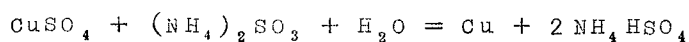


氏名(本籍)	奥 脇 昭 嗣(宮城県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 1 5 1 号
学位授与年月日	昭和43年3月26日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)応用化学専攻
学位論文題目	亜硫酸法湿式銅製錬に関する研究
	(主査)
論文審査委員	教授 岡部泰二郎 教授 村上 恵一 教授 亀田 満雄 教授 前田 四郎

論 文 内 容 要 旨

銅製錬法は乾式法および湿式法とに大別される。種々新たな改良により合理化が推進されているにも拘らず、いずれにおいても高純度金属銅を得る電解精製工程がプロセス全体の合理化に対するネックとなっている。近年、化学還元により直接高純度金属銅を得る方法が注目されるようになってきた。還元剤としては供給量、価格、純度、反応操作などから水素、一酸化炭素、亜硫酸ガスの三種のガスが工業的に利用し得るものと考えられる。本製錬法は銅精鉱の焙焼により発生する亜硫酸ガスを銅製錬に応用するもので、現在、生産合理化のため巨大生産設備により大量安価に製造されるアンモニアと結び付け次式の反応により銅製錬と同時に硫安の併産をも意図するものである。



本研究はこの新プロセスの中心となる還元工程の反応器構想の確立とその反応条件を明らかにし、さらに得られた粉末金属銅の性質を測定し、その精製法の確立を目的とする。

論文は全7章よりなっている。

第1章は緒言であり、銅製錬法の現状、本製錬法に関する基礎研究の経過およびその特徴を述べている。

第2章では日産25kgの粉末銅製造能力を有するベンチスケール規模の実験装置および実験方法について述べている。実験装置は原料タンク、送液ポンプ、予熱炉および反応装置よりなる。反応器としては蛇管式、塔式、多段攪拌槽式、直管式の4種の形式を用いた。実験では硫酸銅溶液（市販ボルドー用を0.5～1mol/lに溶解）と亜硫酸溶液（1～2mol/l）とを種々の組成、温度、時間を変えて反応させた。

第3章では蛇管式、塔式および多段攪拌槽式の3種の反応器を用いて硫酸銅の亜硫酸アンモニウム還元試験を行ない最適反応器形式の探索と同時に還元率と金属銅の純度に及ぼす諸因子の影響について述べている。蛇管式は反応時間の制御が容易であるなど望ましい形式であるが、入口部分における中間生成物の付着成長のため反応管に閉塞が起り長時間の運転が不可能であった。

塔式においては

(i) 反応器一分離器結合部分における粉末銅の堆積

(ii) 反応中間体である亜硫酸銅の混入による粉末銅純度の低下

の問題が生じた。(i)の原因は固液分離用ロート構造にあると考え、ロートを除去した結果、堆積の問題は解決できた。また(ii)については、陽イオン性界面活性剤エレクトロストリッパーSRの添加により亜硫酸銅の分解反応が促進され粉末銅中のイオウ含有率は急減した。以上2点の解決により、この形式では好適な運転を維持することができた。多段攪拌槽式においては粉末銅のイオウ含有率は急激に減少し、亜硫酸銅の混入は問題とならなかった。しかし、この反応器では激しい攪拌により器壁に板状の緻密な銅が付着しやすいことが判明した。

第4章では還元剤を遊離亜硫酸とした場合の試験結果を述べている。還元率は亜硫酸還元約半分であるが、イオウ含有率は、はるかに少なく直接高純度粉末銅が得られた。これらはガラス封管による基礎実験の傾向と一致した。

第5章では、第3章、第4章で得られた粉末銅の物理化学的諸性質を明らかにし純度の低い場合の精製処理について述べている。代表的な粉末銅の性質を表1に示した。これらの性質は市販品に匹敵するものであり、多少純度の低い粉末銅は硫酸洗浄、苛性ソーダ洗浄により容易に精製できることが判明した。

