微粉石炭または微粉木炭による 銅の乾式精製法の確立とその工業化

(昭和39年度渡辺賞牌受賞)

正 会 員 伊 藤 寿 夫**

Establishment and Industrialization of Dry Refining Process of
Anode Copper using Pulverized Coal or Pulverized Charcoal

Toshio ITO

In the Hitachi Mine, research works had been conducted on the process of refining of anode copper obtainable from the converters by blowing in pulverized coal to replace the refining method adopted in the past of using green poles. This process was introduced in actual operation since 1962 and they have succeeded in its industrialization.

By this new refining process, it will be possible to achieve an integrated processes of oxidation, reduction and heating into one by blowing in the pulverized coal and air into molten copper varying their respective ratio. In this way, the mine has succeeded in reducing both the operating time and the production cost approximately one third and two thirds respectively.

Moreover, this process has also been introduced into the process of refining for producing wirebars using pulverized charcoal and they have thereby succeeded in not only obtaining superior quality wirebars but also achieving a wide scale rationalization in operation by its industrialization.

1. ま え が き

銅の乾式精製法として、

溶解→酸化→還元→加熱→鑄造

すなわち、不純物を酸化する風かけと、それによつて溶銅中に過剰に入る酸素を調整するための還元、この間に低下する溶銅の温度を補償する加熱の工程を行なう方法は、ずいぶん古くより内外において行なわれている。

銅製錬における転炉粗銅の精製は、諸外国はもちろん、最近はわが国においても広く実施されており、精製アノードの電解は従来の転炉アノード電解に比較して、品質的にも、また経費の点においても好成績をおさめている。

また、電気銅より棹銅、ケーキ、ピレット等を製造する場合も、同様に上記の工程による精製を行なっている。

この精製工程中の還元については、還元材として昔より生の皮付き丸太が使用されているが、いままでにも当然これにかわるよりよきものと、現在までに各国で種々のガス、液体、固体などを還元を使用する数多くの論文や特許がだされてきたが、筆者の知っている範囲では、最近の1958年に米国 Phelps Dodge 社で、天然ガスを変性して、実際操業に適用しているという、ただ一つの例

を除いては、今日でもなお内外ともにすべて古くから行なわれてきた松、樫などの皮付き生丸太を使用して精製を行なっている実状である。この生丸太を使用する還元方法は、還元の本質にも決して最適なものとはいいがたいのみならず、丸太の材質、品質、形状などにも、それぞれの理由によつて、相当の制約をうけるために、大量の入手が次第に困難となり、また作業の能率、環境および保安上にも種々の問題があつて、進んできた現在の製錬操業のうちでは、もつとも取り残された分野となつていた。

筆者はかねてからこの工程の合理化について関心を持ち、昭和31年よりこの研究を開始した。当初、転炉粗銅を対象として実験室的規模による試験、あるいは現場試験などを繰返し実施し、従来の松丸太による精製よりも、微粉炭あるいは微粉木炭などを使用するほうが工程の簡素化、操業時間の短縮、コストの低下、作業環境の改善など、あらゆる面において著しく有利であるとの確信をえた。日立鉱業所では昭和34年精製アノードによる電気銅 3,500t/月生産の計画が始められたが、当時はまだ新方法を建設計画に直接組込むための完全なる操業が確立していなかつたため、従来の松丸太による精製を基本とする、傾転型精製炉を中心に設備の増強を行なつた。その後旧法による精製操業も順調に推移したので、一時的

* 昭和40年4月19日受理、本会昭和40年春季大会において講演

** 日本鉱業株式会社三日市製錬所長

断していた微粉炭による粗銅の精製試験を36年1月から再び本格的に開始した。

試験は36t 精製炉を使用して前後11回の現場試験を行ない、微粉炭による転炉粗銅の精製法の基礎を確立した。

36年5月には、実操業の一部を微粉炭による精製法にきりかえ、さらに8月には、装置の一部を改良し、37年4月より全操業を完全に新精製法にきりかえた。これにより操業成績は急速に向上し、コストの大幅引下げが達成され、予想以上の効果をあげることができた。

粗銅精製が一応完成したので、電気銅から棹銅を製造する場合の還元工程についても同様の研究を行ない、とくに36年10月から12月にわたって実施した前後6回の試験により、微粉木炭吹込みによる精製に成功し、その後20回の実操業試験を行なつて、38年10月より、全反射炉操業を新しい方法にきりかえた。棹銅反射炉における棹銅製造の場合も、精製炉操業と同様に、操業時間の短縮、重油の節減、松丸太と木炭との代替など、多面にわたって大きな合理化が達成された。

