

非鉄製錬におけるスラグクリーニングの物理化学

山口 勉 功

早稲田大学創造理工学部

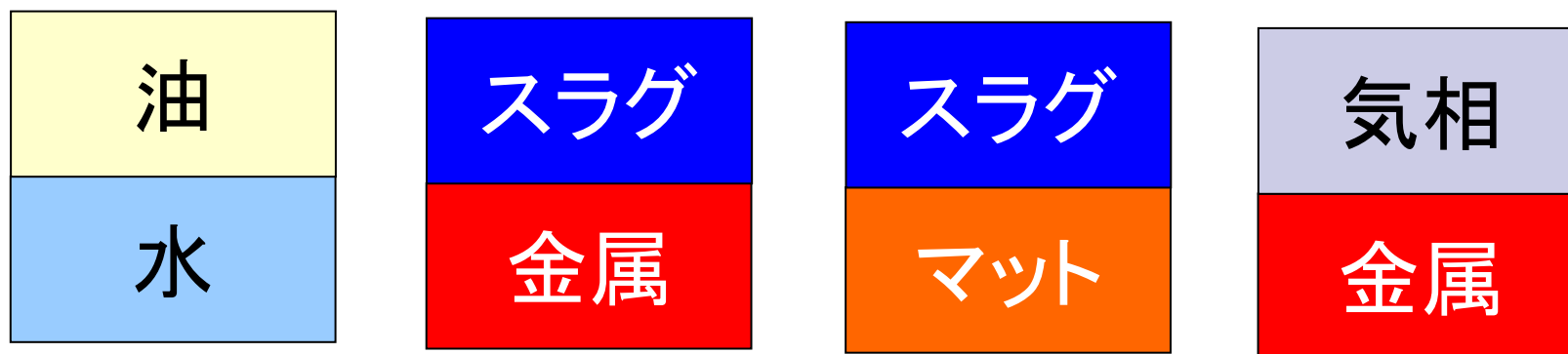
環境資源工学科

一般社団法人環境資源工学会シンポジウム「リサイクル設計と分離精製技術」

－ 第39回：スラグの有効利用 26.10.2021 13:50～14:30 －

金属製錬とは,

- 目的金属と不純物の分離＝分離工学
- 相分離を利用して, 分配させる



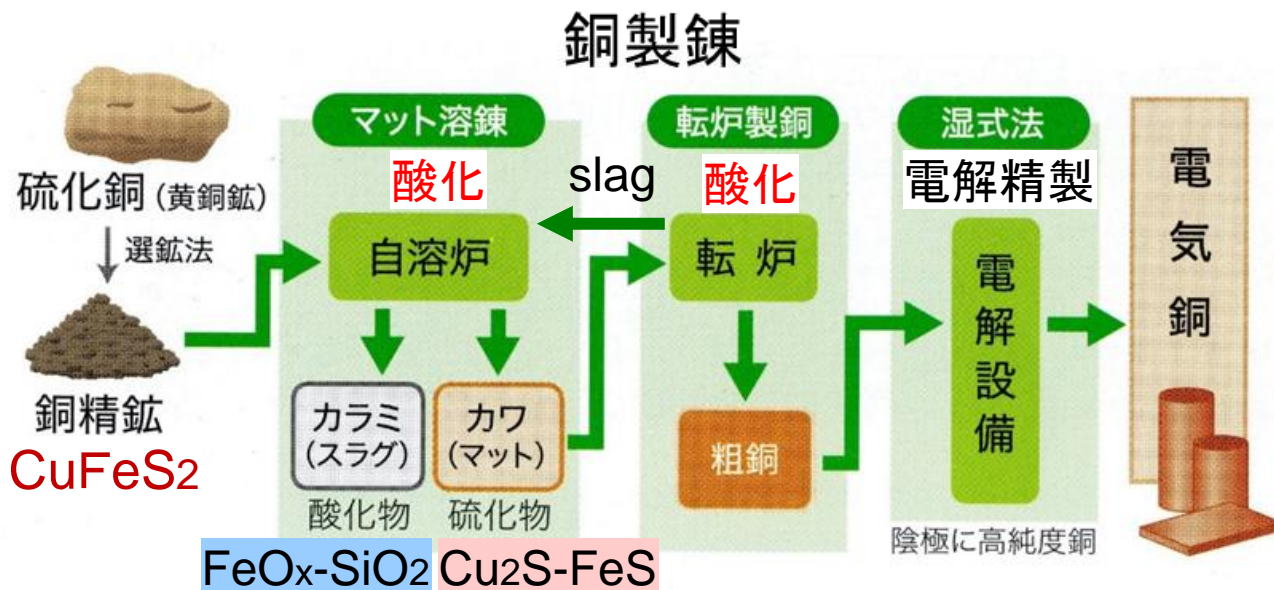
スラグ：酸化物融体の相、 マット：硫化物融体の相

- スラグは不純物の濃縮先
- 良い金属を造るためには、良いスラグを造れ！

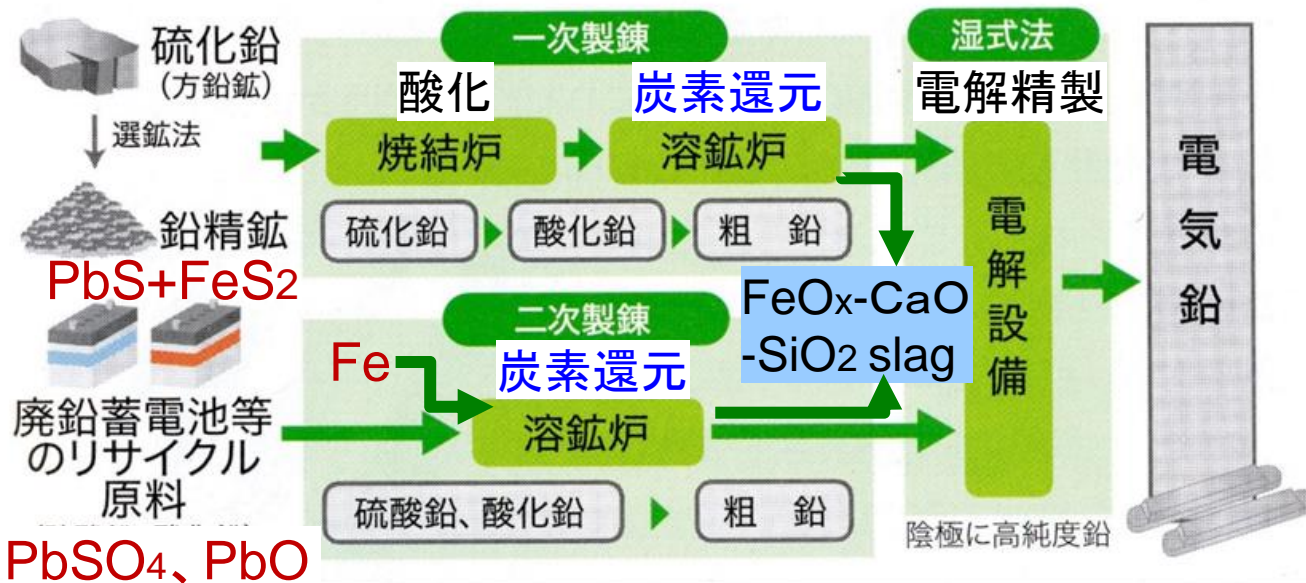
鉄鋼製錬と非鉄製錬の比較

	Fe	Cu	Pb
鉱石・成分	赤鉄鉱 Fe_2O_3	黄銅鉱 CuFeS_2	方鉛鉱 PbS
稼行品位	50~60%Fe	1%Cu 精鉱20~35%	3%Pb 精鉱60~70%
脈石、 不純物など	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{S}, \text{P}, \text{Mn}, \text{CaO}$	Fe, As, Sb, Bi, Pb, Zn, Mo	Fe, As, Sb, Bi, Zn
製錬方法	高炉・転炉 乾式のみ	自溶炉・転炉 ・電解	焼結・熔鉱炉・ 電解
溶錬方法	還元	酸化	還元
Slag量	350kg/Fe1ton	1,400kg/Cu1ton	—