表1 粉末銅の諸性質

種 類 性 質	B	D	E
粒 度 分 布 (%)			
mesh + 1 0 0	1 0. 4	5. 5	6. 3
- 1 0 0 + 1 5 0	5. 8	2. 1	3. 2
- 1 5 0 + 2 0 0	9. 0	3. 2	2. 9
- 2 0 0 + 2 7 0	9. 7	9. 6	2. 9
- 2 7 0 + 3 2 5	1 8. 1	3. 8	2. 2
- 3 2 5 + 4 0 0		0. 5	0. 2
- 4 0 0	4 6. 9	7 5. 3	8 2. 3
見 掛 密 度 (g/cc)	2. 4 9	—	3. 5 1
流 動 度 (sec/50g)	4 2. 4	—	—
化 学 分 析			
Cu	—	9 9. 9 7	9 9. 9 2
S	0. 0 8	0. 0 2 6	0. 0 5 6
水 素 還 元 減	0. 1 3	0. 0 5	0. 1 2 2

B : 亜硫酸還元生成物

D : " 青化ソーダ洗浄

E : 亜硫酸還元生成物

第6章は本製錬工程全般を対象とした考察である。本プロセスの還元用反応器としては第3章、第4章の実験結果より

反応生成物による閉塞が起きない

粉末銅の付着が少ない

構造が簡単である

などの理由により塔式反応器が最適であることが判明した。反応装置材料として、本実験装置に用いたSUS32ステンレス鋼は十分な耐食性を示し、さらにチタン、ハステロイFなどは完全な耐食性を示した。

本還元法を中心とする全プロセスの構想としては、考えられる種々のプロセスにつきその特徴ならびに物質収支の計算を検討した結果

- ① 硫化銅精鉱の硫酸化焙焼
- ② 焙焼鉱のアンミン化浸出による硫酸銅アンミンの製造
- ③ 硫酸銅アンミンの熱分解による無水硫酸銅の製造
- ④ 硫酸銅の亜硫酸還元および粉末銅の分離
- ⑤ 未還元銅の回収および硫酸の製造

の組合せによるものが最適であることが判明した。

第7章は結論である。

以上、要するに、本論文は亜硫酸法湿式銅製錬の工業プロセスとしての可能性をベンチスケール規模研究により明らかにしたものである。

審 査 結 果 の 要 旨

近年アンモニア工業はその生産合理化のために巨大生産設備を建設するようになり、安価なアンモニアが大量に生産されるようになったが、それに伴ない需要面の開発も急務となってきた。本研究はこのアンモニア工業と、これまた種々新しい考案改良を取入れて合理化過程にある銅製錬とを組合せることにより、アンモニアを硫酸として転化併産する湿式銅製錬の新プロセス構想のプラント設計に関するものである。このプロセスは1) 硫化銅鉱の硫酸化焙焼、2) 焙焼鉱より硫酸銅の浸出、3) 硫酸銅の亜硫酸アンモニウム還元、4) 粉末金属銅の分離、5) 亜硫酸アンモニウム廃液の酸化、6) 未還元銅イオンの回収よりなっているが、本研究者はプロセスのキポイントである還元工程の反応器の最適構造と反応条件を明かにし、更に得られた粉末金属銅の性状をしらべ、その精製方法を確立した。

論文は全7章よりなっている。

第1章は序論である。

第2章では還元工程の研究に使用した日産金属銅2.5Kgのベンチスケール規模のプラントの構成ならびに試験運転方法についてのべてある。

第3章では蛇管式、塔式および多段攪拌槽式の各種の反応器を用いて硫酸銅の亜硫酸アンモニウム還元試験を行ない、還元率と金属銅の純度に及ぼす原料組成、反応温度、反応時間の影響をしらべ、反応状況を詳細に観察し、数次の改造を経て、反応器としては塔式が最適であることを見出した。

第4章は還元溶液を亜硫酸単独溶液とした場合の試験結果をのべたものである。反応器として塔式、直管式および多段攪拌槽式につき、第3章と同様の試験を行ない、この場合も塔式反応器が最適であることを見出した。

第5章では上記反応で得られた粉末金属銅の形状、粒度分布、見掛密度、流動性、純度についてしらべ、さらに精製方法について研究し、金属銅の純度が低い時には硫酸洗浄と青化ソーダ洗浄が有効であることを明かにした。

第6章では本還元方法を組んだ全プロセスの構想を提案し、実際の操業を前提として物質収支、反応器の材料、廃液処理方法等について詳細な検討を加えている。

以上要するに本論文は新しい亜硫酸法湿式銅製錬の可能性を、ベンチスケール規模試験により示唆したものであり、無機化学工業ならびに銅製錬工業上寄与するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。