ホットサーモカップル法による銅精鉱の酸化反応過程の直接観察と解析

愛媛大学大学院理工学研究科

武部 博倫，高橋 祐介

アウトライン

- 研究の背景と目的
- 実験方法
- 結果と考察
- まとめと今後の方針
- 謝辞

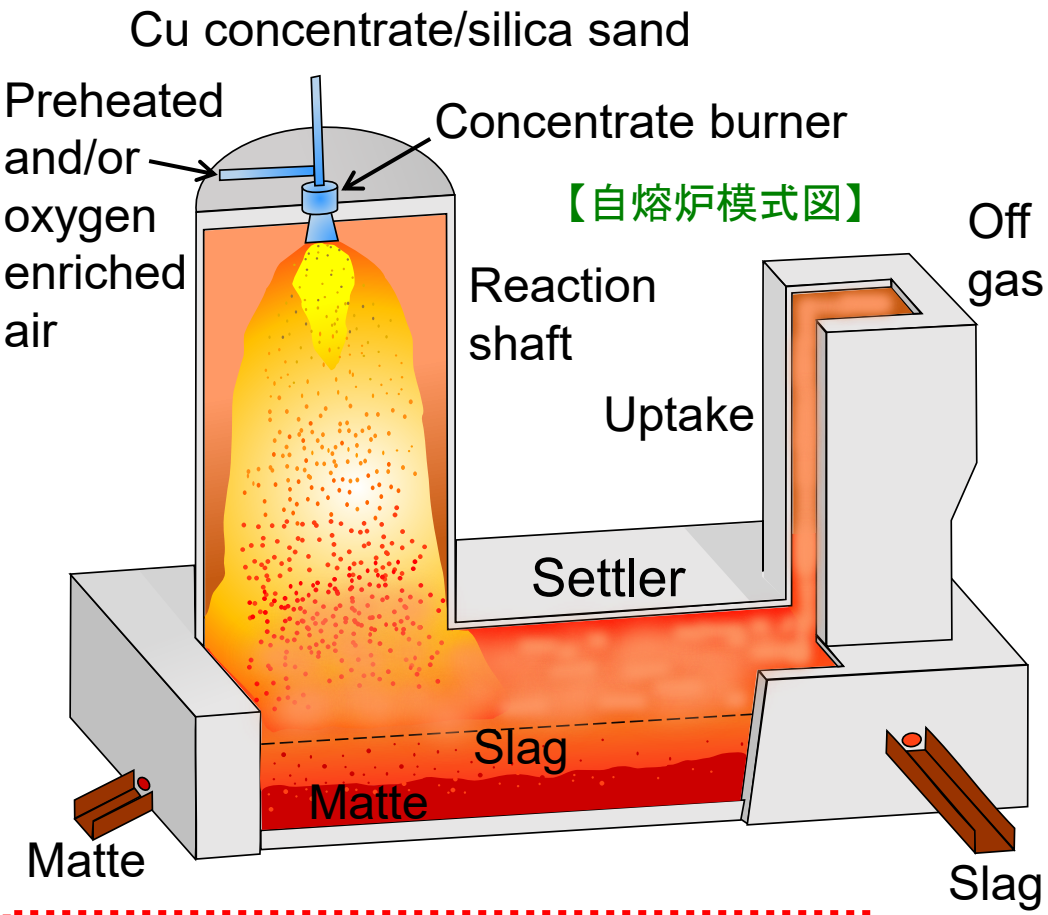
研究の背景

Copper smelting process

- ●銅精鉱低品位化（パイライト，脈石成分含有量の増大）
- ●マグネタイト固相の生成

- 銅精鉱処理量の増大
- スラグ発生量低減化
- 有価金属ロス最小化

銅熔錬プロセス高度化



次世代型のバーナー・連続炉・底吹炉・転炉の可能性は？

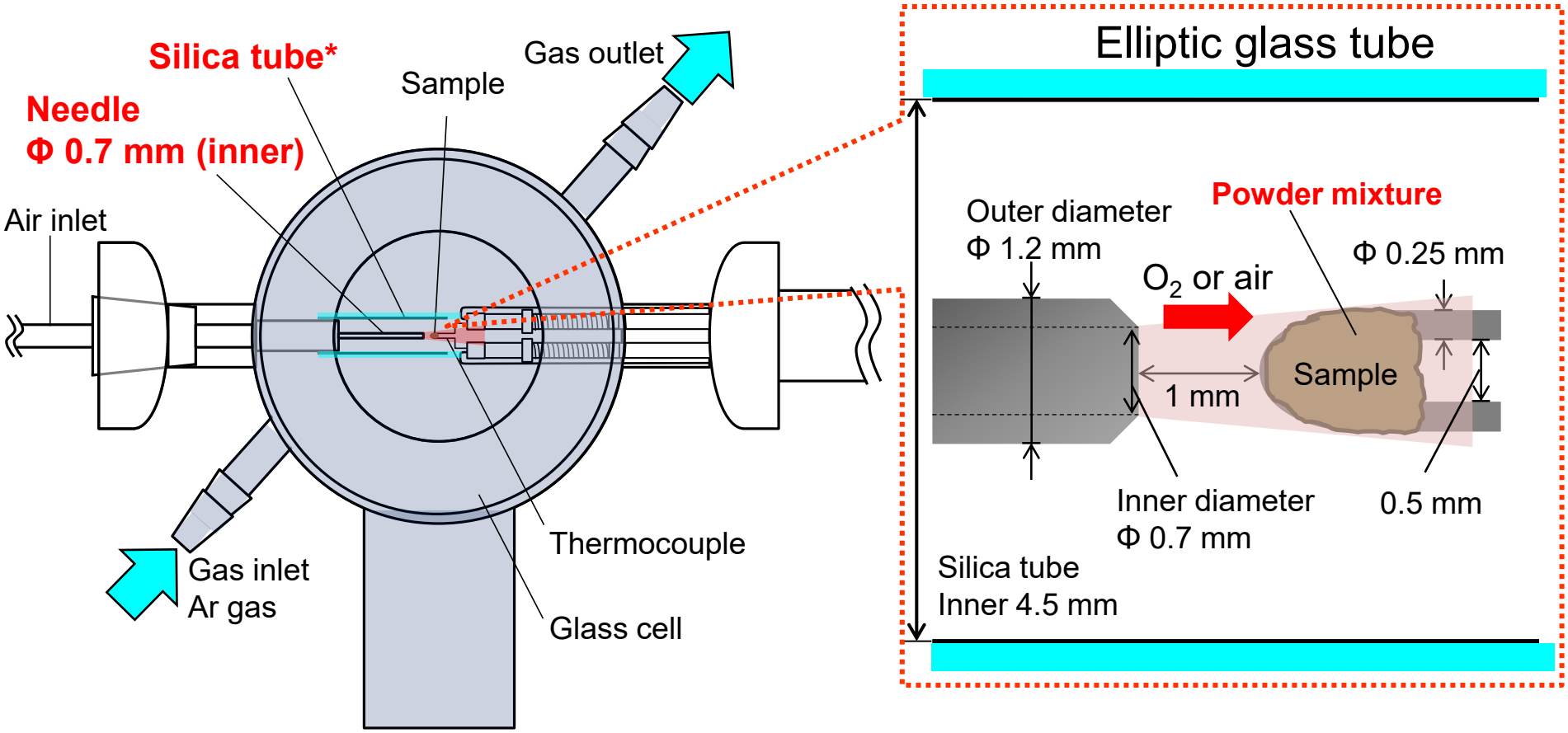
本研究の目的

銅精鉱及び珪石と酸化性ガスとの
酸化反応プロセスのより良い理解

ホットサーモカップル (HTC)法を
用いた直接観察

HTC法を利用した急速加熱において，酸化性ガス(O_2 or air)によるカルコパイライト ($CuFeS_2$)を主相とする銅精鉱と珪石 (SiO_2)の酸化・溶融反応及び相分離過程の直接観察と解析

