

技術資料

UDC 669.24/669.84

最近の乾式非鉄製錬技術の動向*

矢 沢 彬**

Trends of Technology in Nonferrous Pyrometallurgy

Akira YAZAWA

1. はじめに

地殻構成の5大元素は O, Si, Al, Fe, Ca であり、これらは非鉄金属の製錬にも常に随伴することになるが、このうちひとり Fe のみが、硫黄、酸素との親和力の点において、非鉄重金属と比較的似かよつた性質を占めている。したがつて非鉄金属の製錬は、鉄をいかに分離、制御するかが最重要課題になつている、といつても過言ではない。金属の製錬は、個々の場合でかなり異なるものではあるが、このような立場から鉄の挙動を軸として包括的に把えることもできる。

金属製錬全般の立場からみると、鉄鋼製錬は数多の製錬法のなかで、原理的には比較的簡単な部類に属するプロセスにすぎないが、工業材料としての抜きん出た重要性のゆえに、多数の人が集中的に技術の発展にたずさわつており、また精緻な制御により多様な特性が獲得できる特質の故に、製錬法も高度に発展したものとなつている。

反面、個々の非鉄金属製錬技術は、投入される人も資金も稀薄で、不徹底のそしりを免れないが、対象となる金属も製錬法も多種多様なだけに、全般的に見ると他分野の参考になりそうなプロセスも産まれており、新方法開拓の余地も大きい。

転炉の使用とか、羽口からの燃料吹込みなどのように、鉄、非鉄の間での技術交流が成功を見た例は、古来少なくないが、資源、環境、エネルギー問題など、共通的な悩みをかかえる最近は、異なる金属の製錬の間での技術交流が、とくに積極的に望まれよう。

以上のように基礎的にも技術的にも、鉄、非鉄製錬の包括的理解が求められる現状にかんがみ、本稿では、近年における乾式非鉄製錬技術の発展と問題点につき概説してみたい。なお非鉄金属という言葉は、広義には鉄以外のあらゆる金属を指すが、狭義には軽金属、特殊金属を別にして、常用非鉄重金属を意味することが多いの

で、本稿でも主対象を銅、鉛、亜鉛など、とくに銅に置き、製錬法としても湿式法ならびに特殊なものは省き、普遍性のあるプロセスについてまとめてみることにする。

2. 非鉄製錬業の現況

世界的にみると、鉄および非鉄の製錬高は、金額面ではほぼ同程度といわれるが、個々の非鉄製錬産業の規模は小さく、また多くの場合、単純な素材供給産業として止まり、鉄鋼のような広い関連工業分野を持たない上、世界的に需給のアンバランスとそれに伴う価格変動が激しく、不安定な産業分野といえる。

表1に1977年における主要国の銅、亜鉛に関する鉱石生産量、地金生産量、地金消費量¹⁾を示したが、わが国は銅については米、ソについて第3位、亜鉛はソ連について第2位と、世界的な地金生産国であり、またその製錬設備も世界最新鋭を誇つていることは、鉄鋼の場合と変わりはない。ただし鉄鉱石にくらべ世界的に埋蔵量の少ない非鉄資源が、概して発展途上国に偏在しており、石油と同じく一次産品問題という形で先進国が対応を迫られている不安がある。

表2に過去数年の平均地金価格²⁾を示したが、1973年の石油危機以降の世界的な不況に、近年の円高も重なり、自動車産業に支えられている鉛を除き、わが国の非鉄製錬業が、鉄鋼にくらべさらに一段と苦況にあることがうかがわれる。ごく最近、価格は上昇傾向にあるが、投機的要因も含んで他律的に大きく変動することが、業界の不安のひとつになつている。

図1³⁾に銅、鉛、亜鉛の製錬コストの推移を示したが、やはり石油危機以降の急上昇が著しく、とくに電力多消費型の亜鉛では、製錬費収入に占める電力費の割合でみると、石油危機以前は30%台だつたものが、1974年後半から50%を超え、1977年末には85%に及んでいる。

* 昭和54年1月16日受付 (Received Jan. 16, 1979) (依頼技術資料)

** 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

表1 世界主要国における銅，亜鉛の鉱石生産，地金生産，消費 (1977年，1000 Mt)

	国名	鉱石生産		地金生産		地金消費	
		量	%	量	%	量	%
銅	日本	81	1.0	934	10.2	1131	12.6
	カナダ	1377	17	1698	18.5	1987	22.1
	アメリカ	785	9.7	509	5.5	219	2.4
	チリ	1056	13.1	676	7.4	48	0.5
	インドネシア	1	0.0	440	4.8	725	8.1
	ザンベジ	658	8.1	640	7.0	2	0.0
	世界総計	1140	14.1	1470	16.0	1250	13.9
	世界総計	8086	100.0	9168	100.0	8998	100.0
亜鉛	日本	276	4.2	778	13.0	670	11.7
	カナダ	456	6.9	461	7.7	999	17.5
	アメリカ	1305	19.8	495	8.3	134	2.3
	ペルー	478	7.2	67	1.1	10	0.2
	インドネシア	143	2.2	342	5.7	329	5.8
	オーストラリア	490	7.4	256	4.3	81	1.4
	世界総計	1040	15.8	1000	16.7	950	16.6
	世界総計	6598	100.0	5985	100.0	5722	100.0

表2 地金の年平均価格の推移 (1000円/t)

年	銅	亜鉛	鉛	棒鋼 19mm	薄鋼板 1.6mm	厚鋼板 12mm
1973	482.4	225.8	129.8	69.0	78.0	68.6
1975	373.8	245.2	140.8	55.8	62.1	50.6
1976	429.8	244.0	149.3	59.6	80.0	65.1
1977	364.0	207.4	186.9	51.6	79.1	67.9
1978 (見込)	314.6	151.5	165.6	57.0	89.6	80.0

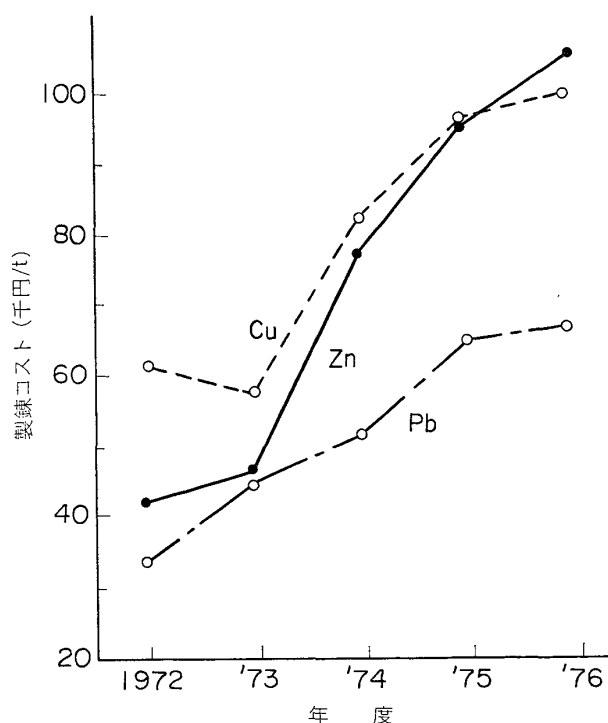


図1 銅，鉛，亜鉛の製錬コストの推移

わが国の非鉄製錬は、鉄鋼の場合と同様に、石油危機までの間に急速にスクラップアンドビルドを進め、公害防止設備に設備投資の1/3を注いだ世界的な製錬所を揃えているが、その経過は以下の記述とも関連するので、図2、図3³⁾に、銅、亜鉛の生産能力推移の形で示した。ただし稼働率の方は、ようやく多少の回復をみたものの、現在のところ銅について80%、亜鉛は75%程度である。

3. 銅の溶融製錬

資源、環境、エネルギー問題などのインパクトも受け、非鉄製錬は世界的な変革期にあるが、なかでも比重の大きい銅の溶錬法の去就は最大の関心事であり、過去10~15年にわたり、多くの提案、試験、討論が重ねられてきた。著者はすでに、この分野に関する二三の解説を書いている⁴⁾が、ここで簡単にまとめ直してみよう。詳細は最近の文献^{5)~8)}から知ることができる。

3.1 従来の溶錬法

通常の銅製錬は、精鉱の予備処理、マット溶錬、転炉製銅、粗銅乾式精製、電解精製、溶融鑄造、などの諸工程を経るのが一般であるが、歴史的には随伴する亜硫酸

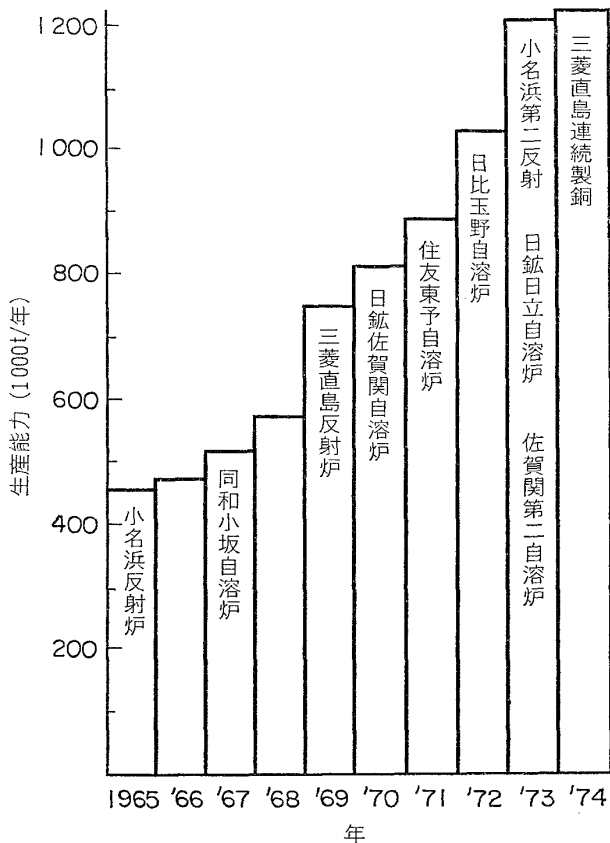


図2 わが国の電気銅生産能力の推移 (1974年以降は変化はない.)

