総説

非鉄製錬現場での酸素ポテンシャルの測定*

幸塚善作¹

Oxygen Potential Measurements in the Non-ferrous Smelting Plants

by Zensaku KOZUKA¹

1. Prof., Dr., Fukui Institute of Technology, Fukui-shi 910,
Emeritus Prof., Osaka University

1. はじめに

現在のわが国の非鉄金属製錬業界の経営状態はまことにきびしいものがある。技術的問題だけでは解決できない困難な諸問題をかかえているが、技術的問題だけにしぼって考えると、革新的な新製錬法の開発がまず第一に望まれるところであろうが、これは並大抵のことでは実現できることではないので現在の製錬法のより一層の省資源、省エネルギー、省力化技術の開発に努力することが当面の目標となるであろう。特に国際競争力を考えるとき、近年の円高による人件費の高騰に対する対策としては現在以上の自動化に努力すべきであろう。このような観点からプロセスコントロールに活用されるセンサーの開発も重要な研究課題である。乾式非鉄製錬は一般に高温で腐食性の強い環境をもたらす反応であるからセンサーの利用は極めて困難である。昭和59年に筆者が委員長となって“非鉄製錬における計測技術とプロセスの自動化”という研究委員会を設立し日本鉱業振興会の研究助成を受けて3年間主題に関する調査と研究を行った。最も重要であり容易であると考えられる温度測定さえも、現場では困難であり各社で苦労されていることを知り銅製錬現場での熱電対による温度測定技術に焦点をしばって基礎研究から応用研究まで実施した。大学および企業側の委員の協力によって得られた研究成果は本誌104巻(1988), p. 403~412に報告しているので参照されたい。ところで筆者は平成5年3月末をもって大阪大学を定年退官した。長年にわたる研究活動の後半の大部分は安定化ジルコニア固体電解質を用いた基礎ならびに応用研究に関するものであった。研究活動に一区切りをつけたこの時期に編集委員会からの依頼もあったので、筆者が長年にわたって推進してきた非鉄製錬現場での酸素センサーの利用に関する研究成果を集約することにした。それぞれの研究成果については多くの学協会で発表済み^{1)~4)}であるので重複する部分が多くなることはご容赦願いたい。

2. 安定化ジルコニア酸素センサーについて

安定化ジルコニア酸素センサーが1957年頃から酸素ポテンシャル測定用デバイスとして使用され始めて36年余りになり、その後工業的にも使用されるようになった。いまでは安定化ジルコニアを用いた酸素ポテンシャル測定法は、すべての物理化学関連の教科書、

参考書にも記載されるようになった。昨年10月、日本金属学会会報に“固体電解質センサーを用いた非鉄金属製錬に関する基礎ならびに応用研究”という解説⁵⁾を記載したが、どちらかといえば基礎研究に重点をおいた内容になっているので、本稿では応用研究特に非鉄金属製錬現場での酸素センサーの利用例を中心に紹介することにする。乾式製錬の物理化学的研究として熱力学的平衡実験が古くからよく行われていたが、従来は一定温度で一定の酸素分圧下でメタルとスラグ相間の成分の分配平衡実験が精力的に行われてきた。その場合、一定酸素分圧を保持するのに H_2/H_2O 、 CO/CO_2 、 H_2/C 、 O_2 さらにはアルゴン中の酸素濃度を制御したガスを流す方法が専ら採用されていた。非鉄金属製錬ではマットとスラグ間の平衡関係を検討することも極めて重要である。その場合は酸素分圧以外に硫黄分圧あるいは SO_2 分圧の影響も加味した条件での実験が必要であるから、 $SO_2/CO/CO_2$ などの混合ガス雰囲気のもとでの平衡実験についても多くの貴重な研究成果が蓄積されてきた。ところが安定化ジルコニア固体電解質を用いて平衡酸素分圧が精度よく測定できることが確認されるようになってからは、アルゴンガス雰囲気のもとで一定温度でメタルとスラグを平衡させ、その時に示す平衡酸素分圧を測定する実験方法がよく行われるようになってきた。 SO_2 分圧一定の雰囲気のもとで一定温度で平衡酸素分圧を安定化ジルコニア酸素センサーで測定し、硫黄分圧も計算されるような実験も行われるようになった。

筆者は1965年から基礎研究に安定化ジルコニア酸素センサーを利用し、極めて再現性よく、比較的簡単に平衡酸素分圧が測定できることを多くの基礎研究を通して経験してきた。これらの研究成果については前報⁵⁾で紹介した。

