



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	黄銅鑛の硫酸化焙焼浸出に関する研究
Author(s)	平社, 敬之助; Hirakoso, Keinosuke
Citation	北海道大學工學部彙報, 7, 1-28
Issue Date	1952-09-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40516">https://hdl.handle.net/2115/40516</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_1-28.pdf



# 黄銅鑛の硫酸化焙焼浸出に関する研究

平社敬之助

(May 19, 1952)

## The Sulphatizing Roasting and Leaching of Copper Pyrites.

Keinosuke HIRAKOSO

### Aabstract

The problem of roasting of sulphide copper ores had received much attentions in connection with the hydrometallurgical extraction of copper from sulphide ores. In this respect researches had been going on with the special aim to reach the practical success of water process whose object was to leach the copper simply by water fully as sulphate and which would perhaps be an ideal metallurgical process for sulphide copper ores.

The author had already some results for roasting with relation to the practice. Among them the sulphatizing roasting of copper pyrites was an example to be most interesting.

In this research experiments were carried out in a tube furnace in closed state with speceal reference to the concentration of oxygen, the rate of heating, the roasting pressure and skilful utilization of reactions of formated sulphates of iron in the course of roasting.

It showed that almost full extraction of copper simply as water-soluble sulphate could be effective in comparatively great range of temperature.

An example for best results is shown somewhat in the following conditions:

- (1) The reactions should be going on in a closed state.
- (2) To start from room temperature.
- (3) The roasting temperature should be kept at about 620°C.
- (4) To reach the above temperature by constant heating in an hour and then keep on the same temperature during more an hour so that the roasting time of two hours in total may be given.
- (5) The oxidizing atmosphere is preferable to use oxygen instead of air.
- (6) Pressure in the roasting atmosphere at start will do with ordinary pressure

but better with the pressure about 20 cm Hg.

The theoretical considerations on the roasting of copper pyrites were treated. The formation of characteristic curve on water-soluble copper was found, and the excessive acceleration for sulphatization of copper was enlightened in connection with this new type of roasting process.

## 目 次

- |                         |                             |
|-------------------------|-----------------------------|
| 1. 緒 言                  | 7. 密閉酸素焙焼に於ける壓力の影響          |
| 2. 黄銅鑛の通酸素焙焼浸出實驗        | 8. 密閉酸素焙焼に於ける後期酸素通過の影響      |
| 3. 黄銅鑛の密閉酸素焙焼浸出實驗       | 9. 黄銅鑛の硫酸化焙焼に關する理論的考察       |
| 4. 黄銅鑛の密閉空氣焙焼浸出實驗       | 10. 双山型水溶銅曲線の形成と密閉硫酸化焙焼法の特徴 |
| 5. 常溫始發密閉酸素と同溫始發密閉酸素の比較 | 11. 硫酸化焙焼水浸出法の濕式製鍊への適用      |
| 6. 密閉酸素焙焼に於ける加熱速度の影響    | 12. 結 論                     |

## 1. 緒 言

黄銅鑛の通氣焙焼に關する著者の實驗結果によれば硫酸銅の生成に關聯して水溶銅としての浸出率は局限され、その最も好結果と思惟せられる場合もわずかに67%程度に過ぎず、溫度の範圍も極めて少なく濕式製鍊への利用は全く不可能であつた。即ち從來の通氣式の焙焼方法によつては完全な硫酸化作用を與えることは困難であり單に水による完全な銅抽出は期待出来なかつた。

本編はいわゆる密閉酸素焙焼による硫酸化水浸出法に關する基礎的實驗を示し、銅の濕式製鍊法の適用に關する好條件を探求せんとするものである。

## 2. 黄銅鑛の通酸素焙焼浸出實驗

本實驗においては次の如き成分を有する黄銅鑛結晶を取り

Cu.....32.57%

Fe.....32.72%

S .....34.71%

200mesh 以下に粉碎せるものを用いた。本試料は出来るだけ純粹な黄銅鑛の結晶を採つたつもりであつたが、分析の結果上述の如く幾分黄鐵鑛を含有してあるものと考えられる。

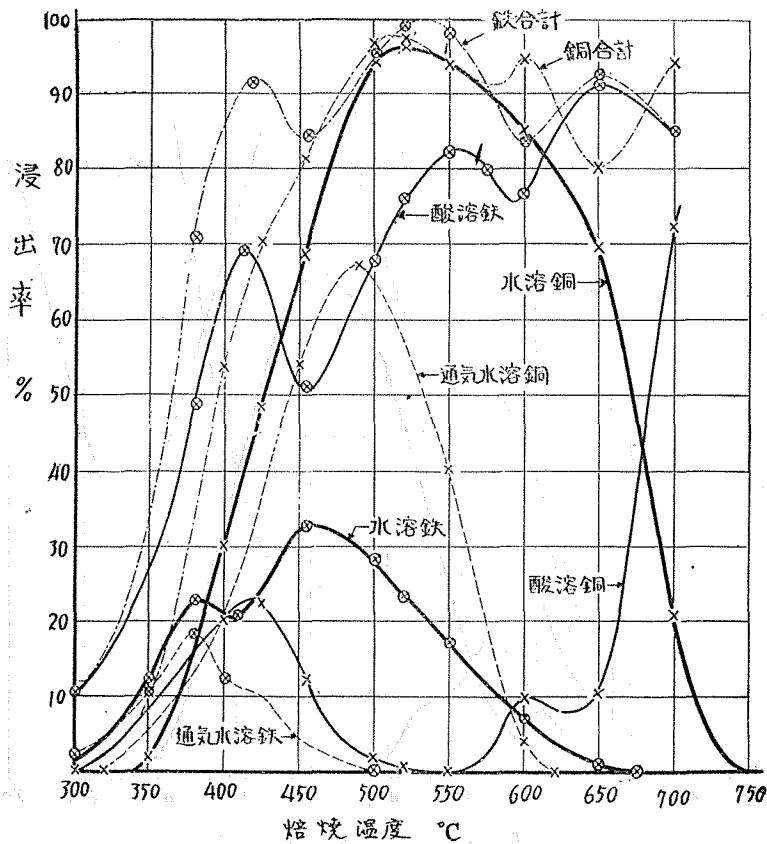
試料の量は成るべく一樣な焙焼結果を得るよう比較的少くし0.2gm あてを採つた。これを舟形の焙焼皿 ( $3'' \times \frac{9}{16}'' \times \frac{3}{4}''$ ) に薄く擴げ管形の電氣爐 (爐長  $1' 11\frac{1}{4}''$ ) 中に入れて熱した。舟形皿の位置は透明なエナグラス製燃焼管 (長さ4'' 外徑1'' 内徑  $\frac{7}{8}''$ ) の中央部にあり、その直上に寒暖計の下端又はサーモカップルの Hot junction があり、外部において溫度を読むことができるようにした。

本實驗においては燃焼管に空氣を通過せしめるかわりに酸素を通過せしめ常溫より加熱して1時間で豫定の溫度に達せしめた後更に同溫度に保持して焙焼を繼續した。合計2時間の後試

料を引出し、これを先ず 100c.c. の蒸留水に入れ、煮沸し初めてから10分間にしてすばやく濾過し、その浸出液につき銅分及び鐵分を求め、原試料の量より銅及び鐵の浸出率を決定し、それぞれ水溶銅及び水溶鐵と名付けた。

次に残滓をさらに10%の稀硫酸を用いて同様に處理し濾液より銅及び鐵の浸出率を求め、これをそれぞれ酸溶銅及び酸溶鐵と名付けた。従つてこの場合の酸溶銅及び酸溶鐵は水浸出率を含まない酸にのみ溶解し得る銅分及び鐵分を表わし、實際酸で浸出し得るものは水溶金屬と酸溶金屬の合計に相當する。即ち銅合計又は鐵合計は實際は酸で浸出し得る全浸出率を示している。

本實驗の結果は第1圖に示す如くである。



第1圖 黄銅鑛の通酸素焙焼實驗

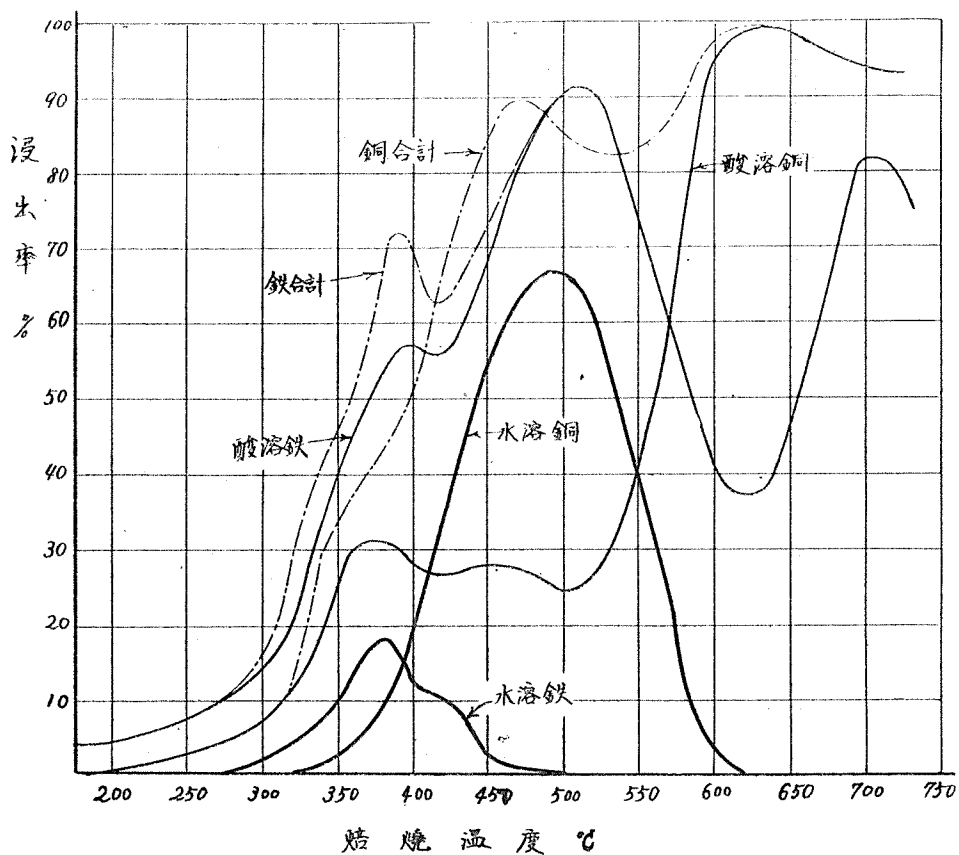
水溶銅の生成は酸素を用いることにより好結果にして 500°C において94%に達し、520°C で極大に達し約96%の水浸出率を得ている。通氣の場合の水溶銅は點線で示してあるが、これに比すれば非常に高浸出率である。而して水溶銅の發生する溫度は幾分遅れる程度であるが消失する溫度は著しく異なり、通氣の場合 620°C 附近において既に消失するに比し酸素を用いたときは 700°C 附近にても20%も存することがみられた。

酸溶銅の生成も曲線の傾向は一致しているが水溶銅生成の最も良好な附近においてはごく低

く520~550°C附近ではほとんど表われ来ない程度であり、650°C附近より急増する。

銅合計は500°C附近までは急昇するが、96%程度にして完全な浸出率が得られない。しかもそれより温度上るにつれ却つて浸出率を低下する傾向がある。而して一の極小を造る如くして600°C附近で再び上昇して第2の極大を造つて降下し、さらに第2の極小を造つて上る傾向がみられた。

