一次元ガス流中における銅精鉱粒子の非等温酸化反応*

——銅精鉱粒子の界面反応速度に及ぼす組成の影響——

孫 豪 祥¹ 熊 沢 宏 之¹
福 中 康 博² 朝 木 善 次 郎³

[UDC 669.33]

Non-isothermal Oxidation of Copper Concentrate Particles Falling in a Vertical Tube

—— Effect of composition on the interfacial reaction rate of copper concentrate ——

by Hosang SOHN¹, Hiroyuki KUMAZAWA¹, Yasuhiro FUKUNAKA¹ and Zenjiro ASAKI¹

1. Faculty of Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606

Four kinds of copper concentrate of different compositions were oxidized in N_2-O_2 gas stream. The dependence of the desulphurization reactions on oxygen partial pressure and wall temperature was examined. X-ray diffraction pattern analysis of the cinders showed that copper concentrate was thermally decomposed, and the FeS formed simultaneously was oxidized to Fe_3O_4 . The non-isothermal oxidation of copper concentrate particles was described using an unreacted core model of copper concentrate covered with an outer product layer of magnetite. The frequency factor k_0 of the interfacial reaction rate constant was determined so as to fit the calculated desulphurization curve to the observed curve. It was found that the k_0 value significantly decreased with an increase of p_{O_2} . Moreover, k_0 for $CuFeS_2$ was larger and it decreased with the amount of FeS_2 contained in the copper concentrate.

KEY WORDS: Non-isothermal Oxidation, Copper Concentrate, Interfacial Reaction, Reactivity, Frequency Factor, Flash Furnace

1. 緒 言

Outokumpu 型自溶炉は銅溶錬に広く用いられており、この溶錬プロセスをいかに合理的に設計し、最適操作をどのように行うかに大きな関心もたれている。しかし現在もなお、自溶炉の最大溶錬能力は明らかでなく、また精鉱とともに転炉スラグから回収された自然性の低いスラグ精鉱も混合して処理されるため、自溶炉シャフト部における固気噴流の熱バランスに関する知見はますます重要になってきている。

しかし自溶炉シャフト部では3次元非等温乱流構造を持つジェット流中で銅精鉱粒子が1秒以内の短時間で酸化熔融する著しい非等温反応が進行し、その反応解析は複雑であるため操作条件と反応の進行との関係を定量的に把握することは極めて困難である。Hahn and Sohn¹⁾はChaubal and Sohn²⁾が提出した銅精鉱粒子の不均一反応速度式と2方程式モデルを用いてシャフト内反応の数値計算を行った。一方硫化物粒子の非等温反応に関してAsakiらの研究³⁾やJorgensenらの研究⁴⁾があるものの、シャフト部における反応解析が十分に行える状況には至っていない。

この迅速な酸化反応速度は粒子の組成によって影響されるはずである。本研究ではこの点に注目して、組成の異なるいくつかの銅精鉱粒子の非等温酸化反応速度を解析することにした。そのためまずガス流をできるだけ単純化するため高さ方向に3ないし4箇所のサンプリング用側管を設けた1次元層流反応装置を用いてこれらの銅精鉱粒子を落下させ、粒子の酸化熔融過程を定量的に把握することを試みた。

2. 試料および実験方法

本研究では、実際の自溶炉溶錬に適用し得ることを考慮して、組成が異なる4種類の銅精鉱を試料として用いることにした。これらの試料は日本鉱業(株)佐賀製錬所から供与されたもので、その分析値を表1に示す。これらの試料のX線回折の結果、試料Aには $CuFeS_2$ の他にかなりの FeS_2 が含まれ、試料Bは主として $CuFeS_2$ で少量の Cu_5FeS_4 と SiO_2 が認められた。一方試料Cは主として $Cu_9Fe_9S_{16}$ と Cu_5FeS_4 の他に少量の SiO_2 が認められた。また試料Dは $CuFeS_2$ と少量の FeS_2 からなっていた。そこで、表1に示したCu, Fe, S量から各試料中に含まれる各種硫化物のモル分率を計算した結果を同表に併せて示した。これらの銅精鉱を N_2 気流中、約200℃で3時間乾燥させた後、200ないし300meshに整粒したものを試料として用いた。顕微鏡写真による測定の結果、試料A, B, C, Dの平均粒子径はそれぞれ62, 82, 84および72 μm であった。

本実験に用いた実験装置の模式図を図1に示した。反応管には

* 1991年3月15日受付 5月27日受理

1. 京都大学大学院 冶金学専攻

2. 正会員 工博 京都大学助手 工学部冶金学科

3. 正会員 工博 京都大学教授 工学部冶金学科

キーワード: 非等温酸化反応, 銅精鉱, 界面反応, 反応性, 頻度因子, 自溶炉

Table 1 Chemical compositions and mole fraction of each mineral in copper concentrates.