2. 銅の精製法

転炉からでる粗銅の精製法と、電気銅から棹銅を製造する方法とは、酸素、イオウ、その他不純物の含有量に差があるのみで、その工程はほとんど同一である。参考のため、従来の精製工程を示すと第1図のようである。

すなわち、まず加熱により風かけ、およびカラミかきが行なわれる温度まで昇温し、これに空気を1~3本

のノズルを通して湯中に吹込み、S、Pb、As等の不純物を酸化してカラミ化するか、あるいは揮発させて所定の品位までさげる。生じたカラミを炉外に引出し、再び加熱昇温後、松丸太を投入し、いわゆるポーリングを行なつて酸素分を調整し、精製を終る。この精製工程において風かけ、およびポーリングのあとには溶銅の温度がさがるので加熱操作が必要である。とくにポーリングは、その後の温度低下が大きいので通常2回にわたって行なわれている。

微粉炭あるいは微粉木炭による新しい精製法においては、送炭速度と空気量の調節により、酸化雰囲気、中性雰囲気、あるいは還元雰囲気を自由に選択できるので、酸化、加熱、および還元工程を、連続的に同一のノズルで行なうことができ、しかも温度低下がないで、特別の加熱操作はまったく必要がない。したがって工程は非常に簡単になり、操業時間を大幅に短縮することができる。

3. 工業化のための現場試験操業

銅の精製は前にのべたように、酸化と還元の二工程で行なわれる。酸化工程における化学反応式はつぎのようである。

$$\Delta F_1^\circ = 30,700 + 0.8T$$

$$K_1 = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot a_{\text{Cu}_2\text{O}}}{p_{\text{SO}_2}} = 5.37 \times 10^4 \quad (1,200^\circ\text{C})$$

また、還元工程ではつぎの2式が考えられる。

$$\Delta F_2^\circ = -24,300 + 2.05T$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot 1}{p_{\text{CO}} \cdot a_{\text{Cu}_2\text{O}}} = 1.64 \times 10^3 \quad (1,177^\circ\text{C})$$

$$\Delta F_3^\circ = -73,930 + 26.94T$$

$$K_3 = \frac{a_{\text{Cu}_2\text{S}} \cdot p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{SO}_2}} = 1.12 \times 10^5 \quad (1,200^\circ\text{C})$$

(3) 式は還元剤中のイオウ分が溶銅中に吸収される反応式であり、反応は当然右へ進行するので、イオウ分の少ないものをえらぶことが望ましい。試験に使用した微粉炭は、北海道三菱大夕張炭を-150meshに微粉砕したものである。また微粉木炭は白炭を-150meshに微粉砕したものを使用し、それぞれ第1表に示すような組成のものである。

3.1 微粉炭吹込みによる転炉粗銅精製試験

36年1月より微粉炭による転炉粗銅精製の工業化試験

(1) 精製アノード精製工程

(2) 棹銅製造工程

第1図

第1表 微粉炭と微粉木炭の工業分析結果

	発熱量 kcal/kg	灰分 %	水分 %	揮発分 %	全炭素 %	S %	H %	O %	N %
微粉炭	7,630	7.2	0.12	34.0	79.00	0.3	6.10	5.15	2.25
微粉木炭	6,730	3.8	10.5	4.1	91.49	0.09	0.94	—	—

に着手した。

微粉炭は第1表に示したものを使用し、吹込装置は自家製試作装置を用い、炉の操作条件に応じ、送炭速度 0.5~3.5kg/min/ノズル、空気率^{a)} 30~150%の範囲で自由に変化させることができるようにした。

転炉粗銅は2回操業分を36t精製炉に装入し、カラミかき後、直径40mmのノズル1~2本を溶銅中に装入して微粉炭を吹込み、酸化および還元工程を終了後アノードに鑄造した。試験操業の一例をつぎに示した。

例1

(1) 操業タイムサイクル(第2図)

(2) 操業データ

- a. 産出アノード量 34.325t
- b. 微粉炭使用量 343kg 10.0kg/tアノード
酸化期量 35kg 1.0kg/tアノード
還元期量 308kg 9.0kg/tアノード
- c. 送炭速度(平均)
酸化期 0.9kg/min(ノズル1本)
還元期 2.7kg/min(ノズル1本)
- d. 重油使用量 529l 23.5l/tアノード
予熱期 312l 17.2l/tアノード
操業期 117l 3.4l/tアノード
鑄銅期 100l 2.9l/tアノード
- e. 操業時間^{b)} 580min(9時間40分)
装入時間(第1, 第2) 55min
カラミかき 25min
酸化期 40min