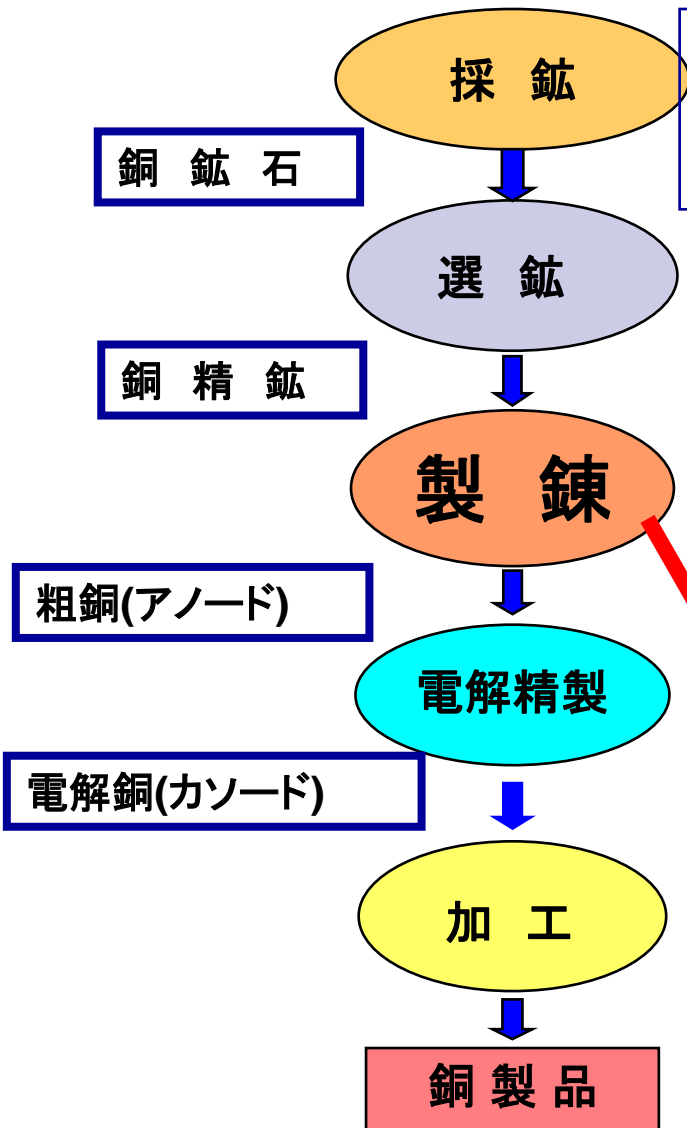
銅製錬 酸化製錬



鉛製錬 還元製錬



不純物低含有の粗銅を製造する製錬プロセスの重要性



銅鉱石 組成の一例 (mass%)

Cu	Pb	Zn	S	As	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
1.0	0.7	4.0	0.4	0.02	62	4.6	19.4	0.2	0.3

銅精鉱 組成の一例 (mass%)

Cu	Pb	Zn	S	Fe	As	Sb	Bi	SiO ₂
30	0.4	1.2	30	26	0.11	0.02	0.01	4.7

製品として必要とされる純度99.99 mass%以上の電解銅を得るためには、粗銅(アノード)中の不純物濃度の総計を0.5 mass%以下に抑える必要がある。

そのためには、粗銅を製造する製錬プロセスにおける不純物除去が重要な課題である。

銅製錬(自溶炉)における不純物の分配挙動

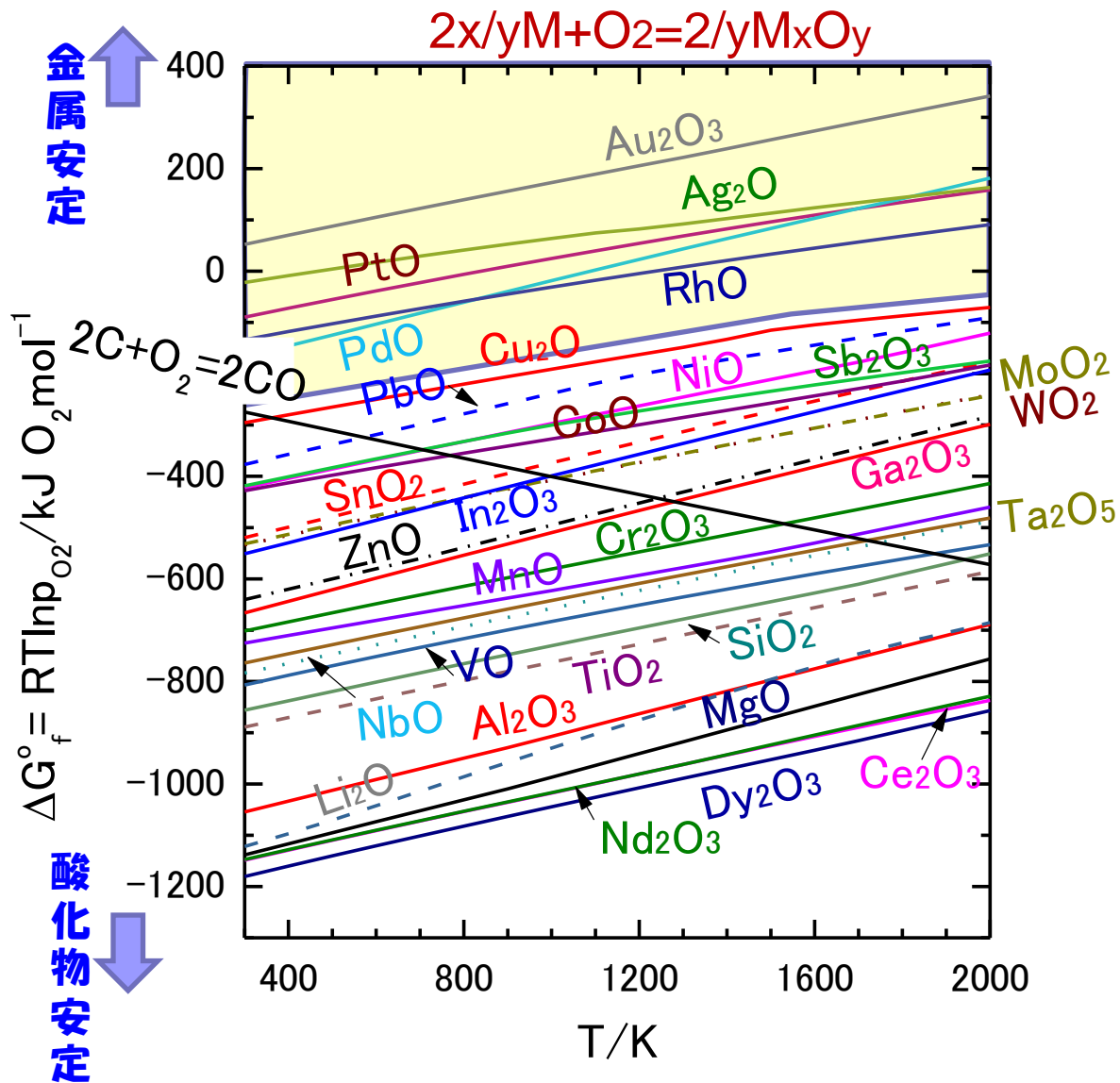
元素	マット(%)	スラグ(%)	排ガス(%)
Cu	97	2	1
Ag	90-95	2-5	3-8
Au	95	2	3
As	15-40	5-25	35-80
Bi	30-75	5-30	15-65
Cd	20-40	5-35	25-60
Co	45-55	45-55	0-5
Ni	70-80	20-25	0-5
Pb	45-80	15-20	5-40
Sb	60-70	5-35	5-25
Zn	30-50	50-60	5-15

銅マット熔錬スラグの組成例

(単位mass%)