本実験の場合即ち酸素を通過せしめた場合は水溶銅の曲線の傾向は通気の場合と同様で一つの極大を造ることが認められるが、銅合計において500°Cと600°Cとの中間において第1の極小を造ることは通気の場合(第2圖参照)と一致しているが、なん等かこの附近においても浸



第2圖 黄銅鐵の通気焙焼實驗

出率の低下を來す原因の存することが認められる。しかも本実験においては更に第2の極小が顯著に表われている。

水溶鐵においても通気の場合に比し好結果にしてその最大は通気の380°C、18%に對し455°Cにおいて約33%に達した。

本実験の結果においては水溶鐵曲線の傾向が單山型でなく、中間に一つの極小を造る双山型がみられるが、この點は恐らくは酸溶鐵の傾向にも關聯があり、最初の極大は恰も酸溶鐵の極

大に一致しむしろ酸溶鐵の生成増大により水溶鐵生成を減退するが如き影響あるものと考えられる。

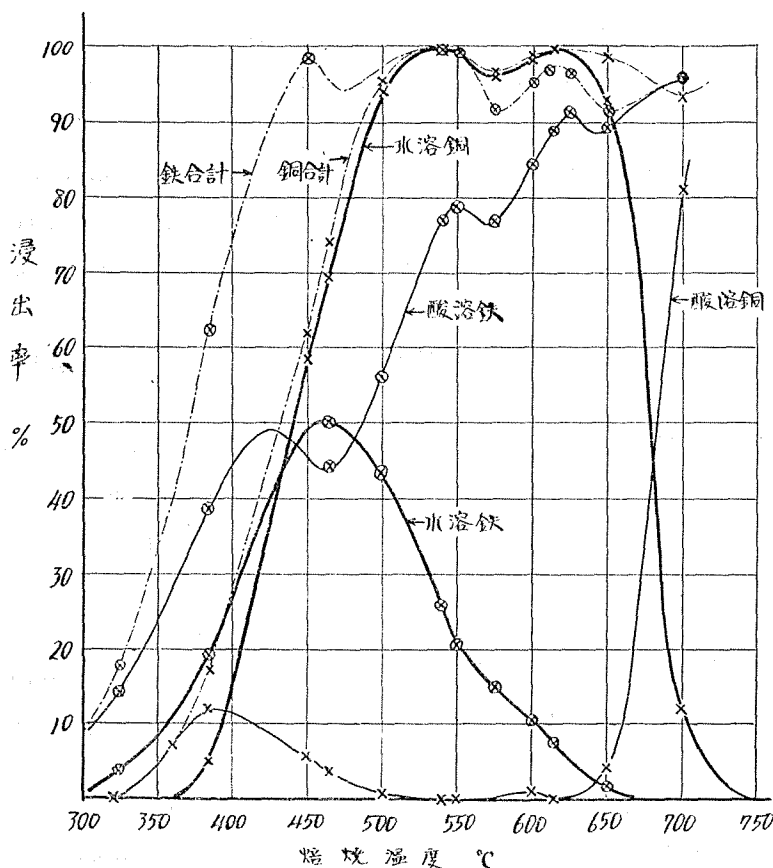
酸溶鐵曲線において酸溶銅急昇の附近までに3個の極大の形成されることも通氣の傾内と似ている。

鐵合計は大體酸溶鐵の傾向に一致することも通氣の場合の傾向と一致する。

### 3. 黄銅鑛の密閉酸素焙焼浸出實驗

試料は前項所載の實驗と同じものを用い實驗設備もまた同様なもので行つた。ただ試料を挿入した後燃焼管の兩端を全く密閉し前實驗と同様な焙焼狀況で加熱し焙焼作用を行はしめた。なお水及び酸浸出の方法及び分析方法等も前實驗と同様である。

實驗結果は第3圖に示す如くである。



第3圖 黄銅鑛の密閉酸素焙焼實驗

水溶銅の生成は極めて良好にして540°C附近及び620°C附近において水浸出率ほとんど完全である。しかも490°C乃至655°Cの範圍においてよく90%以上の浸出率を得、これを従來の通氣焙焼試驗の結果に比すれば非常な相違にしてその場合水溶銅の極大點においてわずかに67%

程度に過ぎず、又酸素を通過した場合でも最高96%にしてこの極大附近の高浸出率の温度範囲極めて小さく不安定なるに對し優秀な成績を示している。

なお本實驗の結果によれば通氣の場合に比し水溶銅の發生温度高く又通氣の場合 620°C 附近で既に消失したのに對し、この附近では殆んど 100%にして、700°C に至るもなお 12% も残存することが認められた。

以上の結果に明らかな如く密閉酸素焙焼による本實驗の如き焙焼狀況は銅の硫酸化作用には極めて良好な結果を興えているが、第 3 圖に示す如く 575°C 附近において浸出率の減退がみられここに一つの極小を形成することが認められた。即ち通氣焙焼においてみられるような單山型の水溶銅曲線のかわりに双山型となり二つの極大を形成することが發見された。この點については追つて論及するつもりであるが、各種密閉焙焼實驗において表われ同焙焼法の特徴と考えられる。

濕式製鍊に關聯して硫酸化焙焼水浸出法の適用のためには前期極大附近における鐵分混入の困難をさけ後期極大附近の低鐵分混入をねらうことが重要にして、銅浸出率の點よりは 620°C を最善と考えられる。

水溶鐵も通氣の場合よりは勿論酸素の通過の場合よりも高率が得られ 460°C 附近にて約 50% の水溶鐵が得られる。これに反し通氣の場合はわずかに 1.5% 程度に減じ、500°C においては殆んど消滅したのに對し、本實驗の場合は 500°C で 43% もあり、初めて消失する温度は 670°C 附近である。

酸溶銅は水溶銅生成に對應して 500~600°C 附近では極く少量でほとんどなく 650°C 附近より急昇する。

酸溶鐵の生成は 430°C 附近までは急に上昇するがそれより上昇の程度を減じ、460°C 附近で極小を造りさらに上昇して 550°C 附近で極大を造る。しかるに 575°C 附近で極小となり、次に 625°C 附近で極大となり、さらに極小を造つて上昇する。かくの如き酸溶鐵の屈曲變化は通氣の場合にも認められ追つて述べる如く焙焼作用の道程において各種の變化が起り得ることを示している。

銅浸出率合計は例の水溶銅後期極大附近まではその主部分たる水溶銅曲線の傾向に一致し、水溶銅が減少し酸溶銅が増大するに至つて水溶銅曲線より離れるが大體水溶銅後期極大より引續き上昇緩漫な極大を造つて降下する傾向が認められた。

鐵浸出率合計は 450°C 附近で第 1 の極大を造り、475°C 附近で第 1 の極小となり、540°C 附近で第 2 の極大、575°C 附近で第 2 の極小、625°C 附近で第 3 の極大、640°C 附近で第 3 の極小が得られた。

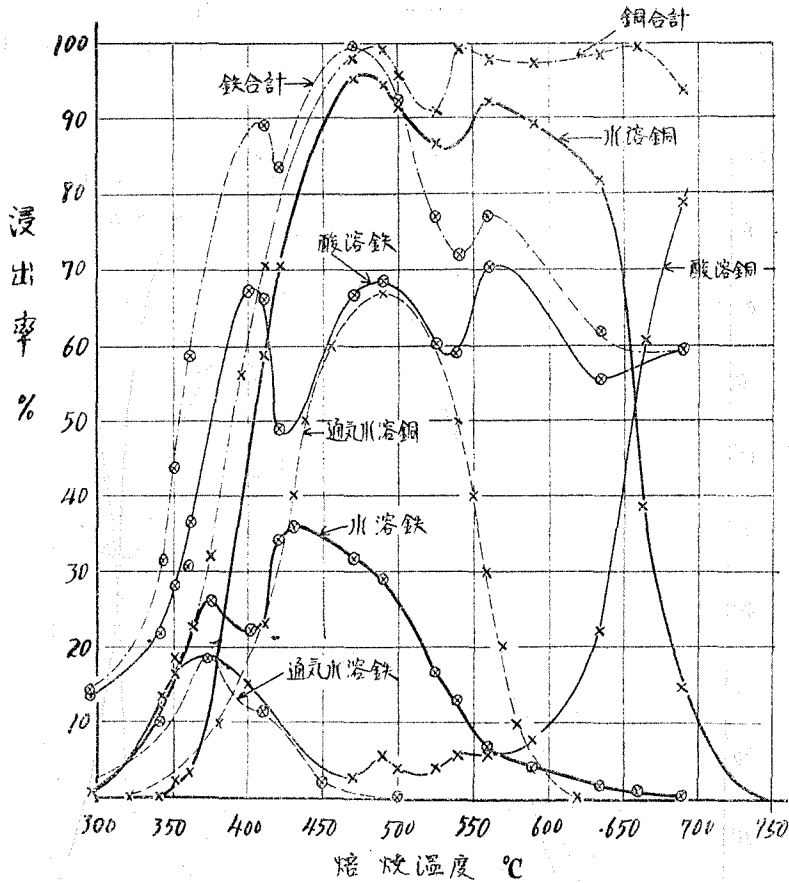
#### 4. 黃銅鑛の密閉空氣焙焼浸出實驗

前諸實驗において酸素を用いればこれを通過した場合も空氣の場合より良好な結果が得られ、

さらに密閉酸素焙焼により最も好結果が得られた。即ち密閉焙焼を行うことにより通酸素より良好であるが果して密閉焙焼なれば單に空氣を用いても優良な成績が得られるか否かを檢するため本實驗を行つた。

實驗設備及び方法は密閉酸素の場合と同様である。

驗實結果は第4圖の如くである。



第4圖 黄銅鐵の密閉空氣焙焼實驗

第4圖點線は普通の通氣焙焼の場合の水溶銅及び水溶鐵を示したものであるが、いずれも密閉焙焼のため非常な好結果が得られている。即ち通氣の場合の最高67% (490°C) に對し、本實驗の場合は 480°C において最高96%の水溶銅が得られた。

本實驗における水溶銅曲線を見るに前述の密閉焙焼の特徴とも考えられる双山型曲線が著しく明らかに表われている。

酸素を用いた場合と異なり後期極大附近のわずかな温度範囲で90%以上の水溶銅が得られるに過ぎない。

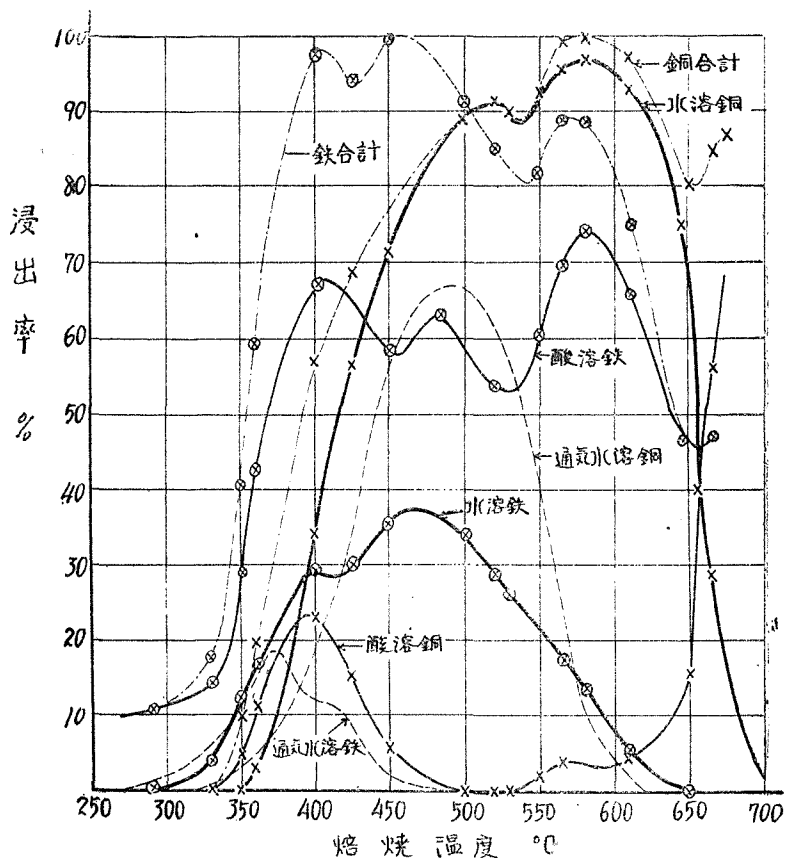
水溶鐵曲線はこの場合 400°C 附近において極小を造つてゐるがこれは酸溶鐵の急激な極大に

