

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5124073号
(P5124073)

(45) 発行日 平成25年1月23日 (2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月2日 (2012. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 B 23/02 (2006. 01)

C 2 2 B 23/02

C 2 2 B 9/05 (2006. 01)

C 2 2 B 9/05

F 2 7 B 7/02 (2006. 01)

F 2 7 B 7/02

F 2 7 D 3/16 (2006. 01)

F 2 7 D 3/16

A

F 2 7 D 7/06 (2006. 01)

F 2 7 D 3/16

Z

請求項の数 9 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-567406 (P2001-567406)
 (86) (22) 出願日 平成12年10月27日 (2000. 10. 27)
 (65) 公表番号 特表2003-527484 (P2003-527484A)
 (43) 公表日 平成15年9月16日 (2003. 9. 16)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2000/001668
 (87) 国際公開番号 W02001/068927
 (87) 国際公開日 平成13年9月20日 (2001. 9. 20)
 審査請求日 平成19年9月27日 (2007. 9. 27)
 (31) 優先権主張番号 09/525, 092
 (32) 優先日 平成12年3月14日 (2000. 3. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591017261
 ヴァーレ、インコ、リミテッド
 VARE INCO LIMITED
 カナダ国オンタリオ州、トロント、サウス
 、タワー、ベイ、ストリート、200、ス
 イート、1600
 (74) 代理人 100075812
 弁理士 吉武 賢次
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100094640
 弁理士 紺野 昭男
 (74) 代理人 100107342
 弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コバルト回収量の改良された鉄分に富むニッケル高含有マット製造用ニッケルマット連続転炉

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄分を多く含む、ニッケル - コバルトマット又はニッケル - コバルト - 銅マットを、鉄分の少ないマットと、有価金属の含有量が低いスラグと、二酸化硫黄の含有量が高いガスとに、直接転化するための連続ニッケルマット転炉、すなわち、単一酸素反応炉であって、

前記単一酸素反応炉が、実質的に閉じた、延長された、製造物排出方向に緩斜した、管状の、傾斜した容器であり、かつ、ガスとスラグとが並流であり、かつマットとスラグとが向流である、屋根を有する、耐熱性ライニングが施された、容器を含んでなり、

前記反応炉が、酸化ガス上吹およびガス下部攪拌が実施される最終帯、スラグ還元帯、ならびに、前記最終帯と前記スラグ還元帯との中間に配置される酸化帯、に区画されており、

前記反応炉が、マットおよびスラグを含む溶湯浴と、前記屋根から前記溶湯浴中に伸張された防壁と、を具備するように構成されており、その防壁により前記酸化帯から最終帯が部分的に分離しており、

前記防壁が、前記酸化帯と前記最終帯との間の溶湯浴下層流路と、前記最終帯雰囲気と前記酸化帯雰囲気との間のガス流路とを含み、

前記スラグ還元帯の端部に配置されたスラグ排出口と、

前記最終帯の端部に配置された製造物排出口と、

前記スラグ還元帯端部の近くに配置されたガス排気管と、

10

20

前記最終帯の底部に配置された、少なくとも一個の底攪拌用ガスインジェクタと、
 前記最終帯の屋根に配置された、少なくとも一個の上吹用酸化性ガスインジェクタと、
 前記酸化帯の屋根に配置された、少なくとも一個の原料供給器と、
 前記還元帯の屋根に配置された、少なくとも一個の原料供給器と、
 前記酸化帯の前記浴中に配置され、適切な間隔の遮蔽流体で、浴酸化泡柱を生成する複数の浴内酸素インジェクタと、

前記還元帯の前記浴中に配置され、適切な間隔の遮蔽流体で、浴還元泡柱を生成する複数の浴内石炭燃料 - 酸素インジェクタと、

前記浴内酸素インジェクタから発生する各泡柱の間、および前記浴内石炭燃料 - 酸素インジェクタから発生する各泡柱の間に配置された、溶湯浴静止沈殿槽領域と、

10

複数の前記浴内酸素インジェクタから発生する泡柱と、複数の前記浴内石炭燃料 - 酸素インジェクタから発生する泡柱との間に配置された、静止沈殿領域と、

複数の前記浴内石炭燃料 - 酸素インジェクタから発生する泡柱と前記スラグ排出との間に配置された、静止沈殿領域と、

複数の前記浴内石炭燃料 - 酸素インジェクタから発生する泡柱と防壁との間に配置された、静止沈殿領域と、からなり、

前記の各浴内インジェクタへの前記供給を個々に調整することにより、前記酸素ポテンシャルが、前記反応炉の長さ方向に沿って制御されるようにしたことを特徴とする、酸素反応炉。

【請求項 2】

20

前記最終帯での上吹酸化ガスが酸素である、請求項 1 に記載の酸素反応炉。

【請求項 3】

前記最終帯での底部攪拌ガスが窒素であり、多孔性の耐熱プラグを通じて噴射される、請求項 1 に記載の酸素反応炉。

【請求項 4】

前記の上吹酸化ガスインジェクタが、酸素燃料バーナーであり、前記バーナーの火炎が、実質的に化学量論量を超える酸素含有量を有する、請求項 1 に記載の酸素反応炉。

【請求項 5】

前記最終帯の底部に配置された前記インジェクタが、底部攪拌酸化ガスを供給する、請求項 1 に記載の酸素反応炉。

30

【請求項 6】

前記溶湯浴に架けられたバッフルであり、かつ、前記酸化帯と還元帯との間である、前記スラグ下部と前記雰囲気上との両方の表層に伸びたバッフルを含む、請求項 1 に記載の酸素反応炉。

【請求項 7】

前記溶湯浴に架けられたバッフルであり、かつ、前記スラグ排出近傍である、前記スラグ下部と前記雰囲気上との両方の表層に伸びたバッフルを含む、請求項 1 に記載の酸素反応炉。

