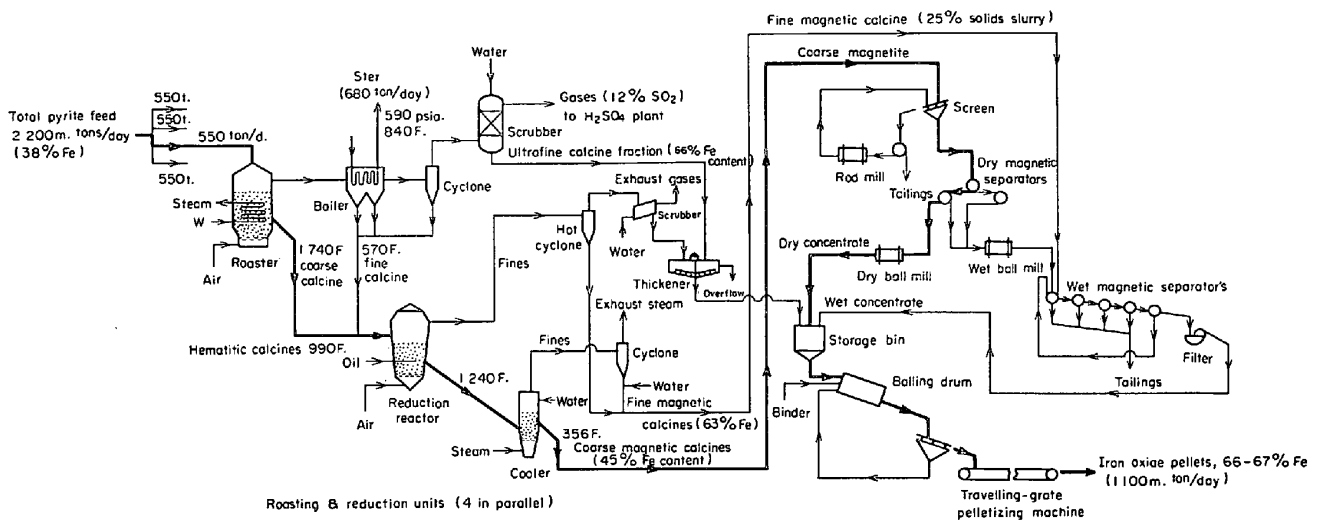


Fig. 9. Reduction-roasting-magnetic separation process (Montecatini).

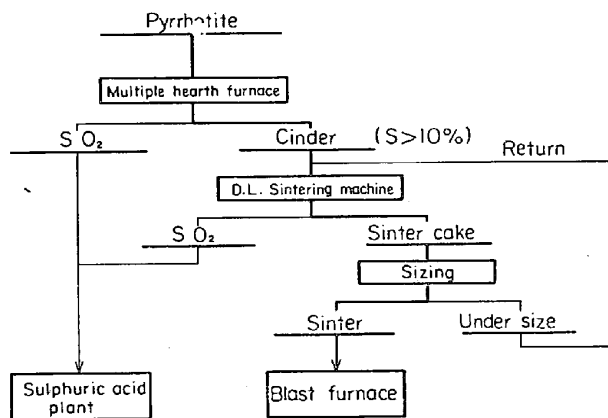


Fig. 10. Roasting-sintering process (Tennessee Copper Co.)

焼結プロセスで Pyrrhotite を完全に酸化するためには、焼結と同じ熱履歴を少なくとも3回くりかえさなければならないことも明らかとなった。

この経験からすると、本プロセスで生産された焼結鉄は優れた高炉用原料とはいえない品質ではないかと推測される。

3.7 Flash Smelting Process

Outokumpu Oy. (フィンランド) が開発したプロセス¹⁰⁾で、独自の Flash Smelting Furnace を使用する。流動焙焼炉では硫化鉄鉱が SO₂ を発生して焼鉄が残るのに対し、この炉では S Vapour と FeS Matte に分かれる。S が単体の形で回収されるのがこの方法の特徴である。Matte は水冷、粉砕されて流動焙焼炉に装入され、ここで SO₂ と焼鉄にわかれる。As は Flash Smelting 過程で S Vapour に伴われるので焼鉄中の As 値は低い。

Cu, Zn の分離はこのプロセスでは不可能であるからあらかじめ選鉱によつて分離しておくか、あるいは焼鉄に対して別に脱銅処理を施さなくてはならない。

3.8 Flash Smelting-塩化焙焼法

前述のように Flash Smelting Process 単独では Cu, Zn に対して効果がないので、これに塩化焙焼を連繫させたのがこの方法である。現在研究途上であり、パイロットプラント段階であると報告されている。

Fig. 12 は Outokumpu Oy. のパイロットプラントの塩化炉部の概略であるが、要するに Flash Smelting Process の後に塩化焙焼用の堅型炉を付加しただけであ

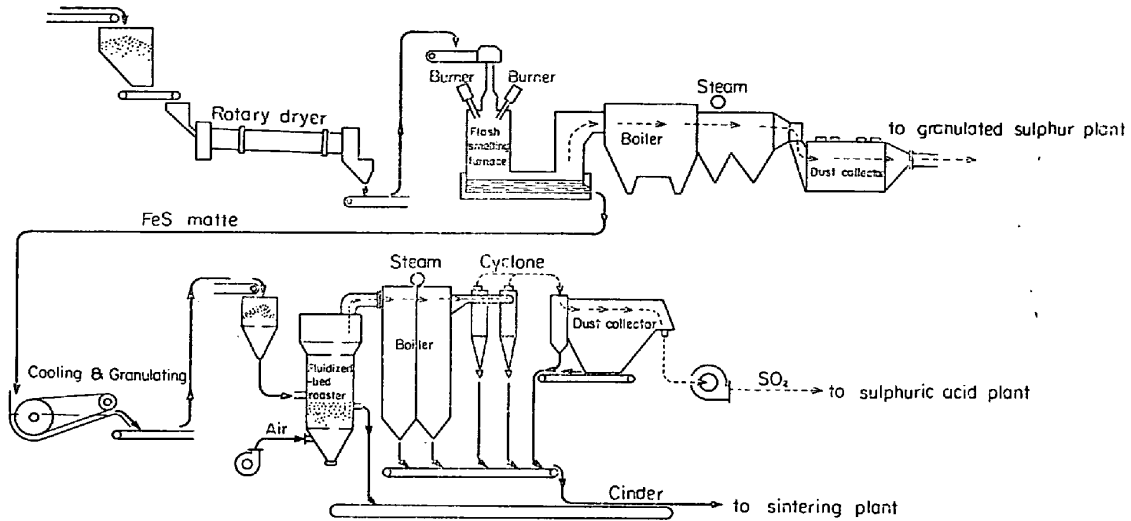


Fig. 11. Flash smelting process (Outokumpu).