Chemical compositions (wt.%)					Mole fraction of sulfides			
Cu Conc.	Cu	Fe	S	SiO ₂	CuFeS ₂	Cu ₉ Fe ₉ S ₁₆	Cu ₅ FeS ₄	FeS ₂
A	24.2	30.8	36.8	1.3	0.68	—	—	0.32
B	26.6	23.4	28.9	10.2	0.96	—	0.04	—
C	38.0	24.2	26.6	6.4	—	0.54	0.46	—
D	25.0	26.8	29.3	4.9	0.87	—	—	0.13

Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus.

内径20および30mm, 高さ2mの炭素鋼円管を用い, これにサンプリング用の側管を3ないし4本設けたものを用いた。試料Aを用いた実験では内径30mmの反応管を, 試料B,C,Dの場合には内径20mmの反応管を用いた。高さ60cmの電気炉を3段重ねて反応管を加熱し, 高さ方向にできるだけ温度が一樣になるようにした。反応管への試料の供給には三協電業(株)製マイクロフィーダMFOV-1を用いた。外気から遮断するため, このマイクロフィーダをアクリル樹脂製のボックス内に設置し, 反応管上部と外径10mmの真鍮管で接続した。実験に際してはまずマイクロフィーダを収納したボックスからN₂ガスを流しながら反応管を加熱した。反応管が所定の温度に達した後, 反応管上部に設けた側管から, O₂-N₂混合ガスを送入するとともに, 銅精鉱粒子を一定の速度で供給した。実験条件を表2に示す。試料Aを用いた実験A2ないしA5では銅精鉱の供給速度に見合った酸素供給速度を採用し, 反応終了後の硫化物中の銅品位が約60%に達するように実験条件を設定した。

反応が進行している間に, 粒子が赤熱している状況を反応管側管から観察するとともに, 水を貯えたサンプラーで粒子のサンプリングを行った。サンプリングされた粒子は乾燥の後, 顕微鏡観察とX線回折を行うとともに, S量を燃焼法によって分析した。

3. 実験結果

3.1 脱硫速度

表2に示した実験条件のうち, 実験A1~A6, B6~B10, C1~C4, D8~D10について, 粒子の残留S量の反応管上端からの距離(Z)による変化を図2に示す。上に述べたように, 試料AとB, C, Dで反応管の内径が異なったり, またガス流量や管壁温度が異なるため, 単純に比較することはできないがおおむねつぎのようなことがいえる。

(1) いずれの実験条件においても, 反応管上端から60cmの落

Table 2 Experimental conditions.

Sample No	p_{O_2} (atm)	T_w (K)	Q_{O_2} (cc/s)	Q_{N_2} (cc/s)	F (g/min)
A1	0.0	1020	0	175	8
A2	0.1		35	315	
A3	0.2		35	140	
A4	0.4		35	53	
A5	1.0		35	0	
A6	0.45		33	40	6
B1	0.0	916	0	100	2.3
B2	0.05		5	95	
B3	0.2		20	80	
B4	0.4		40	60	
B5	1.0		100	0	
B6	0.0	1001	0	100	2.3
B7	0.05		5	95	
B8	0.2		20	80	
B9	0.4		40	60	
B10	1.0		100	0	
B11	0.0	1168	0	100	2.3
B12	0.05		5	95	
B13	0.2		20	80	
B14	0.4		40	60	
B15	1.0		100	0	
C1	0.2	1020	48.5	194	8
C2	0.4		48.5	72.5	
C3	0.6		48.5	32.3	
C4	0.8		48.5	12.1	
D1	0.2	882	20	80	2.0
D2	0.3		30	70	
D3	0.4		40	60	
D4	0.1	965	10	90	2.0
D5	0.2		20	80	
D6	0.25		25	75	
D7	0.3		30	70	
D8	0.2	1020	20	80	2.0
D9	0.3		30	70	
D10	0.4		40	60

Fig. 2 Desulfurization of copper concentrates.

