

|               |   |
|---------------|---|
| 氏 名 ( 本 籍 )   | やま みる よし かず<br>山 道 吉 和 (北海道)  |
| 学 位 の 種 類     | 工 学 博 士   |
| 学 位 記 番 号     | 工 第 1 4 号   |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 昭 和 4 0 年 1 1 月 1 0 日   |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当   |
| 最 終 学 歴       | 昭 和 2 8 年 3 月<br>東 北 大 学 工 学 部 卒 業                                      |
| 学 位 論 文 題 目   | 硫 酸 焼 鈹 そ の 他 二、三 の 製 鉄 原 料 の<br>焙 焼 浸 出 な ら び に そ の 還 元 に 関 す る<br>研 究 |
| 論 文 審 査 委 員   | 教 授 ( 主 査 ) 竹 内 栄<br>教 授 亀 田 満 雄<br>教 授 大 谷 正 康<br>教 授 三 本 木 貢 治        |

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 概 要

本研究は硫酸製造に際して多量に副産されるが、Cu を含むが故に製鉄原料としての価値の低い硫酸焼鈹について、独自の観点から脱銅に関する基礎的、工業的研究を行ない、次いで得られた脱銅硫酸焼鈹に対して流動還元、サガー還元に関する反応工学的研究を展開し、製鉄原料として有用であることを実証した一連の研究結果をまとめたものである。論文は二部からなる。

### 第一部 硫酸焼鈹の脱銅焙焼及びその浸出

第一章は原料鈹石の含銅型態、反応剤としての硫酸鉄添加時の銅可溶性反応の理論的検討ならびに実験結果である。硫酸焼鈹や銅製錬の転炉燻等中には、銅は  $CuSO_4$ 、 $Cu_2O$ 、 $Cu_2S$ 、 $Cu_2C$ ・

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  の形で含まれ、前二者は稀硫酸によって浸出されるが、後者銅化合物は不溶である。これらを可溶化するため、欧州では食塩添加の塩化焙焼法が工業的に行なわれているが、食塩価格のかなり高い本邦に適する方法として、未利用の硫酸鉄に着目し、硫酸鉄添加焙焼法の確立を企図した。即ち硫酸鉄と  $\text{Cu}_2\text{S}$  や  $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  との反応による  $\text{CuSO}_4$  の生成、あるいは  $\text{FeSO}_4$  の熱分解時に発生する  $\text{SO}_3$  と上記銅化合物との反応による  $\text{CuSO}_4$  の生成の可能性を、さらに  $\text{FeSO}_4$  に  $\text{NaCl}$  を混合する際の相互反応により得る  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$  が焼鉱中の銅化合物と反応して、可溶性の  $\text{CuCl}_2$  を得る可能性を理論的に予想し、次いで  $\text{FeSO}_4$  の熱分解状態や発生  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  の組成或いは熱分解速度を実験的に知り、含水  $\text{FeSO}_4$  の溶解性についても考察を加え、更に  $\text{FeSO}_4$  と  $\text{NaCl}$  の混用の場合の基礎的な反応状態を実験的に検討した。次いで  $\text{Cu}_2\text{S}$  や  $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (或いは  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 等に対する  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  単独の作用や  $\text{FeSO}_4 + \text{NaCl}$  の作用を調べ、これらの Ferrite に対しては  $\text{FeSO}_4$  単独でも可溶化し、更に  $\text{NaCl}$  混用の場合はより可溶化状態が大きく、又  $\text{Cu}_2\text{S}$  に対しては、 $\text{FeSO}_4$  が作用し、 $\text{NaCl}$  混用の場合は  $\text{N}_2$  流では可溶化しないが、Air 流では作用することを知り、その理論的検討を行なった。

次に実験の硫酸焼鉱 ( $\text{Cu} = 0.4\%$ ) に対して  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を  $10\%$  添加し、 $500 \sim 550^\circ\text{C}$  で  $30\text{min}$  焙焼し  $3\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸出により、 $\text{Cu} = 0.1\%$  以下にすることが出来、次いで各  $\text{Cu}\%$  に対する脱銅率を  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  単味又は  $\text{NaCl}$  混合で各種条件について実験的に調べ、例えば  $\text{Cu} = 1.2\%$  の焼鉱では  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $10\%$  添加で、 $\text{Cu} = 0.2\%$  以下になることを知り、 $\text{NaCl}$  混合は更に脱銅率を高めることを示した。 $\text{Cu} = 3\%$  を含む銅電炉鏝に対しては硫酸焼鉱を混合して、原鏝の  $\text{Cu}\%$  を下げ、これに  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$  を添加すれば焙焼浸出により  $\text{Cu} = 0.2\%$  以下にすることが出来た。転炉鏝鉄精鏝は  $\text{Cu} = 0.4\%$ ,  $\text{Zn} = 4\%$  を含むため、上記の方法により脱銅は可能であるが、 $\text{Zn}$  は  $\text{NaCl}$  混用でも  $1.4\%$  までしか脱亜鉛出来ず、焼鉱に若干の混用処理しか出来ない。