3. 溶銅中の酸素濃度測定

1972年にベルギーのHoboken社からWire Rod製造時の溶銅中の酸素濃度測定に酸素センサーを利用した報告がなされたのに刺激されて、さらに改良された固体参照極を用いた酸素センサーを溶銅中の酸素センサーとして利用することを試みようとした。丁度同じ頃わが国の鉄鋼関係でも後述の消耗型酸素センサーを転炉内の溶銅中の酸素濃度測定に利用しようとする研究が行われようとしていたことから、筆者としては非鉄製錬現場での実測を是非試みたいという衝動にかられ非鉄関連各社に協力をお願いした。その結果、非鉄各社からまことに厚意な協力が得られ、次に示すような多くの実験を行うことができた。順を追って述べてみると、まず最初液体銅中の酸素に関する基礎研究で良好な成果を得ていたの

* 1994年1月7日受付 1月28日受理

1. 正会員 工博 福井工業大学教授 大阪大学名誉教授

キーワード: 安定化ジルコニア酸素センサー, 酸素ポテンシャル測定, 非鉄金属製錬

Fig. 1 Construction of oxygen sensor for molten copper (1).

で、Hoboken 社と同様に Wire Rod 製造の SCR (South Wire Continuous Rod) 連続鋳造プロセスにおける溶銅用酸素センサーの開発研究を行った。協力を賜った企業は次の通りである。三菱金属(株)大阪製錬所、沼津溶銅(株)金谷工場、古河電工(株)中央研究所、住友電工(株)大阪工場。また新技術開発事業団から基礎研究費の援助を受け、その研究成果をもとにして (Fe+FeO) 固体参照極の開発へと進展させることができた。その後これを用いた新しい酸素センサーが各社で使用されるようになった。現在では、わが国における Wire Rod メーカーのすべての工場に酸素センサーがなくてはならないデバイスとして定着するようになったが、当初はなかなか信頼性のある測定値が得られず、また寿命も短く数年間の研究開発期間を要した。その間各社の技術者、研究者ならびにこのようなセンサーのメーカーとなった山里産業(株)の技術者の粘り強い並々な努力の賜と高く評価し敬意を表する次第である。筆者の長い研究活動においても基礎研究の実験成果をもとにして新しい実用的なセンサーを開発する応用研究へと発展させる貴重な初体験であった。現在では前述の Hoboken 社の Fig. 1 に示すようなタイプのものと、Fig. 2 に示すような筆者らの開発したものとの二つのタイプのものが世界各国で使用されている。両者を比較するとき、参照極については air・Pt 極を用いている Hoboken 社のものが長時間一定の酸素分圧を安定に保持することが可能で、当然温度によっても酸素分圧は変化しないという特長を有する。しかしながら、約 0.5 m 長さの安定化ジルコニア管を使用しているからコストが高くなること、熱衝撃に弱いなどの欠点は免れられない。それに対して筆者らの開発したものは、例えば 6.4 mm ϕ $\times$ 4.8 mm ϕ $\times$ 50 mm 長さの安定化ジルコニアタンマン管を使用しているのでコストが安くなり耐熱衝撃性に優れているという長所を有するものの、(Fe+FeO) 共存固体参照極の寿命は当然限定されるし、温度によって平衡酸素分圧が変化するので、温度測定も同時に行うことが要求されるとい

Fig. 2 Construction of oxygen sensor for molten copper (2).

うデメリット面を有している。最近の急速な円高状況下で、Hoboken 社製のものとの対比においてセンサー寿命に関心が高まり、固体参照極の寿命について再検討を要する時期にあると考えられるので、この研究課題に今後再挑戦する積もりである。

