

乾式銅製錬工程および周辺プロセスの解析

森 時 次

## 乾式銅製錬工程および周辺プロセスの解析

森 芳秋

## 目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 平衡計算法	3
1.3 本研究の構成	4
第2章 銅製錬自溶炉への平衡計算の適用	8
2.1 緒言	8
2.2 自溶炉内の反応状況について	8
2.3 計算法	14
2.4 操業データの採取	28
2.5 結果および考察	30
2.6 結言	36
第3章 自溶炉シャフト内の溶融粒子の示す酸素分圧変化のシミュレーション	38
3.1 緒言	38
3.2 シャフト内の反応機構	38
3.3 平衡計算	43
3.4 結果および考察	47
3.5 結言	54
第4章 銅製錬転炉反応解析への平衡計算の応用	57
4.1 緒言	57
4.2 基本計算法と熱力学データ	58
4.3 計算方法の検定	61
4.4 結果および考察	64
4.5 結言	76



第5章 銅転炉スラグの還元クリーニング法の開発	78
5.1 緒言	78
5.2 試験設備および方法	80
5.3 試験結果および考察	82
5.4 結言	101
第6章 分銀工程への酸素センサーの適用	103
6.1 緒言	103
6.2 平衡計算による酸素分圧変化の推定	104
6.3 基礎実験による酸素分圧変化の測定	107
6.4 商業炉における測定	116
6.5 結言	118
第7章 結論	120
7.1 本研究の総括	120
7.2 結言	123



## 第1章 序論

### 1. 1 緒言

現在、世界の乾式銅製錬法の主流となっているのは、Outokumpu 型自溶炉とPeirce-Smith型転炉（P S 転炉）の組合せであり、この銅製錬法は、国内の4製錬所をはじめ、世界の約30製錬所で採用されている。これらの製錬炉の開発はかなり古く、Outokumpu型自溶炉は約50年前、P S 転炉に至っては約100年前に開発されたもので、これまで多くの理論的、設備的、あるいは操業面での検討や改善が加えられながら発展してきた。一方、硫化鉍溶錬の理論についてもこれまで多くの研究や解説がなされてきており、例えば矢沢<sup>1)</sup>は $\log P_{\text{S}_2}$ と $\log P_{\text{O}_2}$ を両軸とするポテンシャル図を用いて溶錬工程を合理的に説明している。しかしながら、実際の製錬炉内の反応状況に関して調査された例はあまり多くはなく、その反応機構は十分解明されているとはいえない。また設備や操業方法の改善は、かならずしもすべてが現場現象の本質的な理解に基づいて行われてきたわけではなく、生産現場での種々の試行錯誤の結果であることも多い。本製錬法がかなり成熟したプロセスであるとはいえ、今後炉内での反応機構についての理解がさらに進めば、生産性や経済性、省エネルギー、環境保護などの点で、さらなる発展の期待できるプロセスと考えられる。さらに、生成するスラグの処理や副産物金属回収工程の合理化など、周辺プロセスでも改善を望まれている分野もある。

Outokumpu型自溶炉では、平均粒径約50 $\mu\text{m}$ の精鉍がフラックスや補助燃料とともに精鉍バーナーを介して反応シャフトに吹き込まれ、約1秒の滞留時間で所定の程度まで酸化される。炉のデザインや操業条件を最適化する上で、またさらに効率のよい精鉍バーナーを開発する上で、精鉍の燃焼挙動を把握することは極めて重要である。しかしながら、精鉍の酸化や燃焼に関する研究は、実験室規模ではかなり行なわれてきた<sup>2)</sup>ものの、パイロット炉あるいは商業炉規模での研究はあまり報告されていない。特に、Outokumpu型自溶炉の弱点とされる高いダスト発生率をいかに下げることについては、現場で種々の試みがなされてはきたものの、炉内の反応機構の理解に基づく本質的な解決策が示されたことはなかった。また、自溶炉では凝縮相はいったんセトラーに保持された後にスラグホールおよびマットホールより排出されるが、スラグ、マットおよびガス相が平衡に達した場合にどのような状態を示すかについては、実験室規模では膨大な数の平衡実験が行われてき

ものの、実際の自溶炉の炉内のスラグ相やマット相およびガス相が平衡に達しているか否かについて調査された例は少ない。自溶炉の生産性の向上や操業の効率化を図る上で、自溶炉の炉内における反応機構や反応状況についてさらなる理解が求められている。

一方、今世紀におけるマット溶錬炉と転炉の開発状況に目を向けると、溶錬炉については非常に多くの開発がなされているが、転炉に関してはP S転炉以降では三菱法のC炉が実用化されている程度である。その理由として、現行のP S転炉における造錬期一造銅期の操業には、固相マグネタイトの生成や不純物品位を制御するための永年の知恵が組み込まれており、冶金学的にみて極めて合理的な方法であることが挙げられる。さらに、P S転炉はバッチ操業であるにもかかわらず、鍛冶能力および操作性の両面において非常に優れていて、大変な努力を要する溶錬炉の能力増強に少しの改善で容易に対応することができたからでもある。例えば、バッチ操業で問題となる吹錬時間率については、自溶炉1基と転炉3基からなる標準的な組合せにおいて、90%以上の吹錬時間率を達成している国内製錬所もある。また、P S転炉の弱点とされる環境対策についても、国内製錬所では様々な設備改善やきめ細かな操業管理により十分なレベルに達している。バッチ操業であるP S転炉に代わるあらたな連続転炉の開発が望まれてはいるものの、P S転炉の重要性は当分の間継続するものと考えられ、その先鋭化や生産性の向上は重要な課題となっている。このような観点から、P S転炉内の反応機構の解明が求められているが、実際のP S転炉内の反応状況についてはこれまであまり報告がなく、パイロット炉における送風中の溶体組成の変化の測定<sup>3)</sup>や商業用転炉内の溶体の酸素分圧の測定<sup>4)</sup>などが報告されている程度である。

本研究の目的は、Outokumpu型自溶炉とP S転炉を中心とする乾式銅製錬反応の解析に平衡計算を応用し、実際の炉内における製錬反応の解析に対する平衡計算の有用性を確認するとともに、実炉内の反応状況や反応機構についての理解を深め、本製錬プロセスの改善に寄与することにある。特に本研究では、試験炉あるいは商業炉で種々の調査、測定を行ない、これら実際の炉内での製錬反応現象について平衡計算結果を基に考察を加え、その反応機構の推定や平衡計算結果の操業管理への応用の可能性について検討することとした。対象としては、Outokumpu型自溶炉内の総括製錬反応、自溶炉反応シャフト内の反応機構、P S転炉内の反応機構のほか、転炉で生成するスラグからの銅およびその他の有価金属の回収を目的としたスラグの還元処理プロセス、さらに銅製錬工程の最終段階である電解精製スライムからの貴金属回収プロセスを取り上げた。

## 1. 2 平衡計算法

定圧反応容器においては全装入物の物量、組成および装入温度、反応容器からの放散熱、反応後に生成する各成分の間に成立する互いに独立した化学反応式の標準自由エネルギー変化、ならびに各相中に存在するすべての成分の活量係数、標準生成熱および比熱等の物性値が既知であるならば、

- (I) 質量保存の法則
- (II) 質量作用の法則
- (III) 熱量保存の法則

上記3種類の法則に基づいて構成される多元連立非線形方程式を解くことにより、平衡状態における反応容器内の温度および各成分のモル量を求めることができる。非鉄製錬系におけるこのような取り扱いについては、後藤<sup>(5)-11)</sup>が詳細な報告を行なっている。また、質量作用の法則に代えて全自由エネルギー最小化法により同様の計算を行なっている例も多い<sup>(12)</sup>が、これら二つの方法は熱力学的には等価である。本研究では後藤の方法を基本計算法として採用した。

後藤の方法は、閉鎖系での質量保存則の式と、平衡定数により関係付けられる質量作用則の式を連立させ、場合によってはさらに熱量保存則に基づく熱精算も組合せ、繰り返し計算によりこの連立方程式を解くものである。系中にNa種の元素が存在し、それらの組合せによりNc種の成分(化学種)が考えられるとする。まずNc種の成分の中からNa個の独立成分を選び、残りの $Nc - Na = Nb$ 個の成分(従属成分)が独立成分から生成する化学反応式を作成する。これにより、系中の各化学種間の平衡関係が無駄なく示されることになる。このNb個の化学反応式に対応する各成分のモル量と平衡定数の関係式がNb個得られる。一方、閉鎖系を仮定しているので系中の各元素の量は一定であり、この関係を示す式がNa個得られる。ここで未知数は平衡状態において生成するNc種の成分のモル量でありNc個ある。したがって得られる方程式の数と一致し解くことができる。温度を未知数とする場合には、熱量保存則に基づく式が一つ追加されることになる。後藤の方法はこれらの方程式をNewton-Raphson法によって解くのが原型であるが、真保ら<sup>(13)-15)</sup>によってより簡便な方法も提案されている。



### 1. 3 本研究の構成

以下に各章の概要を示す。

#### (1) 銅製錬自溶炉への平衡計算の適用 (第2章)

日本における銅製錬法の主流を占めるOutokumpu型自溶炉は、平均粒径 $50\mu\text{m}$ 程度の微細な銅精鉱粒子を反応用(酸素富化)空気、珪酸鉱および補助燃料とともに炉頂より反応シャフト内に吹き込み、製錬反応を1秒前後で終了させるものである。本研究では、まず自溶炉内の反応状況について、商業炉における酸素分圧の測定や試験炉で採取されたサンプルの分析値に基づいて考察を加えた。ついで、平衡計算および熱収支計算によって得られるマット品位および反応温度が実操業結果に一致するように二つのパラメーターを導入し、これらのパラメーターの現象論的意味付けを商業炉の構造および操業経験に基づいて行なうとともに、マット、スラグおよびガス相の組成、凝縮相が示す酸素分圧、ならびに反応シャフト出口部の熔融粒子の温度に関し計算結果と商業用自溶炉の操業結果を対比させ、自溶炉内の製錬反応が総括的に平衡計算によってどの程度記述できるかを調べた。

#### (2) 自溶炉シャフト内の熔融粒子の示す酸素分圧変化のシミュレーション (第3章)

自溶炉のデザインや操業条件を最適化する上で、またさらに効率のよい精鉱バーナーを開発する上で、自溶炉内における精鉱の燃焼挙動を把握することは極めて重要である。精鉱の酸化や燃焼に関する研究は、実験室規模ではかなり行なわれてきたものの、パイロット炉あるいは商業炉規模での研究はあまり報告されていない。

家守ら<sup>1,6)</sup>は、商業用自溶炉のシャフト内を落下する熔融粒子の酸素分圧の測定値に基づいて、シャフト内での精鉱粒子の反応モデルとしていわゆる二粒子モデルを定性的に導き出した。本研究では、シャフト内の粒子が示す酸素分圧の変化が、定性的に導き出された二粒子モデルに基づいて定量的にも説明できるかを検証することとした。すなわち、二粒子モデルに基づいて、熔融粒子とガスとの平衡を仮定して系の示す酸素分圧を平衡計算によって求め、測定値と比較することで二粒子モデルの妥当性を検討することとした。

### (3) 銅製転炉反応解析への平衡計算の応用 (第4章)

現行のP S転炉における造鋼期—造銅期の操業には、固相マグネタイトの生成や不純物品位を制御するための永年の知恵が組み込まれており、冶金学的に見て極めて合理的な方法である。またバッチ操業であるための弱点とされている吹錬時間率や環境対策の点でも、国内製錬所では様々な設備改善やきめ細かな操業管理により十分なレベルに達している。P S転炉に代わる新たな連続転炉の開発が望まれているものの、P S転炉の重要性は当分の間継続するものと考えられ、その先鋭化や生産性の向上は今でも重要な課題となっている。

転炉反応の過程についてはこれまで多くの理論的な研究や解説がなされてきているが、実際のP S転炉の炉内の反応状況に関して調査された例は少なく、その反応機構は十分解明されているとは言い難い。本研究の目的は、P S転炉での反応が平衡計算によってどの程度説明できるかを検討することにある。すなわち、造鋼期の反応過程を多数のステップに分け、それぞれのステップに平衡計算を適用して溶体の組成と酸素分圧の変化を求め、その結果を試験用P S転炉および商業炉で測定された値と比較することにした。さらに、それらの結果に基づいて、P S転炉内の反応機構について若干の考察を試みた。

### (4) 銅転炉スラグの還元クリーニング法の開発 (第5章)

銅転炉スラグには通常3~5wt%の銅が含まれており、このまま棄却することは経済的ではない。転炉スラグから銅を回収する方法としては、転炉スラグをマット溶錬炉に繰り返す方法と徐冷・粉碎・浮選法が一般的である。しかし、転炉スラグをマット溶錬炉に繰り返す場合、転炉スラグ中に含まれるマグネタイトに起因する溶錬炉スラグ中の銅の増加や炉底の上昇を招く可能性がある。また、浮選法によって銅を回収して得られる選精鉱は、S/Cu比が低くマグネタイト濃度が高いため、これを自溶炉に繰り返すと補助燃料の必要量を増加させて精鉱の溶解能力を圧迫するだけでなく、精鉱バーナーの燃焼性を悪化させる恐れもある。このような状況下で、転炉スラグからの銅の回収を主目的とした乾式還元処理プロセスが以前から注目されており、いくつかの方法が検討されてきた。本研究においては、スラグ処理量4t/バッチの小型試験炉を用いて、羽口より微粉炭を(酸素富化)空気とともに吹き込んで転炉スラグの還元クリーニングを行ない金属銅を回収する方法の開発を

行なった。浮選法で棄却される尾鉱の銅濃度が0.4~0.5wt%程度であることから、転炉スラグを還元して銅濃度0.5wt%以下の棄却できるスラグを得ることを目標とした。また本研究では、金を含む珪酸鉱からの新たな金回収方法として、スラグを還元する際に珪酸鉱を添加して回収される銅分に珪酸鉱中の金を吸収させる方法を想定し、スラグの還元処理中に珪酸鉱を添加することも試みた。この時珪酸鉱の溶解性を向上させるために石灰石の添加を行なったので、結果的には、種々のスラグ組成での還元処理試験を行なったことになった。第5章では、小型試験炉を用いた転炉スラグの還元処理におけるスラグの還元挙動、簡易平衡計算を応用した微粉炭の反応効率と最適操業条件の推定、微量元素の分配について述べる。

#### (5) 分銀工程への酸素センサーの適用 (第6章)

銅の乾式製錬では、鉱石および溶剤中の金、銀は粗銅中に吸収され、電解精製時に生じるアノードスライムを経て最終的には貴鉛中に濃縮される。この貴鉛からは、通常灰吹法により金、銀が回収される。灰吹法の操業において不純物の分別回収や終点判定のためには、酸化反応の進行度を操業中に精度良く知る必要がある。しかしながら、この分銀反応については、古くから操業が行われてきたにもかかわらず、理論的あるいは実験的に解析が試みられた例は少なく、操業管理は熟練者の勘と経験に頼ってきた。本研究の目的は、分銀工程（貴鉛の酸化による銀回収工程）における反応の進行度と溶体の示す酸素分圧との関係を明らかにし、酸素センサーによって測定した溶体の酸素分圧が操炉の指針となることを示すことにある。まず、簡略化した平衡計算により分銀工程の酸素分圧変化の概略を推定し、ついで小型ルツボを用いた基礎実験により貴鉛の酸化過程の酸素分圧変化を測定した。さらに、商業用分銀炉での操業中の酸素分圧変化を測定し、精製過程にあるメタルの組成との対応を確認した。



(参考文献)

- 1) 矢沢 彬 : 東北大学選研彙報, 第28巻3号, p.123-134, (1972)
- 2) 例えば Jorgensen, F.R.A. and Segnit, E.R. : Proc. Australas. Inst. Min. Metall. No.261, p.34-46, (1977)
- 3) Kimura, T., Tsuyuguchi, S., Ojima, Y., Mori, Y. and Ishii, Y. : J. Metals, Vol.38, No.9, p.38-42, (1986)
- 4) 家守伸正・黒川晴正・近藤康裕 : 資源と素材, Vol.108, p.879-884, (1992)
- 5) Goto, S. : Copper Metallurgy-Practice and Theory, p.23-34, (1974), Inst.Min. Met.
- 6) 後藤佐吉 : 第1回非鉄冶金シンポジウム, p.57-130, 日本学術振興会非鉄冶金第69委員会, (1976)
- 7) 後藤佐吉 : 日本金属学会会報, 第17巻第9号, p.753-761, (1978)
- 8) 後藤佐吉 : 日本鉱業会誌, Vol.95, p.417-421, (1979)
- 9) Goto, S. : Copper and Nickel Converters (Johnson, R.E. ed.), p.33-54, (1979), TMS-AIME
- 10) 後藤佐吉 : 日本鉱業会誌, Vol.97, p.107-111, (1981)
- 11) 真保良吉・後藤佐吉 : 日本化学会誌, 1982, No.6, p.997-1004, (1982)
- 12) 例えば Björkman, B. and Eriksson, G. : Can.Metall.Quart., Vol.21, p.329-337, (1982)
- 13) 真保良吉 : 素材プロセッシング第69委員会第1分科会(第4回)・第2分科会(第6回)合同研究会資料, p.7-12, (1989), 日本学術振興会
- 14) Shimo, R., Watanabe, Y., Goto, S. and Ogawa, O. : Advances in Sulfide Smelting (Sohn, H.Y., George, D.B. and Zunkel, A.D. eds.), Vol.1, p.295-316, (1983), TMS-AIME
- 15) Shimo, R., Ogawa, O. and Goto, S. : H.H.Kellogg International Symposium Quantitative Description of Metal Extraction Processes (Thermeris, N.J. and Doby, P.F. eds.), p.83-109, (1991), TMS-AIME
- 16) Kemori, N., Denholm, W.T. and Kurokawa, H. : Metall.Trans.B, 20B, p.327-336, (1989)

## 第2章 銅製錬自溶炉への平衡計算の適用

### 2. 1 緒言

近年におけるコンピューターの発達が目ざましく、熱力学データの蓄積と相まって多成分系および多相間の平衡計算も比較の簡単に行えるようになってきた。銅製錬においても後藤<sup>1)2)</sup>、BjörkmanとEriksson<sup>3)</sup>、真保ら<sup>4)</sup>は、平衡計算に基づいて最適製錬法に関する理論的解析を行なっている。しかしながら、これらの研究は平衡状態を仮定しているため、製錬反応が最も効率よく進行した場合の最終到達状態を知るには有効であるが、実際の製錬反応が平衡計算によってどの程度説明され得るかについては、全く言及されていない。

一方日本における銅製錬法の主流を占めるOutokumpu型自溶炉は、平均粒径50  $\mu\text{m}$ 程度の微細な銅精鉱粒子を反応用(酸素富化)空気、珪酸鉍および補助燃料とともに炉頂より反応シャフト内に吹き込み<sup>5)</sup>、製錬反応を1秒前後で終了させるものである。本研究では、まず自溶炉内の反応状況について、商業炉における酸素分圧の測定<sup>6)7)8)9)</sup>や試験炉で採取されたサンプルの分析値<sup>10)11)</sup>に基づいて考察を加えた。ついで、平衡計算および熱収支計算によって得られるMG(マットグレード; マット中の銅の重量%)および反応温度が実操業結果に一致するように二つのパラメーターを導入し、これらのパラメーターの現象論的意味付けを商業炉の構造および操業経験に基づいて行なうとともに、マット、スラグおよびガス相の組成、凝縮相が示す酸素分圧、ならびに反応シャフト出口部の溶融粒子の温度に関し計算結果と商業用自溶炉の操業結果を対比させ、自溶炉内の製錬反応が総括的に平衡計算によってどの程度記述できるかを調べることにした。これまでに自溶炉に平衡計算を適用した例<sup>4)12)13)</sup>はいくつかあるが、大部分が単なる理論的解析に過ぎず、すべての相について計算値と測定値の対比を行なった例はない。

### 2. 2 自溶炉内の反応状況について

本研究において自溶炉に平衡計算の適用を試みるのに先立ち、自溶炉内の反応状況と反応機構についてこれまでに得られている知見を整理し、自溶炉内が平衡に近い状態にあるかどうかを確認することとした。自溶炉内が平衡からかけ離れた状態にあるのであれば、平衡計算の適用は難しいと考えられるからである。

家守ら<sup>6)7)8)9)</sup>は、Fig. 2-1に示す商業用自溶炉内の各位置において酸素分圧を測定している。Fig. 2-2<sup>9)</sup>およびFig. 2-3<sup>9)</sup>に、シャフトおよびセトラーにおける測定結果を示した。Fig. 2-3より、精鉱バーナーの性能がよい場合（図中のType II または III）、精鉱バーナーの出口から約5m下のシャフト内で溶融粒子が示す酸素分圧はタップされたマットの値にはほぼ等しいことがわかる。またFig. 2-3に示すように、セトラー部ではスラグとマットの酸素分圧はほぼ等しく、鍊鋼炉も含めて水平方向での酸素分圧の変化は認められない。これらの結果から、自溶炉における製鍊反応は少なくともシャフト直下のセトラーまでで終了していると考えられる。なお、Fig. 2-2およびFig. 2-3で用いている標準化した酸素分圧については、3. 2において説明する。

シャフトにおける反応は総括的には酸化反応であるにもかかわらず、シャフト内で溶融粒子が示す酸素分圧は、Fig. 2-2に示したようにシャフト内を落下するにしたい低下していることが注目される。家守ら<sup>9)</sup>は、この現象を次のようなモデルで説明している。すなわち、反応用酸素富化空気中の酸素の大部分は、シャフトの上部で補助燃料と一部の燃焼しやすい精鉱のみによって消費され、この精鉱粒子は白鉄あるいは金属銅を析出するまでに一気に酸化される。この過酸化粒子は、シャフト内を落下する間に残りの未反応の精鉱粒子と衝突し、過酸化粒子は還元される一方、未反応粒子に熱を与えてこれを溶融する。これに続いてフラックス粒子との衝突により造鍊反応が起こる。

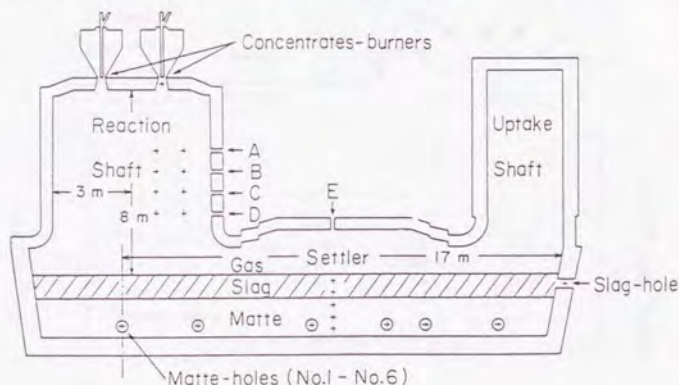


Fig.2-1 Schematic diagram of flash smelting furnace at the Toyo smelter.



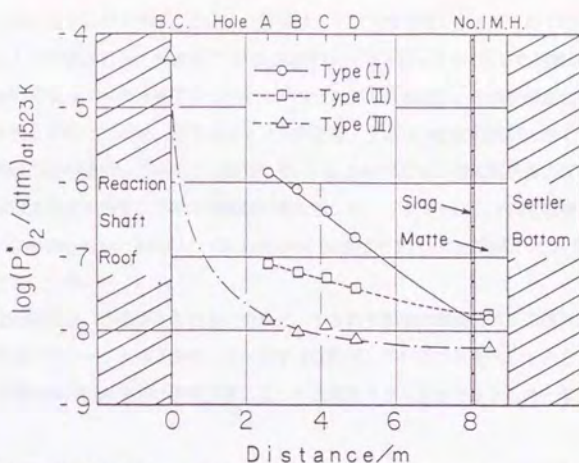


Fig.2-2 Typical variation of normalized oxygen pressure with distance for each concentrate-burner type<sup>7)</sup>.

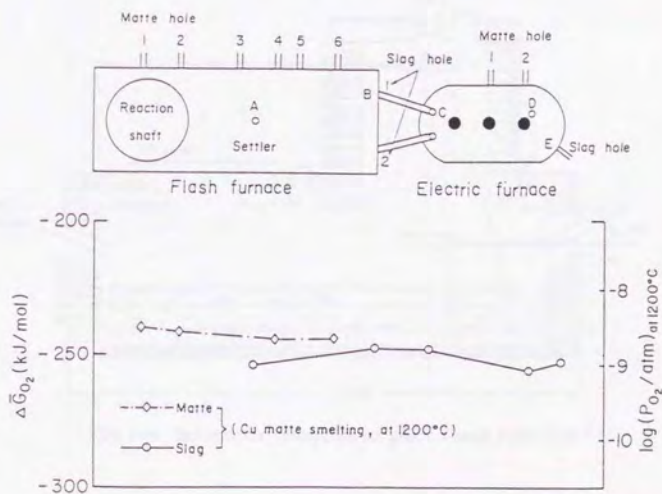


Fig.2-3 Variations of normalized oxygen pressure in the slag and matte phases along the plant<sup>7)</sup>.

この反応モデルによれば、反応した粒子はシャフト内を落下するにつれて粒径が大きくなることが予想される。筆者ら<sup>10)</sup>および家守ら<sup>11)</sup>は、Fig. 2-4に示した試験用の小型自溶炉においてシャフト内を落下する粒子の水冷サンプルを採取し、その粒径変化を調べた。結果をFig. 2-5<sup>10)</sup>に示す。粒子はシャフト内を落下するにつれて粒径が大きくなるとともに、脱硫反応が進行していくことが分かる。Fig. 2-6<sup>10)</sup>には、精鉱粒子およびシャフト出口で採取された水冷サンプルの顕微鏡写真を示した。シャフト出口での生成物では、マット相 (Chalcopyrite, Bornite, Chalcociteの溶融相やそれらの中間相) とスラグ相が既に形成されていた。

以上の結果は、自溶炉における冶金反応、すなわち精鉱の燃焼反応と造還反応がシャフト内あるいはシャフト直下のセトラ一部ではば終了していることを示している。したがって、自溶炉内の製錬反応は平衡計算によって比較的うまく記述できるものと考えられる。

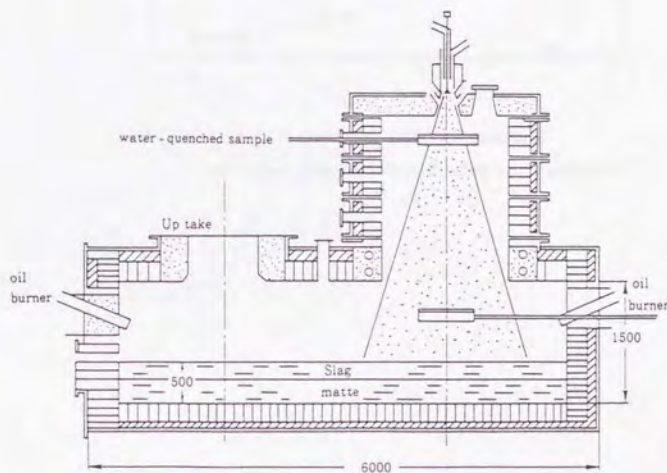


Fig.2-4 Schematic diagram of pilot flash furnace<sup>10)</sup>.

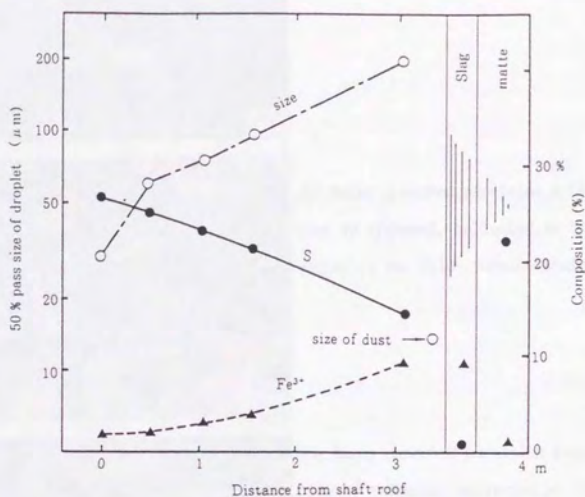
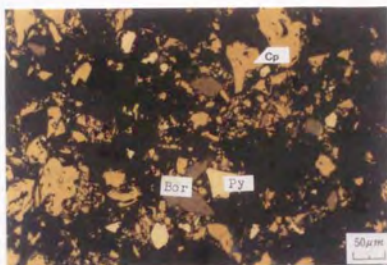
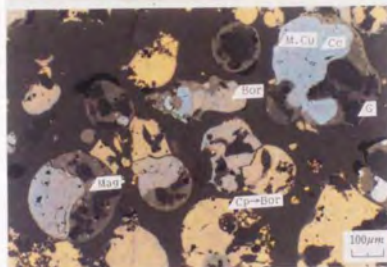


Fig.2-5 Variations of size and composition of water quenched particles with height<sup>103</sup>.

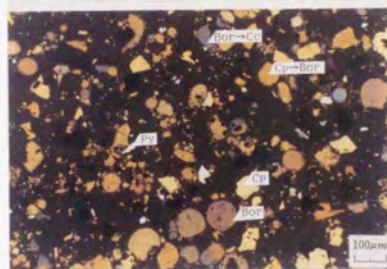




(a) Original copper concentrate.



(b) Water quenched particles with the size of +100mesh, collected at the outlet of the pilot furnace shaft.



(c) Water quenched particles with the size of -100mesh, collected at the outlet of the pilot furnace shaft.

Fig. 2-6 Photomicrographs of the original copper concentrate particles and the water quenched particles collected in the pilot flash furnace<sup>(8)</sup>.

<Abbreviations>

Cp : Chalcopyrite	$\text{CuFeS}_2$ .	Bor : Bornite	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$
Py : Pyrite	$\text{FeS}_2$ .	Cc : Chalcocite	$\text{Cu}_2\text{S}$ .
Fay : Fayalite	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ .	Mag : Magnetite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
M.Cu : Metallic copper	Cu.	G : Gangue.	