對應するものの如く急激な酸化作用による硫酸化作用の減退と考えられる。

酸溶銅及び銅合計曲線の傾向も酸素の場合と似ているが水溶銅曲線の極小附近の浸出率極小が一層明瞭に示されている。

酸溶鐵及び鐵合計曲線の傾向も屈曲がかなりはつきりと表われている。

以上の結果により單に空気をを用いても密閉焙焼により、優良な結果を得ることができたが、若しさらに試料の量を少なくし酸化作用を十分に行わしめた場合如何なる相違があるかを検するため次の實驗を行つた。即ち同様な状況において行いただ試料を0.2gmのかわりに0.1gmあて取つて行つた。その結果は第5圖の如くである。



第5圖 黃銅鑛の密閉空氣焙燒實驗

第5圖によれば0.2gmの場合と同様な良好な結果が得られたが、0.1gmの場合は鐵の硫酸化作用比較的廣範圍に高率であり、銅の硫酸化作用は前記極大が比較的low率なるに對し、後期極大が特に發達しむしろ0.2gmよりも一層優秀な成績を示している。即ち

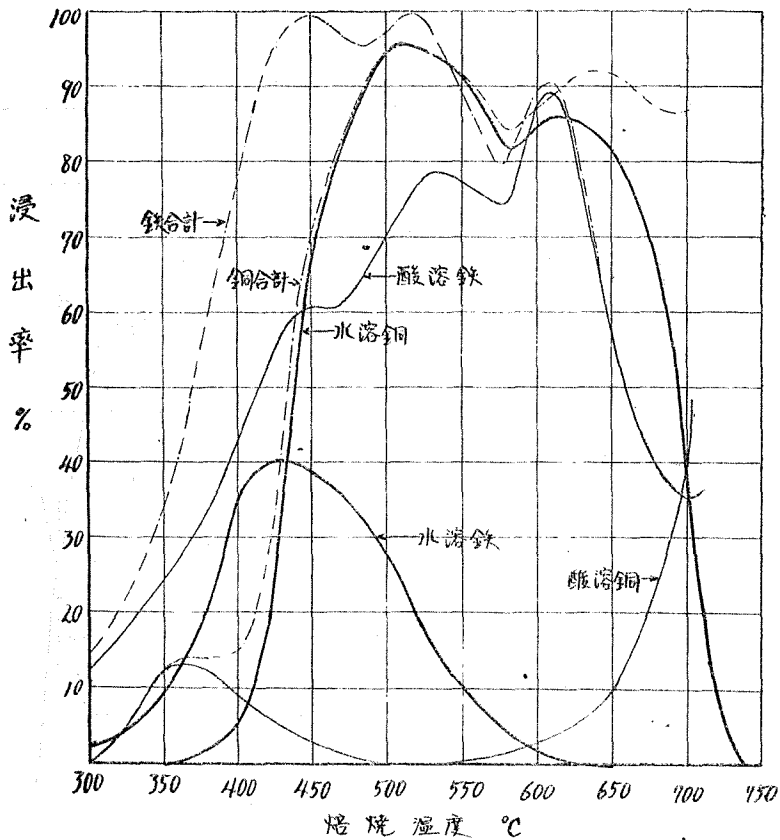
	極大	焙燒溫度°C	水溶銅%	水溶鐵%
0.2gmの場合前期		460	96	31
0.1gmの場合前期		520	92	29

0.2gmの場合後期	560	92	6
0.1gmの場合後期	580	97	4

この種の結果は空氣の接觸良好なるほど後期極大を優勢ならしめ良好な成績を與えることを示している。従つて濕式製鍊に關聯して浸出率の大と鐵分の混入少なく一層便利な焙焼狀況なることが認められる。

### 5. 常溫始發密閉酸素と同溫始發密閉酸素の比較

上記諸實驗は各溫度に對する焙焼方法が最初常溫から初め豫定の溫度に1時間で上昇せしめ、さらにその溫度で1時間焙焼を繼續したものであるが、本實驗においては爐溫をあらかじめ所定の溫度に加熱しおき試料をすばやく挿入して同様に焙焼を行つたものである。即ち本實驗においては前者の場合に比較的徐々に加熱されたのに反し、急速にその溫度まで上昇せしめたこととなる。



第 6 圖 同溫始發密閉酸素焙焼實驗

本實驗の結果は第 6 圖に示す如くであり、水溶銅に關聯して前期極大は常溫加熱の場合と同様發達しているが、後期極大が著しく局限され、しかも低率なることが示されている。即ち

極大	始發狀況	焙燒溫度°C	水溶銅%	水溶鐵%
前期	同溫始發	510	96	24
〃	常溫始發	550	99	13
後期	同溫始發	610	86	1
〃	常溫始發	620	99.5	6

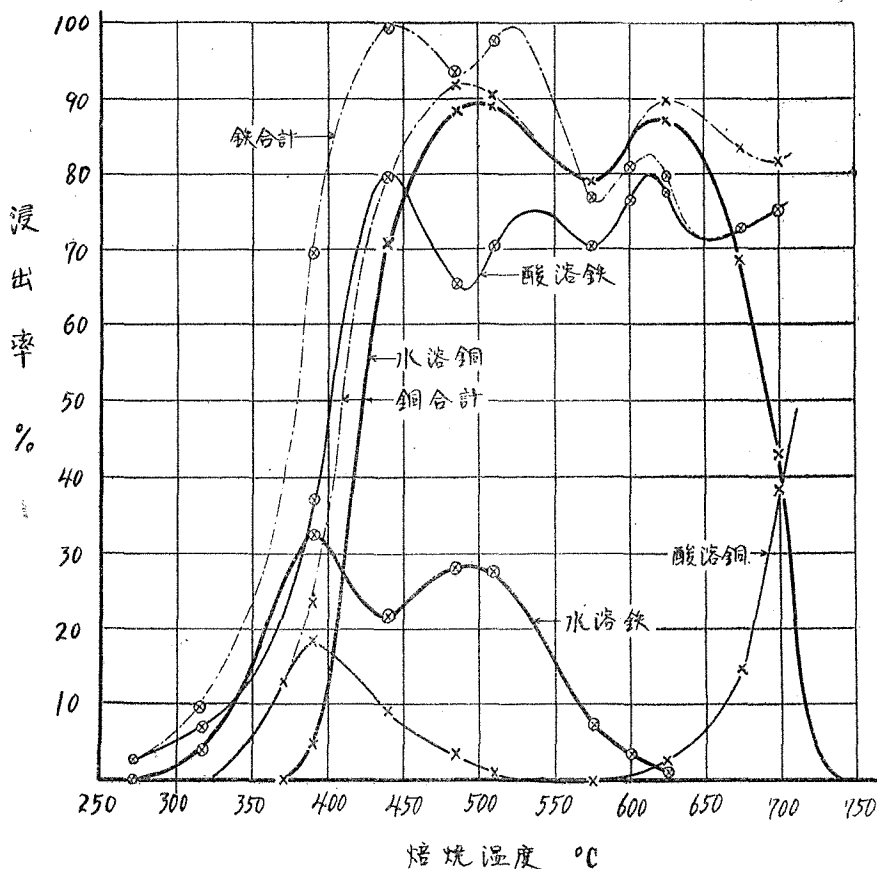
もつともこの場合鐵分の混入は比較的少ない。

酸溶銅に關しては常溫始發に比し、比較的低い溫度で高率である。

銅合計は低溫度で酸溶銅の發達につれ多少の屈曲があるが大體は常溫始發の場合と同様な傾向を示している。ただ一般に低率なることは急昇加熱が銅の浸出には悪結果なることを示している。

水溶鐵は規則正しい曲線を示しており、急昇加熱のため鐵の硫酸化作用が比較的自主的傾向をもつことが推せられる。

酸溶鐵も當初著しく發達しているが水溶銅の後期極大附近で極大となりそれより急降して著しい谷を造ることは注目すべきである。



第 7 圖 密閉酸素焙燒に於ける加熱速度の影響 (前期加熱30分)

鐵合計において明らかな如く比較的低い温度（但し水溶銅の第1極大附近まで）において著しく浸出率を増大し、ほとんど完全に近い浸出率が得られる場合もある。しかるに水溶銅の谷附近まで急降し、著しい極小を造り、さらに著しい極大となり急降する傾向が認められる。

以上の如き前期の鐵合計浸出率の増大は常溫始發の場合と同様で、この附近においては急昇加熱の影響が比較的少なくむしろ酸化作用を速進することを示している。

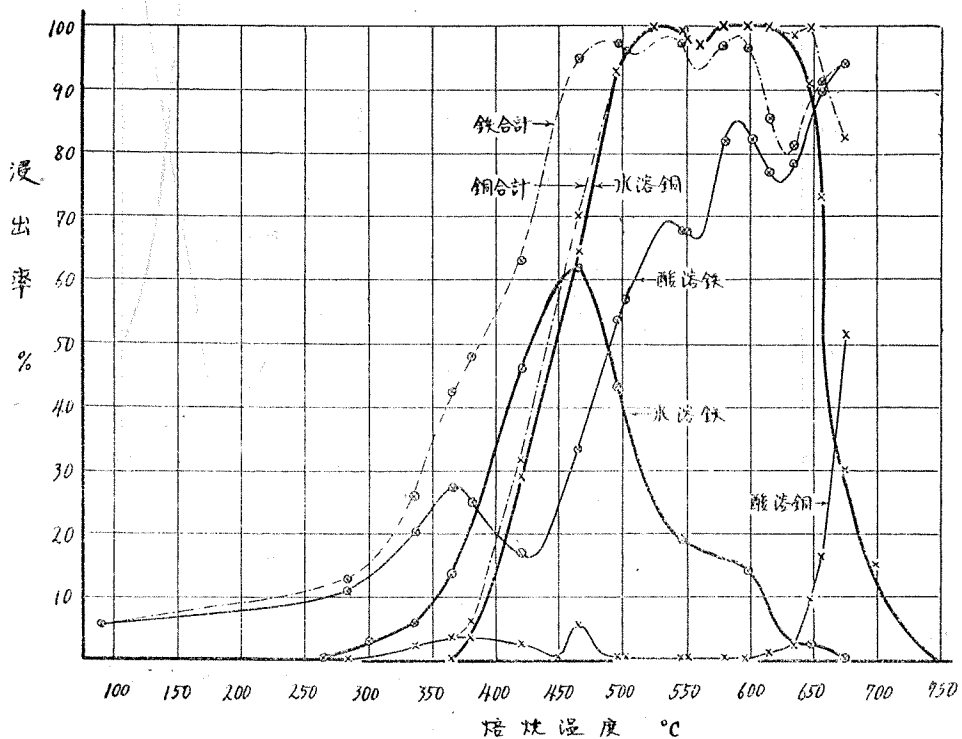
### 6. 密閉酸素焙焼に於ける加熱速度の影響

第7圖は恒電流加熱30分の後到達した温度において後1時間同温度に保持して焙焼を繼續したもので、前記の諸實驗にみる如く恒電流加熱1時間後に所定の焙焼温度に達せしめたものと異なる。即ち本實驗の場合は加熱速度が各温度において丁度2倍くらいに相當する。

