銅製錬転炉における造銅期の反応解析*

黒川 晴正¹ 家守 伸正²

Reaction Mechanism in Copper-making Stage of PS Copper Converter

by Harumasa KUROKAWA^a and Nobumasa KEMORI^b

- a. Sumitomo Metal Mining Co., LTD., Copper & Precious Metals Business Unit, 3-5-3, Nishihara-cho, Niihama, Ehime 792-8555, Japan (Corresponding author : E-mail Harumasa_Kurokawa@ni.smm.co.jp)
b. Sumitomo Metal Mining Co., LTD., Nickel Metal Business Unit

Oxygen probes were applied to a PS converter in copper-making operation, and the oxygen pressures of white metal and blister copper in the converter were measured through the converter's mouth and through a tuyere, respectively. Based on the obtained results, the following reaction mechanism has been deduced.

(1) The copper-making stage of a PS converter may be classified into three stages, i.e. the early substage where the tuyeres are completely in white metal, the intermediate substage where both phases of white metal and blister copper coexist in the converter and the tuyeres are in the blister copper, and the final substage where the white metal has disappeared from the converter.

(2) In the early stage, direct oxidation of white metal by oxygen gas contained in the reaction air progresses in the vicinity of the tuyeres.

(3) In the intermediate substage, the following three reactions proceed near the tuyeres, at the interface of blister copper and white metal phases, and in the bulk of the blister copper, respectively.

Here the most important factor is that reaction(4) progresses under the condition of $P_{\text{SO}_2} \approx 1\text{atm}$. It is not dependent on how high the SO_2 pressure of the waste gas from the converter is. Because the condense phases, i.e. the white metal and blister copper phases, are not in equilibrium with the gas phase.

(4) In the final substage, reactions(2) and (4) only proceed because the white metal is no longer in the converter. Some of the blister copper can be excessively oxidized to the extent that $\text{Cu}_2\text{O}(s)$ is formed according to equation(5). However the final degree of oxidation of the whole blister copper does not reach this level.

KEY WORDS : PS Converter, Copper-making, Oxygen Pressure, Reaction Mechanism

1. 緒 言

自溶製錬技術の進歩により、銅精鉱中の銅品位が高い、あるいは鉄品位が低いといった制限条件が付くものの、転炉を持たない二三の銅製錬所¹⁾が稼働を開始してから久しい。また、近年における SO_2 ガス放出に伴う環境問題への対応や、生産性および投資採算性の向上を目的として、フラッシュ転炉を採用する銅製錬所²⁾も出現した。しかしながら、従来から転炉の排ガスを硫酸製造工程で処理し、99.9%以上の固定率を誇る国内製錬所はもとより、世界の銅製錬所における Peirce Smith(PS)転炉の重要性は今も変わらない。これは、PS 転炉自身は今から約 100 年前に開発された古い炉であるが、操作性が非常に良いばかりでなく、多くの欠点が生

産に従事する技術者によって改善されてきたからである。その結果、Outokumpu 型自溶炉と PS 転炉の組み合わせは、今でも乾式銅製錬プロセスの主流となっている。

PS 転炉が 20 世紀初頭に銅製錬に導入され、すでに 100 年近くが経過したとはいえ、PS 転炉内の速度論的現象に関しては、まだ十分に解明されていない点が多くある。そのため、Brimacombe ら³⁾は羽口から吹き込まれた反应用空気の挙動、いわゆるインジェクション現象に着目し、ガスの排出、炉内各相の混合、溶体の飛散、ガス・液・固相間の反応速度等について、一連の研究を報告した。

筆者らは、このように高度に複雑化した現象のみならず、PS 転炉内の製錬反応そのものについても、いくつか不明な点があると考えている。例えば、「非鉄金属製錬」⁴⁾においては、転炉の造銅反応を熔融白銅から粗銅への空気による直接転化反応 ($\text{Cu}_2\text{S}(l) + \text{O}_2(g) = 2\text{Cu}(l) + \text{SO}_2(g)$) と考え、従来の考え方の一つである酸化第一銅の生成の可能性を否定し、また造銅反応の進行については $\text{Cu-Cu}_2\text{S}$ 系状態図の上でおおよそ説明できると述べている。しかし PS 転炉の造銅期においては、反应用空気は羽口を介して常に白銅の