下距離での脱硫が著しく、それ以降の脱硫速度は遅くなり、また p_{O_2} が高いほど脱硫が速くなる。

(2) $p_{O_2}=0$ atmでの試料AとBの実験結果を比較すると、組成がほぼ $CuFeS_2$ に等しい試料Bではほとんど脱硫が起こっていないのに対し、 $CuFeS_2$ の他に FeS_2 を含む試料Aでは、 FeS_2 の熱分解のため、反応管下部にいくほど脱硫が進行していることがわかる。

(3) $Cu_9Fe_9S_{16}$ と Cu_5FeS_4 とからなる試料Cでは、他の試料に比べて脱硫速度が遅い。

(4) 試料Dでは表1に示したように、 $CuFeS_2$ の他に13%の FeS_2 が混在しているが、その脱硫速度は FeS_2 を32%含む試料Aよりやや速い。

3・2 粒子の顕微鏡観察

平均粒子径 $82\mu m$ の銅精鉱粒子を管壁温度 $1,001K$ 、酸素分圧 $0.05atm$ の条件(実験B7)で酸化し、反応管下部でサンプリングしたものを図3(a)に示す。この写真に見られるように、多少細かく砕けているものも認められるが、得られた粒子の形状は破碎されたままの不規則な形状を残している。 T_w を $1,168K$ 、 p_{O_2} を $0.2atm$ (実験B13)に上げると、図3(b)のように溶融によりいくつかの球状粒子が見受けられるようになる。さらに酸素分圧を $0.4atm$ (実験B14)に上げると、半数以上の粒子が球状を呈しており、また粒子径も若干小さくなる傾向が図3(c)に見られる。酸素分圧が $1.0atm$ (実験B15)の条件では図3(d)のように大半の粒子が破裂し、しかも球状を呈していることがわかる。銅精鉱の主成分である黄銅鉱($CuFeS_2$)は酸化反応に先立ち、まずボルナイト(Cu_5FeS_4)とピロタイト(FeS)に分解することが知られている。本研究で観察されたように酸素分圧が高い場合に、その粒子径が供給した精鉱のそれより小さくなった粒子が多く観察されるのは、これらの反応条件で急激に熱分解および酸化反応が進行し、粒子が分裂したためと考えられる。なお、同様の現象が黄銅鉱の酸化反応実験を行った Jorgensen⁴⁾によっても認められている。これらの焼鉱の溶融状態を以下それぞれA, A(S), S(A)およびSと記述することにする。このような観察結果をまとめて表3に示す。

Fig. 3 Micrographs of cinders obtained under different oxygen partial pressures.

Table 3 Microscopic observations of cinders.

Sample No	Experimental condition		Z(cm)			
	p_{O_2}	$T_w(K)$	30	60	120	180
A1	0	1020	A	A	A	A
A2	0.1		A	A	A	A
A3	0.2		A	A(S)	A(S)	A(S)
A4	0.4		A(S)	A(S)	S(A)	S(A)
A5	1.0		A	A(S)	A(S)	A(S)
A6	0.45		A	S(A)	S(A)	S
B1	0	916		A	A	A
B2	0.05			A	A	A
B3	0.2			A(S)	A(S)	A(S)
B4	0.4			A(S)	A(S)	S(A)
B5	1.0			A(S)	S(A)	S
B6	0	1001		A	A	A
B7	0.05			A	A	A
B8	0.2			A	A(S)	A(S)
B9	0.4			A(S)	A(S)	S(A)
B10	1.0			S(A)	S(A)	S(A)
B11	0	1168		A	A	A
B12	0.05			A	A(S)	A(S)
B13	0.2			A(S)	A(S)	S(A)
B14	0.4			A(S)	S(A)	S
B15	1.0			A(S)	S(A)	S
C1	0.2	1020		A	A	A
C2	0.4			A(S)	A(S)	A(S)
C3	0.6			A(S)	A(S)	S(A)
C4	0.8			A(S)	S(A)	S(A)
D8	0.2	1020		A(S)	A(S)	S(A)
D9	0.3			S(A)	S(A)	S
D10	0.4			S(A)	S	S

A : Angular
A(S) : Some particles were spherical.
S(A) : About half of particles were spherical.
S : Most particles were spherical.