第7圖に示す如く前述の好條件の場合（第3圖参照）に比し、各浸出率がかなり相違している。即ち水溶銅は概して低率にして前期極大が500°Cにおいて89.5%に過ぎず、又後期極大が640°Cにおいて87%に過ぎない。

以上の結果から加熱速度はあまり高い場合は銅の硫酸化作用が完全に行われ得ないことを示している。

水溶鐵においても早く分解作用が起り高温度における硫酸化作用は急昇加熱によつては困難



第8圖 密閉酸素焙焼に於ける壓力の影響（常壓始發）

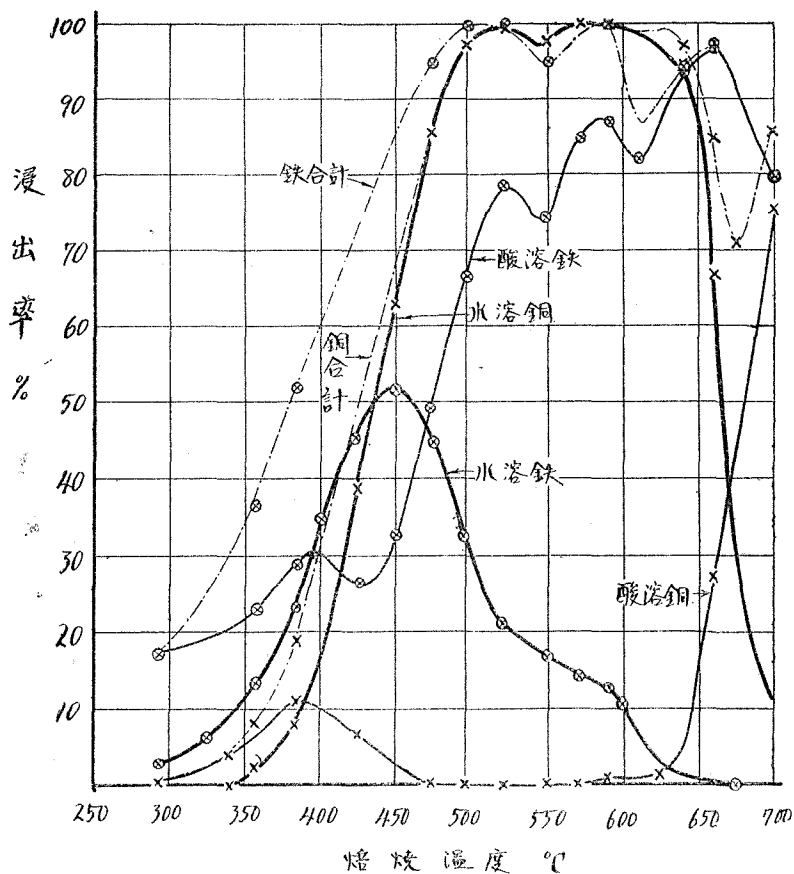
なことを示している。

概して比較的低温度に於ては第3圖の場合と大差がないが高温度になるにつれ著しい相異を生じ、酸溶鐵曲線に於ても一般に浸出率を低下する様な傾向が認められる。

### 7. 密閉酸素焙焼に於ける壓力の影響

酸化氣圈の壓力の影響を求むるため常壓より始めた場合と加壓 20 cm Hg の酸素より始めた場合とを比較實驗した。

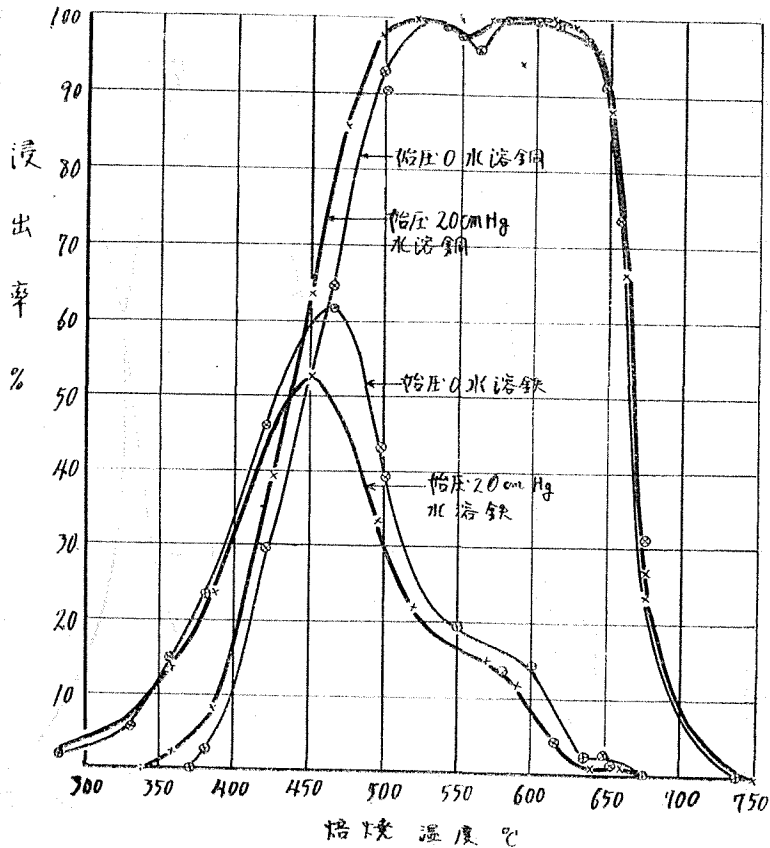
第8圖は常壓より開始した場合で、常溫始發密閉酸素の場合であり、第9圖は壓力20 cmHgの酸素より同様に焙焼を行つた結果である。



第9圖 密閉酸素焙焼に於ける壓力の影響 (加壓始發)

第10圖は水溶銅曲線を比較圖示したものである。

密閉酸素焙焼に於ては壓力の影響は一見大差なく大體似た様な曲線の傾向を示している。ただ壓力の大なる場合が次の如く水溶銅の開始温度が低く、終止温度は大差なく幾分より高くなつてゐる程度である。



第10圖 密閉酸素焙燒に於ける壓力の比較影響

	水溶銅開始溫度	水溶銅終止溫度
常壓始浸	370°C	740°C
加壓始浸	340°C	750°C

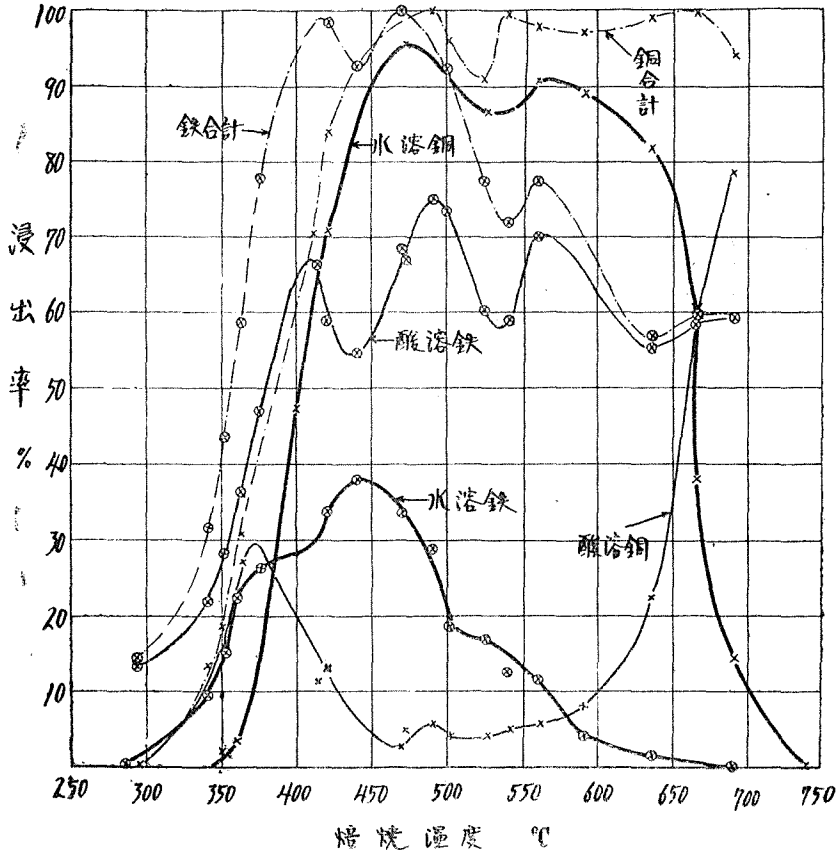
水溶銅極大附近も似ているが常壓の時は前期極大附近の完全浸出率の溫度範圍少なく小規模である。これに對し加壓の場合はより低い溫度で浸出率完全となり可なり廣範圍に殆んど 100%の浸出率が得られる。

後期極大附近の有様は兩者共大差がないが、加壓の方が幾分良好である。而も加壓の方が明らかに水溶鐵少なく鐵分混入を少くする見地よりは加壓の方が有利なことが示される。

浸出率完全な點並びに鐵分少ない點より600°C~620°C附近に於ける加壓の場合は最も宜しく略ぼ理想的な結果が得られる。

上記の如く密閉酸素の場合は一見大差が表われなかつたが空氣を用いた場合を比較すれば、かなりの相異が表われる。

第11圖は常壓の場合、第12圖は壓力20cm Hg の場合で、第11圖は第4圖の密閉空氣焙燒實驗(壓力常壓)と同様な實驗結果である。これ等の場合の水溶銅及び水溶鐵の比較を圖示すれば



第 11 圖 密閉空氣焙焼に於ける壓力の影響 (常壓始發)

第13圖の如くである。

第13圖に明らかな如く加壓始發の方が水溶銅、水溶鐵共に良好にして、生成開始溫度は早く終止溫度も水溶銅の場合は高い。水溶鐵の終止溫度は殆んど變りが認められなかつた。

第14圖及び第15圖は第8圖の實驗に對應する各溫度に於ける壓力の變化を示したもので、第14圖は比較的低溫の場合、第15圖は比較的高溫度の場合を圖示したものである。

以上の壓力曲線を見るに大體次の様な傾向が見られる。

即ち未だ焙熟反應が殆んど起らず又は著しくない場合は酸素の消耗がなく、初め加熱による溫度の上昇と共に壓力が上昇するが、後期に於ける同溫焙熟繼續により一定となる。然るに反應が起り酸素の消耗盛んなるにつれ、同溫度に保持されているにも拘わらず曲線が順次降下し一定となるを見る。更に  $SO_2$  瓦斯の發生多くなるにつれ、壓力の一定が上昇する。遂に溫度上り分解を共なる頃は寧ろ少しく上昇して一定となる傾向が認められる。