【請求項 8】

前記酸化帯および前記還元帯の前記浴内インジェクタの遮蔽流体が、窒素およびメタンからなる群から選択されるガスである、請求項 1 に記載の酸素反応炉。

40

【請求項 9】

前記の炭素燃料 - 酸素インジェクタへ供給される炭素燃料が、石炭および天然ガスからなる群から選択される、請求項 1 に記載の酸素反応炉。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、高強度であって、エネルギー効率に優れ、かつ高い環境保護性を有する酸素反応炉に関し、具体的には、連続転換により、コバルト回収量が改良され、硫黄含有量が抑制され、所望により銅を含有する高鉄分のニッケル - コバルトマットの単一容器の乾式冶

50

【 0 0 0 2 】

非鉄金属の製錬において、単一閉容器中で鉄分を多く含むニッケル - コバルトやニッケル - コバルト - 銅マットを、鉄分が少ないマットに環境保護的に転化でき、その一方で、有価金属の含有量が低いスラグや酸化硫黄含有量が高いオフガスを排出できることが必要とされている。また、すべてのニッケル鉱石はコバルトを含有しているため、現状では微量しか回収できないコバルトの回収量を増加することは重要である。

【 0 0 0 3 】

上記に関する初期の先行の検討例としての本願発明の共同発明者であるQueneauとSchuhmannの“QS”酸素連続転炉は、天然鉱物の選鉱物や再利用物から銅、ニッケルおよび鉛を商業的に生産でき、現在使用されている一連の標準的な製錬溶鉱炉にとって替わるものである。かかるQS転炉は現在の実用装置である焼結溶鉱炉、送風溶鉱炉、反射炉、電気溶融炉、フラッシュ溶融炉およびピラス-スミス転炉（米国特許第942,346号）にとって替わるものとして支持されている。P. E. QueneauおよびR. Schuhmannの米国特許第3,941,587号および第4,085,923号、やP. E. Queneauの"The Coppermaking QS Continuous Oxygen Converter, Design and Offspring" (Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, the Paul E. Queneau, International Symposium: Volume 1, Fundamental Aspects R. G. Reddyら編 447~471頁 TMS, 1993)、また、P. E. QueneauとS. W. Marcusonの"Oxygen Pyrometallurgy at Copper Cliff" (JOM, Volume 48, No. 1, January 1996 14~21頁)や、P. E. QueneauとA. Siegmundの"Industrial-Scale Lead Making with the QSL Continuous Oxygen Converter" (JOM, Volume 48, No. 4, April 1996 38~44頁)を参照。

【 0 0 0 4 】

Q S 転炉は、銅、ニッケル、コバルト、および鉛の天然鉱物の選鉱物や再生物を、金属または鉄分が少ないマットに連続転化すること、結果物であるスラグを洗浄すること、および硫化酸素の含有量が高いオフガスを生成することをすべて単一容器中で行えるよう設計されており、当該転炉は向流の流路を有する反応炉であるため、熔融マットを移動させる必要がない。上記の操作では一時的な排出が無く、管状に伸張され僅かに勾配のある傾斜した閉容器中で実行される。当該転炉には、転炉浴中に金属硫化物、フラックス、酸素、およびその他のガス、ならびに石炭物質を供給するためのオーバーヘッドフィーダーや、Savard-Lee型の湯浴内ガス - インジェクタが備わっている。酸化帯での硫黄や鉄の酸化発熱反応により発生した熱は、マット - スラグ向流 / ガス - スラグ並流である製錬工程に利用される一方で、酸化硫黄を多く含むガス生成物が定常的に生じる。スラグの洗浄が行われる還元帯では、酸素や炭素物質を反応浴中へ噴射することにより、有価金属の含有量が低い廃棄スラグが生成される。当該反応では、反応浴中に酸素ポテンシャル (oxygen potential) が制御された一連の領域を生じるため、生成物の排出からスラグの排出までの酸素ポテンシャルは連続的に減少する。Q S 転炉の設計基本コンセプトは、上吹による相の混合と重力沈殿による相の分離という一連の混合 - 分離段階を、交互に連続して化学的に起こすことができる転炉長にある。当該転炉の動作原理は論理的には正しいが、当該転炉は産業的には未だ先行したものとして唯一用いられているにすぎない。

【 0 0 0 5 】

金属硫化物の選鉱から金属への製錬連続転化に関連する困難な問題を解決するために考えられた様々な方法が、他の発明者から提案されている。米国特許第3, 832, 163号

(N. J. Themelis、1974年)に開示された銅製造方法および銅製造装置はそれぞれNoranda製法およびNoranda反応炉として知られており、連続的な溶融や、連続的な転化や、マット - スラグが同方向に流れることや、湯浴の大部分が高酸素ポテンシャルで維持されていることや、反応炉のピラス - スミス型インジェクタを通じて酸素濃厚空気を噴出することにより乱流状態であることを特徴としている。鉄銅硫黄鉱石を多く含んだ浮遊選鉱濃縮物や銅分を含有する2次物質からの鉄 - 銅分が少ないマットの製造方法において、当該反応浴の溶融技術は工業的に用いられている。スラグに有価金属が多く含まれている場合は、空気溶浸のような分離処理や、酸化ガスの反応浴中の酸素含有量を制限できるガスインジェクタの設計や、オフガス生成物の酸化硫黄濃度を減少させることが必要となる。新規なKennecott Utah銅溶鉱炉は、ピラス - スミス転炉の製造方法を用いていない。Outokumpuフラッシュ溶鉱炉では、鉄分が多く含まれる硫黄銅分の浮遊選鉱濃縮物から鉄分が少ない銅マットを製造することができる。Kennecott - Outokumpuフラッシュ転炉では、溶融マットは水粒状化(water - granulated)され、最終的に細粉化して乾燥し、ブリスター(blister)銅に連続的にフラッシュ転化される。有価金属分の回収において、カルシウムフェライトを水粒状化してフラッシュ溶鉱炉に戻すことは通常行われていない。当該フラッシュ溶鉱炉のスラグは、スラグに多く含まれる有価金属を回収するため複雑な分離処理を受け、濃縮された生成物は溶融炉に戻され再利用される。両溶鉱炉では酸素濃度75 ~ 85%の酸素富化空気が使用され、SO₂濃度が35 ~ 40%のオフガスを生成する。全製造工程により、99.9%を超える硫黄の回収が達成できる。C. J. Newmanらの"Recent Operation and Environmental Control in the Kennecott Smelter" (COPPER 99-COB RE 99. Volume 5 Smelting Operation and Advances 29 ~ 45頁、D. B. Georgeら編 TMS 1999) および D. B. Georgeの米国特許第5,449,395号を参照。