## 2. 3 計算方法

### 2. 3. 1 基本計算方法

第1章に述べたように、定圧反応容器においては全装入物の物量、組成および装入温度、反応容器からの放散熱、反応後に生成する各成分の間に成立する互いに独立した化学反応式の標準自由エネルギー変化、ならびに各相中に存在するすべての成分の活量係数、標準生成熱、および比熱等の物性値が既知であるならば、質量保存の法則、質量作用の法則および熱量保存の法則から、平衡状態における温度および反応容器内の各成分のモル量を求めることができる。

銅製錬におけるこのような取り扱いについては、後藤<sup>1)2)</sup>が詳細な報告を行なっている。またBjörkmanとEriksson<sup>3)</sup>は質量作用の法則に代えて全自由エネルギー最小化法により銅製錬反応の解析を行なっているが、どちらの解法も熱力学的には等価である。本研究では後藤によって開発された平衡計算法を基本計算法として採用した。

### 2. 3. 2 基本計算法の改造

#### (1) その他成分

本研究では10種類の元素 (Cu, S, Fe, Si, O, Pb, Zn, C, H, N) を取り上げた。しかし商業炉の原料装入物中にはこれら以外の元素も数多く含まれ、それら個々としては少量もしくは微量であるが全体としては無視することができない量である。しかし平衡計算に取り入れるには、必要な熱力学データが余りにも不足している。そこでこれらの元素については一括してその他成分として取り扱い、マットおよびスラグ中での分子量ならびにマットおよびスラグへの分配率をこれまでの操業実績に基づいて決定することにした。

本研究において評価されたマットおよびスラグ中のその他成分の平均分子量はそれぞれ69および71であり、またマット中のその他成分の総重量とスラグ中のそれとの比は2:7であった。因みに本研究においては、ダストはマットとスラグ、さらにガス相に含まれる金属成分 (Pb, Zn) によって構成されたと考えているため、ダストに関する特別な取り扱いは行っていない。

## (2) 酸素効率 ( $\eta_{O_2}$ )

自溶炉操業において最も厳しく制御されるべき因子は何かとすることに着目した場合、それはMGである。なぜならばMGの変動は自溶炉の熱収支およびスラグの性状に大きな影響を与えるばかりでなく、次工程の転炉操業にも影響を及ぼすからである。したがってどのような数学モデルによって自溶炉内の製錬反応のシミュレーションを行なうにせよ、少なくとも計算されるMGと操業結果とは一致しなければならない。そのためにはMG調整用の種々のパラメーターが考えられるが、できるだけパラメーターの数が少なく、MG以外の成分についても良い一致が得られ、しかもそのパラメーターの現象論的意味付けが容易であることが望ましい。

本研究では、MG調整用のパラメーターとして反応シャフト内に送り込まれた反应用（酸素富化）空気に含まれる酸素の効率を選ぶことにした。これは反应用空気中の酸素量を変えることによってMGを容易に変化させることができるばかりでなく、酸素効率なるパラメーターの現象論的意味付けも可能なためである。すなわち反応シャフト部の構造<sup>6)</sup>から判断して、精鉱バーナー直下では銅精鉱粒子の密度は濃いがシャフト煉瓦近傍においては薄く、そのため煉瓦近傍を流れる反应用空気中の酸素の一部は未反応のまま廃熱ボイラーへ排出されると考えられるからである。

本研究における酸素効率 $\eta_{O_2}$ とは、平衡計算によって求まるMGを実績値に一致させるために必要な酸素量 $Q_{O_2(Reaction)}$ からダストあるいは精鉱等の固体装入物によって炉内に持ち込まれる酸素量 $Q_{O_2(Solid)}$ を差し引いた値の、反应用空気に含まれる酸素量 $Q_{O_2(Gas)}$ に対する割合を意味し、次式によって定義されている。

$$\eta_{O_2} = 100 \{ Q_{O_2(Reaction)} - Q_{O_2(Solid)} \} / Q_{O_2(Gas)} \quad (2-1)$$

ここで平衡計算において $Q_{O_2(Solid)}$ と $Q_{O_2(Gas)}$ の取り扱いに区別があるわけではないが、式(2-1)は形式的に $Q_{O_2(Solid)}$ の効率が100%であることを意味している。これは次の二つの理由による。すなわち前に述べたように $Q_{O_2(Gas)}$ の効率は100%未満のはずであり、転炉の酸素効率から考えて概略85~95%と予想され、計算される $\eta_{O_2}$ によって $Q_{O_2(Solid)}$ の評価が妥当であるかどうかを判断することができるからである。また $Fe_3O_4$ 、 $CuSO_4$ 等の酸化物や硫酸塩の形で炉内に持ち込まれる酸素 $Q_{O_2(Solid)}$ が平衡論に従ってマット、スラ



グおよびガスに分配されるかはどうかは別として、その化合物形態から判断して大部分が凝縮相に分配されると考えられるため、 $Q_{O_2(50\%)}(d)$ の効率を100%としても大きな誤りはないであろう。

上記の考え方にに基づき未反応酸素はすべてガス相に分配させ、窒素と同様に不活性成分として取り扱った。したがってガス相に関しては、平衡計算によって求まる酸素分圧 $P_{O_2}(E)$ 以外に未反応酸素による酸素分圧 $P_{O_2}(N)$ も存在することになり、平衡論的には矛盾を有している。このような取り扱いが現象論的に正しいかどうかは、計算によって求まる $P_{O_2}(E)$ と $P_{O_2}(N)$ を反応シャフト直下のセトラーに蓄えられたマットあるいはスラグが示す酸素分圧の測定値および反応シャフト出口部の排ガス中に含まれる未反応酸素の分析値とそれぞれ比較することによって確認することができる。Fig. 2-7に本計算法の流れ図の一例を示す。

### (3) 精鉱未燃率 ( $\eta_{conc.}$ )

反应用空気中の酸素に未反応酸素が存在するのと同様に、精鉱バーナーを通して炉内に吹き込まれた固体装入物についてもその一部が未反応のまま廃熱ボイラーまで飛散し、ダストの一部となることは十分考えられる。そこで補助燃料（石炭、重油）以外の固体装入物（精鉱、ダスト、珪酸鉱、銅滓等）に対して精鉱未燃率<sup>a)</sup>なるパラメーターを導入することにした。

反応シャフト内での精鉱の燃焼性は、反应用空気と精鉱の混合状態および精鉱組成（特に硫黄濃度と銅濃度の比 $(wt\%S)/(wt\%Cu)$ ）に大きく依存する。したがって高酸素富化空気の使用により、反应用空気の有する混合攪拌力が著しく低下したり<sup>a)</sup>、あるいは $(wt\%S)/(wt\%Cu)$ 比の低い精鉱を処理する場合には、反応シャフト内で燃焼せずに廃熱ボイラーへ飛散する精鉱の割合すなわち精鉱未燃率が無視できなくなるであろう。このような状況で得られた操業データに対して、Fig. 2-7に示される本計算法を適用した場合を想定すると、計

---

a) 精鉱以外の未燃物であるダスト、珪酸鉱および銅滓については、未燃物というよりも未反応物と考えた方が理解しやすい。

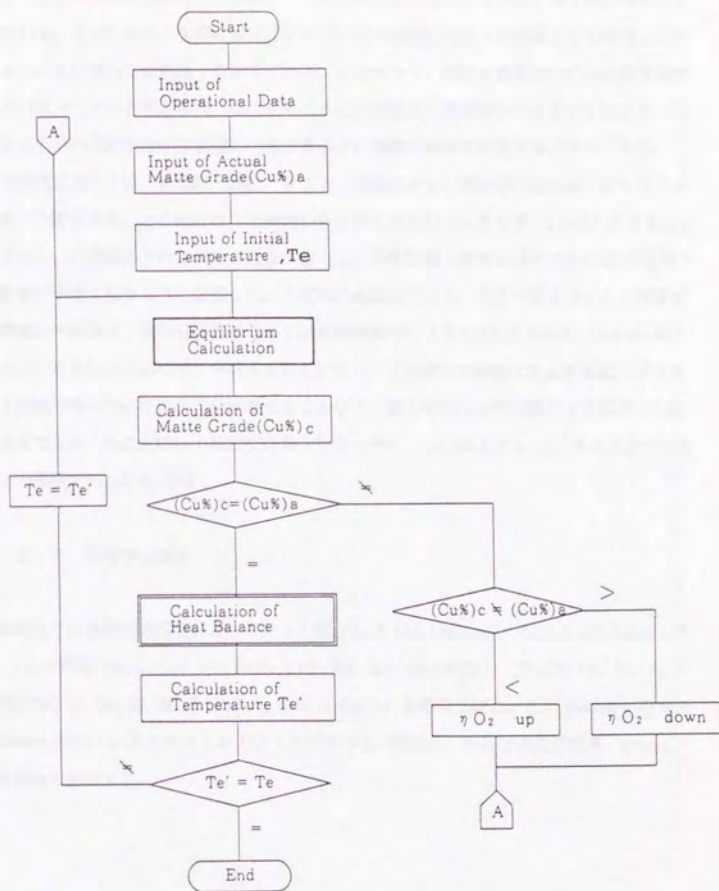


Fig.2-7 Flow diagram of calculation.

算される炉内反応温度は通常の操業データから得られる値よりもかなり高くなることが予想される。なぜならば、実際には反応シャフト内で燃焼しなかった精鉱までも燃焼したかのように本計算法では処理するからである。したがって、精鉱未燃率は炉内反応温度調整用のパラメーターと考えられ、反応シャフト出口部温度の実測値を与えることにより、計算される炉内反応温度が実測値に一致するように精鉱未燃率を決定することができる。

本研究においては、未燃物（精鉱、ダスト、珪酸鉱および銅滓等の混合物）はすべてガス相へ分配させた。この時これら未燃物の分子量を見かけ上大きな値（10000）とすることによって、相対的にそれらのモル数を少なくし、平衡計算上重要な因子である $\text{SO}_2$ 分圧等への影響が小さくなるように配慮した。未燃物の温度はマット、スラグおよびガスと同様に実測値に一致させ、また分解熱については未燃精鉱中に含まれる $\text{CuS}$ 、 $\text{CuFeS}_2$ 、 $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ および $\text{FeS}_2$ のみを $\text{Cu}_2\text{S}+\text{FeS}+\text{S}$ まで分解させることにし、その他の未燃物である珪酸鉱、ダストおよび銅滓等については全く分解させることなく、装入時の化合物形態のまま温度のみ実測値まで上昇したことにして熱収支計算を行なったb)。 $\eta_{\text{O}_2}$ および $\eta_{\text{conc.}}$ をともなう本計算法の概要をFig. 2-8に示す。

### 2. 3. 3 各相中の成分

本研究では各相の構成成分としてマット相（ $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、Others (M)）、スラグ相（ $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、Others (S)）、ガス相（ $\text{S}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{n-O}_2$ 、 $\text{n-Conc.}$ ）を取り上げた。ここでOthers (M)およびOthers (S)はそれぞれマットおよびスラグ中のその他成分、 $\text{n-O}_2$ は未反応酸素、 $\text{n-Conc.}$ は未燃物を意味する。

---

b) 石炭（微粉炭）および重油の未燃率は、それぞれ10%および1%と仮定し、これらの使用量を減じて入力した。



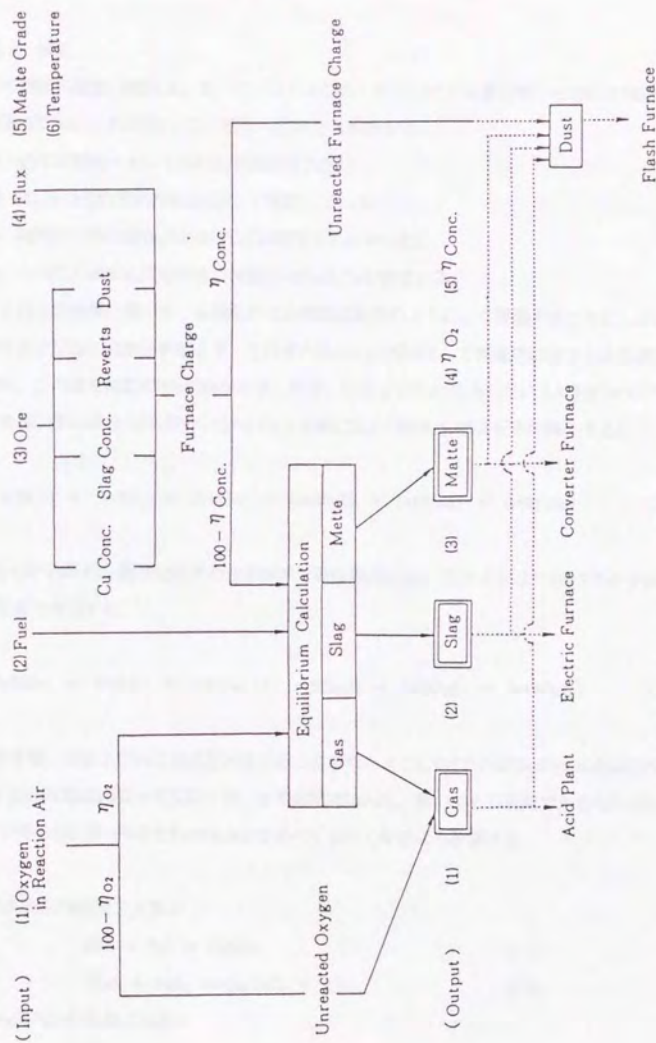


Fig.2-8 Principal sketch of the present calculation.

## 2. 3. 4 炉内装入物の化合物組成

### (1) 精鉱

5種類の精鉱(銘柄A, B, C, DおよびE)についての元素分析ならびにX線回折の結果をTable 2-1に示す。この表より次のことが分かる。

- ① 全ての精鉱において $\text{CuFeS}_2$ が同定された。
- ② Pb, Znはそれぞれ $\text{PbS}$ ,  $\text{ZnS}$ として存在している。
- ③ 銘柄E以外には $\text{Cu}_2\text{S}$ および $\text{CuS}$ が同定されなかった。
- ④ (wt% $\text{S}$ )/(wt% $\text{Cu}$ )比の小さい精鉱には $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ が含まれる。

これらの結果に基づき、各精鉱の化合物組成を次のようにして評価することにした。まずPbおよびZnの元素分析値より、それぞれ $\text{PbS}$ および $\text{ZnS}$ として精鉱中に含まれるS濃度を求め、この値を精鉱のS分析値から差し引き、CuおよびFeと化合しているS濃度(wt% $\text{S}$ )'を評価する。次に式(2-2)に従い、Cu-S-Fe 3元系にCuS-FeS- $\text{FeS}_2$ 擬3元系を導入する。

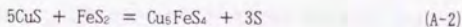
$$(\text{wt}\%\text{Cu}) + (\text{wt}\%\text{S})' + (\text{wt}\%\text{Fe}) = (\text{wt}\%\text{CuS}) + (\text{wt}\%\text{FeS}) + (\text{wt}\%\text{FeS}_2) \quad (2-2)$$

もしCuS-FeS- $\text{FeS}_2$ 擬3元系での表示が不可能な場合には、式(2-3)により $\text{Cu}_2\text{S}$ -FeS- $\text{FeS}_2$ 擬3元系で表示する。

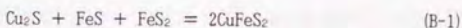
$$(\text{wt}\%\text{Cu}) + (\text{wt}\%\text{S})' + (\text{wt}\%\text{Fe}) = (\text{wt}\%\text{Cu}_2\text{S}) + (\text{wt}\%\text{FeS}) + (\text{wt}\%\text{FeS}_2) \quad (2-3)$$

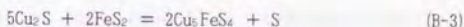
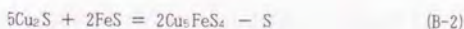
しかる後、CuおよびFeに過不足が生じることがないようにCuSまたは $\text{Cu}_2\text{S}$ をFeSおよび $\text{FeS}_2$ と下記の反応式に従って反応させ、まず最初に $\text{CuFeS}_2$ 、続いてもし可能であるならば $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ が得られ、かつCuSまたは $\text{Cu}_2\text{S}$ がなるべく少なくなるよう計算する。

#### <CuS-FeS- $\text{FeS}_2$ 擬3元系>



#### < $\text{Cu}_2\text{S}$ -FeS- $\text{FeS}_2$ 擬3元系>





反応式(A-2)、(B-2)あるいは(B-3)によって生じる過不足硫黄は、精鉱中に含まれる $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ および $\text{CuFeS}_2$ の欠陥構造<sup>1,4)</sup>に起因すると本研究では仮定している。

本評価法をTable 2-1に示された各精鉱組成に対して適用して得られた結果を、同じ表中のX線回折結果の欄に括弧を用いて重量%濃度で表示した。X線回折結果との比較から明らかなように、(wt%S)/(wt%Cu)比が極端に小さい銘柄Eについてはあまり良い一致が得られていないが、その他の精鉱については比較的良く一致していると考えられる。

## (2) 選精鉱

X線回折により選精鉱を調べたところ $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ および $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の3種類の化合物が同定された。選精鉱の元素組成から化合物組成を評価する場合、これら3種類の化合物のみではある元素において過不足を生じる場合もあるので、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{SiO}_2$ も存在する場合がありますと仮定した。また、PbおよびZnについては、それぞれPbOおよびZnOとして存在すると仮定した。Table 2-2に本評価法の適用例を示す。

## (3) ダスト

ダストは $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CuSO}_4$ 等の酸化物や硫酸塩を多量に含むため、正確な酸素効率 $\eta_{O_2}$ を求めるためにはダストの化合物組成を精度良く評価しなければならない。一般にダストは廃熱ボイラーの放射部および対流部、ならびに電気集塵機によって捕集され、炉頂ビンに流送された後自溶炉に繰り返される。そこでダストを捕集される場所別に3種類に分類し、それぞれについてX線回折により化合物成分の同定を行なった。廃熱ボイラー放射部において捕集されたダストに $\text{Cu}_2\text{Si}$ に対応する小さなピークが認められた以外は、7種類の化合物( $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuFeO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{PbSO}_4$ )が3種類のダストに共通して同定された。ZnSO<sub>4</sub>についてはCuSO<sub>4</sub>のピークに隠れて明確に同定することはできなかったが、ZnOのピークがほとんどないことから、Znの存在形態をすべてZnSO<sub>4</sub>と見なすことにした。

ダストに関する6元素(Cu, S, Fe, Si, Pb, Zn)の分析値から、前述のZnSO<sub>4</sub>およびSiO<sub>2</sub>を含



む9種類の化合物濃度をすべて求めることはできない。そこでダスト中では、 $\text{CuSO}_4$ と $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の濃度比および $\text{Cu}_2\text{O}$ と $\text{CuFeO}_2$ と $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ の濃度比がそれぞれ一定と仮定し、

$$(\text{wt}\%\text{CuSO}_4) : (\text{wt}\%\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = \alpha_1 : \alpha_2, \quad (\alpha_1 + \alpha_2 = 1) \quad (2-4)$$

$$(\text{wt}\%\text{Cu}_2\text{O}) : (\text{wt}\%\text{CuFeO}_2) : (\text{wt}\%\text{CuFe}_2\text{O}_4) = \beta_1 : \beta_2 : \beta_3, \quad (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = 1) \quad (2-5)$$

上式に含まれる5つの定数を各ダスト毎にX線回折結果に基づき概略評価した。結果をTable 2-3に示す。

自溶炉に繰り返されるダストについての $\alpha_i$ および $\beta_j$  ( $i=1, 2; j=1, 2, 3$ )は、3種類のダストの混合比とTable 2-3の結果から求めることができるため、繰り返しダストの元素分析値からその化合物組成を評価することができる。廃熱ボイラー放射部で捕集されたダストに含まれる $\text{Cu}_2\text{S}$ については、そのX線回折ピークが小さいこと、および繰り返しダストに占める放射部ダストの割合が約25%と比較的小さいため無視した。

本評価法を3種類のダストに適用した一例をTable 2-4に示す。この結果に基づいて $\text{SiO}_2$ 以外の酸化物および硫酸塩に含まれる酸素量を計算してみると、どのダストについても28~30wt%となり、繰り返しダストによってかなり多量の酸素が自溶炉内に持ち込まれることが分かる。

#### (4) 珪酸鋇および銅滓

FeおよびSiについてはそれぞれ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2$ として存在していると見なし、その他の4元素(Cu, S, Pb, Zn)については単体として処理した。

#### (5) 石炭および重油

Table 2-5に石炭および重油の代表的組成ならびに高発熱量を示す。これらの補助燃料についてはTable 2-5に基づいてそれぞれの分解熱を求めることができるため、化合物組成の評価は行わなかった。

Table 2-1 Chemical composition, X ray analysis and estimated mineral composition of copper concentrate.

Cu Conc.	Chemical Composition (wt%)						X-ray Diffraction Result and Estimated Mineral Composition (wt %)											
	Cu	S	Fe	SiO <sub>2</sub>	Pb	Zn	Cu <sub>2</sub> S	CuS	Cu <sub>8</sub> FeS <sub>8</sub>	Cu <sub>4</sub> FeS <sub>4</sub>	CuFeS <sub>2</sub>	FeS	FeS <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	PbS	ZnS	"S"	Others
A	21.8	30.3	18.6	8.6	0.93	7.07					VS			S	W	S		
							(0)	(0)	(16.8)	(32.3)	(0)	(0)	(14.8)	(8.6)	(1.1)	(10.5)	(3.2)	(12.7)
B	28.6	30.1	26.2	6.0	0.08	0.41					VS	S		W				
							(0)	(0)	(0.3)	(82.8)	(0)	(0)	(1.6)	(6.0)	(0.1)	(0.6)	(0)	(8.6)
C	30.2	31.2	24.5	3.5	0.06	0.44					VS		W	W				
							(0)	(0)	(9.0)	(70.7)	(0)	(0)	(4.3)	(3.5)	(0.1)	(0.7)	(1.7)	(10.0)
D	34.1	26.4	12.9	3.5	3.59	8.83					S	S	S	W	S	S		
							(0)	(0)	(42.2)	(21.4)	(0)	(0)	(3.5)	(3.5)	(4.1)	(13.2)	(1.4)	(10.7)
E	36.1	16.9	9.2	21.0	<0.05	<0.05					VS	W	VW	S				
							(29.6)	(0)	(3.8)	(28.9)	(0)	(0)	(0)	(21.0)	(0)	(0)	(-0.1)	(16.8)

VS = Very Strong ; S = Strong ; W = Weak ; VW = Very Weak.

Table 2-2 Chemical composition and estimated mineral composition of slag concentrate

Sample No.	Chemical Composition (wt%)						Estimated Mineral Composition (wt%)								
	Cu	S	Fe	SiO <sub>2</sub>	Pb	Zn	Cu <sub>2</sub> S	Cu <sub>2</sub> O	FeS	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	PbO	ZnO	Others
(1)	31.9	5.0	27.9	13.8	1.7	4.6	24.6	13.8	0	3.2	46.7	0	1.8	5.7	4.2
(2)	29.3	5.1	24.0	19.7	1.5	3.5	25.4	10.2	0	0	43.9	6.8	1.6	4.4	7.7
(3)	32.0	9.0	25.8	11.1	1.6	4.0	40.0	0	2.5	4.9	37.8	0	1.7	5.0	8.1

Table 2-3 Values of  $\alpha_i$  and  $\beta_j$  ( $i=1,2,j=1,2,3$ ) for dust

Name of Dust	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
Radiation Chamber Dust	0.70	0.30	0.55	0.35	0.10
Convection Chamber Dust	0.85	0.15	0.55	0.30	0.15
Electrostatic Precipitator Dust	0.90	0.10	0.45	0.35	0.20



Table 2-4 Chemical composition and estimated mineral composition of dust.

Name of Dust	Chemical Composition (wt%)						Estimated Mineral Composition (wt%)									
	Cu	S	Fe	SiO <sub>2</sub>	Pb	Zn	CuSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> O	CuFeO <sub>2</sub>	CuFeO <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	PbSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	Others	
R. C. D.	25.0	8.7	18.9	6.8	2.3	5.9	20.5	8.8	11.8	7.5	2.2	20.9	6.8	3.4	14.6	3.5
C. C. D.	19.7	10.8	15.9	6.1	3.0	6.4	31.6	5.6	4.6	2.5	1.3	19.9	6.1	4.4	15.8	8.2
E. P. D.	18.9	10.6	12.8	5.3	4.3	8.9	25.6	2.8	5.9	4.6	2.6	13.7	5.3	6.3	22.0	11.2

R.C.D. = Radiation Chamber Dust ; C.C.D. = Convection Chamber Dust ; E.P.D. = Electrostatic Precipitator Dust.

Table 2-5 Chemical compositions and combustion heats of coal and oil.

Fuel	Chemical composition (wt%)						Combustion heat (kJ/kg)
	C	H	S	N	O	SiO <sub>2</sub>	
Coal	66.7	5.3	3.0	1.0	4.5	10.0	28000
Oil	85.3	11.5	3.0	—	—	—	41000

### 2. 3. 5 熱力学データ

本研究において使用した標準生成自由エネルギー、活量係数、生成熱、比熱および変態温度と変態熱をそれぞれTable 2-6~10に示す。活量係数については、後藤が使用した各式<sup>1) 2) 15)</sup>に正則溶液を仮定して温度依存性を導入した。マットおよびスラグの混合熱についても正則溶液としてTable 2-7に示した活量係数値から評価し、熱収支計算に取り入れた。

Table 2-6 Standard Gibbs free energies of formation

Reaction	$\Delta G^\circ$ (J/mol)	Reference
$2 \text{ Cu (l)} + \frac{1}{2} \text{ S}_2 \text{ (g)} = \text{Cu}_2\text{S (l)}$	$-141000 + 37.26 \text{ T}$	5)
$2 \text{ Cu (l)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{Cu}_2\text{O (l)}$	$-117600 + 39.10 \text{ T}$	5)
$\text{Fe (s)} + \frac{1}{2} \text{ S}_2 \text{ (g)} = \text{FeS (l)}$	$-117610 + 33.64 \text{ T}$	5)
$\text{Fe (s)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{FeO (l)}$	$-238730 + 48.53 \text{ T}$	5)
$3 \text{ Fe (s)} + 2 \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)}$	$-1095660 + 302.34 \text{ T}$	5)
$\text{Pb (s)} + \frac{1}{2} \text{ S}_2 \text{ (g)} = \text{PbS (l)}$	$-127190 + 61.39 \text{ T}$	5)
$\text{Pb (s)} + \frac{1}{2} \text{ S}_2 \text{ (g)} = \text{PbS (g)}$	$73840 - 56.13 \text{ T}$	1)
$\text{Pb (s)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{PbO (l)}$	$-195100 + 77.70 \text{ T}$	5)
$\text{Pb (s)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{PbO (g)}$	$59750 + 53.01 \text{ T log T} - 240.12 \text{ T}$	1)
$\text{Pb (l)} = \text{Pb (g)}$	$193910 + 18.84 \text{ T log T} - 158.49 \text{ T}$	2)
$\text{Zn (g)} + \frac{1}{2} \text{ S}_2 \text{ (g)} = \text{ZnS (s)}$	$-366940 + 189.12 \text{ T}$	5)
$\text{Zn (g)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{ZnS (g)}$	$-105470 + 82.05 \text{ T}$	1)
$\text{Zn (g)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{ZnO (s)}$	$-460440 + 198.32 \text{ T}$	5)
$\text{C (s)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{CO (g)}$	$-111960 - 87.78 \text{ T}$	5)
$\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{CO}_2 \text{ (g)}$	$-394380 - 1.13 \text{ T}$	5)
$\frac{1}{2} \text{ S}_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{SO (g)}$	$-57550 - 5.32 \text{ T}$	5)
$\frac{1}{2} \text{ S}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{SO}_2 \text{ (g)}$	$-362070 + 73.41 \text{ T}$	5)
$\text{H}_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{H}_2\text{O (g)}$	$-246440 + 54.81 \text{ T}$	5)

Table 2-7 Activity coefficients

Phase	Component	Activity coefficient
Slag	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{l})$	$\exp(9215/T)$
	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{l})$	$\exp\{(1573/T)(5.16+0.28\ln P_{\text{O}_2})\}$
	$\text{FeS}(\text{l})$	$\exp(7244/T)$
	$\text{FeO}(\text{l})$	$\exp\{(1543/T)\ln(1.42N_{\text{FeO}}-0.044)\}$
	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	$\exp\{(1573/T)\ln(0.69+56.8N_{\text{Fe}_3\text{O}_4}+5.45N_{\text{SiO}_2})\}$
	$\text{PbO}(\text{l})$	$\exp(-3926/T)$
	$\text{ZnO}(\text{l})$	$\exp(287/T)$
Matte	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{l})$	1.0
	$\text{FeS}(\text{l})$	$\exp\{(1458/T)\ln(0.54+1.4N_{\text{FeS}}\log N_{\text{FeS}}+0.52N_{\text{FeS}})\}$
	$\text{FeO}(\text{l})$	$\exp[(1573/T)\{5.10+6.20\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}}+6.41(\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}})^2+2.80(\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}})^3\}]$
	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	$\exp[(1573/T)\{4.96+9.90\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}}+7.43(\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}})^2+2.55(\ln N_{\text{Cu}_2\text{S}})^3\}]$
	$\text{Pb}(\text{l})$	$\exp(4932/T)$
	$\text{PbS}(\text{l})$	$\exp(-1894/T)$
	$\text{ZnS}(\text{s})$	1.0

(l) and (s) indicate the standard state of each component. (l)=liquid, (s)=solid

Table 2-8 Standard enthalpies of formation estimated in this work

Substance	$-\Delta H_{298}^\circ$ (kJ/mol)
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	1664.8
$\text{SiO}_2$	0
Coal(s)	1.15(kJ/kg)
Oil(l)	3.52(kJ/kg)

All other standard enthalpies of formation, i.e. those for  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$ ,  $\text{CuS}(\text{s})$ ,  $\text{CuSO}_4(\text{s})$ ,

$\text{CuFeS}_2(\text{s})$ ,  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4(\text{s})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ ,  $\text{CuFeO}_2(\text{s})$ ,

$\text{CuFe}_2\text{O}_4(\text{s})$ ,  $\text{S}(\text{s})$ ,  $\text{SO}(\text{g})$ ,  $\text{SO}_2(\text{g})$ ,  $\text{FeS}(\text{s})$ ,

$\text{FeS}_2(\text{s})$ ,  $\text{FeO}(\text{s})$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\text{s})$ ,

$\text{Pb}(\text{s})$ ,  $\text{PbS}(\text{s})$ ,  $\text{PbSO}_4(\text{s})$ ,  $\text{PbO}(\text{s})$ ,  $\text{Zn}(\text{s})$ ,  $\text{ZnS}(\text{s})$ ,

$\text{ZnSO}_4(\text{s})$ ,  $\text{ZnO}(\text{s})$ ,  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ , and  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

were quoted from reference 17).



Table 2-9 Heat capacities.  $C_p = a + bT + cT^{-2}$  (J/(mol·K)), estimated in this work.

Substance	$C_p$ (J/(mol·K))			Temp. Range (K)
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
FeO (l)	51.82	6.78	-1.59	1651-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (l)	200.0	0	0	1870-
PbS (l)	44.62	16.4	0	1392-1553
ZnS (l)	50.90	5.19	-5.69	2048-3286
ZnO (l)	49.02	5.11	-9.13	2248-
Others (M) (s, l)	52.87	0	0	298-1623
Others (S) (s, l)	79.66	0	0	298-1623
Furnace charge (s)	0.63 (J/(mol·K))			298-353
Coal (s)	0.92 (J/(mol·K))			298-353
Oil (l)	1.88 (J/(mol·K))			298-353

The heat capacities of Cu<sub>2</sub>S(l), Cu<sub>2</sub>O(l), Pb(g), PbO(g) and Zn(g) were quoted from reference 4), and all others, i. e. those of Cu<sub>2</sub>S(s;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), Cu<sub>2</sub>O(s), S<sub>2</sub>(g), SO(g), SO<sub>2</sub>(g), FeS(s;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), FeS(l), FeO(s), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s;  $\alpha$ ,  $\beta$ ), SiO<sub>2</sub>(s;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), SiO<sub>2</sub>(l), O<sub>2</sub>(g), Pb(s), Pb(l), PbS(l), PbS(g), PbO(s), PbO(l), Zn(s), Zn(l), ZnS(s), ZnS(g), ZnO(s), CO(g), CO<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>(g), H<sub>2</sub>O(l), H<sub>2</sub>O(g) and N<sub>2</sub>(g) were quoted from reference 17).

## 2. 4 操業データの採取

平衡計算に必要な自溶炉操業に関する入力データ、および計算結果との比較に必要な各種測定データを次のようにして採取した。すなわち処理している精鉱の種類と調合比率、全精鉱の処理量、銅滓等の処理量、MGならびにスラグの (wt%Fe)/(wt%SiO<sub>2</sub>) を変化させることなく1日以上連続操業を行なった後、さらに同じ操業を24時間続け、各種データを採取した。

各精鉱、装入ダスト、珪酸鉱、および銅滓等の組成 (Cu, S, Fe, SiO<sub>2</sub>, Pb, Zn) はそれぞれの試料を8時間毎に3回採取した後、銘柄別に3試料を混合し、湿式分析により求めた。これらの装入量および補助燃料については、1日当りの積算値から1時間当りの平均値を求め入力した。また、反応用 (酸素富化) 空気量および酸素濃度は、それぞれ2時間毎の測

Table 2-10 Transformation temperatures and latent heats.

Substance	T <sub>i</sub> (K)	L <sub>i</sub> (kJ/mol)	T <sub>f</sub> (K)	L <sub>f</sub> (kJ/mol)	T <sub>v</sub> (K)	L <sub>v</sub> (kJ/mol)
Cu <sub>2</sub> S	376	3.9				
	623	0.84	1403	10.9		
Cu <sub>2</sub> O			1509	56.8		
FeS	411	2.4				
	598	0.50	1468	32.4		
FeO			1651	31.0		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			1870	138.1		
SiO <sub>2</sub>	847	0.73				
	1079	2.5	1995	10.9		
Pb			600	4.81	2013	177.9
PbS			1392	36.4	1553 <sup>a)</sup>	142.7 <sup>a)</sup>
PbO	762	0.75	1159	27.5	1745 <sup>a)</sup>	212.6 <sup>a)</sup>
Zn			693	7.28	1180	114.3
ZnS	1293	13.4	2048	17.2 <sup>b)</sup>	3286 <sup>b)</sup>	288.8 <sup>a)</sup>
ZnO			2248	18.8 <sup>b)</sup>		

a) quoted from reference 2).

b) estimated in this work by Richards' or Trouton's rule.

All the other values were quoted from reference 17).

定値および1日当りの純酸素使用量から評価した。

マット組成 (Cu, S, Fe, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Pb, Zn) は24時間の間に使用された全てのマット樋から均等に試料を採取し、また、スラグ組成 (Cu, S, Fe, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, SiO<sub>2</sub>, Pb, Zn) は8時間毎にスラグ樋から試料を採取し、それぞれにつき試料を混合した後、湿式分析により求めた。ガス組成 (SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) については、反応シャフト出口部の測定口<sup>6) 8)</sup>より炉内にアルミナ保護管を1.2m装入し、Orsat法により分析した。また、同じ測定口を使用して、反応シャフト内を降下する溶融粒子の温度を消耗型熱電対で測定した。セトラーに蓄えられた溶体が示す酸素分圧は、反応シャフト直下のマットホールにおいて測定された値を以て代表<sup>6) 7) 8)</sup>させた。

## 2. 5 結果および考察

### 2. 5. 1 計算結果に及ぼすパラメーターの影響

本計算法を用いて炉内反応の解析を行うのに先立ち、本研究で採用した二つのパラメーター ( $\eta_{O_2}$ 、 $\eta_{conc.}$ ) が計算結果にどのような影響を及ぼすかを調べることにした。計算には、後で示されるTable 2-13中のケース1のデータを使用した。結果をTable 2-11、12に示す。

Table 2-11は $\eta_{conc.} = 0\%$ とした時の $\eta_{O_2}$ の影響を調べたものである。銅のマット溶錬は、酸素を用いて銅精鉱 ( $Cu_2S$ ,  $FeS$ , "S",  $SiO_2$ ) からすべての"S"と $SiO_2$ ならびに一部の $FeS$ をガ

Table 2-11 Influence of  $\eta_{O_2}$  on equilibrium calculation results  
for  $\eta_{conc.} = 0\%$ .

