

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局
(43) 国際公開日
2020年10月8日(08.10.2020)



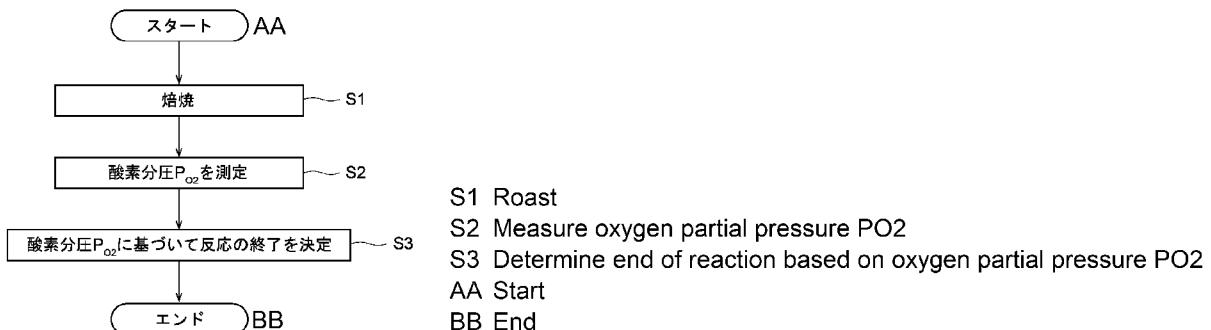
(10) 国際公開番号

WO 2020/203608 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 15/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/013538
- (22) 国際出願日: 2020年3月26日(26.03.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-066604 2019年3月29日(29.03.2019) JP
- (71) 出願人: J X 金 属 株 式 会 社 (**JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION**) [JP/JP];
〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松田大(**MATSUDA, Masaru**); 〒3170056
茨城県日立市白銀町一丁目1番2号 J X 金属
株式会社 技術開発センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 片山修平 (**KATAYAMA, Shuhei**);
〒1040031 東京都中央区京橋1-6-1 三井住友海上テプコビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: METHOD FOR DETERMINING ROASTING CONDITIONS OF COPPER CONCENTRATES AND METHOD FOR ROASTING COPPER CONCENTRATES

(54) 発明の名称: 銅精鉱の焙焼条件の決定方法、及び銅精鉱の焙焼方法



(57) Abstract: This method for determining roasting conditions of copper concentrates is characterized by comprising: a step for roasting arsenic-containing copper concentrates in a furnace while supplying oxygen-containing gas to the furnace, to cause a reaction of volatilizing the arsenic from the copper concentrates; a step for measuring an oxygen partial pressure in the gas exhausted from the furnace with a zirconia oxygen analyzer; and a step for determining that the reaction ends when a period during which the oxygen partial pressure is at most 10^{-14} atm continues for a given time and thereafter the rate of increase in the oxygen partial pressure exceeds a given value.

(57) 要約: 銅精鉱の焙焼条件の決定方法は、酸素を含むガスを炉に供給しながら、前記炉の中で砒素を含む銅精鉱を焙焼することにより、前記銅精鉱から前記砒素を揮発させる反応を生じさせる工程と、前記炉から排出される前記ガスにおける酸素分圧をジルコニア式酸素濃度計で測定する工程と、前記酸素分圧が 10^{-14} atm 以下となる期間が所定の時間だけ継続した後に、前記酸素分圧の上昇率が所定値を超えたときに前記反応が終了したと決定する工程とを有することを特徴とする。



TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称 :

銅精鉱の焙焼条件の決定方法、及び銅精鉱の焙焼方法

技術分野

[0001] 本件は、銅精鉱の焙焼条件の決定方法、及び銅精鉱の焙焼方法に関する。

背景技術

[0002] 銅鉱山から採取される銅精鉱の大部分は硫化鉱であるが、その硫化鉱に有害な砒素が含まれることがある（例えば特許文献1）。その場合には、銅精鉱における砒素の品位を低減する処理を行うと共に、その処理によって砒素の品位が低減したことを確認できるのが好ましい。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2015－196848号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本件は上記に鑑み、銅精鉱における砒素の品位が低減したことを確認できるようにすることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明に係る銅精鉱の焙焼条件の決定方法は、酸素を含むガスを炉に供給しながら、前記炉の中で砒素を含む銅精鉱を焙焼することにより、前記銅精鉱から前記砒素を揮発させる反応を生じさせる工程と、前記炉から排出される前記ガスにおける酸素分圧をジルコニア式酸素濃度計で測定する工程と、前記酸素分圧が 10^{-14} atm以下となる期間が所定の時間だけ継続した後に、前記酸素分圧の上昇率が所定値を超えたときに前記反応が終了したと決定する工程とを有することを特徴とする。また、前記銅精鉱を焙焼するときの焙焼温度を700°C～800°Cとしてもよい。更に、前記炉は管状炉であつ