## 8. 密閉酸素焙焼に於ける後期酸素通過の影響

本實驗は焙熟作用がある溫度で行われその後酸素の通過焙焼により如何なる變化が起るかを

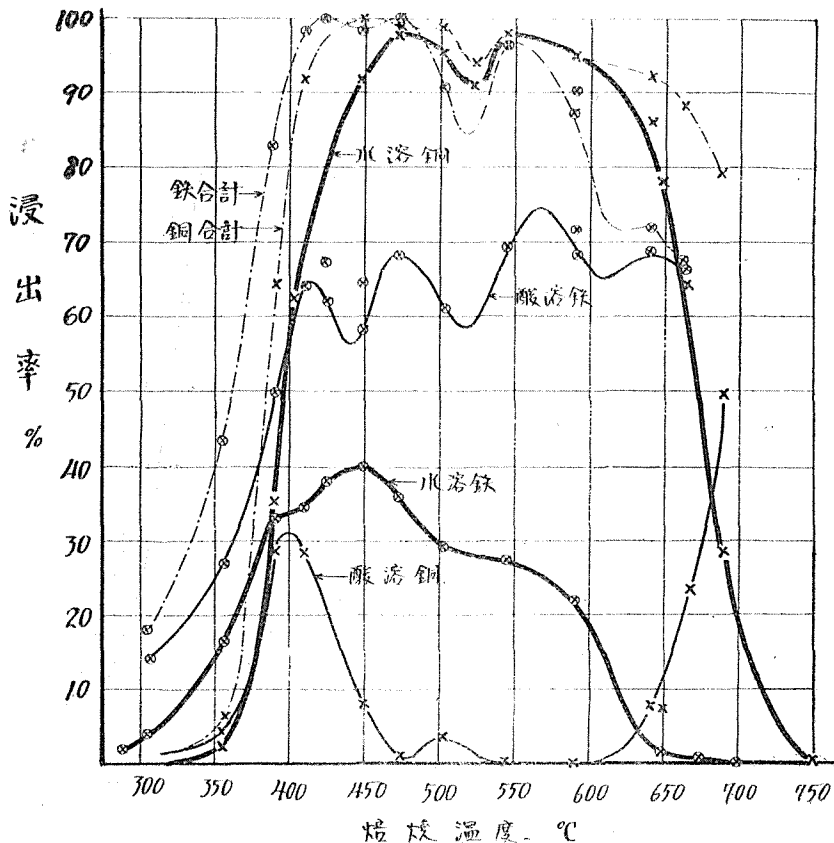
検するため行われたもので、試料は0.2gm常温より出發し所定の温度に達した後前同様1時間焙焼した後更に酸素を約2 l/hourの速度で通過せしめて1時間繼續したものである。本實驗の結果は第16圖の如くである。

實驗方法から考えれば最初に第3圖に示す結果と同様な條件を以つて實驗を行い、後更に1時間酸素を通過せしめつつ焙焼を繼續したもので、若し初めの焙焼期間に得られた各生成物がその儘で存在するとすれば全く第3圖と同様な結果が得られねばならない。

浸出率曲線の傾向は大體第3圖の場合と同様であるが第3圖に比し水溶銅の後期極大が著しく縮少され高温度に於け銅の硫酸化作用が著しく減殺されること及び水溶鐵曲線が大なる極大に達する前に一の極小を造ること即ち極大が二つになることは一見顯著な相異を示している。

今兩者の比較を致細に検するため第3圖及び第16圖を一諸にして圖示すれば第17圖の如くである。

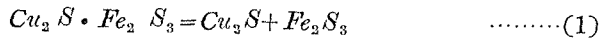
第17圖の實線は後期酸素通過の場合であり、點線は第3圖の場合を示している。なお兩者の場合の比較考察に關しては追つて論及するつもりである。



第 12 圖 密閉空氣焙焼に於ける壓力の影響 (加壓始後)

### 9. 黄銅鑛の硫酸化焙焼に関する理論的考察

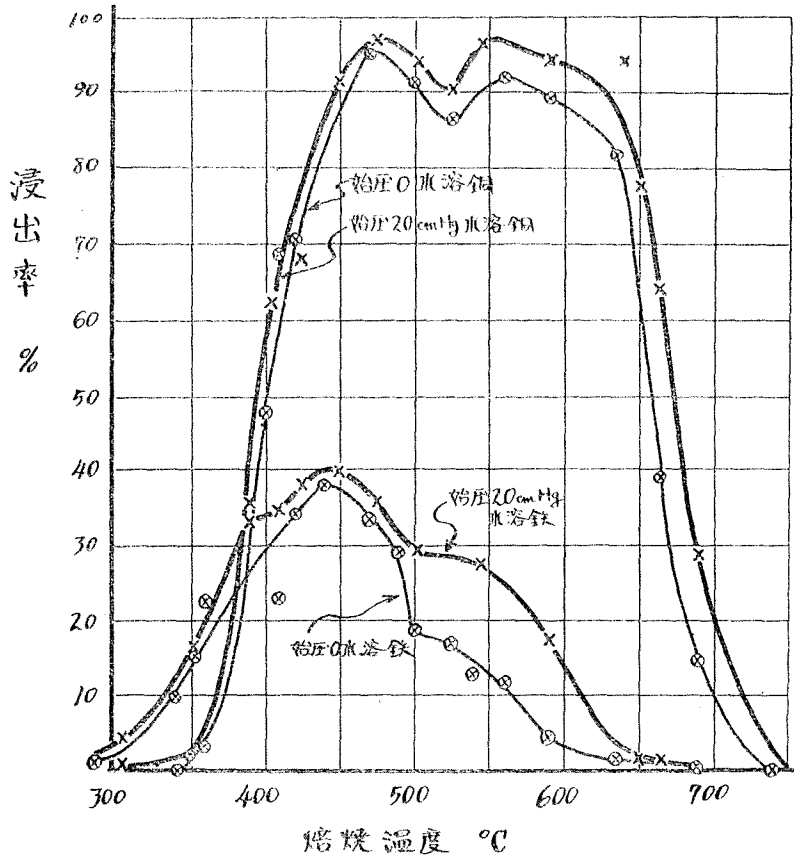
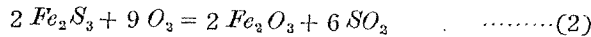
硫酸銅生成に關連して當初の酸化機構が重要な關係を有する。黄銅鑛の成分は  $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$  にして必ず鐵硫化物を共存するが故に鐵の諸反應は重要な關係を有する。而して鐵の酸化は銅の酸化に先んずる事實により先づ鐵の硫化物が酸化作用に與ると考えられるが、黄銅鑛が最初に與り得る變化は先づ次の如き分子間分解と推せられる。



次いで起るべき變化は兩硫化物中の  $Cu_2S$  に先んじて  $Fe_2S_3$  の酸化が行われなければならぬ。

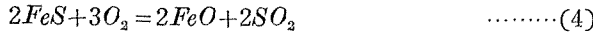
$Fe_2S_3$  が酸化物を造る場合は2つの反應行程が考えられる。その1は  $Fe_2S_3$  の直接酸化であり、その2は先ず  $FeS$  となり更に  $FeO$  に酸化する反應である。

第1の場合は



第13圖 密閉空氣焙焼に於ける壓力の比較影響

となり酸にも不溶性の  $Fe_2O_3$  を生成せねばならぬ。即ちこの場合は酸溶鐵は降下し酸化第一鐵より生ずる硫酸第一鐵は生成され得ない筈である。然るに全實驗に明らかな如く焙焼作用開始され  $SO_2$  發生を共なう頃酸溶鐵は著しく上昇し、 $FeSO_4$  の生成による水溶鐵も上昇する。従つて當初の酸化反應は第2の行程、即ち



なる反應によらねばならぬ。

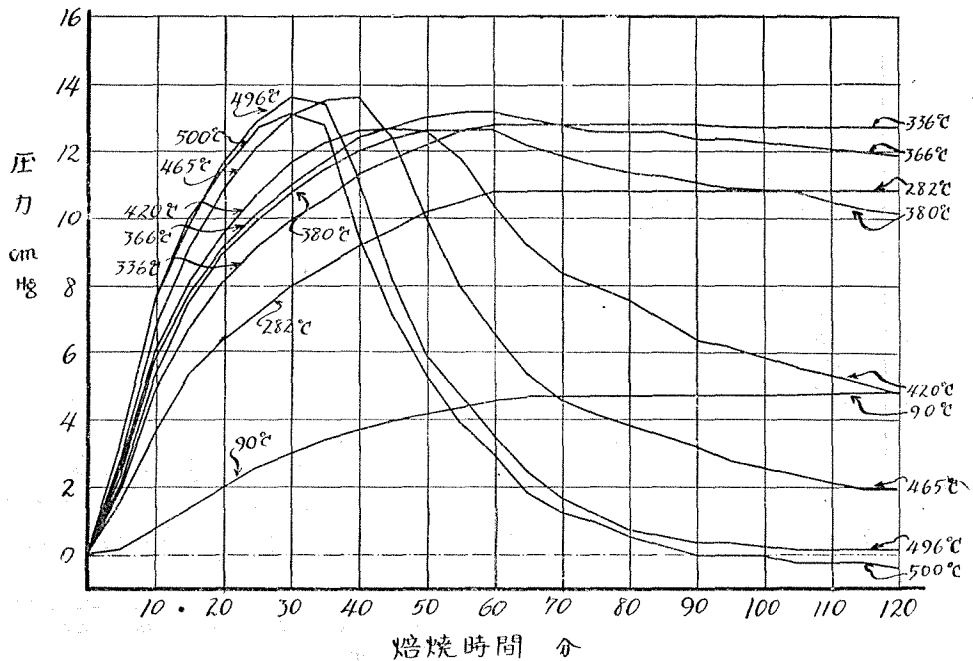
第18圖及び第19圖は例として夫々第3圖及び第4圖の場合の鐵浸出率曲線のみを摘出したものであるが、第19圖で明らかな如く  $400^\circ C$  附近までの酸溶鐵の急昇はこの  $FeO$  の生成に歸因するものと考えられる。

上記の反應により生成された  $FeO$  は既に  $300^\circ C$  以前より



なる反應により硫酸第一鐵を生ずる。この物は水溶性にして水溶鐵の増大はこれがためである。

若し上記の硫酸化反應が適度に行われるならば第18圖の如く水溶鐵曲線は規則正しく1つの山形をなすべきである。然るに第19圖の如く  $400^\circ C$  附近の酸化作用が急激で局部的過熱を起し、 $SO_2$  の放散を招き而も酸素(空氣)の濃度乏しく(5)の反應に不利にして更に(6)の反應を阻害する場合は水溶鐵の山が侵蝕され茲に極小を造つて2個の山形(第2の方が主で高い)を造る。



第14圖 密閉酸素焙焼に於ける壓力 (其1. 比較的低温度期間)

然るに第19圖の 425°C 附近に於て酸溶鐵は急に下り極小を形成する。この極小は水溶鐵の増大に對應するもので、主として(6)による  $FeO$  の消耗と考えられる。尤も鐵合計に於て明らかな如く 1 つの極小があり何等か不溶性鐵の生成を意味している。