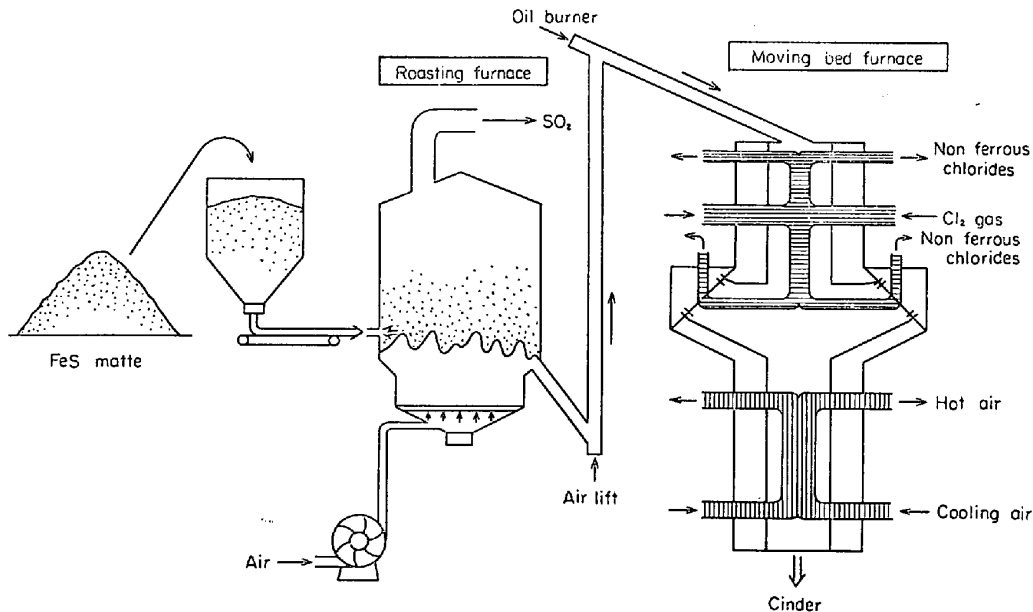


Fig. 12. Chlorination process (Outokumpu).

るから、塩化炉の構造以外にはとくに新味はない。

カナダの Brunswick Mining & Smelting Corp. がこのプロセスを採用して工場建設を計画中和伝えられている。

3・9 磁化焙焼, 塩化揮発法

名称の示すとおり、第一段目の炉では、理論値の90%程度の空気量で焙焼が行なわれるので、焼鉱中の Fe は Fe_3O_4 となる。これを第二段の炉に導いて HCl (dry gas) により非鉄金属類の塩化揮発を行なう方法で、塩化炉の加熱には Fe_3O_4 の酸化熱が利用される。これはスウェーデンの Boliden Gruvaktiebolag が研究開発中の方法で現在はパイロットプラント段階である。プロセスの概略は Fig. 13 に示す通りで、これも2段階に流動焙焼炉を使用する。

第1段目の炉は還元焙焼であるから As はここで除去され、第2段目の塩化炉では Fe_3O_4 の酸化熱を熱源としているので、使用空気量が少なくすみ、したがって揮発ガスの処理設備はコンパクトなものにすることができる。

参考までに Boliden 社の現行のプロセスを Fig. 14¹¹⁾ に示したが、Cu 分離に関する工程は含まれていない。

3・10 塩化揮発, ペレット法

3・10・1 塩化剤: Cl_2

Lurgi Chemie と Duisburger kupfer Hütte が協力して研究開発中のプロセスで¹²⁾、ペレットの加熱硬化と非鉄金属類の塩化揮発を一つの炉で行なう所に特長がある。

Fig. 15 でわかるように、焼鉱からグリーンペレット

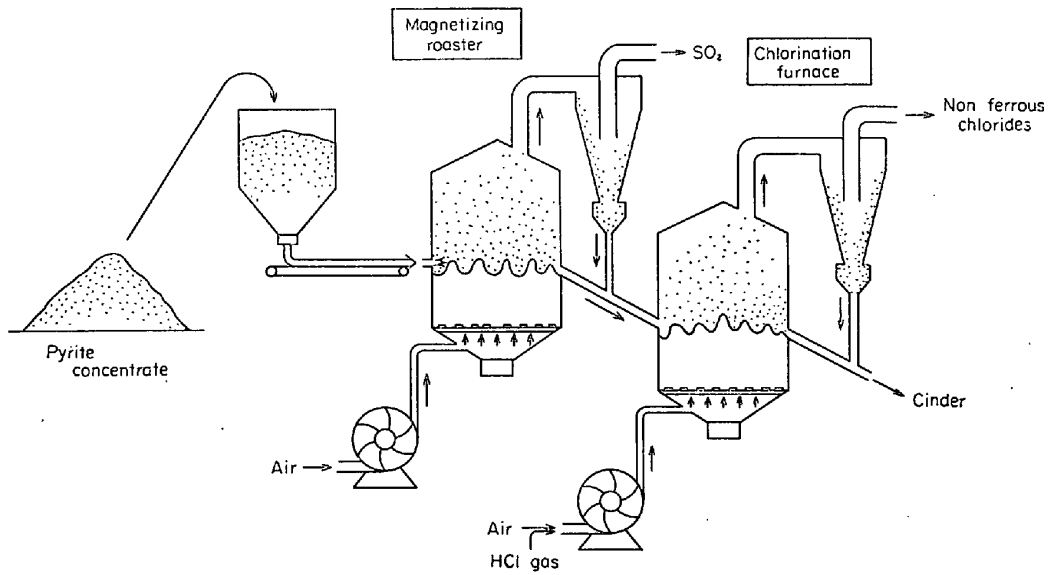


Fig. 13. Magnetizing roasting-chlorination Process (Boliden).