てもよい。また、上記のいずれかの決定方法で決定された条件で銅精鉱を焙焼してもよい。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、銅精鉱における砒素の品位が低減したことを確認できる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]銅精鉱の試料を模式的に示す斜視図である。

[図2]焙焼に使用する炉の模式図である。

[図3]炉における焙焼条件の一例を示す図である。

[図4]焙焼時間と酸素分圧との関係を示す模式図である。

[図5]本実施形態に係る銅精鉱の焙焼条件の決定方法を示すフローチャートである。

[図6]本実施例に係る焙焼前の銅精鉱の品位を示す図である。

[図7]本実施例に係る供給ガスにおける酸素濃度を0.1%とする条件で試料を焙焼し、それにより得られた生成物の試料における含有率を示すグラフである。

[図8]本実施例において焙焼で生成した生成物の試料における含有率と焙焼時間との関係を示すグラフである。

[図9]本実施例において排出ガスにおける酸素分圧と焙焼時間との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明を実施するための実施形態について説明する。なお、以下では石英管を備えた小型の焙焼炉を例にして説明するが、大型の量産用の焙焼炉(霧囲気炉)を用いて焙焼を行ってもよい。

[0009] 本実施形態では、酸素を含む霧囲気中で銅精鉱を焙焼することにより、その銅精鉱における砒素の品位を以下のようにして低減する。

[0010] 図1は、銅精鉱の試料Sを模式的に示す斜視図である。試料Sは、厚さが1mm～2mm程度となるようにアルミナ板1の上に載置され、この状態で

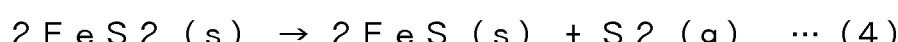
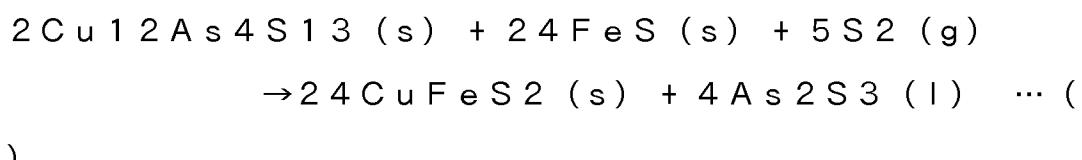
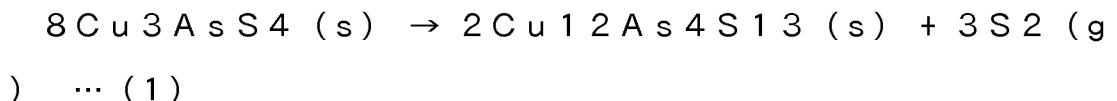
焙焼される。ここでは、試料Sとして砒素を含む硫化鉱を使用する。

- [0011] 図2は、焙焼に使用する炉の模式図である。炉10は、石英管11を備えたバッチ式の管状炉であって、その中に前述の試料Sがアルミナ板1と共に収容される。また、石英管11の入口には供給ガスG_{in}を供給するための供給管12が設けられ、石英管11の出口には排出ガスG_{out}を排出するための排出管13が設けられる。更に、石英管11の内部には第1のフィルタ16と第2のフィルタ17が設けられる。このうち、第1のフィルタ16は、石英管11の後ろで詰まりが発生したときに揮発物が逆流して噴出するのを防止するためのフィルタである。また、第2のフィルタ17は、揮発物が後段の酸素濃度計15に直接入らないようにするための粗取りを行うと共に、精鉱のキャリーオーバーを防止するためのフィルタである。そして、排出管13の途中には、揮発物が後段の酸素濃度計15に入るのを確実に防止するための第3のフィルタ18が設けられる。
- [0012] また、排出管13には、排出ガスG_{out}における酸素分圧P_{O₂}を測定するための酸素濃度計15としてジルコニア式酸素濃度計が設けられる。試料Sには0.5%程度の水分しか含まれていないため、排出ガスG_{out}には水分がほとんど含まれない。また、前述の各フィルタ17、18によってダストが確実に除去される。これらによって、ジルコニア式酸素濃度計15で排出ガスG_{out}における酸素分圧P_{O₂}を測定することができる。なお、ジルコニア式酸素濃度計15は水分で故障するおそれがあるため、フリーエアがジルコニア式酸素濃度計15に入らないように十分に配慮するのが好ましい。
- [0013] その酸素濃度計15から排出された排出ガスG_{out}は、例えば洗浄瓶等において水で洗浄された後に後段に送出される。なお、スクラバ（洗浄塔）で排出ガスG_{out}を洗浄してもよい。
- [0014] 図3は、炉10における焙焼条件の一例を示す図である。図3に示すように、試料Sの厚さは1mm～2mm程度とする。また、焙焼温度は400℃～800℃とする。この温度範囲のうち、400℃～500℃の範囲は、試料Sが揮発しないことを確認するための温度範囲である。また、焙焼温度を