第2図 例1の操業タイムサイクル図

第3図 例2の操業タイムサイクル図

- a) 微粉炭または微粉木炭と同時に吹込んだ空気量と、これを燃焼するに必要な理論燃焼空気量との比である。
- b) 操業時間とは装入開始より鑄銅終了までの時間である。

第2表

	カラミ かき後	酸化後	還元				アノード
			30min後	60min後	90min後	終了後	
O %	0.48	0.59	0.49	0.40	0.33	0.25	0.26
S %	0.22	0.009	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008

第3表

	カラミ かき後	酸化後	還元						アノード
			10min後	20min後	30min後	40min後	50min後	終了後	
O %	0.51	0.57	0.51	0.49	0.40	0.34	0.23	0.20	0.21
S %	0.019	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
温度℃	1,080	1,125	1,155	1,180	1,185	1,190	1,200	1,200	—

還元期 115min
鑄銅期 125min
加熱その他 220min

(3) 試料分析結果(第2表)

例2

(1) 操業タイムサイクル(第3図)

(2) 操業データ

- a. 産出アノード量 24.000t
- b. 微粉炭使用量 285kg 11.9kg/tアノード
酸化期量 35kg 1.5kg/tアノード
還元期量 210kg 8.7kg/tアノード
保温期量 40kg 1.7kg/tアノード
- c. 送炭速度(平均)
酸化期 2.3kg/min(ノズル3本)
還元期 3.9kg/min(ノズル2本)
保温期 1.1kg/min(ノズル1本)
- d. 重油使用量 130l 5.4l/tアノード
- e. 操業時間 215min(3時間35分)
装入時間 45min
カラミかき 20min
酸化期 15min
還元期 55min
鑄銅期 80min(うち保温時間35min)

第4図 微粉炭使用量と試料 0%, S%および炉内温度の関係

第4表-1 不純物の挙動（従来法）

	Ag g/t	Se %	Sn %	Ni %	As %	Pb %	Fe %
転 炉 粗 銅	728.0	0.015	0.021	0.115	0.021	0.18	0.004
精 製 ア ノード	747.0	0.015	0.020	0.095	0.020	0.16	0.003

第4表-2 不純物の挙動（微粉炭吹込法）

	Ag g/t	Se %	Sn %	Ni %	As %	Pb %	Fe %
転 炉 粗 銅	774.0	0.023	0.010	0.010	0.038	0.17	0.004
精 製 ア ノード	787.0	0.022	0.009	0.009	0.032	0.17	0.003

(3) 試料分析結果と溶体温度（第3表）

(4) 微粉炭使用量と試料O%, S%および炉内温度の関係（第4図）

3.2 転炉粗銅精製試験からえられた知見

(1) 還元性雰囲気において、微粉炭を吹き込めば、酸化銅は次第に還元される。試験結果から送炭量X（粗銅t当り使用量 kg）と、酸素含有率Y（O%）との関係を求めると、回帰直線 $Y=0.585-0.0275X$ となる。

(2) 転炉粗銅中のイオウ分は、還元にさきだつて少なくとも0.008%以下にしておく必要がある。COが10%程度の炉内雰囲気中では、石炭中のイオウ分が溶銅中に吸収される可能性がある。イオウ分0.4%以下の石炭を使用すれば問題はない。

(3) 微粉炭による精製で、O, S についてはまったく問題はなく良好なアノードがえられるが、その他の不純物の挙動についても、従来法となんらかわらない結果がえられる。第4表-1, 第4表-2にそれぞれ5回の試験操業の結果を示す。

(4) 酸化期の操業条件としては、送炭速度0.8kg/min/ノズル、空気率120~150%、炉内圧はマイナス、排ガス中のCO%はゼロ%とすればよい。

(5) 還元期の操業条件は、送炭速度2.5~3.0kg/min/ノズル、空気率30~45%、炉内圧ゼロ、排ガス中のCO%は5~10%とすればよい。

(6) 空気率を調節することのみにより、酸化脱硫、加熱、および還元の操作、が自由に選択できる。

a. 重油は使用しなくても操業が可能である。

b. 吹込みノズルは同一のもののみでよく、かつ、ノズルの消耗はきわめて少ない。

c. 過酸化を防止しつつ脱硫ができるから還元の時間が短くなり、微粉炭使用量を減ずることができる。

d. 精製アノードの形状、および品質は、松丸太を使用していたときとまったく同様である。

(7) 微粉炭以外の還元剤、たとえば、オガ屑、木炭、コークス、無煙炭、カーボン粉などを用いても、おおむね微粉炭と同様の結果をうることができる。

(8) 精製銅中の酸素分を0.05%程度までさげること

第5表 微粉木炭吹込みによる棹銅精製試験例

操業データ

装入銅量	55.3t
還元時間	73min
木炭吹込量	350kg 6.3kg/t
送炭速度	4.8kg/min（平均）
重油使用量	3,390l 61.3l/t