種類	A	B	C	D	E	高炉 スラグ	転炉 スラグ
成分							
Cu	0.78	0.72	0.65	0.64	0.63	-	-
CaO	1.60	1.40	1.86	2.76	5.60	41.7	45.8
SiO ₂	32.7	34.9	31.2	32	34.5	33.8	11.0
T-Fe	39.0	38.6	36.5	37.7	38.5	0.4	17.4
MgO	1.20	1.82	2.00	1.70	1.30	7.4	6.5
Al ₂ O ₃	5.20	5.61	4.15	4.40	5.00	13.4	1.9
S	0.70	0.64	0.88	1.12	0.48	0.8	0.06
Pb	0.09	0.12	1.31	0.34	0.09	-	-
Zn	0.75	0.86	5.27	2.20	0.97	-	-
As	0.03	0.08	0.24	0.10	0.09	-	-
Sb	0.01	0.07	0.62	0.03	0.02	-	-

自由エネルギー・温度図 (Ellingham図)



- Cu₂O
- - - PbO
- · - · ZnO
- NiO
- Cr₂O₃
- - - SnO₂
- MnO
- CoO
- · · · · WoO₂
- - - MoO₂
- VO
- · · · · NbO
- Ta₂O₅
- Sb₂O₃
- PtO
- PdO
- RhO
- Ag₂O
- Au₂O₃
- - - TiO₂
- SiO₂
- Al₂O₃
- - - Li₂O
- MgO
- Ga₂O₃
- In₂O₃
- Ce₂O₃
- Nd₂O₃
- Dy₂O₃

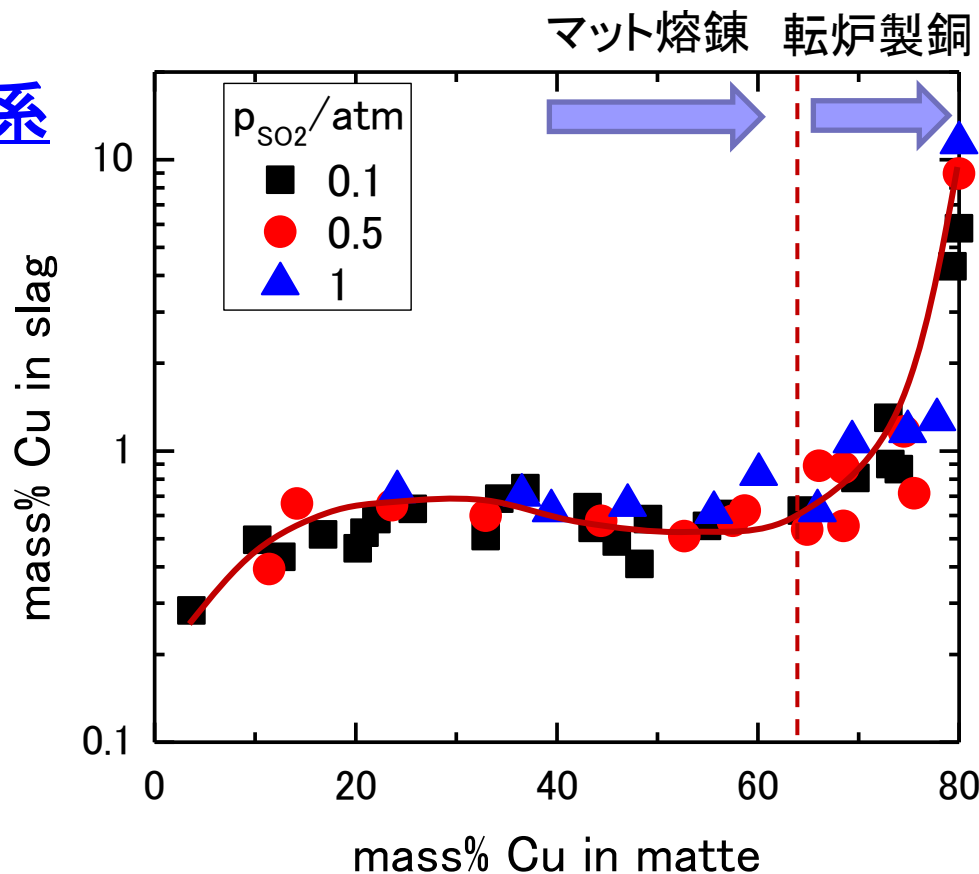
Cu製錬では、Cuよりも酸化し易い元素はスラグに移行する。

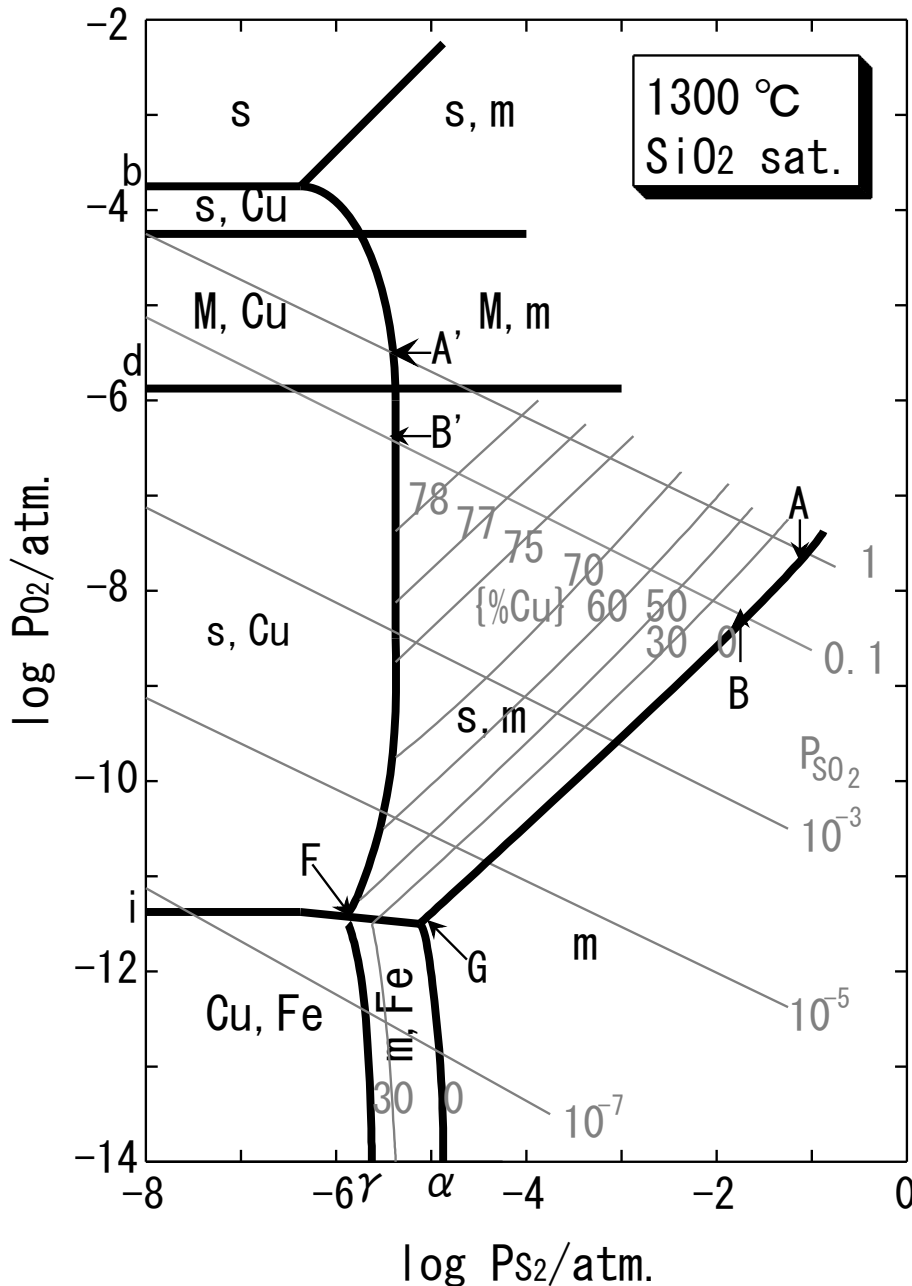
スラグクリーニング

- 銅製錬の錬カン炉 (slag cleaning furnace)
 - 電気炉での還元・加熱による、
 - $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ の還元と昇温によるスラグ粘性の低減
 - 懸垂している銅鉄マットの回収
 - 酸化溶解しているCuの還元
- 鉛・亜鉛同時製錬のスラグフューミング炉
 - コークス等での還元・加熱による、
 - Znの回収、 $\text{ZnO}(\text{l}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Zn}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 - Pbの除去・回収、 $\text{PbO}(\text{l}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Pb}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$