700°C～800°Cとすることにより、S₂の分圧に関係なくPyriteが分解してPyrrhotiteで安定するようになる。そして、試料Sを焙焼温度以上の温度に保持する保持時間は15分～60分とする。保持時間をこの範囲としたのは、15分よりも短い保持時間では試料Sが十分に揮発せず、保持時間が60分であれば試料Sが十分に揮発するためである。なお、この保持時間には、試料Sを焙焼温度に昇温するのに要する昇温時間は含まれない。また、保持時間の始期は、試料Sが焙焼温度以上の温度になった時点であり、保持時間の終期は、試料Sが焙焼温度よりも低い温度になった時点である。

[0015] 供給ガスG_{in}としては窒素と空気との混合ガスを使用する。そして、その供給ガスG_{in}における酸素濃度は5.0体積%未満、例えば0.1体積%～0.3体積%とする。酸素濃度をこの範囲とすることで、銅の酸化を抑制することができる。更に、供給ガスG_{in}の流量は2.0L/m in程度とする。

[0016] このように酸素を含む雰囲気中で試料Sを焙焼すると、以下の反応が生じると推定される。



[0017] この反応によれば、Enargite (Cu₃AsS₄) → Tennantite (Cu₁₂As₄S₁₃) → Chalcopyrite (CuFeS₂) の順に反応が進むことになる。

[0018] また、式(1)や式(4)でS₂が発生し、これらのS₂が式(2)で消費

されることにより、Tennantite ($Cu_{12}As_4S_{13}$) から As_2S_3 が発生する。そして、その As_2S_3 が式(3)に従って揮発することにより、元の銅精鉱中の砒素の品位が低減できると考えられる。

[0019] 図4は、焙焼時間と酸素分圧 P_{O_2} との関係を示す模式図である。

図4に示すように、時刻T1では、前述の式(5)に従って S_2 と O_2 が反応し、この反応における酸素の消費によって酸素分圧 P_{O_2} が $1 \times 10^{-14} \text{ atm}$ 以下に急激に低下する。

[0020] そして、時刻T2では更に酸素が消費されて酸素分圧 P_{O_2} が $1 \times 10^{-16} \text{ atm}$ にまで低下する。

[0021] その後、時刻T3において、前述の式(4)のように Pyrite から Pyrrhotite になる反応で発生する気体の硫黄の酸化が終わり、前述の式(5)の反応が終息したことで酸素分圧 P_{O_2} が急激に上昇し、その値が $1 \times 10^{-14} \text{ atm}$ を超えるようになる。

[0022] これによれば、酸素分圧 P_{O_2} が $1 \times 10^{-14} \text{ atm}$ となる期間が所定の時間Tだけ継続し、その後の時刻T3において酸素分圧 P_{O_2} が急激に上昇したときに、銅精鉱中の砒素の品位が十分に低減したことを確認できる。

[0023] そこで、このように酸素分圧 P_{O_2} に基づいて焙焼条件を決定する決定方法について次に説明する。

[0024] 図5は、本実施形態に係る銅精鉱の焙焼条件の決定方法を示すフローチャートである。

[0025] まず、工程S1において、供給ガス G_{in} を炉10に供給しながら、炉10の中で銅精鉱を焙焼する。これにより、前述の式(1)～(5)の反応に従って銅精鉱中の砒素が揮発する。