上記不溶鐵生成の原因は未だ溫度も低く次の 2 種の場合が考えられる。

1. (4)の反應により生じた  $FeO$  の酸化
2. (2)の反應による  $Fe_2S_3$  の直接酸化

而してこの場合は溫度も低く寧ろ 1. の反應の場合が起ると考えられる。即ち



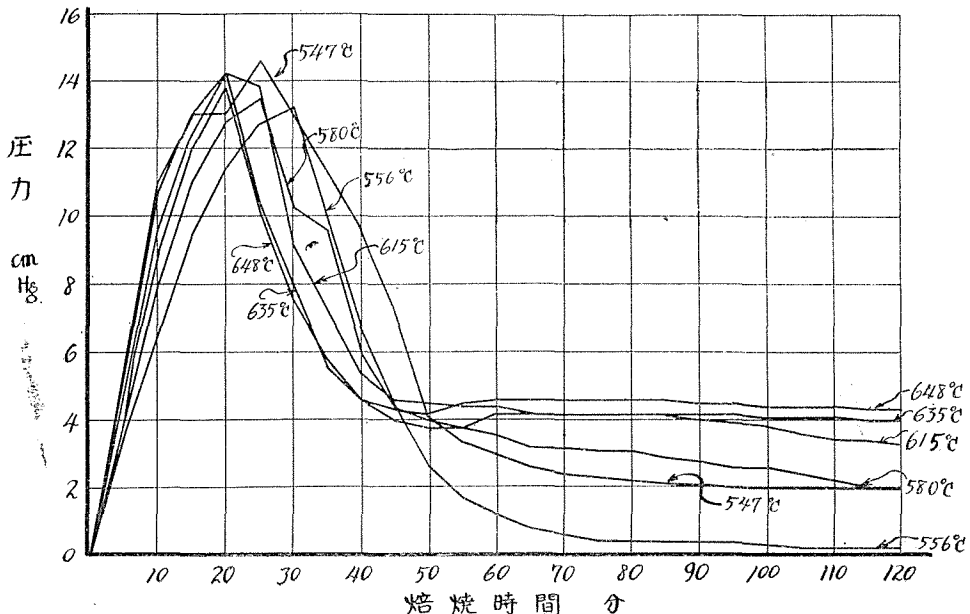
により不溶性の  $Fe_2O_3$  を生ずるによると信ぜられる。従つて酸溶鐵を減じこれに對應して鐵合計を減ずる。第18圖の場合即ち密閉酸素焙燒の時はこの極小が可なり高溫度の方へずれている。

更に溫度上れば  $FeSO_4$  生成の好機を過ぎ未反應の儘  $FeO$  を増大し、この場合寧ろ  $FeO$  の生成が回復すべく増大するものと考えられ 490°C 附近の極大を形成する。然るに次いで來るものは上記の反應(7)による  $Fe_2O_3$  の増大が優勢となるに至れば却つて酸溶鐵曲線の降下を來すべく、酸溶鐵を減じこれに對應して鐵合計も減ずる。而も注目すべきことはこの極小附近で水溶銅、銅合計にも異變が認められ、鐵のみならず同時に不溶性の銅を造ることが示されている。この點は追つて論及することとする。

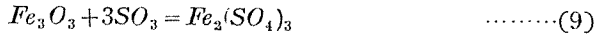
この酸溶鐵及び鐵合計の極小に達する前より次の分解作用が考えられ



又生成された  $Fe_2O_3$  の硫酸化作用が表われる。

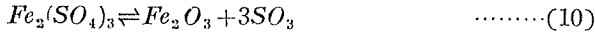


第 15 圖 密閉酸素焙燒に於ける壓力 (其 2. 比較的高溫度期間)



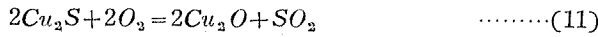
いずれも水には不溶解 ( $Fe_2(SO_4)_3$  は濃くなると水に解ける) ではあるが酸には溶解し、酸溶鉄を増大せねばならぬ。ここに三度び上昇する所以である。即ち第19圖の560°C附近の酸溶鉄の極大まではこれがためと考えられる。密閉酸素の場合は比較的廣範圍に高温度に至るまで上昇反應が行われ650°C附近(第18圖参照)において極大を形成することが示されている。

更に温度上れば硫酸第二鐵の分解作用が起る。即ち

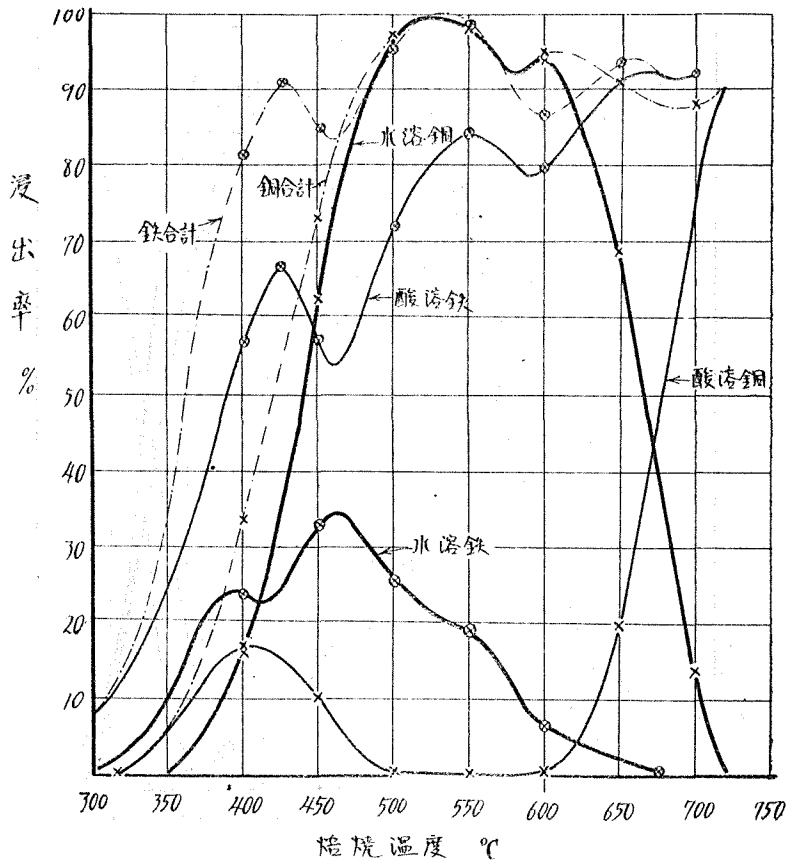
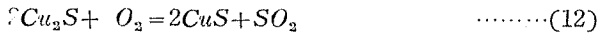


この反應に明らかな如く  $Fe_2O_3$  を増大するが故に酸溶鉄を低下し、而も鐵合計も下り逆に三度び極小を造る如くにして徐々に上昇する傾向が認められる。

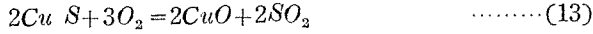
銅の硫化物に關連して硫化物の酸化行程につき2つの場合が考えられる。即ちその1は  $Cu_2S$  の直接酸化によるもの



とその2は一旦  $CuS$  となり後  $CuO$  として酸化する場合



第 16 圖 常溫始浸密閉酸素、後酸素通過焙焼實驗



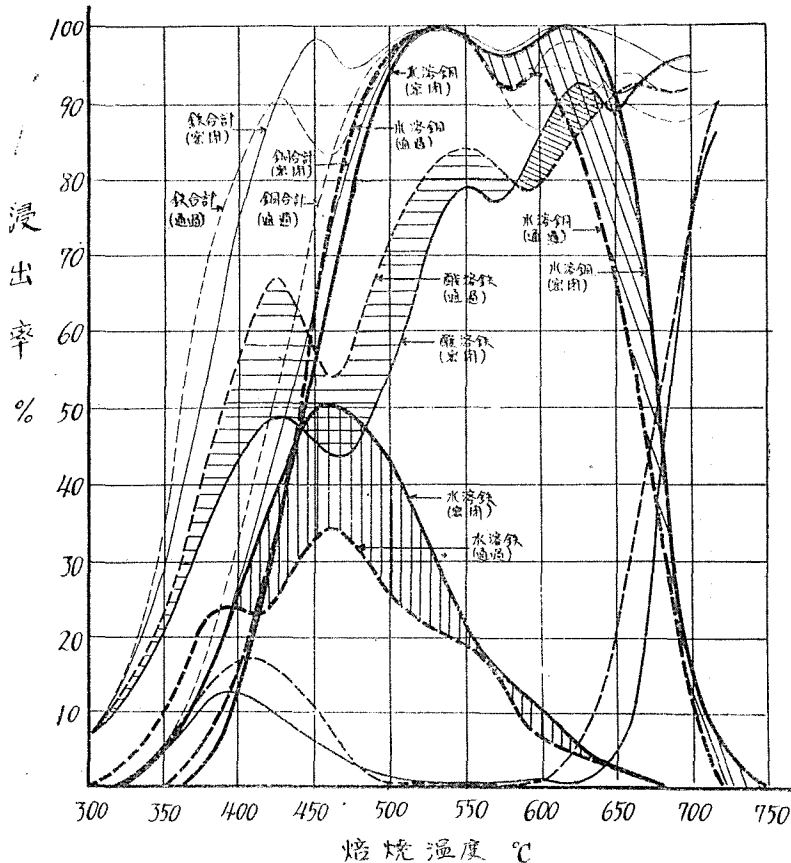
である。然るに諸實驗結果に明らかなる如く酸溶性の銅焙燒物 ( $Cu_2O$ は不溶) が先づ表われ、而も水溶性の硫酸銅の生成される結果より見てその2の反應(12)(13)が起ることが至當と考えられる。更に水溶銅の生成は



によると信ぜられる。

水溶銅に關連し第4圖の場合は480°C附近で第1の極大を造る。この極大は點線に示す通氣焙燒の場合の極大に對應し、一旦水溶銅曲線が降下する。通氣の場合は急降して消失するに反し、密閉焙燒の場合は極小を造り(第4圖530°C附近)再び上昇し、560°C附近で第2の極大を形成する。この種の極大が2つ出来ること即ち双山型水溶銅曲線を形成することは著者の研究により初めて明らかにされたものであるが、寧ろ密閉焙燒の特徴とも考えられ追つて論及するつもりである。

溫度が更に上昇すれば分解反應が起り



第17圖 常溫始發密閉酸素と後酸素通過との比較

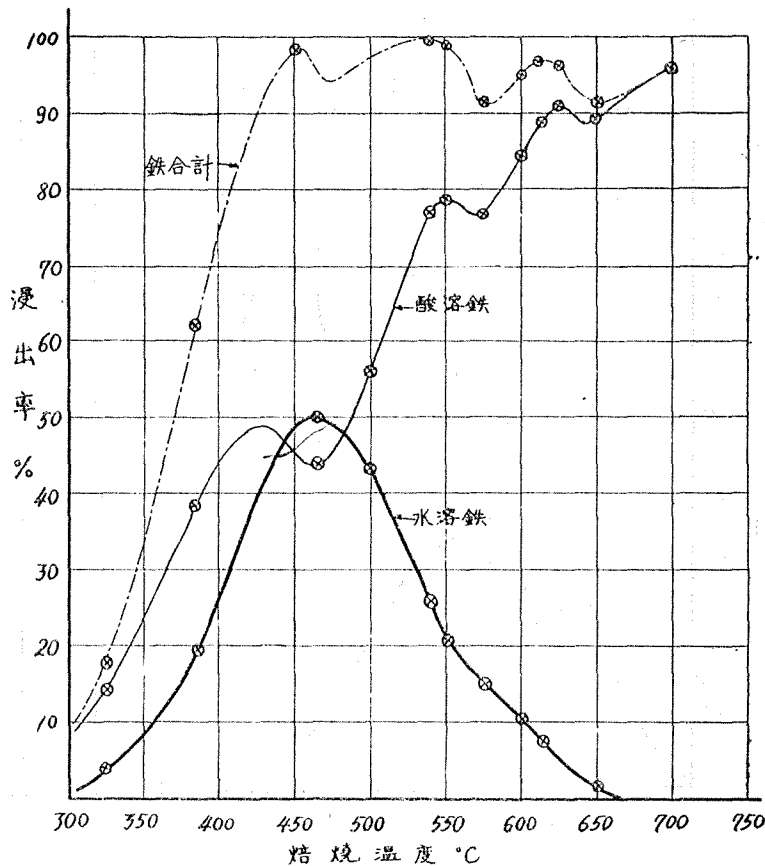


遂には水溶銅は消失するに至る。

以上の結果によれば最後の生成物はCuOであり酸に溶解性でなければならぬが銅合計に明らかな如く、不溶銅化合物の生成が豫想される。この點は前述双山型曲線の成因にも關連あるもので追つて論及する。