SiO₂飽和 FeO_x-SiO₂ スラグとCu₂S-FeSマツト 平衡におけるスラグへのCu溶解度 (1300°C)

FeO_x-SiO₂系
スラグ





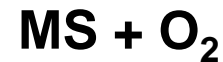
Cu-Fe-S-O-SiO₂ 系

ポテンシャル図

融体(スラグ,s、マット,m、溶銅,Cu)の存在、

固相(マグネタイト,M)の生成抑制

硫化鉱石の酸化反応



空気の使用: $p_{SO_2} \approx 0.1 \text{ atm}$

純酸素の使用: $p_{SO_2} = 1 \text{ atm}$

スラグ-メタル間の分配平衡



$$K_1 = \frac{a_{XO_n}}{a_X p_{O_2}^{n/2}} = \exp(-\Delta G^\circ/RT) \quad (2)$$

(XO_n)
in Slag

[X]
in Metal

$$a_X = [\gamma_X][N_X] = [\gamma_X][\%X]/\{M_X[n_T]\} \quad (3)$$

$$a_{XO_n} = (\gamma_{XO_n})[N_{XO_n}] = (\gamma_{XO_n})(\%X)/\{M_X(n_T)\} \quad (4)$$

分配比, $L^{s/m}_X$ は

$$L^{s/m}_X = (\%X)/[X] = K_1 p_{O_2}^{n/2} [\gamma_X](n_T)/\{(\gamma_{XO_n})[n_T]\} \quad (5)$$

