

## 三菱 CL 炉におけるスラグロス低減の化学工学

田中 史人 \*

三菱マテリアル (株)

### Engineering Methods for Reducing Copper Losses in the Mitsubishi CL-Furnace

Fumito TANAKA \*

Mitsubishi Materials Corp.

#### 1. 緒 言

銅熔錬炉にはスラグに懸垂するマットを沈降分離させるために鍊鍍炉が設置されている。三菱連続製銅プロセスにも鍊鍍炉が設置されており、これを CL 炉という。CL 炉はマットとスラグを懸濁状態で受け入れるので、CL 炉には高効率の沈降分離が期待される。

鍊鍍炉において、熔融マットの液滴は重力と粘性抵抗力のバランスによって決まる終端速度で沈降する<sup>1</sup>。この性質によれば、スラグを静置するのが有利である。一方、マット滴どうしが衝突して大径化すると、終端速度が増大する。この性質によれば、スラグを攪拌すると沈降分離が速やかに進行すると考えられる。現実的な解を模索するには、実炉のフローパターンとスラグロスとを関連付ける必要がある。

本報では、Gresik 製錬所において 2018 年炉修の前後に測定された CL 炉スラグのフローパターンを比較して、スラグロスとの関係について論じる。

#### 2. CL 炉の概要

CL 炉は外形が 5.9 W × 12.5 L × 2.0 H (m) であり、水平断面が長円形のエルー式電気炉である。容量 3600 kVA の変圧器から 6 本の黒鉛電極に通電して、スラグのジュール熱によって熔体の温度を制御する。S 炉で生成した熔体は長手方向の一方から CL 炉内に流入し、他の一方からスラグが流出する。その間、沈降分離したマットは炉床の傾斜に沿って S 炉熔体入口側の坩堝部に溜り、サイフォンを経由して C 炉に向けて流出する。

2018 年炉修に際して銅精鉱の増処理起業が行われた。給鉱量とともにスラグ流量が増大しても CL 炉におけるスラグの平均滞留時間が減少しないように、上記炉修では CL 炉のスラグ寸が 650 mm から 1000 mm に変更された。

#### 3. 測定方法

##### 3.1 測定方法

CL 炉の入口に 30 kg の LiCl を瞬時に投入して、スラグ出口において経時的にスラグを採取した。試料採取において、鉄製平板上にスラグを付着させて、これを水中で急冷した。試料は化学分析によって Li 濃度を定量するとともに、SEM-EDS (日立 S-3400N) によって凝固スラグに含まれる懸垂マットおよび固体粒子を観察した。さらに、画像解析によって懸垂マットの二次元粒度分布をもとめ、これを Schwartz-Saltykov 法<sup>2</sup>によって三次元粒度分布に変換して、懸垂マットに由来する機械的ロスを推算した。

本報で比較する測定は、2018 年炉修前後の 2018 年 10 月 5 日と 2019 年 3 月 27 日に行われた。炉修後に行われた S 炉給鉱系のシーケンス調整のためにスラグの熔融状態が一定期間悪化した。熔融状態が回復してからほどなく行われたのが 2019 年 3 月 27 日の測定である。

##### 3.2 解析モデル

本報の測定方法によれば、CL 炉のスラグに与えられた Li 濃度のパルスインプットに対して、その応答が滞留時間分布として得られる。そこで、CL 炉におけるスラグの滞留時間分布を C 曲線<sup>3</sup>によってあらわして、コンパートメントモデル<sup>4</sup>によってフローパターンを解析した。銅製鍊炉に対するコンパートメントモデルの適用は Themelis と Spira<sup>5</sup> による反射炉スラグのフローパター

2022 年 6 月 3 日 第 140 回学術講演会において発表  
\*e-mail: f-tanaka@mmc.co.jp

ン解析に始まる。また、Tarrassoff<sup>6</sup>はプロトタイプの Noranda 炉に適用して、解析結果を商業炉の設計に活用した。

#### 4. 測定結果

##### 4.1 C 曲線

C 曲線を Fig. 1 に示す。設計平均滞留時間  $\theta = 1$  の以前にインプットの大部分が流出しているので、炉内に少なからず死領域が存在するのが共通の特徴である。また、2019 年は短時間でグラフが立ち上がっているの、2018 年と比べてプラグフロー領域が減少している。

##### 4.2 フローパターンの解析

コンパートメントモデルにもとづくフローパターンの解析結果を Table 1 に示す。測定日のスラグ流量は 2018 年が 88 tph, 2019 年が 105 tph であるが、スラグ寸が 650 mm から 1000 mm に増大されているので、設計上の平均滞留時間は 96 min から 124 min に延長されている。ところが、2019 年に先立って発生したスラグ熔融状態の悪化のために死領域が増加した結果、実平均滞留時間が 69 min に短縮された。なお、Table 1 記載のスラグロス は工程分析値である。