[0026] 次に、工程S2に移り、排出ガス G_{out} における酸素分圧 P_{O_2} を酸素濃度計15で測定する。

[0027] 続いて、工程S3に移り、酸素分圧 P_{O_2} が 10^{-14} atm 以下となる期間が所定の時間Tだけ継続した後に、前記酸素分圧 P_{O_2} の上昇率Rが所定値 R_{th} を超えたかどうかを判定する。なお、所定の時間Tは、前述の式(1)～(

5) の反応が生じていると考えられる時間である。また、上昇率 R は、単位時間当たりの酸素分圧 P_{O_2} の上昇量である。そして、所定値 R_{th} は、前述の式 (1) ~ (5) の反応が終了したかどうかの判断の目安となる値である。

ここでは、酸素分圧が 10^{-15} atm から 10^{-4} atm を超えるのに要する時間が 2 分以内のときに式 (1) ~ (5) の反応が終了したと判断する。この場合の所定値 R_{th} は、 $(10^{-4} \text{ atm} - 10^{-15} \text{ atm}) / 2 \text{ 分}$ となる。

[0028] そして、上昇率 R が所定値 R_{th} を超えたと判断された場合に、銅精鉱から砒素が揮発する反応が終了したと決定する。

以上により、本実施形態に係る銅精鉱の焙焼条件の決定方法の基本工程を終了する。

[0029] 上記した本実施形態によれば、排出ガス G_{out} における酸素分圧 P_{O_2} に基いて、銅精鉱における砒素の品位が低減できたことを確認できる。焙焼を開始してから砒素の揮発が完了するまでの時間は、焙焼温度や供給ガス G_{in} における酸素濃度等の様々な要因によって定まるが、本実施形態ではこれらの要因にとらわれずに酸素分圧 P_{O_2} を測定するだけで簡単に砒素の品位が低減したことを確認できる。

[0030] 更に、このように決定された焙焼条件で銅精鉱を焙焼することにより、砒素を含む低廉な銅精鉱を銅の製錬に使用することも可能となる。

実施例

[0031] 次に、本発明の実施例について説明する。

図 6 は、本実施例に係る焙焼前の銅精鉱の品位を示す図である。図 1 に示すように、この例では銅精鉱に砒素が 6.8 wt % の品位で含まれる。また、この銅精鉱を M L A (M i n e r a l L i b e r a t i o n A n a l y z e r) で分析したところ、 FeS_2 の品位が 49 wt % であり、 Cu_3AsS_4 の品位が 37 wt % であった。本実施例ではこの銅精鉱を試料 S として使用する。

[0032] 図 7 は、供給ガス G_{in} における酸素濃度を 0.1 体積%とする条件で試料 S を焙焼し、それにより得られた生成物の試料 S における含有率を示すグラ

フである。

- [0033] なお、図7の横軸は、焙焼温度と焙焼時間を示す。例えば、「700°C、30分」のラベルは、焙焼温度を700°Cとし、保持時間を30分としたことを示す。
- [0034] 図7から明らかなように、焙焼によってChalcopyrite (CuFeS_2) の含有率が上昇している。一方、Tennantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$)、Pyrrhotite (FeS) の含有率は少し上昇してから低下し、Enargite (Cu_3AsS_4)、Pyrite (FeS_2) の含有率は低下している。
- [0035] この結果から、前述のようにEnargite → Tennantite → Chalcopyriteの順に反応が進み、前述の式(1)～(5)の反応が実際に生じていることが裏付けられた。
- [0036] また、図8は、焙焼で生成した生成物の試料Sにおける含有率と焙焼時間との関係を示すグラフである。なお、図8には、排出ガス G_{out} における酸素分圧 P_{O_2} も併記してある。
- [0037] 図8に示すように、焙焼時間の経過と共にChalcopyriteの含有率が増えるのに対し、Enargite、Tennantite、及びPyriteの含有率は焙焼時間の経過と共に低下した。
- [0038] 図9は、排出ガス G_{out} における酸素分圧 P_{O_2} と焙焼時間との関係を示すグラフである。なお、図9では焙焼温度も併記してある。
- [0039] 図9に示すように、焙焼時間がT1(約18分)となったところで酸素分圧 P_{O_2} が 10^{-14} atm 以下に急激に低下した。その後、焙焼時間がT2(約23分)のときに酸素分圧 P_{O_2} が 10^{-16} atm にまで低下した。そして、酸素分圧 P_{O_2} が 10^{-14} atm 以下となる時間Tが12分程度経過した後、焙焼時間がT3(約40分)のときに酸素分圧 P_{O_2} が急激に上昇してその値が 10^{-14} atm を超えた。
- [0040] このような酸素分圧 P_{O_2} の急激な変化を捉えることにより、図4を参照して説明したように、銅精鉱における砒素の品位が低減したことを確認すること