この表に見られるように、 p_{O_2} が高いほど、また管壁温度 T_w が高いほど粒子の溶融がよく進むことがわかる。また例えば $T_w=1,020K$ 、 $p_{O_2}=0.4atm$ の条件で銅精鉱の組成による溶融の程度の変化を検討すると、 $CuFeS_2$ の他に13%の FeS_2 が混在する試料Dを用いたD10では反応管上端から60cmの位置で既に約半数程度の粒子が溶融し、120cm以降ではほとんどの粒子が溶融している。これに対し、 FeS_2 の含有量が32%の試料Aを用いたA4では反応管の下端でさえ、約半数の粒子しか溶融していない。これは、粒子の供給速度の違いによる影響と FeS_2 の FeS と S_2 への熱分解反応による吸熱量の差などが原因していると考えられる。さらに、 $Cu_9Fe_9S_{16}$ と Cu_5FeS_4 からなる試料Cを用いた実験C2ではA4と同じ粒子供給速度であるが反応管内の高さによらず、一部の粒子しか溶融していない。 $Cu_9Fe_9S_{16}$ や Cu_5FeS_4 はその組成からして $CuFeS_2$ よりイオウポテンシャルが低く安定であるため、 $CuFeS_2$ より酸化反応速度が遅いものと思われる。このような組成による粒子の反応性の変化については、後で反応速度定数によってさらに検討することとする。

3・3 落下途上の銅精鉱粒子の観察結果

管壁温度を変えて実験を行った試料Bの実験で、反応管側管から落下粒子を観察したところ、つぎのような結果が得られた。

反応管上端からの落下距離60cmにおける観察結果によれば、管壁温度 T_w が916Kのもとでは、酸素分圧 $0.2atm$ 以上において赤黄色に輝く粒子が落下する様子が見られた。 T_w が $1,001K$ では酸素分圧 $0.2atm$ 以上において落下する粒子は黄色に輝き、それらの粒子表面温度は $1,300K$ 以上に達していると推定された。 T_w が $1,168K$ の場合では $0.05atm$ 以上ですでに黄色に輝く粒子が観察された。酸素分圧 $1.0atm$ ではいずれの T_w においても落下する粒子群は明るい黄色に輝いていた。

落下距離120cmの位置における観察結果では、 T_w が916Kのも

とで酸素分圧0.2 atm 以上において赤黄色く輝く粒子が観察された。しかしながら、 T_w が1,001Kおよび1,168Kでは粒子の発光を確認することはできなかった。落下距離180 cmの位置における観察結果では、反応管の管壁も粒子も暗くなり粒子の落下する様子を観察することができなかった。

3・4 反応生成物のX線回折による同定

CuFeS_2 と FeS_2 とからなる試料Aを用いて $T_w=1,020\text{K}$, $p_{\text{O}_2}=0.4\text{ atm}$ の条件で酸化実験を行って得られた焼鉱粒子についてX線回折を行った結果を図4に示す。反応管上端からの落下距離30 cmですでに若干量の Fe_3O_4 が検出され、落下距離60 cmになると、 Fe_3O_4 の生成量が多くなる。落下距離120 cmでは、 CuFeS_2 が、 Cu_5FeS_4 に変化し、 Fe_3O_4 のピークが顕著になってくる。また FeS_2 は認められなくなる。落下距離180 cmでは、 Cu_5FeS_4 のピークが小さくなり、 Fe_3O_4 と Cu_5FeS_4 の量がやや多くなり、この他にも、 CuO も若干見られる。

各銅精鉱の焼鉱についてX線回折の結果を表4にまとめて示す。試料A4は図4に示したものと同じである。これらの結果から、 CuFeS_2 が Cu_5FeS_4 を経て Cu_5FeS_4 と FeS に熱分解し、さらに FeS が酸化されて Fe_3O_4 および Fe_2O_3 が生成する過程がよくうかがえる。ただ、注目すべきは、熱分解で生成する FeS が、多くの場合検出されないか、または検出されても微量であるのに対して、 Fe_3O_4 の生成が顕著に認められることである。このことから、熱分解で生成した FeS の酸化反応はかなり速いものと考えられる。