【0006】

インコ(Inco)は、効率的な連続酸素噴射溶解炉である酸素上吹/窒素底部攪拌式の反応容器を使用することにより、バッチ容器式の製錬による銅製造操作を改良することに成功した。S. W. Marcusonらの米国特許第5,180,423号やC. M. Diazらの米国特許第5,853,657号を参照。彼らは、転炉の底部に設置された多孔性の耐熱性プラグを通じて窒素を硫黄飽和銅溶融湯浴中に散布する転換方法の使用を教示している。窒素により浴中が混合され湯浴表面に“湯浴の目”(bath eye)を形成する。浮遊マッシュが部分的に除かれるため、当該“目”により開窓ができ、半ブリスター銅の酸素浸透が促進される。その“湯浴の目”上には上部吹ランスが設けられており、攪拌された銅に酸素を導びき効率的な銅の酸化が行われる。

【0007】

本発明の共同発明者であるDiazおよびその他の発明者らは、異なる経路による改良された選鉱濃縮物から銅を製造する方法も提案している。これらの提案の一つは、三つの分離した操作、すなわち、1)小片銅選鉱供給物の焙焼と、2)残留する小片選鉱物と混合した焼成物の粗銅への自律酸素フラッシュ製錬と、3)生成物であるスラグの洗浄分離とから成るものである。G. S. Victorovich、M. C. Diaz、およびJ. A. E. Bellの"Direct Production of Copper" (JOM, September 1987 42 ~ 46頁)、G. S. Victorovichの"Oxygen Flush Converting for Production of Copper" (Extractive Metallurgy of Copper Nickel and Cobalt, The Paul E. Queneau International Symposium; Volume 1 Fundamental Aspects R. G. Reddyら編 TMS, 1993 501 ~ 529頁)、およびS. W. Marcusonらの米国特許第4,830,667号を参照。提案された他の経路としては、通常の銅選鉱物の中級マットへの自律酸素フラッシュ製錬から成るものであり、カナダ国特許第2,074,678号に記載されているように、当該製錬では、転炉スラグをフラッシュ溶融炉に戻すことにより完全に再利用でき、当該銅選鉱物を半ブリスター銅へ連続的に転化できる。当該改良製錬の原理は完全なものであるが、当該コンセプトは今までのところ工業的には使用されていない。

【0008】

硫化金属や酸化金属のニッケル製錬において、通常無視されているコバルト回収量の改善

10

20

30

40

50

について重要な要求がある。例えば、転炉もしくは一次製錬による大量の溶融スラグを分離する工程が要求され得る。ピラス - スミス式の転化では、マット中に含まれるコバルトの回収量よりも実質的に多く鉄分を含むマットを最終的に生成することができる。しかしながら、実際の現行のニッケル精製の制約から、マット中の鉄分は低く維持されるので、マットの鉄含有量の最適化によりコバルトの回収量を増やすことができない。

【 0 0 0 9 】

古典的ピラス - スミス転炉は、いまだニッケルや銅の製造業において主力の転炉であるが、その使用を廃止しなければならないような重大な欠点を有する。経済的、高容量でエネルギー効率の良い低公害単一容器の転炉であって、鉄分に富むニッケル高含有マットから連続的に鉄分が少ないニッケル高含有マットを連続的に生成できる一方で、コバルトや有価金属の回収量や硫黄固定が改善された転炉の開発に大きな関心が持たれている。

10

【 0 0 1 0 】

本発明は、Q S 連続酸素転炉の要素、すなわち INCO の酸素上部吹 / 窒素底攪拌式反応炉の技術と、付加的な重要技術との有益で新規な組合によるものである。実際のピラス - スミス転炉に固有の非効率な工程や環境的な問題は、以下に定義されるような本発明にかかる Queneau - Diaz (Q D) ニッケルマット連続転炉の使用により是正されている。

【 0 0 1 1 】

・ 経済的でエネルギー効率の優れた連続酸素反応炉およびその方法である。反応物は、一定の定常状態速度で閉反応炉に導入される一方で、最終生成物であるスラグやオフガスも定常状態速度で連続的に廃棄される。連続的な系とすることができ、反応炉の物理的（例えば質量や温度）や化学的（例えば段階的な湯浴の酸素ポテンシャル）な計器の総合的制御により本システムを連続的に操作することができる。

20

【 0 0 1 2 】

・ Q D 転炉では、鉄分を多く含むニッケル - コバルトまたはニッケル - コバルト - 銅の一次溶鉱炉マットを処理し、鉄分の少ないマットと有価金属の含有量が低い通常の珪酸鉄スラグと酸化硫黄の含有量の高いガスとを生成できるので、実際のバッチ式ピラス - スミス転炉の生成物と比較して全てにおいて優れるものである。鉄分を多く含む一次溶鉱炉マットは炉で製錬され、有価金属の含有量が低い廃棄スラグを生成する。

【 0 0 1 3 】

・ 作業場中の一時的排出が除かれ、硫黄固定されたオフガスのコストが低減する。

30

【 0 0 1 4 】

・ 本発明の重要要素であるコバルト回収量の増加がもたらされる。

【 0 0 1 5 】

・ 粉碎したピチューメン石炭を均一流量で濃縮相を通じて湯浴内インジェクタに供給することにより、還元帯にある高効率で化学的解析により制御された泡柱の設置条件が最適化されている。定常状態で噴射された高酸素濃度のガスにより、湯浴の熱および物質移動が改善され、オフガス中の酸化硫黄濃度がより高くなり、湯浴上雰囲気操作困難性が減り、反応炉の容量が増加する。