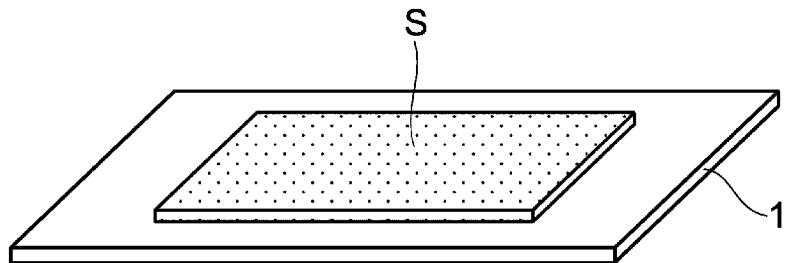
とができる。

[0041] 以上、本発明の実施形態について詳述したが、本発明は係る特定の実施形態または実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

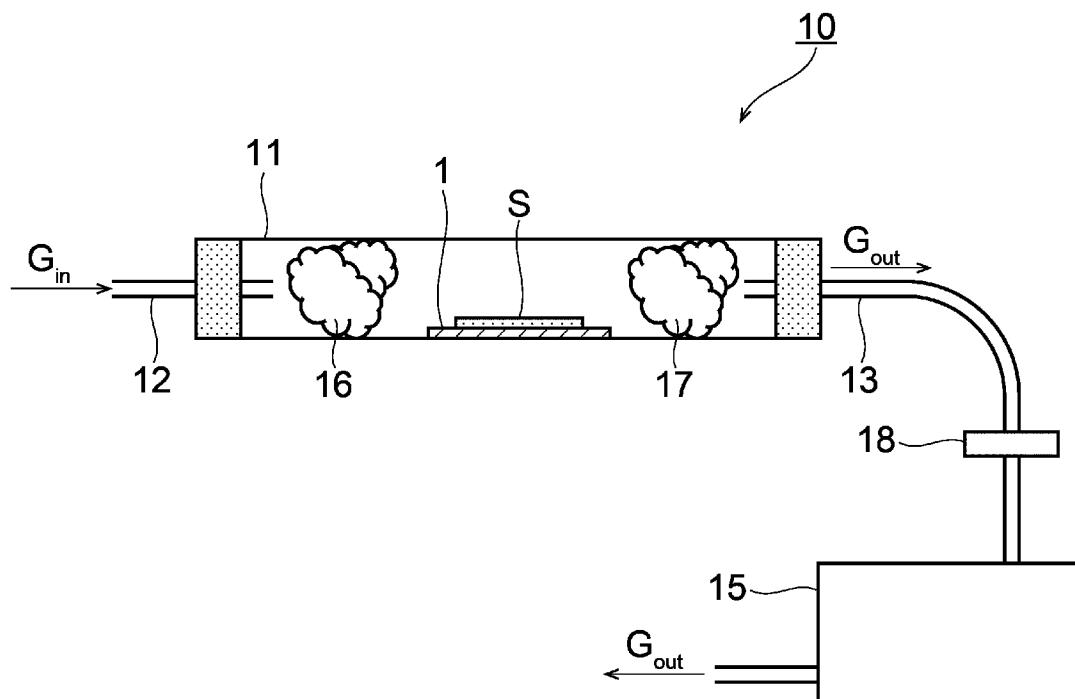
請求の範囲

- [請求項1] 酸素を含むガスを炉に供給しながら、前記炉の中で砒素を含む銅精鉱を焙焼することにより、前記銅精鉱から前記砒素を揮発させる反応を生じさせる工程と、
前記炉から排出される前記ガスにおける酸素分圧をジルコニア式酸素濃度計で測定する工程と、
前記酸素分圧が 10^{-14} atm 以下となる期間が所定の時間だけ継続した後に、前記酸素分圧の上昇率が所定値を超えたときに前記反応が終了したと決定する工程と、
を有することを特徴とする銅精鉱の焙焼条件の決定方法。
- [請求項2] 前記銅精鉱を焙焼するときの焙焼温度を 700°C ~ 800°C とすることを特徴とする請求項 1 に記載の銅精鉱の焙焼条件の決定方法。
- [請求項3] 前記炉は管状炉であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の銅精鉱の焙焼条件の決定方法。
- [請求項4] 請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の決定方法で決定された条件で銅精鉱を焙焼することを特徴とする銅精鉱の焙焼方法。