* 2002 年 9 月 18 日受付 2003 年 1 月 22 日受理
1. 普通会員 住友金属鉱山(株) 金属事業本部 銅・貴金属事業部 東予工場副工場長
2. 普通会員 工博 住友金属鉱山(株) 金属事業本部 ニッケル事業部 事業部長兼ニッケル工場長
[著者連絡先] E-mail : Harumasa_Kurokawa@ni.smm.co.jp (住友金属鉱山・黒川)
キーワード : PS 転炉, 造銅反応, 酸素分圧, 反応機構

中に吹き込まれているわけではなく、吹錬の進行とともに、炉内に生成した粗銅に吹き込まれることになる。このような吹錬状態の変化にかかわらず、造銅反応が前述の形でのみ進行するとは考え難い。そこで本研究では PS 転炉の造銅期において炉内に存在する白銅および粗銅の酸素分圧^{a)}を吹錬の進行とともに測定し、造銅反応の理解を深めることにした。

2. 測定

2・1 測定原理

本研究においては、次に示す酸素プローブ [I] を使用した。

Fe, FeO/ZrO₂ (+9 mol% MgO)/Q in White metal

or Blister copper [I]

測定極および参照極の酸素分圧はジルコニアの電解質領域⁵⁾に入っているため、酸素プローブ [I] の起電力 E (mV) は式 (1) で与えられる。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}'} \quad (1)$$

P_{O_2}' : 参照電極 Fe, FeO の平衡酸素分圧 (atm)

$$(RT \ln P_{O_2}' = -526,800 + 129.6T, \text{ Jmol}^{-1})^{6)}$$

P_{O_2}'' : 溶体中の酸素分圧 (atm)

F : ファラデー定数 (96,485 Jmol⁻¹V⁻¹)

R : 気体定数 (8.3144 Jmol⁻¹K⁻¹)

T : 絶対温度 (K)

したがって一方の電極の酸素分圧が既知であれば、酸素プローブ [I] の起電力と温度を測定することによって、他方の電極の酸素分圧を求めることができる。

2・2 酸素分圧の標準化

酸素分圧を用いて溶体の酸化度を判定する場合、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くてはならない。しかしながら、操業している転炉の溶体温度は常に変化しており、

Fig.1 Location of oxygen pressure measurements in a PS copper converter. A : in a ladle, B : at the converter mouth, C : through a tuyere

Fig.2 Schematic diagram of oxygen pressure measurements through a tuyere.

同じ温度での酸素分圧測定は不可能である。そこで、測定された酸素分圧をある一定温度に標準化させる必要がある。筆者ら⁷⁾は、温度が少し変化しても白銅および粗銅中に溶解している酸素濃度が変化しないと仮定して、下記の式により標準化を行い、その妥当性を確認しているため、本研究でも採用した。

(1) 白銅

$$\log P_{O_2}^* = \log P_{O_2}'' + \frac{39,200 \log e^{(T^* - T'')}}{T^* T''} \quad (2)$$

$P_{O_2}'', P_{O_2}^*$: 測定酸素分圧および標準化酸素分圧

T'', T^* : 測定温度および標準化温度

(2) 粗銅

$$\log P_{O_2}^* = \log P_{O_2}'' + \frac{\log e(19,980 + 6,880 N_0)(T^* - T'')}{T^* T''} \quad (3)$$

N_0 : 酸素のモル分率

2・3 測定方法

転炉内の溶体に関して、その酸素分圧を測定する方法としては、Fig.1 に示すように 3 種類が考えられる。すなわち、転炉内の溶体をいったんレードルに排出して測定する方法 (A)、転炉を停風位置に保持して炉口から測定する方法 (B)、そして吹錬中に羽口を介して測定する方法 (C) である。レードルでの測定は安定した酸素プローブの起電力が得られることが期待できる反面、吹錬の経過に伴う酸素分圧の変化を調べるには、操業に多大な負担を強いるために適当ではない。炉口からの測定は操業への負担も比較的少なく、白銅中酸素分圧の経時変化を調べるのに適しているが、前報⁷⁾で明らかになっているように測定そのものが失敗に終わる可能性がある。羽口からの測定はまさに「その場測定」であり、造銅期全般、特に終点間際の酸素分圧の急激な変化を調べるには不可欠な方法であるが、吹錬の初期を除いて羽口近傍は粗銅で満たされていることに注意を払う必要がある。