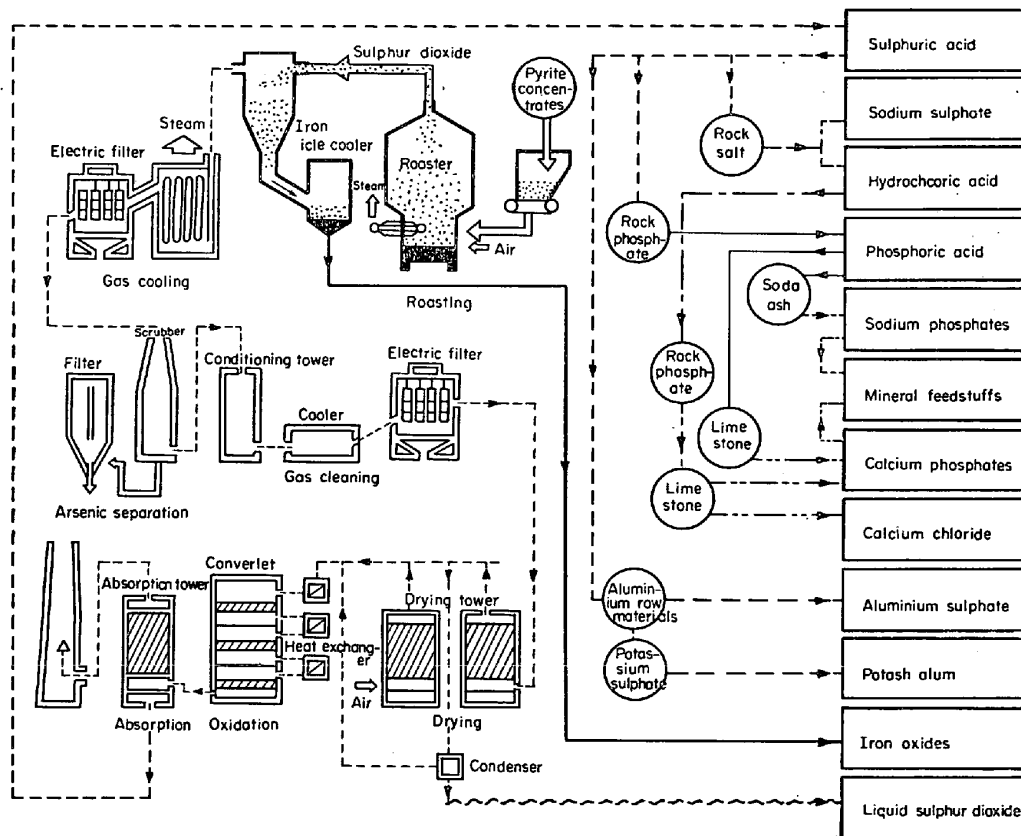


Fig. 14. Pyrite roasting with removal of arsenic (Boliden).

に造粒するまでの工程は一般のペレット製造工程と全く異なる所はないが、焼成過程で特殊な形の炉を採用していることが特異である (Fig. 15)。

炉頂から装入されたグリーンペレットは、炉の上部で脱水と加熱硬化を受けるので炉中部に下つたときはすでに焼成ペレットとなっている。炉の中部以下の位置で導入された Cl_2 によつて非鉄金属類の塩化が行なわれる。

このプロセスの長所を挙げると次の通りである。

- 非鉄金属類の含有量に対応して Cl_2 送込量を調節することができ、非鉄金属含有量の高い原料の処理が可能である。
- Cl_2 ガスを使用するため、揮発ガス量が比較的少ない。したがつてガス処理に大きな設備を必要としない。

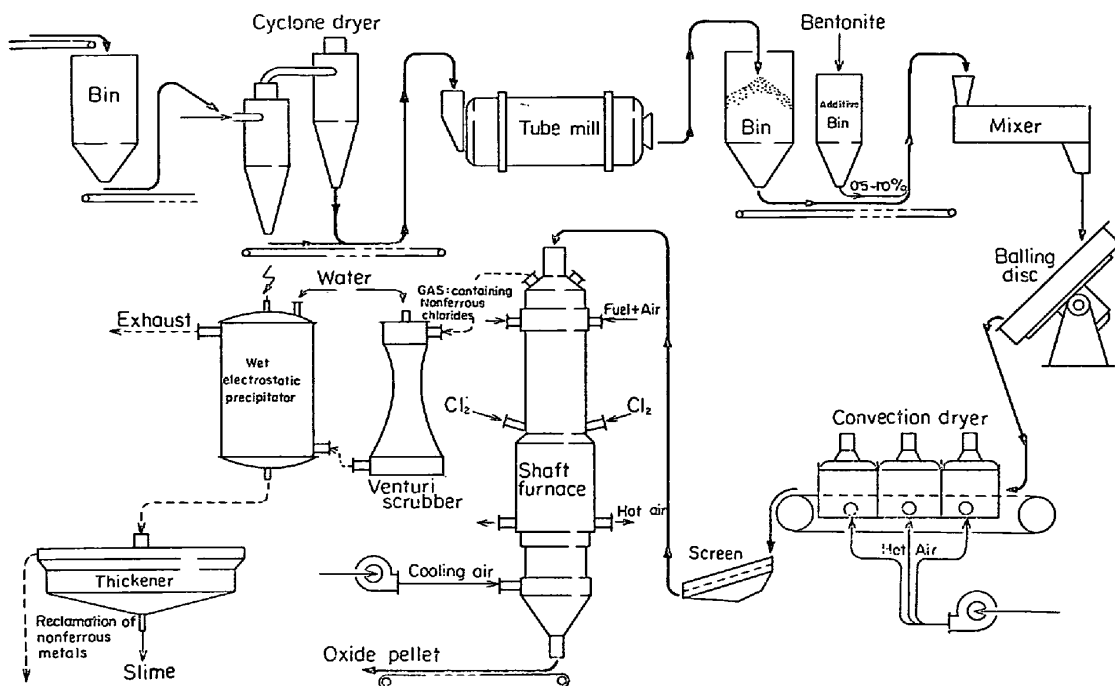


Fig. 15. Chlorination-pelletizing process (Lurgi Chemie & Duisburger Kupfer Hütte).

