The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	銅製錬自溶炉および転炉への酸素プローブの適用と炉内反応の解析
Author(s)	黒川, 晴正
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44410
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名　黒川晴正（くろかわ はるまさ）

博士の専攻分野の名称　博　士（工　学）

学位記番号　第　17403　号

学位授与年月日　平成15年1月24日

学位授与の要件　学位規則第4条第2項該当

学位論文名　**銅製錬自溶炉および転炉への酸素プローブの適用と炉内反応の解析**

論文審査委員　（主査）
教　授　松尾　伸也

（副査）
教　授　原　茂太　教　授　野城　清　教　授　田中　敏宏

論文内容の要旨

現在、乾式銅製錬の主流になっている Outokumpu 型自溶炉と Peirce-Smith（PS）型転炉の組み合わせは、ひろく採用されているが、この製錬プロセスの炉内反応機構を実炉のデータに基づいて解析した例は極めて少ない。乾式銅製錬は基本的には酸化製錬であることから、生成物の酸素分圧を知ることは、炉内反応の解析に有効であることに着目した。本研究では、商業用銅製錬自溶炉および転炉の生成物の酸素分圧測定に、酸素プローブの適用を試みた。また得られた酸素分圧の測定値および平衡計算に基づいて、自溶炉および転炉の炉内反応の解析を試みた。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、溶体の酸化度の高低を酸素分圧で判定するために、測定酸素分圧を同一温度に標準化する方法を導いた。

第3章では、銅製錬自溶炉におけるスラグおよびマット相の酸素分圧を商業用酸素プローブで測定できることを検証した。また、得られた酸素分圧より、自溶炉においては、シャフト直下のセトラ部までで製錬反応は終了しており、それ以降のセトラ部から電気炉においては、反応はほとんど進行しないことを明らかにした。

第4章では、平衡計算法を自溶炉製錬反応の物質および熱収支計算に適用した。平衡計算によって得られるマット品位が実操業値に一致するように、酸素効率なるパラメータを導入し、生成物の主要元素組成のみならず反応温度に関しても、平衡計算値は商業用自溶炉の操業結果と良い一致を示すことができた。この結果、自溶炉ではシャフト内で製錬反応が終了していることが検証できたとともに、自溶炉操業の精度の良い制御を可能にした。

第5章では、シャフト内を落下する溶融銅精鉱粒子の酸素分圧を測定し、従来の精鉱粒子の分裂燃焼という考えとは全く異なる、精鉱粒子の衝突と粒子径の肥大というシャフト内の反応機構（二粒子モデル）を考案した。この二粒子モデルは種々の現象が矛盾なく解釈でき、通説を根本から覆す発見となった。また、このモデルに基づいて、燃焼効率が高く煙灰発生率が低い、高性能精鉱バーナを開発することができた。

第6章では、銅製錬転炉内の酸化反応機構を調査するに先立ち、転炉内に存在する各種溶体の酸素分圧を測定する方法を確立した。

第7章では、造鍰吹錬中の転炉の羽口を介して、反応の進行に従って時系列で炉内マットを採取するとともに、羽口近傍のマット中酸素分圧を測定し、羽口近傍のマットのみが造鍰期終了時の溶体が示す酸素分圧の値以上まで一気に酸化されることで炉内全体の酸化反応が進行することを明らかにした。

第8章では、造銅期における羽口近傍の溶体中酸素分圧の変化を詳細に測定した。造銅反応は吹錬期全般にわたっ

て反応用空気中の酸素が白鈹を直接酸化して進行すると言われていた。しかし、得られた酸素分圧変化より、羽口から吹き込まれた反応用空気中の酸素が羽口近傍の白鈹を直接酸化して粗銅を生成する初期、羽口が粗銅に浸っており粗銅相に溶解した酸素が白鈹相から供給される硫黄と反応する中期、そして粗銅相が消失して硫黄の供給が無くなることにより羽口近傍の粗銅の一部は $Cu_2O(s)$にまで酸化される終期の３段階に分割されるという従来とは異なる反応機構を考案した。第６章から第８章で得られた結果は、PS 転炉の攪拌力が炉内で均一な溶体を得るには不十分であることを示しており、反応性の向上を目指す場合、攪拌力の強化も選択肢の一つであることを明らかにした。

第９章は、本研究で得られた結果の総括であり、生成物の酸化度を酸素分圧の測定により知ることは、炉内の反応解析に極めて有効であることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

自溶炉と転炉の組合せによる乾式銅製錬法は世界の主流を占めているが、反応プロセスを実炉のデータに基づいて解析した例は極めて少ない。各国の自溶炉および転炉は製錬反応の高効率化を目指し、年々大型化の傾向にある。乾式銅製錬は基本的には硫化鉱を酸化していくプロセスであるので、操業の各段階における種々の生成物の酸素分圧に関するデータを蓄積して炉内状況を解析することは、処理炉の大型化あるいは新製錬プロセスの構築のためには不可欠である。

本研究では、鉱石粉末の投入から粗銅の回収までに現れる種々の融体中の酸素分圧を固体電解質型酸素センサーを用いて測定し、実炉における銅製錬反応の特徴を研究し、得られた知見を基に実操業の改善を検討しており、主な成果は次の通りである。

(1)鉄が含まれる融体中の酸素分圧が Fe^{2+} と Fe^{3+} の比と関係づけられることを利用して、種々の温度で測定した酸素分圧の値を所定温度に基準化する方法を提案している。この方法により、融体の酸化の程度を固体電解質型酸素センサーを用いて実操業レベルで判断することに成功している。

(2)自溶炉のシャフト内へ投下した原料粉末の酸化反応は溶融マット相へ到達の前後に速やかに終了していること、すなわちシャフト内での酸素ガス、補助燃料、銅精鉱粉末の反応が重要であり、溶融マットが溜まる自溶炉のセトラー部は主にマットとスラグの分離に寄与していることを明らかにしている。

(3)自溶炉製錬反応の物質および熱収支の平衡計算は有効であり、未反応および過酸化反応に起因する酸素ガスの反応効率なる唯一の変数を導入することにより、自溶炉の操業を再現できることを明らかにしている。

(4)シャフト内では溶融精鉱粒子がお互いに、あるいは未反応精鉱粒子と衝突しながら粒径が成長していく現象を見出している。この衝突現象が加速するように構造を改良した精鉱バーナーを考案して、煙灰発生を抑えた高い燃焼効率の操業に成功している。

(5)転炉反応初期の造鋺（スラグ）期において、羽口近傍のマットが局所的に過度に酸化されることにより炉内全体の酸化反応が進行することを見出している。

(6)粗銅が出現する造銅期には、羽口近傍で粗銅が生成する初期、粗銅に溶解した酸素が硫黄と反応する中期、羽口近傍では酸化銅が生成する終期の３つの過程により反応が進行することを明らかにしている。

(7)激しい物質移動が起きていると推察されていた転炉内においても酸素分圧は均一ではなく、反応性の向上には融体の更なる攪拌が必要であることを見出している。

以上のように、本論文は自溶炉と転炉の組合せによる乾式銅製錬における酸化反応について研究を行い、固体電解質型酸素センサーによる酸素分圧の測定方法、および解析方法を確立するとともに、各プロセスにおける種々の生成物融体の酸化分圧を測定し解析することで、自溶炉および転炉の役割について新しい知見を得ており、省エネルギーと高効率の銅製錬法を構築する基礎を確立している。本研究で得られた知見は、今後に予想される銅製錬炉の大型化に伴いますます重要性を増すものであり、材料工学、特に製錬工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。