Phase	Component	Measured values	Equilibrium calculation results				
			$\eta_{O_2}$ (%)				
			100	97.5	95.0	92.5	90.0
Matte	Cu(wt%)	52.0	53.2	52.4	51.5	50.9	50.1
	S	24.2	23.1	23.2	23.3	23.3	23.4
	Fe	18.6	16.8	17.4	18.0	18.5	19.1
	$Fe_3O_4$	4.5	1.6	1.9	2.2	2.5	2.8
Slag	Fe(wt%)	36.4	35.1	34.2	33.6	32.8	31.9
	$Fe_3O_4$	10.3	3.0	3.0	2.9	2.9	2.8
	$SiO_2$	32.8	29.5	30.1	30.7	31.4	32.1
Gas	$SO_2$ (vol%)	18.7	19.0	18.4	18.0	17.7	17.1
$\log(P_{O_2}/atm)$ at 1523K		-8.30	-8.59	-8.60	-8.61	-8.62	-8.63
Temp. (K)		1573	1589	1573	1555	1537	1519



スおよびスラグ相へ酸化除去することであるが、予想通り  $\eta_{O_2}$  によってFeSの酸化される割合を変化させることができ、その結果としてMG、 $SO_2$ 濃度等表中の全項目が合理的に変化していることが分かる。

Table 2-12は $\eta_{O_2}$ を95%としたときの $\eta_{conc.}$ の影響を調べたものである。前述したようにMGは反応空气中的酸素量と銅精鉱中のFeS量によって変化するため、計算されるMGに及ぼす影響を考えた場合、 $\eta_{conc.}$ の増大は燃焼精鉱当りの酸素量の増加を意味し、結果的に $\eta_{O_2}$ の増大に等しい。したがってTable 2-12においては、計算されるMGが基準値 (51.5wt% at  $\eta_{O_2}=95\%$ ,  $\eta_{conc.}=0\%$ ) にほぼ等しくなるようにするため、基準ケース (Table 2-12中 $\eta_{conc.}=0\%$ ) において $\eta_{conc.}=1\%$ 当りに割り当てられるべき酸素量を求め、各 $\eta_{conc.}$ の値に応じてこの未燃精鉱に割り当てられた酸素量を強制的に未反応酸素と見なして計算した。

Table 2-12 Influence of  $\eta_{conc.}$  on equilibrium calculation results  
for  $\eta_{O_2} = 95\%$ .

Phase	Component	Equilibrium calculation results					
		$\eta_{conc.}$ (%)					
		0	1	2	3	4	5
Matte	Cu(wt%)	51.5	51.3	51.2	51.0	50.9	50.7
	S	23.3	23.3	23.2	23.2	23.2	23.2
	Fe	18.0	18.1	18.2	18.3	18.4	18.6
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.2	2.3	2.5	2.6	2.8	3.0
Slag	Fe(wt%)	33.6	33.4	33.2	33.1	32.9	32.7
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.9	3.0	3.1	3.1	3.2	3.2
	SiO <sub>2</sub>	30.7	30.8	31.0	31.1	31.3	31.4
Gas	SO <sub>2</sub> (vol%)	18.0	17.8	17.6	17.5	17.3	17.1
log(P <sub>O<sub>2</sub></sub> /atm) at 1523K		-8.61	-8.61	-8.61	-8.61	-8.62	-8.62
Temp. (K)		1555	1549	1542	1535	1528	1522

Table 2-12より、 $\eta_{\text{FeO}}$ を増加させることにより予想通り計算温度が低下することが分かる。MGが基準値に等しくなるように計算したつもりであるが、 $\eta_{\text{FeO}}$ の増大にともなう若干の低下が認められる。これは $\eta_{\text{FeO}}$ を評価することによって計算温度が低下し、その結果 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の安定性が増しマット中の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 濃度が増加するためであろう。Table 2-11、12において注目すべきことは、スラグ中の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 濃度および1250°Cに標準化された酸素分圧が $\eta_{\text{O}_2}$ および $\eta_{\text{FeO}}$ の影響をほとんど受けないことである。

## 2. 5. 2 マット相

$\eta_{\text{O}_2}$ を用いる本計算法を実操業データに適用して得られた結果をマット、スラグ、ガス相の分析値ならびに酸素分圧および温度の測定値とともにTable 2-13に示す。Calculation (I)はTable 1-6~10に示された熱力学データを用い、Fig. 2-7の流れ図に従って計算した結果である。Calculation (II)は事項で述べるようにスラグ相の $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (s)の活量係数を見直した場合の計算結果である。また空欄は分析あるいは測定、計算が行われなかったことを意味する。

計算されるMGが分析値に一致するように唯一のパラメーター $\eta_{\text{O}_2}$ を導入しただけであるが、マット相に関しては他の成分 (S, Fe,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Pb, Zn) についても計算値と分析値はよい一致を示している。ただFeについては常に計算値の方が分析値よりも約1%低いため、Fe Sの活量係数を見直さなければならないのかもしれない。

## 2. 5. 3 スラグ相

スラグ相においては他の成分の存在割合が多いため、他の成分の分配比を一定にしたことによる誤差、あるいは入力データの分析誤差の影響を受けやすい。さらにスラグ中には小量であるがマット粒子が懸垂しているため、計算値と分析値の間に良好な一致は期待できないが、Table 2-13に示すごとくスラグ相の主成分Feと $\text{SiO}_2$ については比較的良好な一致が得られている。PbおよびZnについては分析値の方が計算値よりも常に大きく、これらの活量係数を見直すかあるいは気相飽和度（揮発速度や気液接触状態などの影響を受けて定まる微量ガス成分の分圧の、平衡分圧に対する比）を導入する必要があると考えられる。

Table 2-13 Comparison of measured and calculated results

Phase	Component	Case 1		Case 2		Case 3		Case 4	
		Meas.	Calcu. (1) (II)	Meas.	Calcu. (1) (II)	Meas.	Calcu. (1) (II)	Meas.	Calcu. (1) (II)
Matte	Cu (wt%)	52.0	52.0	56.9	56.9	55.1	55.1	60.2	60.2
	S	24.2	23.2	23.1	22.5	23.3	22.6	21.0	22.0
	Fe	18.6	17.7	14.9	14.2	16.4	15.5	13.1	11.7
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-4.5	2.0	1.7	1.2	1.9	2.1	1.2	1.2
	Pb	0.8	0.9	0.9	0.7	0.9	1.0	0.6	0.8
	Zn	1.8	1.8	1.5	1.3	1.5	1.5	1.0	1.0
Slag	Cu (wt%)	0.8	0.3	0.8	0.4	0.8	0.3	0.8	0.4
	S	0.8	0.1	0.8	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2
	Fe	36.4	33.9	38.3	36.8	36.8	37.2	37.2	36.9
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10.3	2.9	11.8	3.1	10.7	4.0	11.3	8.9
	SiO <sub>2</sub>	32.8	30.4	30.4	29.7	33.6	31.5	32.6	31.4
	Pb	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1
	Zn	2.5	1.7	2.9	2.1	2.8	2.2	2.3	1.4
Gas	S <sub>2</sub> (vol%)		1.5		1.3		1.2		1.0
	SO		0.3		0.4		0.4		0.3
	SO <sub>2</sub>	18.7	18.3	20.3	20.9	21.8	22.8	20.1	20.4
	CO	1.5	1.1	0.3	1.2	0.5	0.8	0.5	0.8
	CO <sub>2</sub>	10.4	7.2	9.0	6.5	7.1	5.8	7.4	5.6
	n-O <sub>2</sub>	0.2	1.1	0.0	2.4	0.5	1.6	0.3	1.3
log (P <sub>O<sub>2</sub></sub> /atm) at 1523K Temp. (K) $\eta$ O <sub>2</sub>		-8.30	-8.60	-8.35	-8.70	-8.20	-8.55	-8.28	-8.65
		1537	1565	1560	1609	1575	1591	1556	1571
		96.6	95.2	93.4	92.1	95.6	94.2	94.8	94.8



スラグ相のCu濃度に関する分析値と計算値の差から、スラグ中に懸垂しているマット粒子の総重量を計算でき、さらに懸垂マット粒子を含んだスラグ組成を評価することができる。このような取り扱い、本計算法によって実炉のスラグ組成を制御する場合に必要となる。懸垂マット粒子の影響を考慮しても、スラグ相のS濃度は計算値の方が分析値よりもかなり小さいが、スラグ中のFeSの活量係数として次式を仮定するとスラグ相のS濃度の計算値は0.6%程度となり、懸垂マット粒子の寄与も考慮すると分析値にほぼ一致することを確認した。

$$\gamma_{FeS(slag)} = \exp(4500/T) \quad (2-6)$$

スラグ相において最も注目すべきことは、計算された $Fe_3O_4$ 濃度が分析値に比較して著しく低いことである。この原因は、実炉スラグに含まれるCaO等その他の成分の作用により、 $Fe_3O_4$ の活量係数が $FeO-Fe_3O_4-SiO_2$  3元系スラグのそれに比べてかなり小さくなるためと考えられる。家守ら<sup>8)</sup>は、実炉スラグについて $FeO_{(s)}$  (1) と $FeO_{(l)}$  (1) の活量係数の比を求め、これを $FeO-FeO_{(s)}-SiO_2$  3元系スラグを仮定して算出した値と比較している。この結果を $FeO-Fe_3O_4-SiO_2$  3元系スラグ中の $Fe_3O_4$  と $FeO$  の活量係数の比に換算し、 $FeO$  の活量係数は実炉スラグと3元系スラグで等しいと仮定すると、実炉スラグ中および3元系スラグ中の $Fe_3O_4$  (s) の活量係数 $\gamma'_{Fe_3O_4}$  と $\gamma_{Fe_3O_4}$  の比が求められる。これをスラグ中の $(wt\%Fe)/(wt\%SiO_2)$  について整理すると次式が得られる。

$$\gamma'_{Fe_3O_4}/\gamma_{Fe_3O_4} = 0.527 - 0.282 \times (wt\%Fe)/(wt\%SiO_2) \quad (2-7)$$

これをTable 2-7に示した後藤の式と組み合わせると、 $\gamma'_{Fe_3O_4}$  は次式で与えられる。

$$\gamma'_{Fe_3O_4} = \exp \left[ 1573/T \times \ln \left\{ (0.527 - 0.282(wt\%Fe)/(wt\%SiO_2)) \times (0.69 + 5.45N_{SiO_2} + 56.8N_{Fe_3O_4})^{1573/1523} \right\} \right] \quad (2-8)$$

スラグ相の $Fe_3O_4$  (s) の活量係数に上式を用いた場合の結果をTable 2-13のCalculation (II) に示す。スラグ中の $Fe_3O_4$ 濃度に関しては、Calculation (I) に比べてCalculation (II) の方がはるかに分析値と計算値の一致は良くなっている。しかしながらCalculation (

II)においてさえも計算値の方が分析値よりも常に1~4%小さく、また酸素分圧に関しても計算値の方が測定値よりも低いという同様の傾向が認められる。この原因としては、採用した $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (s)等の標準生成自由エネルギーに関する誤差はもちろん考えられるが、ダストなどの固体装入物に含まれる $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、あるいは反応シャフト上部において精鉱の一部が過酸化されて生成した $\text{Fe}_3\text{O}_4$ や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が平衡論的に存在可能な量以上にスラグに吸収されることも十分考えられる。したがって、セトラーに蓄えられたスラグおよびスラグ-マット界面近傍のマットにおいて酸素分圧が等しいこと<sup>6) 7) 8)</sup>を考慮すると、反応シャフト直下のスラグ表面上の $\text{SO}_2$ 濃度はガス相全体の平均 $\text{SO}_2$ 濃度よりもかなり高いものと思われる。

## 2. 5. 4 ガス相

精鉱および補助燃料と反応用空気の供給方法<sup>6) 8)</sup>から判断して、反応シャフト内のガス組成は半径方向においてかなり異なるものと考えられる。すなわち精鉱バーナー直下では $\text{SO}_2$ および $\text{CO}_2$ 濃度が最も高く、反対に反応シャフトの煉瓦近傍では最も低く、また未反応酸素濃度は煉瓦近傍で最も高いであろう。Table 2-13から明らかなように、 $\text{SO}_2$ 濃度については計算値と分析値が比較的良く一致しているが、他のガス成分については前述の理由によりよい一致は得られていない。しかしながら、反応シャフト出口部の煉瓦表面から炉心方向へ1.2mの位置においてさえも未反応酸素が検出されたことは、本研究で平衡計算に取り入れた未反応酸素の概念が妥当なものであることを示していると考えられる。因みに計算によって得られた酸素効率 $\eta_{\text{O}_2}$ は92~96%、また未反応酸素濃度は1~2%であった。

反応シャフト出口部の溶融粒子温度についても、ガス組成同様にその代表温度を測定することは非常に難しく、また溶融粒子温度とガス温度には差があると考えられるため、温度に関しては計算値と測定値の一致はあまり良くないと予想された。しかしながら計算された温度は、反応シャフト出口部の煉瓦方向から炉心方向へ2.0mの位置で測定された溶融粒子温度と比較的良好一致を示した。ケース2においては計算された温度が他のケースに比べてかなり高く、また測定値との差も一番大きい。これは通常の空気を使用する従来型精鉱バーナーに高酸素富化空気を使用したため、送風量の減少によって空気の吹き込み速度が低下して精鉱の分散や空気との接触が不十分となり、反応シャフト内での精鉱の燃焼性が悪くなったことに起因していると考えられる<sup>8)</sup>。そこで平衡計算を行なう温度に測定



値を使用し、さらに他の3ケースにおける計算値と測定値の平均温度差を考慮して、精鉱未燃率を計算したところ5.8%であった。この値は、ケース2におけるダスト発生率が通常時に比べて約3.5%高かったことから判断して、ほぼ妥当な値と考えられる。精鉱バーナー改造後<sup>6)</sup>は、ケース3に示されるごとく計算値と測定値の温度差が小さくなっており、ダストの発生率の減少も確認された。どのケースにおいても、精鉱未燃率1%で計算温度が5~8℃低下するようである。

## 2. 6 結言

商業用自溶炉における酸素分圧の測定結果は、自溶炉内の冶金反応は反応シャフト内が反応シャフト直下のセトラ一部で終了していることを示していた。また、試験用小型自溶炉のシャフト出口で採取された水冷サンプルの観察によると、すでにスラグ相とマット相が生成していた。以上の結果から、自溶炉内の総括反応は平衡計算によって比較的うまく記述できるものと考え、後藤によって開発された平衡計算法に、酸素効率および精鉱未燃率なるパラメーターを導入して自溶炉への適用を試みた。本研究で提案した計算法により自溶炉内の総括製錬反応を解析したところ、次のことが明かとなった。

- (1) 計算されるMGが実績値に一致するように酸素効率を選ぶことにより、マット、スラグおよびガス相の主要元素組成の計算値は実績値と良い一致を示した。ちなみに酸素効率は92~96%であった。
- (2) スラグ中の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 濃度に関しては、計算値と実績値の一致は非常に悪かったが、スラグ中の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の活量係数を見直すことにより比較的良い一致が得られた。
- (3) 酸素分圧については測定値の方が計算値よりも常に2倍程度高く、またスラグ中の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の活量係数を見直しても、スラグ中の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 濃度は実績値の方が計算値よりも1~4%高かった。これらのことは、自溶炉装入物に含まれる $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、あるいは反応シャフト上部で精鉱の一部が過酸化されて生成した $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が平衡値以上に過剰にスラグに吸収されることを暗示しているものと考えられる。
- (4) 精鉱バーナーの性能が十分でない場合には、計算によって求まる反応温度が測定値よりもかなり高くなり、この温度差は精鉱未燃率を評価することによってある程度説明された。



(参考文献)

- 1) 後藤佐吉：第1回非鉄冶金シンポジウム，日本學術振興会非鉄冶金第69委員会，  
p.57-130. (1976)
- 2) 後藤佐吉：日本鉱業会誌，Vol.95. p.417-421. (1979)
- 3) Bjorkman,B. and Errikson,G.: Can.Metall.Quart., Vol.21, p.329-337. (1982)
- 4) Shimo,R., Watanabe,Y., Goto,S. and Ogawa,O.: Advances in Sulfide Smelting  
(Sohn,H.Y., George,D.B. and Zunkel,A.D. eds.), Vol.1, p.295-316. (1983)
- 5) 矢沢 彬編：非鉄金属製錬，日本金属学会，(1980)
- 6) Kemori,N., Shibata,Y. and Fukushima,K.: J.of Metals, Vol.37, No.5, p.24-29,  
(1985)
- 7) 家守伸正・黒川晴正・幸塚善作：日本鉱業会誌，Vol.102, p.41-47. (1986)
- 8) Kemori,N., Shibata,Y. and Tomono,M.: Metall.Trans.B, 17B, p.111-117. (1986)
- 9) Kemori,N., Denholm,W.T. and Kurokawa,H.: Metall.Trans.B, 20B, p.327-336,  
(1989)
- 10) Kimura,T., Ojima,Y., Mori,Y. and Ishii,Y.: The Reinhardt Schumann Inter-  
national Symposium on Innovative Technology and Reactor Design in Extraction  
Metallurgy (Gaskell,D.R., Hager,J.P., Hoffmann,J.E. and Mackey,P.J. eds.),  
p.403-418, TMS-AIME, (1986)
- 11) 家守伸正・尾島康夫・近藤康裕：資源と素材，Vol.106, p.545-550. (1990)
- 12) 後藤佐吉・江本碩男・東勝：日本鉱業会昭和52年度秋期大会講演要旨集，p.23-26.  
(1977)
- 13) Watanabe,T., Okada,S. and Muto,S.: Australia Japan Extractive Metallurgy  
Symposium, p.31-39. (1980)
- 14) Levin,E.M. and McMurdie,H.F.: Phase Diagrams for Ceramists, 1975 Supplement,  
p.414-418, The American Ceramic Society, (1975)
- 15) 後藤佐吉：日本金属学会会報，Vol.17, p.753-761. (1978)
- 16) 家守伸正・片山巖・幸塚善作：日本金属学会誌，Vol.41, p.803-808. (1977)
- 17) Kubaschewski,O. and Alcock,C.B.: Metallurgical Thermochemistry, (1979)  
Pergamon Press

### 第3章 自溶炉シャフト内の溶融粒子の示す酸素分圧変化のシミュレーション

#### 3. 1 緒言

1940年代の後半にOtokumpu社およびINCO社によってそれぞれ独自に開発された自溶製錬法は、現在世界の銅製錬の主流となっており、特にOtokumpu型銅自溶炉は、世界で約30炉が稼働している。この自溶炉では、平均粒径約50  $\mu\text{m}$ の精鉱がフラックスや補助燃料とともに精鉱バーナーを介して反応シャフトに吹き込まれ、約1秒の滞留時間で所定の程度まで酸化される。炉のデザインや操業条件を最適化する上で、またさらに効率のよい精鉱バーナーを開発する上で、精鉱の燃焼挙動を把握することは極めて重要である。

精鉱の酸化や燃焼に関する研究は、実験室規模ではかなり行われてきた<sup>1)~8)</sup>ものの、パイロット炉あるいは商業炉規模での研究はあまり報告されていない。Ruottu<sup>9)</sup>、Themelisら<sup>10)</sup>およびHahnら<sup>11)</sup>はシャフト内の反応を速度論的にとらえた数学モデルを報告している。また、KimとThemelis<sup>12)</sup>は、シャフト内において精鉱粒子は燃焼過程で分裂していくという反応モデルを提案した。これに対し、家守らはシャフト内を落下する溶融粒子の酸素分圧を測定<sup>13)</sup>し、その結果に基づいてシャフト内においては精鉱粒子どうしの衝突を介して反応が進行するというモデル（いわゆる二粒子モデル）を提案した。

家守らが提案した二粒子モデルは、次節で詳細に述べるように、シャフト内を落下する溶融粒子の酸素分圧の測定値に基づいて、定性的に導き出されたものである。家守ら<sup>14)</sup>、<sup>15)</sup>はさらに、精鉱処理能力が1 t/h程度の試験用自溶炉のシャフト内およびシャフト出口部で反応粒子を捕集し、それらの粒子の顕微鏡観察や化学分析に基づいて二粒子モデルの妥当性を検討した。その結果、シャフト内で捕集した粒子の鉱物組成や粒径が、二粒子モデルから予想されたように変化していることが確認できた。本研究では、シャフト内の粒子が示す酸素分圧の変化が、二粒子モデルに基づいて定量的にも説明できるかを検証することとした。

#### 3. 2 シャフト内の反応機構

銅の乾式製錬工程の主たる仕事は、銅精鉱を酸化させることである。精鉱粒子が炉内で呈する酸素分圧を実際の炉内での物の流れにそって測定できれば、粒子と酸素との反応に

ついて有益な情報が得られるはずである。さらに、測定結果に基づいて反応モデルの作成も可能となろう。

家守ら<sup>16)</sup>によれば、セトラー内のマットとスラグの酸素分圧はほぼ等しく、またシャフト直下からスラグホールに向かっての水平方向でもほとんど変化していなかった。したがって、精鉱粒子の示す酸素分圧は、反応シャフトの垂直方向で大きく変化しているものと考えられる。Fig. 3-1<sup>13)</sup>にシャフト内における溶融精鉱粒子の酸素分圧の変化を示した。測定はFig. 3-2<sup>13)</sup>に示した3種類の型式の精鉱バーナーについて行なわれた。測定を行なった位置は、Fig. 3-3<sup>13)</sup>に示されている。なおFig. 3-1は、式(3-1)の反応を基に測定値を1523Kでの値に標準化して示してある。標準化は、温度が少し変化してもFeOとFeO<sub>1.5</sub>の活量比が変化しないと仮定して、下記の方法によって行なった。

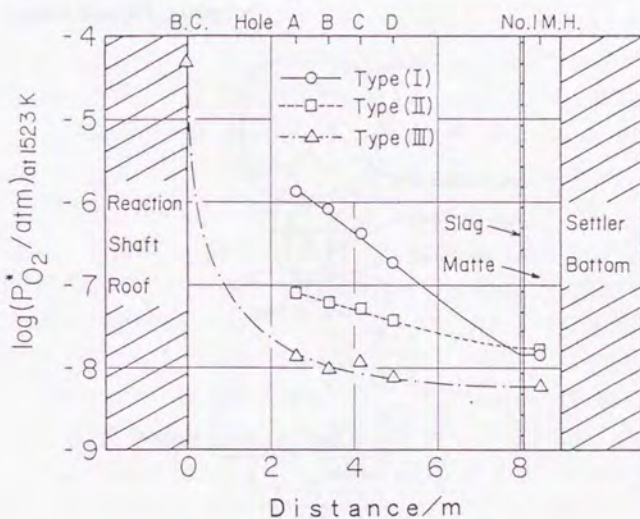
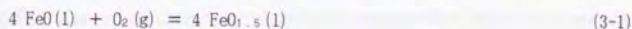
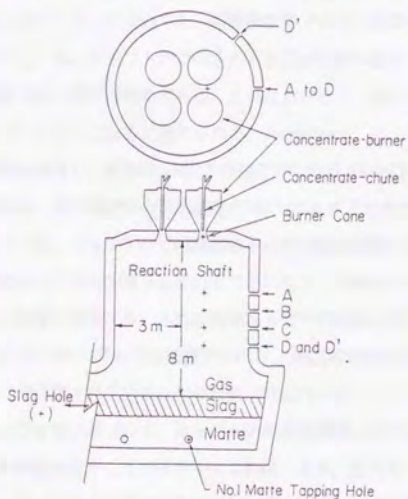
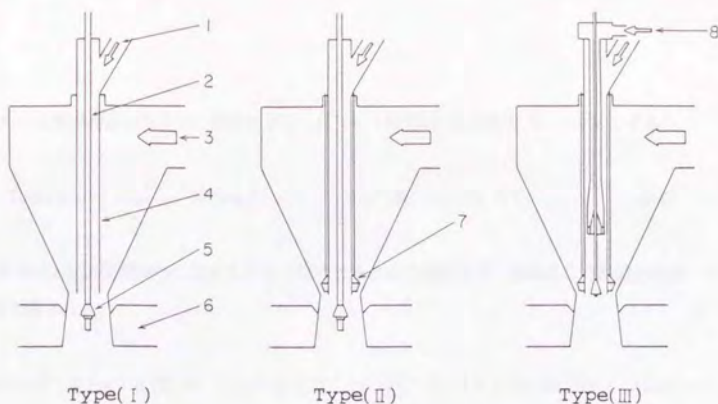


Fig.3-1 Typical variation of oxygen pressure with height for three types of concentrate burners<sup>13)</sup>.





式(3-1)の標準自由エネルギー変化を $\Delta G'(T)$  ( $= -507300 + 212.0 T$  (J)) とすると、

$$4\log(a_{F_{O_2}}/a_{F_{O_2}}) = \log P_{O_2}(T) - \Delta G'(T) / (2.303 RT) \quad (3-2)$$

式(3-2)の左辺が温度が少し変化しても一定であるという仮定より、標準化した酸素分圧は次式で表される。

$$\log P_{O_2}(T^*) = \log P_{O_2}(T) + (\Delta G'(T^*)/T^* - \Delta G'(T)/T) / (2.303 R) \quad (3-3)$$

ここで $T$ は測定温度(K)、 $T^*$ は標準化温度(K)である。シャフト内での酸化反応の進行を論ずる場合、このように標準化した酸素分圧値を用いるのが便利である<sup>13)、16)</sup>。本稿では、特にことわらない限り、酸素分圧には1523 Kに標準化した値あるいは1523 Kでの測定値および計算値を用いている。

予想されたように、酸素分圧はシャフトの天井からセトラーの浴面まで大きく変化している。いずれの型式のバーナーについても、溶融精鉱粒子の示す酸素分圧はシャフトの下に行くに従い低下している。シャフト内での主たる反応が精鉱の酸化であることを考えると、このような酸素分圧の変化は奇妙である。これはおそらく、精鉱の酸化がシャフト内のごく上部で終わっていることによると考えられる。Jorgensen<sup>3)</sup> は、カルコパイライトの単一粒子の燃焼挙動を調査し、粒径53  $\mu\text{m}$ 以下の粒子ではMGが60%および80%まで酸化されるのに要する時間は、反応用空気の前熱温度が700°Cの条件下でそれぞれ60および100 msであったと報告している。シャフト内での精鉱粒子の平均滞留時間を1sと仮定すると、粒子は平均速度8m/sでシャフト内を落下していくことになり、100msという反応時間は、シャフト天井から0.8mの距離に相当する。これは測定孔Aまでの距離の約3分の1である。家守らはシャフト内のガス相中の $\text{SO}_2$ と $\text{O}_2$ 濃度を分析し、反応用空気中の酸素の大部分がシャフトの測定孔Aまで消費されていることを確認<sup>13)</sup>している。

上に述べた結果および考察に基づいて、シャフト内の反応機構としてFig. 3-4に示すような二粒子モデル<sup>3)</sup>が提案された。このモデルによれば、まず、反応用(酸素富化)空気中の酸素の大部分は、シャフトの上部で補助燃料と一部の燃焼しやすい精鉱のみによって消費され、この精鉱粒子は白鉄あるいは金属銅を析出する程度まで一気に酸化され溶融する。この過酸化粒子は、シャフト内を落下する間に残りの未反応の精鉱粒子と衝突し、過

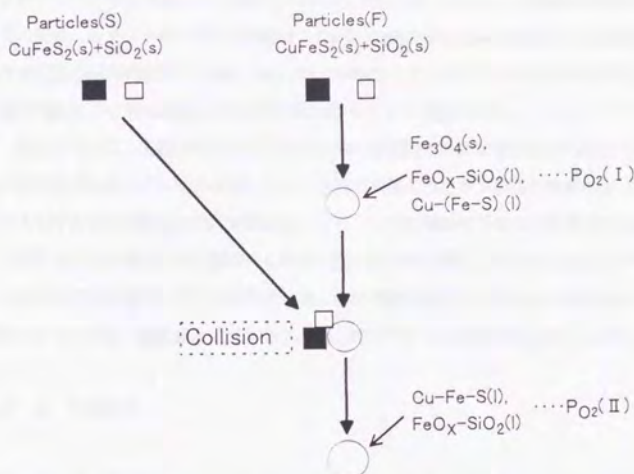


Fig.3-4 Two-particle reaction model for copper flash smelting<sup>1,2)</sup>.  
F=fast reacting and S=slow reacting.

酸化粒子は還元される一方、未反応粒子に熱を与えてこれを溶融する。これに続いてフラックス粒子との衝突により造錐反応が起こる。

一方、Themelisら<sup>12)</sup>は燃焼過程で粒子が分裂するというモデルを提唱しており、また、Jorgensen<sup>21)</sup>はカルコパイライト粒子の燃焼実験において粒子の分裂が観察されたと報告している。精鉱の燃焼はシャフトの上部で終了し、この燃焼過程でのみ粒子の分裂は起こるが、それ以降のシャフトの大部分においては粒子の衝突が支配的であると考え、彼らの説と二粒子モデルは矛盾しない。もし粒子の分裂がシャフト全域にわたって支配的であるとすると、自溶炉操業は深刻なダストトラブルに悩まされると思われる。

家守ら<sup>14), 15)</sup>は、二粒子モデルの妥当性について、精鉱処理能力が約1 t/hの試験用自溶炉を用いて検討した結果を報告した。二粒子モデルによれば、シャフトでの生成物は溶



融した過酸化粒子と未反応の固体粒子からなること、また反応した粒子はシャフト内を落下するにつれて粒径が大きくなることが予想される。そこで試験用自溶炉のシャフト部およびセトラ一部を浮遊している粒子の水中急冷サンプルを採取し、顕微鏡観察を行なった。その結果、シャフト出口部の生成物は、ChalcociteやBorniteを主体とした過酸化溶融粒子と未反応の固体精鉱粒子(Chalcopyrite)から成っていること、および反応粒子の平均粒径は精鉱粒子の平均粒径よりもはるかに大きいことが確認された。

以上のように、二粒子モデルはシャフト内の溶融粒子が示す酸素分圧の変化から定性的に導き出されたモデルであるが、シャフト内で捕集されたサンプルの観察によっても妥当なものであると判断された。本研究は、シャフト内の溶融粒子の示す酸素分圧の変化が、二粒子モデルに基づいて定量的にも説明可能であるかを検討したものである。すなわち、二粒子モデルに基づいて、溶融粒子とガスとの平衡を仮定して系の示す酸素分圧を平衡計算によって求め、測定値と比較することで二粒子モデルの妥当性を検討することとした。

### 3. 3 平衡計算

#### 3. 3. 1 計算手順

二粒子モデルに基づいて、シャフト内を落下する溶融粒子が示す酸素分圧の変化を次のように計算した。まず、装入された精鉱の全てが所定のMGのマットを生成するに必要な酸素の全てを、一部の精鉱が消費して目標とするMGよりも過酸化されるとする。この過酸化された溶融精鉱粒子は、シャフト内を落下しながら未反応の固体粒子と衝突し、過酸化粒子は還元され、未反応粒子は酸化される。これらの反応に関与した粒子とガスが常に平衡に達していると仮定し、平衡計算により系の示す酸素分圧を求めた。すなわち、反応用空気量は一定としたまま、反応する精鉱およびフラックス量を徐々に増やしながらか平衡計算を繰り返すことにより、シャフトの上部から下部に向かってのそれぞれの地点の酸化状態をシミュレートするものである。シャフト出口での最終的な到達状態は、装入された精鉱の全てが反応したとする平衡計算で表される。なお、自溶炉内の総括反応が平衡計算によりうまく記述できることは第2章に述べた。

### 3. 3. 2 想定した系

平衡計算ではCu, Fe, S, O, Si, Nの6つの元素を考慮した。想定した相はガス、スラグ、マット、金属銅、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (s) および $\text{SiO}_2$  (s) の6相である。これらの6相は常に共存するのではなく、反応する精鉱量と空気量により6相のうちのいくつかの相が生成することになる。後述するように、初期酸化状態では金属銅や $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (s) が生成するが、精鉱の反応率が増加するにつれてこれらの相は消滅し、最終的な到達状態ではガス、スラグ、マットの3相となる。計算に取り上げた各相中の成分をTable 3-1に示した。簡略化のためCuやSのスラグへの溶解は無視した。第2章と異なり、本章ではシリカの固相を想定した。 $\text{SiO}_2$  (solid) =  $\text{SiO}_2$  (l. in slag) の反応を考慮すると、スラグ中の $\text{SiO}_2$  (l) の活量係数と $\text{SiO}_2$  (l) =  $\text{SiO}_2$  (s) の自由エネルギー変化のデータが必要となる。本章ではこれらのデータをBjörkmanらの文献<sup>18)</sup>から引用することとし、スラグ相の成分の取り方についても彼らに倣った。なおマット相の成分の取り方については、第2章と同様に後藤<sup>19)</sup>に倣った。

### 3. 3. 3 熱力学データ

計算に用いた標準生成自由エネルギー<sup>17), 18)</sup>と活量係数のデータ<sup>18), 19)</sup>をTable 3-2, 3-3に示す。マット相中の各成分の活量係数については、PbやZnを含むマットに適用され

Table 3-1 Phases and components considered in this study.