[], (): Metalおよびslagの諸物性値

K_1 : 平衡定数、 P_{O_2} : 平衡酸素分圧、 N : モル分率

γ : 活量係数、 n_T : 100g当たりのモル数

スラグ-溶銅間の 分配比

$$L^{s/M}_X = (\text{mass\%X in slag}) / [\text{mass\%X in Cu}]$$

A: Binary FeO-SiO₂

D: Binary FeO-CaO

C: Ternary FeO-CaO-SiO₂

酸化形態

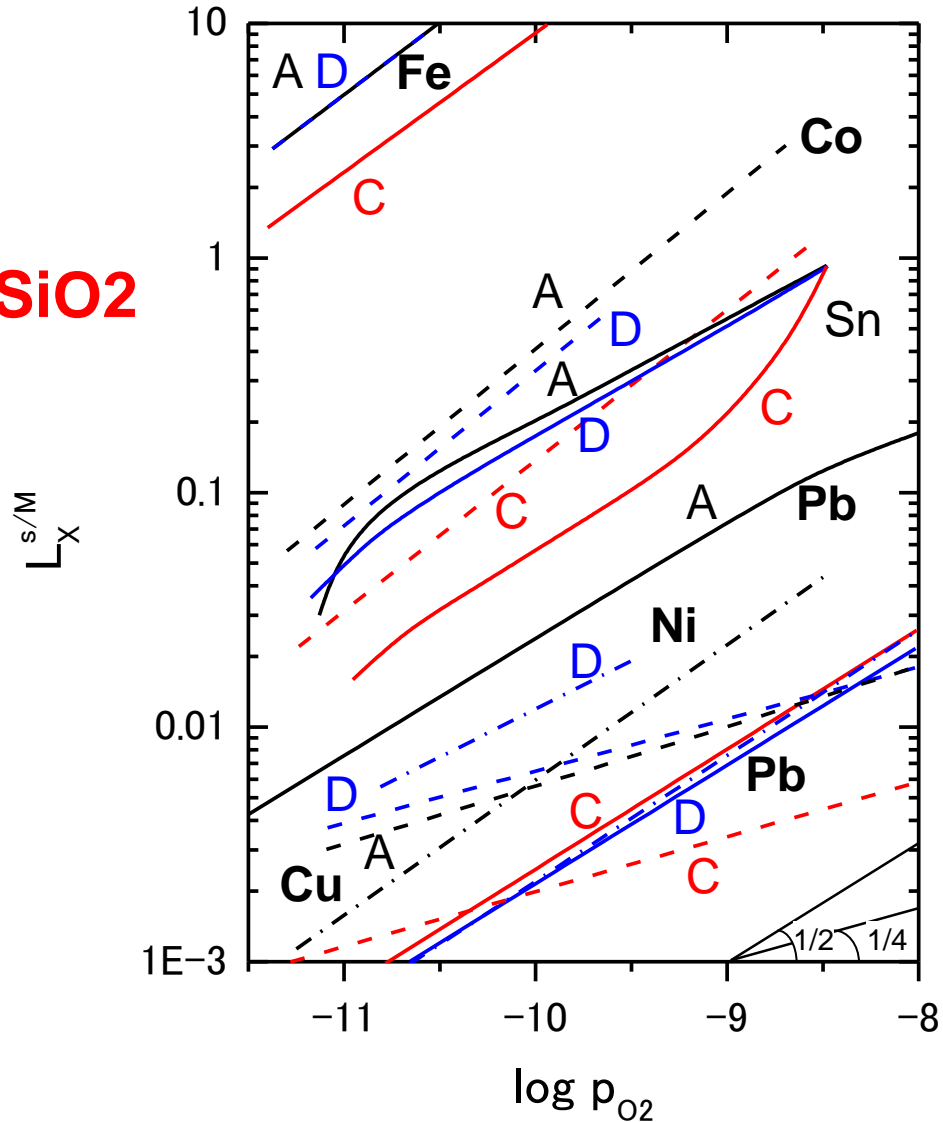
FeO

CoO

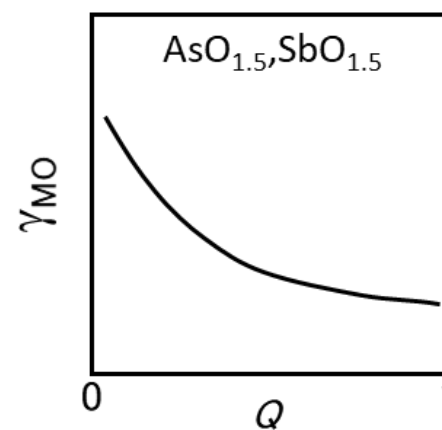
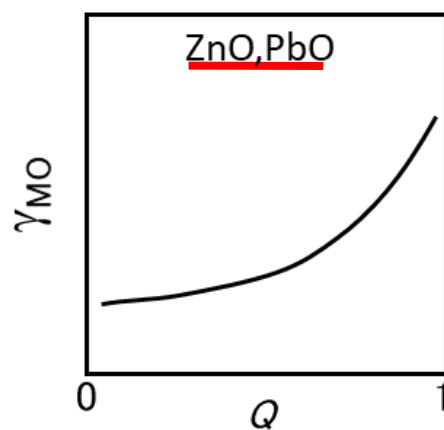
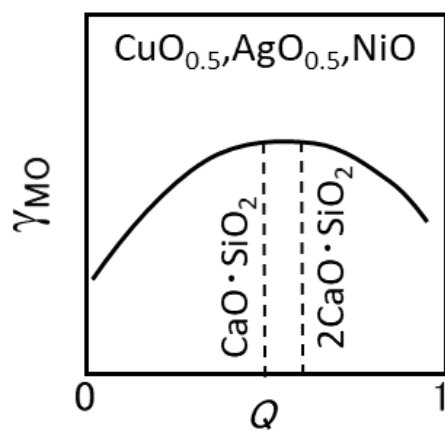
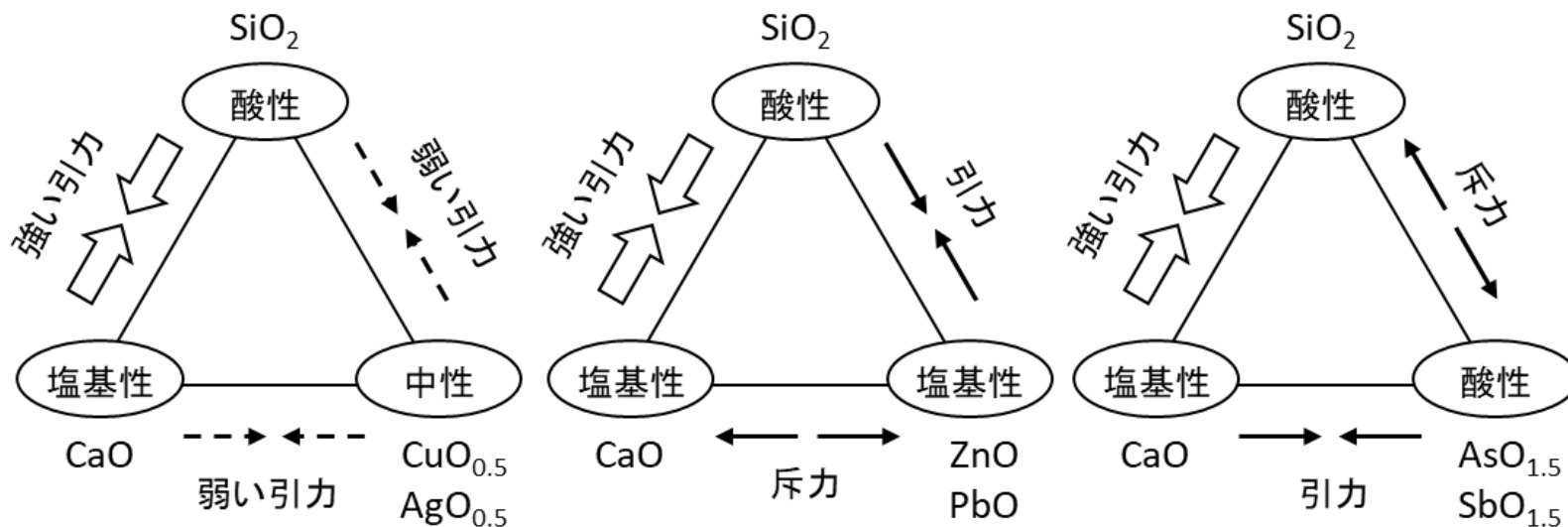
PbO

NiO

CuO_{0.5}

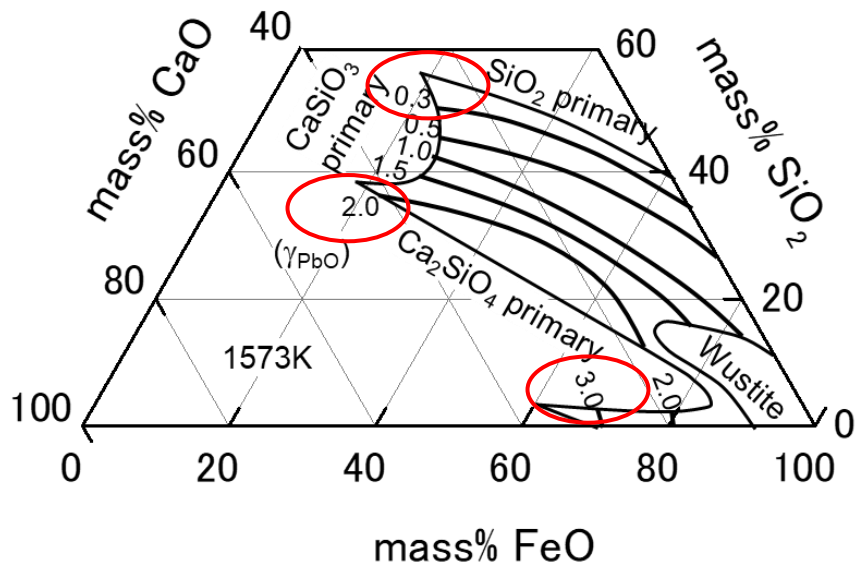


活量係数と塩基度の関係(模式図)

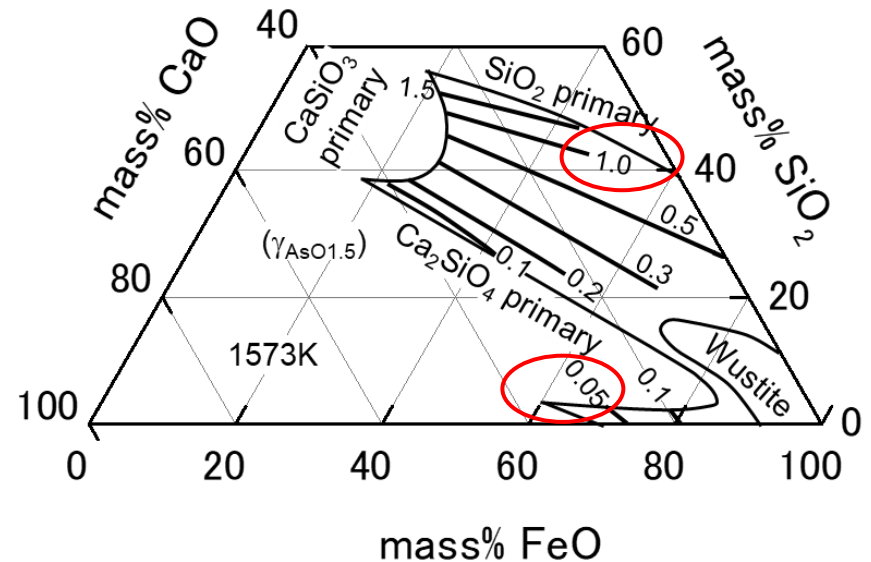


FeO_x-CaO-SiO₂ スラグにおける 等活量係数線 (1300°C)