4. 数学的モデル

4・1 銅精鉱粒子の反応モデル

反応管内を落下する銅精鉱粒子の酸化溶融過程に関して、つぎ

Fig. 4 Variation of X-ray diffraction pattern of cinders during the descent in the reaction tube.
(A4, $T_w = 1,020\text{K}$, $p_{\text{O}_2} = 0.4\text{ atm}$)

のようなモデルを作成した。このモデルは、粒子の非等温反応速度式、粒子およびガスに関する熱および物質収支式ならびに粒子の落下速度式とからなる。

Cu_5FeS_4 は CuFeS_2 で代表される黄銅鉱の広い組成範囲内に含まれるので、本モデルでは Cu_5FeS_4 を CuFeS_2 に近似して解析を行うことにする⁵⁾。また本実験で採用した銅精鉱中には SiO_2 や微量の Pb , Zn が含有されているが、以下の解析ではそれらの影響を無視することにした。前節のX線回折結果をもとに CuFeS_2 および FeS_2 の非等温酸化反応がつぎのような過程を経て進行するものとする。

(1) CuFeS_2 は Cu_5FeS_4 , FeS および S_2 に熱分解し、生成した FeS と S_2 が酸化燃焼する。同じく FeS_2 は FeS と S_2 に分解し、生成した FeS および S_2 が酸化燃焼する。

この段階で生成する Fe_3O_4 と Cu_5FeS_4 が粒子表面に反応生成物層を形成し、その内側に銅精鉱の未反応殻が存在するものとする。すなわち1界面未反応殻モデルを仮定する。

(2) 粒子温度が融点に達すると粒子が溶融し始める。

粒子の溶融は一定の温度で進行するものとする。ただし、この段階では粒子の大部分が Cu_5FeS_4 になっていると考えられるので、粒子の融点として Cu_5FeS_4 の融点 1,324Kを採用する。粒子が完全に溶融すると(3)段階へ、また完全に溶融するまでに酸化熱より粒子の放散熱の方が大きくなると冷却し始める。

(3) 粒子が溶融すると Cu-Fe-S-O 4元系融体になる。これを $\text{Cu}_2\text{S-FeS-Fe}_3\text{O}_4$ 擬3元系融体に近似することにより生じる過剰な S の燃焼が起こる。

(4) $\text{FeS} (l)$ が酸化され Fe_3O_4 が生成する。

この反応熱によって $\text{FeS} (l)$ が酸化しつくされると(5)段階へ、また粒子温度が FeS の融点以下になると凝固が進行する。

(5) $\text{Cu}_2\text{S} (l)$ が酸化され Cu が生成する。

Table 4 Comparison of X-ray intensity.

Sample	Z(cm)	CuFeS_2	Cu_5FeS_4	FeS_2	SiO_2	FeS	Fe_3O_4	Fe_2O_3
A	Cu Conc.	○		△			⊗	
	30	○		△			△	
	60	○		△			△	
	120		○	△			○	
	180		○	△			○	
B	Cu Conc.	○	⊗		⊗		△	
	60	○	⊗		⊗	⊗	△	
	120		△		⊗		○	△
	180		△		⊗		○	△
C	Cu Conc.		○		⊗		△	
	60		○		⊗		△	
	120		△		⊗	⊗	○	△
	180		△		⊗	⊗	○	△
D	Cu Conc.	○		⊗			○	⊗
	60		○				○	⊗
	120		△				○	⊗
	180		△				○	⊗

Intensity : Strong ← ○ ○ △ △ → Weak

A : $T_w = 1020\text{K}$ $p_{\text{O}_2} = 0.4\text{ atm}$ $Q = 88\text{ cc/s}$
 B : $T_w = 1001\text{K}$ $p_{\text{O}_2} = 0.2\text{ atm}$ $Q = 100\text{ cc/s}$
 C : $T_w = 1020\text{K}$ $p_{\text{O}_2} = 0.2\text{ atm}$ $Q = 243\text{ cc/s}$
 D : $T_w = 965\text{K}$ $p_{\text{O}_2} = 0.25\text{ atm}$ $Q = 100\text{ cc/s}$