Phases (state)	Components
Gas (g)	$\text{S}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{SO}_2$ , $\text{N}_2$
Slag (l)	$\text{FeO}$ , $\text{FeO}_{1.0000}$ , $\text{SiO}_2$
Matte (l)	$\text{Cu}_2\text{S}$ , $\text{FeS}$ , $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$
Copper (l)	Cu
Magnetite (s)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Silica (s)	$\text{SiO}_2$

Table 3-2 Standard Gibbs free energies of formation

Reaction	$\Delta G^\circ$ (J/mol)	Ref.
$\frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$	$-362070 + 73.41 \text{ T}$	(17)
$2 \text{Cu}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g}) = \text{Cu}_2\text{S}(\text{l})$	$-141000 + 37.26 \text{ T}$	(17)
$\text{Fe}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g}) = \text{FeS}(\text{l})$	$-117610 + 33.64 \text{ T}$	(17)
$\text{Fe}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO}(\text{l})$	$-238780 + 48.53 \text{ T}$	(17)
$3 \text{Fe}(\text{s}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	$-1095660 + 302.34 \text{ T}$	(17)
$\text{Fe}(\text{s}) + \frac{2}{3} \text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO}_{1.333}(\text{l})$	$-319520 + 76.96 \text{ T}$	(17)
$\text{SiO}_2(\text{s}) = \text{SiO}_2(\text{l})$	$-16180 - 30.37 \text{ T} \log \text{T}$ $+ 108.39 \text{ T}$	(18)

Table 3-3 Activity coefficients

Phase	Component	Activity coefficient	Ref.
Slag	$\text{FeO}(\text{l})$	$\exp \{ (1/\text{T}) [2465.9N_{\text{FeO}_{1.333}} (1-N_{\text{FeO}}) - 3109N_{\text{SiO}_2} (1-N_{\text{FeO}}) - 395.57N_{\text{FeO}_{1.333}}N_{\text{SiO}_2}] \}$	(18)
	$\text{FeO}_{1.333}(\text{l})$	$1.0429/(N_{\text{FeO}_{1.333}})^{0.5}$	(18)
	$\text{SiO}_2(\text{l})$	$4.3095N_{\text{SiO}_2} + 2.7776N_{\text{FeO}_{1.333}} + 0.07069N_{\text{FeO}}$	(18)
Matte	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{l})$	1.0	(19)
	$\text{FeS}(\text{l})$	$\exp \{ (1458/\text{T}) \ln (0.54 + 1.4N_{\text{FeS}} \log N_{\text{FeS}} + 0.52N_{\text{FeS}}) \}$	(19)
	$\text{FeO}(\text{l})$	$\exp \{ (1573/\text{T}) (5.10 + 6.20A + 6.41A^2 + 2.80A^3) \}$	(19)
	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	$1.5 \exp \{ (1573/\text{T}) (4.96 + 9.90A + 7.43A^2 + 2.55A^3) \}$ $A = \ln N_{\text{Cu}_2\text{S}}$	(19)



ている後藤<sup>19)</sup>によって推定された式をベースとしたが、この値をPbやZnを含まない本系にそのまま用いると、マット中の酸素濃度の計算値が亀田と矢沢<sup>20)</sup>あるいはElliottら<sup>21)</sup>の測定値よりかなり高くなった。そこで本研究では、計算値と測定値がほぼ一致するように、マット中の $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (s)の活量係数については後藤の式を1.5倍して用いた。スラグ中の各成分の活量係数は、BjörkmanとEriksson<sup>18)</sup>が推定した式によった。

### 3. 3. 4 炉内への装入物の想定

本研究においては、銅精鉱は94wt%のカルコパイライト( $\text{CuFeS}_2$ )と脈石として6wt%の $\text{SiO}_2$  からなるとした。化学組成としては、32.55wt%Cu、32.84wt%S、28.61wt%Fe、6.00wt% $\text{SiO}_2$ となる。また、フラックスは純粋な $\text{SiO}_2$ とした。

### 3. 3. 5 計算条件

平衡計算においては熱バランスは考慮せず、温度は1523 Kで一定とした。最終的に生成するマットのMGは60%とし、この品位になるように酸素濃度35%の反応用酸素富化空気が系内に吹き込まれるとした。これらの値は、商業炉での実際の操業条件に基づいて決定した。

スラグ中の鉄-シリカの比率(重量%での比)は、実際の操業では、1.15付近に制御されている。しかしながら、Vartianen<sup>22)</sup>によれば、Fig. 3-5に示すように、純粋なFe-O- $\text{SiO}_2$ 系においては、この鉄-シリカ比ではスラグは均一の融体とはならず固相のシリカが存在することになる。そこで本研究では、スラグの鉄-シリカ比として、Fig. 3-5に示すように1523 Kにおいて最も広い酸素分圧域で均一融体となる1.63(点Aの組成)を採用した。実際の操業におけるスラグでも、スラグ中に酸化物として含まれるMgやCa、AlをFeに置き換えたと仮定すると、鉄-シリカ比は約1.5となるので、本研究における1.63という想定は実操業から大きく外れるものではないと考えられる。

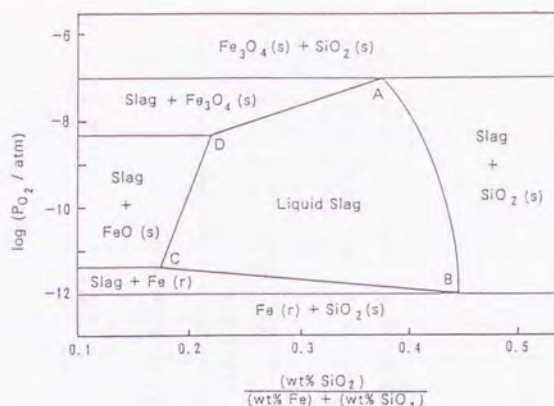


Fig.3-5 Fe-O-SiO<sub>2</sub> diagram at 1523K<sup>(22)</sup>.

### 3. 4 結果および考察

#### 3. 4. 1 シャフト出口部での最終酸化状態

Table 3-4のCase 1に、最終的に生成するマットのMGが60%、スラグの鉄-シリカ比が1.63の場合に必要な反応用空気とフラックスの量および生成する各相の組成を示した。スラグ中のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>品位が実際のスラグに比べてやや高くなっているが、これは鉄-シリカ比を1.63と高い値に設定したためと思われる。この点を確認するために、MGが60%でシリカ飽和とした時の計算結果をTable3-4のCase2に示した。Case2では、酸素分圧は $10^{-8.11}$  atm、スラグの鉄-シリカ比は約1.3 ( $(\text{wt}\% \text{SiO}_2) / (\text{wt}\% \text{SiO}_2 + \text{wt}\% \text{Fe})$ で約0.44) となっており、この値はFig. 3-5中のシリカ飽和線に比べるとやや右にずれている。これは、Fig. 3-5の根拠とされた熱力学データと、本研究で引用したデータが整合していないことに起因すると思われるが、この点は無視した。この計算では、スラグ中のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は9%程度と実際のスラグに近くなっている。鉄-シリカ比が小さくなるとFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の活量も小さくなるため、マット中の酸素濃度は下がる。このように鉄-シリカ比が小さいとスラグ中のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>濃度、マット中の酸素濃度が共に低くなるため、MGが一定でも精鉱を1t処理するのに必要な酸素

Table 3-4 Calculated results for the terminal oxidation state

Case	$\frac{(\%Fe)}{(\%SiO_2)}$ in slag	Air volume with 35% O <sub>2</sub> Nm <sup>3</sup> /t conc.	Silica addition kg/t conc.	Composition									
				Gas(partial pressure, atm)			Matte(wt.%)				Slag(wt.%)		
				SO <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Cu	S	Fe	O	Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	1.63	539.5	61.0	0.284	10 <sup>-2.18</sup>	10 <sup>-8.04</sup>	60.0	21.8	16.4	1.8	52.2	12.8	32.0
2	1.27	517.4	95.7	0.284	10 <sup>-2.03</sup>	10 <sup>-8.11</sup>	60.0	22.6	16.2	1.2	48.0	9.04	37.7

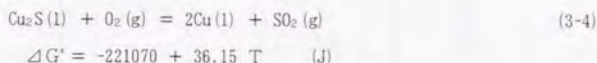


量が減少し、その結果系の示す酸素分圧も低くなっている。

セトラ一部での酸素分圧の測定値<sup>17)</sup>は、1523 Kにおいて通常 $10^{-7.7}$ から $10^{-8.3}$  atmを示しており、これがシャフト出口での最終酸化状態に相当すると考えられる。Table 3-4の計算結果もこの範囲にあり、今回採用した平衡計算法によりシャフト出口部での状態をほぼ記述できると考えられる。

### 3. 4. 2 バーナーコーンでの初期酸化状態

銅精鉱粒子の初期酸化状態を示すバーナーコーンでの酸素分圧測定値<sup>13)</sup>は、1523 KにおいてFe-O-SiO<sub>2</sub>系で均一な熔融スラグが形成される酸素分圧よりも高く、Feの安定な形態は固相のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>と考えられる。従ってこの領域では、式(3-1)に示したFeO(l)とFeO<sub>1.5</sub>(l)の酸化還元反応に基づいて酸素分圧を標準化することは適切ではないと考えられる。Fig. 1におけるバーナーコーンでの酸素分圧の標準化値はこの反応に基づいて求めた値を示しており、再評価が必要である。バーナーコーン内では一部の精鉱は金属銅を析出するまで酸化されていると考えられること<sup>13)</sup>から、次式に基づいて標準化を行うこととした。



バーナーコーンでの測定値<sup>14)</sup>について、式(3-4)において $a_{\text{Cu}^2} \cdot P_{\text{SO}_2} / a_{\text{Cu}_2\text{S}}$ の活量比が測定温度と標準化温度で変わらないという仮定に基づいて標準化を行なった。結果をFeの平衡に基づく標準化値と比較してTable 3-5に示した。式(3-4)による標準化値の方がやや低い値を示している。一方、式(3-4)においてCu<sub>2</sub>S(l)およびCu(l)の活量を1、P<sub>SO<sub>2</sub></sub>を0.1から0.3と仮定した時の平衡酸素分圧は $10^{-6.7}$ から $10^{-6.2}$  atmであり、Table 3-5の式(3-4)による標準化値はこれに近い。この比較からも、バーナーコーン内では金属銅と白銅が共存していることが推察される。

次に、最終到達状態としてTable 3-4のCase 1を取り上げ、シャフトの上部で一部の精鉱が反応用酸素のすべてを消費した場合を想定して平衡計算を行なった。計算では、反応用酸素富化空気量をTable 3-4のCase 1の値で一定とし、反応する精鉱およびフラックスの比率を変えた。Fig. 3-6に、金属銅相が生成する領域における、酸素分圧および生成する金属

Table 3-5 Comparison of normalized oxygen pressures based on eqs. (3-1) and (3-4).

Run number	Emf. (mV)	T(K)	Oxygen pressure( $\log(P_{O_2}/\text{atm.})$ )		
			at measured temp.	normalized at 1523K with eq. (3-1)	eq. (3-4)
1	431	1216	-8.71	-4.32	-6.85
2	448	1274	-7.74	-4.34	-6.30
3	422	1468	-6.18	-5.53	-5.90
4	412	1336	-7.61	-8.17	-6.58

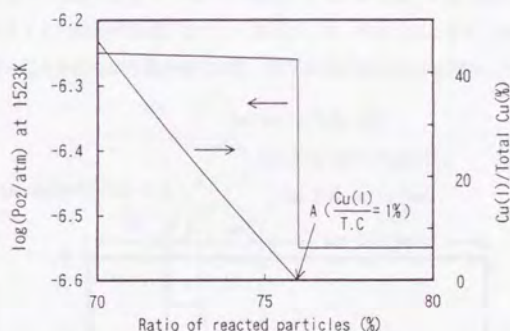


Fig.3-6 Calculated variations of oxygen pressure and weight ratio of Cu(l) to total copper in reacted concentrate with the ratio of reacted particles.

銅の全銅に対する割合を、精鉱およびフラックスの反応率に対して示した。精鉱およびフラックスの反応率が約76.0%以下で金属銅相が生成することになる。なお、後述するように、このとき共存する相は、ガス、白鉄、金属銅、マグネタイト、シリカの5相である。金属銅生成域内では、反応する精鉱量が少なくなるほど金属銅の比率が増加し白鉄の比率が減少するが、酸素分圧は $10^{-6.26}$  atm程度でほとんど変化しない。

### 3. 4. 3 粒子の反応率と生成する相および酸素分圧との関係

Fig.3-7に精鉱およびフラックス粒子の反応率と生成する相、その時示す酸素分圧の関係を示した。前節同様、最終酸化状態としては、Table 3-4のCase 1 (MG=60%、スラグの鉄-シリカ比1.63)を取り上げ、酸素富化空気量を一定とし、これと反応する精鉱およびフラックスの量を変えて計算を行なっている。前述したように、粒子の反応率が76.0%以下でガス、白鉄、金属銅、マグネタイト、シリカの5相共存となり、この時の酸素分圧は約 $10^{-6.25}$  atmである。粒子の反応率が76.0%を越えると金属銅相が消滅し、4相の共存となる。この範囲では、粒子の反応率がわずかに増加するだけで酸素分圧は急激に低下する。さらに粒子の反応率が増加すると、スラグ相が生成し、再び5相の共存となる。この範囲での酸素分圧は約 $10^{-6.55}$  atmである。粒子の反応率が78.3%でシリカの固相が消え4相共存となり、酸素分圧は粒子反応率の増加とともに再び低下する。粒子反応率が81.9%でマグネタイトの固相が消滅してガス、スラグ、マトの3相となり、反応率の増加とともに酸素分圧を下げながら最終酸化状態（粒子の反応率100%）に至る。

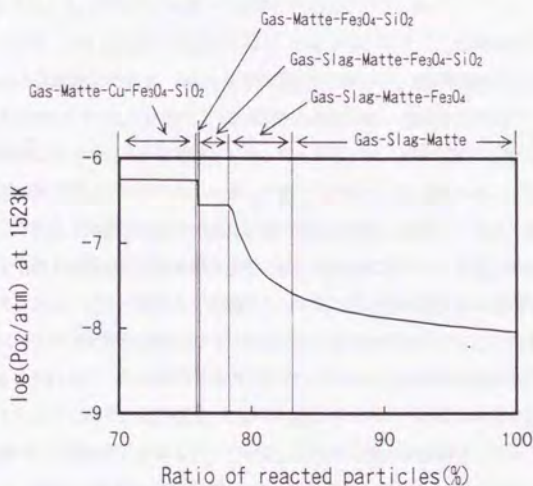


Fig.3-7 Calculated variations of oxygen pressure and phases with the ratio of reacted particles.



### 3. 4. 4 シャフト内の酸素分圧変化のシミュレーション

Fig. 3-7の結果から、シャフト内での粒子の反応率の変化を以下のように仮定して、シャフト内での酸素分圧の変化を求めてみた。

ある地点における反応した精鉱およびフラックスの重量比率  $R$  が、シャフト天井からセトラー湯面までの相対距離  $D$  に対して次式で表されると仮定する。

$$R = 1 - N_a \times (1 - D)^n \quad (3-5)$$

ここで  $N_a$  は、バーナーコーン出口すなわち初期酸化状態における未反応粒子の重量比率である。相対距離  $D$  は、バーナーコーン出口で 0、シャフト内での反応がほぼ終了したと見なされる点で 1 とする。すなわち  $D$  は、シャフト天井から 8 m 下のセトラー部のスラグ表面で 1 とする。 $n$  は、粒子の衝突挙動に関係したパラメーターで粒子の衝突がシャフトの上部で速やかに起こるほど大きな値を取るが、現時点では推定の根拠がないので、ここでは仮に 1/2、1、および 2 と置いて計算してみることにした。

Fig. 3-8- (a) に仮定した未反応率を、Fig. 3-8- (b) に計算結果を示す。相対距離 1 における最終酸化状態は、Table 3-4 の Case 1 に等しい。相対距離 0 での初期酸化状態は、Fig. 3-6 の A 点で示した状態で、未反応率  $N_a$  が 24.2%、酸素分圧が  $10^{-6.26}$  atm、銅の 1% が金属銅にまでなっている状態とした。Fig. 3-8 より、上記の仮定に基づくシャフト内の酸素分圧の計算値は下に行くにしたがって低下して行くことが分かる。また、当然のことながら、その低下の仕方は粒子の未反応率の変化の仕方に依存しており、未反応率が急激に減少するほど酸素分圧は最終酸化状態の値に速やかに近づく。未反応率が急激に減少することは、粒子の衝突とその結果として起こる粒子の肥大化が急速に進むことであり、精鉱バーナーの重要な性能の一つであるダスト発生率を低下する上で有利である。

Fig. 3-8 中には、3つの型式の精鉱バーナーについての酸素分圧の測定値<sup>4)</sup>も示した。バーナーコーン内での測定値は、Fig. 1 と異なり、 $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  の平衡ではなく式 (3-4) の反応に基づいて標準化した値を示している。またその他の測定値は、セトラーでの値が  $10^{-8.84}$  atm に一致するように補正して示してある。型式 I のバーナーにおける酸素分圧の測定値は、変化の傾向は他の型式での測定値や計算値のそれに近いものの、値は他に比べて高い。これは、粒子の溶融や衝突に関してこのバーナーの性能が他のバーナーに比べて

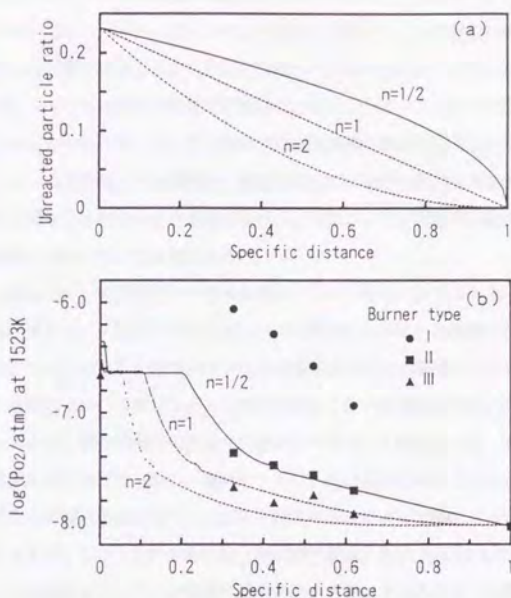


Fig.3-8-(a) Assumed change of unreacted particle ratio with specific distance.

(b) Calculated oxygen pressure profiles.

劣っており、過酸化された溶融粒子の固体粒子による還元が進行しにくいことを示していると考えられる。型式IIおよびIIIのバーナーについての酸素分圧の測定値は、それぞれ $n=1/2$ および1に相当する曲線で比較的うまく表現されているようである。酸素分圧の測定値から推定される未反応粒子の減少の仕方が、型式IIIのバーナーにおいてももっとも急激であることは、3種類の中では型式IIIのバーナーが最もダスト発生率が低かったという操業成績<sup>23)</sup>とよく対応している。

一方、Fig. 3-8に示した計算結果を詳細にみると、バーナーコーン直下に酸素分圧がほとんど変化しない領域が存在している。この停滞領域は、粒子の未反応率のシャフト上部での減少が緩やかな $n=1/2$ に相当する曲線で特に広い。商業炉あるいは試験炉における測定で

このような酸素分圧の停滞域が確認されたことはなく、今後の検討が望まれる。また、本計算においては、バーナーコーンでの初期酸化状態として、精鉱中の銅の1%が金属銅となっている状態を仮定した。しかし、実際にバーナーコーン内でどの程度の比率の金属銅が生成しシャフト内のどの位置で消滅しているか、シャフト内のサンプルからは確認されていない。むしろ、セトラー内の溶体中に金属銅相が観察されることもある。これは、バーナーコーンで生成した金属銅が、精鉱粒子による硫化反応の速度論的制約により、セトラーまで持ち込まれているとも考えられる。今後シャフト内での測定やサンプリングをさらに進め、検討していく必要がある。

以上のように、今後検討すべき点が残されているが、シャフト内の溶融粒子が示す酸素分圧の変化は、二粒子モデルに基づいて定量的にもかなりの精度で説明可能であることが確認された。シャフト内でのマクロな現象が本モデルの機構により支配されているとすると、性能のよい、すなわちダスト発生率が低くかつ酸素効率の高い精鉱バーナーを設計するためには、個々の粒子の酸化や溶融のしやすさとそのばらつき、および粒子相互の衝突を考慮しなければならない。自溶炉シャフト内の反応についてはいくつかの速度論的な数学モデルが報告されており、これらの数学モデルによって精鉱バーナーを設計することも考えられる。しかしそのためには、本研究で仮定した式(3-4)のような粒子間の相互作用についての関係がバーナーの構造や操作条件から導出できるモデルが要求される。現段階では粒子間の反応性のばらつきや相互作用まで考慮した数学モデルは提案されておらず、より性能の良い精鉱バーナーの開発における中規模試験の重要性は当分の間継続するものと考えられる。

### 3. 5 結言

二粒子モデルに基づいて、シャフト内を落下する溶融粒子が示す酸素分圧の変化を平衡計算により求め、測定値と比較した。計算では、反応する精鉱およびフラックスとガス相は常に平衡に達していると仮定し、反応用空気量は一定としたまま、反応する精鉱およびフラックス量を徐々に増やしながら平衡計算を繰り返すことにより、シャフトの上部から下部に向かってのそれぞれの地点の酸化状態を求めた。その結果、以下のことがわかった。

- (1) シャフト内で溶融粒子が示す酸素分圧の低下は、精鉱粒子の一部がシャフトの上



部ですべての反応用酸素によって過酸化され、その後シャフト内を落下するにしたがって未反応の粒子と衝突して還元されると仮定することで説明できる。

- (2) 計算では、未反応の粒子がシャフトの上部で急激に減少するほど酸素分圧も速やかに低下し、最終酸化状態での値に近づく。酸素分圧の測定値がシャフト内で急速な低下を示す精鉱バーナーは実際の操業で低いダスト発生率を示しており、このような関係も二粒子モデルにより説明できる。
- (3) 速度論的数学モデルに基づいて精鉱バーナーの設計を行うためには、粒子の相互作用を考慮したモデルが必要となる。

#### (参考文献)

- 1) Jorgensen, F.R.A. and Segnit, E.R. : Proc. Australas. Inst. Min. Metall. No. 261, p. 34-46, (1977)
- 2) Jorgensen, F.R.A. : Australia Japan Extractive Metall. Sympo., p. 41-51, (1980)
- 3) Jorgensen, F.R.A. : Proc. Australas. Inst. Min. Metall. No. 288, p. 37-46, (1983)
- 4) Henley, R.G., Hsiano, H.C. and Jorgensen, F.R.A. : Advances in Sulfide Smelting vol. 1 (Sohn, H.Y., George, D.B. and Zunkel, A.D. eds.), p. 81-98, (1983), TMS-AIME
- 5) 熊野友巳・石田勝士・和瀬國臣・浅野権一郎 : 日本鉱業会誌, Vol. 96, p. 559-564, (1980)
- 6) Otsuka, K. and Soma, T. : Australia Japan Extractive Metall. Sympo., p. 233-243, (1980)
- 7) Tsukada, H., Asaki, Z., Tanabe, T. and Kondo, Y. : Metall. Trans. B, 12B, p. 603-609, (1981)
- 8) Chaubal, P.C. and Sohn, H.Y. : Metall. Trans. B, 17B, p. 51-60, (1986)
- 9) Ruottu, S. : Combustion and Flame, Vol. 34, p. 1-11, (1979)

- 10) Themelis, N.J., Makinen, J.K. and Munroe, N.D.H. : Physical Chemistry of  
Extractive Metallurgy (Kurdryk, V. and Rao, Y.K. eds.), p. 289-309, (1985), TMS  
-AIME
- 11) Hahn, Y.B. and Sohn, H.Y. : Metall. Trans. B, 21B, p. 945-958, (1990)
- 12) Kim, Y.H. and Themelis, N.J. : The Reinhardt Schuhmann International  
Symposium (Gaskell, D.R., Hagger, J.P., Hoffmann, J.E. and Mackey, P.J. eds.), p.  
349-369, (1986), TMS-AIME
- 13) Kemori, N., Denholm, W.T. and Kurokawa, H. : Metall. Trans. B, 20B, p. 327-336,  
(1989)
- 14) 家守伸正・尾島康夫・近藤康裕: 資源・素材学会誌, Vol. 106, p. 545-550, (1990)
- 15) 家守伸正・近藤康裕: 資源・素材学会誌, Vol. 106, p. 873-879, (1990)
- 16) 家守伸正・黒川晴正・幸塚善作: 日本鉱業会誌, Vol. 102, p. 41-47, (1986)
- 17) 矢沢彬編: 非鉄金属製錬, p. 317, (1980), 日本金属学会
- 18) Björkman, B. and Eriksson, G. : Can. Metall. Quart., Vol. 21, p. 329-337, (1982)
- 19) 後藤佐吉: 日本金属学会会報, Vol. 17, p. 753-761, (1978)
- 20) 亀田満雄・矢沢 彬: 日本鉱業会誌, Vol. 78, p. 467-473, (1962)
- 21) Kaiser, D.L. and Elliott, J.F. : Metall. Trans. B, 17B, p. 147-157, (1986)
- 22) Vartianen, A. : Scand. J. Metallurgy, Vol. 11, p. 239-242, (1982)
- 23) Inami, T., Baba, K., Kurokawa, H., Nagai, K. and Kondo, Y. : Pyrometallurgy of  
Copper (Diaz, C., Landolt, C., Luraschi, A. and Newman, C.J. eds.), p. 49-64,  
(1991), Pergamon Press

## 第4章 銅製錬転炉反応解析への平衡計算の応用

### 4.1 緒言

現在、世界の乾式銅製錬法の主流となっているのは、Outokumpu型自溶炉とPeirce-Smith型転炉（P S 転炉）の組み合わせであり、この銅製錬法は、国内の4製錬所をはじめ、世界の約30製錬所で採用されている。現行のP S 転炉における造還期—造銅期の操作には、固相マグネタイトの生成や不純物品位を制御するための永年の知恵が組み込まれており、冶金学的に見て極めて合理的な方法である。またバッチ操作であるための弱点とされている吹錬時間率や環境対策の点でも、国内製錬所では様々な設備改善やきめ細かな操業管理により十分なレベルに達している。P S 転炉に代わる新たな連続転炉の開発が望まれているものの、P S 転炉の重要性は当分の間継続するものと考えられ、さらなる生産性の向上や省力化、操業コストの削減は今でも重要な課題となっている。

硫化鉱溶錬の過程についてはこれまで多くの研究や解説がなされてきており、例えば矢沢<sup>1)</sup>は $\log P_{S_2}$ と $\log P_{O_2}$ を両軸とするポテンシャル図を用いて溶錬工程を合理的に説明している。しかしながら、実際のP S 転炉の炉内の反応過程に関して調査された例は少なく、その反応機構は十分解明されているとは言い難い。Goto<sup>2)</sup>は、造還期の反応過程を数多くのステップに分割して考え、そのステップ毎に平衡計算とその結果得られる物質収支に基づいた熱精算を適用することで、P S 転炉での反応過程をシミュレートしている。得られた炉内の温度変化は、実測値の変化によく一致しており、このような手法で転炉反応が記述できる可能性が示された。しかしながら、反応過程のマット品位や溶体の示す酸素分圧の変化について計算値と実測値の対比は示されておらず、これらの点に関しては平衡を仮定したモデルでどの程度説明できるかは確認されていない。

本研究の目的は、P S 転炉での反応が平衡計算によってどの程度説明できるかを検討することにある。すなわち、造還期の反応過程を多数のステップに分け、それぞれのステップに平衡計算を適用して溶体の組成と酸素分圧の変化を求め、その結果を試験用P S 転炉および商業炉で測定された値と比較することにした。さらに、それらの結果に基づいて、P S 転炉内の反応機構について若干の考察を試みた。



## 4. 2 基本計算方法と熱力学データ

### 4. 2. 1 基本計算方法

バッチプロセスであるP S転炉での反応を平衡計算でシミュレートするに当たってはGotoの方法<sup>2)</sup>になった。すなわち反応過程をいくつかのステップに分け、各ステップでは前のステップで生成した凝縮相（通常は鍍と鏝）に空気あるいは酸素富化空気とフラックスが加えられて平衡に達すると仮定し、生成する相とその組成を平衡計算により求めた。生成した相のうち、ガス相は系外に排出されるとし、凝縮相のみ次のステップに持ち込まれるとして、計算を繰り返した。Goto<sup>2)</sup>は、各ステップ毎に熱精算を行って温度を求めているが、本研究では計算の簡略化のために各ステップ毎の熱精算は行わず、温度は一定と仮定して平衡計算を行った。このため各計算ステップにおいて熱バランスが取れているという保証はないが、本研究において採用した計算条件は、熱バランスが取れ溶体の温度がある範囲に保たれた実際の操業条件に基づいているので、造還期全体としての熱バランスは取れていると見なすことができる。また実際の操業では溶体温度は若干変動するものの操業可能な範囲に保たれるので、温度を一定と見なしても大きな誤差は与えないものと考えられる。

### 4. 2. 2 考慮した元素、化合物と熱力学データ

平衡計算ではCu, Fe, S, O, Si, Nの6つの元素を考慮した。想定した相はガス、スラグ、マットおよびマグネタイトの4相で、計算に取り上げた各相中の成分をTable4-1に示した。

計算に用いた標準生成自由エネルギー<sup>3) 4)</sup>と活量係数のデータ<sup>4) 5)</sup>をTable4-2, 3に示す。これらのデータは第3章で用いたものと同一である。

### 4. 2. 3 計算条件

計算に用いる初期マット組成は、転炉にマットを供給している自溶炉の操業を想定した平衡計算から定めた。すなわち、CuFeS<sub>2</sub> 94.0wt%とSiO<sub>2</sub> 6.0wt%から成る精鉱に、フラックスとして純粋なSiO<sub>2</sub>および酸化用空気として35%O<sub>2</sub>（残部はN<sub>2</sub>）の酸素富化空気を加えて

Table 4-1 Phases and components considered in this study.

Phases(state)	Components
Gas(g)	S <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
Slag(l)	FeO, FeO <sub>1.333</sub> , SiO <sub>2</sub>
Matte(l)	Cu <sub>2</sub> S, FeS, FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Magnetite(s)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Table 4-2 Standard Gibbs free energies of formation

Reaction	$\Delta G^\circ$ (J/mol)	Ref.
$\frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g})$	$-362070 + 73.41 \text{ T}$	(3)
$2 \text{Cu}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g}) = \text{Cu}_2\text{S}(\text{l})$	$-141000 + 37.26 \text{ T}$	(3)
$\text{Fe}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g}) = \text{FeS}(\text{l})$	$-117610 + 33.64 \text{ T}$	(3)
$\text{Fe}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO}(\text{l})$	$-238780 + 48.53 \text{ T}$	(3)
$3 \text{Fe}(\text{s}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	$-1095660 + 302.34 \text{ T}$	(3)
$\text{Fe}(\text{s}) + \frac{2}{3} \text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO}_{1.333}(\text{l})$	$-319520 + 76.96 \text{ T}$	(3)
$\text{SiO}_2(\text{s}) = \text{SiO}_2(\text{l})$	$-16180 - 30.37 \text{ T} \log \text{T}$ $+ 108.39 \text{ T}$	(4)

Table 4-3 Activity coefficients

Phase	Component	Activity coefficient	Ref.
Slag	FeO (l)	$\exp\{(1/T)[2465.9N_{FeO, 333}(1-N_{FeO})-3109N_{SiO_2}(1-N_{FeO})-395.57N_{FeO, 333}N_{SiO_2}]\}$	(4)
	FeO <sub>1, 333</sub> (l)	$1.0429/(N_{FeO, 333})^{0.5}$	(4)
	SiO <sub>2</sub> (l)	$4.3095N_{SiO_2}+2.7776N_{FeO, 333}+0.07069N_{FeO}$	(4)
Matte	Cu <sub>2</sub> S (l)	1.0	(5)
	FeS (l)	$\exp\{(1458/T)\ln(0.54+1.4N_{FeS}\log N_{FeS}+0.52N_{FeS})\}$	(5)
	FeO (l)	$\exp\{(1573/T)(5.10+6.20A+6.41A^2+2.80A^3)\}$	(5)
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	$1.5\exp\{(1573/T)(4.96+9.90A+7.43A^2+2.55A^3)\}$ $A=\ln N_{Cu_2S}$	(5)

1523 Kで平衡したときの生成相の量と組成を求めた。このとき、加える酸素富化空気とフラックスの量は、MGが所定の品位になるように、またスラグ中の鉄／シリカのwt%比が1.63になるように定めた。Table 4-4に転炉を想定した計算に用いた初期マットの組成を示す。Case 1は、Outokumpu型自溶炉の代表的な操業例であるMG60wt%のケースであり、これを初期マットの基準組成として用いた。他の2ケースは、平衡計算により求められるマットのMGが、サンプリングや酸素分圧の測定を行なった操業例の実測値の初期MGに一致するように計算を行なったものである。

転炉を想定した平衡計算の基準条件としては、温度は1523Kで一定、また酸化用の空気としては25%O<sub>2</sub>の酸素富化空気とした。ただし、計算値を実際の操業結果と比較したケースでは、温度については測定値があればその値を用い、また送風空気の酸素濃度は実績値に一致させて計算を行なった。フラックスとしては純粋なSiO<sub>2</sub>を想定し、生成するスラグの鉄／シリカのwt%比が常に2.2となるように添加する量を決めた。



Table 4-4 Compositions of starting matte  
for converter equilibrium calculations

Case	Cu	Fe	S	O
1	60.0	16.4	21.8	1.76
2	53.8	21.8	21.5	2.99
3	56.9	19.1	21.7	2.32

#### 4. 3 計算方法の検定

##### 4. 3. 1 平衡計算の分割幅の検討

冶金的検討に先立ち、計算ステップの分割幅が計算結果に与える影響を調べることにした。Table 4-4のCase 1のマット1000kgと25%O<sub>2</sub>の酸素富化空気を反応させて、MGが60wt%から78wt%まで変化する過程を平衡計算でシミュレートするに当たり、1ステップ当たりの酸素富化空気量を10~100Nm<sup>3</sup>と変えて計算を行なった。Fig. 4-1-(a)、(b)に積算送風量に対するMGと酸素分圧の変化を示した。MGを60wt%から78wt%まで上昇させるのに必要な酸素富化空気量は、1ステップ当たりの空気量をいずれに取っても積算で約260Nm<sup>3</sup>/マット・tであり、1ステップ当りの酸素富化空気量を10~100Nm<sup>3</sup>と変えたのは結果的にMG60wt%から78wt%までの過程を26~3ステップに分割したことになる。Fig. 4-1-(a)、(b)に示したように、酸素分圧、MG共に検討した範囲で計算の分割幅の影響はほとんどなかった。そこで本研究では、マグネタイト固相の生成などの反応過程を捕らえることも考慮し、1ステップ当りの風量を予備計算よりさらに小さく5~10Nm<sup>3</sup>/マット・t程度とし、1サイクルの分割数が30~50となるようにして以下の検討を行なった。

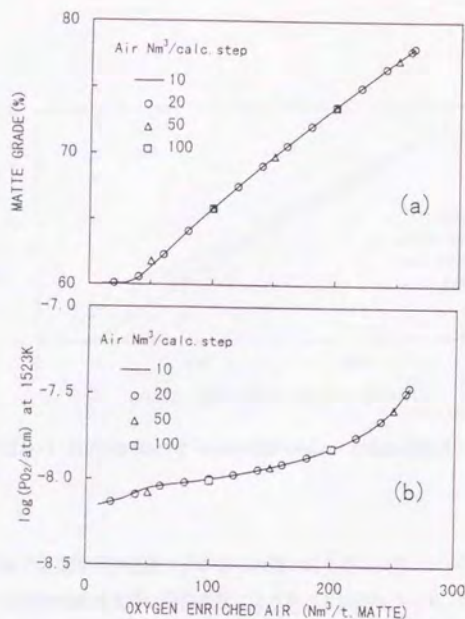


Fig.4-1 Influence of the number of calculation steps on calculated results.