[図1]



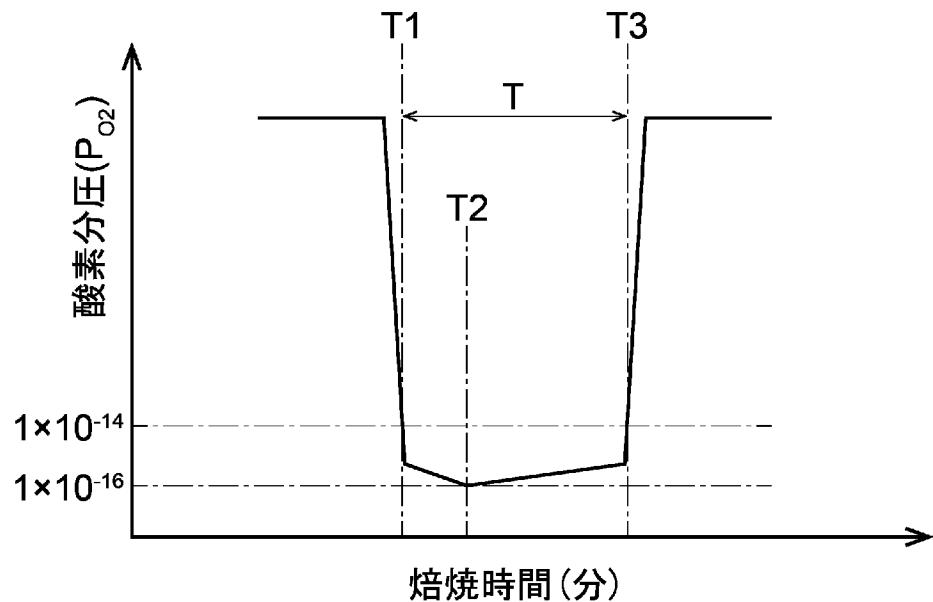
[図2]



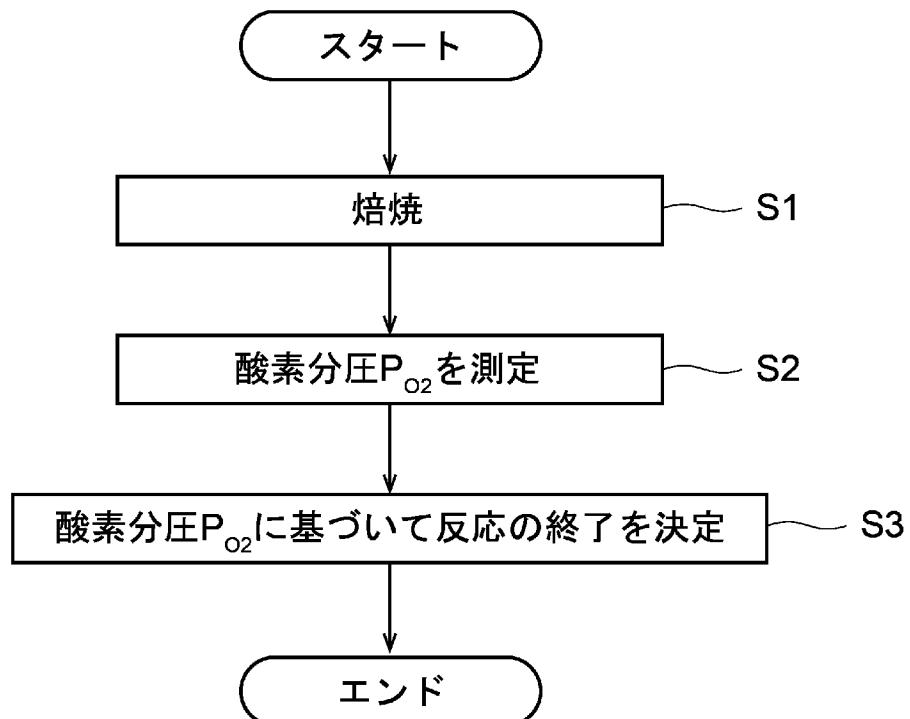
[図3]

厚さ(mm)	1~2
焙焼温度(°C)	400~800
保持時間(分)	15~60
供給ガスG _{in}	N ₂ +空気
酸素濃度(体積%)	~5.0
流量(L/分)	2.0