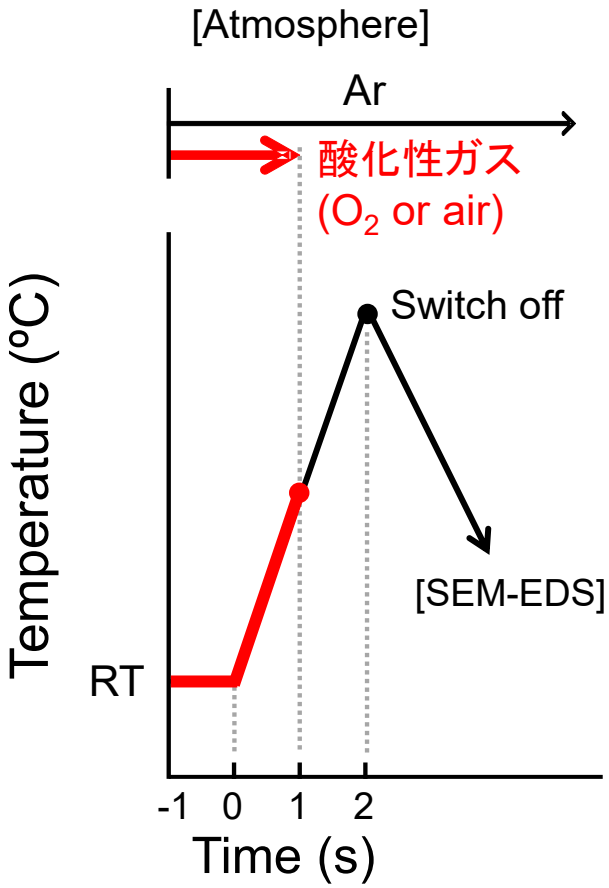
ホットサーモカップル法*



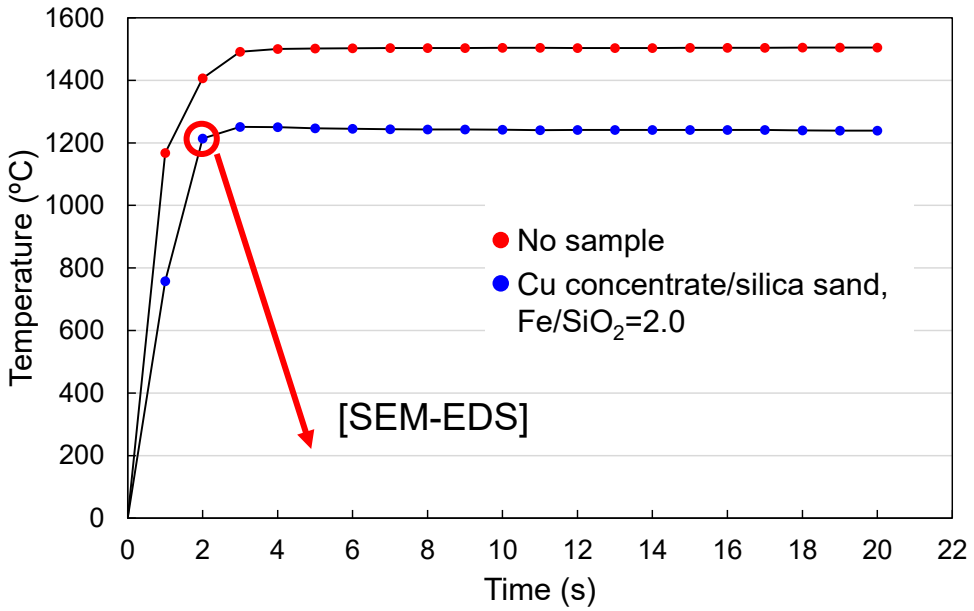
* 太田能生, 森永健次, 柳ヶ瀬勉, “ホットサーモカップル法の高温化学への応用”, 日本金属学会報, **19** [4], 1980, 239–245.

- Pt13%Rh/Pt 熱電対上に少量 (0.3–0.4 mg)の粉末試料を担持
- 熱電対は温度測定と加熱・冷却が同時に可能（加熱と測温の極小時間繰り返し）
- 試料の巨視的形態の変化を実体顕微鏡を通じて直接観察可能

熱処理プログラム



デジタルマルチメーターで測定した温度変化*



* 実際には，酸化反応（着火反応）に追従できていないことが判明
⇒今後，高速度カメラの検討

試料組成

試料	銅精鉱*1	銅精鉱+珪石*2
Fe/SiO_2 (mass ratio)	7.8	2.0*
Cu (mass%)	28.6	25.7
Fe (mass%)	28.8	25.9
S (mass%)	31.4	28.2
SiO_2 (mass%)	3.7	12.9

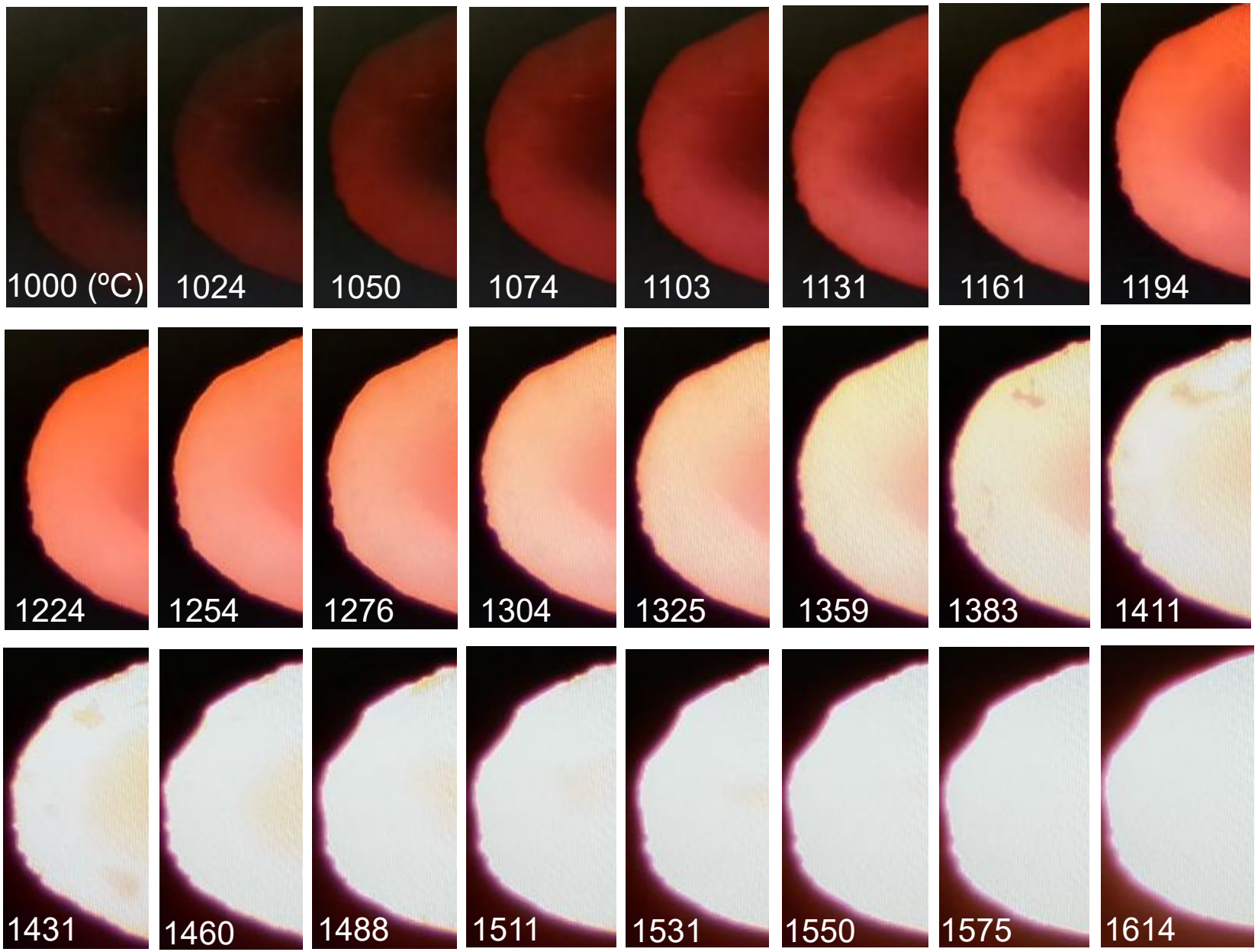
- $2FeO•SiO_2$ (Fe/SiO_2=1.8) ファイヤライトスラグに近い組成を選択した。
- 実際の操業では，銅スラグ組成はFe/SiO_2=1.0–1.2であり，マグネタイト (Fe_3O_4)や未溶解（未反応）のSiO_2が存在するものと予想される。