PbO: 塩基性酸化物



AsO1.5: 酸性酸化物



ISF（鉛・亜鉛同時製錬）プロセス

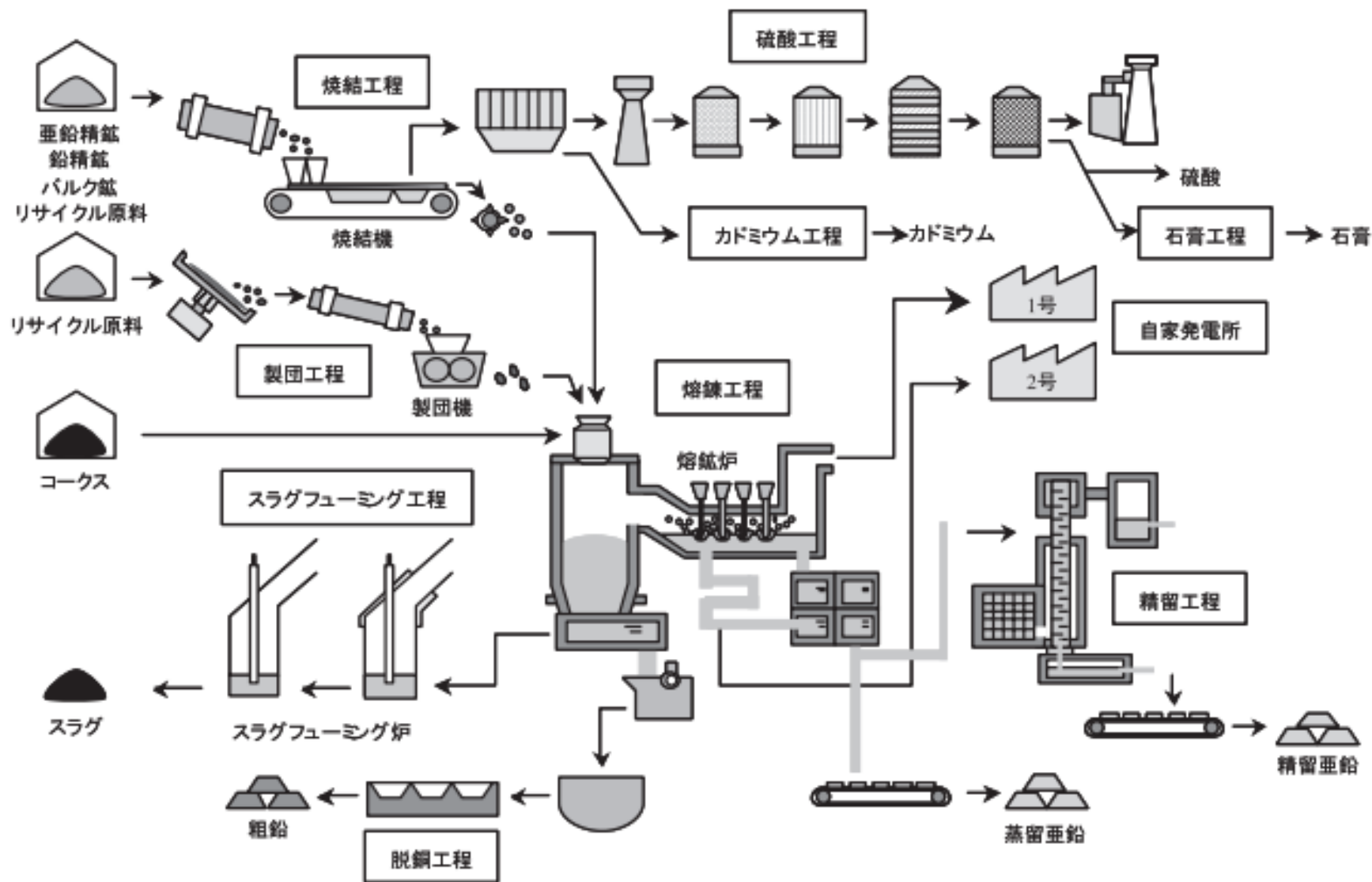


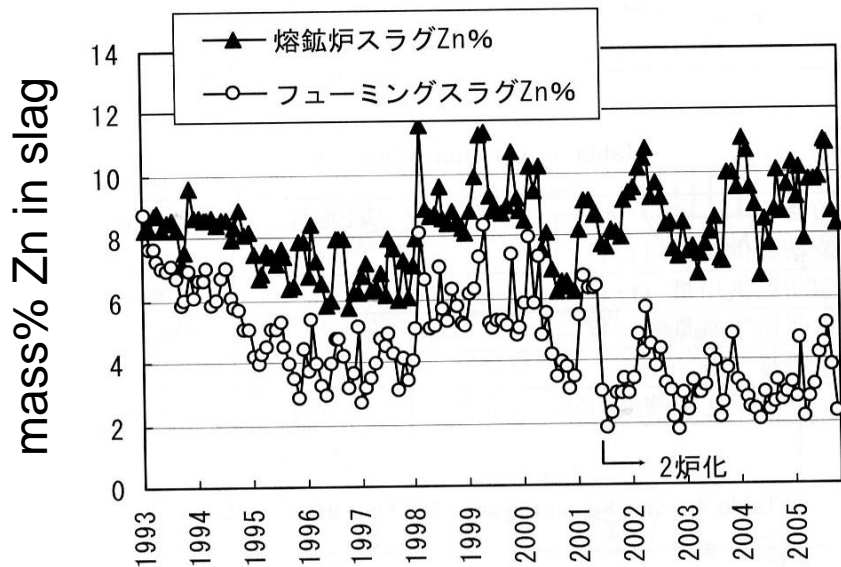
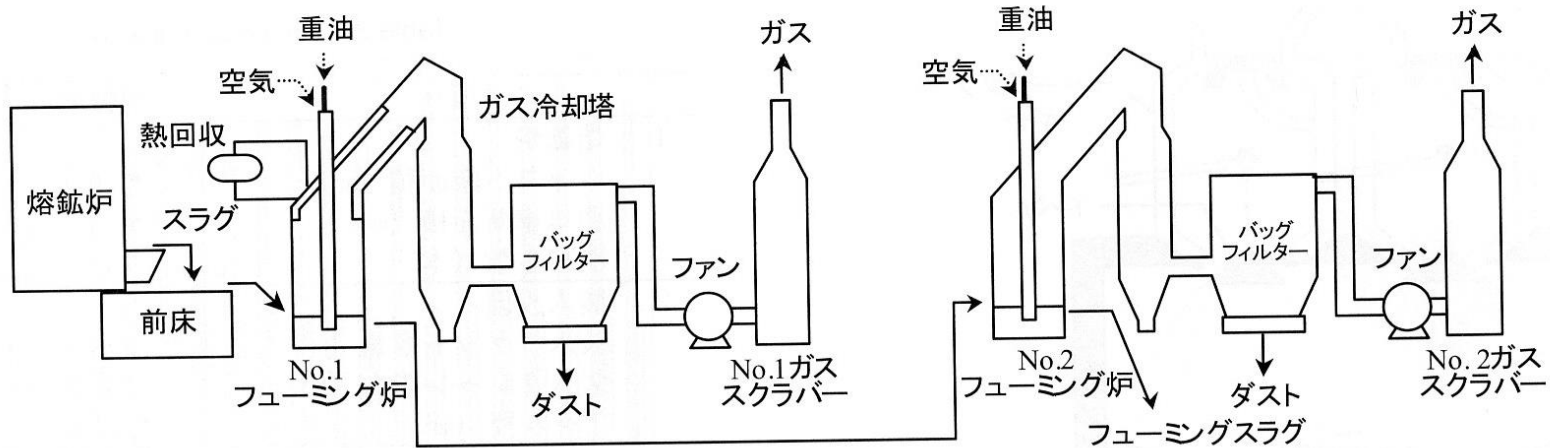
Fig.3 General Flowsheet of Hachinohe Smelter.

ISF鉛スラグの組成例

(単位mass%)

種類	鉛スラグ A	鉛スラグ B	Cuスラグ A	Cuスラグ B	高炉 スラグ	転炉 スラグ
成分	A	B	A	B		
Cu	0.62	0.70	0.78	0.72	-	-
CaO	14.66	13.70	1.60	1.40	41.7	45.8
SiO ₂	18.53	20.50	32.7	34.9	33.8	11.0
T-Fe	28.5	30.4	39.0	38.6	0.4	17.4
MgO	-	-	1.20	1.82	7.4	6.5
Al ₂ O ₃	7.25	10.30	5.20	5.61	13.4	1.9
S	2.55	2.49	0.70	0.64	0.8	0.06
Pb	1.23	0.41	0.09	0.12	-	-
Zn	7.80	3.79	0.75	0.86	-	-
As	0.15	0.05	0.03	0.08	-	-
Sb	-	-	0.01	0.07	-	-

スラグフューミング (八戸製錬)



▲ %Zn in BF slag
○ %Zn in slag after fuming

スラグの再資源化技術

スラグの還元、塩化揮発処理

- 鉛、亜鉛含有スラグ
- 還元剤: コークス
- 塩化剤

gas : Pb, PbCl ₂ , Zn, ZnCl ₂
Slag (1)
M:Pb (1)

還元フューミング (Pb, Zn)



- ◆ 酸化鉛を含むスラグが呈する鉛の蒸気圧

$$\log P_{\text{Pb}}/\text{atm} = -5252/T - 0.92 \log T + 5.101 \log(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}) \\ + \log(\gamma_{\text{PbO}}) + \log(\% \text{Pb}) - \log(n_{\text{T}})$$