第二章は上記方法を工業化するための炉の設計にあたり、流動炉、ロータリー・キルン、及び多段機械攪拌炉を比較し、均熱維持のために多段機械攪拌炉が適することを計算により証し、外径  $5.4\text{m}$ , 内径  $5.0\text{m}$ , 9段の多段炉で  $100\text{t/d}$  の操業時の鏝石の乾燥、硫酸鉄の脱水、或いは  $550^\circ\text{C}$  の反応熱量等を求め、これをもとにして燃焼ガス量や温度等を決定した。此のようにして設計された工業炉を運転、焙焼時における炉内各段の各種銅化合物の分布率を測定し、7段から急激に  $\text{CuO} + \text{CuSO}_4$  は増加するが、逆に  $\text{Cu}_2\text{S}$  は急激に減少、これに対して  $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  はゆるやかな減少を示すことが確認された。 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を  $10\%$  添加の場合は  $450 \sim 540^\circ\text{C}$  の範囲では高温程脱銅率は向上、 $\text{NaCl}$  を  $3 \sim 4\%$  混合の場合には、 $470^\circ\text{C}$  で脱銅効果は充分であった。

第三章は焙焼鉱石を稀硫酸浸出した場合の  $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Co}$  等の有価金属の回収に関する実験的考察である。先ず此の稀薄溶液から  $\text{Cu}$  を塩化第一銅として沈澱する場合、その沈澱率は  $\text{Cl}$  イオンの濃度によって影響され、電離平衡論の立場から計算すると、 $\text{Cl}$  イオンの濃度がある程度以上増大すると低下するが、此れは実験結果と大体一致することが認められた。 $\text{Zn}$ 、 $\text{Co}$  共存液からの  $\text{CoS}$  の選択沈澱は電離平衡論の立場からの計算では可能の如くであるが、実験的には  $\text{Zn}$  との共沈が起り、しかし  $\text{Na}_2\text{S}$  の添加量を増すと  $\text{Co}$  の完全沈澱が可能であることが認められた。さらに  $\text{Co}$  の沈澱を効果的にする方法として、メタル・ザンセートを加えることについて検討し、 $\text{Zn}$  が  $\text{Co}$  と共存する場合に、共沈が生じることを電離平衡論の立場から証し、此れを防ぐためのマスキング剤の添加は効果がなかった。又、沈澱したザンセート・コバルト塩の分解によるザンセートの回収も試みたが充分なものでなかった。

## 第二部 硫酸焼鉱等の直接還元

脱銅焙焼浸出で得られた硫酸焼鉱は粉状で多孔質であるので、此の特長を活かして流動還元を試みた。又、高品位な硫酸焼鉱や国内産出の高品位な磁鉄鉱の価値を高めるために、サガー還元法による粉末冶金用或いは溶接棒用鉄粉の製造を試みた。第一章に於いては以上の点についての考究を述べている。

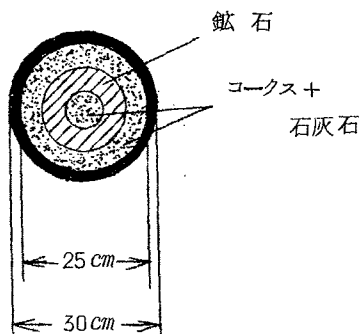
第二章では、それら製鉄原料の還元について主に還元速度を求めることを試みている。

先ず  $\text{CO}$  ガスによる還元状態より  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  の逐次反応の各段階の速度を求め、次いで熱天秤の還元曲線の解析より、合理的な反応速度の求め方の必要を論じ、解析に便宜のため石英製円筒内に充填した試料を熱天秤中に吊し還元ガスを通じて重量減少曲線を求めた。反応途中の試料は還元完了帯と本還元帯とが層状に認められたので、他例を応用して、円筒試料表面に於けるガス濃度に比例した速度（膜係数  $K_f$ ）で、ガスは還元完了帯表面に流入し、還元完了帯では拡散（拡散係数  $D_{VB}$ ）し、本還元帯では  $rK_c$  なる反応速度係数で還元が進行すると云うモデルで  $D_{VB}$ 、 $rK_c$  の温度変化を求め、還元ガスの種類（ $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、コークス炉ガス）および各鉱種について実測した。次にコークス炉ガスの理論還元能を平衡計算し、又  $900^\circ\text{C}$  以下の温度では  $\text{CH}_4$  はほとんど還元にあずからないことが実験で認められたので、 $\text{CH}_4$  変成が特策なことを知った。