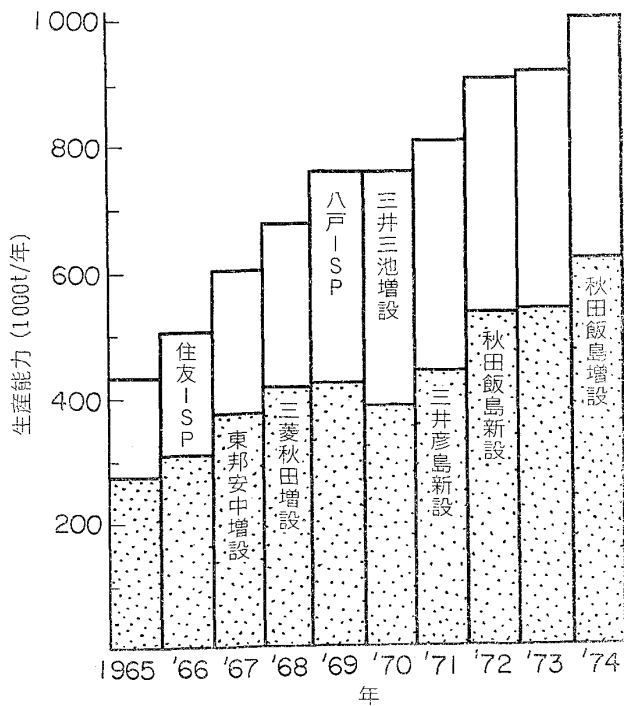


図3 わが国の亜鉛製錬能力の推移
上の白抜部分：蒸留亜鉛
下の打点部分：電気亜鉛

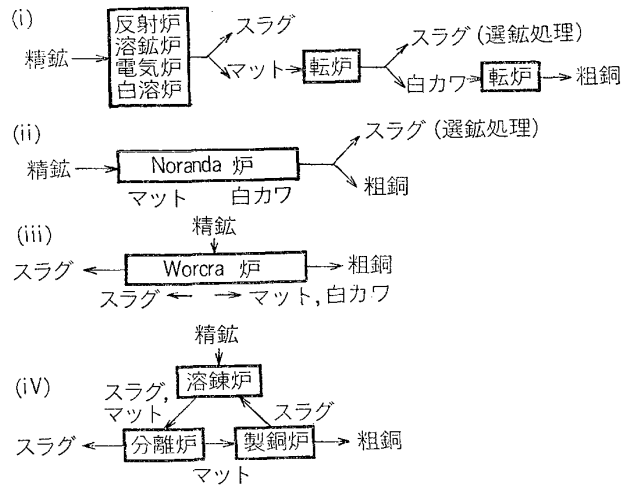


図4 各種銅溶錬プロセスの分類

- (i) 従来法型
- (ii) 並流単一炉直接製銅型(Noranda型)
- (iii) 逆流単一炉直接製銅型(Worcra型)
- (iv) 複数炉連続製銅型(三菱型)

ガスや製錬廃水の処置が問題となり、製錬方法もこのような環境問題を軸として変遷を重ねてきたといつても過言ではない。図4の(i)は現行の溶錬工程の主要部を説明するもので、25%Cu 前後の粉状硫化銅精鉱に対し、まず予備処理として、乾燥、ペレタイジング、焼結、焙焼、水を加えての混練、のいずれかが、次のマット溶錬法との関連で選択、適用される。

精鉱を融かすマット溶錬は、銅溶錬の主要部で、硫化鉄を酸化して鉄ケイ酸塩スラグとして分離棄却することにより、銅分を40~50%Cu 前後の熔融硫化物相—マット相に濃縮している。この段階は連続方式で、世界的にみると過去数十年にわたり反射炉が主流であり、局部的に溶鉱炉、電気炉も使われてきた。わが国では10年ほど前までは溶鉱炉が多かったが、図2でみるように、高能率化、無公害化をめざし、近年つぎつぎに新鋭の自溶炉に置き換えられた。

つぎの製銅工程は、熔融マット中の鉄をスラグ化し、硫黄をSO₂にして粗銅を得る段階であり、わが国古来の真吹法も20年ほど前までは残存していたが、今日ではピアズ・スミス(PS)型と呼ばれる水平羽口による横吹転炉が標準法となっている。その内容は図4の(i)にみるように2段に分かれており、熔融マットを酸化脱鉄して白カワ(Cu₂Sに近い組成のマット)を残し、スラグを分離排出するスラグ形成期と、その白カワをさらに吹いて粗銅に転換する造銅期から成っている。この際の転炉スラグは、マット溶錬炉に戻すか、もしくは選鉱処理して、銅分を回収する。

鉄鋼製錬では、大型溶鉱炉-LD転炉のルートが、現状では圧倒的な強味を持った方式となっているが、次述のように従来の銅溶錬法には多くの不満足な点があり、

表3 各種銅溶錬法の比較

製錬法	工程の方式 溶錬→製銅	製銅炉	鉱石導入	酸化方式	熱量補償	排ガスから 硫酸製造	溶錬スラグ処理
反射炉法	連続→回分	P S 転炉	粉(グリーン カルサイン)	(副次的)	重油, 天然ガス	困 難	反射炉内
電気炉法	〃	〃	〃	〃	電力	可 能	電気炉内
溶鉱炉法	〃	〃	塊状化, 練鉱	羽口-融体	コークス, 羽口 燃料	可 能	前 床
自溶炉法	〃	〃	完全乾燥粉	粉鉱懸垂	予熱空気, O ₂ , 重油	好 適	錬カン電気炉
Noranda法	〃	〃	粉, グリーン	羽口-融体	石炭, O ₂ , 重油	好 適	選 鉱
三菱法	連続→連続	連続転換炉	二重管乾燥粉	融体上吹	O ₂ , 重油	好 適	錬カン電気炉
TBR C法	回分→回分	回転転炉	乾燥粉	融体上吹	O ₂	可 能	TBR C別処理
Kivcet 法	連続→回分	P S 転炉	乾燥粉	サイクロン 方式	O ₂	好 適	連結電気炉
Worcra 法	単一炉逆流 連続	単一炉一端	〃	融体浸漬ラ ンス	O ₂ , 重油	可 能	単一炉他端
Q-S 法	〃	〃	完全乾燥粉	粉鉱懸垂二 重管底吹	O ₂	好 適	〃

加えて近年の酷しい環境規制, エネルギー危機, 労務費の急上昇などの諸要因が重なり, 従来主流であつた反射炉法, 溶鉱炉法の継続が危まれるにいたつており, これに代わる標準法が, 提案されている諸方法のなかから模索されている現状である。

上記のように, 銅溶錬はもつぱら酸化工程である点だが, 他の金属の製錬と大きく異なる特徴となつているが, 諸方法を検討する場合, 共通的に考えるべき問題点として, 工程の連続化, 精鉱と空気の炉への導入方法, 不足熱量の補い方, 固体マグネタイト形成の防止*, スラグへの銅損失の低下, 排ガス量の最小化と高濃度で定常的な SO₂, 不純物の挙動, などの諸項目が挙げられる。表3には, これら諸項目も考慮に入れながら, 新旧各種の銅溶錬法の特徴をまとめてみた。表中, 上の4方法は従来法といえるが, 自溶炉は1950年以降で, 工業炉として完成したのはここ数年という見方もでき, 世界的にみると新しい銅溶錬法に区分されよう。したがつて以下, 長い歴史をもつ反射炉, 電気炉, 溶鉱炉の技術と将来性につき, まず略述した後, 自溶炉の発展を述べ, さらに新方法についてまとめてみたい。

なお銅精鉱中には, 通常 Cu% を超える多量の Fe と S が含有されており, 酸化工程で熱を供給しながらスラグと SO₂ に転化される。凝固スラグは安定で溶出分は無く, わが国では全量がセメント原料, サンドブラスト用, 埋立道路材などに使用される。SO₂ は硫酸転化が常道であるが, 外国では未だ大気放出も少なくない。わが国では稀薄 SO₂ でも濃厚ガスと一緒に硫酸工場に引くか, 石灰洗浄などにより石膏などに固定する。硫酸や石

膏の需給が不安定で地金生産そのものに影響する場合もあり, SO₂ を安価に元素硫黄に固定する技術も重要視されている。

3.2 旧来法の技術と問題点

3.2.1 反射炉法

銅の反射炉溶錬法としては, 以前はマット品位を上げるため, 多段焙焼炉で部分焙焼を行い, 硫化鉄の相当部分を酸化した焼鉱を投入する“カルサインチャージ”が主流であつたが, この焼鉱と, 処理のため戻されてくる転炉スラグの双方に, 多量の Fe₃O₄ が含有されるため, マグネタイト炉塊の沈積による炉底隆起が問題であつた。このようなマグネタイトトラブルを軽減するため, 生精鉱をそのまま投入する“グリーンチャージ”がその後広く行われ, 小名浜製錬(株)の湿式反射炉は, 世界的に著名な例である。しかしこの方式は排ガスの SO₂ が2%と硫酸には低すぎるが放煙には高く, 燃料多消費で, マット品位も低いうらみがある。近年, 転炉スラグが選鉱により別途処理できるようになつたこと, また銅鉱の部分焙焼に流動炉が使えようになつたこと, などの技術的進歩に伴い, 再びカルサインチャージの優位性が評価されるに到り, 三菱金属(株)直島製錬所は, このタイプの最新鋭反射炉を設置している(図2参照)。