*1 Commercialized, Chalcopyrite mainly; *2 Commercialized, 95.1%SiO_2, < 45 μm

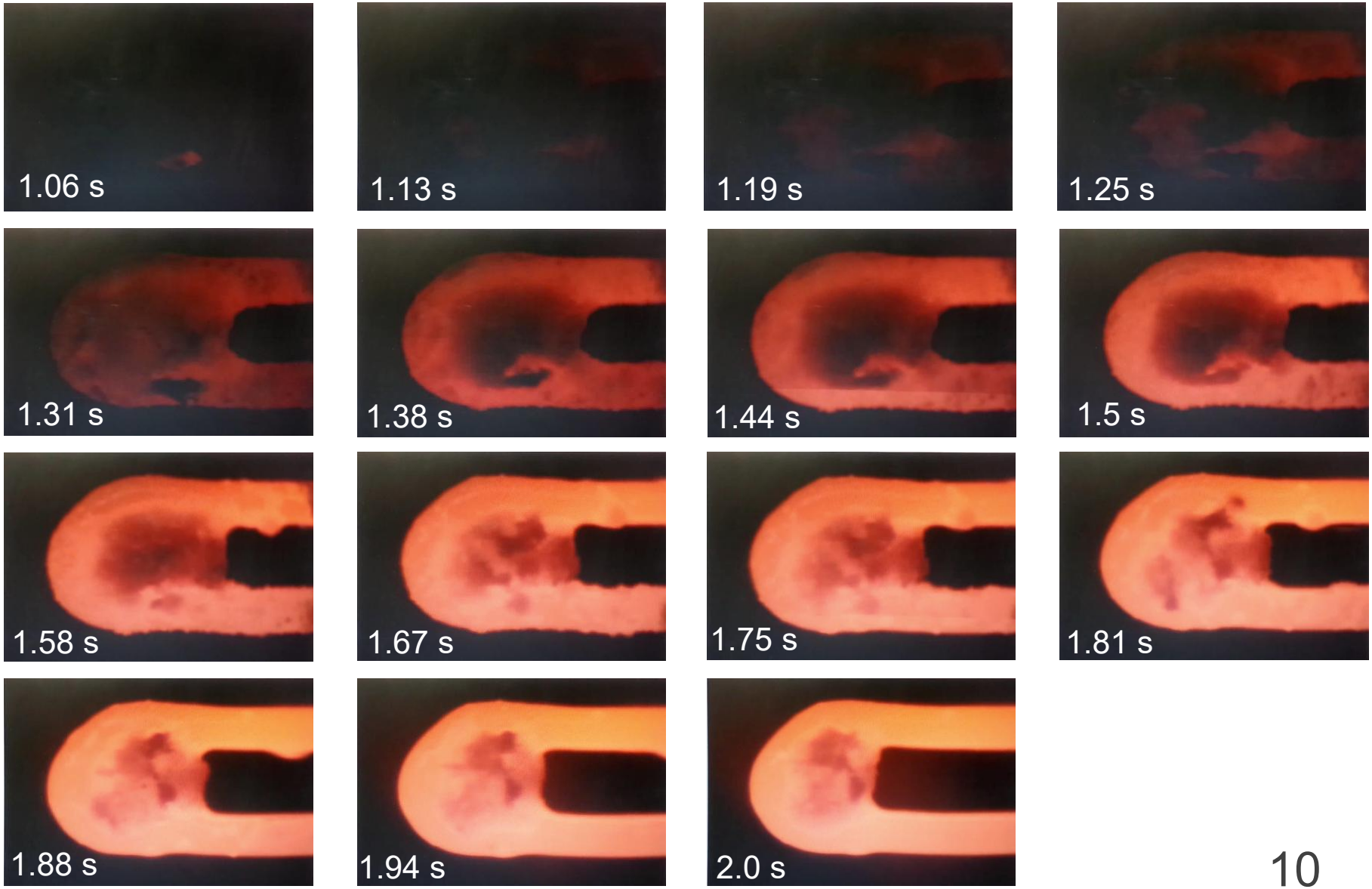
HTC法実験の動画紹介

- [Pattern Ⅰ]　air, 200 mL/min
  ※不完全溶融反応
- [Pattern Ⅱ]　O_2, 60 mL/min
  ※白鈹に近い組成のマット融体
  と均一スラグ融体の生成
- [Pattern Ⅲ] O_2, 70 mL/min
  ※マグネタイト固相の生成と
  不完全相分離