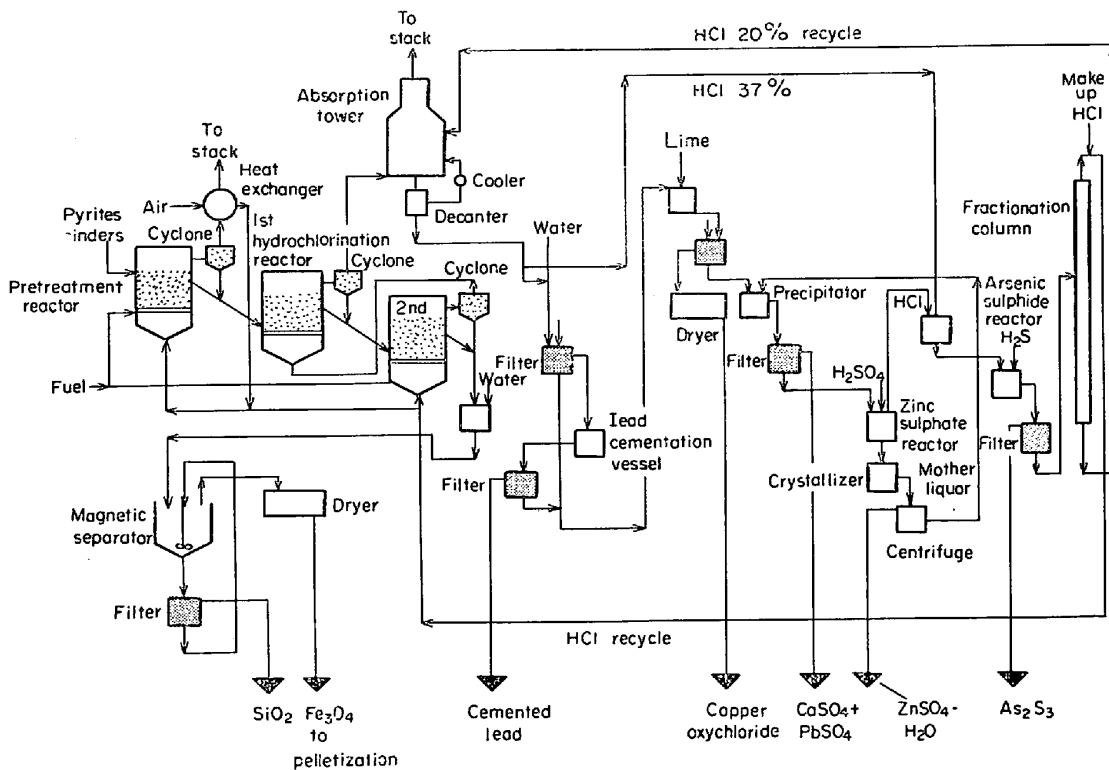


Fig. 16. Chlorination process (by HCl).

。 炉から排出されるものはすでにペレットの形になっているので、塊化処理設備を別に作る必要はない。
 このような長所がある反面、成品の強度に問題が残されている。それは次のような関係があるからである。

焼成ペレットに対して塩水揮発を行なう場合、成品強度と塩化揮発成績の間には逆の関係がある。焼成温度を高くして強度を高めると、必然的に気孔率が低下し Cl_2 との接触面積が小さくなるので揮発成績は低下する。揮発率を高めようとするれば、 Cl_2 との接触を十分にするた

め気孔率の低下を防がなければならず、したがって高い強度を期待することに無理がある。

このプロセスも現在パイロットプラント段階であるが高炉技術者の要求する強度のペレットを生産しうるか、否かに注目したい。

3.10.2 塩化剤：HCl

Compagnie Européenne d'Equipment Industriel が雑誌に発表した方法で、研究段階を出ていないものようである¹⁸⁾。

3段階のリアクターを用い、1段目は予備処理炉で雰囲気酸化性として脱硫を行ない、2、3段目は還元性雰囲気に保つて、これに HCl ガスを導入して非鉄金属類の塩化揮発を行なう方法である。概略を Fig. 16 に示す。

鉄酸化物は磁鉄鉱質となつているため、磁選を行なつて鉄品位を高めることができる。産物はペレットフィードとなりペレットではないが塩化揮発法であるため便宜上ここに分類した。

揮発した非鉄金属類の塩化物を dil. HCl に吸収させて回収し、揮発のため消費された HCl を再生回収して循環使用する。

3.10.3 塩化剤：CaCl₂

Cl₂ または HCl に比較して取扱いやすい CaCl₂ を塩化剤に利用しようという試みはすでに何回かくりかえされている。塩化物の内 CaCl₂ が選ばれる理由は、CaCl₂ の取扱い易さのみではなく、Ca が成品中に残留することは高炉用原料としてむしろ歓迎すべきことだからである。

焼結原料に CaCl₂ を添加し、焼結過程で非鉄金属類の除去を行なつた例もある。(住友金属, 小倉製鉄所) しかしこの場合、焼結用混合原料が対象であつて、焼鉱単味ではない。

焼鉱単味を対象としたものに Vuoksenniska Process があり工業化された方法である。Vuoksenniska Process

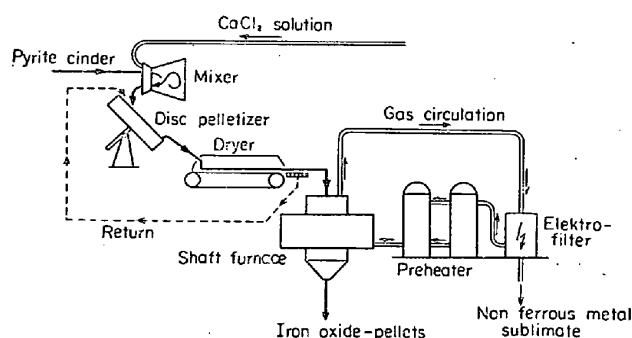


Fig. 17. Outline of Vuoksenniska process.

が操業わずか 18 カ月で中止された理由は明らかではないが、塩化揮発—ペレット焼成に堅型炉を採用したこと、および発生ガスの処理を乾式で行なつたことあたりに問題があつたのではないかと推測されている (Fig. 17 参照)。

Vuoksenniska Process と原理の上では変わらないが、問題と思われる点を、堅型炉の代わりにロータリーキルンを採用し、湿式ガス処理設備を採用することで解決したものが、現在、光和精鉱、戸畑工場および同和精鉱尼崎工場で実施されているプロセスである。Fig. 18 はその概念図である。

このプロセスが 3.10.1 の方法と著しく異なっている所は、Cl₂ の代わりに CaCl₂ を使用すること、および順序を逆にして、塩化揮発を行なつた後にペレットの加熱硬化を行なうことで、これにより塩化揮発成績と焼成強度を両立させることを可能とした。

焼鉱の冷却工程で CaCl₂ Aq Soln が添加され、十分混練されて造粒工程に送られる。造粒および乾燥工程にはとくに変わった点はないが、乾燥ペレットでは CaCl₂ がポンドとして働いているため、一般の未焼成ペレットに比較して格段に強度が高く 50 kg 以上に達する。これはロータリーキルン内の回転に十分耐えうる強度で、このプロセスの特長の一つに挙げられる。キルン内で脱

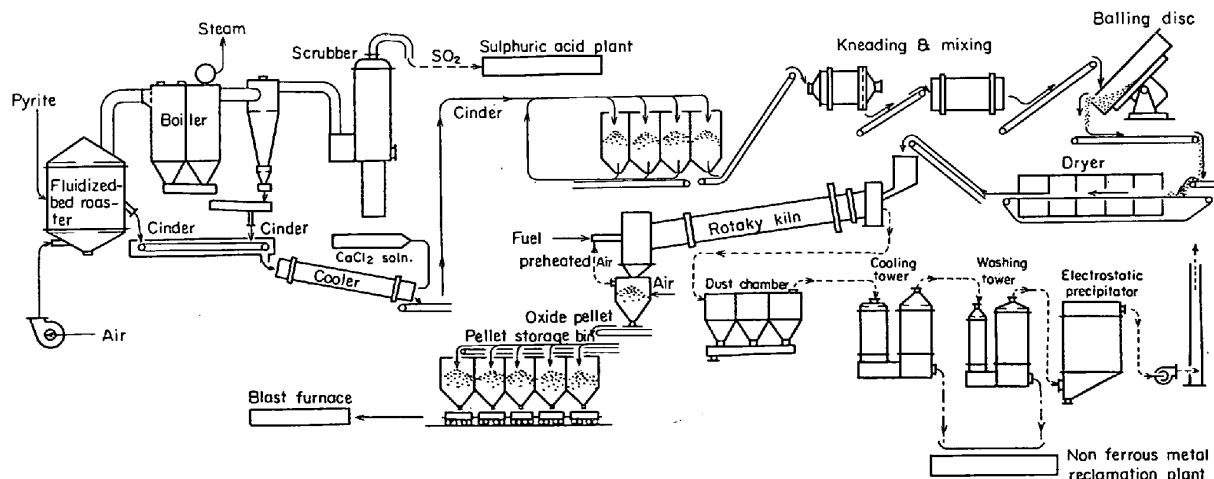


Fig. 18. Schematic illustration of chlorination-pelletizing process.