銅溶錬反射炉は多くの改善を重ね工業炉として洗練されており, 自動化, 機械化がゆきとどき, 長い寿命と稼働率の高いことでも定評があり, 操業容易で融通性が大きいので, 発展途上国でも使いこなすことができる。近年は上記の流動炉や転炉スラグ選鉱技術との結合のほか, 酸素バーナを設置して溶錬量を増大することも可能になり, 一層高能率になつた。反面, 欠点としては, 本質的に鉱石の炉内反応に重点を置かず, 燃料を炉内で多量に燃やして溶融する方式であるため, 溶錬能率が悪く, 燃料多消費で排ガス量が大きい。また建設費が高く, マグネタイト, スラッグロスにも悩まされがちである。さら

* 銅溶錬の温度は 1200~1300°C 程度で, 酸化により鉄を FeO-SiO₂ 系溶融スラグとして分離することにより, 精鉱中の硫化銅分を漸次高めてゆくわけであるが, 融点の高い Fe₃O₄ が過量に生ずると, 固体となつて析出し, スラグの粘性を高め, 炉塊を形成するなど, トラブルの原因になる。通常は, 十分な温度を与え, シリカを供給することにより, 固体 Fe₃O₄ の析出を防いでいる。

にもつとも深刻な問題は、1%SO₂前後の膨大な排ガスを生じ、環境対策が困難なことで、この優れた炉が世界の産銅界から主流の座を追われようとしているのは、この理由が主因といえよう。ただし上記の新型カルサイン反射炉方式では、焙焼炉と転炉ガスを硫酸工場に引くことにより、鉱石中の硫黄の90%以上を固定できるといわれ、わが国は別として、世界的にはかなりの地域で、このまま環境規制に合格することができよう。

3.2.2 電気炉法

以前は北歐のような特殊地域に限られていた電気炉法は、反射炉の長所を具備している上、Fe₃O₄の制御が容易であり、排ガス量が少ないためSO₂濃度が高まり硫酸工場に送ることができるので、厳しい環境規制に堪えることができ、反射炉に代わる製錬法として注目され、5万kVAの炉も建設されている。炉の型式は矩形で6本電極とおよそ定まっている。問題はグリーンで600kWh、カルサインでも350kWh/t程度といわれる電力費で、やはり今後とも安価な電力に恵まれた地域に限られよう。

3.2.3 溶鉱炉法

高荷の焼結塊を多量のコークスを用いて溶錬する外国の技術に対し、わが国の溶鉱炉技術は独自の発展を遂げ、高脱硫率、低燃料率を実現していた。羽口炭の挿入は、1900年に小坂製錬所で創始されたが、現在はもちろん重油に変つている。近年の進歩としていわゆる精鉱吹きが挙げられ、13%ぐらいの水で混練した精鉱を直投して、硫化鉄の酸化発熱を利用すると同時に、排ガスからの濃硫酸製造を可能にした。現在、ラサ工業(株)宮古、三井金属鉱業(株)日比で稼動中である。

溶鉱炉の長所としては、建設費が小で、熱効率が良く、マグネタイトラブルも少なく、雑物処理が可能で融通性に富んでおり、小規模製錬に適する。しかし欠点として、生産性が低く労力大で、装入物中にある程度の塊状物が必要である。排ガス中のSO₂はわが国以外では一般に低くて必ずしも硫酸に転化できず、環境対策が容易でない。今後とも主要な溶錬方式になる可能性は無いが、地域的な小規模製錬法としては残存しよう。

3.3 自溶炉の発展

乾燥精鉱粉を予熱空気と共に炉頂部から噴出させ、懸垂状態で燃焼、溶錬する方式が、1949年フィンランドのOutokumpu社で創始され、これとは独立に、純酸素を用いる方式が1952年からカナダのInco社で始められた。Outokumpu方式は1956年に古河鉱業(株)足尾に導入され、近年、日本において飛躍的な発展を遂げ、現在では、銅溶錬法の主流の地位を反射炉にとって代わる最有力候補と目されるにいたつている。

その特徴としては、脱硫率が任意に変えられ、使用燃料が少なく熱的面で優れており、溶錬速度が大きく、自動化、機械化が進んでおり、排ガスのSO₂濃度が高く

硫黄収率が高いため環境対策面でも優れている。しかしこの炉が今日の評価を得るまでには、古河鉱業を中心とする技術者たち⁹⁾の、20年にわたる辛苦に満ちた改善の歴史が必要であつたことは、今後の新製錬技術を育てる上でも十分理解しておく必要がある。10年前までは、使用鉱種の制限、粒状鉱処理の困難性、高いスラグロス、炉底隆起、ボイラトラブル、レンガ損傷、不満足な稼働率、など、多くの問題点が指摘されたが、調合法および気流乾燥機の改善、複数精鉱バーナの構造、シャフト高さ、高温熱風、炉体各部の構造と冷却方法、ボイラの構造、など、諸種の検討、改善を積み重ね、最近の高効率の大型自溶炉の完成にいたつた。

しばしば論議になることとして、次のそれぞれ2方式のうち、

- i) 精鉱乾燥に イ) キルン ロ) 気流乾燥機
- ii) スラグ処理に イ) 選鉱 ロ) 錬カン炉
- iii) 大型化、増産に イ) 酸素富化 ロ) 高温熱風のいずれを選択するかが問題になるが、一応

Outokumpuではイ)、わが国ではロ)の方を基本に考えている。ただし、予備乾燥にキルンを使つた後、気流乾燥を、また増産の目的に高温熱風に加えて酸素を、というように適宜組み合わせることが有効であろう。

最近の各製錬所における発達を概観してみると、日本鉱業(株)佐賀関では、製鉄と同様のカウパーストープを用いて1000°Cの熱風を適用し、60%Cu以上のマットを製造しており、さらに酸素富化送風などにより、生産能力の大きな炉として発展している。住友金属鉱山(株)東予では、公害防除関係に徹底した対策をとり、一見化学工場と見違ふような自溶炉工場を建設している。日比共同製錬(株)玉野では、図5¹⁰⁾に示すような、錬カン電気炉(自溶炉排出スラグは小形電気炉で錬カンと称し、還元脱銅をはかるのが普通)を内蔵した形の自電炉の開発が注目される。直接棄却スラグを排出できるほか、アップテイクも水冷になつているため、排ガス量と同時にその温度が低下し、結果的にダストを減らしボイラトラブルを無くすなど、従来の自溶炉の問題点をかなり解決した。一方、同和鉱業(株)小坂では黒鉱処理が課題で、

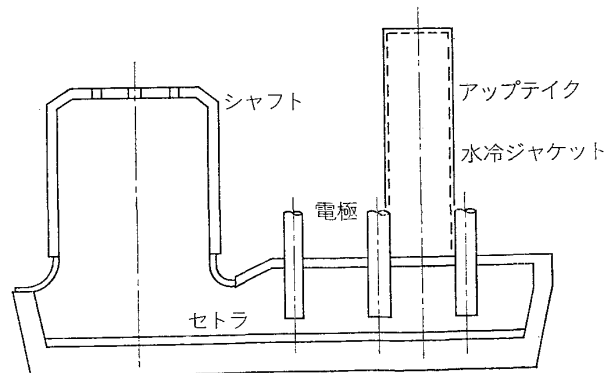


図5 自電炉の概念図

原料中に自溶炉にとってめんどろな鉛、亜鉛などを多量に含むため、対策に苦心したが、現在では煙灰処理用の回転炉と湿式工場との連結により、順調な操業を実現している。ここでは精鉱量の 30% を超える黒鉛関連の半製品を処理しており、Au, Ag, Pb などの半ばは半製品から入っている。いわゆる難処理鉛にも自溶炉法が対応し得る例といえよう。

外国の例として Outokumpu 社の Haljalvalta では、熱風は 200°C と低いが、酸素の利用に非常に熱心で、常用 35%O₂、最高 65% にまで富化し、重油バーナーを使わない。マット品位も平常 65%Cu, 70% を超すこともあり、さらに進めて直接粗銅製造も可能であるが、これは特殊な鉛石のみが対象になる。もつとも、上記のように、ここは自溶炉スラグを全量選鉛処理しているので、乾式錬カンだけで棄却スラグを造る日本の方式にくらべ、マット品位を上げやすいといえる。シャフト部は外側から水スプレイ方式で冷却している。西ドイツの Norddeutsche Affinarie の自溶炉は 62%Cu マットを造っているが、反射炉にならつて溶融転炉スラグを自溶炉炉床部に注ぎ込み、処理している。Inco 社の自溶炉は、純酸素利用*でタイプが全く異なるが、Outokumpu 社で酸素使用を強化している結果、両者は相近づいている観がある。ただし純酸素で高品位マットを狙うと熱が余ってしまう点が問題で、有効な熱の除去回収法が必要になる。