【 0 0 1 6 】

・ ガス中の高反応性の可燃性有機物質の微少熱量の先分散より、スラグ洗浄のための還元剤である天然ガスの使用が増加する。

40

【 0 0 1 7 】

【 発明の概要 】

本発明は、高強度でエネルギー効率に優れ、かつ環境保護的なニッケル連続転炉であって、鉄分を多く含み、含有量が制御された硫黄分を含む、ニッケル、コバルト、および銅のマットの乾式製錬処理が技術的、経済的に優れたニッケル転炉に関し、さらに詳細には、鉄分を多く含むニッケル高含有マット（所望により銅を含んでも良い）を連続的に処理し、連続酸素転化により、コバルトの回収量が改善された鉄分の少ないニッケルおよびニッケル - 銅マットと、有価金属の含有量が低い廃棄スラグと、酸化硫黄分の高いガスとを生成する装置およびその方法に関する。本発明の酸素反応炉およびその方法により、技術的

50

にも経済的にも劣りまた低効率のバッチ運転であるピラス - スミス転炉に取って代わるものである。ピラス - スミス転炉では、有価金属を多く含んだスラグが生成した、 SO_2 含有量の低いオフガスが断続的に生成する（例えば、それぞれ転炉開口部でスラグは平均2%以上Niを含有し、オフガスは約15体積%の SO_2 を含有する。）。本発明は、具体的には、改良されたニッケル - コバルトおよびニッケル - コバルト - 銅マット乾式製錬のための装置および方法（以下、QDニッケル連続転炉およびその方法という）を提供する。

【0018】

QD転炉は、閉じた、遺漏ガスのでない、延長された、管状の、緩斜した（例えば約1%）、傾いた容器であり、硫黄含有量が制御された第一溶鋇炉のマットを連続的に処理し、当該容器の一端では鉄分が約1%未満のニッケルおよびニッケル - 銅マットを排出すると同時に、他端では有価金属が低含有のスラグおよび酸化硫黄が高含有のガスを排出する。当該反応炉は、別個ではあるが相互に関連した3つの帯である、1) 酸化（マット）帯、2) 還元（スラグ洗浄）帯、および3) 酸化ガス上吹底部攪拌（最終物の生成）帯からなる。

10

【0019】

硫黄含有量が抑制されたマットは、酸化帯で浴に供給され、当該酸化帯において、酸素は独立に制御され、かつ液体遮蔽された湯浴内酸素インジェクタを通じて浴中に供給され、当該インジェクタは、スラグ排出方向の帯長に沿って酸素ポテンシャルを減少させるための一連の混合 - 沈殿浴領域を提供するように配置され、かつ操作される。還元ガスは独立に制御され、かつ液体遮蔽された、湯浴内炭素燃料 - 酸素インジェクタに導入され、当該インジェクタは、同様に、スラグ排出へ酸素ポテンシャルが連続的に減少する一連の混合 - 沈殿浴領域を提供する。スラグ中の有価金属は、酸化帯へ流れる低級マットにおいて回収される。ニッケル含有量に富む転換された生成物は、低鉄分のマットおよびコバルト含有マッシュの製造のため、酸化ガス上吹低攪拌である最終帯へ流れる。最終生成物は、連続的に反応炉の一端で排出され、有価金属が低含有のスラグおよび酸化硫黄が高含有のオフガスは、連続的に反応炉の他端で排出される。

20

【0020】

【発明を実施するための最良の形態】

図1は、QD連続ニッケルマット転炉10を示したものである。マットの転換は酸化帯Aで起こり、また、スラッジの清浄化は還元帯Bで起こる。さらに、転換された高品位マット生成物やコバルト含有マッシュへのマットの酸化は、酸素上部ブローおよび窒素底部攪拌により最終帯Cで起こる。

30

【0021】

一連の値の前につく「約」という語は、特に示す場合を除いて、それぞれの値に適用するように解釈されるべきである。「左」、「右」、「末端」、および「隣接」という語は、非限定的な慣用例であり、議論の容易化を目的としてのみ用いられる。

【0022】

酸素反応炉10は、閉じた、遺漏ガスのでない、延長され、緩斜した、耐熱性のライニングが施された管12からなり、所望により径に段差を持たせることもできる。マット38を重力により、反応炉10の低鉄分マット製造物排出栓孔30の方向へ流すため、当該反応炉10には、例えば、約1%の勾配が付けられている。オフガスは、その後のダスト回収と硫黄固定のため、当該容器10からオフテイク20経由で送られる。反応の熱効率を上げるため、および、耐熱性温度保護のため、冷却ボイラー管22は、耐熱性線管12の屋根の下を選択された部位に、反応容器の雰囲気中に配管することができる。帯Cは、反応炉10の先端部（左側）に配置され、帯Bは、反応炉10の末端部（右側）に配置される。帯Aは、該反応容器の先端部と末端部の中間に配置される。

40

【0023】

耐熱壁24、好ましくは冷却された耐熱壁は、当該反応炉10の屋根から帯Cの湯溜まり部、または底部26の方向に拡張しており、浴流路68およびガス流路18を有している

50

。傾斜した反応炉の底部湯壁 100 は、帯 C の湯溜まり部 26 と区域 14 とに接続されている。耐熱壁 24 は、最終帯 C の入り口部である上部吹き出し下部攪拌区画 56 から、天然棒状スラグ 28 を供給する。マット 38 とスラグ 28 を含む溶融浴 86 は、反応炉 10 の帯 A および帯 B 内に維持されている。最終生成物、すなわち低鉄分のマットおよびコバルト含有マッシュ (mush) は、製造物廃棄栓 30 を通じて帯 C から排出される。清浄なスラグ 28 は、スラグ廃棄栓 32 により帯 B から排出される。酸化硫黄を多く含むガスは、オフテイク 20 からのさらなる処理のため、反応炉に留まる。帯 C で発生したオフガスのほんの少しの一部は、ガス流路 18 を通じて排出され、最終的にオフテイク 20 を通じて除去される。

【0024】

10

転炉 10 は、主として自律的な手法における連続酸素転換によって、高鉄分で、かつ硫黄含有量が制御されたニッケル - コバルトおよびニッケル - コバルト - 銅マットの処理に導かれる。硫黄含有量が制御されたマットとは、酸化帯 A において十分に自律的に酸素製錬転換されうる組成を有するマットとして定義される。マットは、酸化インジェクタ 36 を通じて噴出された酸素と反応することにより、輻射熱損失の補填を含む酸化帯 A の全要求熱を満たすに十分な熱量を発生させる。