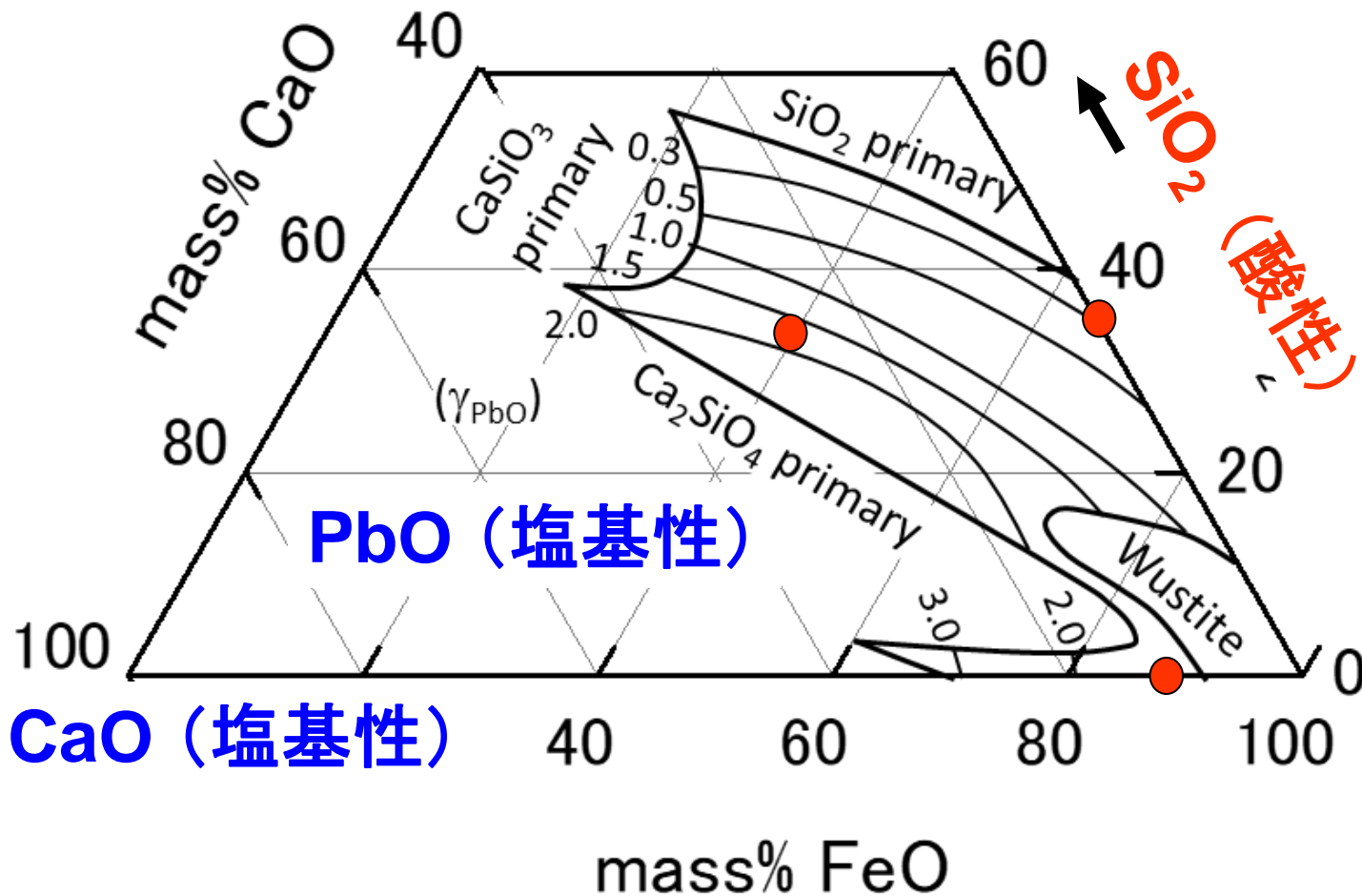
- ◆ 金属鉛と共存するスラグ中の鉛の濃度

$$\log(\% \text{Pb}) = -4780/T + 2.897 + \log(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}) \\ - \log(\gamma_{\text{PbO}}) + \log(n_{\text{T}})$$

- ◆ 酸化亜鉛を含むスラグが呈する亜鉛の蒸気圧

$$\log P_{\text{Zn}}/\text{atm} = -9844/T + 4.468 - \log(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}) \\ + \log(\gamma_{\text{ZnO}}) + \log(\% \text{Zn}) - \log(n_{\text{T}})$$

FeO_x-CaO-SiO₂ 系スラグ中の鉛の活量係数 (1300°C)

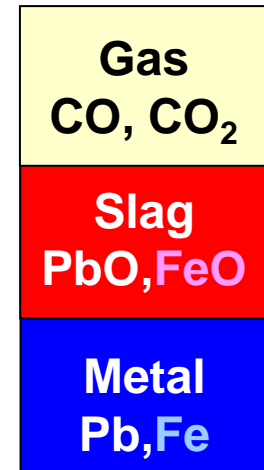


還元溶錬におけるPbの挙動



$$K_1 = a_{\text{Pb}} \cdot p_{\text{CO}_2} / a_{\text{PbO}} \cdot p_{\text{CO}}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_1$$



金属鉛と共存するスラグ中の鉛の濃度 (%Pb): $a_{\text{Pb}} = 1$

$$\log(\% \text{Pb}) = -4780/T + 2.897 + \log(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}) - \log(\gamma_{\text{PbO}}) + \log(n_T)$$

T: 絶対温度, $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$: CO_2 と CO の分圧比

(γ_{PbO}): slag中の PbO の活量係数, (n_T): slag 100g中のモル数

$T = 1200^\circ\text{C}$

$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	4	1	0.156
(%Pb) at (γ_{PbO})=0.3	9.7	2.4	0.35
(%Pb) at (γ_{PbO})=1.5	1.9	0.48	0.07

還元溶錬におけるFeの挙動



$$K_2 = a_{\text{Fe}} \cdot p_{\text{CO}_2} / a_{\text{FeO}} \cdot p_{\text{CO}}$$