Fig.2 は羽口からの酸素分圧測定を模式的に示したものである。

吹錬中は羽口鋼球が反作用空気の圧力により炉外側に押しつけられており、羽口の溶体側にマッシュルームが生成して羽口が閉塞してくると、炉外側より羽口内にパンチングロッドを挿入してマッシュルームを除去する。このとき、鋼球は羽口ボックス内上部に押しつけられる。本研究の測定においても、吹錬中に図に示す羽口ボックスの内径にほぼ等しい外径を有する治具⁸⁾を差し込んで鋼球を上部に押しつけ、この治具内に酸素プローブを挿入し、酸素プローブの先端が炉内の溶体に約 100mm 浸漬するようにした。

- a) 本研究では、1atm における純粋な酸素ガスを標準状態にした場合の酸素の活量の 2 乗を溶体の酸素分圧と呼ぶ。
b) 自然対数の底

Table 1 Cycle of two converters operation.

Converter	Cycle
No. 1	S ₁ S ₂ C ₁ C ₂
No. 2	C ₂ S ₁ S ₂ C ₁

S₁, S₂: the first and second stages of slag-making blow.
C₁, C₂: the first and second stages of copper-making blow.

2・4 測定時期

標準的な転炉操作においては、3基の転炉を保有し、2基を稼働させて交互に吹錬し、残る1基で煉瓦補修を実施する。稼働している2基の転炉操作については、吹錬時間率を高めて生産性を上げるため、各社いろいろ工夫しているが、本研究を実施した東予製錬所における転炉操作サイクルをTable 1に示す。造銅期と造銅期をそれぞれ2期に分割し、転炉2基の吹錬スケジュールに特徴があるが、詳しい説明は別報⁹⁾に譲る。本研究では、造銅Ⅱ期(S₂)が終了した時点で白鉛の酸素分圧を測定し、造銅期開始時の酸素分圧とした。造銅期はそれぞれ約120分間のⅠ期(C₁)とⅡ期(C₂)に分割されているが、この分割や吹錬中に投入される冷材は炉内容体の酸化度に影響を及ぼさないものとして、測定データを処理することにした。造銅期終了後は、炉内の粗銅をレードルに排出して酸素分圧を測定し、造銅期における最終の酸素分圧とした。

3. 結果

3・1 起電力波形

造銅Ⅰ期終了後の白鉛についての酸素プローブの起電力波形をFig.3に示す。(a)はレードルでの、また(b)は炉口での測定結果である。レードルでの測定においては、非常にきれいな波形が得ら

れており、本研究で使用了酸素プローブの特徴である参照電極Fe・FeOに起因した初期ピーク⁵⁾がはっきりと認められる。初期ピークの後、起電力はいったん下がるがすぐに上昇し、安定した値が得られている。一方、炉口での測定においては、レードルほどきれいで滑らかな波形は得られていないが、測定開始から10秒経過した以降は、わずかなハンチングがあるものの安定しており、炉口での測定も十分可能であることがわかった。前報⁷⁾では炉口での測定は不可能と結論づけたが、失敗の原因は炉口から溶体を流れ出させながら測定したため、酸素プローブの先端が流体によって破損したからであった。本研究では白鉛を流出させることなく炉口付近に保持し、その中に酸素プローブを浸漬して測定中は酸素プローブの先端を細かく振動させた。酸素プローブの先端を振動させる目的は、平衡起電力値が短時間に得られるようにするためであり、ジルコニア内外の温度差に起因した熱起電力、ジルコニアの安定化剤MgOの溶解による拡散電位を小さくするためにも有効である。なお、造銅Ⅱ期終了後の白鉛についても、Fig.3(a), (b)と同様な波形が得られた。

Fig.4は羽口を介しての起電力波形を示したものであり、波形(a)は造銅期の初期(吹錬時間30分以内)、波形(b)は中期(吹錬開始30分後から吹錬終了30分前までの約180分間)、そして波形(c)は後期(吹錬終了までの30分間)の代表的な結果である。(a)の測定は、造銅期の吹錬開始直後に実施されており、羽口近傍の溶体は白鉛である。ハンチングが少なく、比較的安定した起電力が得られている。造銅期の中期においては、羽口近傍の溶体はすでに白鉛から粗銅に変わっているが、(a)または(b)の波形が得られた。波形(b)の特徴は、(a)に比べてハンチングの頻度が多いことであり、ハンチング幅はあまり変わらないが少し大きい。中期における波形(a)と(b)の出現頻度はほぼ同じであるが、中期の終

Fig.3 Recorder traces for white metal.
(a). measured in a ladle. (b). measured at the converter mouth.