今銅の硫酸化作用に關連して各實驗結果を檢討すれば次の如くである。

本研究に於ては初め空氣の代りに酸素を通過せしめた場合を實驗したが第1圖に示す如く通氣焙焼の場合より著しく好結果である。前述の(5)式反應に示された如くSO<sub>2</sub>をSO<sub>3</sub>に酸化するため絶対に必要であり、SO<sub>3</sub>の濃度を高めて硫酸化物の生成を助長するために最も有効な成分である。然し單に酸素を用いてもこれを通過せしめる時は硫酸化作用は完全に行われぬ許りでなく密閉焙焼後酸素通過の場合(第17圖)に見る如く却つて悪影響を及ぼすことがある。この理由はSO<sub>2</sub>の供給を消耗し、又生成されたSO<sub>3</sub>の固定を妨ぐためである。これに反し密閉状態に於て酸素を用いて焙焼すれば極めて良好な結果が得られ、第3圖に示す如く540°Cに於て殆んど100%の水溶銅としての浸出率が得られた。尤もこの場合の水溶鐵は多く實際問題と



第18圖 黄銅鐵の密閉酸素焙焼に於ける鐵の浸出率

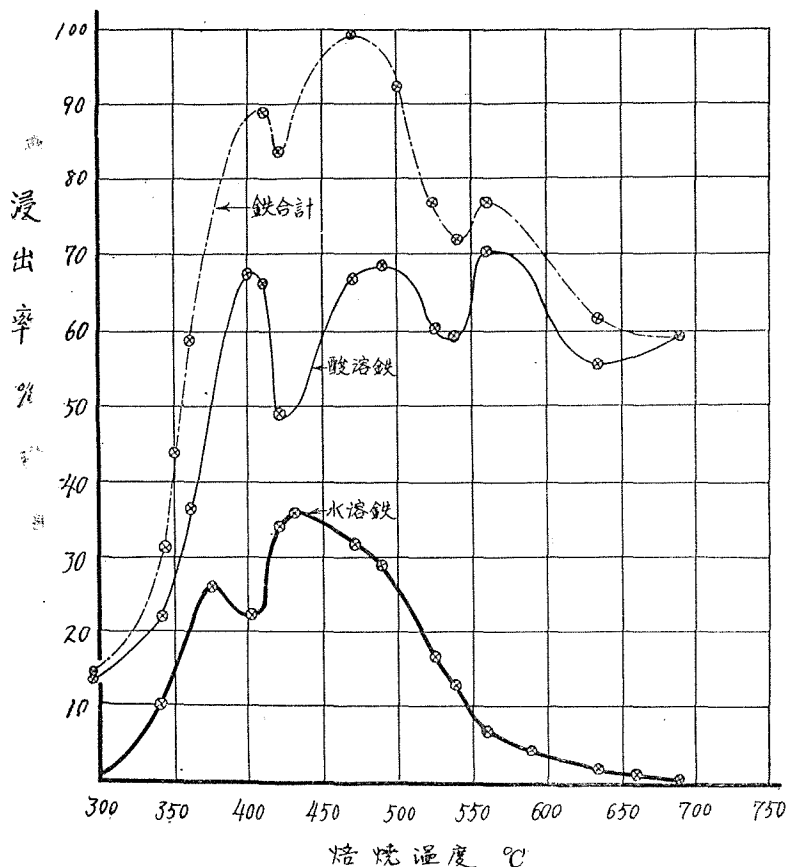
しては困難を感ずべく寧ろ後期極大に相當する $610^{\circ}\text{C}$ 附近の完全浸出率を目標とすべきである。

更に酸素の代りに空氣を用いても通氣の場合より著しく好結果にして第4圖に示す如く水溶銅の極大は $480^{\circ}\text{C}$ に於て96%に達し通氣の場合の67%に比すれば非常な相異である。なお極度に空氣の接觸を善くするため試料を半分とした場合は第5圖の如くであるが、前記の場合より特に後期極大が發達し、97%に達し一層良好な成績を表わしている。

第6圖は加熱速度に關連して同温始發密閉酸素の場合であるが、比較的低温度に於ては鐵の酸化作用乃至硫酸化作用が速進され水溶銅の生成も相當大であり、第1極大に於て96%( $510^{\circ}\text{C}$ )であるが第2の極大は著しく縮小され $620^{\circ}\text{C}$ に於て86%に低下することが認められる。

又第7圖に示す如く最初の上昇加熱時間を1時間の代りに30分に短縮した場合は第1極大が $500^{\circ}\text{C}$ , 89.5%で第2極大 $620^{\circ}\text{C}$ , 87.5%で、いづれも急昇加熱により硫酸化作用を減退することを知る。

第8圖及び第9圖は密閉酸素焙燒に於ける壓力の影響を求めたものであるが、酸素濃度充分であるこの種の實驗では一見壓力を加増しても大差が見られないが高温に於て銅の分解溫度を多少なりと高くし而も鐵の混入を少くし得ることは重要な利點である。壓力の上昇は酸素の濃



第19圖 黃銅兼の密閉空氣焙燒に於ける鐵の浸出率

度を高むる事にも役立つ硫酸化作用には良好な影響を興えらるゝと考えられる。即ち加圧より始めた場合  $610^{\circ}\text{C}$  に於て殆んど 100% となるが 5% 程度の水溶鐵が入るに反し、常壓の時は 99% で 10% の鐵混入あり、なお  $640^{\circ}\text{C}$  で水溶銅 99% 水溶鐵 0.6% に對し、常壓の場合は夫々 95.5%、2% となり實際問題としては加圧の方優秀であるという決論に達する。

空氣を用いた場合壓力による比較差は著しく第 1 極大  $475^{\circ}\text{C}$  で加壓の時水溶銅 97%、水溶鐵 36% に對し常壓の時は 90.5%、33% となり第 2 極大は加壓の時  $550^{\circ}\text{C}$ 、97%、26.5% に對し、常壓始發の時  $560^{\circ}\text{C}$ 、92%、11.5% である。空氣の場合は水溶鐵の混入を防ぐためには水溶銅を犠牲にせねばならず必ずしも適當な條件ではないが硫酸化作用に對する好影響だけは明らかに觀取することが出来る。

第 16 圖は一旦常溫始發密閉酸素で焙焼した後更に酸素を通過せしめて焙焼を繼續した場合であるが第 1 極大においては相當の高率を保つことが出来たが高溫では著しく硫酸化作用減退され第 2 の極大が殆んど消失するが如き感がある。即ち密閉酸素焙焼における  $620^{\circ}\text{C}$  の好條件においても酸素を通過させて焙焼しておつたため 82% に減少し、しかも鐵は 4.5% に上る不結果である。この點は追つて詳論するつもりであるが、 $\text{SO}_3$  の酸素通過により濃度の増大によつて得られた  $\text{CuSO}_4$  を分解より防ぐ平衡状態が破れ分解を助長することが考えられ、密閉酸素の効果は高溫度において出来るだけ  $\text{SO}_3$  の濃度を大にし生成硫酸作物との接觸を保つことが重要である點を暗示している。

## 10. 双山型水溶銅曲線の形成と密閉硫酸化焙焼法の特徴

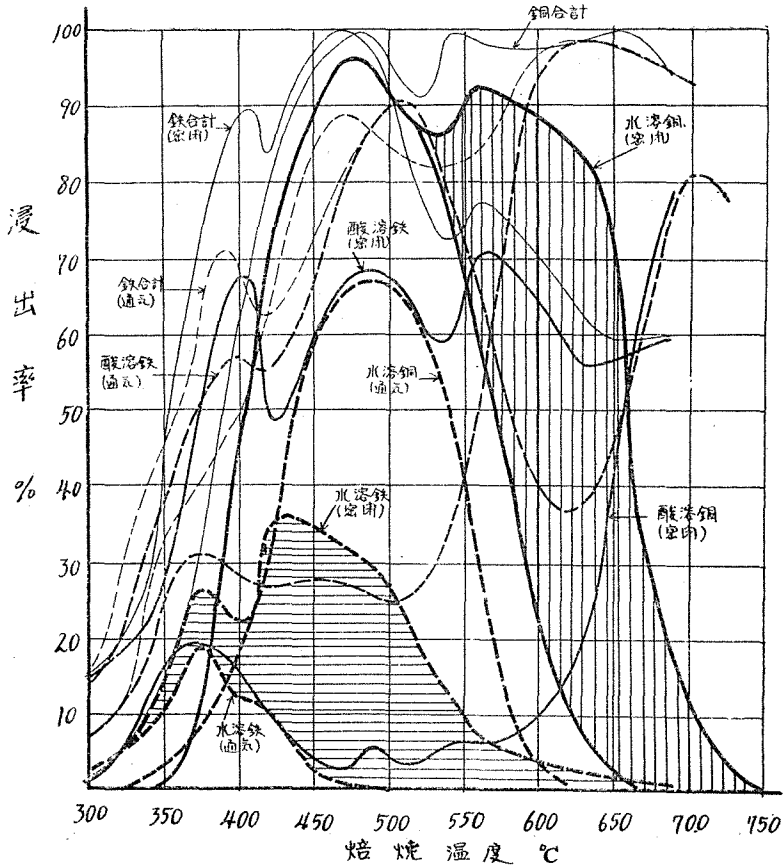
前項において指摘した如く從來水溶銅曲線は第 2 圖に示される如く 1 つの山型をなし極大は單一であつた。又第 1 圖の如く酸素を用いても大體單一極大である。即ち酸化氣圈を通過せしめる場合はいずれも單山型曲線を形成している。

しかるに本研究における所謂密閉焙焼においては酸素を用いる場合にも空氣を用いる場合も双山型となることが認められた。従つてこの種の著しい双山型曲線は密閉焙焼法の特徴とも考えられる。

この双山型は水溶銅の中間極小を造ることを意味し何等か水溶銅を減少せしめる原因の存することを示している。

試みに第 4 圖の場合を見るに水溶銅曲線の第 1 の極大は通氣焙焼の時の極大に相當し、若し密閉焙焼による好原因がなかつたなら第 1 の極大が降下して極小を造る附近より引續き急降して消失すべき點である。第 20 圖は第 4 圖と第 2 圖とを合はしたものであるが、第 4 圖の場合の水溶銅第 1 極大より引續き降下して消失することが豫想せられる。従つてハツチングの部は密閉焙焼により特に加増された結果と考えられる。即ち空氣の通過により充分起り得なかつた變化が有力に行われたことを意味している。

抑々銅の硫酸化作用は前述の如く次の反應により行われ



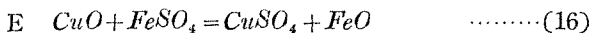
第 20 圖 常温始發密閉空氣焙焼と通氣焙焼との比較

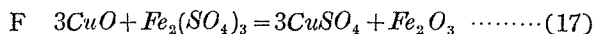


一旦發生した $SO_3$ 存在において酸素と作用して $SO_3$ を造りこれが酸化物に作用するものであり硫酸化作用の好條件は

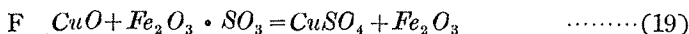
- A  $SO_2$  供給充分なること
- B 酸素の濃度大なること
- C  $SO_3$  の濃度大なること
- D 酸化物殊に $CuO$ が生成された $SO_3$ と接觸宜しきを得ること。なるべくは $CuS$ の酸化によつて $CuO$ となると同時に $SO_2$ が酸化されて $SO_3$ となり直ちに $CuO$ に作用して $CuSO_4$ を生成すること