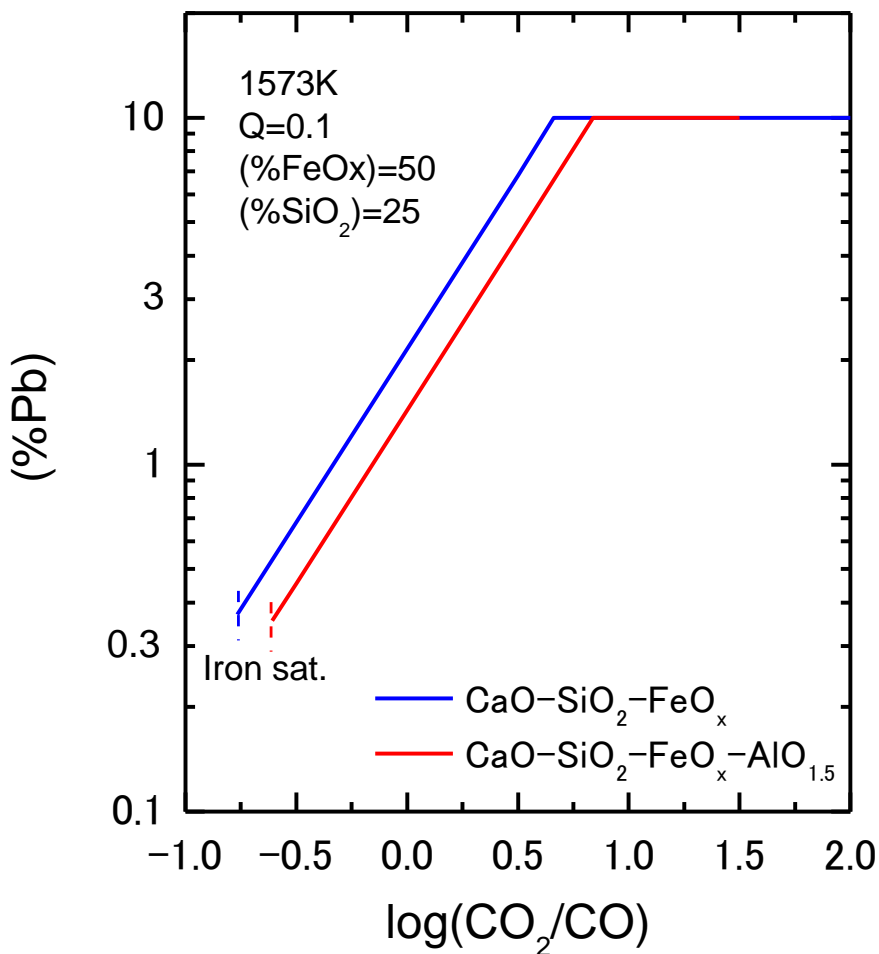
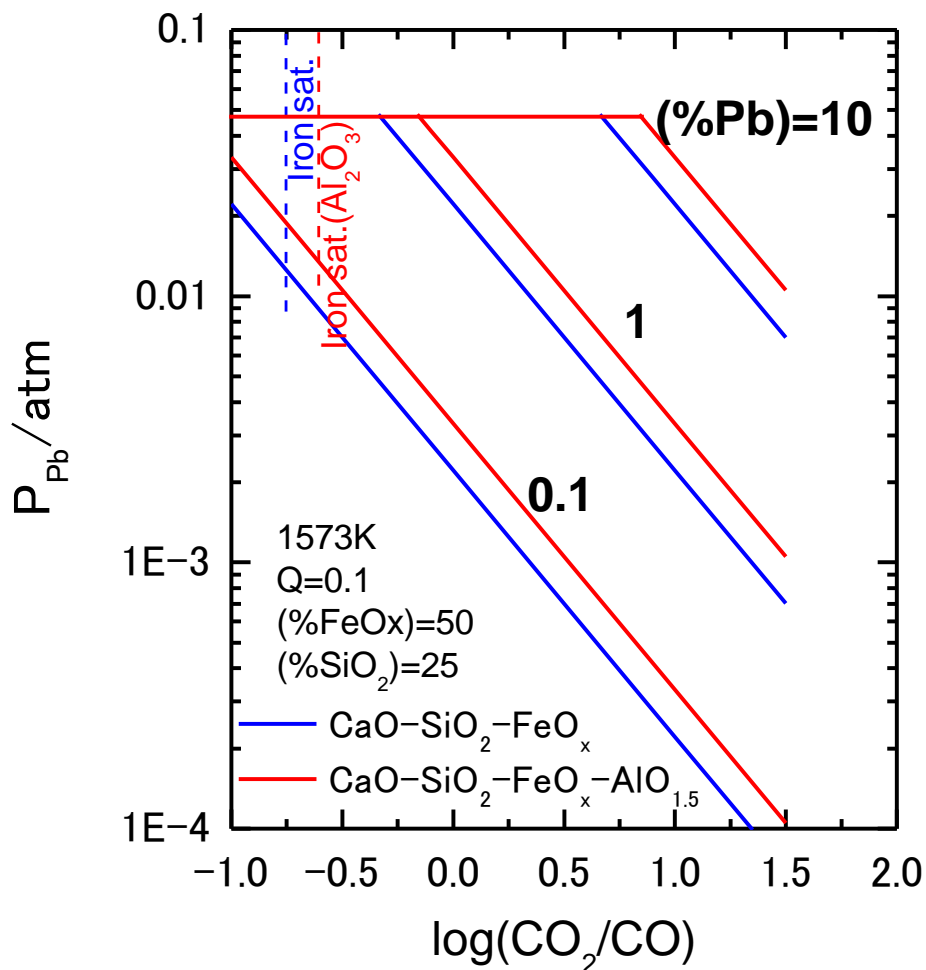
今、 $T=1200^\circ\text{C}$ 、 $a_{\text{FeO}}=0.4$ とすると

Gas CO, CO ₂
Slag PbO, FeO
Metal Pb, Fe

$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	4	1	0.156
a_{Fe} in Pb	0.039	0.156	1
(%Pb) at $(Y_{\text{PbO}})=0.3$	9.7	2.4	0.35

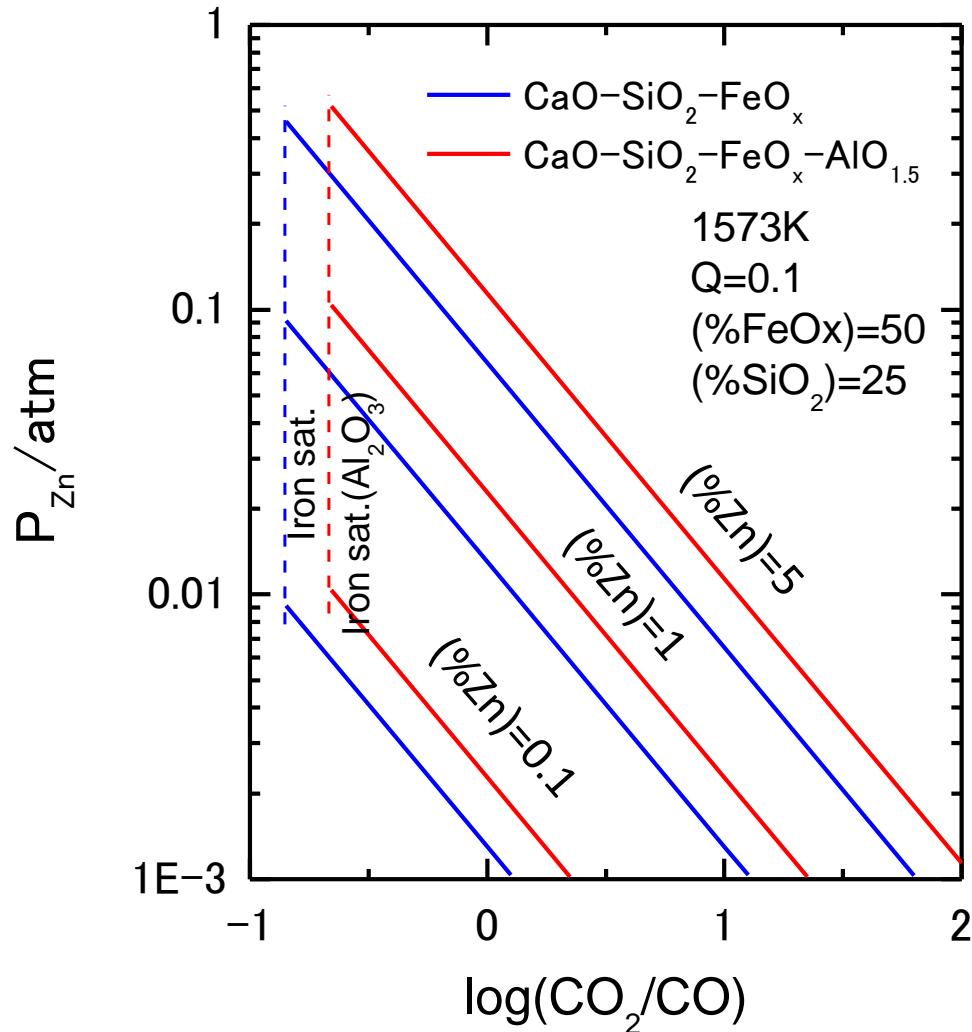
固体Fe
の析出

鉛のフューミングに及ぼすアルミナの影響 (1300°C)



亜鉛のフューミングに及ぼすアルミナの影響 (1300°C)

$$\log P_{\text{Zn}}/\text{atm} = -9844/T + 4.468 - \log(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}) + \log(\gamma_{\text{ZnO}}) + \log(\% \text{Zn}) - \log(n_{\text{T}})$$



おわりに

- 鉱石の低品位化および二次原料の処理量の増加に伴う、不純物の変化、不純物量の増大により、スラグの諸物性が変わることも予想される。
- スラグの有効利用を考えるうえで、セツリングや還元による、有価金属の回収、不純物の除去として、スラグクリーニングの重要性が高まる可能性がある。
- スラグクリーニングを考えるうえで、熱力学的考察は有効な手段となろう。