しかしながら自溶炉にも本質的な問題点がある。H₂O 0.1% 前後の完全乾燥の精鉛が必要で、それが熱風と順流で気相に噴出拡散されるため、メカニカルダストが多くなりがちで、しかも個々の鉛粒が独立して大幅の酸化を受けるため Fe₃O₄ が生じやすい。その結果、炉底隆起、ボイラトラブルなどを招きがちである。また自溶炉は日本のようにレベルの高い技術者、作業員の下でこそ性能を発揮するが、操業の容易さ、融通性、雑物繰返物の処理、スラッグロス、炉の寿命と稼働率、などの点で、反射炉にくらべ不安がある、とする意見が、世界的には未だ根強く残っている。自溶炉は未だ若い炉であり、最近では炉の構造や反応方式の改善をめざして反応工学的な解析も進んでおり、今後一層の発展が期待されるが、途上国にも受入れられる技術の方向にも注意すべきであろう。

3.4 転炉、精製炉と溶銅の鋳造

現行の PS 転炉は自溶性であり、羽口からの分散気泡による合理的な融体酸化が実現され、不純物の酸化や揮発による除去にも好都合な機構になっている。大型化、機械化、自動化は近年の特徴で、1回のマット処理量が 200 t を超すものもあり、LD 転炉のように炉内状況の

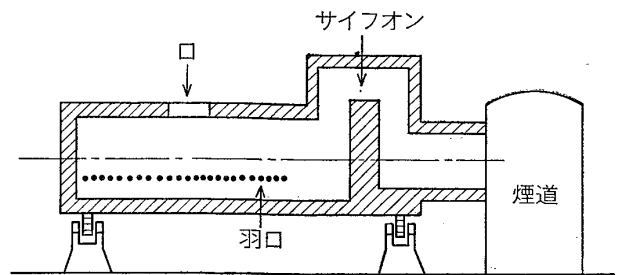


図6 Hoboken 型サイフォン転炉の概念図

計測判定に基づくプロセス制御も指向されている。しかし回分炉であり、それに伴う SO₂ の濃度変動と、傾転時の漏煙が環境上問題（わが国では各社各様の対応で一応は解決している）で、羽口部レンガ損傷をはじめ炉の寿命も永くない。PS 転炉では、鉄の転炉と同様に、装入排出口が煙の排出口も兼ねているが、図6のように排煙を側方から抜き、ダンパーとファンの調節で装入排出口の圧力を常に±0 に保つ、いわゆる Hoboken 型のサイフォン転炉¹²⁾が、環境対策上、一部の外国で興味を持たれている。自溶炉から 65%Cu 前後のマットが供給されるようになると、次の段階として固定式炉による連続製銅が期待されるのは、自然のなりゆきであり、この方向については後述の三菱法をはじめ、今後の展開が興味深い。

転炉粗銅の精製炉は、結果的にほとんど硫黄、酸素の調整だけの役目になっているにもかかわらず、長時間の作業を必要としているが、製鋼用 LD 転炉が短時間のうちに数パーセントの不純物を除き、しかも微妙な範囲での成分調整を実現していることを考えると、現行の粗銅精製操業には検討の余地が多いように思われる。

なお精製炉の還元期はいわゆるポーリングで、外国ではその名のとおりに未だ丸太の使用も少なくないが、アンモニア、プロパン、ブタン、天然ガスなどのガス還元が変わってきており、さらに安価な重油の使用も実現している。

ただし他方では、連続製銅法の実現、処理スクラップの増大、輸入低品位粗銅や沈殿銅の処理、などの動向により、とくに先進国では、相当な量の不純物を除きながら精製アノードを造る必要も増大する気運にあり、欧州にはこの種の工場が稼働している。この際は精製アノードの品質もさることながら、Sn, Ni, Pb, Zn などの高収率での回収が望まれるが、今後の改善に待つ点が多い¹³⁾。LD のような上吹きによる連続精製の提案¹⁴⁾もあるが、表面の過熱による銅の揮発ロスが一つの問題点であろう。

精製アノードの鋳造は、後続の電解の成績にも影響するので、高度の管理が行われるようになってきたが、300 kg ± 2kg というように、ばらつきはかなり小さくなっている。小名浜製錬(株)では、省力化した新方式の電解工場

* 自溶炉に限らず、酸素利用の拡大は全般的傾向で、反応の迅速化、熱的有利性のほか、排ガス量ならびに装置そのものを小さくできる利点が大い¹¹⁾。

用に、連続鋳造方式でアノードを造っている¹⁵⁾。電解精製後の電気銅は、以前は反射炉回分操業で一昼夜かけて溶解し、棹銅(さおどう)に注ぐルートが多かつたが、近年は Asarco の堅型連続溶解炉がよく用いられ、棹銅のほか各種のケーキやビレットが連続鋳造で造られ、無酸素銅も増加している。溶銅から連続的に 8 mm ほどの荒引線を造る溶湯連続圧延方式も普及してきており、これには SCR, Cootirod, Dip-forming, Upward-casting などの諸方法があるが、詳細は柳田¹⁶⁾が解説している。なお溶銅中の酸素量のチェックに固体電解質も使われるようになった。

3.5 銅の新製錬法

3.5.1 湿式法との比較

近年、硫化銅鉱の湿式処理法の研究も非常に活発であるが、つぎのような諸要因から、当面は乾式法の優位は動かないものとみられる。

- (1) 反応速度が速く、流体中の銅濃度が湿式法の 10 倍以上に及ぶ乾式法の方が、大量の鉱石を能率良く処理できる。湿式法は反応が遅い上、鉱種に敏感で融通性がない。
- (2) 乾式法はほとんど自溶性であり、目的反応を平衡に近い状態で制御できるなど、熱力学的に有利。
- (3) 熔融製錬には高価な試薬はいらない。
- (4) 乾式法の方が金銀回収に有利。
- (5) 所要総エネルギーは乾式の方が少ない。
- (6) 湿式ルートの電解採取電気銅の品質は、乾式ルートの電解精製電気銅に及ばない。
- (7) 浸出残渣の処分はスラグに比べ、公害対策上ずつと深刻な問題である。
- (8) 硫酸が売れるかぎり、硫酸は濃硫酸に転化することがもつとも実際的である。

以上の理由から、銅鉱石の大半を占める黄銅鉱に対しては、今後とも熔融製錬法が主体になることは疑いが無く、湿式法は今日的には酸化鉱、複雑鉱、含銅中間産物などが主対象であり、漸次、輝銅鉱、ハン銅鉱など、2 次的な硫化鉱物に適用を考慮してゆくことになる。

3.5.2 酸化還元法

亜鉛や鉛の製錬と同様に、まず酸化物にしてから還元して金属を得る方向は、一見、合理的に思われ、最近停止したが Brixlegg¹⁷⁾では流動焙焼後、電気炉還元で金属銅を造っていた。同和鉱業(株)岡山でも以前同様な方法の経験がある。酸化焼鉱に少量の NaCl とカーボンを加え、いわゆるセグリゲーション法で金属銅を析出させ回収する提案もある¹⁸⁾。しかしながら、これらの方法は通常の硫化鉱の酸化溶錬にくらべ、能率が悪く、不純物に悩まされやすい上、収率も及ばないので、一般法にはなり難い。

セグリゲーション法の工業化は常に失敗に帰しており、最近喧伝された TORCO 法も同様と伝えられる

が、難処理酸化銅鉱を原料とする場合には魅力ある方法で、検討の余地は十分あろう。ただしニッケルのセグリゲーション法は難点が多く、銅と同一には論じられない¹⁹⁾。

3.5.3 直接連続溶錬法

1960 年以降、高能率化と無公害化を要請された世界の産銅界は、新溶錬法として自溶炉の改善をはかる一方、旧来の溶錬法から脱却すべく、とくに連続化に重点を置いた諸方法を提案してきた。ひたすら酸化溶錬を続けることにより粗銅を得る、という銅溶錬の原理から、1 段階での直接製銅をめざしたのも少なくない。銅の新製錬法といえば、このカテゴリーのものを指すことが多いが、数多の論争を経て、最近はようやくある程度の評価が定まつてきた段階といえよう。表 3 に主要な新製錬法もまとめて示したが、原理的な立場からは、およそ図 4 のように 4 型式に分類することができる。

(i) 従来法型

すでに図 4 (i) に関連して述べたように、段階を追つてスラグを系外に排出除去しながら銅分を濃縮していく方式で、原理的に従来法と変わらない。新しいマット溶錬炉として、ひところ、ソ連でサイクロン炉が喧伝されたが、熱効率が悪く、スラッグロスが高く、旋回気流の影響による湯の流動で炉床耐火物が侵される、などのため、成功を見なかつた。この改良版として、酸素を用い、排ガスと融体を区分けし、炉床部を電気炉にした Kivcet 法²⁰⁾が登場したが、成否のほどは疑わしい。技術発展の歴史の上からは、日本鉱業(株)日立における転炉酸素製錬²¹⁾が、単一の装置により、精鉱から無燃料で粗銅を造つたという意味で興味深い。通常の PS 転炉に 35% O₂ 程度の富化空気を装入し、精鉱ペレットを熔融酸化し、白カワを経て粗銅にまで吹き上げたもので、おりおり中断してスラグを排出するので連続法ではなく、原理的には図 4 (1) の従来法と変わらない。小さな従来型転炉による回分操業のため生産性が悪く、ダストや漏煙も多く、その後自溶炉に置き換えられたが、酸素使用、スラグの浮選処理など貴重な技術を残し、つぎに述べる Noranda 法の基礎になつたと見ることもできよう。最近、製鋼の Kaldo 炉を非鉄用に改めた TBRC (酸素上吹き回転転炉) 炉による銅溶錬工場が、特殊な高品位鉱を対象としてカナダに建設され、^{7) 8)} スウェーデンの Boliden 社も適用に熱心であるが²²⁾、原理的には日立の酸素製錬と同様で、通常の銅精鉱に対する大規模製錬に適するかどうか疑わしい。