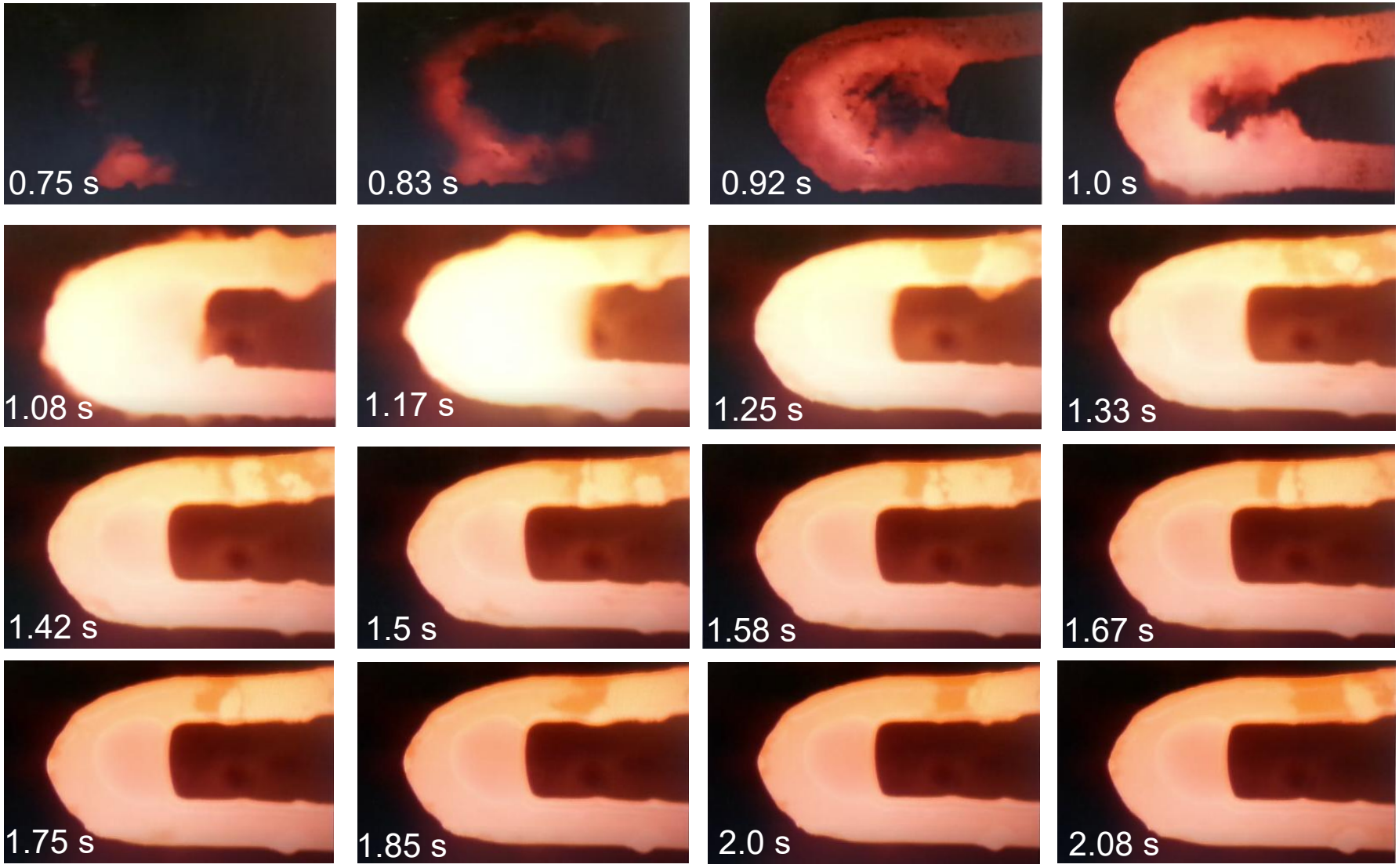
標準試料$2FeO \cdot SiO_2$⇒温度評価



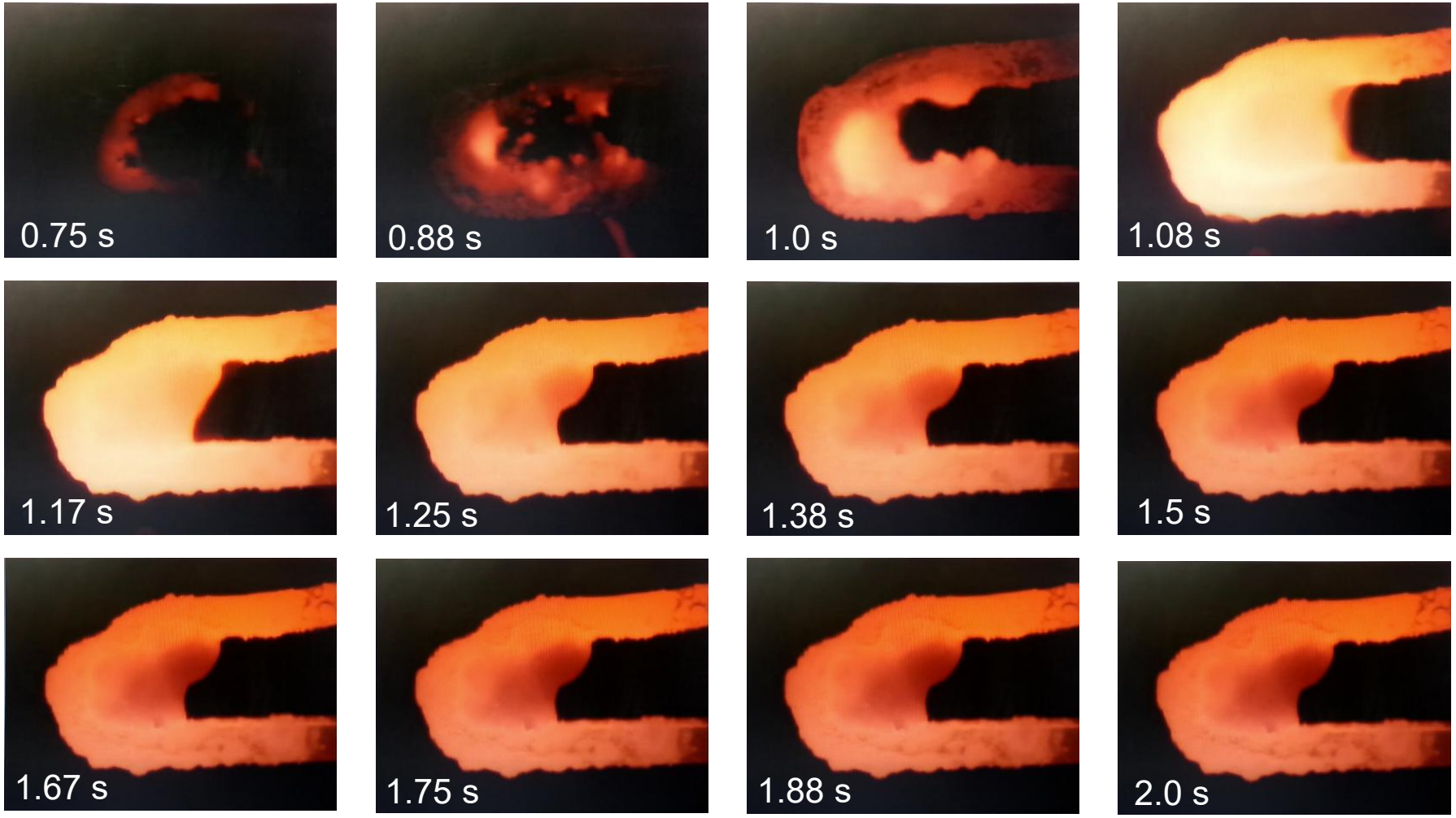
スナップショット (Pattern Ⅰ)