この反応の進行中粒子温度が $\text{Cu}_2\text{S}(l)$ の融点 $1,403\text{K}$ 以下になると凝固が進行する。

(6) (4)段階あるいは(5)段階で粒子が完全に凝固すると FeS あるいは Cu_2S が酸化されながら冷却する。

4・2 銅精鉱粒子の非等温酸化反応速度式の誘導

(1) 段階の熱分解反応およびその生成物である FeS と S_2 の酸化反応過程に 1 界面未反応殻モデルを適用し、反応界面での反応速度を次式で表すことにする。

$$J_{\text{O}_2} = 4\pi r_i^2 k_r p_{\text{O}_2}^i / RT \cdots \cdots (10)$$

ここで

$$k_r = k_0 \exp(-E_r / RT_P) \cdots \cdots (11)$$

ガス境界膜および反応生成物層内の物質移動抵抗を考慮した総括反応速度式は

$$J_{\text{O}_2} = 4\pi r_0^2 \frac{p_{\text{O}_2}^b / RT}{\frac{1}{k_g} + \left(\frac{r_0}{r_i}\right) \left(\frac{r_0 - r_i}{D_e}\right) + \left(\frac{r_0}{r_i}\right)^2 \frac{1}{k_r}} \cdots \cdots (12)$$

で与えられる。従って SO_2 の発生速度は

$$J_{\text{SO}_2} = a J_{\text{O}_2} \quad (a: \text{化学量論比}) \cdots \cdots (13)$$

で表される。これを用いて脱硫率 X が

$$X = \frac{\int_0^{t_r} J_{\text{SO}_2} dt}{n_s^0} \cdots \cdots (14)$$

で計算される。ここで t_r は粒子の滞留時間、 n_s^0 は 1 個の銅精鉱粒子に含まれる S のモル数である。粒子が熔融状態にあるときは、 $k_0 = \infty$ とした。

4・3 粒子とガスに関する熱および物質収支

粒子およびガスに関する熱および物質収支式を導くに先立って、まず銅精鉱粒子の落下速度について考察を行う。本研究に用いた銅精鉱粒子は、平均粒子径 62 ないし $84 \mu\text{m}$ であり、粒子の供給速度は 2 ないし 8g/min であることを考慮すると、ガス流中において、粒子が占める体積分率は極めて小さい。従って、粒子間相互の干渉を無視し、個々の粒子が分散してガス流中を落下するものとする、粒子の運動方程式は次式で表される。

$$\frac{\pi}{6} d^3 \rho_P \frac{du_P}{dt} = \frac{\pi}{6} d^3 (\rho_P - \rho_g) g - C_R \frac{\pi}{4} d^2 \frac{\rho_g (u_P - u_g)^2}{2} \cdots \cdots (15)$$

粒子に関する熱収支式においては、管壁-粒子間の放射伝熱、ガス-粒子間の対流伝熱および酸化反応の進行に伴う反応熱を

考慮に入れてつぎの熱収支式が得られる。

$$\frac{\pi}{6} d^3 \rho_P C_P \frac{dT_P}{dt} = Q \frac{d(n_s^0 X)}{dt} + \pi d^2 h_P (T_g - T_P) + \pi d^2 \epsilon \sigma (T_W^4 - T_P^4) \cdots \cdots (16)$$

一方ガスに関する熱収支式には、管壁-ガス間およびガス-粒子間の対流伝熱を考慮してつぎの熱収支式が得られる。

$$\frac{u_{g0} P C_g}{R T_{g0}} \frac{dT_g}{dz} = \frac{4 h_W}{D_t} (T_W - T_g) + m \pi d^2 h_P (T_P - T_g) \cdots (17)$$

つぎに O_2 および SO_2 ガスに関する物質収支式はそれぞれ

$$\frac{dC_{\text{O}_2}}{dz} = -\frac{1}{u_g} \left(C_{\text{O}_2} \frac{du_g}{dz} + m J_{\text{O}_2} \right) \cdots \cdots (18)$$

$$\frac{dC_{\text{SO}_2}}{dz} = \frac{1}{u_g} \left(-C_{\text{SO}_2} \frac{du_g}{dz} + m J_{\text{SO}_2} \right) \cdots \cdots (19)$$