水、次いで塩化揮発が行なわれ、キルンの排出端に近い高温部で加熱硬化が行なわれる。したがって塩化揮発と加熱硬化の間に相互の作用を阻害する因子は存在しない。

発生ガスは、除塵、冷却、洗滌の過程を通つて、非鉄金属類の塩化物は水に吸収されるので排気が大気を汚染する惧れはない。塩化物を溶解した後は回収工程に送られ非鉄金属類の回収が行なわれる。

4. 塩化揮発ペレット法 工業化の経過

冶金の一つの手段として塩素を利用することには別に新規性はなく、したがって焼鉱から Cu を分離するために塩化法を取上げることも、塩素を利用した冶金の一つの応用分野である。

ここで問題となるのは、塩素などのような形で利用するかという点、および工業的に成立させるためには、どのような工程とし、そのためどのような設備とするかという点である。

Cl₂ および HCl は、そのままの形で活性の高い塩化剤として作用するので直接的であることが大きな魅力であるが、工業的方法に取入れる段になると、取扱い上の困難があらわれることを予測しなければならない。

塩化物に関しては取扱い上の困難は遙かに少ないが、塩素は安定な形となつているので、塩化剤としての効果を発揮させるためには、塩化物を分解して塩素を解放するという条件をプロセス自体が備えていなくてはならない。また所期の効果を得るためには、目的に適合した分解挙動をもつた塩化物を選択しなくてはならない。

Vuoksenniska Process は塩化物型といつてよく、CaCl₂ を塩素源としている。CaCl₂ は Cl₂ を放出後、焼鉱中に CaO を残すが、これは製鉄原料として問題はなく、また分解挙動（温度および雰囲気に対する）にも問題がないので塩化剤として最も適したものの一つであろう。

焼鉱を完全に利用しようという意図のもとに各種のプロセスを検討した結果、Vuoksenniska Process は最も適切な方法と判断されたので、この方法の研究を取上げた。

研究に着手して以来、現在のロータリーキルンを用いた塩化揮発—ペレット法の操業にいたるまでに次のような経過をたどつてゐる。

第Ⅰ期 ラボラトリー テスト期

机上実験および 1 t/day の小型シャフトキルン実験

第Ⅱ期 パイロット プラント期

50 t/day シャフトキルン操業試験

第Ⅲ期 工業化初期

シャフトキルン操業（計画値：12 000t/month）

第Ⅳ期 現在—工業化定着期

ロータリーキルン操業（20 000t/month… S 45 年平均実績）

4.1 ラボラトリーテスト期

横型管状電気炉を用いた机上実験から着手し、Cu 除去率に及ぼす CaCl₂ 添加量、加熱温度、加熱時間、加熱雰囲気の影響などの基礎的データを集積し、塩化揮発とペレットの加熱硬化に必要な条件を把握した。

(1) Cu=0.4% の原料から Cu=0.01~0.05% の成品を得るためには、CaCl₂ 4% 以上の添加を必要とする。

(2) 1 200°C (20 min) 程度の加熱が必要である。

(3) 雰囲気中に H₂O が存在すると、これが Cl₂ を消費して Cu 除去率が低下する。

などを確かめることができた。

以上の結果に基づき、1 t/day の小型シャフトキルンを作り、連続実験を行なつてパイロットプラント試験段階に進むための足場とした。連続実験の結果、次のようなことを知ることができた。

(1) Cu 除去には酸化性雰囲気を維持することが必要であるから、塩化揮発が行なわれる焼成帯に不完全燃焼ガスが入らないように工夫しなければならない。

(2) Cu 除去のみを目的とするならば、加熱温度は 1 150°C で十分であるが、脱 S および成品強度のためには 1 200°C 以上が必要である。

(3) 1 t/day 炉に関する限りでは、グリーンペレットを直接に炉に装入しても差支えない。しかし炉頂の乾燥、予熱部のペレット層があまり厚くなりすぎると、自重による崩壊が起こるので、装入前に別に乾燥することが望ましい。

(4) 非鉄金属類塩化物を含む発生ガスから塩化物を完全に捕収するため、湿式処理設備を注意深く工夫する必要がある。

4.2 パイロットプラント期

工業化に必要な諸元を求めるための最小限度の規模は 50 t/day と考え、

原料乾燥炉→造粒機→ペレット乾燥炉→シャフトキルンおよび発生ガス捕収設備→非鉄金属類回収設備にいたる一連の設備を同和鉱業尼崎精錬所内に建設し、操業試験を行ない、次のような知見を得た。

(1) 塩化揮発のためには、この実験の範囲では常温から 900°C までの昇温を 10 min 程度で行なう急速加熱が望ましい。

(2) 十分に乾燥を行なつた強度の高い乾燥ペレットを装入することが炉操業によい結果を与える。ただし乾燥過程で Cl₂ が失われないように温度を 200~250°C に保つことが必要である。