4. 非鉄製錬現場での酸素ポテンシャルの連続測定

このタイプの酸素センサーを用いた現場実験としては三井金属製業(株)日比製錬所の溶鋳炉および住友金属鉱山(株)播磨事業所 ISF 炉のそれぞれの前床から流れ出るマットあるいは粗鉛中の酸素ポテンシャル測定実験を行った。測定場所はともに Fig. 3 (a), (b) のような状態で、用いた酸素センサーは Fig. 2 と同様のものである。ただ先端の安定化ジルコニアを機械的衝撃から守り、また融体側のリード線の役目をなす外側の金属管として、ISF 炉から出る粗鉛に対しては普通のステンレス鋼管が用いられているが、銅溶鋳炉から出るマットに対しては特殊耐熱鋼 (サンドビック P-4) が用いられた。測定された温度と酸素ポテンシャルに相当する EMF 測定結果を Fig. 4 (a), (b) と Fig. 5 (a), (b) に示す。Fig. 4 では約 100 分、Fig. 5 では数週間にわたって連続的に温度と酸素ポテンシャルに相当する起電力値が測定された。間欠的に行われるタップのたびに測定場所での融体の温度は大きく変化する。酸化還元反応の指標となる酸素ポテンシャルは一定温度で比較の方が理解しやすい。そのためには次のような Normalization (標準化) 処理に従った計算⁶⁾を行う。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{(a_{\text{FeO}_{1.5}})^4}{(a_{\text{FeO}})^4 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad \cdots \cdots (2)$$

Fig. 3 Location of e. m. f. measurements in the forehearth of blast furnace.

Fig. 4 Experimental results on the matte in forehearth of cop per blast furnace.

Fig. 5 Experimental results on the forehearth of ISF blast furnace.

$$\therefore RT \ln P_{O_2} = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(a_{FeO_{1.5}})^4}{(a_{FeO})^4} \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 ΔG° は(1)式の反応の標準 Gibbs エネルギー変化を表し、 R はガス定数、 T は絶対温度、 $a_{FeO_{1.5}}$ 、 a_{FeO} は $\frac{1}{2}FeO_3$ 、 FeO の活量、 P_{O_2} は平衡酸素分圧を示す。

この場合スラグ中の Fe^{++} と Fe^{+++} (FeO と Fe_2O_3) の活量係数は測定温度範囲内で一定と仮定して計算する。このような計算手法により標準化処理したそれぞれ、1,200℃における酸素ポテンシャルを Fig. 4(c) と Fig. 5(c) に示す。^{a)} Fig. 4(c) の場合それぞれタップ時におけるマット中の酸素ポテンシャルの変動はほんのわずかであるが認められ、Fig. 5(c) ではさらに変動幅が小さく、酸素ポテンシャル値が長時間、ほとんど変化しないことが実験的に確認された。これらの実験は単に高温での融体中の酸素ポテンシャルの酸素センサーによる連続測定がどの程度非鉄製錬現場に適用できるかということ調査するために行った実験であり、溶鉱炉内の溶鋳帯の平衡酸素分圧を推定することを目的とするものではなかった。ISF 炉の溶鋳帯の酸素ポテンシャルを知るためのモニタとして現在用いられているカラミ中の Zn 濃度を Fig. 5(d) に示しているが、(c) との相関関係は認められない。

この種の一連の実験の続きとして、日比共同製錬(株)玉野製錬所の自溶炉セッラ部での溶融マットならびにスラグ直上のガス雰囲気

a) Normalization 処理については、どのような反応について酸素ポテンシャル値を比較するかによって、計算方法は違ってくる。これについては引用文献⁴⁾を参照されたい。

Fig. 6 Construction of the oxygen probe for gas.

Fig. 7 Location of e.m.f. measurements at the copper flash furnace.

気の酸素ポテンシャルの連続測定実験を行った。酸素プローブとしてはマット用には Fig. 2 と同じタイプのものを使用し、ガス用には Fig. 6 に示すようなものを用いた。測定位置は Fig. 7 に示すが、ともにセッラ天井部から挿入するため全長がマット用は約 3 m、ガス用は約 2 m からなるものである。マット用はさきに示した液体金属用の Fig. 2 に示すものと同じタイプのもので外側の金属管は耐熱特殊鋼(サンドビック P-4) からなるものである。Fig. 6 はガスあるいはイオン融体用に用いられるもので、安定化ジルコニア管の表面に白金線が巻かれ白金ペーストで固められている。それぞれの測定結果を Fig. 8、9 に示す。現場の協力のもとに、シャフト部に吹き込む重油量の増減を行って炉内酸素分圧を意図的に変動させることを試みたが、ほとんど実験誤差内の変動しか測定されなかった。Fig. 8 には酸素センサーの浸漬深さを調整して測定してみた結果を示している。温度、酸素分圧ともわずかに変化している

Fig. 8 Experimental results on the matte in settler of copper flash furnace.

Fig. 9 Experimental results on the gas above the slag in the settler of copper flash smelting furnace.

Fig. 10 Experimental results on the gas in flue of the electric furnace for ferro-silicon production.

Fig. 11 Arrangement of aspirator type oxygen sensor.