Fig.4 Recorder traces measured through a tuyere.
(a). for white metal in an early stage of copper-making blow (C₁).
(b). for blister copper in a middle stage of copper-making blow (C₁ and C₂).
(c). for blister copper in a final stage of copper-making blow (C₂).

Table 2 Comparison of oxygen pressures for white metal measured at the converter mouth and in a ladle.

Timing	Location	Run	E/mV	Temp./°C	log (Po/atm) at 1200°C
After S ₂	Mouth	1	273.2	1318	-7.92
		2	288.6	1312	-7.74
	Ladle	1	286.2	1295	-7.80
		2	313.4	1261	-7.51
After C ₁	Mouth	3	273.2	1232	-8.10
		1	429.5	1219	-6.02
	Ladle	2	422.1	1221	-6.12
		1	433.6	1193	-5.98
		2	429.5	1190	-6.04

Table 3 Reproducibility of oxygen pressures for blister copper measured in ladles.

Ladle	Run	E/mV	Temp./°C	log (Po/atm) at 1200°C
1st	1	520.0	1167	-4.91
	2	522.1	1169	-4.87
4th	1	526.7	1162	-4.83
	2	525.5	1164	-4.84

わりには波形 (b) が多く現れる。波形 (b) においては、ハンチングの底の値を測定値として採用した。終期においては、波形 (c) のみが得られた。その特徴は、ハンチングの頻度と幅にあり、波形 (b) と比較してもその違いは明らかである。波形 (c) の測定値としては、ハンチングの中央値を採用することにした。

3・2 炉口での測定精度

3・1の結果から明らかのように、白銅の酸素分圧は炉口よりもレードルの方が精度良く測定できる。しかしながら、吹錬の経過と共に白銅がどのように酸化されていくかを調べるには、炉口での測定の方がはるかに簡便である。また、レードルでの測定においては、炉内の白銅をいったん排出する過程で白銅の酸化が進む懸念があり、この点においても炉口での測定の方が優れていると考えられる。そこで造銅Ⅱ期後および造銅Ⅰ期後の白銅を対象として、炉口ならびにレードルでの測定精度を調べることにした。

測定結果を Table 2 に示す。造銅Ⅰ期終了後の白銅については、各測定場所での再現性は良好であり、炉口とレードルとの差も認められなかった。造銅Ⅱ期終了後の白銅についても、炉口での再現性に問題はなく、レードルにおける測定結果とも平均値においては一致していた。レードルでの3個の測定結果が比較的大きなばらつきを示しているのは、造銅Ⅱ期終了後の白銅には若干のFeSがまだ残っており、このFeSの多寡が白銅の酸素分圧に大きな影響¹⁰⁾を与えるためと考えられる。つまり、炉内白銅をレードルへ排出する過程で残留FeSの一部が酸化除去される可能性があるが、この除去度合いがそのときの排出状況によって影響を受けると推察されるからである。一方、造銅Ⅰ期終了後の白銅は粗銅と共存しており、酸素に対する緩衝能力が高いため、測定場所にかかわらず再現性が良いものと考えられる。

3・3 再現性

造銅Ⅱ期終了後の粗銅の酸素分圧は、造銅期の終点を示す値として非常に重要であるため、測定精度が最も高いと考えられるレードル中で測定することにした。通常操業においては、1回の転炉操業で約190tの粗銅が生成し、これらすべてを4～5杯のレードルに受けて精製炉に移送する。転炉内に生成した粗銅のどこを取っても同一の酸化度を有しているかどうかを調べるため、最初と最後(すなわち、1杯目と4杯目)のレードルで酸素分圧を測定し、比較することにした。また、データの再現性も合わせて調査するため、各2回の測定を実施した。

すべての測定結果を Table 3 に示す。各レードルでの再現性は

Fig.5 Variation of oxygen pressures during copper-making blow.
○, ○, ◇, ◇: for white metal at the converter mouth.
●, ●: for blister copper through a tuyere during blowing.
○, ◇: for blister copper in a ladle after blowing.