であるが銅のみの反應にては有効でなく寧ろ固相間の硫酸化反應が重要である。即ちこれは鐵硫酸化物の作用を意味するもので、次の反應が起り得る。





度殊に  $Fe_2(SO_4)_3$  は比較的高温度において未だ分解せず、その好影響は  $FeSO_4$  よりも適切である。更に鹽基性硫酸第二鐵の生成存在が考えられ一層高い温度においても安定で銅の硫酸化作用を助長するものと想性せられる。

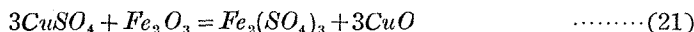


思うに通氣の場合は發生する  $SO_2$  を持ち去り  $SO_3$  生成の機會を少くなるのみならず、出來た  $SO_3$  をも減少せしめ硫酸作用の主要素を除去する條件といわねばならず硫酸化物生成の少ないのは當然である。しかも比較的低温において酸化作用行われわずかに生成された鐵の硫酸化物  $FeSO_4$  も早く消失して進んで  $Fe_2(SO_4)_3$ 、その他の高級硫酸化物の生成も行われずその効果が表われずして水溶銅が急降して消失するものと考えられる。即ち密閉焙焼においては上記  $SO_2$ 、 $SO_3$  の濃度を大ならしめ、 $FeSO_4$  の量も大なるのみならずその酸化即ち



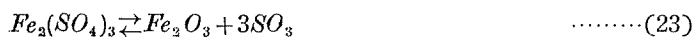
も適當に行われこれ等の硫酸第二鐵乃至鹽基性硫酸第二鐵が  $CuO$  と作用して前記の如く水溶銅を高温度に至つて生成すると考えられる。なお前記の反應は酸素の濃度大なるほど好結果なること勿論である。

第20圖において後期極大を造る場合の酸溶鐵を見るにこの極大に對應して上昇している。この酸溶鐵の上昇は  $Fe_2(SO_4)_3$  乃至鹽基性硫酸第二鐵の生成増大に對應するものである。しかるに通氣の場合は第20圖にても明らかな如く酸溶鐵が著しく急降しており  $Fe_2O_3$  生成に終始硫酸化作用を阻害したことを示している。即ち  $Fe_2O_3$  の存在は



硫酸銅の分解を助長するものと考えられる。

第17圖は密閉酸素焙焼の場合と更に後に酸素を通過せしめて通氣式な狀況を與えた場合との比較を示したものであるが、最初密閉酸素の場合と同様な生成物があつたと考えられるにも拘わらず後の通氣式により第2の極大が著しく小になり通氣の焙焼の傾向に近づくことを示している。水溶銅曲線間のハッチングの部分兩者の差を示したものであり、斯くの如き硫酸化作用の増大は下方の酸溶鐵曲線のハッチングの部分(この場合酸素を通過しない方が酸溶性が高い)酸溶鐵中硫酸第二鐵乃至鹽基性硫酸第二鐵が増大されていたことを示す。しかして酸素通過による水溶銅の減少は次の如き分解反應を助長したことを示し、



密閉焙焼においては低温度分解の硫酸化物の分解によつて生じた  $SO_3$  も高級硫酸化物の生成を助長する  $SO_3$  供給源乃至その濃度の増大を來たし結局  $CuSO_4$  の分解を遅らし、高温迄安定

な $CuSO_4$ のみを残すために有効な作用をなすと考えられる。

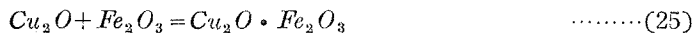
以上の如く著者は密閉焙焼における硫酸化作用の高温度上昇は鐵の硫酸化物殊に硫酸第二鐵乃至鹽基性硫酸第二鐵の生成増大を來たし $SO_3$ の濃度を高温度迄保持固相間の硫酸化反應と相俟つて理想的な硫酸化作用の行われによると考える。この後期硫酸化作用の増大により第2の極大が出來中間に極小を生ずるものと考えられる。

只上記の谷即ち極小附近の銅合計浸出率を見るに恰も水溶銅の谷に對應して著しい極小が表われ何等か不溶銅を生成することが考えられしかも鐵合計も又對應して極小を造り、銅及び鐵相關聯して不溶性化合物を造ることが豫想せられる。即ち單に鐵硫酸化物の増大のみなら酸溶鐵も徐々に上昇して行く筈なのにこの附近で著しく下り極小を造る。

著者は前項においてこの附近において $Fe_2O_3$ の生成増大を指摘したが、銅の方で不溶性化合物と考えられるものは



にして恰も $Fe_2O_3$ の生成と關聯して



茲に所謂 copper ferrite を生じ不溶性の亞鐵酸銅が生成され水溶銅をも減少し茲に極小を造り従つて双山型を形成したものと思性せられる。なお急昇加熱の場合は黄銅鑛中の $Cu_2S$ がその儘残り表面 $Fe_2O_3$ にて散われ一程のケルネル現象を起すことも考えられる。

## 11. 硫酸化焙焼水浸出法の濕式製鍊への適用

銅鑛の濕式處理は亞鉛鑛と異なり鑛石中に必ず鐵分を含有し、焙焼生成物を稀硫酸を以て浸出するも大部分の鐵は浸出溶液中に混入してこれが分離除去には時に致命的の困難を感じる場合が多かつた。假りに完全焙焼を行い鐵を不溶性の $Fe_2O_3$ とすることが出來ても、斯くの如き焙焼狀況において所謂 copper ferrite を生成し、或は焼結ケルネル現象を起し銅の抽出率は著しく低下し、しかも酸浸出のため恐らくは鐵分の混入は免れ得ないであろう。

斯くの如く鐵混合を前提として溶液中の鐵分の除去が考えられるが、硫酸浸出のため殘存する硫酸を犠牲にし、多量の水酸化鐵の分離並びにその中に逸失する銅分の損失は可なりの比率に達するものと考えられる。この意味において浸出液中の鐵分は出來るだけ少なきを要し、且つ爾後の脱鐵處理容易なる溶液を得る必要がある。

若し硫酸浸出の代りに單に水で抽出することが出來るならば假令鐵分が幾分混入しても容易に中和し得、鐵の除去も比較的容易である。即ち銅濕式製鍊法の解決は寧ろ水浸出法の成功に俟たねばならぬと考えられる。

しかるに普通の焙焼方法によつては水溶銅としての浸出率不完全で、ある程度の抽出は出來ても極めて低率なるのみならず、鐵分を多く含有し、到底實際的操業の價値ありとは思われない。本研究においては水浸出法の解決を得んがため硫酸化焙焼の好條件を求めたものであるが、

著者の硫酸化焙焼法即ち密閉酸素焙焼法により殆んど完全に銅を水溶銅として抽出し得、しかも鐵分の混入少ない焙焼結果を求むることが出来た。

しかして本研究において優秀な結果を得られた場合の状況の一例を示せば次の如くである。

- (1) 密閉状態において焙焼作用を行わしむること。
- (2) 温度は常温より始發すること。
- (3) 焙焼温度は  $620^{\circ}\text{C}$  に保つこと。
- (4) 加熱は最初の 1 時間間に常温から  $620^{\circ}\text{C}$  まで上昇せしめ、更に同温度において 1 時間焙焼を繼續し、合計 2 時間にして焙焼を完了せしむること。
- (5) 密閉焙焼により空気で通氣の場合より好結果が得られるが酸素を用いる方が宜しい。
- (6) 壓力は常壓より始めても相當な結果が得られるが加壓  $20\text{ cm Hg}$  より始めれば一層良好な結果が得られる。
- (7) 焙焼作用の終結後も高温で開放状態に放置することは危険であり、少しく冷却されてから取出す方が宜しい。

若し以上の如き状況が適當に與えられるならば恐らくは比較的多量の場合も充分な結果が得られ、濕式製鍊法の一策として注目すべき結果である。

なお焙焼温度を  $620^{\circ}\text{C}$  としたことは水溶銅双山型曲線の第 2 極大をねらつたものであるが、若し銅の抽出率を多少犠牲にしても、もつと鐵分を少くしようとする場合は多少これより高い温度で焙焼を行う方が良策である。

## 12. 結 論

本研究は黄銅鑛に關し從來の通氣焙焼の代りに主として酸素を用い、所謂密閉酸素焙焼による硫酸化焙焼水浸出法に關する基礎的實驗を行い、水及び酸による銅及び鐵の各浸出率曲線を求め、主として水溶銅の生成に關する好條件を探求し、銅の濕式製鍊法の解決に資せんとしたものである。

酸素を通過して行つた實驗結果によれば通氣焙焼の場合に比すれば好結果にして、水溶銅の極大は  $520^{\circ}\text{C}$  において 96% に達した。しかしこの温度においては水溶鐵が 23% に達し、不純鐵分過大で好ましくなかつた。これに反し密閉状態において酸素を用うれば極めて良好な結果が得られ、 $540^{\circ}\text{C}$  において殆んど 100% の水溶銅としての浸出率が得られたが、この時の水溶鐵は約 26% に達した。

しかるに密閉焙焼の場合更に高温においてもう 1 つの極大が表われることが認められ、この後期極大において  $620^{\circ}\text{C}$  で水溶銅は殆んど 100% に近く、しかも鐵分の混入が 7.5% に減少することがわかつた。なお多小銅浸出率を犠牲にすれば一層鐵分を少くすることが出来、 $510^{\circ}\text{C} \sim 640^{\circ}\text{C}$  (温度範圍  $130^{\circ}\text{C}$ ) においてよく 96% 以上の水浸出率が得られた。

上記の方法を以て密閉焙焼が行うならば空気をを用いても好結果にして、水溶銅の第1極大は480°Cで96%、第2極大は560°Cで91.5%が得られた。更に試料の量を少くし完全に一様な焙焼が行われるような状況において後期極大が発達し、580°Cにおいて97%に達した。

加熱速度に關聯して同温始發密閉用酸素の場合は比較的低温においては鐵の酸化作用乃至硫酸化作用速進され水溶銅の生成も相當大であるが、温度の高い場合即ち第2極大は著しく縮少された。

更に上昇加熱時間は1時間より30分に短縮した場合は第1極大殊に第2極大共に低下することを知つた。即ちいずれも急昇加熱により硫酸化作用は減退することがわかつた。

一旦常温始發密閉酸素で焙焼を行つた後更に酸素を通過して焙焼を繼續した結果によれば比較的溫度の低い第1極大においては相當の高率を保つことが出來たが高温においては著しく硫酸化作用が減殺されることを知つた。

酸化氣圈壓力の影響は密閉酸素の場合は一見大なる利點はあらわれなかつたが、常壓より始めた時、620°Cにおいて水溶銅99%、水溶鐵6%に對し、加壓20cm Hgより始めた時は水溶銅殆んど100%となり、しかも水溶鐵5%程度であつた。更に640°Cの場合を比較すれば、常壓の時水溶銅95%、水溶鐵2%に對し、加壓においては水溶銅99%、水溶鐵わずかに0.6%となり優秀な結果が得られた。

空気をを用いた場合は浸出率は低いが壓力に關する比較差は著しく、加壓の方が良好であつた。

本研究においては進んで黄銅鑛焙焼に關する理論的考察を行い、密閉焙焼の特徴とも考えられる2つの極大を造ること即ち双山型水溶銅曲線の形成を指摘、その成因に關する理論的説明を加えた。又比較的高温度における硫酸第二鐵乃至鹽基性硫酸第二鐵の好果的生成と銅硫酸化作用に對する著しい助成並びに保持が密閉焙焼における好果の主原因なることを指摘した。