[図4]



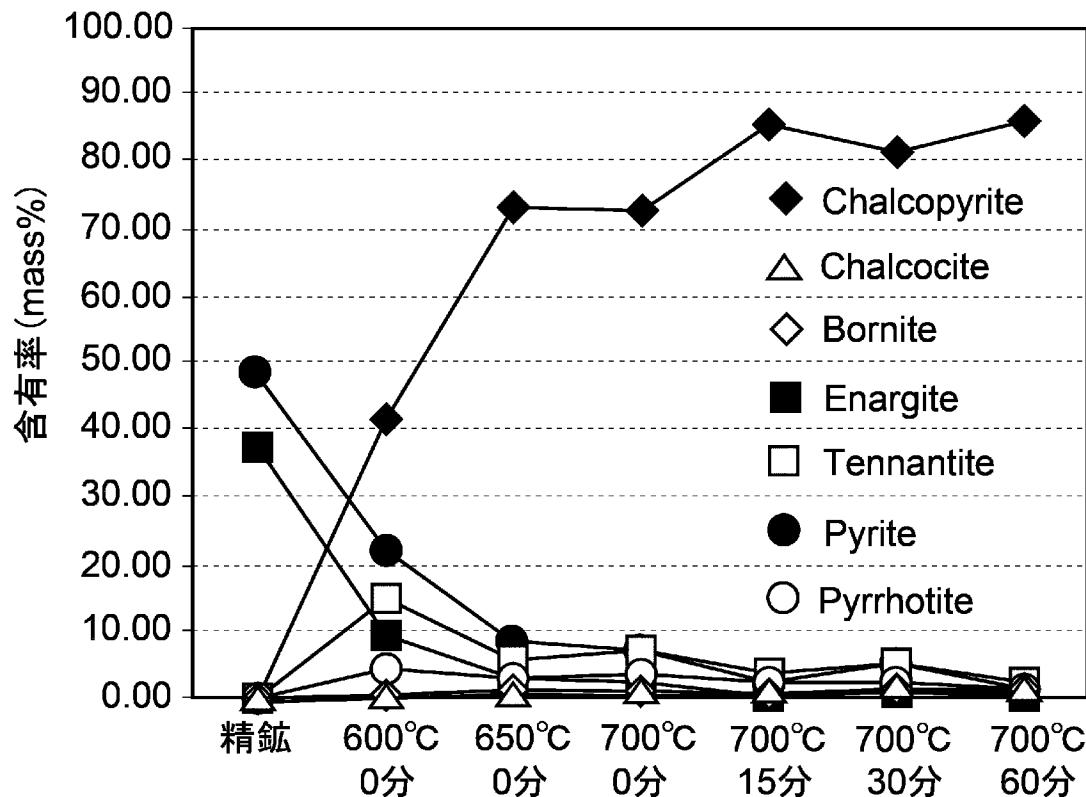
[図5]



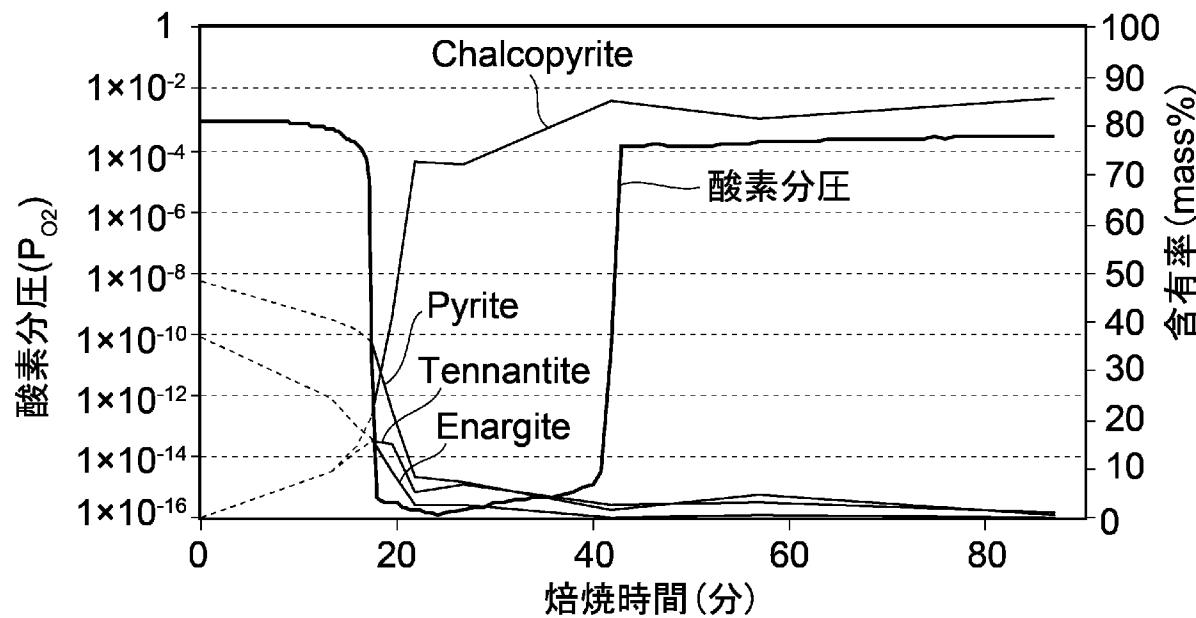
[図6]