(a) Matte grade.

(b) Oxygen pressure.

#### 4. 3. 2 計算条件の与える影響

温度とスラグ中の鉄/シリカのwt%比が計算結果に与える影響を調べた。

Fig.4-2に、温度を1473K、1523K、1573Kとして計算を行なった時の、積算送風量に対するMGの変化を示した。計算温度が1523K以下では造鋼期の初期において風量が増加してもMGがほとんど変化しない停滞域が認められ、これは温度が1473Kでより顕著である。このMGの停滞現象は後述するようにマット中への酸素の溶解に起因しており、低温でより顕著なのはマグネタイトの安定性が低温ほど高いためにマット中の酸素の溶解量が大きくな

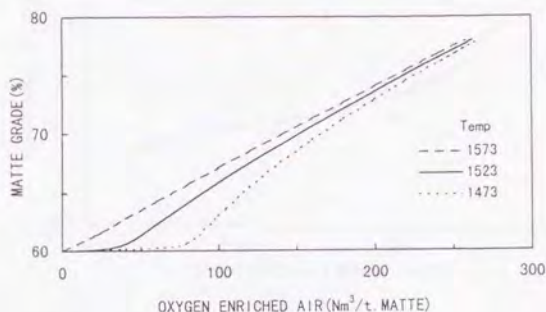


Fig.4-2 Influence of temperature on calculated matte grade.

るからである。後半では温度によるMGの違いは小さくなり、MGを60wt%から78wt%とするのに必要な積算空気量は計算温度によりあまり差がなかった。本研究では送風中の温度は一定として計算を行なっているが、実際の操業では、温度は冷剤やフラックスの投入によりある範囲内に保たれているものの、全体としては送風開始から終点に向かって上昇傾向にある。したがって、本研究の計算方法により実際の操業をシミュレートする場合、送風初期のMGが実際よりも高めに計算される可能性がある。

Fig.4-3には、スラグの鉄／シリカのwt%比を基準値として選んだ2.2およびこれより下げた1.7とした場合の、計算によって求まる酸素分圧の積算送風量に対する変化を比較して示した。鉄／シリカのwt%比が2.2と1.7でほとんど差は認められなかった。また、図には示していないが、MGの変化を比較すると、鉄／シリカのwt%比が低い方がスラグ中のマグネタイト品位が低くなるため、同じ送風量に対してわずかにMGが高くなる傾向が認められた。本研究ではスラグの鉄／シリカのwt%比が常に2.2になるように、フラックス量を調節しながら計算を行なっている。実際の操業ではスラグの鉄／シリカのwt%比は送風中に変動しているはずであるが、変動幅が1.7から2.2程度であれば、これを一定値として計算を行なっても酸素分圧やMGには大きな誤差を与えないと考えられる。



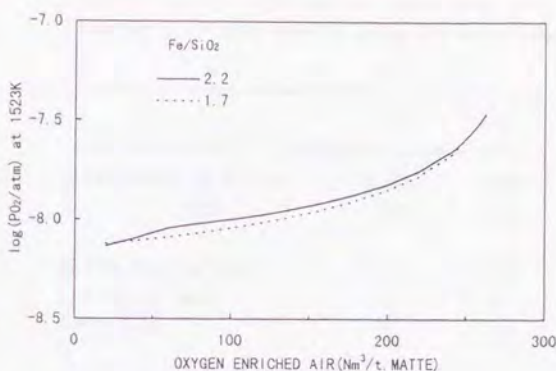


Fig.4-3 Influence of Fe/SiO<sub>2</sub> ratio in slag on calculated oxygen pressure.

#### 4. 4 結果および考察

##### 4. 4. 1 造鋼期におけるマット品位の変化

吹錬中のマット組成の経時変化を調べるために、試験用の小型PS転炉において吹錬中に溶体サンプルを採取し、その分析値と計算値を比較した。

試験用小型転炉<sup>3)</sup>は、煉瓦内径1.5m、長さ1.7mで、内径41.6mmの羽口が150mmピッチで6本取り付けられている。マットは商業用の自溶炉で産出されたものを溶融状態のまま供給した。1バッチのマット処理量は約6tで、造鋼期は商業炉の操業同様、2期に分けた。第1造鋼期では約4tのマットを処理し、スラグ排出後さらに約2tのマットを装入して第2造鋼期の操業を行なった。フラックスおよび冷剤は送風中にシュートから投入した。この試験炉における操業結果が、商業炉のそれによく一致することは確認されている<sup>3)</sup>。

サンプルの採取は、送風中に炉口より長さ4mのサンプル杓を炉内に挿入して溶体をすくい上げ、直ちに水冷凝固させることで行なった。Table4-5に、サンプリングを行なった試験操業の造鋼期の条件および結果を示した。処理したマットの初期MGは53.8wt%であった。

平衡計算では、初期マット組成としてはTable4-4中のCase2の値(MG53.8wt%)を用

Table 4-5 Operating conditions and results of the pilot experiments for matte sampling during slag making stage.

	S1	S2
Charged amount of matte(kg)	4.460	1.920
MG(%)	53.8	53.8
Blowing rate (Nm <sup>3</sup> /min)	41.4	40.8
Blowing time (min)	49	24
O <sub>2</sub> % in blast	21	21
MG(%) at the end of stage	74.8	76.6
Discharged slag temperature(K)	1503	1501

S1 : 1st slag making stage. S2 : 2nd slag making stage

いた。計算温度は、第1、2造還期ともに産出スラグの温度で一定とした。

Fig.4-4に、送風中のMGの変化を送風時間に対して示した。図中、曲線が計算値、プロットが実験値である。計算には、送風空気の反応効率を100%としていることや冷却を考慮していないことによる誤差が含まれるため、実際の送風時間と計算によって求められた送風時間は一致しなかった。この差がすべて送風空気の反応効率に起因すると仮定して見かけの反応効率を求めると、Fig.4-4に示した例では第1、第2造還期でそれぞれ70.2、80.6%となっていた。そこでFig.4-4では、終点までの送風時間が実験値と計算値で一致するように、計算値については送風時間を見かけの反応効率で割ることによって補正して示してある。Fig.4-4より、造還期におけるMGの変化の様子は、平衡計算から推定される変化の仕方によく一致していることがわかる。特に、第1造還期の初期にMGがほとんど変化しない時間帯が存在することにおいて、計算値と実験値でよく一致していることが注目される。計算によると、この時間帯においては、送風を行ってもマット中のマグネタイトが増加するだけでスラグは生成せず、MGもほとんど変化しない。この現象は、自溶炉の操業条件では鉄-シリカ比の低いスラグが共存しているためにマット中への酸素の溶解が抑えられているが、このマットのみを取り出して転炉において空気と反応させると、まず

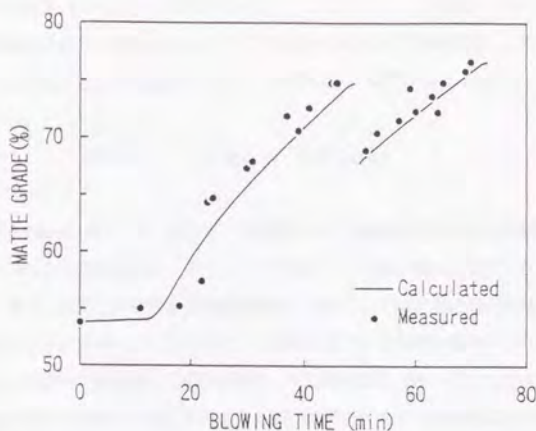


Fig.4-4 Comparison of the calculated and experimental results of matte grade.

マット中への酸素の溶解が進むことによると解釈される。これは、送風中のMGの変化を考慮の上で、マット中への酸素の溶解が無視できないことを示している。したがって造錫期の初期の酸素効率を評価するに当たっては、この点にも注意する必要がある。

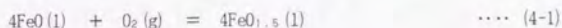
#### 4. 4. 2 造錫期における酸素分圧の変化

造錫期において溶体の示す酸素分圧を測定し、これを計算値と比較することとした。

酸素分圧の測定は、商業炉においてジルコニア式の酸素プローブを用いて行なった。この酸素プローブには熱電対も一緒に取り付けられていて、温度およびその温度における酸素分圧を同時に測定することができる。まず、初期マットの示す酸素分圧として、自溶炉のマットホール出口にて流出するマットの酸素分圧を測定した。転炉送風中の酸素分圧は、造錫期の操業中に送風を中断し、炉内の溶体が炉口から流出しない範囲で炉を傾転させ、炉口から酸素プローブを炉内の溶体に浸漬させて測定した。さらに、第1造錫期終了後、レードルに排出されたスラグの酸素分圧も測定した。ここで、測定温度は測定の毎に若干異なるが、酸化反応の進行を酸素分圧で判定する場合、使用する酸素分圧はすべて同一温



度で評価されたものでなければならない。そこで、3. 2で説明したのと同様に、測定された酸素分圧を、式(4-1)において温度が少し変化してもFeOとFeO<sub>1.5</sub>の活量の比は変化しないと仮定して、一定温度(1523K)に標準化して使用することにした。



結果をTable4-6に示す。表より、造還期における酸素分圧の変化は初期自溶炉マットの $10^{-8.11}\text{atm}$ から生成転炉スラグの $10^{-7.44}\text{atm}$ で、その変化幅はあまり大きくないことがわかる。また、送風中の酸素分圧の測定値は、全体としては送風時間の経過とともに緩やかな上昇を示しているがバラツキが大きく、最終スラグよりも高い値を示したものもあった。これは、転炉での造還期の反応が全体としては酸化反応であることを考えると、送風中の炉内は不均一で平均的な酸素分圧よりも高い酸素分圧を示す溶体領域が存在すること、および本研究の測定方法では必ずしも造還期中の炉内の溶体の代表的な酸素分圧値は得られないということを示している。

Table 4-6 Oxygen pressures measured during the 1st slag making stage (S-stage) in a commercial converter

	E (mV)	Temp. (K)	log(P <sub>O<sub>2</sub></sub> /atm)	
			at measured temp.	at 1523K
Starting matte	236.2	1483	-8.57	-8.11
S-stage				
Blowing time (min)				
10	266.1	1497	-8.03	-7.73
28	273.2	1526	-7.65	-7.69
33	273.8	1542	-8.30	-7.71
50	267.8	1580	-8.45	-7.86
66	306.4	1602	-6.56	-7.41
Converter slag	289.9	1512	-7.56	-7.44

Total blowing time of the 1st slag making stage = 71min

Starting MG = 56.9(%)

Starting matte : measured at a matte hole of the flash furnace

Converter slag : measured in a ladle at the end of S-stage

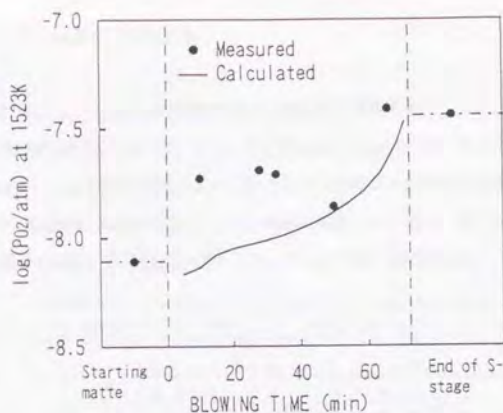


Fig.4-5 Comparison of the calculated and experimental results of oxygen pressure.

Fig.4-5には、平衡計算結果を測定値と比較して示した。曲線が計算値、プロットが測定値である。計算においては、初期マット組成としては測定を行なった操業のMGに等しいTable4-4中のCase3 (MG56.9wt%)の値を用い、温度は1523Kで一定、終点でのMGは78wt%とした。Fig.4-5の計算値は、Fig.4-4と同様に、計算上の終点が実際の操業時間に一致するよう、送風時間を見かけの反応効率で割ることによって補正して示した。なおFig.4-5の例では見かけの反応効率は105%となっていたが、これは前のサイクルの操業で生成した過酸化物が炉内に残留していて測定を行った操業に持ち込まれたことによると考えられる。Fig.4-5より、初期マットと終点における生成スラグの酸素分圧は計算値と測定値で比較的良好に一致するものの、送風途中の測定値は計算値より高い傾向にあることがわかる。これらの結果は、既に述べたように、送風中の炉内は不均一で平均的な酸素分圧よりも高い酸素分圧を呈する溶体領域が存在することを示している。したがって、造還期に溶体が示す酸素分圧の変化については、炉内を均一と考える平衡論モデルでは記述しきれず、P/S転炉の造還期の反応モデルについて、酸素分圧の測定方法とともにさらに検討することが必要と考えられる。なおFig.4-5において、送風途中の測定値がすべて計算値より高い値を示すのは、炉の構造上酸化度の高い溶体が本研究で測定した位置に滞留し易いことによると思われるが、厳密には炉内での溶体の流動状況を考慮して論じるべきである。

#### 4. 4. 3 造還期の反応機構

前節において、造還期の転炉炉内には平衡論的に予想されるよりも高い酸素分圧を示す領域が存在することを述べた。一方、この転炉炉内の不均一性について、家守らは造還期終了時にレードルに排出されたスラグとマット（白鉄）の酸素分圧を測定し、スラグよりもマットの方が高い酸素分圧を示すことを既に報告している<sup>9)</sup>。その結果をTable4-7に引用して示す。独立した7回の測定で、マットの方が低い場合が1回、マットとスラグがほ

Table 4-7 Comparison of normalized oxygen pressures in converter slag and white metal coexisting in a converter at the end of slag making stage.<sup>9)</sup>

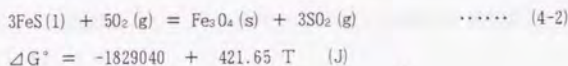
Case	Converter slag		White metal	
	log( $P_{O_2}$ /atm) at 1523K    at 1573K		log( $P_{O_2}$ /atm) at 1523K    at 1573K	
1	-7.74 -7.80 $\bar{x} = -7.77$	-7.18 -7.26 -7.22	-7.08 -7.16 $\bar{x} = -7.12$	-6.72 -6.81 -6.77
2	-7.65 -7.62 $\bar{x} = -7.64$	-7.10 -7.07 -7.09	-7.37 -7.53 -7.89 -7.01 $\bar{x} = -7.45$	-7.01 -7.18 -7.54 -6.66 -7.10
3	-7.80 -7.78 $\bar{x} = -7.79$	-7.25 -7.23 -7.24	-7.42 -7.13 -7.72 $\bar{x} = -7.42$	-7.07 -6.77 -7.37 -7.07
4	-7.91 -7.19 -7.77 $\bar{x} = -7.62$	-7.36 -6.64 -7.21 -7.07	-7.96 -7.49 -8.34 $\bar{x} = -7.93$	-7.61 -7.13 -7.99 -7.58
5	-7.46 -7.62 -7.78 $\bar{x} = -7.62$	-6.91 -7.07 -7.28 -7.07	-7.70 -6.46 -6.23 $\bar{x} = -6.80$	-7.35 -6.10 -5.88 -6.44
6	-7.48 -7.44 $\bar{x} = -7.46$	-6.93 -6.89 -6.91	-7.28 -7.19 $\bar{x} = -7.24$	-6.93 -6.83 -6.88
7	-7.21 -7.17 -7.01 $\bar{x} = -7.13$	-6.66 -6.62 -6.45 -6.58	-6.01 -6.26 $\bar{x} = -6.14$	-5.66 -5.90 -5.87



ほぼ等しい場合が2回で、他の4回についてはマットの方が高い値を示している。このようにスラグとマットの酸素分圧には差があり、またどちらが高いかはバッチ毎に異なっている。ただし、スラグおよびマットについての測定誤差（連続して行なった5回の測定の $\log P_{O_2}$ スケールにおける標準偏差）がそれぞれ0.011と0.122<sup>2)</sup>であることを考え合わせると、マットの方が高い値を示す傾向にあると言える。これらの現象を説明するために次のようなモデルを考えた。

造鋼期の送風中に羽口は、マット層の底部に近いところに位置している。したがって吹き込まれた酸素富化空気はまずマットと接触することになる。そこで本モデルでは、転炉炉内をマットが酸化されてマグネタイトが生成する領域と、このマグネタイトが還元される領域に分けて考えることにした。すなわち、吹き込まれた酸素はすべて羽口近傍のマットと反応し、マグネタイト固相、マグネタイト飽和のマット相およびガス相を生成すると仮定する。この反応には、送風時に羽口の先端に形成される気泡の周辺のマットが関与すると考えられる。HoefeleとBrimacombe<sup>3)</sup>は、羽口先端に形成される気泡の大きさは直径400から680mmと推定しており、かなり広い範囲のマットがマグネタイト生成反応に関与するものと推察される。この領域で生成したマグネタイト固相とガス相は、浴中を浮上しながら残りの未反応のマットによって還元されるとともに、加えられたフラックスと反応してスラグ相を生成する。この時、2つの領域でそれぞれどれくらいの量のマットが反応に関与するかにより、それぞれの領域の酸素分圧が異なってくるものと考えられる。

上記のように仮定すると、送風中の羽口近傍のマットの酸素分圧はマグネタイト飽和の白鉄が示す酸素分圧に等しいかより高い値を示すものと考えられる。その概略値を式(4-2)に基づいて推定してみた。



1523Kにおいて $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4(s)} = 1$ 、FeSをわずかに含む白鉄を想定して $a_{\text{FeS}(l)} = 0.01$ 、および吹き込まれた空気中の $O_2$ 濃度を25%として $P_{\text{SO}_2} = 0.2$ の時の $P_{O_2}$ を求めると、 $10^{-7.36} \text{atm}$ となる。そこで、この値を実際の操業中の羽口近傍での測定値と比較してみることにした。測定は、商業炉の造鋼第1期の送風開始後39分（造鋼第1期終了の約20分前）に、専用の治具を用いて羽口から酸素プローブを溶体中に約50mm挿入して行なった。Fig.4-6に測定結

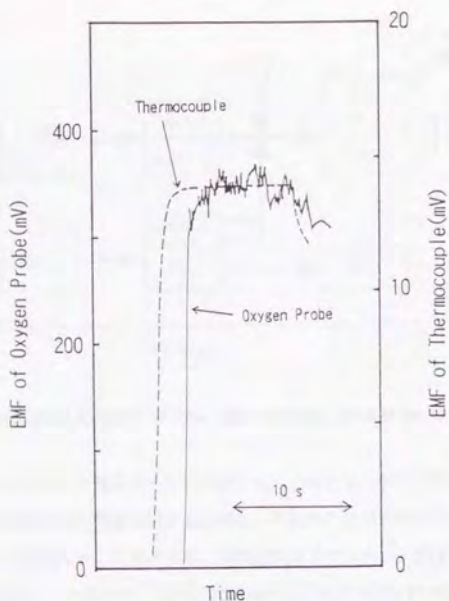


Fig.4-6 Recorder traces measured through a tuyere in slag making stage.

果（酸素プローブの起電力とR熱電対の起電力の時間変化を示すチャート）を示した。酸素プローブの起電力はハンチングが大きいが、その平均的なところを読み取り1523Kでの酸素分圧を求めると、 $10^{-6.74}$  atmであった。この値は、さきに求めたマグネタイト飽和の白鉄の酸素分圧よりかなり高い。終点の20分前にすでに羽口近傍でこのように高い酸素分圧が得られることは、造鋼期においてマット相内でマグネタイト固相が一旦生成していることを裏付けている。

#### 4. 4. 4 2ゾーンモデルに基づく造鋼期の酸素分圧変化のシミュレーション

造鋼期の炉内に2つのゾーンを想定し、それぞれのゾーン内では平衡状態にあると仮定して、送風中の溶体の酸素分圧変化を計算により求めてみることにした。計算方法をFig. 4-7に模式的に示した。まずマットを所定の比率で2つのゾーン、すなわちマグネタイト生

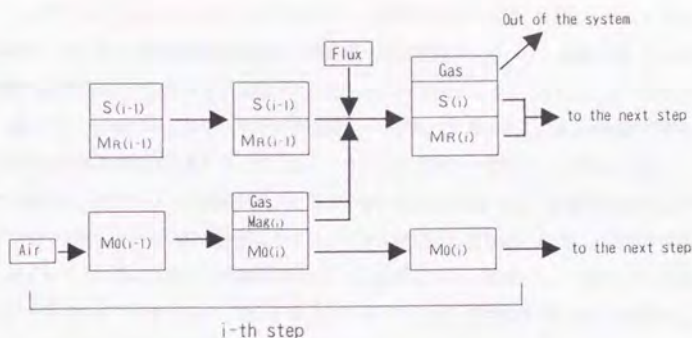


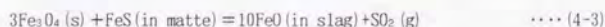
Fig.4-7 Principal sketch of the calculations based on the 2-zone model.

成ゾーンとマグネタイト還元ゾーンに分割する。このとき、それぞれのゾーンの初期マットの重量の全初期マット重量に対する比率を、それぞれマグネタイト生成ゾーン比率およびマグネタイト還元ゾーン比率とする。送風空気はマグネタイト生成ゾーンのマット ( $Mo(i-1)$ ) と反応し、マグネタイトの固相 ( $Mag(i)$ ) とガス相および新たなマット相 ( $Mo(i)$ ) を生成する。このマグネタイト相とガス相は、前計算ステップにおいて生成したマグネタイト還元ゾーンのマット ( $MR(i-1)$ ) およびスラグ ( $S(i-1)$ ) と新たな平衡状態に到達し、ガス、スラグ ( $S(i)$ )、マット ( $MR(i)$ ) の3相となる。ガス相は系外に排出され、それぞれのゾーンの凝縮相のみが次の計算ステップに持ち込まれるとして、計算を繰り返す。初期MGは60wt%とし、終点はマグネタイト生成ゾーンのマットのMGが78wt%に達した時とした。この時マグネタイト還元ゾーンのMGは成り行きで決められるので、計算条件により異なってくる。また、送風空気の酸素濃度は25%とし、マグネタイト還元ゾーンでは生成するスラグの鉄/シリカのwt%比が常に2.2となるようにフラックス ( $SiO_2$ ) が供給されるとした。温度は1523Kで一定とし、計算ステップの幅は酸素富化空気量で約5.5  $Nm^3$ /初期マット・tとした。

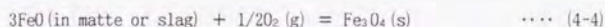
ここで、マグネタイト生成および還元ゾーン比率とは、本来速度論的に捉えるべき反応速度や熱および物質移動によって支配されている現象を、ひとつの反応器の内部を独立した複数の領域に分け、それぞれの領域は平衡状態にあると仮定してこれらの領域の組合せにより簡易的に論ずるためのパラメーターと言うことができよう。



Fig. 4-8-(a), (b)に、マグネタイト生成ゾーン比率をそれぞれ0.8、0.95としたときの計算結果を示した。横軸は酸素富化空気の積算量 ( $\text{Nm}^3/\text{初期マット} \cdot \text{t}$ )、縦軸は各ゾーンの酸素分圧である。マグネタイト生成ゾーン比率が0.8であるFig. 4-8-(a)では、マグネタイト還元ゾーンの酸素分圧はマグネタイト生成ゾーンに比べて常に低く、また造還期の終点に近くなるとその差が大きくなっている。一方、マグネタイト生成ゾーン比率が大きい、言い換えるとマグネタイト還元ゾーン比率が小さいFig. 4-8-(b)では、造還期の初期ではマグネタイト還元ゾーンの酸素分圧はマグネタイト生成ゾーンより低いものの、後半では逆に高くなっている。このような現象は次のように理解される。すなわち、マグネタイト還元ゾーンではマグネタイトは、マットおよびフラックスとして供給された $\text{SiO}_2$ と次式にしたがって反応して鉄-シリケートスラグを生成する。



この時、 $\text{FeS} (\text{in matte})$ が十分に存在すればマグネタイトの固相は消滅し、マグネタイト還元ゾーンの酸素分圧はあまり変化せずにマグネタイト生成ゾーンの酸素分圧よりも低く保たれる。しかし $\text{FeS} (\text{in matte})$ の量が少ないと $\text{FeO}$ に還元されずにスラグ中に溶解して存在するマグネタイト量が増え、マグネタイト還元ゾーンの $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ が上昇し、ついにはマグネタイトの固相が析出する。このような場合のそれぞれのゾーンの酸素分圧を次式に基づいて考える。



マグネタイト生成ゾーンとマグネタイト還元ゾーンにおける $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ を比べてみると、スラグ相が存在するマグネタイト還元ゾーンにおける方がやや低くなっている。反応の前半ではマグネタイト還元ゾーンにおける $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ はマグネタイト生成ゾーンに比べて十分低いために、マグネタイト還元ゾーンにおける酸素分圧はマグネタイト生成ゾーンに比べ低くなる。しかし、マグネタイト還元ゾーン比率が小さい場合に、反応の後半においてマグネタイト還元ゾーンでの $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ が上昇してマグネタイト生成ゾーンでの $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  (=1)に近くあるいは等しくなると、マグネタイト還元ゾーンでは組成（鉄-シリカ比）がほぼ一定のスラグ相が存在するために $\text{FeO}$ の活量 $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ は低いまま保たれるので、マグネタイト還元ゾーン

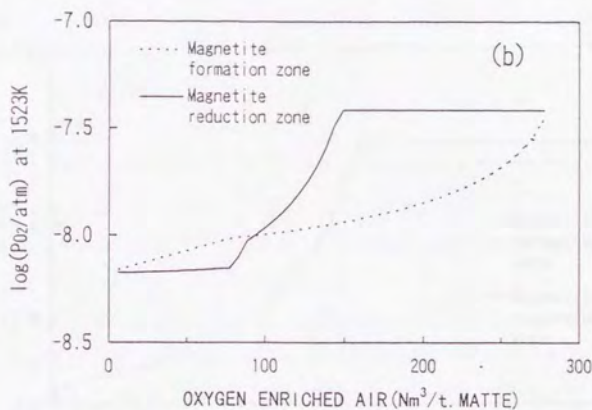
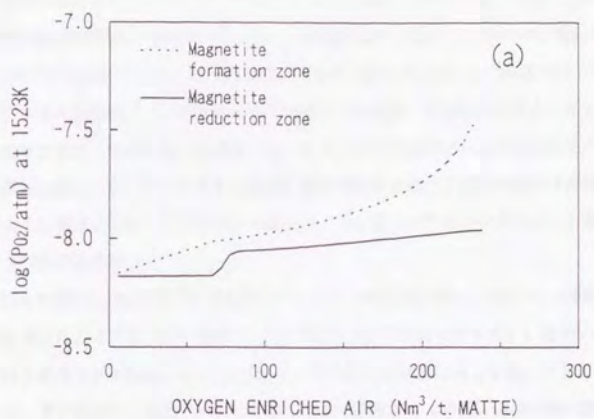


Fig.4-8 Calculated results of the oxygen pressure change.

(a) Ratio of matte in the magnetite formation zone = 0.80.

(b) Ratio of matte in the magnetite formation zone = 0.95.

の酸素分圧はマグネタイト生成ゾーンよりも高くなる。この場合、マグネタイト還元ゾーンのMGはマグネタイト生成ゾーンのMGよりも高くなっている。また、Fig.4-8-(b)で積算空気量が約150Nm<sup>3</sup>/初期マット・t以上の範囲においては、マグネタイト還元ゾーンではガス-スラグ-白鉄-マグネタイト固相の4相共存となっている。この範囲では、空気量が増えマグネタイト生成ゾーンにおけるマグネタイト生成量（すなわちマグネタイト還元ゾーンへのマグネタイト供給量）が増えても、マグネタイト還元ゾーンではもはやマグネタイトの還元は起こらず、マグネタイト固相の量が増加するだけで各相の組成は変化しない。このような条件下では、マグネタイト還元ゾーンと言うよりも、マグネタイト蓄積ゾーンと言うべきであろう。

Fig.4-9には、マグネタイト生成ゾーン比率を変えたときの、各ゾーンの終点での酸素分圧を示した。マグネタイト生成ゾーン比率が0.9以下ではマグネタイト還元ゾーンの酸素分圧はマグネタイト生成ゾーンより低い、0.9以上では逆に高くなる。マグネタイト生成ゾーン、マグネタイト還元ゾーンの酸素分圧がそれぞれマット相、スラグ相の酸素分圧を代表していると考え、Table4-7に示した造鋼期終了時のスラグとマット（白鉄）の酸素

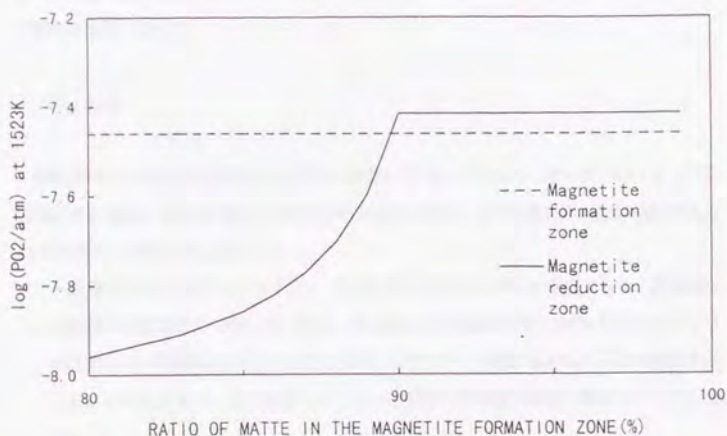


Fig.4-9 Calculated results of the oxygen pressure at the end of slag making stage.