【0025】

転炉 10 の酸化帯 A での自律工程における熱バランスの制御は、1 または複数の工程：

- ・ マット原材料、好ましくは、適当な化学組成の粒状マット材料の選択；
- ・ リサイクルされたニッケル高含有物質の添加；
- ・ 水霧、好ましくは、25 質量%以上、例えば 50 質量%の水霧の溶湯浴内インジェクタから噴出されたガスに対する添加；
- ・ 反応容器の雰囲気中への沸騰蒸気ボイラ管の設置；
- ・ 自律工程を満足させるために要求されるのであれば、マット材料の部分的な倍焼、により行われる。

20

【0026】

転換帯 A は、流体を遮蔽し、泡柱を発生させる、複数の浴中酸素インジェクタ 36 を備え、それらは個々に独立して調整されている。当該インジェクタ 36 は、適切に空間配置された一連の部分である、段階的酸素ポテンシャルを有する混合沈殿浴領域を設けるように稼働する。空間長は、個々のインジェクタに割り当てられた仕事量によって決定される。化学的解析により運動量が制御された柱状バブル 82 は、湯浴 86 を通して浮上し、個々の静止領域 66 により、それぞれが分離されている。

30

【0027】

供給源 90 から供給される原料は、1) 粒状のニッケル - コバルトまたはニッケル - コバルト - 銅初期製錬マット、シリカフラックス、および、所望により硫黄含有量が制御された再利用物質、または、2) 鉄分に富むニッケル - コバルトマット、またはニッケル - コバルト - 銅マット、所望により部分的に倍焼されたもの、シリカフラックス、および、所望によりニッケルに富む再利用物質、からなり、当該原料は、ランスインジェクタ 84 により湯浴 86 に、好ましくは、浮上している柱状バブル 82 の中、もしくはそのごく近傍に供給される。原料は、適当なガス、すなわち窒素、空気、もしくは酸素により運ばれランスに供給される。帯 A の雰囲気中で、空気または酸素により原料は部分的に酸化される。

40

【0028】

フラッシュ製錬 (flash smelting) においては、供給される金属硫化物原料は、乾燥しなければならない、また、微細な粒径であるのに対し、QD 転炉においては、原材料は、好ましくは、一般的に溶融マットの水粒状化により製造されるような、湿または乾いずれかの大粒径物質である。帯 A において、供給原料中に浮遊する水分は、過剰熱を利用する。粒状の供給原料を用いることにより、通常、好ましくは帯 A の雰囲気温度は、約 1200 ~ 1300 の範囲に保たれる。帯 A において、限定的にマット供給材料のフラッシュ製錬が行われると、鉄および硫黄の一部は、当該雰囲気中で酸化される。転換は、溶融浴 8

50

6 下で連続して行われる。酸素および遮蔽液は、融液中のインジェクタ 3 6 からマット 3 8 を通じて直接反応容器 1 0 に噴出される。

【 0 0 2 9 】

遮蔽ガス、好ましくは、安定な炭化水素であるメタンまたは低廉な不活性ガスである窒素、好ましくは水霧を伴うものは、融液中の溶湯浴内インジェクタ 3 6 および 4 0 を保護する役割をする。水霧は酸素と共に、都合良く導入されうる。このように導入される水霧の量は、多い方が好ましく、例えば、遮蔽ガスと酸素の混合したものの質量の 5 0 % である。メタンは、入口端の冷却を最大化する一方で、運動量効果を最小にする。当該炭化水素の熱分解は、高吸熱のため、インジェクタ 3 6 および 4 0 近傍において保護冷却が起こる。間接的に冷却された銅挿入物（図示せず）は、インジェクタ 3 6 および 4 0 周りの耐火煉瓦の寿命を延ばすために有利に用いられる。

10

【 0 0 3 0 】

マット 3 8 とスラグ 2 8 は、浴 8 6 中の矢印の流れに示すように対抗する向きに流れる。容器 1 2 には、マット 3 8 が、反応容器 1 0 本体の端の方向に重力により流れるように、緩やかな傾斜がつけられている。帯 A で段階的に変化する酸素ポテンシャルは、個々のインジェクタの場所で要求される投入量化学（すなわちマット供給量 / 酸素比）を独立して制御することにより達成される。結果として、マット 3 8 の鉄含有量は、反応容器 1 0 の本体の端の方で減少し、また、スラグ 2 8 の磁鉄鉱（ $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 比）の含有量や、有価金属の含有量は、転炉 1 0 の末端方向で減少する。ニッケル分に富む廃棄物や残留物のような固形再利用物質および類似物質は、有価金属含有物の回収、およびそれに付随した溶融浴 8 6 の温度制御のため、帯 A に適宜添加することができる。

20

【 0 0 3 1 】

遮蔽耐熱煉瓦の完全性を保護するため、第 1 の（最左の）インジェクタ 3 6 は遮蔽 2 4 から離れたところに位置し、遮蔽 2 4 と第 1 の（最左の）泡柱の間に静止沈殿域 8 を形成するようになっている。

【 0 0 3 2 】

湯浴 8 6 に架けられた挟バッフル 7 8 は、好ましくは、間接冷却銅挿入物もしくは内部的に搬送された水霧により冷却され、当該バッフル下のスラグ 2 8 の大部分から、帯 A の末端近傍のスラグ層 2 8 小上部を分離する役割をし、それによって、沈殿浴 9 2 方向への流れが増加する。帯 B の末端近くでは、類似のバッフル 7 8 B が同様に働く一方で、ランス 5 4 を通じて当該湯浴に加えられ得るコークス粉のような固形物は、流れが保持される。コークスの付加により、スラグ 2 8 の表面上に有益な還元条件が与えられ、また、転炉 1 0 雰囲気中の一酸化炭素や水素の後燃焼に付随するスラグの再酸化を防いでいる。

30

【 0 0 3 3 】

酸素ポテンシャルの制御は、マット 3 8 およびスラグ 2 8 の形成においては不可欠であるので、反応容器 1 0 の内部に沿った酸素ポテンシャルを監視することは有用である。ポテンシャル、すなわち酸素分圧は、帯 C の隣接端部では $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 気圧のオーダーであり、帯 A の隣接端部では $10^{-7} \sim 10^{-5}$ 気圧のオーダーであり、また、帯 B の末端では $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 気圧のオーダーであることが一般的に好ましい。