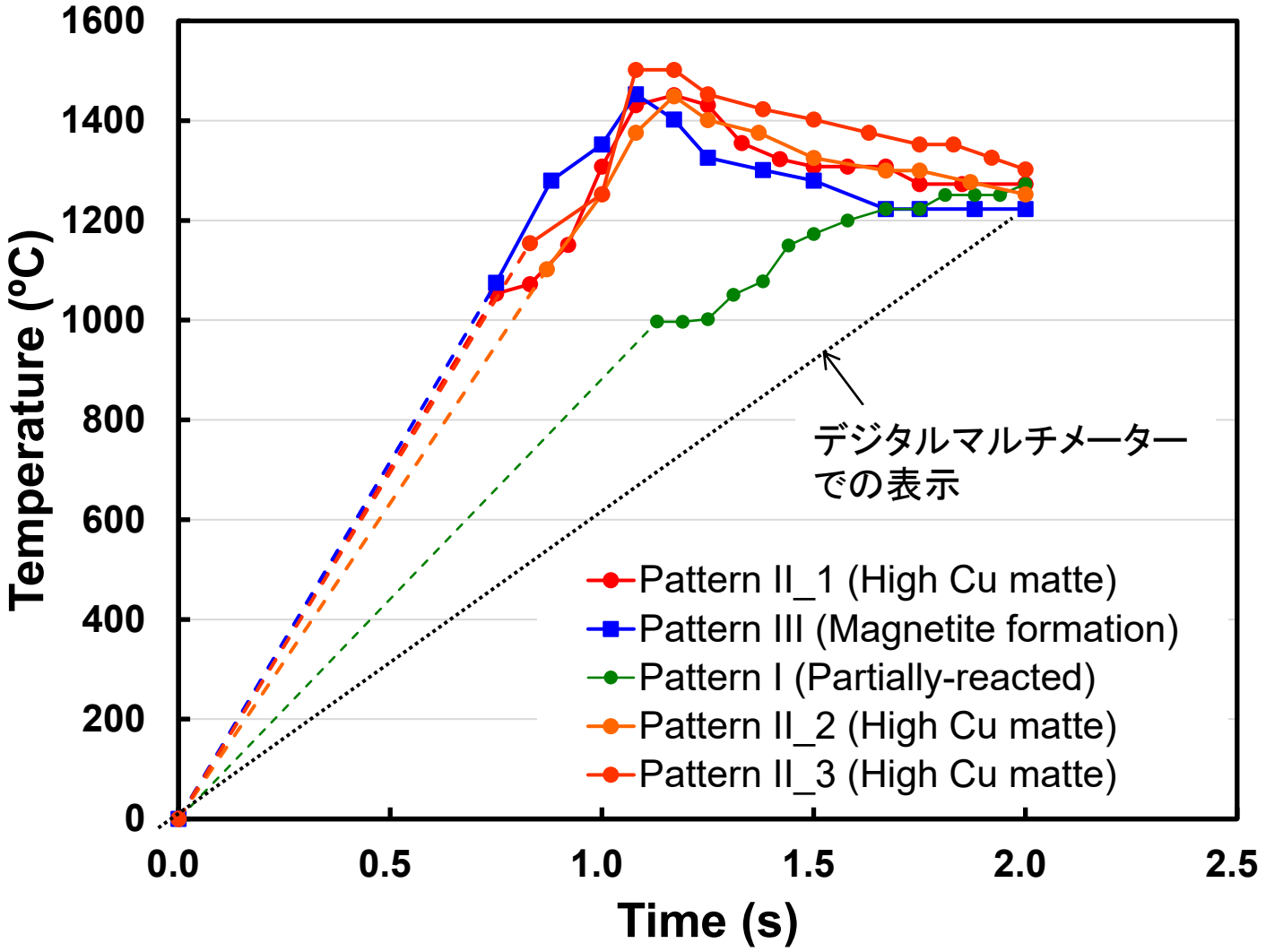
スナップショット (Pattern II)



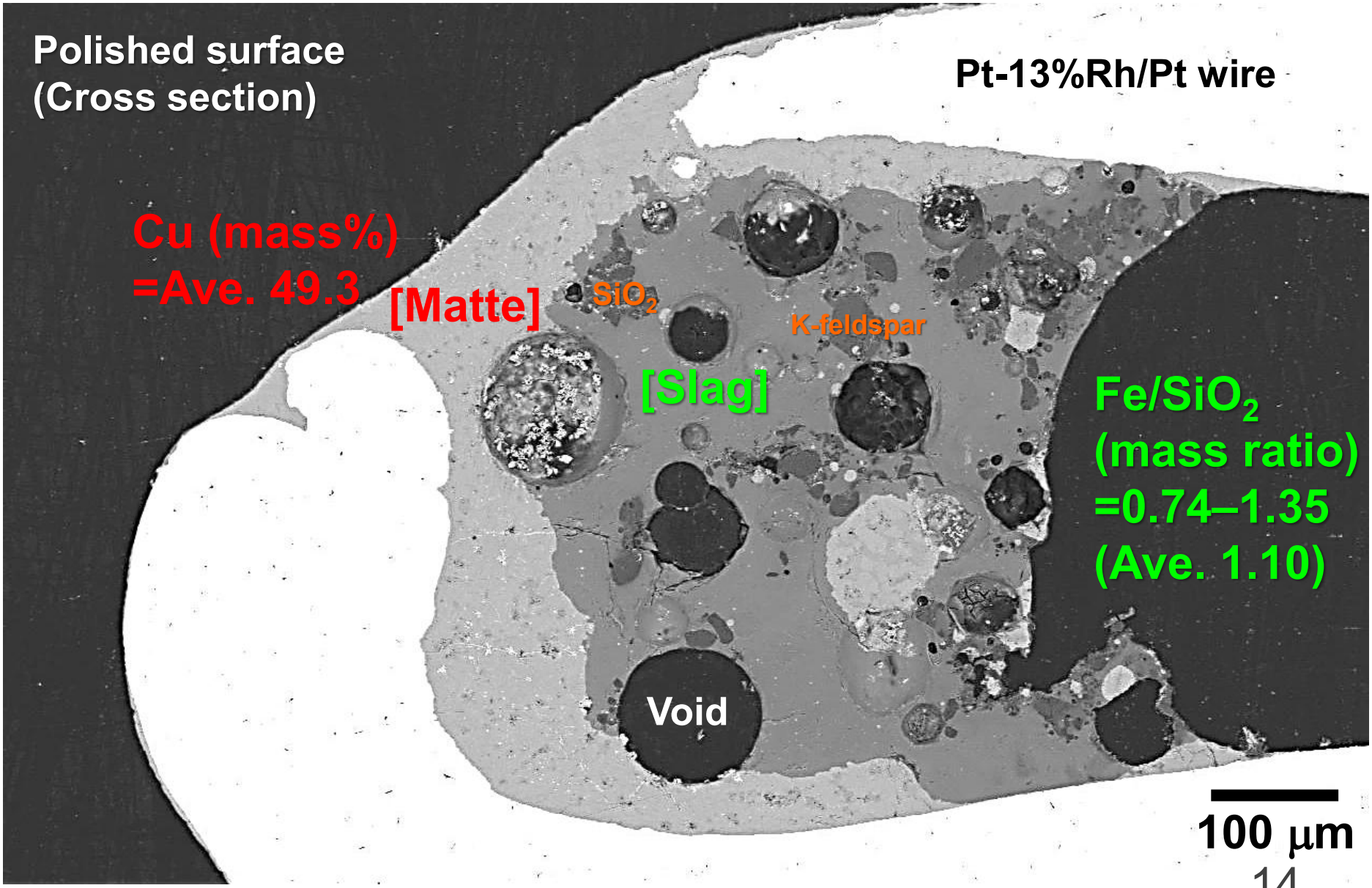
スナップショット (Pattern III)