(ii) 並流単一炉型

固定炉の一端から精鉱を導入して酸化、熔融し、融体を並流で流し、他端から粗銅スラグを排出する、もつとも単純明快な単一炉直接製銅型で、二三の提案があるが、図 7 に示す Noranda 法で代表され、その原理を図 4 の(ii)にも示した。横長転炉の一端からグリーン精鉱を

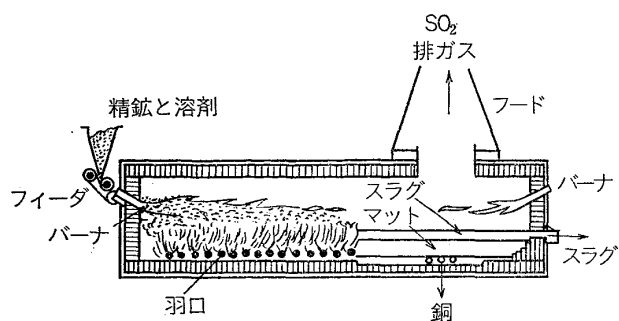


図7 Noranda 法の概念図

投入し、羽口からの酸素富化空気酸化を進めながら他端に流す。日本鉱業の酸素製錬法の時間的経過を、横長転炉の横位置の変化に置き換えることにより連続化したものといえる。元来銅溶錬のマット溶錬段階は 10^{-8} atm 程度の低い酸素ポテンシャルの下で行われ、 Fe_3O_4 や Cu_2O の生成があまり問題にならぬため、ロスが少ない棄却スラグが得られるのに反し、造銅期は 10^{-6} atm 程度の高酸素ポテンシャルになり、 Fe_3O_4 や Cu_2O を生じやすく、従来法では図4(i)のように、造銅期前にスラグを系外にはずしてトラブルを避けているわけである。ところが(ii)のような単一炉並流で造銅反応まで持つていくと、生成スラグ全部が大量の Fe_3O_4 や Cu_2O を含むことになる。また(i)のような方式では気相またはスラグに除去され系外に出る不純物が、(ii)の場合には生成粗銅に集まる傾向があり、とくに銅にとつて有害な Pb, Bi, As, Sb などが高くなりがちになる。Noranda では既に数年前に精鉱量 800t/d の工業炉を建設し、初期には直接粗銅産出をめざしたが、上記のようなトラブルのため方針を転換し、現在では 70%Cu 程度の白カワを生産し、そのあとの製銅工程は PS 転炉に頼っている。結局、図4の(i)型に近いわけで、表3にもその形で記載した。現在の Noranda 炉は白カワ生産炉として高能率の実績を挙げていると伝えられ、Kennecott 社もこれを採用している⁷⁾⁸⁾。

(iii) 逆流単一炉型

同様に単一炉であつても、一端を棄却スラグのできるような酸素ポテンシャルの低い状態に、他端を造銅反応が進むように高酸素ポテンシャルに保ち、そのためスラグは低酸素ポテンシャル端に向けて、逆にマットは高酸素ポテンシャル端に向けて、逆流させてやる方式が、直接連続方式としていくつか提案されている。代表物なものが図8に示す Worcra 法で、その原理的な流れを図4の(iii)に示した。Worcra 法は 70t/d のパイロットプラント段階で止まったもので、銅のほか鉛直接製錬、また直接製錬も試みられており、基本的には興味深い方式であるが、異なつた条件を単一炉の中に設定して順調な操業を行うことはかなり難しく、U字型炉とか極端に細長い炉が必要になり、効率を悪くするおそれが大

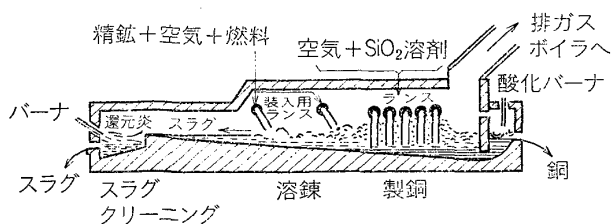


図8 Worcra 法の概念図

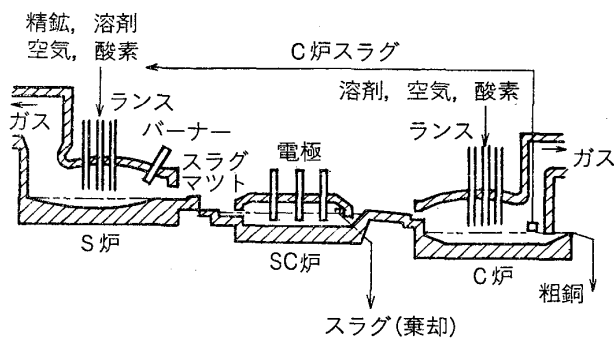


図9 三菱法の概念図

い。表3に掲げた Q-S 法もこの型に属するが、円筒状炉の底部に Q-BOP 製銅炉型の二重管底吹きランスを設置し、炉を若干振らせて融体内に分散気泡の壁を造り back mixing を防ぐことにより、マット溶錬、造銅、スラグクリーニングのような異なる反応条件を単一炉内で実現することを提案している。生成 SO_2 の一部を O_2 と共にランスから吹込むことにより、ランス保護と、過剰熱回収の双方に役立てるといふ。しかしこの方法も小規模試験段階で、現在では銅よりも、むしろ後述の鉛製錬の方で興味を持たれている。この他にも逆流方式の提案は二三あるが、単一炉で実現しようとなると、いろいろな難点が予想される。

(iv) 複数炉連続型

上述のように、単一炉方式は無理があるということで、従来の経験にのつとり、マット溶錬炉からの高品位マットを、連続化した転炉で製銅して、精鉱から連続法で粗銅を造ろうという提案は、かなり合理的、常識的と考えられ、近年、自溶炉製錬所の検討課題となつてきた。同様の基本線にのつとりながら、従来とは全く異なる銅溶錬法として登場したのが、図9に示す三菱法である。これについては多くの解説⁴⁾²³⁾が利用できるもので、ここでは簡単に述べるが、中程度の酸素ポテンシャル(約 10^{-8} atm)のマット溶錬炉(S炉)、低酸素ポテンシャルのスラグクリーニング炉(SC炉)、高酸素ポテンシャルの製銅炉(C炉)の3炉を種でつなぎ、精鉱から連続的に銅を造る方式で、粗銅量 4000 t/月の炉が、直島で稼動中である。S炉は、内側精鉱、外側増酸素空気の二重管上吹方式で、マグネタイトやダストのトラブル無しに急速溶錬し、溢流する融体は SC 炉で 65%Cu マットと棄却スラグに分離される。C 炉には溶銅と共に

$\text{Cu}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 系フェライトスラグが、上吹きによる酸化、攪拌を受けながら貯留されており、SC 炉から継続的に流入する高品位マットは Cu_2O との相互反応により、瞬時に金属銅と Fe_3O_4 に転換される。フェライトスラグは C 炉の円滑な製銅工程を可能にしているが、排出後、S 炉に戻されて処理される。予想される問題点としては、3 炉連結の連続法でクッションが無く、装置全般の信頼性に十分な注意が必要で、融通性が小さいきらいがあり、雑物処理にも制約があること、動的な製錬方式で耐火物損傷が懸念されることと、通常の造銅反応は 80%Cu の Cu_2S を経て行われるのに対し、65%Cu マットから直接溶銅を得るので、不純物の挙動に留意が必要なこと、などの諸点が挙げられる。しかし未だ産まれたばかりの独創的な製錬法で、今後の発展の余地は大きいと思われる。

以上のような新提案を総括してみると、結局のところ精鉱から一段で直接溶銅を得る方式は難点が多く、自溶炉法、Noranda 法、三菱法とも、65%Cu あるいはそれ以上の品位のマットをまず造り、これを製銅炉にかけるという点で、共通の結論に達したといえる。このような基本線を実現するのに、どのような装置が最適かを判断するには、未だ今後の推移を見護る必要がある。

4. ニッケル、鉛、亜鉛の乾式製錬

4.1 ニッケルの溶融製錬

ニッケル硫化鉱の溶融製錬は銅の場合と類似しており²⁴⁾、まずマット溶錬が行われるが、方式も炉も同様である。反射炉の前処理として旧来の多段焙焼炉に替え、やはり流動炉による部分焙焼が実現している。溶鉱炉や電気炉も使われてきたが、永らく焼結塊を溶鉱炉製錬していた Falconbridge は、無公害高能率化を求め、流動炉-電気炉方式に切替えた²⁵⁾。1960 年 Outokumpu で使われて以来、自溶炉はニッケル溶錬用としても評価が高い。還元によりスラグロスを下することは銅の場合より簡単で、自溶炉炉床部への燃料吹込みとか、鍊カン電気炉で転炉スラグと合わせ還元処理する方法などが確立された。排ガス中の SO_2 の元素硫黄への転換も企画されているが²⁷⁾、本来自溶炉は元素硫黄製造をはかりやすい溶錬炉で、銅精鉱、パイライトの溶錬による元素硫黄回収も企画された。