で与えられる。上式に含まれる h_P は Ranz-Marshall⁶⁾ の式を用いて、管壁-ガス間の伝熱係数 h_W には Sieder and Tate⁷⁾ の式を用いた。

4・4 反応モデルによる検討

式(10)ないし(19)に示した諸式によって、反応の進行を計算するに際して、界面反応の活性化エネルギーが必要である。この活性化エネルギーは、表 1 に示した 4 種類の銅精鉱はそれぞれ異なる値をもつと考えられるが、これらの測定値は得られていない。ここでは近似的に銅精鉱の組成による活性化エネルギーの変化を無視して、アルミナウール中に銅精鉱 D を散布して酸化反応を行った西口の実験⁸⁾ から得られた値 $E_r = 55 \text{kJ/mol}$ を採用することとした。そして脱硫率の計算値が実測値と一致するよう式(11)の頻度因子 k_0 を試行錯誤的に決定した。このようにして決定した k_0 を用いて計算した脱硫率と実測値との比較を実験 B7-B10 について図 5 に示す。 p_{O_2} が低いときには反応率が低く、また表 3 からわかるように、粒子はほとんど熔融していない。この場合には反応率の実測値と計算曲線はよく一致する。 p_{O_2} が 0.4atm より高くなると反応率が高く、粒子はかなり熔融し反応管下部での一致はよくない。このことから、反応率が低く、気固反応の段階では、ここで採用した反応モデルで反応の進行を十分説明しうるが、反応速度が速く、粒子の熔融がかなり進んだ場合の式(7)ないし(9)による計算には若干問題が残されていると考えられる。この計算で得られた粒子温度、ガス温度およびガス組成の変化を実験 A6 について図 6 に示す。 $Z = 30 \text{cm}$ の付近で粒子温度はすでに融点に達し、その後 $1,800 \text{K}$ まで上昇する。この間の粒子の滞留時間は計算によると約 0.2 秒で、脱硫率は約 0.5 に達する。この急激な反応によって、粒子温度が管壁温度 $1,020 \text{K}$ より著しく高くなるため粒子表面からの放散熱量が大きくなり、 T_P は低下し始める。

上記のようにして決定した k_0 は p_{O_2} によって変化した。その

Fig. 5 Comparison of calculated desulfurization curves with the observations at different oxygen partial pressures.

Fig. 6 Calculated profiles of particle temperature, gas temperature, partial pressures of O_2 and SO_2 . (A6, $T_W = 1,020 \text{K}$)

Fig. 7 Dependence of k_0 -value on oxygen partial pressure.

Fig. 8 Variation of particle temperature during non-isothermal oxidation of sulfide particles.

様子を図7(b)に示す。いずれの銅精鉱においても k_0 は p_{O_2} が高くなるにつれ約1/100程度まで小さくなる傾向が認められる。このような k_0 の大きな p_{O_2} 依存性は図7(a)に示したAsakiら³⁾によるFeSの酸化においても認められている。FeSの場合には T_w が高くなると k_0 が小さくなる傾向も若干認められるが、本研究で用いた銅精鉱の場合には T_w の効果は必ずしも明らかではない。

図7(b)にみられるように、組成がほぼ $CuFeS_2$ に近い試料Bと比較して、 $CuFeS_2$ に FeS_2 が混在する試料AおよびDの k_0 は若干小さくなり、 FeS_2 が混在する割合が高い精鉱ほど k_0 の値が小さくなる傾向が認められる。また $Cu_9Fe_9S_{16}$ と Cu_5FeS_4 とからなる試料Cでの k_0 は最も小さい値を示す。