As	S	Cu	Fe
6.8(mass%)	41(mass%)	22(mass%)	24(mass%)

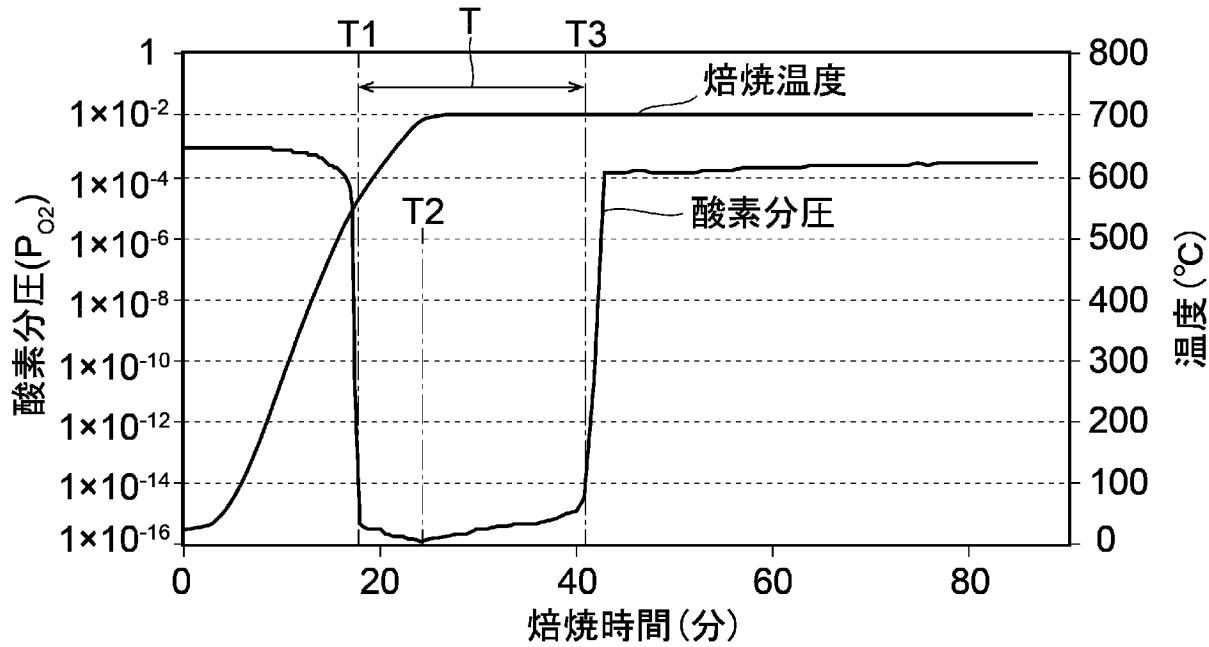
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/013538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C22B15/14 (2006.01)i

FI: C22B15/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C22B15/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-196848 A (JX NIPPON MINING AND METALS CORPORATION) 09.11.2015 (2015-11-09), claims	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05.06.2020

Date of mailing of the international search report

16.06.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/013538

JP 2015-196848 A 09.11.2015 (Family: none)

国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2020/013538

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 C22B 15/14(2006.01)i
 FI: C22B15/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 C22B15/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-196848 A (JX日鉱日石金属株式会社) 09.11.2015 (2015-11-09) 特許請求の範囲	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

- “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- “&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 05.06.2020	国際調査報告の発送日 16.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 米田 健志 4E 8924 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/013538

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-196848 A	09.11.2015	(ファミリーなし)	