(温度は1,150~1,230℃, 酸素分圧は $8 \times 10^{-10} \sim 7 \times 10^{-9}$ atm) ことが認められ, 全体のセンサーの寿命としては約 11 min という短いものであった。同じ浸漬深さ ($L=20$ cm) で 2 点測定してみたが, ほとんど同じ測定値が得られた。またガス雰囲気の場合でも寿命はわずか 20 min 程度で, 安定化ジルコニア, 白金表面がダスト類でカバーされ, ガス雰囲気の酸素分圧に敏感に対応しなくなってしまうことが判明した。溶融マットならびに雰囲気ガス, 自溶炉セッラー内ではいずれの場合も長時間の連続測定は不可能と

いわざるを得ない結果に終わった。ただ測定が可能であることを確認するとともに, セッラー内でのスラグ表面近傍のガスと溶融マットの酸素ポテンシャルが大体一致していることから, 局部的にはガス, スラグ, マットの 3 者が平衡していると考えられることを確認した。次に示す実験結果は, Fig. 6 に示すガス雰囲気用酸素センサーを用いて行った。日本重化学工業(株)和賀川工場でのフェロシリコン電気炉煙道での酸素分圧測定に関するものである。新技術開発事業団の支援のもと開放型の電炉が密閉型電炉へと改造され, 炉内で発生する高温ガスの熱エネルギーを利用して発電する省エネルギープロセスの開発研究の関連研究として行われたものである。その結果を Fig. 10 に示す。Fig. 6 に示す酸素センサーを電炉煙道に挿入し煙道内の酸素分圧測定を行った結果, Fig. 10 に見られるように, 当初は極めて正確に煙道内の酸素分圧を表示しているが, 煙道中に多量に浮遊しているシリカ (SiO_2) 粉末により安定化ジルコニア固体電解質表面が被覆されてしまうため, 敏感に酸素分圧の変化に対応しなくなることが判明した。しかしながらこの場合は銅製線自溶炉ダストと違って粘着性がないので, 空気あるいは窒素ガスで時々, 安定化ジルコニア固体電解質表面をパージすることにより酸素センサーを活性化させる実験も行い, ある程度の効果を認めることができた。また同時に, Fig. 11 に示されるような市販されている酸素センサーでも同じような実験を行った。このタイプの酸素センサーは煙道あるいは高温炉内のガスをアスピレータ作用を用いてサクションして煙道または炉外に取り出して酸素分圧を測定するものである。多少応答性は劣るものの, このような煙灰が多量に存在する場合は酸素センサー部の前に適当なフィルタを設け煙灰を除去することが可能である。二つのフィルタを設け交互に使用中と洗浄補修中を繰返すことにより連続的に煙道内の酸素分圧を測定することに成功した。

5. 消耗型酸素プローブを用いた金属製錬現場での酸素ポテンシャルの測定

上述のような連続測定用酸素センサーに対して Fig. 12 および Fig. 13 に示すような消耗型の瞬間測定用酸素プローブが鉄鋼関係で使用されるようになった。現在では LD 転炉, RH 炉をはじめ, わが国の鉄鋼関係では約 5 万本/月の使用量が定着するようになっている。初期の頃は Fig. 14 に示すように石英管の先端に安定化ジ

① Tamman tube of $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$ ② $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ reference electrode
③ Al_2O_3 Cement ④ Ring type Fe electrode
⑤ Mo wire

Fig. 12 Construction of oxygen probe for steel (present type).

Fig. 13 Oxygen probe for steel (present type).

1 Steel cap	5 Ceramic body (housing)
2 Electrolyte ($\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$)	6 Polypropylene connector
3 Reference electrode ($\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$)	7 Thermocouple (PR13%)
4 Quartz tube	8 Mo lead

Fig. 14 Construction of oxygen probe for steel (old type).

Fig. 15 Typical example of e.m.f. measurement by oxygen probe.