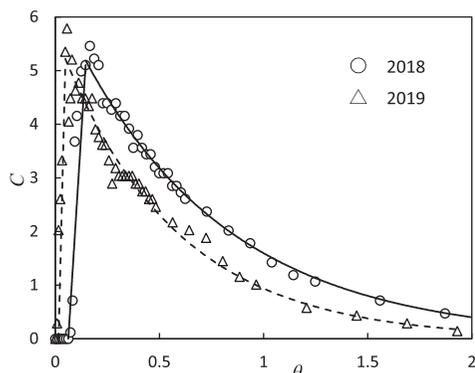


Fig. 1 C-curves of slag in the CL-furnace

Table 1 Flow patterns of slag in the CL-furnace

		Factors	2018	2019
Operation	Slag flow rate	tph	88	105
	Slag losses	%Cu	0.77	0.66
Design	Slag layer	mm	650	1000
	Designed MRT	min	96	124
Analysis	Actual MRT	min	75	69
	Back mix vol.	%	68.1	54.5
	Plug flow vol.	%	9.9	1.3
	Dead vol.	%	22.0	44.2

Rem: MRT means the mean residence time of slag

Table 2 Chronology of flow patterns of slag in the CL-furnace

		2001	2002	2016 Aug.	2016 Oct.
Actual MRT	min	51	30	27	68
Back mix vol.	%	42.2	23.1	13.7	62.3
Plug flow vol.	%	5.4	3.9	12.8	8.0
Dead vol.	%	52.4	72.9	73.5	29.7

Table 3 Breakdown of slag losses in the CL-furnace (%Cu)

Sample	Year	Total	Mechanical	Chemical
Inflow	2018	2.7	2.2	0.5
Outflow	2018	0.73	0.21	0.52
	2019	0.63	0.10	0.53

過去のフローパターン解析を Table 2 に示す。Gresik 製錬所の CL 炉は長期にわたって 50 ~ 70% の死領域を抱えていたので、2019 年の 44.2% は危険水準に達していない。2016 年に測定された大幅な死領域の減少は、給鉱系の改善によって S 炉の熔体温度が安定したためである。この事例のように、上工程の変動は下工程に悪影響を及ぼす。2019 年の測定結果に S 炉給鉱系のシーケンス調整が影響を及ぼしていると推定する根拠である。

##### 4.3 凝固スラグの解析

試料から得られたスラグロスの内訳を Table 3 に示す。化学分析で得られたスラグロスから、懸垂マット粒子による機械的ロスを控除して、化学的ロスを求めた。このように求めた化学的ロスは約 0.5% となった。この値は Yazawa ら<sup>7</sup>, Shimpo ら<sup>8</sup> による高品位マットの化学的ロスとよく一致する。

Table 3 には 2018 年の測定において CL 炉入口で採取したスラグについても記載した。懸垂マットの 90% が CL 炉内で沈降分離されていた。冒頭の論点に戻ると、清澄分離にはプラグフロー領域が必要であるが、終端速度を増大させるならば混合領域が相応しい。2019 年はプラグフロー領域が 1% に過ぎないが低スラグロスなので、本報の試料と比較する限り、スラグロス低減には混合領域の寄与が大きい。

試料の画像解析で得られたスピネル結晶の占有面積率と機械的ロスとの間には、Fig. 2 に示すように、正相関が認められる。フローパターンに異常がなければ、スラグから析出したスピネル結晶が沈降分離の主な障害となるので、従来の熱力学的な解析<sup>9</sup>と整合する。

#### 5. 結 言

本報は新たな学術的知見を示すものではなく、既往の

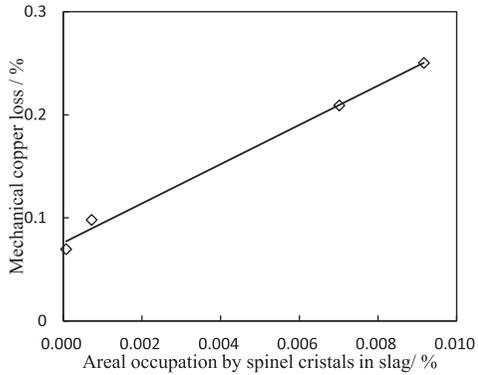


Fig. 2 Mechanical loss against spinel content of CL-slag

学術的知見と手法が工業的に有効であることを例示したに過ぎない。むしろ、産学の接点には学術的に体系化すべき領域が存在するという問題提起を本報の結論とした

い。これを体系化する学が工学ではなく MOT であるかもしれないが。

#### References

1. A. Yazawa: ERZMETALL, **30**, 11, pp. 511–517 (1977)
2. R.T. DeHoff: Trans AIME, **224**, pp. 474–477 (1962)
3. P.V. Danckwerts: Chem. Eng. Sci., **2**, 1, pp. 1–13 (1958)
4. O. Levenspiel: *Chemical Reaction Engineering*, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons (New Jersey), pp. 293–292 (1999)
5. N.J. Themelis and P. Spira: Transactions of AIME, **236**, 6, pp. 821–828 (1966)
6. P. Tarassoff: Met. Trans., **15B**, 3, pp. 411–432 (1984)
7. A. Yazawa, et al.: *Advances in Sulfide Smelting*, Met. Soc. AIME, pp. 99–117 (1983)
8. R. Shimpo, et al.: Can. Met. Quart., **25**, 2, 113–121 (1983)
9. F. Tanaka: Copper 2007, Vol. VII, Met. Soc. CIM, pp. 145–157 (2007)