非常に良く、またレードル間にも有意差は認められなかった。したがって、転炉で生成した粗銅は均一に酸化されており、その酸素分圧は1杯目のレードルで測定できることがわかった。

3・4 造銅期酸素分圧の経時変化

3・4・1 炉内白銅 造銅期終了後の白銅に対して酸素分圧の測定を炉口で実施し、造銅Ⅰ期開始時の白銅の酸素分圧として Fig.5 に記号○と◇で示した。また、造銅期終了時の生成粗銅をレードルにすべて排出し、1杯目のレードルでの測定値を終点の酸素分圧として採用し、記号○と◇で表示した。吹錬途中の白銅の酸素分圧は、所定時間が経過した時点でその都度羽口からの送風を停止し、転炉を傾転させて炉口から短時間の内に測定した(記号○, ◇)。Run1と2の2回測定を行ったが、Run1においては終点30分前に羽口を介して炉内粗銅の酸素分圧を測定し、記号●で図中に一緒に示した。

Fig.5より、転炉の造銅期においては、炉内溶体は3段階で酸化されて粗銅に転化されることがわかる。すなわち、酸素分圧がほぼ一定に保たれる中期と、その前後の初期および後期の3段階である。初期における酸素分圧の上昇度は、造銅期開始、つまり造銅期終了後の白銅の酸素分圧に依存する。Run2のように開始時の酸素分圧が低い場合は、吹錬の開始に伴って酸素分圧が急激に上昇するが、Run1のような場合には比較的緩やかな上昇を示す。造銅期終了時の白銅の酸素分圧がこのように大きく変動する理由は、矢沢¹⁰⁾によるCu-S-O系のポテンシャル図に示されているように、白銅中の銅品位、つまり鉄品位によって系の酸素分圧が大きく変化するという冶金学的理由と、造銅期の終点判定が難しいという操業的理由による。初期と中期の境界を明確に決めることは難しいが、Fig.5からは100分程度と見なすことができるかもしれない。なお、吹錬状態において羽口レベル以下の炉内溶体がすべて粗銅に転化するにはおよそ90分を要し、前述の時間とほぼ一致する。終期の酸素分圧変化が最も大きい、この領域においては測定点がわずか2点しかない、測定データの多い次項において述べる。

3・4・2 羽口粗銅 造銅終期の炉内溶体の酸素分圧変化を述べるため、造銅Ⅱ期全般にわたって羽口を介して測定を行った。終点30分前からは測定頻度を上げ、3・4・1の結果から予想される急激な酸素分圧の上昇を正確に捉えることができたようにした。結果を Fig.6 に示すが、予想通り羽口近傍の粗銅は終点30分前から上昇を開始し、吹錬時間に対して直線的に上昇し、最終的にはレードルで測定された値に至ることがわかった。また、炉内白銅と同様に、羽口近傍の粗銅についても造銅中期においては酸素分圧がほぼ一定値を示すことがわかった。

Fig.6 Variation of oxygen pressures during copper-making blow.
● : for blister copper through a tuyere during blowing.
○ : for blister copper in a ladle after blowing.

4. 考 察

4・1 白銅と粗銅の酸化度上限

白銅と粗銅の酸素分圧の上限はそれぞれ反応式 [II], [III] によって規定され、その値は式 (4), (6) によって与えられる。

$$\log P_{\text{O}_2} = \Delta G^\circ [\text{II}] \log e / RT + \log P_{\text{SO}_2} \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ [\text{II}] / \text{Jmol}^{-1} = -221,070 + 36.15T^{(1)} \quad (5)$$

$$\log P_{\text{O}_2} = 2\Delta G^\circ [\text{III}] \log e / RT \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ [\text{III}] / \text{Jmol}^{-1} = -400,000 + 191.36T^{(2)} \quad (7)$$

銅の酸素分圧の上限値は温度のみを指定すれば一意的に定まるが、白銅のそれは温度の他に SO_2 分圧も指定する必要がある。本研究を実施した転炉の造銅期においては酸素富化を行っていないため、気相中の SO_2 濃度は 21% とすることができる。ただし、白銅が存在し得る最大の酸素分圧は SO_2 濃度 100% に対応する。