溶融マットの酸化脱鉄には、PS 型転炉が標準法として用いられてきたが、最近では、銅のところでも述べた TBRC 炉も採用されるようになった。ニッケルマットは銅を多量に含む場合も多いが、銅溶錬の場合と異なり、転炉で溶融金属にまで転換せず、精ヒあるいは濃ヒと呼ばれる 20-25%S の Ni_3S_2 、あるいは $\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{Cu}_2\text{S}$ 組成のマットで転炉操作を終るのが普通である。 Ni_3S_2 はそのまま陽極にしてマット電解を行うか、焙焼-還元して粗ニッケルを電解精製する。銅を含む場合の Ni_3S_2 -

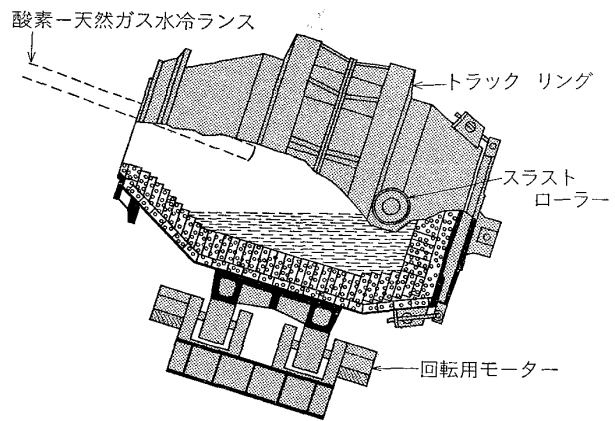


図10 TBRC 炉

Cu_2S の処理には近年いろいろな進歩改善が行われた。Inco は徐冷選鉱法により Ni_3S_2 と Cu_2S を分け Ni_3S_2 は焙焼-還元に付していたが、最近、この Ni_3S_2 を図 10 に示すような TBRC 炉で高温で酸化して粗ニッケルに転換し、この粗ニッケルに高圧カーボニル法を適用して純ニッケルを造る工場を完成した²⁵⁾。Falconbridge はニッケル-銅マットに塩酸処理法を適用している。一方、Outokumpu は転炉で 6%S (Cu-Ni 合金と硫化物の混合物) にまで脱硫し、水砕粒子を硫酸電解尾液で浸出処理している。溶錬段階の進歩として注目すべきことは、以前は高融点で酸化しやすいニッケル金属を転炉で直接造ることは不可能とされてきたのに、最近では上記のように、金属への転換がある程度できるようになったことであろう。

一方、ガーニエライト、ラテライトからの生産も近年比重を増し、現在世界のニッケルの 40% が酸化鉱からといわれている。溶融還元してフェロニッケルを造る方法についての最近の技術的方向としては、省エネルギーと低品位鉱対策が重点的であり、諸種の対策がとられてきているが、鉄鋼関係者には周知のことと思われ、ここでは省略する。酸化鉱を硫化還元溶錬してマットを造る方法は以前から溶鉱炉、電気炉などで行われてきたが、最近 Inco 社はインドネシア、グワテマラに、ラテライト系の鉱石を 100 m に及ぶ長大キルンで選択還元し、排出端で元素硫黄により硫化し、電気炉溶融してマット-スラグに分離する工場を建設した²⁶⁾。マットと低 MgO スラグのため、溶錬温度が低く、またキルンには高硫黄重油が使え、などの利点があるという。一般に酸化鉱は資源的に豊かな強味はあるが、硫化鉱ルートにくらべ 2.5 倍といわれるエネルギー消費量が、今後とも技術対策の眼目になるう。

なお、海底マンガン団塊が、将来、ニッケル、コバルトの重要資源として登場することは疑い無いが、本格的に製錬対象となるには、未だ少なくとも 10 年以上を要するだろうという見方が有力である。

4.2 鉛の溶融製錬

4.2.1 従来の鉛溶錬法

現行の鉛製錬は、酸化と塊状化を兼ねてまず精鉱を焼結し、これをコークスを用い溶鉱炉で還元溶融製錬して粗鉛を得、電解精製または乾式精製を経て最終製品を得るプロセスが標準となつているが、最近の進歩については DAVEY ら²⁷⁾が亜鉛、錫とともにまとめている。

鉛精鉱は酸化に際し比較的低温で溶融固結しやすいため、流動焙焼などは不適當で、酸化にはほとんど常に DL 焼結機が用いられる。以前は下向通風で二段焼結が行われたが、融体の生じやすい鉛精鉱を均一に酸化脱硫し良好な焼結塊を得るための操業が探求され、現在では装入物を 6% S, 5% H₂O 程度に調整し、着火後は上向通風で焼結するのが最善とされ、前段、後段の排ガスを焼結機中央部に繰返すことにより、排ガスから濃硫酸製造も可能になつた。

溶鉱炉操業には大きな変化は無く、羽口から熱風、酸素富化なども行われているが、炉が小さいため、400°C, 25-26% O₂ といった程度に止まつている。もちろん鉄は酸化鉄としてスラグに止まる程度の還元をするので、スラグに 1~2% 程度の Pb を含むが、装入物に亜鉛が高いときは最大 20% Zn 程度までスラグに入れることができるので、還元揮発、いわゆるスラグフェーミングにより Pb Zn を回収することができる。フェーミングには種々の方式が開発されているが、最近では重油を還元剤にし、しかも連続的にフェーミングすることも可能になつた。

世界の鉛の 80% はこのような通常の鉛溶鉱炉から産出されているが、10% は亜鉛溶鉱炉、いわゆる ISF から出ている。この場合は還元度が強いので、スラグ中の Pb は 0.5% 前後に止まる。

ところで現行の焼結-溶鉱炉法には大きな欠点もある。焼結機への給鉱を 6% S にするために、多量の戻し粉、溶剤、スラグなどを添加しており、その結果、精鉱中の Pb は 65% 前後もあるのに、焼結塊中では 40~45% Pb

に低下し、必然的に溶鉱炉では高価なコークスを多用し、精鉱中の脈石から予期される量の数倍に及ぶスラグを排出している。また溶鉱炉ガスを中心とし、多量の低 SO₂、含塵ガスを処理しなければならない。これらの欠点がつぎに述べる新製錬法の誘因となつていることはいうまでもない。

ところで溶鉱炉からの粗鉛には、かなりの量の不純物が含有されるが、日本ではほとんど常に電解精製が行われる。電解精製は高純度鉛を得るに最適であり、とくに乾式精製でややめんどりとされる Bi の分離も完全であるが、最近のコスト、エネルギー事情から、諸外国で広く行われている乾式精製を見直す必要がある。乾式精製は、溶離による脱銅、酸化による As, Sb, Sn 除去、亜鉛添加のパークス法による金銀回収、真空脱亜鉛、Mg-Ca 合金による Bi 除去、と続くのが普通であるが、大製錬所では 200 t を超えるケトルを用い、回分ではあるが、高能率の精製が行われている。なおすでに新しい方法ともいえないが、Port Pirie では連続乾式精製操業を確立している。低温で、鉄の容器、ポンプが使えるという有利さはあるが、種々の進歩改善も重ねられ、精緻な制御による巧妙な連続操業は、乾式製錬の一つの極致を示すものといえよう²⁸⁾²⁹⁾。

4.2.2 鉛の新溶錬法

現行の銅溶錬では前述のように、65~80% Cu にいたつたマットは酸化銅を経ることなく、直接的に粗銅に転換されている。硫化鉛は本来硫化銅と同程度に金属に変換容易なものであり、鉛精鉱そのものがすでに 65% Pb、ときには 75% 以上のものまで存在するので、精鉱から直接粗鉛を造ることもあながち無理とはいえないように思われる。事実、この線に沿つた操業や提案が以前からいくつか見かけられたが、近年の鉛需要の活発化や、エネルギー環境問題ともからみ、鉛の直接製錬がここ 2~3 年、にわかにクローズアップされてきた。これは今まで続いた銅の新製錬法ブームに対する評価が一応定まつてきて、同じ発明者が鉛への適用を喧伝し始めたことも一

表4 新しい鉛溶錬法の比較

名称	方法	段階 (精鉱 t/d)	エネルギー (kWh/t精鉱)	ダスト率 (%)	SO ₂ (%)	装入Pb (%)	粗鉛中 S (%)	酸化スラグ中 Pb (%)
Lurgi-Mezica	焼結-回転炉	工業炉 (50)	700	9.5	4~6	80	0.35	15~30
Lurgi-BBU	回転床吹法	工業炉 (20~22)	13% 褐炭	15		76	0.5	30~35
Outokumpu	自溶炉	試験 (50)	760	>30	10~12	63	2	14
Boliden	電炉自溶法	工業炉 (235)	760	42.5	8	75	3	4
St. Joseph	吹込溶錬	試験 (55)		15	13~14	72		50
Cominco	酸素上吹	試験 (100)	O ₂	5~20	85~90	65~75	0.25	35~50
TBRC	上吹回転炉	試験 (5 t/回)	O ₂	10~12		71	0.2	45~50
Noranda	横長転炉	試験						
Worera	逆流単一炉	試験 (12)				77	0.42	15
Kivcet	フラッシュ-還元	試験	600+O ₂	25	30~70	64	0.4	
Q-S-L	底吹逆流法	試験 (25)	O ₂	20	30		1	45
溶鉱炉(例)	焼結-還元	工業炉 (200-1 000)	1 200	5~10	5 (焼結)	40~50	0.3	45(焼結塊)

因である。

このような鉛の直接製錬法については、最近 MATYAS ら³⁰⁾、および後藤³¹⁾ が解説しており、著者³²⁾ も関心を持ち続けてきたが、表 4 に MATYAS らの記述を土台とし二三の方法を追加して、提案されている諸方法の比較を掲げた。詳述するゆとりは無いので、以下特徴だけを略記する。