ルコニアディスクを溶着したものを使用していた。これは、石英が熱衝撃に強いことを利用し、安定化ジルコニアの熱衝撃に弱い欠点を小型化することによって防止使用と考えられていたものである。ただし安定化ジルコニアにドーピングされている MgO の量と熱処理方法を調整することによって極めて耐熱衝撃性のよいものが開発され、現在では Fig. 12, 13 に示すような安定化ジルコニア管を使用するようになった。参照極としては測定温度と酸素分圧から考えて ($\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) 固体参照極が用いられた。その測定結果の一例を Fig. 15 に示す。この図は液体銅中の酸素を現場で測定したときの例であるが、約 10 sec 位で温度とともに酸素ポテンシャルに相当した平衡起電力値も測定されることになるので、連続測定用の酸素センサーの場合と違って参照極の寿命はほとんど考慮する必要はない。あとはただ分極効果をできるだけ小さくするためと Fe と Cr の融点の関係から、鉄鋼関係では ($\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) 極、非鉄関係では ($\text{Fe} + \text{FeO}$) 極が参照極として使用されることが多くなっている。

($\text{Fe} + \text{FeO}$) 固体参照極のこれ以外の用途として、わが国のある自動車メーカーの協力を得て、昭和 53 年度規制が実施される 2 ～ 3 年前、次のような実験を行った。すなわち、現在大いに使用さ

1. Housing 2. Graphite seal 3, 4. Pt 5. $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$

Fig. 16 Construction of sensor for automobile.

れている自動車の排気ガスに対する 3 元触媒方式による浄化作用において 3 元触媒の作用を有効に働かせるためには、排気ガス中の酸素分圧を調整することが要求され、そのために安定化ジルコニアを用いた λ センサーが利用されている。当初の λ センサーは Fig. 16 に示すようなもので、安定化ジルコニア管の内外に Pt が蒸着され触媒効果とともにリード線の役目をしている。その時の参照極としては自動車当然のことながら空气中を走行することから、ジルコニア管内部の $\text{air} \cdot \text{Pt}$ 極が作用している。それに対して筆者らのアイデアは、($\text{Fe} + \text{FeO}$) 固体参照極を用いることにより酸素センサーを λ センサーよりもさらに小型化し、低価格化するとともに、取替えもすぶる簡単なカセットタイプにしようとするものであった。企業の精力的なご協力を得て実車による試験を数回行う段階まで試験されたが、次のような観点から断念することになった。筆者の提案では、センサーの各機能の劣化現象を考慮するとき、車検時ごと位の取替えが望ましいと考えたが、その案は通用せず、廃車までの耐久性が要求されることになり、そのためには参照極の寿命も ($\text{Fe} + \text{FeO}$) 固体参照極より $\text{air} \cdot \text{Pt}$ 極の方が優れているという結論から、実験は中断された。筆者にとっては次のような点から貴重な経験であった。すなわち企業の研究は、必要に応じてプロジェクトチームが設立され、短期間に各方面からの実験が効率的にスピーディーに実施され、短期間に結論が下されるということである。

さて本文の主題である非鉄金属製錬関係の現場では参照極を (Cr

Table 1 Experimental results of oxygen potentials at the copper smelters.

	Temperature	$\log P_{\text{O}_2}$
Forehearth of blast furnace	1,100°C	-12
Settler of flush smelting furnace	1,200°C	- 8.3
Converter after reverberatory furnace smelting		
Starting matte	1,100°C	-11
White matte	1,300°C	- 6.5
Crude copper	1,250°C	- 4.8
Refining furnace		
Starting crude copper	1,170°C	- 5.1
After oxidation process	1,150°C	- 4.8
After reducing process	1,190°C	- 6.5
Mitsubishi Process		
Smelting furnace	1,170°C	- 8.5
Slag-Holding furnace	1,180°C	- 8.5
Converter furnace	1,240°C	- 5.5
Refining furnace		
Starting crude copper	1,190°C	- 5.9
After oxidation process	1,155°C	- 5.0
After reducing process	1,175°C	- 6.3

Fig. 17 Location of e. m. f. measurements in the forehearth of ISF blast furnace ((1) : for crude lead, (2) : for molten slag).

Fig. 18 Construction of sensor for gas or ionic melt.

Fig. 19 Experimental results on the oxygen pressure and analytical Zn % in slag at the four tapping.

+Cr₂O₃) から (Fe+FeO) に変えただけの Fig. 12, 13 に示す消耗型酸素プローブを用いて多くの実験を行ったので、その概要について報告する。

わが国の銅製錬プロセスとしては、さきに示した三井金属鉱業(株)日比製錬所で行われていたような溶鉱炉製錬が一時期主流をなしていたが、筆者らが前床で酸素ポテンシャル測定の実験を行ってから数年後には、この溶鉱炉製錬方式が姿を消し、三菱連続製銅炉以外は、ほとんど自溶炉製錬が主流を占めるようになった。

