銅製錬技術の歴史と今後の技術展開

高橋 純 一*

1. はじめに

銅は人類が最初に手にした金属のひとつであり、古代より機能材料として重要な役割を果たしてきた。電気伝導性、熱伝導性に優れた銅の需要は今日でも増加を続けている。

本報では銅の需要を支える銅製錬の発達の歴史を整理し、現在の銅製錬の問題点についてまとめた。

2. 現在の銅製錬プロセス

銅は日本国内で年間約150万t生産されている。主な原料は硫化鉱石(黄銅鉱: CuFeS_2)で全量海外産から輸入されている。

図1は現在の銅製錬処理法(フローシート)である。鉱石中の銅濃度は0.5~2 mass%であり、それを粉碎して浮遊選鉱

を行うことで濃縮し、銅濃度20~30 mass%の精鉱としたものを輸入している。

図2は主な金属元素(M)の硫黄(S)-酸素(O)ポテンシャル図である。一般的に硫化物を大気中で酸化すると $PSO_2=0.1$ で酸化が進む(図中矢印)。銅製錬における最大の不純物である硫化鉄が点aで酸化物になるのに対し、硫化銅は酸化していけば点eでメタルになることがわかる。銅製錬はこの原理を利用して、大部分の鉄を酸化してファイアライトスラグ(鋺: FeO-SiO_2)で分離し、一部残留させた硫化鉄と硫化銅の化合物である、マット(鉍: 銅濃度58~63 mass% $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$)を得る。これが図1中に示す熔錬工程である。

熔錬工程での反応に伴う相の変化は以下ようになる。

製銅(精銅)工程では、若干残留した硫化銅をスラグ(鋺)除去して硫化銅(白鉍)を得、さらに酸化して粗銅(99.8

図1 銅製錬処理フロー。

図2 M-S-O系ポテンシャル図。

* 住友金属鉱山株式会社 技術本部 新浜研究所; 研究主幹(〒792-0002 新居浜市磯浦町17-5)
History and Future Technology Development of Copper Smelting; Jun-ichi Takahashi (Niihama Research Labs., Sumitomo Metal Mining CO., Ltd., Niihama, Ehime)
Keywords: copper smelting, history, flash furnace, mechanism, recycling
2019年6月24日受理[doi:10.2320/materia.58.548]

mass%)を得る.

処理を2段に分ける理由は、スラグ中に含まれる銅量を最少に抑えるためである。得られた粗銅は電解精製により99.99 mass%以上の純銅(精製銅)となる。

3. 日本の銅製錬の歴史

日本の銅製錬の歴史を住友の銅製錬技術の変遷を代表として示す。

銅製錬技術は、奈良時代に仏像作製のために発達したが、平安時代になると技術は廃れた。その後、戦国大名による鉱山開発をきっかけとして次第に盛んになった。江戸時代には硫化鉱石からの製錬技術が高度化し、当時日本は世界最大の銅輸出国であった。

江戸時代の製錬方法については、住友が発行した故銅図録⁽¹⁾にその工程が示されている。図3にその一部を示すが、図録には採鉱から製錬工程までが絵を伴った簡単な文章で示されており、その様子が詳しくわかる。故銅図録に示された処理フローの概略を図4に示す⁽²⁾。江戸時代の住友の銅製錬は、焙焼(脱硫工程)―鉛吹(熔錬マット化工程)―真吹(粗銅化工程)―間吹(精製工程)―小吹(铸造工程)という工程で行われていた。真吹工程までは各鉱山の山元で行われていたのに対し、間吹以降の処理は、全国から粗銅が大阪に集められ幕府から指定を受けた製錬業者によって、幕府の管理下で行われていた。これは当時の日本にとって銅が最大の輸出戦略物質だったことに因るものである。

処理フローの簡単な説明を以下に示す。

住友の経営する別子銅山で採掘され手選された鉱石は、まず焼鉱窯で30日間焙焼をすることにより、鉄を酸化するとともに脱硫して焼鉱を得る。この理由は、当時の床吹き式の処理だけでは鉄の酸化と脱硫に時間がかかりすぎて効率が悪かったためである。この焙焼操作は電化と共にエアブロー方式に変化した。明治末期に至るまで続けられた。

図3 故銅図録の鉞吹(左)真吹(右)図。

続く鉛吹(熔錬)工程では、焼鉱に溶剤としての珪砂と炭を添加し、空気を供給して炭を酸化させることで熔融に必要な熱量を供給し、酸化した鉄を溶剤によって低温で熔融するフアイライトスラグ化して、マットと分離する。

鉛吹工程での生成マットは、焙焼工程で既に多くの鉄が酸化されていることから、鉄はほとんどがスラグ化しており、マットというよりもCu₂S主体の白鉞^{しらかわ}である。

また、この工程では床尻銅(粗銅: 図5)が生成していた。マット共存下で平衡状態にあれば銅メタルは生成しないはずであるが、焙焼工程での局所的な過酸化やマットの局部酸化が生じたと考えられ、その際には銅メタルが生じ得る。江戸期の技術では、炉全体に渡って平衡状態を保つことは難しく、局部酸化が生じていたのである。

別子銅山の鉱石中にはPb, As, Sbなどの不純物がほとんど含まれていなかったこともあり、得られた粗銅や床尻銅の純度は非常に高かったことが最近の調査により分かっている。一例として床尻銅の化学分析値を表1に示す。

明治になると処理法の近代化が図られ、図6の別子銅山の産銅量の推移に示すように、銅の生産量は飛躍的に増大した⁽³⁾。

図4 故銅図録に示された江戸時代の製錬フロー。

図5 別子初の床尻銅。

表1 床尻銅の化学分析値. (単位%) N.D. 検出されず.

Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sn	Sb	Au	Pb	Bi	O
N.D.	N.D.	<0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.01	0.03	—	<0.1	0.01	*240	<0.01	0.01	*4	0.03	<0.01	0.5

住友の別子を例にすると、明治時代の最重要技術課題のひとつが耐火物寿命であった。硫黄の燃焼や鉄の酸化による発熱で、特に羽口部煉瓦の熔損が常に顕在化していた。熔錬工程では1891年に導入したジャケット式の水冷機構を有する水套炉(図7)の導入により局部過熱による煉瓦熔融が大幅に軽減され安定操作が可能になった。製銅工程では、図8に示す塩基性レンガを使用したグレートフォールス型転炉(4)を

図6 別子銅山の産銅量の推移.

図7 長方形水套炉.

図8 グレートフォールス炉.

1922年に採用したことが、操業の安定化による生産性向上の大きな転機であった。

4. 現在の銅製錬の技術課題

現代の熔錬炉には、自熔炉、MI法のS炉(4)、TSL炉等が用いられており(図9～11)、過去の溶鉱炉時代にあった刃口煉瓦の局部加熱は問題とならなくなった。一方で、世界的な鉱石不足に伴い精鉱中の銅濃度低下が著しく、同一装置で処理量を増加させる必要性が日々高まってきている。この課題へは各工場日々操業改善がなされているが、銅濃度の低下とともに生成スラグ量が増加することになり、処理コスト増とそれに伴って生じるスラグ中への銅のロス量増大が大きな課題のひとつとなっている。

(1) 銅ロス低減

日本国内の銅製錬で発生する熔錬スラグ量は年間約300万トンであり、その中に0.7-1.0 mass%の銅が含まれている。すなわち3万トン程度の銅が回収されずに系外に排出されているが、銅価格が70万円/トン(2019年2月)であると210

図9 自熔炉模式図.

図10 MI法模式図.

図11 TSL 炉模式図.

億円/年と莫大な金額になる。

銅ロスには、スラグ中に銅が氧化物として溶け込む化学的ロスとマット粒子が物理的にスラグ中に懸垂する物理的ロスとがある。溶錬炉の最終酸素分圧には大きな変化がないので化学的ロスの変化は小さく、物理的ロスが全体のロス量を決定する。すなわち、この物理的ロス量の低減が技術開発の対象となる。

次に、世界の銅製錬所の約40%で用いられている自熔炉(図9)について説明を行う。自熔炉では精鉱を、バーナーを用いてリアクションシャフト内で燃焼させる。図12にリアクションシャフト内での精鉱粒子の反応のメカニズムを示す^⑤。これは2粒子モデルと呼ばれるもので、

- ① まず反応は不均一に生じる
- ② 酸素の大部分を一部の粒子(図中 $\text{CuFeS}_2(\text{s})\text{F}$)が消費して鉄の一部はマグネタイト(Fe_3O_4)になり(図2参照)残りの鉄はマット($\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$)化する
- ③ 未反応粒子(図中 $\text{CuFeS}_2(\text{s})\text{S}$)と過酸化粒子、さらには珪砂が落下しながら衝突して均一化していきスラグ・マット相を生成する

という現象が生じていると考えられている。このメカニズムから、リアクションシャフトでは精鉱の効率的な燃焼と粒子衝突を両立させる必要があることがわかる。すなわち、精鉱は短時間で燃焼させて酸素を有効利用するとともに、粒子を早く熔融させて粒子の結合を進み易くする。また、粒子の衝突は、マット粒子の粗大化させるとともに、マグネタイトを

図12 自熔炉での反応メカニズム(2粒子モデル)。

図13 自熔炉バーナー模式図。

消滅させて $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ スラグの形成を促進させることである。

両者を達成するための最も重要な装置はバーナーである。自熔炉バーナーには図13に示すセントラルジェット式バーナーと住友式バーナーの2種類がある。セントラルジェットバーナーは量的性能に優れ、多量の鉱石を安定に処理することができる。一方住友式バーナーは、質的性能に優れた部分があり、条件のセッティングが上手く行った場合には非常に良い燃焼状態を保ちかつ衝突を促進できるという特性を有する。住友金属鉱山㈱ではコンピューターシミュレーション等を、バーナーの最適設計へ活かしている。入手する精鉱により反応性状が異なることから、常にバーナーの開発は続けていく必要がある。

マグネタイトが消滅しない時は、スラグとマット間に滞積する。マグネタイトは固体で存在し、スラグの粘性を極端に上昇させるため、マット粒子がトラップされて沈降しなくなる。図14に示するつぼ試験の結果より、200ミクロンと大きな粒子でも沈降が妨げられている。そのため、このスラグ底部に沈降したマグネタイトを消滅させる手段の開発を大学との共同研究などで行っている。