これら基礎的データに基づいて、第三章に於いて 100% 径流動炉を作製するに際し、流動層内反応を先づ理論的に考察した。即ち流動層内で完全混合が行なわれるとすれば、 $650^\circ\text{C}$  以上ではガスはほとんど平衡濃度にまで消費されることになる。しかし実際には流動層内では、流速、層高、多孔板構造等の因子により、完全接触が起るとは限らず、実験・計算により最適風量

を求め、100%径炉に適用し、750°、800°、850°Cの各温でオーバ・フローした粉末、サイクロンに捕集した粉末について還元率を調べ、ガス過剰係数  $\mu = \frac{\text{消費ガス量}}{\text{理論ガス量}}$  を測定し好結果を得たが、900°C以上で層内で凝結を起し、又高品位磁鉄鉱ではより低温で凝結が起り、還元率も悪かった。ついで中規模炉の設計資料にするため連続給鉱試験を行ない、流動条件、温度、鉱石粒子の滞留時間等について最適条件を求めた。工業炉へ拡大するに当っては、還元反応は吸熱であるため、熱維持や良ガス効率を得るためにも、多段流動が必要であることを考察し、3段炉を実際に建設して技術開発を試みた。始動の問題、流動安定操作、熱風の製造、加熱段の部分、表面燃焼等未知の解決すべき技術があり、径350mmの中規模3段炉を建設し運転した結果安定操作に難点があり、2段流動方式に改造し、又還元ガス温度を上昇せしめるためコークス炉ガスに4%の空気を混入し、給鉱20kg/h、ガス量30Nm<sup>3</sup>/hで二週間運転し、オーバ・フロー金属鉄生成率95%、サイクロン80%を得た。磁鉄鉱については還元速度が遅いため良好の結果は得られなかった。本流動還元法は硫酸鉄の如き多孔質で還元性の良いものには良好な結果を得るが、磁鉄鉱の如き緻密で還元性の不良のものには結果が悪く、細粒に粉碎し、温度を上げると凝結の傾向が生ずる。ガス消費量はガス中のCO+H<sub>2</sub>の理論量にほぼ等しく、以上の研究から工業炉として径7m程度が予想され、滞留時間6hとして10,000t/月の鉱石処理が可能となる。この様に技術的に流動還元炉の可能性を示した。

第四章はサガー法の研究でガス加熱炉中で、内径25cm、外径30cm、高さ35cmのシャモット質円筒容器に鉱石、コークスに10%石灰を混じた還元剤を図の如くに層状に充填し、1,050°~1,150°Cの各温度で10数時間保持して後、冷却し還元率に対する温度、時間、充填層厚さ、



径の関係を測定した。以上の結果を基礎として工業炉の最適設計条件を求める式の作製を試みた。先ずサガー円筒壁内部の非定常熱伝導を求めるために、均質円筒壁内の熱伝導に関する作図解法(シュミット法)を拡張して、上記の如き異種壁円筒内の非定常熱伝導の図式解法を創案し、サガー内部の温度分布を時間の函数として求めると共に加熱、冷却時に於ける炉温よりの温度の遅れ、サガー内還元反応を維持するのに必要な伝熱量等を炉温の函数として示す理論式を求めた。次に密閉したサガー内部での還元機構を検討して、コークス層より発生したCOガスによる還元

であり、還元速度を支配するものが、鉱石層の還元完了帯に於けるCOガスの拡散速度によるものと仮定し、反応率を拡散の偏微分方程式を解くことによって、温度、時間の函数として求め、

前章で実験的に得た拡散速度係数  $D_{\text{Fe}}$  を代入する時は実験結果とよく一致するが、本還元帯表面に於ける化学反応が律速であるとしての計算は実験事実と著しく相違することを明らかにした。又、サガー中で還元反応が持続するのは、サガーの隙間を通じて外部から入り込む空気によってコークス層で  $\text{CO}$  が常に発生するものではなく、むしろコークス層に微量に吸着されている空気が反応温度になってコークスと反応して微量の  $\text{CO}$  を発生し、これが鉱石層で還元反応により  $\text{CO}_2$  となり、この  $\text{CO}_2$  が再びコークスと反応して  $\text{CO}$  ガスとなり還元にあずかると云う連鎖的過程の繰返しにより、サガー内部に定常的な  $\text{CO}$  ガス濃度を生ずると云う機構を提案し、これが正しいことを実験的に示した。