1,200 °C において粗銅が存在し得る最大の酸素分圧および白銅のそれ（ただし、 SO_2 濃度 100% および 21% における値）をそれぞれ一点、二点、三点鎖線として Fig.5, 6 に示す。造銅期終点におけるレードル中で測定された粗銅の酸素分圧は、式 (6) で与えられる最大値を超えておらず矛盾がない。しかし、前報⁷⁾で報告したように、終点近くで羽口から測定された酸素プローブの起電力値はハンチング幅が大きく、そのピークに対応した酸素分圧は $\text{Cu}_2\text{O}(s)$ の安定領域に入っていた。本研究でも Fig.4(c) に示されたハンチングのピーク起電力値は前述の最大値を超えており、同様の現象が確認できた。一方、白銅については、Fig.5 に示すように本研究で得られた標準化酸素分圧の多くは、 SO_2 濃度 21% に対応した式 (4) の値よりも高かった。転炉吹錬に使用した反応用空気中の酸素濃度は 21% であり、排ガス中の SO_2 濃度が 21% を超えることはなく、Fig.5 の結果は PS 転炉の構造を考慮して初めて合理的な理解が可能になる。つまり、造銅中期においては羽口近傍の溶体はすでに粗銅に転化しており、粗銅中の酸素分圧は最大 $10^{-4.19} \text{atm}$ まで上昇できる。しかし、転炉内には白銅が存在しており、粗銅に対して硫黄を供給し続け、粗銅の酸素分圧を低下させようとする。つまり、転炉内の溶体の酸素分圧は、反応用空気による酸化力と白銅による還元力のバランスによって決定されているが、炉内溶体の攪拌力に乏しい PS 転炉では還元力が酸化力に劣る結果、炉内溶体が示す酸素分圧に対応した SO_2 濃度が 21% を超え、場合によっては 100% に至ることとなる。したがって、PS 転炉においては、炉内の凝縮相（白銅と粗銅）はガス相と平衡状態にないと考えられる。ただし、Fig.5 の Run1 の結果より、白銅と粗銅は平衡しているものと思われる。

Fig.5 に示された白銅の標準化酸素分圧には、もう一点奇妙な

Table 4 P_{SO_2} calculated by P_{O_2} data and equation (4).

E/mV	Temp./°C	$\log (P_{\text{O}_2}/\text{atm})$	$P_{\text{SO}_2}/\text{atm}$
396.3	1203	-6.46	0.30
391.7	1203	-6.52	0.26
414.0	1210	-6.16	0.55
429.7	1187	-6.14	0.76
444.3	1158	-6.20	0.96
459.7	1097	-6.55	0.98

ところがある。それは、 SO_2 濃度 100% において存在できる白銅の酸素分圧よりも高い結果が得られている点である。この原因は、造銅 I 期と II 期の操業温度に 50 °C 以上の差があるにもかかわらず、造銅期の標準化温度として造銅 I 期の操業温度に近い 1,200 °C を選んだ結果、造銅 II 期で得られた酸素分圧を標準化する際に、大幅な温度変換の操作を行うことになったからである。すなわち、式 (2) における $\log P_{\text{O}_2}^*$ の $1/T^*$ に対する係数（負の値）の絶対値が、式 (4) における $\log P_{\text{O}_2}$ の $1/T$ に対する係数の絶対値よりも大きいため、このような結果になった。そこで、Fig.5 の Run1 の測定温度における酸素分圧に基づいて、白銅が示す酸素分圧が何 % の SO_2 濃度に対応しているかを調べることにした。結果を Table 4 に示すがすべて 100% 以下となっており、矛盾がなかった。また、予想通り、吹錬の進行に伴って SO_2 濃度が上昇し、造銅中期においてはほぼ 100% の SO_2 濃度となっていることがわかった。

4・2 造銅反応

本研究で得られた測定結果および 4・1 の考察より、PS 転炉における造銅期の総括冶金反応 [II] は少なくとも反応式 [II], [IV] ~ [VI], および [IV] と [VI], [III] に分割できると考えられる。この考え方が合理的であることを、前章の結果を参照しながら以下に示す。

造銅初期において羽口近傍に十分な量の白銅が存在しているときは、反应用空気中酸素ガスによる白銅の粗銅への直接転化反応 [II] が進行する。直接転化反応が進行していることの証拠は、転炉内の酸素分圧が式 (4) の SO_2 濃度 21% における値に等しいかどうかであるが、Fig.5 の Run1, 2 において吹錬開始から 15 分間程度は両者がほぼ一致しているとみなせる。一方、転炉の容量および送風空気量から求めた羽口レベル以下の白銅をすべて粗銅に転化するのに要する時間は約 90 分であり、直接転化反応が進行する時間は比較的短い。このことは、PS 転炉における炉内溶体の混合攪拌力が極めて不十分であることを意味している。