そこで前述の連続測定を試みた日比共同製錬(株)玉野製錬所と住友金属鉱山(株)別子事業所東予工場の自溶炉セッター部のマットの酸素ポテンシャル測定を Fig. 12 に示す消耗型酸素プローブを用いて実測した。また三菱金属(株)直島製錬所では連続製錬炉の S 炉, SH 炉, C 炉内の酸素ポテンシャル測定を行った。その後直島製錬所独自で反射炉, 転炉, 精製炉でも実測された。それらの結果を一括して Table 1 に示す。また直島製錬所では、連続製錬炉の生産性を向上させる研究の一環として、炉内各部の酸素ポテンシャル測定を行うことによって炉内の反応進行度を確認したり、C 炉から排出されるカラミ中の Cu 濃度とカラミの酸素ポテンシャルとの関係

が調査された。さらに精製炉内の酸素ポテンシャル測定を終点判定に利用する研究も行われ、この技術は現在もプロセス制御に利用されているようである。また住友金属鉱山(株)別子事業所でも銅製錬関係の試験炉, 実炉における各種研究において酸素プローブによる酸素ポテンシャル測定技術が度々活用されている。世界的に見た場合、安定化ジルコニア酸素センサー技術を高温化学反応の物理化学的研究に利用した報告は列挙にいとまがないが、非鉄金属製錬現場での測定例は数えるほどしか報告されていない。筆者の知る限りの文献名^{6)~17)}を参考文献として後記する。筆者の行った銅製錬以外の非鉄金属製錬関係の実炉テストとしては住友金属鉱山

(株)播磨事業所の ISF 炉による Zn, Pb 同時製錬現場で、次のような実験を行ったので、その成果について報告する。Fig. 17 に ISF 炉前床周辺の概略図を示す。Oxygen Probe (1) は Fig. 3 (b) に示した連続測定用酸素センサーによる粗鉛中の酸素ポテンシャルの測定位置を示すもので、Oxygen Probe (2) がここで説明するカラミ中の酸素ポテンシャル測定に用いた消耗型酸素プローブの位置を示す。一般的にイオン伝導性を示すカラミに使用する酸素プローブは連続測定の場合は Fig. 6 に示すような安定化ジルコニア管に白金線を巻き付けたものが適当であるとされているので、今回は予め Fig. 12 に示す液体金属用の酸素プローブと Fig. 18 に示すガスあるいはイオン融体用消耗型酸素プローブの比較試験を行い、測定起電力値に有意差が認められないことを確認したので Fig. 12 に示す液体金属用の酸素プローブを用いることにした。その理由は、ISF 炉カラミは FeO をかなり多く含み、また攪拌もかなり激しい条件で測定さ

Fig. 20 Variation of oxygen pressure and Zn% in molten slag with time.

Fig. 21 Correlation between $\log P_{O_2}$ and Zn% in molten slag.