Mezica 製錬所の方式は、高品位精鉛を溶剤無しで上向通風焼結し、80%Pb の焼塊をソーダ灰と石灰を加え、短回転炉で熔融還元する。直接法ではないが、焼塊中の鉛の 1/3 は金属状態である。

BBU 社の方式は、古来、高品位鉛から直接鉛を得るのに使われた床吹法を機械化したもので、Mezica の方法と共に高品位鉛のローカルな小規模製錬に止まる。

Outokumpu は試験自溶炉で熱風と重油を用い、直接粗鉛を造り、炉底部水冷の分離炉で溶離により硫黄の少ない粗鉛を得ることを考えた。しかし自溶炉は本質的に含鉛ダストに弱いと思われ、工業化は無理であろう。

Boliden では電気炉天井部から精鉛を flash させ、3% S の粗鉛を造り、これを転炉で脱硫する操業を行った。ダストが多く、後処理に転炉を要し、電力もかなり必要ということで、一般法にはなり難い。

St. Joseph の方法は PS 転炉型の炉の羽口を通じ、精鉛を吹込み溶錬するもので、銅の方も類似の試みはあるが、羽口付近の損傷が激しく、本格的な生産には無理がある。

Cominco ではランスによる純酸素上吹試験を行ったが、工業化にはいたらなかつた。表面における過酸化や高過ぎる温度も一因であろう。

Boliden 社は最近、各種の溶錬に酸素上吹回転炉 (TBRC) の効用を強調しているが、その一環として鉛精鉛の直接製錬にも好成绩を収めたという⁸⁾³⁸⁾。一般的にこの種の炉は中間産物や複雑物質の処理には威力を発揮すると思われるが、高価な炉による回分操業で、精鉛処理炉としての普遍性は疑わしい。

Worcra 法は以下の諸法とともに銅の新製錬法として喧伝されたものであるが、鉛について特別の利点は無さそうに思われる。Noranda 法も鉛精鉛処理も可能と称しているが、同様であろう。

Kivcet 法はサイクロン炉の改良法としてソ連で開発されたが、現在ではむしろ鉛に有望といわれ注目されている。図 11³⁴⁾ にその模式図を示すが、精鉛は酸素 flash 方式で酸化溶錬を受け、融体は水冷浸漬隔壁をくぐつて電気炉部に到り、還元される。必要に応じフューミングによりスラグ中の Pb, Zn を回収する。他方 flash 反応の生成ガスは、水冷隔壁により融体と分離されることになり、flash シャフトの横のアップテイクを上昇し、ダストは特殊設計の電気収じん機で回収され、flash 部に戻る。興味ある特徴を備えた方式であるが、工業炉で所期の成

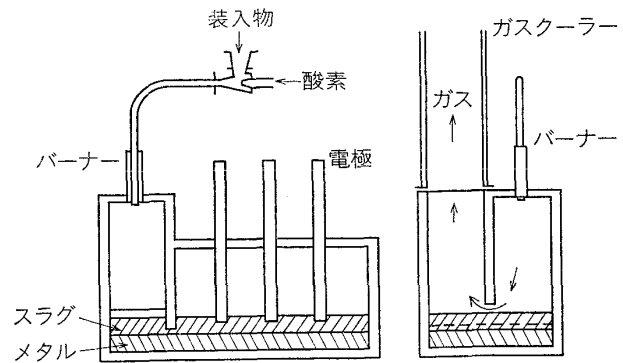


図 11 Kivcet 法の概念図

果を挙げ得るか否か、疑問視する向きも少なくない。

Q-S 法については銅の新製錬法の項で多少述べたが、鉛製錬に適用すべく、Lurgi が Q-S-L 法として開発を進めている³⁵⁾。ダストロス軽減のため、精鉛は繰返物と共にペレット状にして装入している。最近はずしでも直接製錬にこだわらず、酸化帯でいつたん PbO 含量の高いスラグを造り、これを還元帯で還元する方向と伝えられる。

以上のように諸種の提案があるが、溶鉛炉法に替わることでできそうな新製錬法は、今のところ見当らない。本来、鉛自身は 327°C と低融点であるが、スラグのために 1200°C 程度の溶錬温度が必要であり、この温度になると鉛はかなり酸化しやすく、また含鉛物質——とくに PbS の蒸気圧が高くなり、ダスト化しやすい点に、鉛製錬の難しさがある。表 4 から察せられるように、直接製錬を狙うと、とかく鉛がダスト、スラグに逃げやすく、その含量は数十パーセントにも及び、粗鉛の一次採取率は低いものとなる。しかもスラグロス対策には高温、高硫黄粗鉛 (酸化度が低い)、空気吹き (低 SO₂ 圧で低酸素ポテンシャル) が有利であるのに反し、ダストロス対策には低温、低硫黄粗鉛 (PbS 形態の揮発を防ぐ) 酸素吹き (排ガス量小) が好都合、というように、影響因子が全く逆に働くので、その兼ね合いが難しい³⁶⁾。このような理由で、直接製錬は、恐らく 70%Pb 以上の高品位精鉛の場合にのみ適用を考える方が無難であろう。

そうなると一般の鉛精鉛には、酸化後、還元というルートを考えることになるが、現行の焼結-溶鉛炉法には前述のような欠点があり、これに替る新方法が待望され、現在一部でもつとも有望な新製錬法と喧伝されている Kivcet, Q-S-L の両方法はこの線に沿ったものといえることができる。ダストロスの少ない連続酸化方式の確立が第 1 段階といえよう。

4.3 亜鉛の乾式製錬

亜鉛の製錬は湿式電解法と乾式蒸留法に大別されるが、硫化亜鉛精鉛はまず流動炉で酸化焙焼され、湿式法では焼鉛を電解尾液で浸出して得た液を浄液後、電解採取により 99.99% 以上の製品を得る。乾式法では焼鉛を

還元剤と共に炉に装入し、 1000°C 以上の高温で還元して生ずる金属亜鉛蒸気をコンデンサに導き、液体亜鉛を得る。いわゆる蒸留亜鉛に相当するこの製品は1%前後の不純物を含むので、必要に応じ精留と称する再蒸留を行つて Pb, Cd などを除き、99.99%Zn 以上にする。

以前、水平レトルト蒸留法が盛んであつたころは、世界の亜鉛の6割は乾式によつていたが、近年、少ない人手で一挙に高純製品を得る湿式電解法への置換が進み、湿式法の比率は1965年に49%、68年に56%、76年に71%と増大し、近く80%に及ぶと推定されている。乾式法では水平蒸留は過去のものとなりつつあるが、堅型レトルトを外部加熱する New Jersey タイプの堅型蒸留法が、三井金属鉱業(株)三池のほか、米国と西独に1ヶ所ずつ、また円筒型の炉の上下に電極を備え、焼結鉱とコークスの充填物を抵抗加熱する電熱蒸留法が、日本鉱業(株)三日市と米国の St. Joe で稼動しており、さらに溶鉱炉で亜鉛と鉛を同時製錬する ISP (Imperial Smelting Process) が、八戸製錬、住鉱 ISP を含め、世界で11炉動いている。日本では昔から湿式法の比率が高かつたが、これら有力な乾式蒸留工場を保持しているため、図3でみるように、現在でもその比率に大幅な変化はない。

予備処理としての焙焼炉は、日本では炉内に精鉱を泥状(スラリー)で装入するドル式湿式流動炉が、以前の多段焙焼炉を駆逐して広く用いられたが、近年はエネルギー問題もからみ、副生蒸気の発生量が多いルルギ式乾式流動炉の評価が高まつている。また、給鉱のセミペレット化、角型流動炉³⁷⁾、排ガスに随伴する水銀などの除去回収³⁸⁾、など、必要に応じ種々の工夫が実操業化されており、精鉱以外の含亜鉛滓類の処理割合も多くなつた。

その後の工程としては、近年の動向からなんといつても湿式電解法に関する技術の進展が多彩であるが、本稿では乾式蒸留法についてのみ、述べることにする。酸素との親和力の強い亜鉛を、高温で、しかも気相を通して還元採取する工程は、必然的に大きな吸熱反応で、エネルギー多消費型にならざるを得ないが、それだけに各方法とも省エネルギーに重点をおいた技術改善が行われている。

堅型蒸留は間接加熱のため一次的な熱効率が悪いが、空気予熱、団鉱の炭化、自家発電など、排ガス保有熱を徹底的に回収し、また熱源が安価な石炭であるため、エネルギーコストとしてはもつとも安価な方法となつている³⁹⁾。ただし鉱滓処理まで含めると、排ガス総量が大きく、環境対策面で工夫を要するかもしれない。

電熱蒸留は電力とコークス両者を必要とする点が問題であるが、安価な粒コークスの使用によりコスト低減をはかつていく。ガス総量が少なく、単一炉で高い回収率が得られるのは強味である。

ISP は亜鉛製錬法としてもつとも新しく、現在、世界

の亜鉛生産の14%を占めるが、鉛との同時製錬と、稀薄亜鉛蒸気の鉛スプラッシュコンデンサによる凝縮が最大の特徴であり、今後とも複雑鉱にはとくに強味を示すことにならう。亜鉛t当り1~1.1tのコークスを必要とするが、鉛製錬相当分を控除すると、実質エネルギー原単位は堅型や電熱より少なくなる³⁹⁾。新しい方法だけに、近年の技術面の改善も多様であり、高温製団による酸化亜鉛ダスト類の直接投入、コークス原単位の低減、溶鉱炉排ガスの発電などによる完全利用、スラグ量の低減、除湿送風、従来は禁物とされた羽口からの重油吹込み、水冷鉄皮側壁の採用、など、鉄の高炉技術をも参考にして、各種のレベルアップをはかつていく。