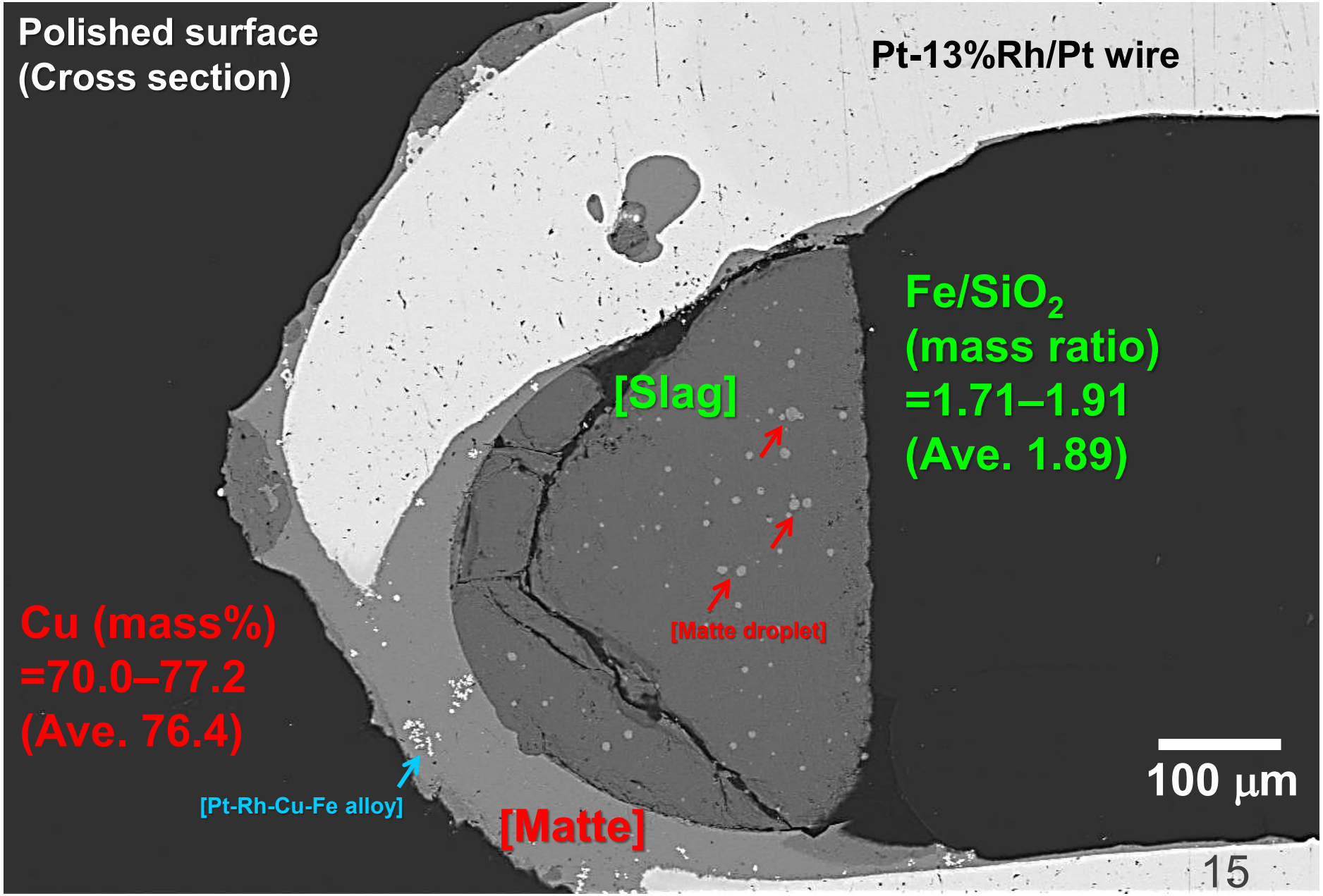
試料の温度変化


Temperature (°C)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
Time (s)
デジタルマルチメーターでの表示
Pattern II_1 (High Cu matte)
Pattern III (Magnetite formation)
Pattern I (Partially-reacted)
Pattern II_2 (High Cu matte)
Pattern II_3 (High Cu matte)

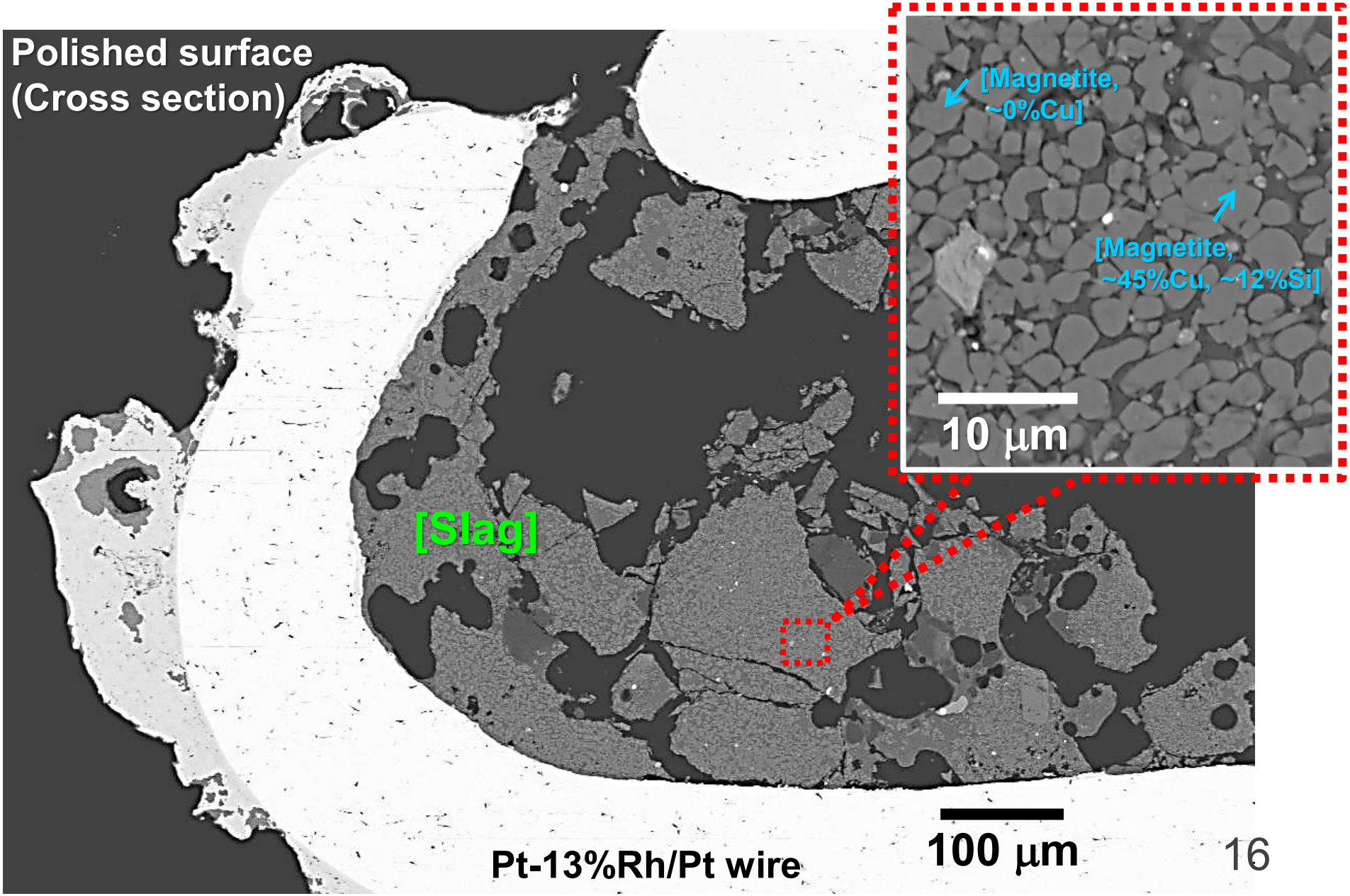
SEM-EDS_Pattern I



SEM-EDS_Pattern II



SEM-EDS_Pattern III



Pattern II_酸化反応過程の考察

$$2CuFeS_2+SiO_2+4O_2 \rightarrow Cu_2S+2FeO\bullet SiO_2+3SO_2$$

~80%Cu (Fe/SiO_2=1.8)