造銅中期においては、羽口レベル以下の溶体はすでに粗銅に転化しており、粗銅相の上には白銅相が存在している。このような状態において、まず、反应用空気中の酸素ガスは、羽口近傍の粗銅に溶解する（反応式 [IV]）。炉内に共存している白銅は、反応式 [V] に従って溶解し、粗銅中の硫黄濃度を一定に保とうとする。粗銅中の溶存硫黄と酸素の反応は反応式 [VI] に従って、気相中の SO_2 濃度がほぼ 100% の状態で進行するが、実際の製錬排ガス中の SO_2 濃度は 21% であり、白銅および粗銅の凝縮相はガス相と平衡していない。

造銅終期は、転炉内の白銅が消失したときから始まる。反応式 [V] に示される硫黄の供給源がなくなることにより、粗銅の一部は反応式 [III] に従って $\text{Cu}_2\text{O}(s)$ を析出する程度まで酸化されるが、炉内全体の粗銅の酸化度はそこまで上昇しない。

5. 結 言

造銅期吹錬中の PS 転炉に酸素プローブを適用し、炉内の白銅および粗銅の酸素分圧をそれぞれ炉口および羽口を介して測定した。得られた結果に基づいて、次のような反応機構を導出した。

(1) PS 転炉の造銅期は羽口が白銅に完全に浸っている初期、炉内に白銅と粗銅が共存し、しかも羽口が粗銅に浸っている中期、そして炉内から白銅が消失した終期に分けることができる。

(2) 造銅初期においては、反应用空気による白銅の直接酸化が反応式 [II] に従って羽口近傍で進行する。

(3) 造銅中期においては、式 [IV]、[V] および [VI] に示される 3 つの反応がそれぞれ羽口近傍、粗銅相と白銅相の界面、そして粗銅中で進行する。

ここで重要なことは、排ガス中の SO_2 濃度にかかわらず、反応 [VI] が $P_{\text{SO}_2} \approx 1\text{atm}$ の条件下で進行することである。つまり、ガ

ス相は凝縮相（白銅および粗銅）と平衡していない。

(4) 造銅終期においては、炉内に白銅がないため、反応式 [IV]、[VI] が進行する。粗銅の一部は反応式 [III] に従って $\text{Cu}_2\text{O}(s)$ を析出する程度まで過剰に酸化されるが、粗銅全体の最終酸化度はそこまでには至らない。

References

- 1) F. R. A. Jorgensen and D. N. Collins: Metallurgical Society of CIM, Copper95-Cobre95, Pyrometallurgy of Copper, (1995) Vol. IV, pp.515 – 529.
- 2) C. J. Newman, T. I. Probert and Weddick: Sulfide Smelting '98, Current and Future Practices, The Minerals, Metals & Materials Society, (1998), pp.205 – 215.
- 3) J. K. Brimacombe, A. A. Bustos, D. Jorgensen and Richards: Metall. Trans. B, (1979), p.327 – 351.
- 4) A. Yazawa: *Hitetsu Kinzoku Seren* (Nihon Kinzoku Gakkai, Sendai, 1980), pp.80 – 86.
- 5) N. Kemori, H. Kurokawa and Z. Kouzuka: *Nihon-Kogyokai*, **102**(1986), 41 – 47.
- 6) R. A. Rapp: *Techniques of Metals Research, Physicochemical Measurements in Metals Research*, Vol. IV, Part2, (Interscience, New York, 1970), pp.123.
- 7) N. Kemori, H. Kurokawa and Y. Kondoh: *Shigen-to-Sozai*, **108**(1992), 45 – 50.
- 8) N. Kemori, Y. Kondoh, A. Watanabe and H. Kurokawa: *Jitsu Kai H3-59357*.
- 9) T. Kimura and H. Kurokawa: Proc. MMJ Fall Meeting, (1993), T-8, pp.27 – 30.
- 10) A. Yazawa: *Can. Metall. Quart.*, **13**(1974), 443 – 453.
- 11) A. Yazawa: *Hitetsu Kinzoku Seren* (Nihon Kinzoku Gakkai, Sendai, 1980), pp.317.
- 12) N. Kemori, I. Katayama and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **21**(1980), 275 – 284.