	吹込前 後	吹 込						棹銅
		10min 後	20min 後	30min 後	40min 後	60min 後	73 min後	
試 料 O %	0.142	0.102	0.062	0.025	0.024	0.023	0.022	0.024 ~ 0.031
ガス CO ₂ %	—	20.6	22.4	22.0	22.4	20.4	15.4	—
ガス CO %	—	37.0	27.7	25.4	12.8	15.8	28.6	—
溶銅温度 °C	1,080	1,140	1,170	1,205	1,210	1,190	1,210	—

は可能である。

3.3 棹銅反射炉における微粉木炭吹込試験

50t 棹銅反射炉に電気銅を装入し、溶解風かけ後、松丸太のかわりに、第1表に示したような組成の微粉木炭（-150mesh）を吹込み還元し、良好な棹銅をうることができた。吹込装置は精製炉の場合と同様のものを使用した。還元中は炉内を水柱圧 0~+2mm に調節し、排ガス中COを15~35%にたち、還元終了と同時に鑄銅することができた。試験操業の一例を第5表に示した。また、木炭使用量と溶銅中O%, および溶体温度との関係は第5図のようになる。

3.4 棹銅精製試験からえられた知見

(1) 棹銅の場合には、還元前の酸素含有率が精製アノードの仕上がり時程度であつて、それをさらに1/5~1/10にさげるため、炉内雰囲気としては還元性を強くして、CO 15~35%とする必要がある。

(2) COの分析は、実際操業ではめんどろであるのでCO₂を指標とし、CO₂15~30%になるように送炭速度、空気率を調節すればよい。

(3) 還元に必要な木炭量は、4~5kg/t である。

第5図 木炭使用量と試料O%および溶銅温度との関係

(4) 木炭吹込みを続けていると、湯面全体に未反応の木炭粉が層状に浮き、鋳銅中の再酸化が防止でき、終始同一の品質を保つことができる。

(5) 松丸太によるポーリングのときのような溶湯温度の低下がなく、むしろ上昇するので、還元後の加熱の必要がなく、重油使用量を減少することができる。

(6) 作業が簡単で還元時間の短縮、還元材費の節減ができる。

4. 工業化と操業成績

4.1 微粉炭吹込みによる粗銅精製の工業化

微粉炭吹込みによる粗銅精製の工業化試験結果にもとづき、この方法が従来方法より数段すぐれていることを確認したので、昭和37年本法の企業化計画を立案し、日本鋳業株式会社日立鋳業所、および佐賀製錬所に微粉炭吹込装置を建設した。

主要設備としては、奈良式M5型石炭粉砕機(能力450 kg/h)、微粉炭輸送装置、および吹込装置一式となっており、本設備の概要をつぎの第6図フローシートで示す。

操業は、

装入→カラミかき→(重油加熱)→酸化→
還元→鋳銅

の順で行ない、酸化期は2本の微粉炭ノズルと、1本の空気ノズル(ともに40mmパイプ)により、空気率130~150%で微粉炭を吹込み、イオウ含有率が0.01%以下になったと判定されれば、空気ノズルを止め、つぎに送

炭速度を上昇し、空気率35~45%で還元を行なう。

酸素含有率が0.20~0.25%になったと判定されれば、微粉炭ノズル1本を止め、送炭速度をおとし、空気率90~100%で吹込みを継続しながらだちに鋳銅を行なう。吹込みは鋳銅の中期まで継続する。

4.2 微粉炭による粗銅精製操業成績

日立鋳業所では37年4月より微粉炭による粗銅精製を実施したが、いたって順調できわめて良好な成績を収めている。

参考のため38年10月から39年7月までの精製炉操業成績を示すと第6表のようである。

4.3 微粉木炭吹込法の工業化と操業成績

同様に木炭粉吹込みについても企業化計画を立案し、日本鋳業株式会社日立鋳業所棹銅反射炉に微粉木炭吹込装置を設備し、昭和38年4月より、順調な操業を続けている。装置は微粉炭の場合と同様である。