[Matte] [Slag]

- O_2ガス吹き付け
- 急速・発熱反応 (< 1s, ~1500 ºC)
- マグネタイト生成せず※

※化学ポテンシャル図（Yazawa diagram)より>1300 ºCであれば高品位マット (> 70%Cu)でマグネタイトが生成しないと予想される。

自熔炉での主な反応と反応熱

[尾島康夫, 博士論文, 九州大学, 2003.]

- 鉱石分解反応（吸熱反応）

  $CuFeS_2 \rightarrow 1/2Cu_2S+FeS+1/2S$, $\Delta H_{298} = 9.32$ [kcal/mol]

  $FeS \rightarrow Fe+S$, $\Delta H_{298} = 21.4$ [kcal/mol]

- 鉄の酸化とFeO生成反応（発熱反応）

  $Fe+1/2O_2 \rightarrow FeO$, $\Delta H_{298} = -63.8$ [kcal/mol]

- 造鋏反応（発熱反応）

  $2FeO+SiO_2 \rightarrow 2FeO \cdot SiO_2$, $\Delta H_{298} = -11.8$ [kcal/mol]

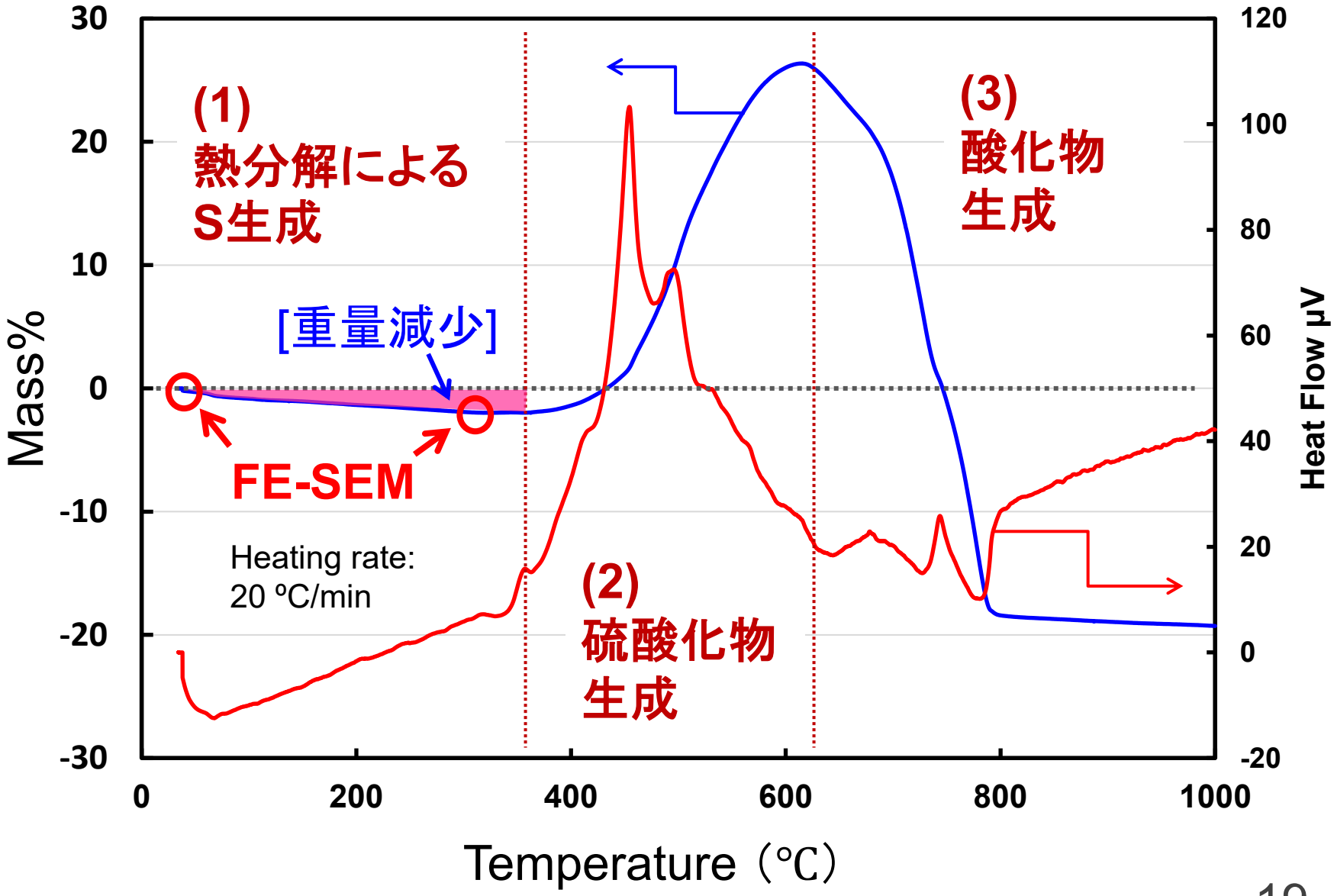
- Sの酸化とSO_2生成反応（発熱反応）

  $S+O_2 \rightarrow SO_2$, $\Delta H_{298} = -71.0$ [kcal/mol]