れるのでこのように二つのタイプの酸素プローブの有意差が認められなかったものとする。連続4回のタップについて、それぞれタップの前半と後半の2回ずつ酸素プローブによる酸素ポテンシャルの測定を行うとともに、同時にサンプリングしたカラミ試料中のZnの分析実験を行った。その結果をFig. 19に示すが、いずれのタップにおいても、前半に比較して後半の方が酸素ポテンシャルもZn濃度も高くなる傾向がはっきりと認められた。さらにこのタップ中の変化を詳細に調査するために、Fig. 20に示すように、一回のタップ中の酸素ポテンシャルとZn濃度の時間変化を調べた。この図中の $\log P_{O_2}$ はすべて1,523 K (1,250 °C) にNormalization (標準化) 処理を行った計算値である。また測定位置はFig. 17に示すような前床から流れ出た直後の小さなプールのところである。Fig. 20の結果によれば、カラミ中のZnの分析値と酸素ポテンシャルとの間には、明らかな相関関係が認められる。またZnの分析値よりも酸素プローブによる酸素ポテンシャルの測定値の方がバラツキが小さいことも認められる。また約25分のタップ時間中、はじめの15分間位はほぼ一定値を示し、その後急激に上昇する傾向を示す。この理由については、炉床部分にたまっていたカラミは炉床に存在する残留コークスによりスラグフューミング処理が行われるため、Zn量および酸素ポテンシャルが低下しているが、タップ終期に流出するカラミはそのような反応時間がほとんどないため二つの測定値とも上昇するものと考えられる、という納得できる説明が企業の技術者からなされた。これらの測定値も含めてさらに多くの測定結果をZn%と $\log P_{O_2}$ の関係で示したものがFig. 21である。○と●の違いは実験した日が異なっていることを示し、またこれらの測定値は通常の操作条件を意図的に拡大して両者の相関関係を明らかにしたものである。両者の間には極めて明らかな相関関係が認められ、次のように結論づけることが可能である。現在プロセス制御に活用されているカラミ中のZn%よりも P_{O_2} の実測値を利用する方が応答性の向上に言うに及ばず精度の点でも一段と優れた管理技術が期待できることが確認された。ただ残念ながらこの実験はFig. 12に示す消耗型の酸素プローブによるものである。Fig. 2に示すような酸素プローブを用いて連続的に酸素ポテンシャルが測定できるならば、もっと簡単な自動制御方式が可能となることが期待される。筆者も当然この考えにもとづいて、この実験より数年前に前述の通りFig. 2のOxygen Probe (1) を用いて前床から流出する液体粗鉛中の酸素ポテンシャルの連続測定を行った。その結果、数週間にわたって連続測定が可能になったことが明らかにされた。しかしながらその測定された酸素分圧値と同時にサンプリングしたカラミ中のZn%との間に相関関係が認められなかった。それは液体粗鉛の流出状況から判断すれば当然のことで、溶鋳炉内の溶鋳帯の酸素ポテンシャルとは直ちに対応していないことが、その原因である。すなわち溶鋳帯から流出する液体粗鉛は一旦前床に入り、ここで平均化されたものがサイフォン作用によってOxygen Probe (1) の所に流出するのに対して、カラミは溶鋳帯から流出して、前床表面を素通りしてOxygen Probe (2) のところに流出すると考えられるので、Oxygen Probe (1) の測定値は溶鋳帯の酸素ポテンシャルとは全然対応しないのに対して、Oxygen Probe (2) の測定値と溶鋳帯の酸素ポテンシャルの間には相関関係があってよいものと考えられる。しかしながら酸素プローブによりカラミ中の酸素ポテンシャルを連続測定することは現在のところ不可能である。

その他の実験としてはエルケムタイプの電気炉によるフェロニッケル製錬、バッテリースクラップからの再生鉛の製造に使用されている堅型の小さなキューボラタイプの炉内ならびに煙道の酸素ポテンシャル測定も試みた。エルケム炉についてはタップされるスラグについて実験したが、湯流れが速すぎるので測定が困難で、Fig. 15

に示すような平衡酸素分圧に相当する起電力値のプラトー部分が明確に得られなかった。しかしながら炉からタップされるメタルについては取鍋中の溶融フェロニッケル中の酸素ポテンシャルが精度よく測定できることが確認された。ただISF炉の場合と同様、炉内の酸素ポテンシャルを知るためには、メタルよりはスラグについての測定の方が望ましいと考えられるので、さらに今後の研究にまたねばならない。

6. 酸素以外の固体電解質成分センサーについて

安定化ジルコニア固体電解質を用いた酸素濃度電池に副電極を採用した酸素以外の成分センサーとしては溶銅中のZn、溶鉄中のSiなどに関する研究成果が発表されているが、工業的に使用され製品化されるまでにはなっていないようである。

安定化ジルコニア以外の固体電解質を用いたセンサーとしてはベータアルミナを用いたNaセンサー、 SO_x ガスセンサーなどは工業的に使用することも可能であるという研究成果¹⁸⁾ も発表されている。 SO_x ガスセンサーとしてはNASICON、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 Li_2SO_4 などの固体電解質を使用することも可能であり、副電極を用いれば NO_x 、 CO_2 ガスセンサーとしても利用できると報告がなされている。しかしながら現場操業のニーズの関係もあって実用化される段階にはなっていない。

$CaZrO_2(+In_2O_3)$ なるプロトン伝導性を示す固体電解質が開発されてから液体Cu、Alなどの中の水素センサーの開発についても良好な研究成果が得られ、Al用Hセンサーとしては工業的にも利用されつつある。^{19) 20)}