このように銅精鉱粒子の非等温酸化反応速度は、銅精鉱の組成によって変化する。これに伴って粒子温度がどのように変化するかを、いくつかの実験条件について図8に示す。実験B9とD10を比較すると、B9では T_w が1,001KでD10の1,020Kより低いにもかかわらず粒子の最高到達温度はD10よりやや高い。粒子内の残留硫化物の銅品位が60%になるように酸素量を調節した実験A4では粒子温度は融点以上には上昇しなかったが、同じ試料Aで粒子の単位供給速度当たりの酸素量を多くしたA6では、粒子温度は1,800Kにも達する。また試料Cでは反応性が低いため、反応管下部で融点に達するにとどまる。なお同図には同じ装置を用いたAsakiら³⁾によるFeS粒子の酸化反応における粒子温度も併せて示した。FeS粒子が最高温度に到達する位置は反応管下部であり、銅精鉱粒子より反応性は低いものと考えられる。

5. 総 括

高さ180cmの1次元層流反応装置内で平均粒子径62ないし84 μm の4種類の銅精鉱の非等温酸化反応を行わせ、酸化反応挙動に及ぼす酸素分圧や管壁温度依存性を検討した。得られた結果は次のようにまとめられる。

1) 反応管内を落下するにつれ銅精鉱粒子は極めて速やかに着火し熔融するが、反応管下部では反応速度が遅くなるため粒子温度は低下した。また着火現象には粒子温度がある程度上昇したところで十分な酸素量が必要である。

2) 焼鉱をX線回折した結果、 $CuFeS_2$ の熱分解で生成した Cu_5FeS_4 と FeS のうち、 FeS の酸化反応速度は極めて速く、反応生成物は事実上 Cu_5FeS_4 と Fe_3O_4 であると考えてよいことがわかった。この結果をもとに、銅精鉱粒子の非等温酸化反応を Cu_5FeS_4 と Fe_3O_4 から成る反応生成物層と銅精鉱の未反応殻から構成される1界面未反応殻モデルで記述し、粒子の酸化熔融過程の解析を行うことができた。

3) このモデルを用いて、計算による脱硫率が実測値に一致するよう界面反応速度定数の頻度因子 k_0 を決定した。同一の精鉱を用いた実験では k_0 は p_{O_2} が高くなるにつれ低下した。組成がほぼ純粋な $CuFeS_2$ に近い銅精鉱の k_0 が最も高く、これに FeS_2 が混在するときは、その量が多くなるにつれ低下する。また Cu_5FeS_4 を多く含む銅精鉱では k_0 はさらに小さくなる。

謝辞 本研究の研究費の一部は文部省科学研究費補助金（一般研究(B)-01470059）によった。記して謝意を表する。また、本研究で用いた試料は日本鉱業(株)の提供によるもので、併せて謝意を表する。

記 号 表

C_i : i 成分の濃度	[$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
C_j : 比熱 ($j \equiv P$ or g)	[$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
C_R : 抵抗係数	[$-$]
d : 粒子直径	[m]
D_e : 有効拡散係数	[$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_t : 反応管内径	[m]
h_k : 伝熱係数 ($k \equiv P$ or W)	[$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
J : 流束	[$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]
k_g : ガス境界物質移動係数	[$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
m : 単位体積当たりの粒子個数	[m^{-3}]
Q : 発熱量	[$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
r : 粒子半径	[m]
T_l : 温度 ($l \equiv g, P, W$)	[K]
u : 流速	[$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
X : 脱硫率	[$-$]
Z : 高さ方向の距離	[m]
ρ : 密度	[$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

添字 P : 粒子, g : ガス, W : 管壁

引 用 文 献

- Hahn, Y. B. and Sohn, H. Y. : Proceeding of Fall Meeting, AIME-TMS, 799~834, (1987)
- Chaubal, P. C. and Sohn, H. Y. : Metall. Trans. B, 17B, 51~60, (1986)
- Asaki, Z., Mori, S., Ikeda, M. and Kondo, Y. : Metall. Trans. B, 16B, 627~638, (1985)
- F. R. A. Jorgensen : Proc. Australas Inst. Min. Metall., 288, 37~46, (1983)
- Habashi, F. : Chalcopyrite—Its Chemistry and Metallurgy, 27~43, (1978), McGraw-Hill Inc. (New York)
- Ranz, W. E. and Marshall, Jr., W. R. : Chem. Eng. Progr., 48, 141, 173, (1952)
- Sieder, E. N. and Tate, G. E. : Ind. Eng. Chem., 28, 1429~1435, (1936)
- 西口克茂 : 京都大学工学部卒業論文 (1989)