分圧の違いは、本モデルにおける各ゾーンの比率の違いに依存するという事で、ある程度説明できる。すなわち、マグネタイト生成ゾーン比率が小さい場合は、吹き込まれた酸素が羽口近傍の比較的狭い範囲のマットと速やかに反応し、ここで生成したマグネタイトは残りの多量のマットによって還元されるためスラグ相の酸素分圧はマット相よりも低くなる。この状態は、スラグの排出や銅実取の点においては好ましい状態と言える。逆に、マグネタイト生成ゾーン比率が大きい場合は、マグネタイトの還元に関与するマット量が少ないために、スラグ相の酸素分圧はマット相よりも高くなる。Table4-7に示した独立した7回の操業での酸素分圧の測定値を見ると、スラグの方が低い場合が4回、マットとスラグがほぼ等しい場合が2回で、スラグの方が高い場合が1回となっている。これをFig. 4-9に示した計算結果と考え合わせると、Table4-7の測定を行った転炉においてはマグネタイト生成ゾーン比率は0.9よりやや小さい値を中心にばらついているものと想像される。

P S 転炉での反応は、厳密には速度論モデルで論ずるべきものであるが、それに先だって本研究で考察したような簡易モデルにより概略を把握することも、実際の現象を理解する上で意義のあることと考えられる。転炉内の現象のより厳密な把握のためには、炉内の溶体の組成や酸素分圧の変化ならびに炉内での不均一の程度などについて、さらなる測定や解析が必要であろう。

#### 4. 5 結言

銅製錬用P S 転炉の造還期の反応過程を多数のステップに分け、それぞれのステップに平衡計算を適用して溶体の組成と酸素分圧の変化を求め、その計算結果を試験用転炉あるいは商業炉での測定値と比較した。

- (1) 送風中のMGの変化については、空気の見かけの反応効率を考慮すると、計算値は測定値と比較的よく一致した。特に、測定値では造還期初期に送風を行なってもMGが上昇しない時間帯が存在することが認められたが、平衡計算結果も同様の傾向を示した。本研究により、この現象はマット中の酸素の溶解量の増加に起因することが分かった。
- (2) 酸素分圧については、送風開始前のマットと終了後のレードルに排出されたスラグでの測定値と計算値ではほぼ一致した。しかし、送風中に送風を中断して炉口から測定した値は計算値よりかなり高く、終了後に排出されたスラグの値よりも高い場合も

あった。

- (3) 転炉炉内をマットの一部が酸化されてマグネタイト固相が析出・生成するゾーンと、このマグネタイトが残りのマットにより還元されるゾーンに分けて考え、それぞれのゾーンに平衡計算を適用して酸素分圧の変化を調べた。その結果、2つのゾーンの比率を適当に仮定することで、スラグとマットの酸素分圧に違いが生じる現象をある程度説明できた。

(参考文献)

- 1) 矢沢 彬 : 東北大学選研彙報, 第28巻3号, p.123-124 (1972)
- 2) Goto, S. : Copper and Nickel Converters (Johnson, R.E., ed.), p.33-54, (1979), TMS-AIME
- 3) 矢沢 彬編 : 非鉄金属製錬, p.317, (1980), 日本金属学会
- 4) Björkman, B. and Eriksson, G. : Can.Metall.Quart., Vol.21, p.329-337, (1982)
- 5) 後藤 佐吉 : 日本金属学会会報, Vol.17, p.753-761, (1978)
- 6) 亀田 満雄・矢沢 彬 : 日本鉱業会誌, Vol.78, p.467-473, (1962)
- 7) Kaiser, D.L. and Elliott, J.F. : Metall.Trans.B, 17B, p.147-157, (1986)
- 8) Kimura, T., Tsuyuguchi, S., Ojima, Y., Mori, Y. and Ishii, Y. : J.Metals, vol.38, No.9, p.38-42 (1986)
- 9) 家守 伸正・黒川 晴正・近藤 康裕 : 資源と素材, Vol.108, p.879-884, (1992)
- 10) Hoefele, E.O. and Brimacombe, J.K. : Metall.Trans.B, 10B, p.631-648, (1979)

## 第5章 銅転炉スラグの還元クリーニング法の開発

### 5. 1 緒言

銅転炉スラグには通常3~5wt%の銅が含まれており、このまま棄却することは経済的ではない。転炉スラグから銅を回収する方法としては、転炉スラグをマット溶錬炉に繰り返す方法と徐冷・粉砕・浮選法が一般的である。マット溶錬炉への繰り返しは世界の多くの製錬所で行われているが、転炉スラグをマット溶錬炉に繰り返す場合、転炉スラグ中のマグネタイトに起因する溶錬炉スラグ中の銅の増加やマグネタイトの蓄積による炉底の上昇を招く可能性がある。近年、マット溶錬炉では高いマット品位での操業が指向される傾向にあり、高マット品位の操業においてはこの危険性はさらに高くなる。一方、現在日本の製錬所では、主として浮選法により銅転炉スラグから銅を回収している。この浮選法によって大部分の銅は回収されるが、スラグ中に酸化物の形態で存在するNi, Co, Snなどの有価金属はほとんど回収されない。また浮選法により銅を回収して得られる選精鉱は、通常の精鉱に比べてS/Cu比が低くマグネタイト濃度が高い。このため選精鉱をマット溶錬炉、例えば自溶炉に繰り返した場合、補助燃料の必要量を増して精鉱の溶解能力を圧迫するだけでなく、精鉱バーナーの燃焼性を悪化させて酸素効率の低下や煙灰発生率の上昇を招いたり、マグネタイトが炉床に蓄積するトラブルを引き起こす恐れがある。さらに、転炉で一旦スラグ中に除去されるAs, Sb, Biなどの不純物の一部は、浮選工程において選精鉱に分配されるため、これらの不純物もマット溶錬炉に繰り返されることになり、マット溶錬炉の不純物処理能力の低下を招く。また、浮選工程で発生する尾鉱は用途が少なく、その処理も問題となっている。

一方、銅製錬工程において銅に随伴する微量元素の中には、効率的に回収することができれば経済性が十分に成り立つ有価金属も多い。従来のマット溶錬炉—P S転炉法では、これらの有価金属のかなりの部分は転炉スラグ中に分配され、最終的に尾鉱として系外に排出されている。微量元素を棄却スラグ中に固定するのではなく、積極的に回収するプロセスは検討に値すると思われる。

このような状況下で、転炉スラグからの銅の回収を主目的とした乾式還元処理プロセスが以前から注目されており、いくつかの方法が検討されてきた。転炉スラグを乾式還元処理してスラグ中の銅を回収する場合、銅分をマットとして回収する方法とメタルとして回



取する方法が考えられる。マットとして回収する場合は、パイライト等を添加して低品位のマットを生成させる。Peterssonら<sup>1)</sup>は、スラグ処理量5t/バッチ規模のTBRRCを用い、転炉スラグに精鉱を加えて銅をマットとして回収し、銅濃度1wt%以下のスラグを得ている。Ammann<sup>2)</sup>らは、機械的攪拌装置を備えた電気炉を用いた転炉スラグの2段処理試験について報告している。彼らによれば、1段目でコークスあるいは石炭によりスラグ中のマグネタイトの一部を還元し、銅を高品位のマットとして回収する。この時スラグにはまだ1wt%程度の銅が含まれるが、2段目においてパイライトを加えて低品位のマットを生成させることで、スラグ中の銅濃度を0.3wt%程度まで下げることができるとしている。一方、スラグを強還元してCu-Fe合金として回収する方法は、低品位マットを共存させるよりも熱力学的にはスラグの銅濃度が高くなるが、添加物が少なく、スラグとの分離性が良くセトリングが不要といった利点を有する。Floydら<sup>3)</sup>は1t/バッチ規模のSubmerged combustion furnaceを用いて転炉スラグから金属銅を回収する試験を行なっている。この試験では、上吹きランスから吹き込まれる重油と空気によって溶体の温度を維持するとともに溶体を強攪拌しながら、炉上から投入した石炭によりスラグの還元を行ない、銅濃度0.4~0.6wt%のスラグが得られた。

本研究においては、スラグ処理量4t/バッチの小型試験炉を用いて、羽口より微粉炭を(酸素富化)空気とともに吹き込んで転炉スラグの還元クリーニングを行ない金属銅を回収する方法の開発を行なった。浮選法で棄却される尾鉱の銅濃度が0.4~0.5wt%程度であることから、転炉スラグを還元して銅濃度0.5wt%以下の棄却できるスラグを得ることを目標とした。また本研究では、金を含む珪酸鉱からの新たな金回収方法として、スラグを還元する際に珪酸鉱を添加して回収される銅分に珪酸鉱中の金を吸収させる方法を想定し、スラグの還元処理中に珪酸鉱を添加することも試みた。この時珪酸鉱の溶解性を向上させるために石灰石を添加したケースもあったので、結果的には、種々のスラグ組成での還元処理試験を行なったことになった。本章では、小型試験炉を用いた転炉スラグの還元処理におけるスラグの還元挙動、簡易平衡計算による微粉炭の反応効率と最適操業条件の推定、微量元素の分配について述べる。

## 5. 2 試験設備および方法

### 5. 2. 1 試験設備

Fig. 5-1に試験設備の模式図を示した。試験炉はP S転炉型の円筒形で傾転可能であり、大きさは煉瓦内径1500mm、長さ1675mmで内径25mmの羽口が150mmピッチで6本取り付けられている。微粉炭は耐圧ホッパーに蓄えられており、ロータリーフィーダーによって切り出され羽口元まで空気で流送される。羽口では反応用の空気と微粉炭を混合して炉内に吹き込めるようになっており、必要に応じて酸素富化も可能である。珪酸鉱および石灰石を添加する場合は、炉上のビンよりシュートで投入する。排ガス処理設備として、水冷ジャケット式の高スクリューおよび電気集塵機が設けられている。

### 5. 2. 2 試験方法

試験には、商業用転炉で産出されたスラグを熔融状態のまま用いた。1バッチ3～4tの熔融した転炉スラグを炉口より装入し、羽口から微粉炭と（酸素富化）空気を吹き込んで還

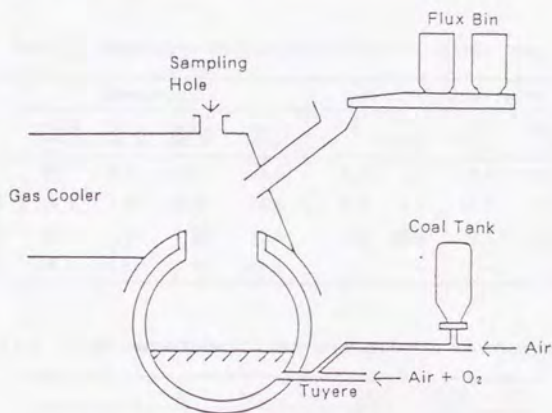


Fig.5-1 Schematic diagram of the pilot furnace.

元した。吹き込み量は、微粉炭5~8kg/min、空気15~40Nm<sup>3</sup>/minで、試験水準によっては吹き込み空気中の酸素濃度が40%までの酸素富化を行なった。後述するように、還元方法としては羽口からの微粉炭吹き込み以外にいくつかの吹錬方法を試した。試験水準によっては、吹錬中に炉上のシュートから珪酸鉍および珪酸鉍の溶解性を向上させるための石灰石を添加した。炉口上のフードにはサンプリング孔があり、ここから吹錬中のスラグサンプルの採取および炉内の溶体の温度、酸素分圧の測定を行なった。吹錬終了後、炉を傾転させて炉内の溶体をレードルに排出し、レードル内でスラグとメタルの分離を行なった。

Table 5-1および5-2に使用した微粉炭および珪酸鉍の組成と粒度分布を示した。Table 5-3には転炉スラグと還元処理後の産出スラグの品位の一例を示した。試験に供した転炉スラグは、試験1回毎に商業用転炉から受け入れたので、その品位は通常の操業のパラッキの範囲内で試験毎に異なっていた。またTable 5-3の還元処理後のスラグ組成の欄には、珪

Table 5-1 Composition and size distribution of pulverized coal.

Composition (wt.%)	T.C	F.C	V.M.	Ash
	64.7	38.0	39.2	21.5
Size distribution (wt.%)	-44	+44~-88	+88~-125	+125 (μm)
	64.7	26.9	7.7	1.6

Table 5-2 Compositions and size distributions of silicate ores.

	Composition				Size distribution (wt.%)			
	SiO <sub>2</sub> (wt.%)	Fe (wt.%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	Au (g/t)	-5	+5 ~-13	+13 ~-25	+25 (mm)
A	89.7	4.12	0.27	4.7	0.5	1.7	78.5	19.3
B	86.2	1.56	6.85	24.9	0.3	0.4	91.8	7.5
C	85.3	1.18	7.19	50.6	2.5	10.4	70.4	16.5
D	86.2	1.01	7.34	222.5	—	—	—	—

Table 5-3 Typical compositions of converter slags before and after experiment.

	Cu	Fe	Fe2+	Fe3+	SiO <sub>2</sub>	CaO
Before exp.	4.85	46.5	26.0	20.3	20.3	1.46
After exp.	0.53	36.5	33.7	2.66	34.4	7.46

(wt.%)



酸鉱および石灰石を添加した試験で得られたスラグの組成を示したが、試験は産出スラグの組成が次の3水準になるように行なった。

- (I) 鉄-シリカ比  $((\text{wt}\%\text{Fe})/(\text{wt}\%\text{SiO}_2)) \approx 2$ ,  $\text{wt}\%\text{CaO} \approx 1 \sim 2$
- (II) 鉄-シリカ比  $\approx 1$ ,  $\text{wt}\%\text{CaO} \approx 1 \sim 2$
- (III) 鉄-シリカ比  $\approx 1$ ,  $\text{wt}\%\text{CaO} \approx 4 \sim 8$

水準(I)は転炉スラグに珪酸鉱も石灰石も加えずに還元する場合、水準(II)は珪酸鉱のみを加えた場合、水準(III)は珪酸鉱と石灰石を加えた場合である。

### 5. 3 試験結果および考察

#### 5. 3. 1 スラグの還元方法の確立

Fig. 5-2に試みた還元方法を模式的に示した。

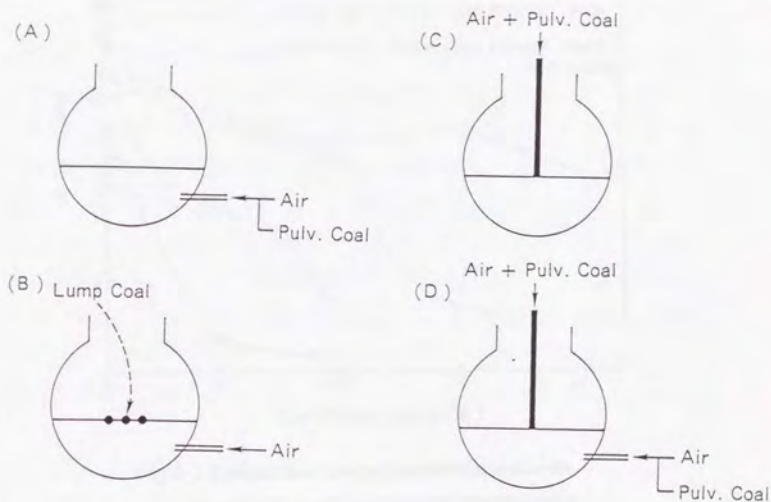


Fig.5-2 Schematic illustration of reduction methods.

- (A) 羽口から微粉炭と空気の吹き込み。
- (B) 塊炭を炉口から投入、羽口から空気吹き込み。還元は塊炭によって行ない、羽口からの空気で浴の攪拌と塊炭の燃焼を行なわせようとする方法。
- (C) 上吹きランスからの微粉炭と空気の吹き込み。
- (D) 羽口および上吹きランスからの微粉炭と空気の同時吹き込み。羽口からは還元条件（微粉炭の理論燃焼空気量より少ない空気量）で吹き込んで還元を行わせ、上吹きランスからは酸化条件（微粉炭の理論燃焼空気量にほぼ等しい空気量）で吹き込んで熱補償を行なわせようとする方法。

Fig.5-3に、石炭の使用量（処理したスラグに対する重量比率）に対するスラグ中の銅濃度の変化を（A）～（D）の4つの方法について比較して示した。（A）の羽口からの微

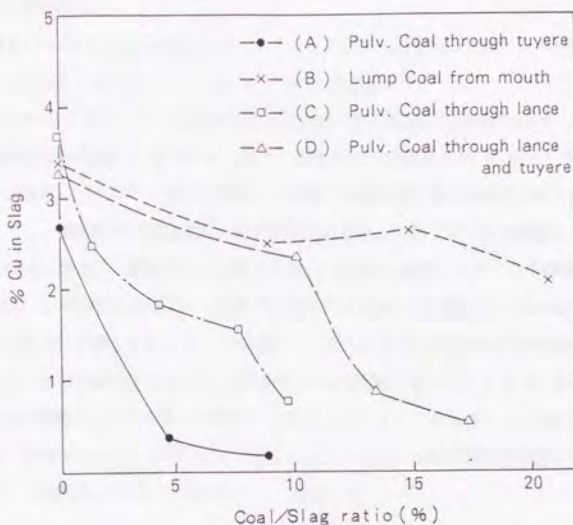


Fig.5-3 Comparison among reduction methods.

(A),(B),(C) : without silicate ore addition.

(D) : with silicate ore addition, the top lance used only in the first half period.

粉炭と空気の吹き込みでは、微粉炭の吹き込み量がスラグに対して約5wt%でスラグ中の銅品位は0.5wt%以下となっており、4つの方法の中で還元剤としての石灰の効率が最も良いのが分かる。なおFig. 5-3に示した(A)法の例では、吹き込み空気と微粉炭の比(空気Nm<sup>3</sup>/微粉炭kg、以下V/Cと示す)が平均で3.33となっていたが、スラグの還元はこのV/Cに大きく依存しており、この点については後述する。(B)の塊炭による方法ではスラグの銅品位はほとんど低下しなかった。投入した塊炭は羽口と反対側の炉壁近くに吹きだまり状態となって反応率は低く、還元は不十分で溶体温度は低下した。(C)の上吹きランスからの微粉炭の吹き込みおよび(D)の羽口および上吹きランスからの微粉炭の吹き込みでは、スラグ中の銅濃度はある程度低下したものの、珪酸鉍を装入していることを考慮しても(A)に比べると微粉炭の必要量はかなり多かった。これは上吹きランスから微粉炭を吹き込む場合、羽口からの吹き込みに比べて浴中への微粉炭の侵入距離が短いためと思われる。

以上のようにスラグの還元方法としては、羽口からの微粉炭の吹き込みが最も効率が良いことが分かったので、以下この方法を用いて試験を行なった。

Fig. 5-4に、羽口からの微粉炭吹き込み法による代表的な試験操業例を示した。トータル操業時間は100分間で、前半の60分間でフラックス(珪酸鉍および石灰石)を装入した。スラグの還元にはV/Cの制御が重要で、試験では微粉炭の単位時間当たり吹き込み量はほぼ一定とし、単位時間当たり送風量と酸素富化率を変えることでV/Cを制御した。酸素富化を行なった場合は、酸素富化空気量を21%O<sub>2</sub>の空気量に換算してV/Cを評価した。なおV/Cは7.1が空燃比1に相当し、スラグを還元するためには当然のことながら7.1以下のV/Cで吹き込む必要がある。スラグの温度はフラックスの投入速度と送風空気の酸素富化率およびV/Cを調節することで1473Kから1573Kの範囲に保った。スラグの還元度はジルコニア式の酸素プローブを用いて測定した酸素分圧によっても判定した。測定された酸素分圧は、式(5-1)において温度が少し変化してもFeOとFeO<sub>1.5</sub>の活量の比は変化しないと仮定して、一定温度(1473K)に標準化<sup>4)</sup>して使用した。

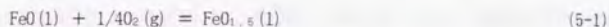


Fig. 5-4に示した試験操業例では、標準化した酸素分圧は還元処理前のスラグで $10^{-7.5}$  atmで還元反応の進行とともに低下し、還元処理終了時では約 $10^{-13}$  atmとなっていた。還元処



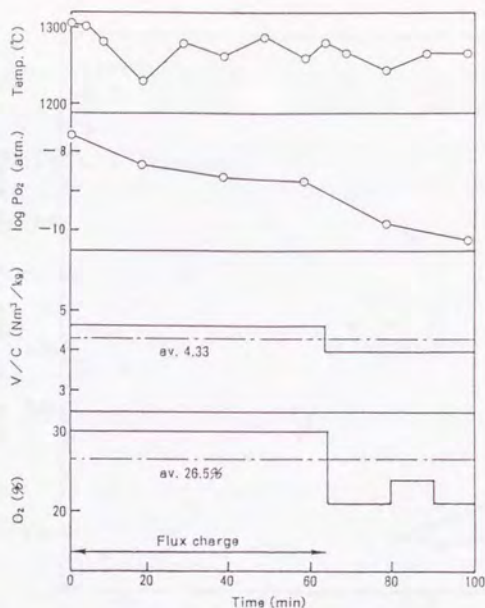


Fig.5-4 An example of typical operation.

理後のスラグ中の銅濃度は0.47wt%であった。

### 5. 3. 2 スラグの還元挙動

転炉スラグ中には30wt%程度のマグネタイトが含まれており、転炉スラグの還元処理ではまずマグネタイトの還元挙動が注目される。Fig. 5-5に、試験操業の途中あるいは終点において得られたスラグの酸素分圧とスラグ中の $(\text{wt}\%\text{Fe}^{3+})/(\text{wt}\%\text{Fe}^{2+})$ の関係をスラグ組成で層別して示した。酸素分圧は測定値を1473Kに標準化して示した。スラグの酸素分圧と $(\text{wt}\%\text{Fe}^{3+})/(\text{wt}\%\text{Fe}^{2+})$ については、式(5-1)より次式の関係が導かれる。

$$\log(\text{wt}\%\text{Fe}^{3+}/\text{wt}\%\text{Fe}^{2+}) = 1/4 \log P_{\text{O}_2} - \log(\gamma_{\text{FeO}1.5}/\gamma_{\text{FeO}}) - \log K_T \quad (5-4)$$

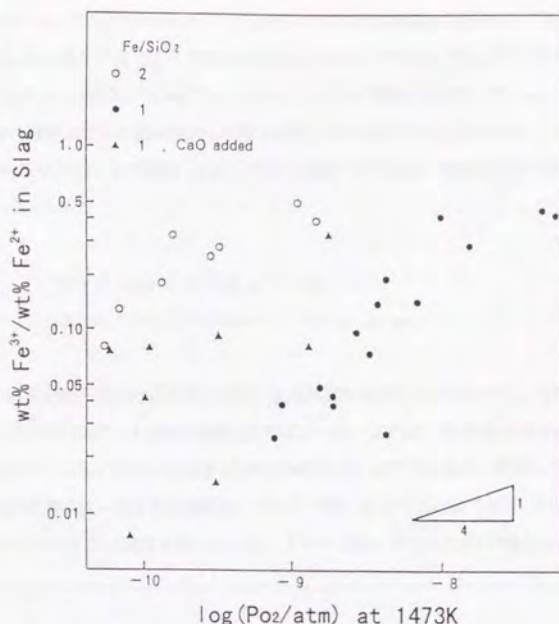
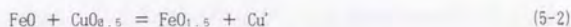


Fig.5-5 Relation between  $\text{wt}\% \text{Fe}^{3+}/\text{wt}\% \text{Fe}^{2+}$  ratio and oxygen pressure in slag.

ここで $\gamma_1$ はスラグ中の成分Iの活量係数、 $K_f$ は温度 $T$ (K)における式(5-1)の反応の平衡定数である。スラグ中の $\text{FeO}_{1.5}$ と $\text{FeO}$ の活量係数の比 $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}/\gamma_{\text{FeO}}$ が一定と仮定すると、 $\log(\text{wt}\% \text{Fe}^{3+}/\text{wt}\% \text{Fe}^{2+})$ は $\log P_{\text{O}_2}$ に対して傾き1/4の直線となるはずである。Fig.5-5では、いずれの組成においても酸素分圧の低下とともに $\log(\text{wt}\% \text{Fe}^{3+}/\text{wt}\% \text{Fe}^{2+})$ は低下しているが、その傾きは1/4よりも大きい傾向を示している。これはFig.5-5に示した酸素分圧領域およびスラグ組成では、還元が進むほど $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}/\gamma_{\text{FeO}}$ が大きくなることを示唆している。またスラグ組成による違いに注目すると、鉄-シリカ比が1と2では1の方が $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}/\gamma_{\text{FeO}}$ が大きく、一方鉄-シリカ比1においてCaOの添加により $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}/\gamma_{\text{FeO}}$ が低下する傾向にあることが分かる。これらの傾向は定性的にはTurkdogan<sup>5)</sup>やKemoriら<sup>6)</sup>の結果と一致している。

Fig.5-6には、スラグ中の  $(\text{wt}\% \text{Fe}^{3+})/(\text{wt}\% \text{Fe}^{2+})$  の比と銅濃度の関係を、スラグ組成で層別して示した。個々の点でスラグ温度は異なっており、プロットはかなりばらついてはいるが、 $(\text{wt}\% \text{Fe}^{3+})/(\text{wt}\% \text{Fe}^{2+})$  の低下とともにスラグ中の銅濃度も低下している。一方、転炉スラグ中に溶解している銅はほとんど酸化物態と考えられ、スラグ中の  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  の濃度（すなわち  $\text{FeO}$  と  $\text{FeO}_{1.5}$  の濃度）とスラグ中に溶解している銅の濃度は次式で関係付けられる。



$$K = (\alpha_{\text{FeO}_{1.5}} \cdot a_{\text{Cu}^+}) / (\alpha_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{CuO}_{0.5}}) \quad (5-3)$$

スラグの還元処理の終点付近を考えると、金属銅相が共存しているので  $a_{\text{Cu}}$  はほぼ1となる。そこでスラグ中の  $\text{FeO}_{1.5}$  と  $\text{FeO}$  の活量係数の比が一定であれば、式(5-3)より  $\log((\text{wt}\% \text{Fe}^{3+})/(\text{wt}\% \text{Fe}^{2+}))$  と  $\log(\text{wt}\% \text{Cu})$  は傾き1の直線関係を示すはずであるが、前述したように  $\text{FeO}_{1.5}$  と  $\text{FeO}$  の活量係数の比は本実験範囲において一定と見なすことはできず、Fig.5-6のプロットは1よりやや小さな傾きを示している。スラグの鉄-シリカ比が2の場合の方が1の場合

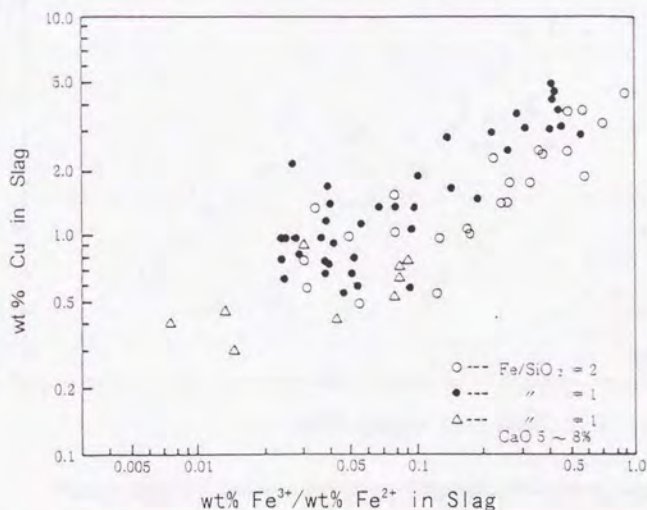


Fig.5-6 Relation between  $\text{wt}\% \text{Cu}$  and  $\text{wt}\% \text{Fe}^{3+}/\text{wt}\% \text{Fe}^{2+}$  ratio in slag.



に比べて同じ  $(\text{wt}\%\text{Fe}^{3+})/(\text{wt}\%\text{Fe}^{2+})$  比に対してやや低い銅濃度を示す傾向にあるが、鉄-シリカ比が1でCaOを添加したケースでは  $(\text{wt}\%\text{Fe}^{3+})/(\text{wt}\%\text{Fe}^{2+})$  が0.02~0.03以下で銅濃度は0.5wt%以下となっている。この  $(\text{wt}\%\text{Fe}^{3+})/(\text{wt}\%\text{Fe}^{2+})$  をスラグ中のマグネタイト濃度に換算すると2wt%程度となる。この結果は、Floydら<sup>3)</sup>の1t/バッチ規模のSubmerged combustion furnaceを用いた転炉スラグの還元処理試験において、銅濃度が0.4~0.6wt%程度に低下したスラグ中のマグネタイト濃度は1.0~2.5wt%であったという結果に良く一致している。

Fig.5-7にはスラグ中の銅濃度を標準化した酸素分圧に対してスラグ組成で層別して示した。どのスラグ組成においても、酸素分圧の低下とともに銅濃度が低下している。同じ酸素分圧で比較すると、鉄-シリカ比が2の場合の方が1の場合より銅濃度が高くなる傾向にある。CaOの添加の影響ははっきりしない。鉄-シリカ比が1の場合にスラグ中の銅濃度を0.5%とするには、1473Kに標準化した酸素分圧で $10^{-9.8} \sim 10^{-1.0}$  atmまでスラグを還元する必要がある。

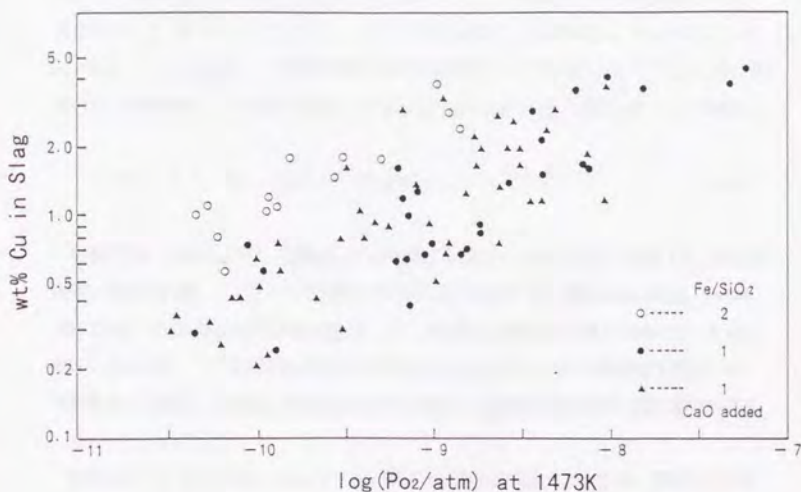


Fig.5-7 Relation between wt%Cu and oxygen pressure in slag.

### 5. 3. 3 平衡計算に基づく最適操業条件の検討

#### (1) 平衡計算方法

珪酸鉍を添加せずに転炉スラグのみを還元処理する場合にはスラグ温度の低下は問題とならず、送風空気の酸素富化は必要なくV/Cを3程度として微粉炭の吹き込みを行えば特に問題なくスラグの還元ができた。しかし珪酸鉍を添加する試験においては、V/Cを低くすると熱不足となってスラグの温度が維持できず珪酸鉍が未溶解で残留し、スラグ温度を上げようとV/Cを高くするとスラグの還元ができなかった。そこで、珪酸鉍を処理する場合について、スラグの温度を維持しつつスラグの還元も達成する最適な操業条件を平衡計算を応用して推定することにした。

平衡計算は簡略化したもので、考慮した元素はFe, SiO<sub>2</sub>, CaO, Zn, C, H, O, N<sub>2</sub>の8元素およびその他成分(平均分子量65)である。想定した相はガス相とスラグ相のみでメタル相は無視した。計算に取り入れた各相中の成分をTable 5-4に、計算に用いた標準自由エネルギー変化のデータ<sup>7)</sup>をTable 5-5に示した。スラグ中の各成分の活量係数は、 $\gamma_{FeO}=0.8$ 、 $\gamma_{Fe3O4}=0.5$ 、 $\gamma_{ZnO}=2.4$ とし、計算の簡略化のため温度やスラグ組成によらず一定とした。酸素分圧は計算結果として得られるCO(g)およびCO<sub>2</sub>(g)の分圧から、次式に基づいて求めた。

$$2CO + O_2 = 2CO_2 : \Delta G' = -564840 + 173.3 T \quad (J)^{7)} \quad (5-5)$$

計算に用いた初期スラグ、珪酸鉍の化合物組成をTable 5-6に示した。初期スラグ組成は、実際に試験で処理したスラグの分析値の代表的な値を採用した。微粉炭は85wt%C、5wt%H、10wt%SiO<sub>2</sub>、また石灰石は純粋なCaCO<sub>3</sub>とした。熱精算に必要な生成熱と比熱のデータは文献<sup>8)</sup>によった他、スラグの比熱や造還熱は商業炉の制御に用いられる経験値を使用した。放散熱および煉瓦への蓄熱は操業前後の炉の外壁および煉瓦内壁の温度の測定値から推定した。

計算は以下の方法で行なった。まず微粉炭の反応効率の推定においては、簡略化のため熱バランスは考慮せずに温度は一定とし、またバッチプロセスであることを無視して、処理したスラグ、投入したフラックス、吹き込んだ酸素富化空気および微粉炭が閉鎖系において平衡に達したと仮定して計算を行なった。微粉炭効率を考慮にいれた最適操業条件の

Table 5-4 Phases and components considered in the calculation

Phases	Components
Gas(g)	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Zn, N <sub>2</sub>
Slag(l)	FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ZnO, SiO <sub>2</sub> , CaO, Others

Table 5-5 Standard free energy changes of reactions

Reaction	$\Delta G'$ (J)	Reference
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (l) + CO (g) = 3FeO (l) + CO <sub>2</sub> (g)	-3470 - 18.98T	(7)
ZnO (s) + CO (g) = Zn (g) + CO <sub>2</sub> (g)	178020 - 111.67T	(7)
H <sub>2</sub> O (g) + CO (g) = H <sub>2</sub> (g) + CO <sub>2</sub> (g)	-35980 + 31.84T	(7)

Table 5-6 Mineral composition of converter slag and silicate ore

	Mineral composition (wt%)						
	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	ZnO	Others
Converter slag	17.4	43.5	0	20.0	1.0	6.2	11.9
Silicate ore	0	0	7.1	90.0	0	0	2.9



検討においては、同様の計算に熱バランスを考慮に入れ、スラグ温度を維持するのに必要な送風空気の酸素富化率を求めた。これらの計算では排ガスが逐次系外に排出されることを無視したが、最終的には1回の操作を多数のステップに分けそれぞれのステップに平衡計算を適用することで、系の示す酸素分圧や排ガス組成の経時変化を計算によって求め、実験値と比較した。

## (2) 微粉炭の反応効率の推定

スラグの還元を行なう上で最も重要な制御項目は $V/C$ であった。Fig. 5-8に1回の試験操作における平均 $V/C$ と産出スラグ中の銅濃度の関係を示した。「平均の $V/C$ 」と言う意味は、試験操作によっては操作の途中で意図的に $V/C$ やその他の操作条件を変えたり、あるいは一定の条件で送風を行おうとした試験でも結果的に微粉炭の切り出し量の制

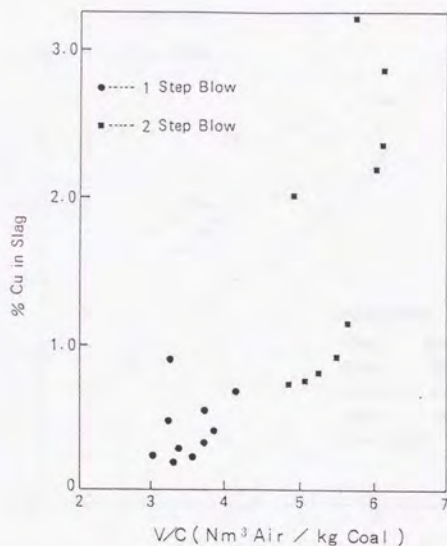


Fig.5-8 Relation between wt%Cu in slag and air/coal ratio,  $V/C$ .