その他、操業中に見出された問題点に関する検討を重ねてその解決法を工夫し、また炉の熱精算を行なつて大型ヘスケールアップを目標にデータの蒐集に努めた。

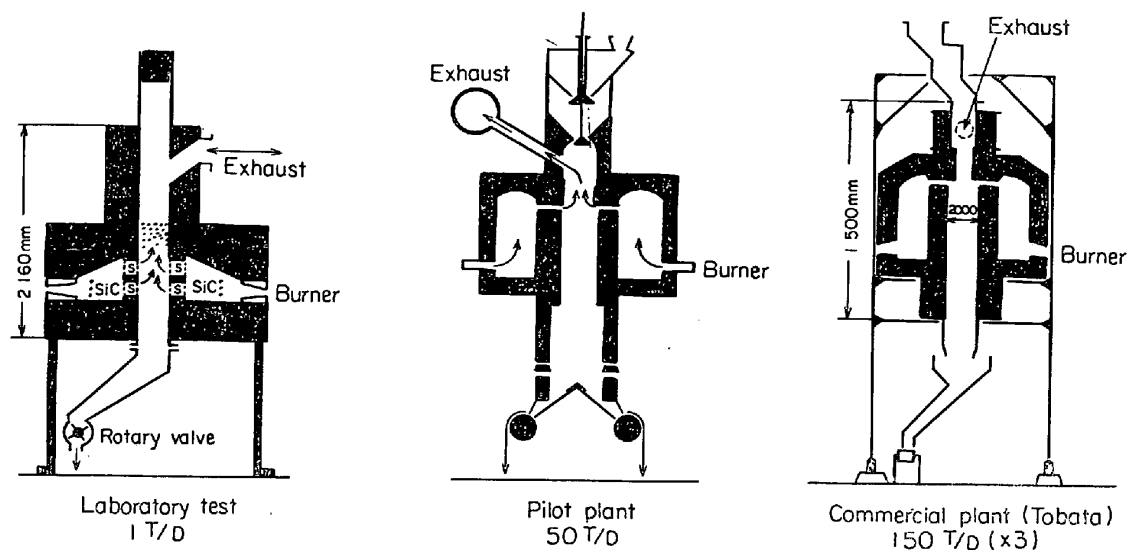


Fig. 19. Profiles of chlorination-pelletizing furnace.

4.3 工業化初期 (シャフトキルン時代)

パイロットプラント操業から、塩化揮発-ペレット法工業化について確かな見通しを得たので 12 000t/month の設備の設計にかかり、八幡製鉄所戸畑構内に工場を建設した。この工場は

- 硫酸製造設備
- ペレット製造設備
- ガス処理設備
- 非鉄金属回収設備

よりなるもので硫化鉄の完全処理を目指す一貫工場であるといえる。

焼成炉は、これまでの経験に基づいてシャフト型とした。Fig. 19 はラボラトリーテストから工業炉にいたるまでのスケールアップにおける形状の変遷のあらましを示すものである。

通常の酸化ペレット焼成用の堅形炉—たとえば Erie Mining Co. あるいは Savage River で採用しているシャフト炉—とほとんど異なることはない。炉断面は 2 m × 4 m の長方形、焼成能力は 150 t/day (計画値) で、3 基をそなえている。

操業に入つて出会つたのはパイロットプラント操業からは予想しなかつたような炉の不調である。

不調の原因と考えられるものを列挙すると次の通りである。

- (1) 炉内に装入されたペレットの粒度偏析
- (2) 降下速度の不均一
- (3) 通気性の不均一

原因は相互に関連があり、連鎖反動的に炉況悪化の一方となり、棚吊り、片減り、吹抜けなどの形で相次ぎ、焼成不足、焼成不均一の結果となつてあらわれた。したがつて成品は物理性状、化学成分共に高炉原料として不適格であつた。考えられる限りの手を尽して操業性の改

善に努力したが有効な解決策を得ることはできなかつた。

上述のような難点はこの形式の炉にとつて宿命的なもの判断せざるをえないとの見解を持つにいたつた。

シャフト炉操業改善に手を尽くす一方、現状打開の一策としてロータリーキルンを焼成炉に用いる研究に着手した。

シャフトキルンで生産された焼成不足のペレットの再焼成をロータリーキルンで行なうことから試験を進めた。内径約 0.6m、長さ 6m の試験用キルン*を使用し試験を実験した所、予期以上に良い結果が得られ、脱 S 率、強度ともに高炉技術者の要求を満足する値を示した。

さらに進めて、内径 1.1m、長さ 22m のパイロットプラント規模のキルン*を用いて再焼成試験を行ない、同じく好結果を得、これに力を得て大型キルンによる再焼成試験に踏切つた。

使用した大型キルン*は八幡化学工業所有のセメントクリンカー焼成用のレポールキルンで、予熱グレート部は使用せず、ロータリーキルン部のみを再焼成に利用した。約 2 カ月の連続操業試験の結果、予期したような成績が得られることを確め、さらに乾ペレットを装入する試験を行なつて、加熱硬化のみではなく、塩化揮発をもロータリーキルンで十分に行ないうることが明らかとなつた。ここにいたつてシャフトキルンを、ロータリーキルンに置き換えるべきであると判断するにいたつた。