【 0 0 3 4 】

帯 A において転換が起こると、ニッケルに富んだ中間体マット生成物 3 8 A は、遮蔽 2 4 の流体通路 6 8 を通って、容器 1 0 の左（末端）方向へ（図に示すように）流れ、帯 C の壁 2 6 に集まる。帯 A の中間生成物 3 8 A は、約 3 ~ 5 % の鉄、ニッケルまたはニッケル - 銅のコバルト含有マットである。当該マットは酸化させて、約 1 % 以下の鉄含有マット 6 0 するために、好ましくは酸素上部送風 - 窒素下部攪拌の最終区画 5 6 へ流れる。この工程によりコバルト含有マッシュ 6 4 が生成し、当該マッシュは、最終帯浴 6 0 の上部に流れる。反応生成物であるマット 6 0 およびマッシュ 6 4 は、湯出口 3 0 を通じて、前床または分離用の上吹回転転炉（T B R C）のような分離容器 8 0 に流れる。マッシュ 6 4 は、ニッケルおよびコバルト分離のため分離して処理され、したがって、副生成物であるコバルトの回収が最大化される。鉄分が約 1 % 未満のマットは、粗ニッケル金属を製造す

40

50

るために、T B R C 8 0 において酸素上吹されうる。P . E . Q u e n e a u らの米国特許 3 , 0 6 9 , 2 5 4 号を参照。当該生成物は、圧力乾留により高純度金属に精製される。P . E . Q u e n e a u らの米国特許 2 , 9 4 4 , 8 8 3 号に参照される。

【 0 0 3 5 】

スラグ 2 8 は、還元帯 B で洗浄される。当該還元帯は、適切に配置され、液体遮蔽され、かつ独立して調整された複数の石炭燃料 - 酸素インジェクタ 4 0 を備え、当該インジェクタにより、スラグ排出方向に酸素ポテンシャルの減少が制御されて一連の混合 - 沈殿浴が供給される。好ましい S a v a r d - L e e 型のインジェクタ 4 0 を通じて噴射された石炭燃料と酸素の混合質量比は、a) 浴中の必須の酸素ポテンシャルの減少領域を設けるため、および b) 吸熱還元反応、冷固添加剤の溶融、および反応容器の輻射熱損失の一部による必要熱量を供給するために制御されている。帯 B で起こる還元反応の反応速度は、高温で増加する。したがって、約 1 2 5 0 ~ 1 3 0 0 の温度で還元帯 B を運転するのが有効である。

10

【 0 0 3 6 】

微細に微粉状にした、反応中間揮発性軟炭（ピチューメン石炭）が好ましく使用されるが、気体および液体の石炭状燃料（すなわち、天然ガスや原油）を使用することもできる。石炭は、好ましくは、圧搾空気ですべて正確に計量し、定常状態で濃縮相で非常に圧縮して（すなわち、空気 1 N m³ に対し 1 0 0 k g の石炭で）均一プラグ流量輸送によりインジェクタ 4 0 に運ばれる。対照的に、通常、産業用の微細粉の実際の輸送では、高速度で、乱流脈動の変瞬間解析気流の個体に対し高気体体積で、希薄相輸送が用いられる。転換工程においては、空気の高窒素含有によるインジェクタ出力の変希釈すると、泡柱の熱効率や輸送効率が減少し、ガス運動量が増加するため好ましくない。

20

【 0 0 3 7 】

泡柱の化学活性の領域は、それぞれ、当該領域周辺の別個の有効受動帯によって分離されている。インジェクタの先端では液体が固化し、固体である多孔性の保護蓋 4 8 がインジェクタの上部に備えられる。浴中に噴出されたガスの流量比は、最大層間接触面積によって特徴づけられる、十分に発生した泡柱 4 2 中の噴射崩壊の必要量を超えるべきでない。熱および輸送比は、直接層間の面積の大きさに比例し、反応比は層の厚さに反比例する。泡柱 4 2 にその役割を果たさせるための十分な滞留時間を与えるために、帯 B におけるスラグ 2 8 の深さも十分なものでなくてはならない。このことは、最終生成物による部分仕事体積の最小奪取（minimal usurpation）と呼ばれる。過大仕事量のために、反応浴を通じて気体を噴射するのは、気体有効効率にとって好ましくない。反応炉の燃焼後の雰囲気から浴への熱および物質輸送の戻りは少ない。そのような噴射は高価な投入物を消費してしまい、好ましくない跳びはねや浴の化学的性質と燃焼後の問題の干渉を生じうる。

30

【 0 0 3 8 】

スラグ還元のための燃料は、中間揮発性可燃物質（約 2 2 ~ 3 0 体積％）である、微粉砕された（約 1 0 0 μ m ）ピチューメン石炭が好ましい。高温高体積で、高比熱のよく攪拌されたスラグ 2 8 中への噴射は、熱分解により、実質的に爆発的なものとなる。噴射された揮発性物質の熱分解および燃焼は、ミリ秒で起こり、続いてゆっくりとした炭化燃焼が起こる。石炭の噴射で起こる反応のうち、吸熱的性質のものは、インジェクタ 4 0 の遮蔽液体による冷却を助ける。ピチューメン石炭は好ましい燃料であるが、例えば反応炉の石炭燃料の投入量の大部分を供給するために、天然ガスを代替物として使用することができる。微細分の高反応性のピチューメン石炭もしくは強反応性ガスまたは液状炭化水素は、共に噴射してもよく、メタン含有物の初期の熱分解や急速な分解や燃焼を起こすために、天然ガスと酸素とを十分に混合することもできる。そのような反応性の木炭物質の添加量は、天然ガス中のメタンの低温度体積分率と等しい量、例えば 1 5 % であれば十分である。熱および高吸熱かつ動的遅延反応であるスラグ 2 8 の F e³⁺ から F e²⁺ への還元が必要とされる一酸化炭素や水素の生成が促進されることにより、連鎖燃焼反応が起こる。