御がうまくできずにV/Cが変動したが、それらの操作中のV/Cの変動を無視して1回の操作で吹き込んだ微粉炭と空気の積算量から求めたV/Cということである。図中、“1 Step Blow”で示した点はV/Cを一定に保って行なった試験の結果、“2 Step Blow”で示した点は操作の前半と後半でV/Cを意図的に変えた試験の結果を示している。“2 Step Blow”は前半はV/Cを高くしてスラグ温度を上げて珪酸鈣の溶解を促進し、後半はV/Cを下げてスラグを還元しようとしたものである。系が定常状態にないバッチプロセスであって、しかもV/Cは時間とともに変化しているのであるから、平均のV/Cでスラグの最終状態を論ずるのは厳密に言えば正しくない。しかし、Fig.5-8に示したように、大まかな傾向は読み取れ、平均V/Cが低いほど銅濃度が低くなっているのが分かる。

Fig.5-9に、還元処理後のスラグの酸素分圧を平均V/Cに対して示した。平均V/Cが低いほどスラグの酸素分圧は低くなっており、V/Cが4前後でスラグの酸素分圧は $10^{-12}$  atm程度となっている。Fig.5-9には、プロットした実験の平均的な条件 (Fig.5-9中

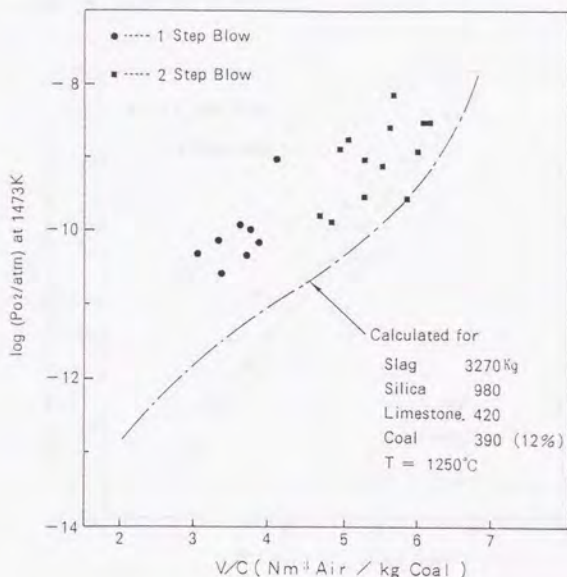


Fig.5-9 Relation between measured oxygen pressure in product slag and air/coal ratio, V/C, in comparison with calculated value.

に示した。以下この条件を基に検討を進めた。)において平衡計算により求めた酸素分圧の値を破線で示した。平衡計算により得られた酸素分圧の値は実験値よりかなり低い値を示しており、この差は $V/C$ が低くなるほど大きくなるように見える。この差を微粉炭の反応効率の差に起因するものと考え、酸素分圧の測定値に基づいて微粉炭効率 $\eta$  (%)を次のように定義した。すなわち吹き込んだ微粉炭の一部のみが反応に関与したとして平衡計算を行ない、計算結果として得られた酸素分圧が測定値に一致した時の、反応に関与したと仮定した微粉炭の実際に吹き込んだ微粉炭に対する比率 (%)を微粉炭効率 $\eta$  (%)とした。

Fig. 5-9に示したそれぞれの試験操作について、処理したスラグの量、組成、温度、微粉炭と空気の吹き込み量等の実績値と酸素分圧の測定値を用いて微粉炭効率を求めた。Fig. 5-10に得られた微粉炭効率を平均 $V/C$ に対して示したが、両者の間には明確な直線関係が認められ、微粉炭効率 $\eta$  (%)は次式で近似される。

$$\eta (\%) = 24.6 + 11.9 (V/C) \quad (5-6)$$

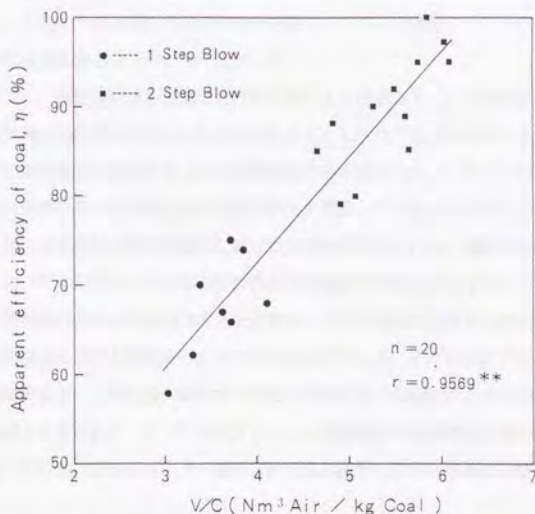


Fig. 5-10 Relation between apparent efficiency of coal and air/coal ratio,  $V/C$ .



微粉炭効率率は羽口風速、羽口深さ、スラグ温度、単位時間当りの微粉炭吹き込み量等にも当然影響されると思われ、考えられる要因を取り込んで重回帰分析を行なったが、 $V/C$ 以外に有意となる因子は見出せなかった。実際、処理スラグ量を増やして浴深を大きくしたり、羽口風速を上げて微粉炭効率の向上を試みる試験も行なったが、式(5-6)の関係から大きく異なる結果は得られなかった。

### (3) 最適操業条件の検討

前項に述べたように $V/C$ が低いほど微粉炭効率も低くなるので、単に $V/C$ を低くしてもスラグの酸素分圧はそれほど下がらず、また反応する微粉炭量が少なくなって発熱量が減るのでスラグ温度が維持できなくなる。スラグ温度を維持するためには酸素富化率を上げたり、時間当りの微粉炭吹き込み量と送風量を増加させることが必要になる。しかし送風空気の酸素濃度が30%を超えると羽口ボックスで微粉炭に着火が起こる現象が見られ、送風空気の酸素濃度は安全上30%が上限と考えられた。また時間当りの吹き込み量を増やすと当然のことながら微粉炭の原単位の増加を招く。スラグを還元しつつこれらの条件を満たす適切な操業条件を以下のように検討した。

Fig. 5-11に、微粉炭効率を考慮した平衡計算により求めた $V/C$ と酸素分圧の関係、および平衡計算と熱精算を組み合わせで求めた $V/C$ とスラグ温度を維持するために必要な送風空気の酸素濃度の関係をトータル微粉炭吹き込み量をパラメーターとして示した。図中の実線は前項に示した平衡計算を微粉炭効率を考慮して行なったもので、 $V/C$ に応じて反応に関与する微粉炭量を強制的に減じて計算を行なっている。酸素分圧は $V/C$ の低下とともに下がり、またトータル微粉炭吹き込み量が多いほど低くなる。

この計算結果に基づいて熱バランスを計算し、スラグ温度を維持するために必要な送風空気の酸素濃度を求めた結果をFig. 5-11中の破線で示した。 $V/C$ の低下とともに微粉炭の反応効率が低下して反応量が減少するため、さらに $V/C$ の低下とともに微粉炭の有効発熱量が減少するために、 $V/C$ の低下とともに送風空気の酸素濃度を高くする必要がある。また、同じ $V/C$ でもトータル微粉炭吹き込み量が少ないほど必要な酸素濃度は高くなる。

Fig. 5-11より、目標とするスラグの酸素分圧に応じてそれぞれの微粉炭原単位における送風空気の必要酸素濃度を読み取ることができる。例えば目標酸素分圧を $10^{-9}$  atmとする

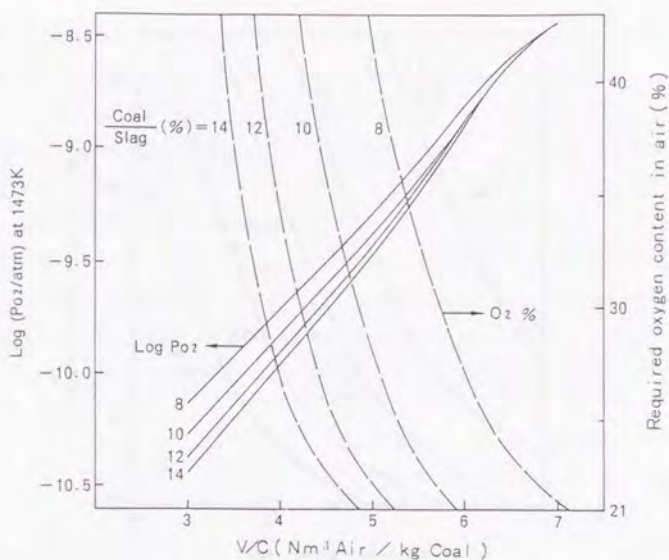


Fig.5-11 Calculated oxygen pressure in product slag and  $O_2$  content in air required for maintaining slag temperature as function of  $V/C$  for different values of coal/slag ratio.

と、トータル微粉炭量をスラグ量に対して14%とする場合には $V/C$ は約4.4でこの時の必要酸素濃度は約24%となる。微粉炭量がスラグ量に対して8%では $V/C$ を約3.8としなければならないが、この場合は送風空気の酸素濃度を40%としても熱不足となりスラグ温度が維持できない。

以上のようにして目標酸素分圧に応じて必要な総微粉炭量と送風空気の酸素濃度を読み取り、Fig.5-12の曲線で示した。図中プロットは実験値を示しており、数字は還元処理終了時のスラグの酸素分圧の測定値を示している。簡略化した平衡計算であるにもかかわらず、計算値と実験値が良く一致していると言える。既にFig.5-7に関連して述べたように、スラグ中の銅濃度を0.5%まで下げようとする、スラグの酸素分圧が1473Kに標準化した値で  $10^{-9.8}$  atmとなるまで還元すればよい。微粉炭量をできるだけ少なくするために送風空

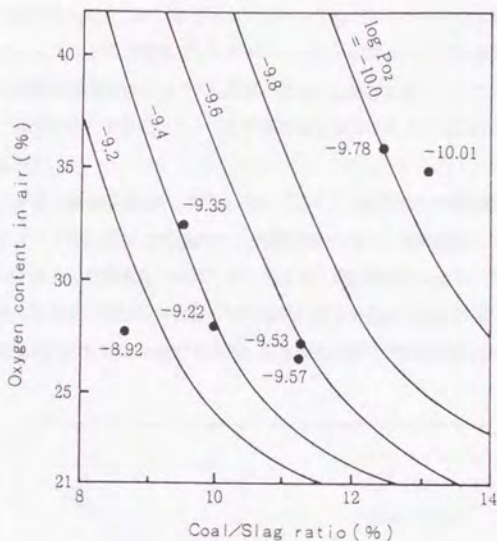


Fig.5-12 Required coal amount and  $O_2$  content in air  
for different values of oxygen pressure in product slag.  
Lines : calculated values, Dots : experimental results  
Numbers denote oxygen pressure in slag in terms of  $\log(P_{O_2}/\text{atm})$ .

気の酸素濃度を上限と考えられる30%とすると、必要なトータル微粉炭量はスラグ量に対して12%となり、このときの $V/C$ はFig.5-11から約4.3と求められる。ただしこれは小型試験炉における最適条件であり、放散熱の比率が小さくなる大型の商業炉であれば微粉炭原単位、酸素原単位ともに低減が期待できる。スケールアップする際も、本研究において用いた手法で最適操業条件を求めることができると考えられる。

#### (4) 平衡計算による経時変化のシミュレーション

前項までの検討では、計算の簡略化のため1回の操業を1ステップとしてスラグ、フラ



ックスおよび吹き込んだ酸素富化空気と微粉炭の積算量が全体として平衡に達すると見なして計算を行なった。しかし本プロセスはバッチ操業であり炉内の状況は経時的に変化するが、このような1回の操業を1ステップとしての計算ではこの経時変化を求めることはできずまた最終到達状態についても誤差が大きいと思われる。そこで1回の操業を多数のステップに分けそれぞれのステップに平衡計算を適用することで反応の進行状況を求めることにした。

前項で求めた最適操業条件、すなわちV/C 4.3、送風空気の酸素濃度30%、トータル微粉炭量はスラグ量に対し12%の条件で、操業時間を100分、珪酸鉱および石灰石は前半の70分で添加するとした操業を、20のステップに分けて計算を行なった。熱精算は行なわず、温度は最初1573Kから終点で1523Kまで直線的に変化するとした。計算で得られた酸素分圧の経時変化をFig. 5-13の実線で示した。最終到達状態での酸素分圧は約 $10^{-10}$  atmとなつて

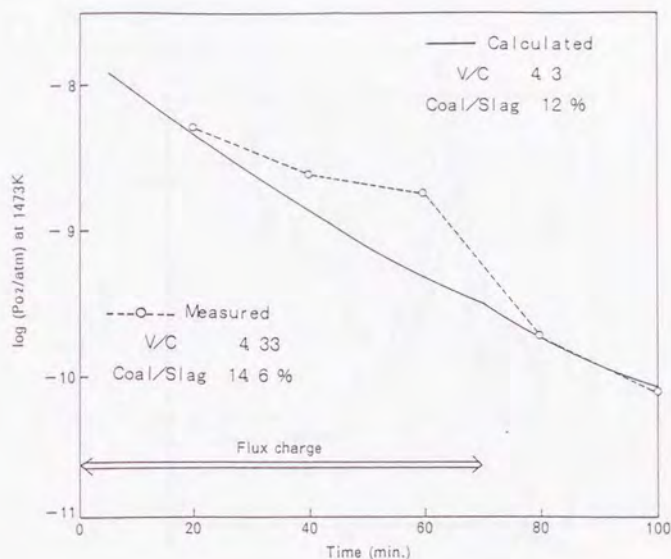


Fig.5-13 Calculated and measured variation of oxygen pressure in slag

おり、Fig. 5-12によってこの操業条件を求めたときの目標とした酸素分圧 $10^{-9}$  atmよりやや低くなったがその差はわずかであり、前項において行なった1回の操業を1ステップの計算で近似しての検討はほぼ妥当なものと考えられる。Fig. 5-13には、計算条件とほぼ同じ条件において試験操業を行なった時の酸素分圧の測定値もプロットで示したが、計算値とよく一致していた。

Fig. 5-14に、排ガス中の $\text{CO}_2/\text{CO}$ 比の経時変化を実験値と計算値を比較して示した。排ガス中の $\text{CO}_2/\text{CO}$ 比は吹き込まれる微粉炭量の瞬時値にかなり敏感に反応するため実験値は大きく変動している。そこで平衡計算においては、それぞれのステップでの微粉炭の吹き込み量の実績値を用いて計算を行なった。計算値と実験値を比較すると、全体としての変化の傾向は良く一致しており、反応の進行とともに $\text{CO}_2/\text{CO}$ 比は低下している。したがって微粉炭の吹き込み量が安定している場合には排ガス中の $\text{CO}_2/\text{CO}$ 比は反応の進行度を監視する良い指標となろう。

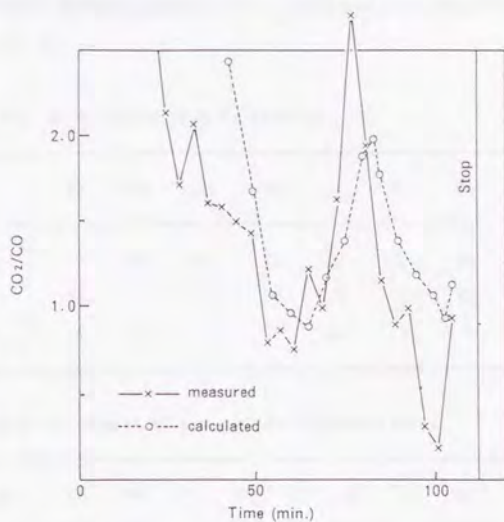


Fig.5-14 Calculated and measured variation of  $\text{CO}_2/\text{CO}$  ratio in waste gas.

### 5. 3. 4 微量元素の分配とその回収方法

Table 5-7に、産出スラグ中の鉄—シリカ比が約1でCaO品位が8wt%程度となるように転炉スラグに珪酸鉱および石灰石を添加し、スラグ中の銅濃度が0.5wt%となるまで還元した場合の、微量元素の各相への分配率を示した。Pb, Znはそれぞれ39%, 46%がダストとして回収され、残りは主としてPbはメタル、Znはスラグへ分配される。As, Sb, Bi, Niは大部分がメタル中へ回収されるが、Coの回収率は40%程度であった。これらの結果は吾妻ら<sup>9)</sup>の基礎実験結果と良く一致した。

ここで回収されたダストはPbとZnの合計品位で50~60wt%であるのでPb, Zn製錬プロセスの原料となる。しかし回収された銅メタルには、Table 5-8に分析値の一例を示したように電解精製工程に好ましくないPbやV属元素が高い濃度で含まれているので、直接既存の工程（例えば転炉の造銅期）へ繰り返すことは難しい。そこで例えば真空精製プロセス<sup>10)</sup>によってこれらの微量元素を分離回収した後に銅転炉へ繰り返すフローが考えられる。Ni, Co, Au, Agは通常の電解精製工程以降のプロセスで回収されよう。全体のフローの一例をFig. 5-15に示した。

Table 5-7 Distribution of minor elements.

	Zn	Pb	As	Sb	Bi	Ni	Co	Sn
Metal	5	45	83	75	67	95	40	90
Slag	56	9	8	24	0	5	60	6
Dust	39	46	9	1	33	0	0	4

Table 5-8 An example of assay of the recovered metal.

Element	Zn	Pb	As	Sb	Bi	Ni	Co	Sn	Fe	Cu
wt%	1.00	3.92	1.40	1.51	0.03	0.96	1.40	0.88	3.39	85.3



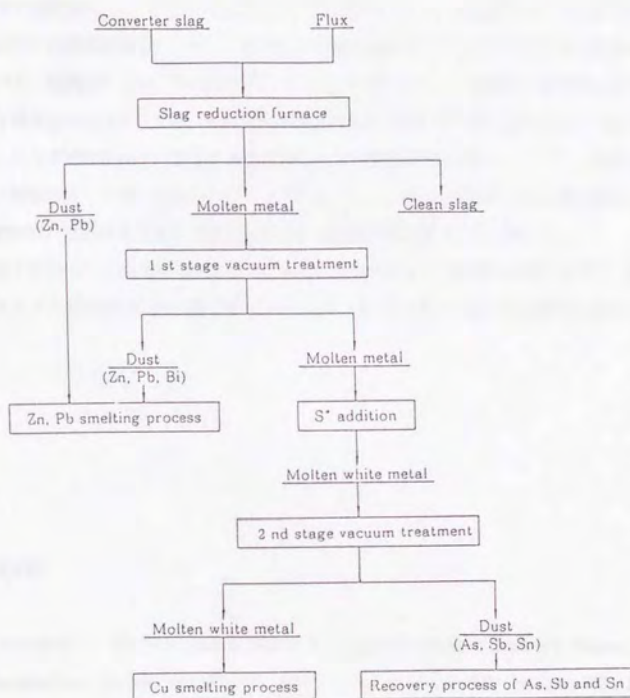


Fig.5-15 Proposed process flowsheet for the recovery of valuable metals from molten copper converter slag.

#### 5. 4 結言

スラグ処理量4t/バッチのP S 転炉型の小型試験炉を用いて、銅転炉スラグを還元処理するプロセスの開発試験を行なった。羽口からの微粉炭吹き込みによってスラグは効率よく還元でき、銅濃度0.5wt%以下の棄却可能なスラグが得られた。この時のスラグ中のマグネタイト濃度は2wt%以下、またスラグの示す酸素分圧は1473Kでの標準化値で $10^{-9}$ - $10^{-8}$  atmであった。スラグの酸素分圧の測定値を基に算出された微粉炭の反応率は、 $V/C$ （吹き込み空気/微粉炭比）と強い相関があり、 $V/C$ が小さくなるほど微粉炭の反応率は低下した。この微粉炭の反応率を考慮した簡易平衡計算の結果は実験値によく一致した。

回収されたメタルにはPb, Zn, Sb, As, Bi, Sn, Niなどがかなりの濃度で含まれるので、回収されたメタルを既存の工程に繰返すためにはこれらの元素の分離回収工程が必要となる。

#### (参考文献)

- 1) Petersson, S., Norro, A. and Eriksson, S. : Extractive Metallurgy of Copper. (Yannopoulos, J.C. and Agarwal, J.C. eds.), Vol.1, p.317-330, (1976), TMS-AIME
- 2) Ammann, P.R., Kim, J.J., Crimes, P.B. and Brown, F.C. : Extractive Metallurgy of Copper (Yannopoulos, J.C. and Agarwal, J.C. eds.), Vol.1, p.331-350, (1976), TMS-AIME
- 3) Floyd, P.J., Leahy, G.I., Player, R.L. and Wright, D.J. : The Australas. IMM Conference, p 3231-327, (1978), Aus. IMM.
- 4) 家守伸正・黒川 晴正・幸塚善作 : 日本鉱業会誌, Vol.102, p.41-47, (1986)
- 5) Turkdogan, E.T. : Trans.TMS-AIME, Vol.224, p.294-298, (1962)
- 6) Kemori, N., Shibata, Y. and Tomono, M. : Metall. Trans. B, Vol.17B, p.111-117, (1986)

- 7) 矢沢彬編：非鉄金属製錬。(1980)。日本金属学会
- 8) Kubaschewski, O. and Alcock, C. B. : Metallurgical Thermochemistry. (1979), Pergamon Press
- 9) 吾妻伸一・井上洋・板垣乙未生・矢沢彬：日本鉱業会昭和58年度春季大会講演要旨集, p.385-386. (1983)
- 10) Okajima, Y., Kimura, T., Mori, Y. and Kusakabe, T. : Metall. Rev. of MMIJ. Vol. 2, No. 2, p. 90-101. (1986)



## 6. 1 緒言

銅あるいは鉛精鉱の乾式製錬では、鉱石および溶剤中の金、銀は粗銅、粗鉛中に吸収され、最終的には電解精製時に生じるアノードスライム中に濃縮されるので、これらスライムからの金、銀の回収が行われる。銅電解スライムからの金、銀の回収では、一般的には、スライムを最初硫酸浸出または硫酸化焙焼により脱銅後、酸化焙焼によりセレンを揮発分離し、焙焼後の濃物を溶融炉で溶剤を加えて還元溶錬して金、銀を貴鉛中に捕集する。鉛電解スライムからの金、銀の回収では、普通スライムを溶融炉で直接溶解して金、銀を貴鉛中に濃縮する。また、粗鉛の乾式精製法であるパークス法では、粗鉛に亜鉛を添加して金、銀を亜鉛クラストとして回収するが、このクラストから亜鉛を蒸留すると、貴金属に富んだ貴鉛が得られる。

これらの3種類の貴鉛からは、通常灰吹法により金、銀が回収される。すなわち、貴鉛中の鉛やビスマス、アンチモン、銅、亜鉛などの不純物はいずれも金、銀よりも酸化されやすいので、これらを順次酸化除去して金、銀を回収するものである。普通、この酸化除去は、分銀炉と呼ばれる反射炉で溶融貴鉛の表面に空気あるいは酸素富化空気を吹き付けて行なう<sup>1)</sup>が、近年TBR C<sup>2)</sup>(上吹き回転炉)を用いる方法や、特殊なランスを用いて酸素を溶融貴鉛浴の底から導入する方法<sup>1), 3)</sup>も提案され実用化されている。

いずれの型式の炉を用いるにせよ、不純物の分別回収や終点判定のためには酸化反応の進行度を操業中に精度良く知る必要がある。しかしながら、この分銀反応については、古くから操業が行われてきたにもかかわらず、理論的あるいは実験的に解析が試みられた例は少なく、操業管理は熟練者の勘と経験に頼ってきた。たとえば分銀炉の操業では、スラグや金属の色や流動性、あるいは湯面の状況やスラグの生成速度から、そのつど作業者が反応の進行度を推定して操炉を行ってきた。

本研究の目的は、分銀工程(貴鉛の酸化による銀回収工程)における反応の進行度と溶体の示す酸素分圧との関係を明らかにし、酸素センサーによって測定した溶体の酸素分圧が操炉の指針となりうることを示すことにある。まず、簡略化した平衡計算により分銀工程の酸素分圧変化の概略を推定し、ついで小型ルツボを用いた基礎実験により貴鉛の酸化過程の酸素分圧変化を測定した。さらに、商業用分銀炉での操業中の酸素分圧変化を測定

し、精製過程にあるメタルの組成との対応を確認した。

## 6. 2 平衡計算による酸素分圧変化の推定

### 6. 2. 1 計算方法

実験に先立ち、簡略化した平衡計算により分銀工程における酸素分圧変化の概略を推定した。

計算では、分銀過程を多数のステップに分け、各ステップでは貴鉛中に少量の酸素富化空気が吹き込まれて平衡に達すると仮定して生成する相の量と組成を平衡計算により求め、生成したガスは系外に排出され凝縮相のみ次ステップに持ち込まれるとして計算を繰り返した。このような計算では、初期貴鉛当りの積算酸素量が同じであっても、ステップの取り方により各元素の各相への分配は厳密には異なってくる。しかしながら、以下に述べるような計算条件では、分割幅が初期貴鉛 1 kg 当りの導入酸素量で 41 程度以下であれば、分割幅は計算結果にほとんど影響を与えなかった。そこで計算に当たっては、反応過程の変化も捕えられるように、初期メタル組成に応じて各ステップでの導入酸素量を初期貴鉛 1 kg 当り 1 または 2 l とし、反応の開始から終点までのステップ数が 20~30 程度となるように分割した。平衡計算には後藤の方法<sup>4)</sup>を用いた。生成する相としてはガス、スラグ、メタルの 3 相とし、Ag, Cu, Pb, Sb, Bi, Te, Zn および O, N の 9 元素を考慮した。実際分銀工程では、貴鉛中の Ag 品位が高くなると貴鉛の融点上昇するために、反応の後半ではメタルの温度はやや高く制御されるが、本計算においては簡略化のため熱バランスは考慮せず、反応温度は 1273 K 一定とした。したがって本計算結果と操業結果の差には、計算温度を一定としたことに起因する誤差が含まれている。Table 6-1 に想定した各相の構成成分を、Table 6-2 に使用した標準生成自由エネルギーを示す。平衡計算には各相における各成分の活量係数が必要であるが、本研究で想定した多元系の溶液について直接活量を測定した例は見あたらなかった。そこで、本研究では第一次近似として、メタルは理想溶液として、スラグについては陰イオンが共通であることから、Table 6-1 のように想定した構成成分が理想溶液を成すとして取り扱うこととした。

Table 6-3 に計算に用いた初期貴鉛組成を示した。(A) は、スライム処理工程において銅電解スライムと鉛電解スライムを同時処理した場合の貴鉛の組成である。(B)、(C)

はそれぞれ銅電解スライム、鉛電解スライムを単独で処理した場合を想定したものである。

(D) はパークス法産出の貴鉛を想定したものである。なお酸化用空気の酸素濃度は80%とした。

Table 6-1 Assumed components in each phase.

Phase	Components
Gas	$N_2, O_2, PbO, Sb_4O_6, Bi, Te_2, Zn$
Slag	$Ag_{0.5}, Cu_{0.5}, PbO, SbO_{1.5}, TeO_2, ZnO$
Metal	$Ag, Cu, Pb, Sb, Bi, Te, Zn$

Table 6-2 Standard Gibbs free energies of formation

Reaction	$\Delta G^\circ$ (J/mol)	Ref.
$Pb(l) + 1/2 O_2(g) = PbO(g)$	$59750 + 53.01T \log T - 240.12T$	4)
$Pb(l) = Pb(g)$	$193910 + 18.84T \log T - 158.49T$	4)
$4 Sb(l) + 3 O_2(g) = Sb_4O_6(g)$	$-1237540 + 346.64T$	5)
$Bi(l) = Bi(g)$	$193180 + 101.0T$	6)
$2 Te(l) = Te_2(g)$	$74960 + 40.88T \log T - 185.74T$	7)
$Ag(l) + 1/4 O_2(g) = Ag_{0.5}(s)$	$-26020 + 40.00T$	8)
$Cu(l) + 1/4 O_2(g) = Cu_{0.5}(l)$	$-58800 + 19.55T$	8)
$Pb(l) + 1/2 O_2(g) = PbO(l)$	$-195100 + 77.70T$	8)
$Sb(l) + 3/4 O_2(g) = SbO_{1.5}(l)$	$-332170 + 100.63T$	5)
$Bi(l) + 3/4 O_2(g) = BiO_{1.5}(l)$	$-225560 + 82.22T$	6)
$Te(l) + O_2(g) = TeO_2(l)$	$-315470 + 176.15T$	8)
$Zn(g) + 1/2 O_2(g) = ZnO(s)$	$-460440 + 198.32T$	8)

Table 6-3 Initial compositions of metals for calculations (wt.%).

Type	Ag	Cu	Pb	Sb	Bi	Te	Zn
A	33.8	9.5	14.9	10.9	27.6	3.2	—
B	30.0	5.0	55.0	—	10.0	—	—
C	30.0	5.0	12.0	—	53.0	—	—
D	73.0	2.0	20.0	—	—	—	5.0



## 6. 2. 2 計算結果

Fig.6-1、6-2に、Table 6-3に示した4ケースの貴鉛について、反応した酸素量 (Nl/初期メタルkg) に対するメタル中のAg品位と酸素分圧の変化を示す。当然のことながら、反応した酸素量の増加とともにAg品位も酸素分圧も上昇していく。初期Ag品位の高い (D) では20l/kg程度の酸素で、他の3ケースでは50~60l/kgの酸素でほぼ純粋なAgが残る。酸素分圧は (A)、(B)、(C) ではほぼ同様の変化を示しており、反応の前半では  $10^{-6}$  atm~ $10^{-5}$  atm でゆるやかに変化するか終点付近では急激に上昇し、 $10^{-1}$  atm程度となる。ケース (D) ではZnの酸化が起こるごく初期に酸素分圧は  $10^{-1.5}$  atm程度を示すが、その後急激に上昇し  $10^{-5}$  atmから  $10^{-5}$  atmでいったん停滞したのち終点付近で再び急激に上昇する。いずれのケースでも反応過程での酸素分圧の変化幅が大きく特に終点付近での変化が著しいことから、酸素分圧の測定値によって反応進行度をモニターでき終点判定の良い指標になりうると考えられる。

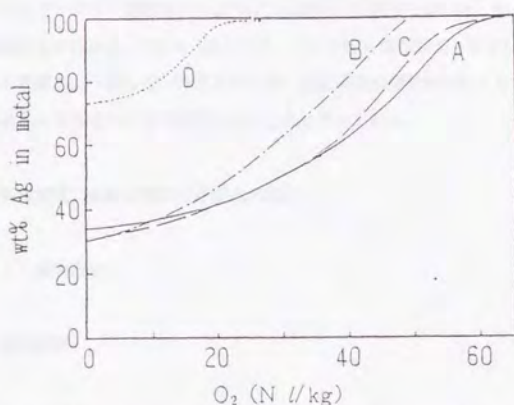


Fig.6-1 Calculated composition change during cupellation.

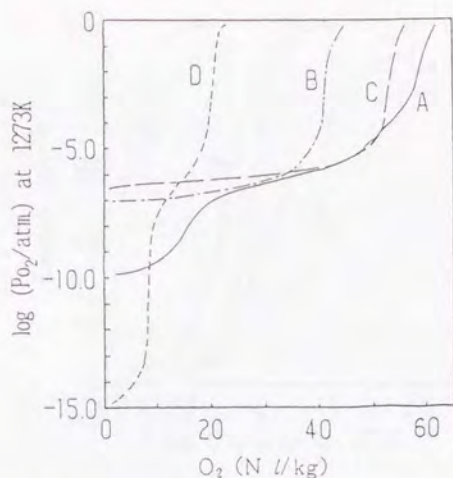


Fig.6-2 Calculated oxygen pressure change during cupellation.