次に主な操業成績を示す。

(1) 還元材原単位

従来は松丸太を棹銅t当り23l使用していたが、木炭吹込みにより松丸太は不用となり、4~5 kg/tの木炭ですむようになった。

(2) 重油原単位

棹銅反射炉で、電気銅溶解後に使用する特A重油量は、従来9.8l/tであつたが、木炭吹込後は1.9l/tに減少した。

(3) 操業時間と処理能力

反射炉1回当り操業時間は、約1.5時間の短縮となり、1炉当り処理能力は8%上昇した。

5. 本法の工業化による利点

微粉炭、および微粉木炭の吹込みにより、次のような利益をあげることが可能となった。

(1) 生産銅量の増加にとともに、ますます入手困難となつてきている松丸太がいなくなった。

(2) 工程の簡略化により、操業時間が短縮され、炉の処理能力が向上した。従来法と比較すると、第7表

第6図 フローシート

第6表 精製炉操業成績 38/10~39/7 (日立)

年/月	アノード 生産量 t/月	分 析 値 %				原単位		操 業 時 間 min/回							
		O	S	Pb	As	重油 l/t	石炭 kg/t	装入	カラミ か	酸化	還元	鋳銅	その他	合計	
38/10	4,940	0.22	0.007	0.11	0.039	5.1	15.6	47	19	32	66	132	46	342	
11	5,176	0.23	0.006	0.08	0.037	4.6	12.9	49	18	29	71	146	42	355	
12	4,956	0.21	0.006	0.093	0.045	4.5	15.1	46	20	26	71	148	46	357	
39/1	4,007	0.25	0.003	0.090	0.040	5.8	16.0	50	19	22	73	138	61	363	
2	4,845	0.23	0.006	0.080	0.050	4.3	14.9	41	18	19	71	143	44	336	
3	4,728	0.27	0.006	0.080	0.052	4.5	12.3	76	17	20	72	140	49	374	
4	4,776	0.25	0.003	0.080	0.038	4.2	12.5	56	17	17	72	141	50	353	
5	5,067	0.24	0.003	0.106	0.034	4.2	10.3	52	16	16	74	152	43	353	
6	4,762	0.22	0.006	0.080	0.033	3.9	12.0	48	17	15	71	156	54	361	
7	4,517	0.23	0.006	0.070	0.036	4.3	12.6	44	17	12	66	134	61	334	
平均	4,777	0.235	0.006	0.087	0.040	4.5	13.4	51	18	21	71	143	50	354	

第7表 精製炉操業時間と処理能力比較表

	操 業 時 間 (min)								1 炉 当 り 処 理 能 力 指 数
	装 入	カ ラ ミ キ	酸 化	還 元	加 熱	鋳 銅	待 期	合 計	
従来法	55	36	13	40	290	165	70	665	100
吹込法	51	18	21	71	20	143	30	364	199

第7図 従来法の操業タイムサイクル

第8図 吹込法の操業タイムサイクル

第8表 反射炉操業時間と処理能力比較表

	操 業 時 間				1 炉 当 り 処 理 能 力 指 数
	装 入 と 溶 解	精 製	鋳 銅	合 計	
従来法	時 分 16.45	時 分 4.00	時 分 3.15	時 分 24.00	100
吹込法	16.50	2.35	3.15	22.30	108

(第7図、第8図) および第8表のようである。

精製炉においては、操業時間が短縮されたことにより、従来2炉使用していたのが1炉でも余力を生じ、能力は倍加した。また、反射炉は約1割の能率向上となった。

(3) 従来のポーリングを主体とする精製作業に比

第9表 精製アノード生産コスト比較表

		物品費	労務費	経 費	減 価 償 却 費	工作費	その他	合計
従 来 法		31	28	1	10	15	15	100
吹 込 法		11	21	1	10	7	15	65

第10表 棒銅生産コスト比較表

		物品費	労務費	経 費	減 価 償 却 費	工作費	その他	合計
従 来 法		33	19	1	16	15	16	100
吹 込 法		28	18	1	15	14	15	91

し、作業内容、労働量、作業環境など著しく改善された。

(4) 本法の採用により、総体的に精製コストは大幅に低下した。日立鉱業所の精製アノード、および棒銅に例をとって、t 当り生産コストを従来法と比較すると、第9表および第10表のようである。

すなわち精製アノードについてみると、物品費は約1/2に減少し、工作費は 1/2 となった。また労務費が大幅に減少し、合計では65%となった。棒銅は物品費、その他で約10%の減少となった。

6. む す び

多年にわたる研究の結果、ここに銅の新しい乾式精製法を確立し、その工業化により工程を合理化し、生産コストの大幅引下げを達成することができた。なお本法は、昭和38年日本特許権をうることができ、また国外にも申請中である。今回はからずも、渡辺賞の受賞にあずかり、恐縮している次第である。ここに本研究にご協力いただいた、日立鉱業所製錬課窪田課長、戸沢係長、ならびに現場担当者の諸氏に対して満腔の敬意を表する次第である。