40

【 0 0 3 9 】

50

高純度の硫化鉄鉱石の浮選精鉱、例えば磁硫鉄鉱は、低級ニッケル - コバルトまたはニッケル - コバルト - 銅金属の溶融部分から作られる該マット 38 の形成に必要な硫化鉄を供給するため、反応容器 10 の還元帯 B 中でスラグ 28 の表面上のインジェクタ 54 を経て噴霧することができる。スラグ 28 が反応容器 10 の末端方向に流れると、ずぶ濡れになった硫化鉄は、当該硫化鉄全体にわたって化学的還元及び物理的洗浄効果を引き起こし、マット 38 中に含まれる有価金属の回収量の増加をもたらす。高純度硫化鉄小片は、P. E. Queneauらの米国特許第 4,326,702 号に開示されているスプリングバーナによって添加することができる。スラグ 28 からのニッケルおよび特にコバルトの回収量を上げるため、高鉄活性を有する金属化したマット 38 を形成し得るように、鉄や鋼鉄屑のような鉄高含有金属物質や珪素鉄をランスインジェクタ 54 を経由して添加することができる。酸素や上述の任意の硫化鉄の予備投入量は、インジェクタ 52 および 54 のそれぞれ、もしくは上述のスプリングバーナにより計量することができる。燃料燃焼器 102 は、スラグ排出口付近および最終帯に付加熱の入力を与えうる。

【0040】

最終区画 56 の上部では、酸化ガス、好ましくは酸素が、ランス 58 を経由してマット 60 の表面上に吹き付けられ、一方、底部の攪拌ガス、好ましくは窒素は、耐熱性多孔プラグ 62 を経由してマット 60 に下部から噴射される。該耐熱性多孔プラグは、好ましくは、例えば酸化ガス供給のため、択一的底部攪拌ガスインジェクタが用いられ得る。上部吹込み酸化ガスは、酸素燃料燃焼器により導入され、実質的に化学量論比以上の酸素含有量で燃焼しうる。最終生成物、すなわち、低鉄分に転換されたマット 60 およびコバルト含有マッシュ 64 は、湯出口 30 を経由して、分離用の前床または T B R C のような容器 80 に流れる。当該コバルト含有マッシュは、コバルト回収量を最大化するため、分離して進められる。酸化反応からのオフガスは、ガス通路 18 および排気路 20 を通じて最終帯 56 から引き出される。

【0041】

Q D 転炉 10 を利用するため、以下の操作要素が提言される。

【0042】

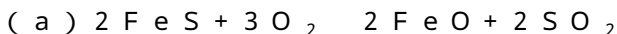
A) 供給物

粒状の湿または乾状の高鉄分のマットの供給物が好ましい。帯 A の温度は、一般的には、1200 ~ 1300 に制御される。固体を適切に内外に供給し、エネルギー節約され、耐熱保護されたボイラ管 22 は、好ましい水準で酸化帯中の大気および温度を維持するために用いられうる。

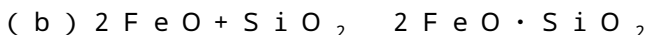
【0043】

B) 供給および転換

シリカフラックスを含む適正サイズの固体物資の混合物は、上部ランス 84 を経由して、容器 10 に添加または投入される。独立して調整されている一連の湯浴内インジェクタ 36 は、溶湯浴 86 からなるマット 38 とスラグ層 28 とを通じて、酸素と保護液体を噴出する。鉄および硫黄が帯 A で酸素により酸化されることにより、形成された FeO はスラグ 28 に伝達され、また、形成された SO₂ は排出口 20 を通じて排気され、帯 A で必要とされる熱が連続的に再生される。基本的な反応は、



と、



である。

【0044】

10⁻⁷ ~ 10⁻⁵ 気圧オーダーの酸素ポテンシャルは、最終帯 C へのマット流に先行して酸化帯 A に到達する。結果として、鉄分が約 3 ~ 5 % のニッケル - コバルトまたはニッケル - コバルト - 銅マット 38 A は、帯 C に流れる。矢印で示した反応容器 10 中のスラグ 28 およびマット 38 の向流は、帯 C での最終生成物の製造を保証するため、熱力学的に設計されたものであり、当該帯 C では一般的に、10⁻⁶ ~ 10⁻⁵ 気圧オーダーの製造物排出ポテ

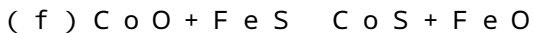
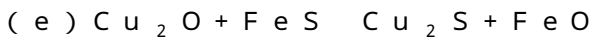
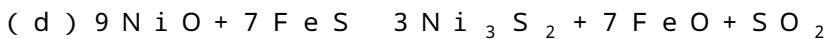
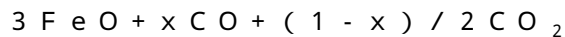
ンシャルに維持されている。液体の非線形流動は、反応炉 10 の反対側の端部に流れる。分離した平衡隔室は、帯 A および B に作られ、静止領域 66 および 46 で分離された泡柱混合領域 82 および 42 を有している。体積制御や化学反応位置ごとに噴出されるガスの解析により、設計された段階的な酸素ポテンシャルが達成される。図示したように、酸素ポテンシャル、スラグ $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 比、および容器 10 中のマット 38 の品質は、右方向で減少し、結果として、帯 A から B に流れるスラグ 28 は、例えば約 15% に磁鉄鉱含有量が抑制されたものとなる。

【0045】

C) スラグの還元および洗浄

帯 B において、スラグ 28 は、排出される前に、約 1250 ~ 1300 で低磁鉄鉱含有量、すなわち約 3% まで還元される。酸素ポテンシャルは、還元帯 B の端部のスラグ排出口で約 10^{-12} 気圧のオーダーに達する。ニッケル - コバルトまたはニッケル - コバルト - 銅の処理において、次の反応が起こる。