$CuFeS_2 \rightarrow CuFeS_{1+x} + 0.5(1 - x)S_2$ @480 ºC *

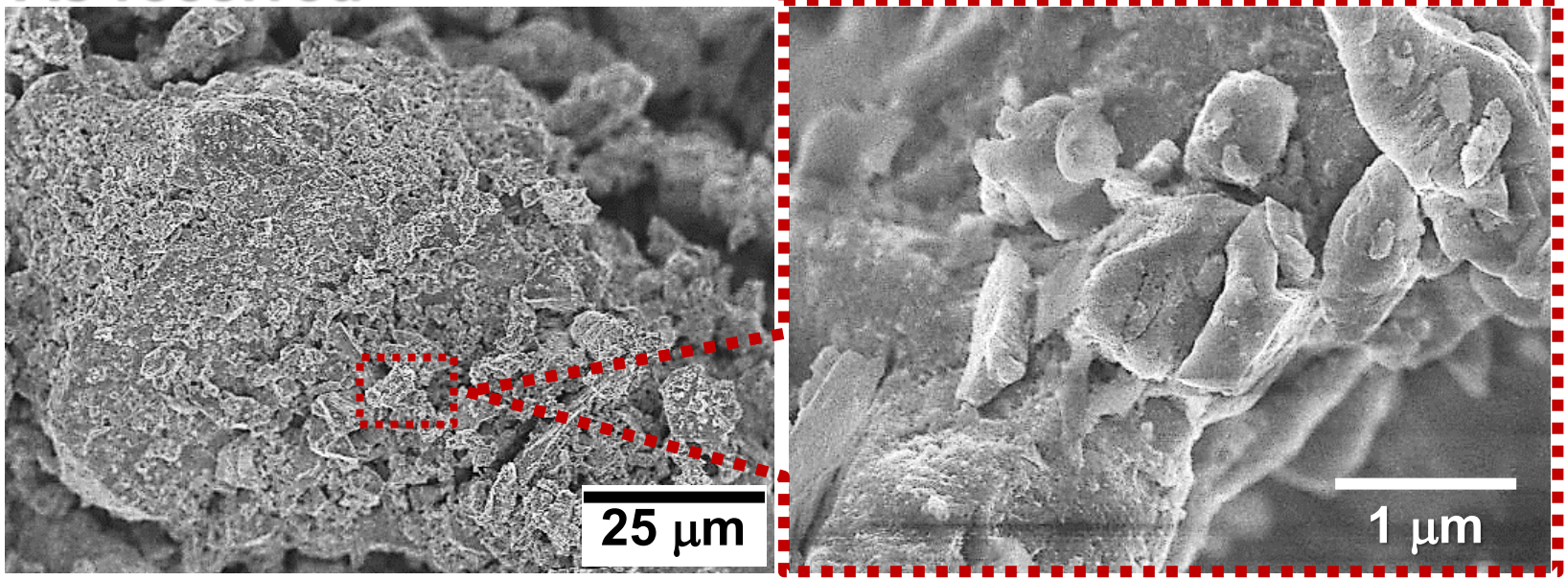
* F.R.A Jorgensen, P.T.L. Koh, JOM, 2001, 16–20.

銅精鉱のTG-DTA曲線 (in O_2)

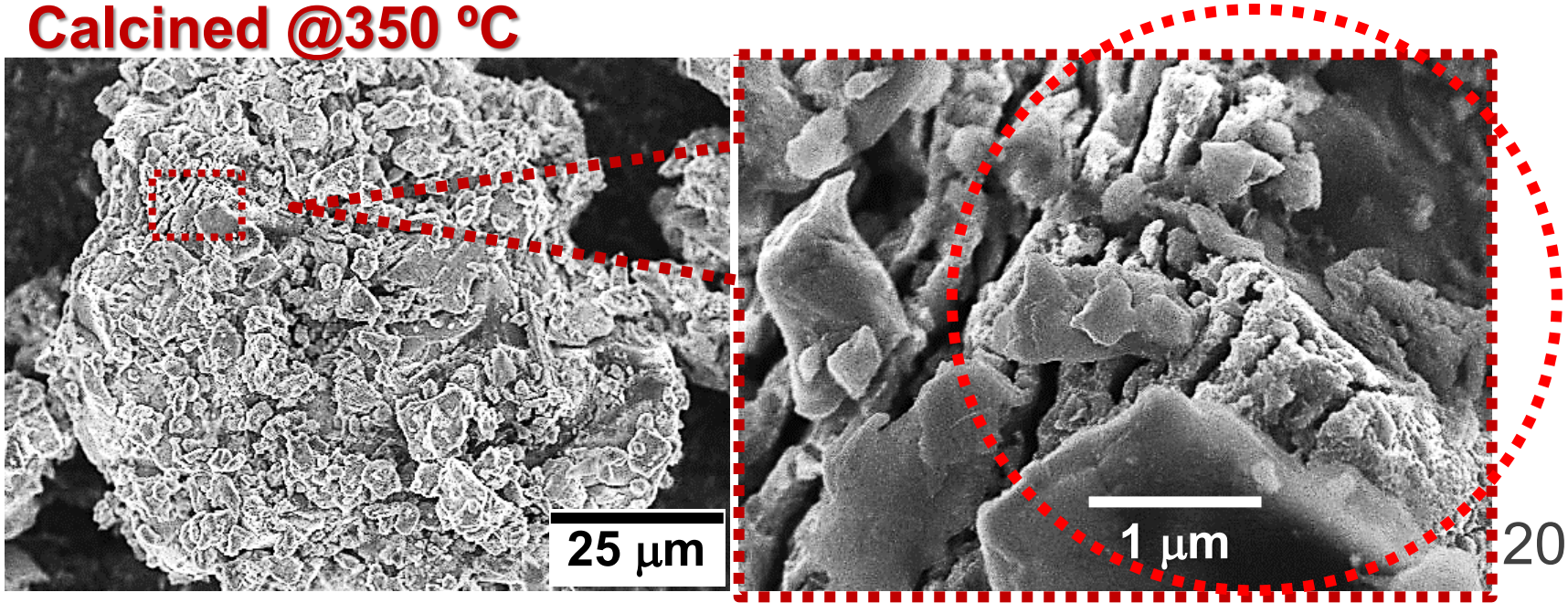


銅精鉱のFE-SEM像

As-received



Calcined @350 ºC



白鉱組成のマットと均一スラグ生成

$CuFeS_2$

↓

$CuFeS_{1+x}$

+

$(1 - x)S(g) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$

- 硫化物精鉱の熱分解によるS(g)の生成[1, 2] (< 400 ºC)
- 硫化物精鉱の部分分解による比表面積増大

↓

- $S+O_2 \rightarrow SO_2$の発熱反応による着火[1, 2] ⇒急速な温度上昇 **[Trigger]**

$2CuFeS_2 + O_2(g) \rightarrow Cu_2S + 2FeO + 3SO_2$

- FeO生成, Cu_2S matte生成

↓ $+SiO_2$

$2FeO \cdot SiO_2$

- $2FeO \cdot SiO_2$ (Fayalite) slag生成

[1]Jorgensen, Koh, JOM (2001).
[2]家守, 赤田, 近藤, 資源・素材学会誌 (1991).

まとめと今後の方針

$2CuFeS_2 + SiO_2 + 4O_2 \rightarrow$ [理想の反応]

Cu_2S [Matte, ~80%Cu]

$+ 2FeO{\bullet}SiO_2$ [Slag, Fe/SiO_2=1.8] $+ 3SO_2$

⇓

1. $+FeS_2$ [銅精鉱低品位化]
2. $+SiO_2$, Feldspar [酸化物脈石成分増大]
3. $O_2 \rightarrow$ Oxygen enriched air [反応効率低下]

$CuFeS_2 + SiO_2 + 4O_2 \rightarrow$ [現実の反応]

Cu–Fe–S [Matte, ~65%Cu] $+Fe_3O_4$(s)$+SiO_2$ (s)

$+ FeO–SiO_2$ [Slag, Fe/SiO_2=1.0–1.2] $+ SO_2$ (g)

謝辞

- 本研究は文部科学省科学研究費基盤研究 (B) 15H04167「低品位銅精鉱の酸化焙焼とスラグ／マット融体形成・相分離過程」の一部である。

Thank you 

H. Takebe, Y. Takahashi, T. Okura, “Evaluation of Oxide Reaction of Copper Concentrate Mixed with Silica Sand by Hot-Thermocouple Method”, *Journal of Sustainable Metallurgy*, **5**, (2019), 210-218.