7. おわりに

一般的にいってセンサーを用いて測定した計測値を直接利用する場合と間接的に計測値を利用する場合がある。後者の場合は、特にプロセス内で起こる反応を十分理解しておくが必要になる。高温反応プロセスを対象とするような場合はセンサーを使用する条件が厳しいことが多いから、直接必要な計測値が連続的に得られないことがほとんどだといわざるを得ない。直接的なセンサーが利用できない場合は、利用できるセンサーを上手に使って知りたい計測値の変化を推定できるように工夫することが大切なことである。そのプロセスを自動化し、安定に操業し、さらに製品の品質を管理するためにはどのようなセンサーを必要とするかについて考えるとき、まずプロセスを制御するための要因について十分検討し、それらの要因を直接計測するためのセンサーの開発の可能性について検討することが当然考えられる研究志向である。しかしながらそれが不可能な場合は、高温反応プロセスに関するあらゆる知見を最大限に活用して適切な代替センサー機能を有する何か測定しやすい計測値を模索してみることが必要であろう。前述のISF溶鋳炉の前床からタップされるカラミ中のZn濃度の測定値とか、フェロニッケル電炉製錬におけるメタルスラグ間のFeの分配関係などもセンサー機能を有するものとみなすことができる。鉄鋼製錬の転炉工程において、酸素プローブ、サブランスのような直接的なセンサーの活用とともに排ガス中の成分を連続的に測定して転炉内での反応進行度を知る指標としている技術²¹⁾ など、すべてかなり古い技術となりつつあるが、手法としては大いに参考にすべきものがあると考えられる。

以上筆者が手がけた非鉄製錬現場での安定化ジルコニアを用いた酸素センサーの応用例について紹介してきた。これらはすべて多くの関係企業の絶大なご協力によるものであり、また大阪大学の研究室各位のご援助に負うところも大きい。ここにあらためて記して深謝の意を表する次第である。

企業、事業所名などについては変更になっている場合もあり、正確さを欠く点はお許し願いたい。

引用文献

- 1) Kozuka, Z. : Proc. of Intern. Conf. on Adv. in Chem. Met., Jan., 3 - 6 (1979), Bombay
- 2) Kozuka, Z. : Proc. of Austr. Japan Extr. Met. Symp., (1980), Sydney
- 3) Kozuka, Z. : Proc. of MMIJ/Austr. IMM Joint Symp., (1983), Sendai
- 4) 幸塚善作 : 日本鉱業会誌, Vol. 99, p. 337, (1983)
- 5) 幸塚善作 : 日本金属学会会報, Vol. 32, p. 660, (1993)
- 6) Floyd, J. M. : D. S. Conochie and N. C. Grave : Proc. Aust. Inst. Min. Met., No. 270, p. 15, (1979)
- 7) Floyd, J. M., Lightfoot, B. W. and Towne, D. V. : Intern. Blast Fur. Hearth and Raceway Symp. Newcastle, March, 3 - 6, (1981)
- 8) Floyd, J. M., Grave, N. C. and Lightfoot, B. W. : Proc. of Austr. Japan Extr. Met. Symp., p. 63, (1980), Sydney
- 9) Fontains, L., Verhulst, D. and Bruwier, P. : Proc. of 22 Annual Conf. of Met. (CIM) Edmonton. Aug. 21 - 24 (1983), Canad. Met. Quart. Vol. 24, p. 47, (1985)
- 10) Kemori, N., Shibata, Y. and Fukushima, K. : J. of Metals, May, p. 24, (1985)
- 11) Kemori, N., Shibata, Y. and Tomono, M. : Met. Trans. Vol. 17B, p. 111, (1986)
- 12) 家守伸正・黒川晴正・幸塚善作 : 日本鉱業会誌, Vol. 102, p. 41, (1986)
- 13) Kemori, N., Kurokawa, H. and Kozuka, Z. : Met. Review of MMIJ. Vol. 4, p. 40, (1987)
- 14) Kemori, N., Penholm, W. T. and Kurokawa, H. : Met. Trans., Vol. 20B, p. 27, (1989)
- 15) 家守伸正・黒川晴正・近藤康裕 : 資源と素材, Vol. 108, p. 879, (1992)
- 16) Goto, M., Kawakita, S., Kikumoto, N. and Iida, O. : Proc. of 115th Annual Meeting of AIME, March (1986), New Orleans
- 17) Rylander, M. : 三菱金属社内報 (1985)
- 18) 杉本栄佑・青野宏通・福島孝一・木村隆義・飯島 繁・幸塚善作 : 資源と素材, Vol. 107, p. 899, (1991)
- 19) 武津典彦・栗田典明・佐藤文昭・大橋照男 : 資源・素材学会平成5年度春季大会講演要旨集, p. 121, (1983)
- 20) 矢嶋 保・岩原弘育・武津典彦・大橋照男・小手邦博 : 軽金属, Vol. 42, p. 263, (1992)
- 21) 椿 原治 : 日本鉱業会関西支部, 第2回製錬技術研究会テキスト (昭和58年), p. 18