尙此の外、サガー還元時の不純物の挙動や、粉碎により得る鉄粉の密度等について論議を加えた。又、上記の結果を基礎として工業用トンネル・キルンの設計を行ない、外径 37 cm、内径 32 cm、高さ 110 cm のシャモット質サガー或いは炭化硅素質サガーに対する温度分布、次いで最適加熱条件を求め、実際に工業炉を建設、運転し、純鉄に近い製品を得た。尙、精製還元を実施するに普通は水素還元をするのが普通であるが、還元過剰にして  $\text{Fe}_3\text{C}$  を生ぜしめ、此れに酸化鉄を混合して精製還元する新しい方法を開発した。

## 審査結果の要旨

本論文は、国内鉄鉱資源としての硫酸焼鉱及び磁鉄鉱の活用に関する工業的研究をまとめたもので、(I)硫酸焼鉱の脱銅バイ焼並びにその浸出、(II)脱銅焼鉱及び磁鉄鉱の直接還元、の二部より成っている。

第1部第1章は、新しい脱銅バイ焼の基礎的研究を述べたものである。硫酸焼鉱には、銅は稀酸に可溶性の硫酸銅、酸化銅等の外に、難溶性の硫化銅、亜鉄酸銅の形で存在する。その脱銅法として食塩添加による塩化バイ焼法があるが、食塩に代る添加剤として未利用安価の硫酸鉄に着目し、各種銅化合物に対する硫酸鉄、あるいはそれと食塩の混合物との反応を化学熱力学的に検討して稀酸に可溶性の銅化合物生成の可能性を論じた。これを実験的に詳細に検討した結果、硫酸鉄は脱銅剤として十分の効果を示すものであることを確認した。ついで、硫酸焼鉱、転炉銅カラミ等の銅含有量を異にする種々の鉱石について脱銅率を硫酸鉄又は硫酸鉄と食塩混合濃度及びバイ焼温度の関数として測定し、脱銅に対する最適条件を求めた。

第2章では、脱銅バイ焼用工業炉として多段式機械かく拌炉が最適であることを論じ中規模炉(2,500 ton/月)を建設し、バイ焼時における各種銅化合物の炉内分布を測定し、出口最終段では難溶性銅化合物は著しく減少することを認め工業的試験に成功した。

第3章はバイ焼鉱石を稀硫酸で浸出した場合、液中に溶解せる銅、コバルト、亜鉛等の回収に関する実験的研究を述べたものである。

第2部第1、第2章では、脱銅焼鉱の特徴を生かす製鉄法として流動還元及びサガー還元方式が適していることを論じ、脱銅焼鉱及び磁鉄鉱のCOガスによる還元機構、還元速度を詳細に検討している。

第3章においては、流動還元法を取りあげ、まず模型実験により鉱石粒子の流動化条件を明らかにし、コークス炉ガスを燃料として送風する小型実験炉を試作し、鉱石の還元率に対する還元温度、ガス過剰度及び鉱石粒子の流動滞留時間等の影響を測定、流動還元に対する最適条件を求めた。工業炉に拡大するに当っては還元反応は吸熱であるため熱維持の問題、さらに始動、流動安定操作等の問題があり、これらを解決するため二段流動方式の中規模炉を試作し、長時間にわたる連続給鉱運転に成功し、連続流動還元の方式を確立した。

第4章は、サガー還元に関する研究である。シャモット質あるいは炭化ケイ素質の円筒内部に磁鉄鉱又は脱銅焼鉱とコークスに石灰を混じた還元剤を層状に充填した小型のサガーを密閉加熱炉に挿入し、鉱石層の均一還元を得るに必要な加熱温度、加熱保持時間及び充填層半径等の間の相互関係を求めた。この結果を解析し、サガー還元の機構を明らかにするとともに、サガー内熱伝導の作図解法を考案し、サガー内還元反応を維持するために必要な伝熱量、反応時間等を炉温の関数として求めた。これらの結果を基礎として外径37cm、内径32cm、高さ110cmの炭化ケイ素質サガーを挿入するトンネルキルン工業炉を建設、高品位の鉄粉を高効率で生産することに成功した。

以上要するに本論文は、国内鉄鉱資源としての立場から硫酸焼鉱を取りあげ、硫酸鉄による脱銅法を研究し、これを工業的に確立するとともに、脱銅焼鉱あるいは磁鉄鉱に対して連続流動還元法及びサガー還元法を開発し、高品位の鉄粉製造を工業的に可能ならしめたものであり、金属製錬工学の分野に貢献するところが少くない。

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。