これら乾式蒸留法に共通の問題の一つは、電気亜鉛にくらべ製品純度が劣ることで、以前はドブ漬けなどに広く使われていたが、最近ではユーザーが電気亜鉛なみの品質を要求するようになったため、精留と呼ぶ再蒸留工程を経て、最純亜鉛を供給している。この精留亜鉛は、価格面では蒸留亜鉛の2~3%高に過ぎないのに、エネルギー原単位は20~25%余計にかかるものである。この種の問題は非鉄地金の品質に関連し、しばしば見受けられるが、日本のユーザーはとかく過剰品質を要求しがちであると言われ、今後、国民経済的な立場から再検討が望まれよう。

乾式、湿式を通じ、含亜鉛製錬残渣の処理も以前から問題点の一つであり、いわゆる乾式鉱滓処理法として、ウェルツキルン法、スラグフューミング法、電気炉フューミング法、電熱炉法、半溶鉱炉法、などの諸法が適用され、ZnOダストとして再度、亜鉛製錬に供されているが、近年、鉄鋼メーカーからの含亜鉛二次ダストもこのルートに入つて処理されている。鉄鋼ダストの場合は揮発分が濃縮を重ねて持ち来たされる結果、亜鉛、鉛のほかに、Cl, Fなどのハロゲンや、K, Naなどのアルカリの含量が高いことが、非鉄側の問題となつている。

亜鉛乾式製錬の分野では、工業化が期待されそうな新製錬法の試験は見あたらないが、理論面から二三の興味ある提案がある。ZnOの炭素還元には 1000°C 以上の高温を要するが、亜鉛融体は 907°C ですでに1気圧を呈するため、常圧下の装置では、還元した場所で融体亜鉛を得ることはできず、低温のコンデンサに蒸気を引き出さねばならない。しかし高圧還元装置の適切なものが開発されれば、還元炉そのものから直接融体亜鉛を得る可能性があり、その条件をSCHUHMAN⁴⁰⁾は熱力学的計算により、 1022°C 以上で全圧5.4atm以上と与えている。製鉄用高圧還元装置が現実化している最近、亜鉛についても検討の価値があるかも知れない。

KELLOGG⁴¹⁾は省エネルギーの見地から、流動炉焼結を高温のまま直ちに還元し、得られる亜鉛蒸気を急冷凝縮させることを提案している。著者⁴²⁾はさらに直接製錬的な方法として、高温ではZnSの酸化に際し、相当な亜

鉛蒸気が存在できる性質に基づき, ZnS を理論量以下の空気で 1300°C 前後で酸化し, 生成ガスを急冷して液体亜鉛を得る方法の可能性と熱的優位性を指摘している。

5. おわりに

非鉄金属という立場からは, 近年, 軽金属や錫などの製錬技術の進歩も興味深く, また湿式技術の進歩もめざましいものがあるが, 包括的に論ずることは難しく, 結局, 銅, ニッケル, 鉛, 亜鉛の乾式製錬だけで, 与えられた紙数は尽きてしまった。パイライトシンダー類の塩化揮発処理などによる高炉用製鉄原料製造や, 非鉄スクラップ類の処理などにも筆は及ばなかつた。また非鉄製錬をとりまく周辺問題として, 資源, 環境, エネルギー, 自動化, 硫黄, スラグ, などの諸問題は, 技術の動向と不可分の関係にあるが, これらについても項を改めて論ずるゆとりは無かつた。非鉄製錬というものの間口の広さと奥行の浅さを, あらためて提示するような解説になつてしまったことは, 著者の非才にもよるが, ある程度, 宿命的なものである。同じ非鉄金属でも, 銅, 鉛, 亜鉛, それぞれ個性があり, 製錬法も異種金属間でそのまま援用できるものではない。鉄-非鉄の間でも同様であるが, 文中に断片的に見られたように, 非鉄製錬の新技术の中には, 鉄鋼製錬の技術の適用をはかっている例が少なくない。鉄鋼関係者にとつても, 非鉄製錬技術は他山の石として役立つことは疑い無く, 本稿が相互の技術交流促進の一助ともなれば, 望外の幸せである。

文 献

- 1) World Metal Statistics, June, 1978
- 2) 日本経済新聞, 昭和 53 年 12 月 4 日号
- 3) 日本鉱業協会: 非鉄金属と資源問題, 1976, 1978
- 4) 矢沢 彬: 金属学会報, 15(1976), p. 543; 鉱業会誌, 91(1975), p. 359; Erzmetall, 30(1977), p. 511
- 5) J. C. YANNOPOULOS and J. C. AGARWAL (ed.): Extractive Metallurgy of Copper, (1976), [AIME]
- 6) A. K. BISWAS and W. G. DAVENPORT: Extractive Metallurgy of Copper, (1976), [Pergamon]
- 7) P. TARASSOFF: J. Metals, 28(1976), March, p. 11
- 8) P. J. MACKAY and G. C. BALFOUR: J. Metals, 29(1977), April, p. 36
- 9) 村尾顕三: 鉱業会誌, 90(1974), p. 473
- 10) 北村達三: 鉱業会誌, 91(1975), p. 465
- 11) P. E. QUENEAU: Met. Trans. 8B(1977), p. 357
- 12) J. LEROY and P. J. LENOIR: Advances in Extractive Metallurgy, (1968), p. 333 [Inst. Min. Met. London]
- 13) G. FLEISCHER, R. KAMMEL, and U. LEMBKE: Metall, 32(1978), p. 129
- 14) F. SAUERT, P. PASCHEIN, and G. MELCHER: Paper presented at the 106th AIME Annual Meeting, Atlanta, March, 1977
- 15) H. IKEDA and Y. MATSUBARA: 文献 5, p. 588
- 16) 柳田節郎, 阿島俊一: 学振 69 委, 第 5 回研究会資料, (1968), p. 3; 金属学会報, 18(1979), No. 7.
- 17) P. KETTNER and C. A. MAELZER: Paper presented at AIME Meeting, San Francisco, Feb. 1972
- 18) W. R. OPIE, L. D. COFFIN, and D. C. CUSANELLI: Paper presented at AIME Meeting, Las Vegas, Feb. (1976)
- 19) 横山憲三, 戸沢一光, 矢沢 彬: 東北大学選研彙報, 31(1975), p. 148
- 20) G. MELCHER, E. MÜLLER, and H. WEIGEL: J. Metals, 28(1976), July, p. 4
- 21) 鶴本多門: 鉱業会誌, 75(1959), p. 1105; 76(1960), p. 179; 電気化学, 28(1960), p. 630
- 22) S. PETERSSON, S. ERIKSSON, and C. FRIDFELDT: Paper presented at CIMM Conference of Metallurgists, Vancouver, Aug. (1977)
- 23) 永野 健: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1911; 鉱業会誌, 93(1977), p. 555
- 24) J. R. BOLDT, Jr, and P. QUENEAU: The Winning of Nickel, (1967), [Methuen]
- 25) M. D. HEAD, V. A. ENGLESAKIS, B. C. PEARSON, and D. H. WILKINSON: Papers presented at AIME Meeting, Las Vegas, Feb. 1976
- 26) Anon.: Eng. Min. J., 178(1977), No. 5, p. 23: No. 8, p. 27 · No. 11, p. 162
- 27) T. R. A. DAVEY and G. M. WILLIS: J. Metals, 29(1977), March, p. 24: 30(1978), April, p. 12
- 28) J. D. ILEY and D. H. WARD: Advances in Extractive Metallurgy, (1977), p. 133, [Inst. Min. Met., London]
- 29) J. F. CASTLE and J. H. RICHARDS: 同上, p. 217
- 30) A. G. MATYAS and P. J. MACHEY: J. Metals, 28(1976), Nov., p. 10
- 31) 後藤佐吉: 金属学会報, 17(1978), p. 753: 学振 69 委, 第 3 回シンポジウム資料, (1978)
- 32) 矢沢 彬: 鉱業会誌, 83(1967), p. 939: 東北大学選研彙報, 22(1966), p. 127
- 33) R. J. M. WYLLIS: World Mining, (1978), May, p. 44
- 34) K. B. CHAUDHURI and G. MELCHER: Eng. Min. J., 179(1978), April, p. 88
- 35) W. SCHWARTZ: Lead-Material with a Future, (1977), p. 46, [Metallgesellschaft]
- 36) 矢沢 彬, 大蔵隆彦: 東北大学選研彙報, 34(1978), p. 169
- 37) E. V. D. NESTE: Can. Min. Met. Bull. 70(1977), Aug. p. 173

-
- 38) R. KOLA: *Erzmetall*, **30**(1977), p. 559
- 39) 中村碩徳, 中山欽吾: *金属学会報*, **15**(1976), p. 727
- 40) R. SEHUMANN, Jr. and H. W. SCHADLER: *Zinc*, ed. by C. H. Mathewson, (1959), p. 65, [Reinhold]
- 41) H. H. KELLOGG: *Trans. Inst. Min. Met.*, (1977), p. C47
- 42) 矢沢 彬, 清水忠義, 加藤俊幸: *東北大学選研彙報*, **33**(1977), p. 51; *硫酸と工業*, **31**(1978), p. 97
-