4.4 現在—工業化定着期

塩化揮発を行なうことがロータリーキルンで可能であるならば、シャフト型に拘泥する理由は解消したことになる。シャフトキルンを断念し、ロータリーキルンへの

* 当時の八幡製鉄株式会社、宇部興産株式会社、八幡化学工業株式会社より多大の協力を得た。

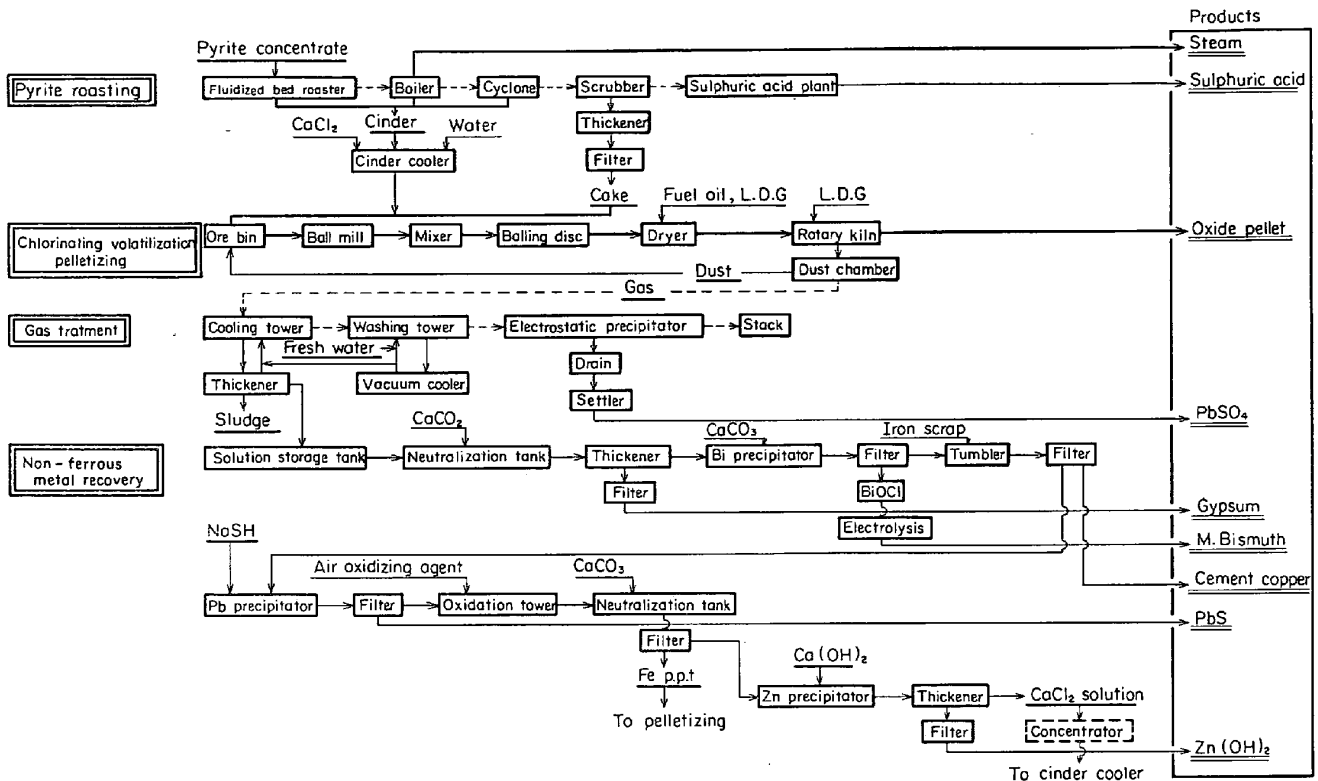


Fig. 20. Schematic flow sheet of Tobata plant. Kōwa Seikō

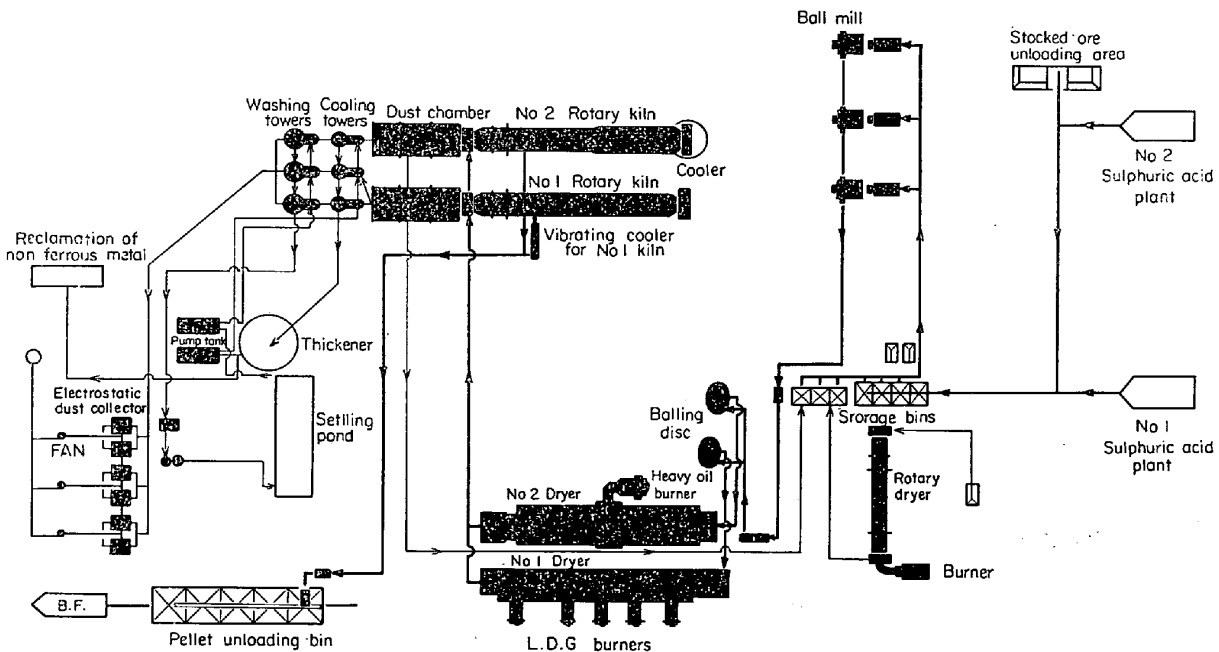


Fig. 21. Layout of chlorination & pelletizing plant (Tobata Works, Kowa Seiko K.K.)

転換を行なったのは約7年前のことで、以来作業は順調となり十分に強度のあるペレットの生産を続けている。

ロータリーキルンへ転換しても、工場全体の作業内容には何の変更もなく、硫化鉱の完全利用を目指す一貫工

場としての性格は、Fig. 20 のフローダイアグラムに明りように示されている。Fig. 21 はペレット製造設備関係のレイアウトである。

Table 6. Examples of chemical analyses and size distribution of pyrite concentrates.

(a) Chemical analyses

	Fe%	S%	Cu%	Pb%	Zn%	As%	Au g/t	Ag g/l
Kosaka	42.7	48.8	0.37	0.12	0.53	0.07	0.8	36
Hanaoka	42.9	49.6	0.37	0.10	0.14	0.09	0.5	29

(b) Size distribution

	+60 mesh	+100 mesh	+150 mesh	+200 mesh	+250 mesh	+325 mesh	-325 mesh
Kosaka	0.5	1.2	1.4	13.3	0.3	1.2	82.1
Hanaoka	0.4	1.9	2.8	15.3	0.6	6.5	72.5

5. 現在の設備と操業

戸畑工場は、これまでもくり返し述べたように、硫化鉄の完全利用を目標とするという構想のもとに設計されたものである。完全利用という所期の目標は未だ十分達成されたとはいえないが着実に目標に向かって進みつつあることは確かである。

工場の作業内容および設備は Fig. 20 に示されているように次の4工程に大別することができる。

- (1) 硫酸製造工程
- (2) ペレット製造工程
- (3) ガス処理工程
- (4) 非鉄金属回収工程

次におのおのの工程別に概略を説明する。

5.1 硫酸製造工程

東北地方産の黒鉄を浮選する際にえられる硫化鉄精鉱を主原料とする。水を加えて75%のスラリーとして流動炉に送入する。Table 6は主原料の性状である。

(1) 焙焼設備：

流動焙焼炉 4基 (内訳 26'×1, 28'×2, 35'×1) およびその付帯設備, 焙焼能力 20 000 t/month

(2) 硫酸製造設備：

接触式硫酸製造設備 2系列, 硫酸生産能力 30 000 t/month

焙焼炉で発生するガスは12~13%のSO₂を含み、まずボイラーに入つて熱交換を行なつて蒸気を発生する。つづいてサイクロン、スクラッパーおよび電気集塵機を通過して、硫酸製造設備に送られ、98%の硫酸が製造される。炉、ボイラーおよびサイクロンから排出された焼鉄は、集められてクーラーに入り、CaCl₂溶液の散布を受け同時に冷却される。これに、スクラッパーから排出された焼鉄のフィルターケーキが加わつてペレット製造工程へ送られる。