Fig.6-3に、(A)について各元素の酸化率と酸素分圧の関係を示した。酸化物の標準生成自由エネルギーからも推察されるように、低酸素分圧側からSb、Pb、Bi、Cu、Teの順に酸化が進むことがわかる。Fig.6-3はスラグ、メタル相を理想溶液と仮定した計算結果であり必ずしも実際とは一致しないと思われるが、反応過程の酸素分圧によりどの元素が酸化されつつあるかを推定できる可能性を示すものと考えられる。

### 6. 3 基礎実験における酸素分圧変化の測定

#### 6. 3. 1 実験方法

##### (1) 供試試料

計算に用いた(A)～(D)の組成にそれぞれ対応した次の(a)～(d)の4種の貴鉛を各実験に用いた。組成はTable 6-4に示す。(a)は銅および鉛電解スライムを同時に処理している工程の分銀炉で実際に処理されている貴鉛である。(b)、(c)はそれぞ

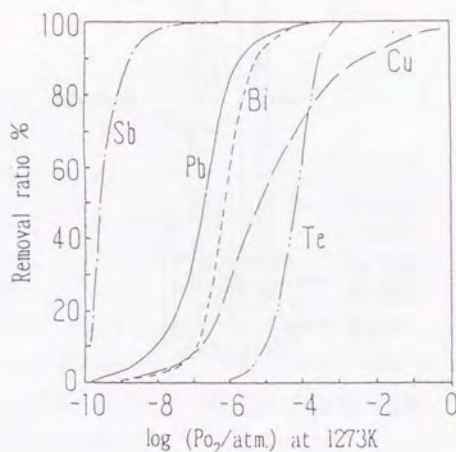


Fig.6-3 Removal ratio of each element.

Table 6-4 Initial compositions of metals for experiments (wt. %).

Type	Ag	Cu	Pb	Sb	Bi	Te	Zn	Au
a	25.1	6.59	19.6	10.1	29.5	3.27	—	1.70
b	31.8	5.30	51.9	—	10.2	—	—	—
c	31.6	4.20	10.0	—	51.8	—	—	—
d	71.4	2.0	19.2	—	—	—	4.8	—

れ銅電解スライム、鉛電解スライムの単独処理を想定したもの、(d)はバークス法を想定したものである。(b)～(d)はそれぞれ電気銀、電気鉛等を所定の品位になるように調合し、黒鉛坩堝中でいったん溶解、鑄造して用いた。

## (2) 測定方法

貴鉛約2kgをアルミナルツボに入れ、シリコニット炉内で窒素ガスを吹き付けながら昇温し約1000℃で溶解した。温度安定後、アルミナ管をメタル中に浸漬して酸素約0.5l/minを吹き込んで酸化した。ただし試料(a)では、酸化の初期にアルミナ管先端にSb-Pb酸



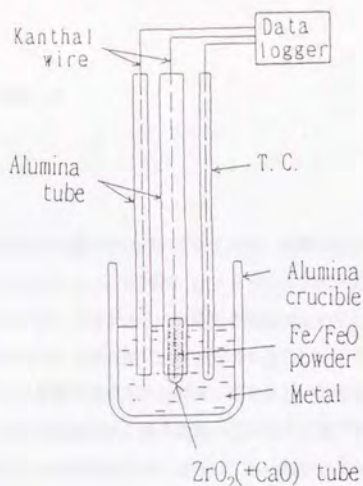


Fig.6-4 Schematic diagram of the oxygen sensor.

化物が付着して閉塞したので、反応の前半は酸素を浴表面に吹き付けることで酸化を行なった。酸素の吹き込み開始直前および所定の吹き込み酸素量毎に石英管でメタルサンプルを吸引採取し分析した。酸素分圧は、Fe/FeOを参照極とするジルコニア式酸素センサーとR熱電対をメタル中に浸漬して連続的に測定した。Fig.6-4にその概略を示した。一部の実験（試料a）では、同様の構成の市販の消耗型酸素プローブ（山里エレクトロナイト製）をメタル中に浸漬することで測定を行なった。いずれの場合も構成される電池およびその起電力と酸素分圧の関係<sup>9)</sup>は以下のように示される。

Fe, FeO / ZrO<sub>2</sub>(+CaO) / O in metal

$$E = RT/4F \cdot \ln(P_{O_2}/P_{O_2}') \quad (6-1)$$

E : 起電力 (mV)

P<sub>O<sub>2</sub>'</sub> : 参照極Fe, FeOの平衡酸素分圧 (atm)

$$(RT \ln P_{O_2}' = -526800 + 129.6 T \quad (J))$$

P<sub>O<sub>2</sub></sub> : 溶体中の酸素分圧 (atm)

R : 気体定数 (8.3144 J / (mol · K))

F : ファラデー定数 (96.485 J / (mV · mol))

T : 温度 (K)

### (3) 標準化方法

酸化反応の進行度を溶体の酸素分圧で判定する場合、酸素分圧はあるひとつの温度で評価されたものでなくてはならない。本実験ではシリコニット炉内の温度はほぼ一定に制御したものの、浴中に酸化ガスを吹き込んでいるため浴温度は必ずしも一定には保たれていない。また、商業炉においても毎回同じ温度で測定することは不可能で若干の温度変動は生じる。そこではずれた温度で測定された酸素分圧をある一定温度に標準化する必要がある。本研究では、若干の温度変動に伴う酸素分圧の変化を補正するために、家守ら<sup>9)</sup>の銅自溶炉スラグの酸素分圧の標準化方法にならい、系の酸素分圧がBi (メタル (d) についてはPb) の酸化還元平衡によって支配されていると仮定し、以下のように測定値を標準化した。



式(6-2)より、

$$\ln \{ (a_{\text{Bi}}/a_{\text{BiO}_{1.5}})^{4/3} \} = \ln P_{\text{O}_2} - \Delta G' (T)/RT \quad (6-3)$$

式(6-3)において温度が少し変化しても $a_{\text{Bi}}/a_{\text{BiO}_{1.5}}$ は一定であると仮定すると、標準化された酸素分圧は次式で表される。

$$\log P_{\text{O}_2}^* = \log P_{\text{O}_2} + (\Delta G' (T^*)/T^* - \Delta G' (T)/T) / (2.303 R) \quad (6-4)$$

T\* : 標準化温度 (K)

T : 測定温度 (K)

P<sub>O<sub>2</sub></sub>\* : 標準化された酸素分圧 (atm)

P<sub>O<sub>2</sub></sub> : 測定温度における酸素分圧 (atm)

ΔG' (T) : 温度Tにおける式(6-2)の反応の標準自由エネルギー変化

なおメタル (d) については、式(6-2)の反応の代わりに、 $2\text{Pb (l)} + \text{O}_2 = 2\text{PbO (l)}$ の反応を用

いた。

### 6. 3. 2 結果および考察

#### (1) 測定の安定性と再現性

本研究で対象としたメタルの酸化過程の酸素分圧変化が、前述した構成の酸素センサーで安定的に検出できるかをまず確認した。メタル (a) を約1000°Cで酸素を吹き付けてある程度酸化させたところで消耗型の酸素プローブをメタル中に浸漬して酸素分圧を測定したところ、10秒程度で安定した起電力が得られ、また連続して行なった2回の測定結果は1273 Kに標準化した値でそれぞれ $10^{-5.37}$ 、 $10^{-5.42}$  atmとよく一致していた。

Fig. 6-5にはメタル (a) を酸化中の酸素分圧変化の測定例を示した。曲線はFig. 6-4に示したセンサーによる連続測定値、プロットは消耗型プローブによるものである。連続測定値がときどき急激な低下を示しているのは測定極のカンタル線が溶損したためで、この場合カンタル線を押し込むと起電力値は回復した。酸化時間の経過とともに酸素分圧が上昇する様子が検出されており、また2種のセンサーの測定値はよく一致していた。以上の結果より貴鉛酸化過程の酸素分圧変化は、本研究で採用したFe/FeOを参照極とするジルコニア式酸素センサーにより検出できると言える。

#### (2) 吹錬中の酸素分圧変化

Fig. 6-6に吹き込み酸素量 ( $O_2$ NI/初期メタルkg) に対する酸素分圧の変化を4種の貴鉛について示した。当然のことながら酸素の吹き込みとともに酸素分圧は上昇して行く。メタル (a) では酸化開始時の酸素分圧 (1273 Kに標準化した値、以下同様) は約 $10^{-9}$  atmで、 $10^{-6}$  atm付近まで緩やかに変化した後急激に上昇している。Sbを含まずPbの多いメタル (b) でも同様の傾向を示しているが、同じ酸素量でみると酸素分圧は (a) より高くなっている。Biを多く含む (c) では、酸素分圧は吹き込み酸素量が70 NI/kgを越えるあたりまで $10^{-9}$  atm程度であり変化していない。メタル (d) ではZnを含むため酸化開始時の酸素分圧は約 $10^{-14}$  atmと低く、初期Ag品位が高いためその後は急激に上昇する。いずれのメタルでも酸素分圧が $10^{-1}$  atm程度で吸い上げサンプルはほぼ粗銀となっており、終点と見なさ



れた。

以上のような傾向はFig.6-2に示した平衡計算結果とおおむね一致しており、貴鉛の酸化過程の酸素分圧変化の傾向は簡略化した平衡計算でも推定できることがわかる。

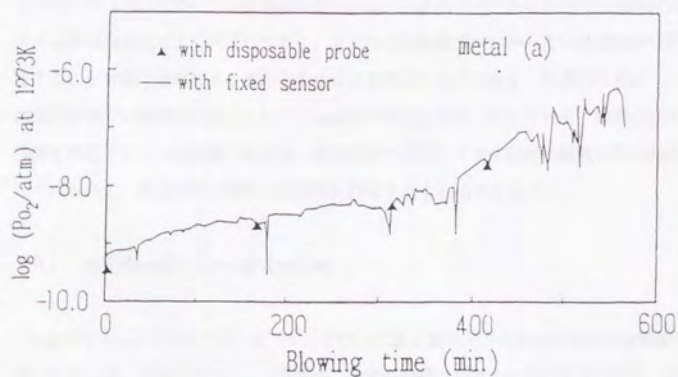


Fig.6-5 An example of oxygen pressure measurement during cupellation.

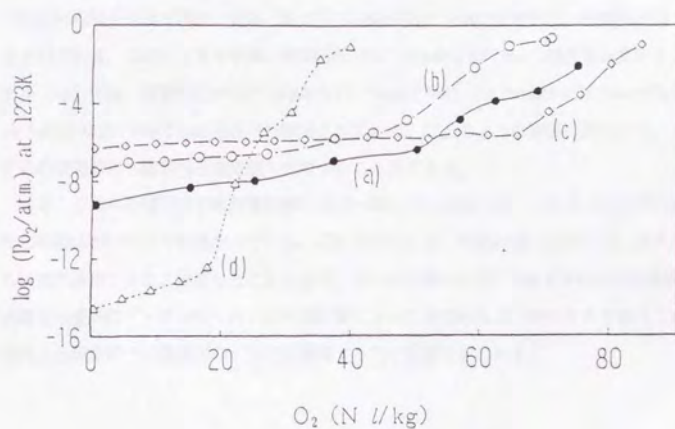


Fig.6-6 Oxygen pressure change during cupellation.

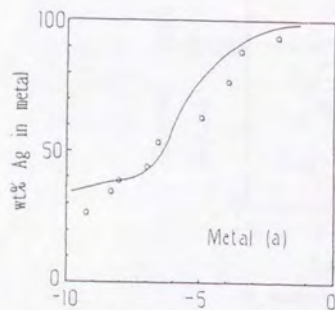
### (3) メタルのAg品位と酸素分圧

Fig. 6-7に酸素分圧とメタル中のAg品位の関係を4種の貴鉛について示した。プロットは実験値、曲線は実験に供したメタル(a)～(d)の組成にそれぞれ対応した組成のメタル(A)～(D)についての平衡計算値である。いずれのメタルにおいても酸素分圧とメタル中のAg品位はよく対応しており、メタルの初期組成がわかっていれば酸素分圧を測定することで酸化過程にある貴鉛中のAg品位を知ることができる。Bi品位の高い(c)では反応前半での酸素分圧変化に対するAg品位の変化が大きくなっていて、酸素分圧からAg品位を推定することは困難であるが、終点付近では他のメタル同様に酸素分圧の変化が著しくなるので、終点判定に酸素分圧測定を利用することはできよう。

### (4) 各元素が酸化される酸素分圧域

Fig. 6-8-1, 2にメタル(a)と(d)について各元素のメタルからの除去率を酸素分圧に對して示した。下図のプロットは実験値、上図の曲線は前述の平衡計算値である。酸化率の実験値は、Ag, Auの酸化率をゼロと仮定してメタルの分析値から算出した。Fig. 6-8より各元素の除去が進行する酸素分圧域がわかる。メタル(a)では、酸素分圧が $10^{-8}$  atm付近でSbとPbの除去がほぼ同時に進み、Biは $10^{-8}$  atmから $10^{-4}$  atmの比較的に広い酸素分圧域で除去されている。CuはBiよりやや高い酸素分圧の $10^{-7}$  atmから $10^{-3}$  atmで除去されている。メタル(d)では、酸素分圧が $10^{-14}$  atmから $10^{-12}$  atmでZnが、 $10^{-8}$  atmから $10^{-4}$  atmでPbが、 $10^{-6}$  atmから $10^{-2}$  atmでCuがそれぞれ除去されている。以上のような関係に基づいて、スラグの分別回収にも酸素分圧測定値を利用することができる。

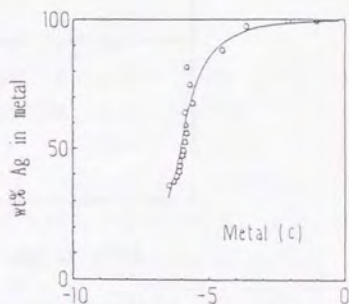
なお、これらの傾向は平衡計算結果とほぼ一致しているものの、メタル(a)でのSbとPbの挙動についてはやや異なっている。これは主として、平衡計算ではスラグ、メタルともに理想溶液であると仮定したこと起因していると思われる。Fig. 6-8のような関係は、正確な活量係数データが得られれば平衡計算によっても求めることができるであろうが、実用上は商業炉での操業中のデータを蓄積する方が近道と思われる。



log ( $P_{O_2}/\text{atm}$ ) at 1273K

(1) Metals (a) and (A).

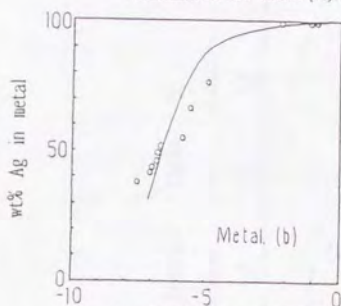
○ : observed for metal (a).  
— : calculated for metal (A).



log ( $P_{O_2}/\text{atm}$ ) at 1273K

(3) Metals (c) and (C).

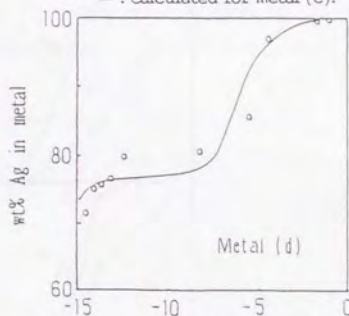
○ : observed for metal (c).  
— : calculated for metal (C).



log ( $P_{O_2}/\text{atm}$ ) at 1273K

(2) Metals (b) and (B).

○ : observed for metal (b).  
— : calculated for metal (B).



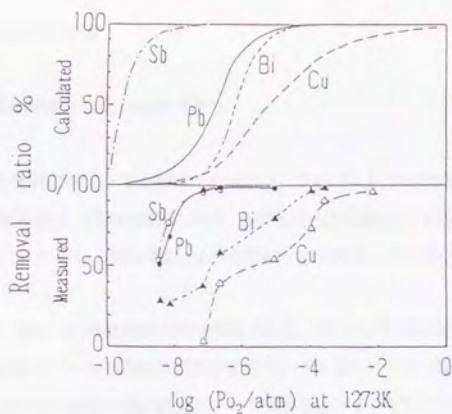
log ( $P_{O_2}/\text{atm}$ ) at 1273K

(4) Metals (d) and (D).

○ : observed for metal (d).  
— : calculated for metal (D).

Fig.6-7 Comparison of the experimental and calculated relations between oxygen pressure and wt.% Ag in metals.

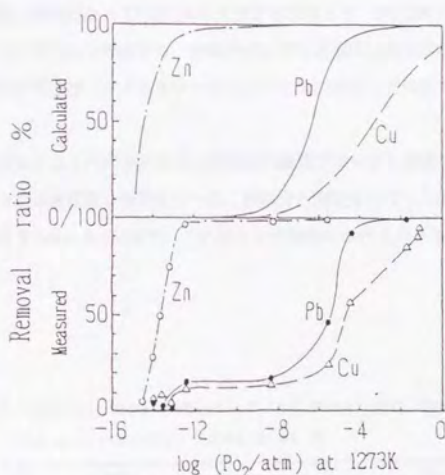




(1) Metals (a) and (A).

Top figure : Calculated for metal (A).

Bottom figure : measured for metal (a).



(2) Metals (d) and (D).

Top figure : Calculated for metal (D).

Bottom figure : measured for metal (d).

Fig.6-8 Comparison of the experimental and calculated relations between oxygen pressure and removal ratio of each element.

#### 6. 4 商業炉における測定

##### 6. 4. 1 商業用分銀炉とその操作方法<sup>1)</sup>

本研究において測定の対象とした商業用分銀炉は、炉内に入れ替え式のテスト（炉床）を有する定置式反射炉で、有効容積は0.25m<sup>3</sup>、溶解能力は産出銀として1600kg/バッチである。熱源は重油バーナーで、貴鉛の酸化は内径50mmの上吹きランス3本から空気を吹き付けて行なう。

この商業炉の1回当りの操作時間は約72時間である。テスト内に約2000kgの貴鉛を装入して溶解し、上吹きランスから浴面に空気を吹き付けず主としてSb、Pb、Biを密陀（スラグ）として除去する。貴鉛の追い装入によって湯面を上げることとテストの湯抜き口の高さを調節することで生成した密陀をテストの外に流し出す。以上の作業を繰り返し、メタル相中の貴金属を濃縮していく。次に、ソーダ灰を装入してTeをソーダスラグとして分離する。最後に差し鉛を行なってPbO主体のスラグを生成させ、酸化銅の活量を下げることによってこのスラグ中にCuを除去する。精製中のメタル温度は1100℃前後に保たれる。精製終了後、湯温を若干上げ、メタルをいったんレードルに排出した後銀アノードに铸造する。

酸素分圧の測定はテスト内のメタル中に消耗型の酸素プローブを浸漬させて行なった。同時にメタルサンプルを採取し分析を行った。酸素分圧測定を行なった操作において処理された貴鉛の組成をTable 6-5に示す。これはルツボ実験におけるメタル（a）の組成に近い。

Table 6-5 Initial composition of the metal for measurement  
in a commercial furnace (wt. %).

Ag	Cu	Pb	Sb	Bi	Te	Au
27.7	7.20	10.0	12.8	25.6	3.70	2.50

## 6. 4. 2 測定結果

Fig.6-9に、得られた酸素分圧とメタル中の(Ag+Au)品位の関係を示す。図中、添字は測定の実行された順序を示しており、1は初期装入貴鉛の溶解直後、1～6の間で貴鉛の追い装入と密陀の排出が行なわれており、7と8、8と9の間でそれぞれソーダ処理と差し鉛が行われ、9ではほぼ終点となっていた。ルツボ実験同様、酸素分圧は精製の進行とともに上昇しており、溶解直後で約 $10^{-8}$ atm、終点では約 $10^{-3.3}$ atm、この時のメタルの(Ag+Au)品位は97.9wt%であった。精製過程での酸素分圧測定値とメタルの貴金属品位の対応はルツボ実験ほどは単純ではないが、これは貴鉛の追い装入、ソーダ処理、差し鉛などを行なっているためであろう。しかしながら反応の進行とともに酸素分圧とメタルの貴金属品位がともに上昇していくのは同じであり、それぞれの商業プラントでの操作パターンや初期貴鉛組成に応じたFig.6-9のような関係が把握できれば、酸素分圧の測定値が操業制御のよい指針となろう。

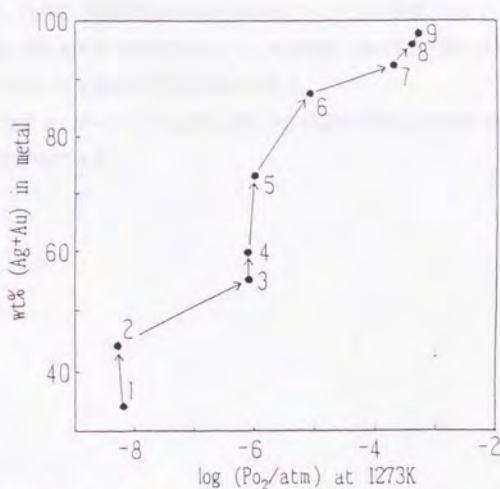


Fig.6-9 Oxygen pressure change during cupellation in a commercial furnace.



## 6. 5 結言

分銀工程における溶体の酸素分圧と組成の関係を、簡略化した平衡計算によって推定するとともに、基礎実験および商業炉において調査した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 分銀工程においてメタルの示す酸素分圧変化は、Fe/FeOを参照極としたジルコニア式酸素センサーで検出可能であった。
- (2) 酸素分圧は精製の進行とともに上昇して行き、特に終点付近での酸素分圧変化が著しかった。
- (3) 精製過程のメタル中の貴金属品位や各元素の酸化率は、酸素分圧の測定値とよく対応していた。ただし貴金属品位と酸素分圧の対応の仕方や、各元素が酸化される酸素分圧域は、初期貴鉛の組成によりやや異なっていた。
- (4) 上記の関係の大まかな傾向は、理想溶液を仮定した平衡計算によっても推定できた。ただし、初期貴鉛の組成や操作パターンがある程度決まっている商業炉での操業における関係を正確に求めようとする場合、現状では平衡計算によるよりも操業中のデータを蓄積する方が近道であろう。
- (5) 酸素センサーによって測定したメタルの酸素分圧は、終点判定などの分銀工程制御に利用できる。

(参考文献)

- 1) 森山健一・瀬川力・日下部武：資源と素材、Vol.109, p.266-269, (1993)
- 2) Morrison, B.H., et al.,: U.S. Patent 4581064, (1986)
- 3) Barrett, K.R. and Knight, R.P. : Precious Metals '89 (Jha, M.C. and Hill, S.D., eds.), p.465-473, (1988), TMS
- 4) Shimo, R., Ogawa, O. and Goto, S. : H.H. Kellogg International Symposium Quantitative Description of Metal Extraction Processes (Thermeris, N.J. and Duby, P.F., eds.), p.83-109, (1991), TMS
- 5) 板垣乙未生, 李龍鶴, 矢沢彬 : 東北大学選研彙報, Vol.39, p.135-145, (1983)
- 6) 板垣乙未生, 露口誠一, 矢沢彬 : 東北大学選研彙報, Vol.38, p.119-130, (1982)
- 7) Kubaschewski, O. and Alcock, C.B. : Metallurgical Thermo-chemistry (Fifth edition), (1979), Pergamon press
- 8) 矢沢彬編 : 非鉄金属製錬, (1980), 日本金属学会
- 9) 家守伸正, 黒川晴正, 幸塚善作 : 日本鉱業会誌, Vol.102, p.41-47, (1986)

## 第7章 結論

### 7. 1 本研究の総括

本研究の目的は、Outokumpu型自溶炉とP S転炉を中心とする乾式銅製錬反応の解析に平衡計算を応用し、実際の炉内における製錬反応の解析に対する平衡計算の有用性を確認するとともに、実炉内の反応状況や反応機構についての理解を深め、本製錬プロセスの改善に寄与することにあった。特に本研究では、試験炉あるいは商業炉で種々の調査、測定を行ない、これら実際の炉内での製錬反応現象について平衡計算結果を基に考察を加え、その反応機構の推定や平衡計算結果の操業管理への応用の可能性について検討した。対象としては、オートクランプ型自溶炉内の総括製錬反応、自溶炉反応シャフト内の反応機構、P S転炉内の反応機構のほか、転炉で生成するスラグからの銅およびその他の有価金属の回収を目的としたスラグの還元処理プロセス、さらに銅製錬工程の最終段階である電解精製スライムからの貴金属回収プロセスを取り上げた。

以下に本研究内容の要点を述べる。

#### (1) 銅製錬自溶炉への平衡計算の適用 (第2章)

後藤によって開発された平衡計算法に、酸素効率および精鉱未燃率なるパラメーターを導入した。さらに生成するマットおよびスラグの物量をより正確に算出するため、平衡計算に取り入れた元素以外の元素は、一括してその他成分として処理した。本研究で提案した計算法により自溶炉内の総括製錬反応を解析したところ、次のことが明らかとなった。

- (1) 計算されるマット品位が実績値に一致するように酸素効率を選ぶことにより、マット、スラグおよびガス相の主要元素組成の計算値は実績値と良い一致を示した。因みに酸素効率は92~96%であった。
- (2) スラグ中の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 濃度に関しては、計算値と実績値の一致は非常に悪かったが、スラグ中の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の活量係数を見直すことにより比較的良い一致が得られた。
- (3) 酸素分圧については測定値の方が計算値よりも常に2倍程度高く、またスラグ中の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の活量係数を見直しても、スラグ中の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 濃度は実績値の方が計算値よりも1~4%高かった。これらのことは、自溶炉装入物に含まれる $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、あるいは反応



シャフト上部で精鉱の一部が過酸化されて生成した $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が平衡値以上に過剰にスラグに吸収されることを暗示しているものと考えられる。

- (4) 精鉱バーナーの性能が十分でない場合には、計算によって求まる反応温度が測定値よりもかなり高くなり、この温度差は精鉱未燃率を評価することによってある程度説明された。

## (2) 自溶炉シャフト内の溶融粒子の示す酸素分圧変化のシミュレーション (第3章)

二粒子モデルに基づいて、シャフト内を落下する溶融粒子が示す酸素分圧の変化を平衡計算により求め、測定値と比較した。計算では、反応する精鉱およびフラックスとガス相は常に平衡に達していると仮定し、反应用空気量は一定としたまま、反応する精鉱およびフラックス量を徐々に増やしながら平衡計算を繰り返すことにより、シャフトの上部から下部に向かってのそれぞれの地点の酸化状態を求めた。その結果、以下のことがわかった。

- (1) シャフト内で溶融粒子が示す酸素分圧の低下は、精鉱粒子の一部がシャフトの上部ですべての反应用酸素によって過酸化され、その後シャフト内を落下するにしたがって未反応の粒子と衝突して還元されると仮定することで説明できる。
- (2) 計算では、未反応の粒子がシャフトの上部で急激に減少するほど酸素分圧も速やかに低下し、最終酸化状態での値に近づく。酸素分圧の測定値がシャフト内で急速な低下を示す精鉱バーナーは実際の操業で低いダスト発生率を示しており、このような関係も二粒子モデルにより説明できる。
- (3) 速度論的数学モデルに基づいて精鉱バーナーの設計を行うためには、粒子の相互作用を考慮したモデルが必要となる。

## (3) 銅製錬転炉反応解析への平衡計算の応用 (第4章)

銅製錬用PS転炉の造還期の反応過程を多数のステップに分け、それぞれのステップに平衡計算を適用して溶体の組成と酸素分圧の変化を求め、その計算結果を試験用転炉あるいは商業炉での測定値と比較した。

- (1) 送風中のMG(マット品位)の変化については、見かけの酸素効率を考慮すると計算値は測定値と比較的によく一致した。特に、測定値では造還期初期に送風を行なってもM

Gが上昇しない時間帯が存在することが認められたが、平衡計算結果も同様の傾向を示した。本研究により、この現象はマット中の酸素の溶解量の増加に起因することが分かった。

- (2) 酸素分圧については、送風開始前のマットと終了後のレードルに排出されたスラグでの測定値と計算値ではほぼ一致した。しかし、送風中に送風を中断して炉口から測定した値は計算値よりかなり高く、終了後に排出されたスラグの値よりも高い場合もあった。
- (3) 転炉内をマットの一部が酸化されてマグネタイト固相が析出・生成するゾーンと、このマグネタイトが残りのマットにより還元されるゾーンに分けて考え、それぞれのゾーンに平衡計算を適用して酸素分圧の変化を調べた。その結果、2つのゾーンの比率を適当に仮定することで、スラグとマットの酸素分圧の違いが生じる現象をある程度説明できた。

#### (4) 銅転炉スラグの還元クリーニング法の開発 (第5章)

スラグ処理量4t/バッチのPS転炉型の小型試験炉を用いて、銅転炉スラグを還元処理するプロセスの開発試験を行なった。羽口からの微粉炭吹き込みによってスラグは効率よく還元でき、銅濃度0.5wt%以下の棄却可能なスラグが得られた。この時のスラグ中のマグネタイト濃度は2wt%以下、またスラグの示す酸素分圧は1473Kでの標準化値で $10^{-3.0}$  atmであった。スラグの酸素分圧の測定値を基に算出された微粉炭の反応率は、 $V/C$  (吹き込み空気/微粉炭比) と強い相関があり、 $V/C$  が小さくなるほど微粉炭の反応率は低下した。この微粉炭の反応率を考慮した簡易平衡計算の結果は実験値によく一致した。

回収されたメタルにはPb, Zn, Sb, As, Bi, Sn, Niなどがかなりの濃度で含まれるので、回収されたメタルを既存の工程に繰返すためにはこれらの元素の分離回収工程が必要となる。

#### (5) 分銀工程への酸素センサーの適用

分銀工程における溶体の酸素分圧と組成の関係を、簡略化した平衡計算によって推定するとともに、基礎実験および商業炉において調査した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 分銀工程においてメタルの示す酸素分圧変化は、 $Fe/FeO$ を参照極としたジルコ

ニア式酸素センサーで検出可能であった。

- (2) 酸素分圧は精製の進行とともに上昇して行き、特に終点付近での酸素分圧変化が著しかった。
- (3) 精製過程のメタル中の貴金属品位や各元素の酸化率は、酸素分圧の測定値とよく対応していた。ただし貴金属品位と酸素分圧の対応の仕方や、各元素が酸化される酸素分圧域は、初期貴鉛の組成によりやや異なっていた。
- (4) 上記の関係の大まかな傾向は、理想溶液を仮定した平衡計算によっても推定できた。ただし、初期貴鉛の組成や操作パターンがある程度決まっている商業炉での操作における関係を正確に求めようとする場合、現状では平衡計算によるよりも操作中のデータを蓄積する方が近道であろう。
- (5) 酸素センサーによって測定したメタルの酸素分圧は、終点判定などの分銀工程制御に利用できる。

## 7. 2 結言

Outokumpu型自溶炉とP S転炉を中心とする銅製錬プロセスとその周辺プロセスに関して、平衡計算を応用して反応解析を試みた。従来、反応が最も効率的に進んだ場合にどのような状態に到達するかという観点から、製錬反応に平衡計算の適用を試みた例は多くあったが、実際の炉内がどの程度平衡に達しているか、あるいは実際の炉内の製錬反応が平衡計算によりどの程度説明できるかについて検討された例はあまりなかった。

本研究により、商業用自溶炉での総括反応が平衡計算ではほぼ記述できることが確かめられたとともに、本来非平衡的に反応が進むと考えられるシャフト内での精鉱粒子の酸化過程も、部分的な平衡を仮定することである程度説明できることがわかった。またP S転炉での反応については、マクロな溶体組成変化は単純な平衡モデルで記述できたが、炉内の溶体の示す酸素分圧は場所によってかなり異なっていたため、この現象を説明するために2ゾーンモデルを導入した。転炉スラグの還元クリーニング法の開発においては、微粉炭の反応効率という速度論的因子を経験式によって平衡モデルに取り込み、実際の反応を簡単なモデルで比較的正しく記述し、最適操作条件の推定に役立てることができた。いずれの炉内での反応も、厳密には速度論モデルで論ずるべきであるが、本研究で導入したような平衡状態を前提とした簡易モデルによって概略を把握することも、実際の現象を理解す



る上できわめて有用であることが示された。また分銀工程のような、また熟練者の勘と経験に頼るプロセスも乾式銅製錬の周辺には残されており、このような分野では平衡論による解析はきわめて重要な指針を与えてくれる。

第3章において検討を加えた二粒子モデルは、その後の精鉱バーナーの改善を進める上での基礎となり、結果的に住友金属鉱山東予工場の自溶炉における精鉱溶解量の大幅な増加と煙灰発生率の低下に結び付いた。本研究において示したような、平衡計算を応用した製錬反応解析が、さらに現場の操業方法や設備の改善につながることを期待したい。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始御懇切な御指導を賜りました東京大学教授小川修先生に厚く御礼申し上げます。さらに東京大学教授佐野信雄先生、同教授前田正史先生、同助教授月橋文孝先生、同助教授森田一樹先生には御懇切な御助言を賜りまして厚く御礼申し上げます。

本研究は筆者が住友金属鉱山(株)金属事業本部新居浜研究所において業務として遂行したものであります。研究の遂行にあたり種々の御指導を賜りました同社顧問の東京大学名誉教授後藤佐吉先生に心より感謝申し上げます。また、このような機会を与えて下さいました同社取締役金属事業本部長の福島孝一氏に深甚の謝意を表します。さらに、研究を進める上で数々の御指導、御支援、御協力をいただきました同社新居浜研究所前所長の木村隆義氏、現所長の久保豊和氏、ならびに同研究所の皆様に心より感謝申し上げます。特に、元新居浜研究所の家守伸正氏には、ひとかたならぬ御指導、御支援をいただきました。改めて感謝申し上げます。