【0046】



反応 (c) における x の値は、それぞれの噴出場所で所望の還元を起こすため要求される酸素ポテンシャルに依存する。

【0047】

上記の反応によりスラグ 28 中に形成された硫化金属液滴は、合体して沈殿し、低級マット生成物 38 として収集され、スラグ 28 と逆方向に流れる。所望の低級還元マット 38 を形成するために必要とされる FeS を供給するために、磁硫鉄鉱の微粒子は、インジェクタ 54 により還元帯 B 中のスラグ 28 上に散布され、固化または熔融しうる。ニッケルおよび特にスラグ 28 からのコバルトの回収量を上げるために、インジェクタ 54 を経由して鉄または鋼鉄屑のような鉄高含有の金属物質および珪素高含有の金属物質の還元が加えられ、高イオン活性を有する金属マット 38 が形成される。このようにして、排出されるスラグは、転炉供給物中ニッケル 1% 未満、コバルト 25% 未満、および銅 1% 未満の含有量となる。排出スラグの有価金属含有量、例えば結合ニッケル、コバルトおよび銅の含有量は 1 質量% 未満である。

【0048】

インジェクタ 40 を通じて噴出された炭素物質の浴中での部分的燃焼は、帯 B で起こる。酸素、微細粉化した軟炭、およびインジェクタ冷却用遮蔽ガスおよび水霧は、インジェクタ 40 を通じて噴出される。該物質の噴出比は、次の目的を達成するため、個々のインジェクタによって独立して制御されている。a) 所望のスラグ還元を起こすために要求される低酸素ポテンシャルの供給； b) 吸熱還元反応や冷固体添加物の熔融により要求され、および反応容器の輻射熱損失を補填するために要求される熱の発生； c) インジェクタ転換のための保護多孔性固体の形成； d) 混合工程中反応物の層間接触面積を最大にするため、多数の小泡を含んだ制御された泡柱の形成。

【0049】

帯 A の近接帯において、中間生成物 38 A、すなわち約 3 ~ 5% の鉄分を含有するニッケル - コバルトまたはニッケル - コバルト - 銅マットは、液体通路 68 を経由して最終帯 C に流れる。

【0050】

D) マットの仕上げ

最終帯 C において、窒素が耐熱性多孔プラグ 62 を通じて浴 60 中に噴出される。酸素はランス 58 から、好ましくは対称軸 72 に沿って垂直上に噴出される。択一的に、上吹ガスは浴目 (bath eye) 76 境界に隣接する攪拌影響範囲 74 上に向けられている

。酸化反応は約 1 2 0 0 で起こる。8 5 % またはそれ以上の酸素効率が達成される。発熱酸化反応やバーナー（図示せず）により発生した熱は、択一的に流動融解および最終帯 C の外壁からの輻射熱の損失に当てられる。形成されたガスは、好ましくは、連続的にガス通路 1 8 を経由して帯 A で再循環される。

【 0 0 5 1 】

硫化および酸化鉱石両方の鉱石乾式製錬における Q D 反応炉 1 0 の操作変数は、マット 3 8 中のコバルト回収量が最適化されるように制御される。これは、還元帯 B でスラグ 2 8 に添加された鉄および珪素量の適当な調整によって、および、酸化帯 A では鉄分が約 3 ~ 5 % で、最終帯 C では約 1 % またはそれ以下でマットを製造することによって部分的に達成される。鉄分が約 1 % またはそれ以下であるマットの酸化や、少量のニッケルと多量の
10
コバルトの酸化を達成することに起因して、コバルト含有マッシュ 6 4 の薄層が形成される。当該マッシュは、浴目 7 6 周囲の影響範囲 7 4 付近を除いて浴 6 0 上に浮遊する。高品位マットおよびマッシュは連続的にかつ連带的に放出口を通じて、前床または T B R C のような分離した容器 8 0 中に排出される。

【 0 0 5 2 】

E) ニッケルマット / コバルト含有マッシュの分離

高品位ニッケル - コバルトまたはニッケル - コバルト - 銅マット 6 0 からの上澄みのマッシュを分離するには、湯浴表面からマッシュの上澄みをすくい取るか、適当なフラックスの添加によりマッシュ液体を返還するかのどちらかによって行われる。いずれの場合であっても、最終生成物が汚染されるのを避けるため、マットのマッシュ / スラグ界面下にある
20
通路を通じてセパレータ 8 0 から高品位マットを排出することが都合良く行われる。選択的付加である転換生成物の酸化を、当該物質の最終的な鉄分を調整するため、容器 8 0 で行うこともできる。また、液体と相互する温度へマットを冷却すると、酸化鉄および酸化コバルトの添加量の溶難性が上がる。当該操作要素の適当な制御により、約 0 . 5 % もしくはそれ未満の鉄分を有する最終高品位マットを製造できる。コバルト含有マッシュ / スラグは、コバルト回収量を最大にするため分離して処理される。

【 0 0 5 3 】

当該マットからマッシュ / スラグを分離するために T B R C 8 0 を使用するのが有利である。この場合、未精製のニッケル金属、好ましくは、圧力カルボニル化により高純度に精製されたニッケル金属を製造するため、次のマッシュ / スラグ回収により、当該マットは
30
T B R C において酸素上吹とすることができる。

【 0 0 5 4 】

法律の規定に従い、本発明の特有の内容を開示するが、特許請求の範囲によりカバーされた本発明の形式の変更は、当業者であれば理解しうるものである。本発明のある特徴は、他の特徴の使用と一致することなく、有利に用いられることもあり得る。したがって、作業場での一時的な排出を解消し、第一炉の銅マットから低不純物のプリスター (blister) 銅を効率的に得て、製造コストの改善を図り、有価金属の回収、硫黄の固定および全環境のため、Q D ニッケルマット転炉に替わって、Peirce-Smith 銅転炉が用いられることもある。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の実施態様である転炉の断面正面図を示したものである。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 2 7 D 17/00 (2006.01) F 2 7 D 7/06 Z
F 2 7 D 17/00 1 0 1 A

(72)発明者 ボール、イー・ケニュー
アメリカ合衆国ニューハンプシャー州、コルニッシュ、ストーン、ハウス、ファーム
(72)発明者 カルロス、エム・ディアス
カナダ国オンタリオ州、ミシソーガ、ラッドリー、ロード、2 1 0

審査官 河口 展明

(56)参考文献 特開昭50-047801(JP,A)
特開昭59-166637(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22B 1/00-61/00
F27B 7/02
F27D 3/16
F27D 7/06
F27D 17/00