5.2 塩化揮発-ペレット工程

硫酸製造工程から送られてくる焼鉄が主原料であるが

他社からの購入焼鉄が加えられる。

(1) 混練設備：

潤式ボールミル(ペリフェラルディスチャージ型)×3
貯鉄槽 30m³×4

ボールミルと貯鉄槽が作るセミクローズドサーキットにより原料の均質化、粒度調整および嵩比重の増大を行なう。

均質化、粒度調整はいうまでもないが、一種の圧密が行なわれることは、次の造粒工程の作業性とグリーンペレットの強度へ大きく貢献している。サーキットを循環する原料から一部がぬき出され、バグミキサーを通過するところでCaCl₂添加量が調整されてボーリングディスクに給鉄される。

(2) 造粒設備：

ボーリングディスク (径5 m) 25 t/hr×2

通常のペレットの場合と異なる。グリーンペレットの平均半径は13 mm、水分は約12%である。

(3) 乾燥設備：

コンベクション ドライヤー(3m×30m)×2

乾燥温度は250°C程度で乾燥ペレットの水分は0.5%以下、強度は60~70 kgで一般のペレットの場合に比較して著しく高い値を示す。乾燥によりCaCl₂が晶出して酸化鉄粒子を強固にセメントしているためと思われる。乾燥ペレットの強度が高いことはロータリーキルン内での転動に対して有利である。

(4) 焼成設備

ロータリーキルン ×2

No 1 キルン 2.4m×28m 12t/hr (ロータリークーラーおよびバイブレーショングラー))

No 2 キルン 2.8m×29m 18t/hr (コンタクトクーラー)

焼成は向流加熱で行なわれ、装入された乾燥ペレットは乾燥(結合水離脱)→塩化揮発→加熱硬化

の3つの過程が炉内通過中に進む。炉内通過時間は100~110 min、焼成最高温度は1 250°C、雰囲気は酸化

Table 7. (a) Removal of nonferrous elements by chlorinating volatilization.

	Cu%	Pb%	Zn%	As%	Au g/t	Ag g/t	S %	Fe%
Dried pellet	0.432	0.126	0.30	0.037	0.32	28.98	0.50	60.38
Fired pellet	0.043	0.0052	0.0056	0.037	0.02	2.23	0.015	63.14
Removal (%)	90.8	96.2	98.3	—	97.7	92.9	97.2	—

(b) Physical properties of fired pellet.

Crushing strength (kg)	350~450
After reduction	300~400
Tumbler strength (+5 mm %)	>98.5
Specific gravity	4.85
Swelling (%)	7~10
Reducibility (%)	40~50
Bulk density	2.20
Porosity (%)	10~12
Diameter (Average) (mm)	11~13

(c) Chemical analysis of fired pellet.

Fe	Cu	Pb	Zn	As	S
63.14	0.043	0.0052	0.0056	0.037	0.015
Ti	Bi	MgO	Mn	SiO ₂	CaO
0.043	0.0008	0.10	0.0197	5.50	2.35
Al ₂ O ₃	P	Au	Ag		
1.36	0.002	0.02	2.23		

性である。

定常操業では LDG (CO=70%, 2 100 kcal/m³) を燃料とするが, BFG, COG を使用する場合もある。所要熱量は 33~40 万 kcal/t (pellet) である。

Table 7 (a), (b), (c) は操業成績の例で非鉄金属類はいずれも 90% 以上の除去率を示しており, 物理性状にも難はない。被還元性が低いのは, 造滓成分が多く, それがガラス化して酸化鉄粒子間を充てんしているのが原因である。

5.3 ガス処理工程

キルンの発生ガスの排出温度は 500°C 以上である。除塵室, 冷却塔, および洗滌塔を通過する過程で, ガスが除去され, ガス中に含まれる塩類は溶解捕捉されて回収工程に送られる。ガスはさらに電気集塵器で清浄されて大気中放出される。

5.4 非鉄金属回収工程

Cu 回収:

液を石灰で中和した後, 鉄スクラップと共にタムブラーに装入し, 置換により銅を沈殿させる。

Pb 回収:

Pb は液中に主として PbSO₄, 一部 PbCl₂ の形で存在する。PbSO₄ または PbS の形で回収する。

Au, Ag 回収:

この 2 元素は Pb または Cu と挙動を共にして,

PbSO₄ または沈殿銅と共に回収される。

Bi 回収:

湿式電気集塵器のドレインには BiCl₃ の形で Bi が 0.6 g/l 程度存在する。これを加水分解して BiOCl の形で, あるいはさらに工程を加えて電解金属 Bi として回収する。

以上のほかに ZnCl₂, CaCl₂, FeCl₂ などが液中に存在しているが, その回収は現在計画段階にあり, 遠からず実現する見込みである。また回収工程の水は除塵室, 冷却塔および洗滌塔へ循環される。

6. 結言および将来への構想

硫酸焼鉱の利用という命題に対する解答として各種の方式が提案されているが, 焼鉱発生側と使用側の両者に満足を与える解答は非常に困難である。

塩化揮発一ペレット法は, 現在の所では, 工業的に定着しえた唯一のものと考えられる。

しかし, この方法としても万能ではなく, また完全利用という目標を 100% 達成したものとはいえない。この方法のみでは解決しえない元素も共存しているからである。そのような元素への対策として, 別個の手段をいかに合理的に既存の方法に組み入れるかという工夫が必要である。

塩化揮発一ペレット法が焼鉱の処理に効果的であることはすでに実証済みとなつたが, この方式には他の種類の含鉄原料の処理にまで適用範囲をひろめる潜在能力があるものと見られる。

現在の方式の効果と能力を高めるための研究と併行して, 他種の原料へ適用の可能性を確かめる研究にもすでに着手している。

文 献

- 1) Dr. RIE: Report of Lurgi, 24th Nov. (1953)
- 2) Technical Report, Sulphur No 79, Nov./Dec. 1968
- 3) 日本鋳業会資料 (昭和 40 年 8 月)
- 4) 硫酸協会編: 硫酸手帖
- 5) 大久保安威: 塩化揮発ペレット法に関する研究
- 6) 鉄鋼年鑑: 昭和37年より昭和46年
- 7) 佐藤新一: 日本鋳業会誌, Vol 84, No 963
- 8) Dr. WILHELM and TEWORTE: The Duisburger Kupfer Hütte (Pamphlet)
- 9) U. P. COLOMBO et al.: AIME Chicago Meeting (17th Feb. 1965)
- 10) Technical Report, Sulphur No 50, Feb. (1964)
- 11) Facts about Boliden-1969 (Pamphlet 1969-E)
- 12) H. WALDEN: Journal of Metals Aug. (1969)
- 13) Technical Report, Sulphur No 90 Sept./Oct. (1970)