生野事業所における錫製錬*

高 階 浩 二¹ 中 尾 山 利 行²

Tin Smelter and Refinery at Ikuno Plant

by Koji TAKAGAI^a and Toshiyuki NAKAOYAMA^b

- a. Mitsubishi Materials Co., Ltd. (Corresponding author: E-mail ktakagai@mmc.co.jp)
b. Materials Eco-Refining Co., Ltd.

The Ikuno tin smelter has started its operation in 1913, followed by tin refinery in 1916. Originally, the reverberatory furnace had been used for smelting, but later it was replaced by the present electric furnace in order to improve productivity and increase tin recovery. The refinery was relocated from Ikuno to Osaka in 1920, and then again relocated to Naoshima in 1960. The present refinery in Ikuno has started operation in 1991. After Akenobe mine was closed in 1987 due to low tin price and its poor mining condition, domestic secondary materials from the market has been purchased and treated. At present, Ikuno plant is the only producer of electro-refining tin in Japan and 65t/month of electric-tin has been produced.

KEY WORDS: Ikuno Plant, Tin Smelting, Tin Refining

1. 結 言

三菱マテリアル株式会社生野事業所は兵庫県にあり、姫路駅から播但線にて北に44km、標高330mで山陽と山陰地方を分ける中国山脈の分水嶺に位置する。錫製錬の歴史は、今年開坑1200年を迎える銀山として有名な生野鉱山（昭和48年閉山）の支山である明延鉱山（兵庫県養父市）で明治42年に錫鉱石が発見され、翌43年に採掘を開始し、大正2年に反射炉1基を設置して錫製錬を開始したことに始まる。大正5年には錫の品位を上げるために錫電解精製設備を設置した。

溶錬設備は、終戦後の鉱量激減にともない昭和25年に反射炉を廃止して集約操業に適した高実収率の3相エルー式電気炉に変更し、現在に至っている。

電解設備は、大正9年に生野から大阪製錬所へ移し、さらに昭和35年に直島製錬所に移し、平成3年に再び生野に戻し、以降は溶錬電解一貫製錬所となっている。現在、国内で唯一電解精製による電気錫の生産を行っている。

原料面では昭和62年の明延鉱山の閉山以降は鉱石の処理は行っておらず100%リサイクル原料となっている。めっきメーカー等の産業界から発生する錫滓などを主原料として、現在、月65t程度の電気錫を生産している。

なお、平成10年から錫製錬の操業は、三菱マテリアル株式会社からマテリアルエコリファイン株式会社（旧 大手金属株式会社）へ委託するかたちとなっている。また、平成12年に産業

機械製造部門を閉鎖したことにともない、場所名称を三菱マテリアル株式会社生野製作所から生野事業所に変更した。

2. 最近10年間の経緯

最近10年間で工程および設備に大きな変化はない。

電気錫生産量の推移をFig. 1に示す。

ブリキめっきメーカー等の産業界から発生する錫滓などを主原料に操業を行っている。平成10～13年度の電気錫生産量は月当たり30～40t程度であったが、平成14、15、16、17年度の月当たり電気錫生産量はそれぞれ46t、50t、57t、60tと順調に生産量を増やしており、現在は月当たり65tのフル生産を行っている。

製錬の人員は17名である。内訳は管理職2名、操業12名、業務1名、分析1名、事務1名である。2005年にマテリアルエコリファイン株式会社でISO14001の認証を取得した。

3. 最近の操業

3・1 錫製錬工程図

錫製錬工程図をFig. 2に示す。リサイクル原料の錫滓を調査ヤードで調査後、ロータリーキルン型焙焼炉で前処理を行い溶錬工程に供する。溶錬工程は3相エルー式電気炉で粉コークスにより熔融還元を行い荒錫を産出する。この荒錫を精製炉で溶離法により鉄等を分離精製し粗錫とした後、銅板製鋳造ポットで再熔融しポンプアップによりアノードに鋳造し電解工程に供する。電解工程ではステンレス板をカソード母板として電解精製を行い4N電気錫を製造する。

3・2 主要設備

主要設備の仕様をTable 1に示す。溶錬関係の設備は錫精錬処理時代の設備を使用している。電解工場については平成3年に新工場を建設し、直島からの移設設備および新技術を導入した新設

* 2007年6月22日受付 9月22日受理

1. 普通会員 三菱マテリアル(株) 生野事業所製錬課 課長

2. マテリアルエコリファイン(株) 生野工場

[著者連絡先] FAX: 079-679-4047

E-mail: ktakagai@mmc.co.jp

キーワード: 生野事業所, 錫溶錬, 錫精製

Fig.1 Annual production of tin.

Fig.2 Flow sheet of tin smelting and refining process.

設備を設置したものである。

3・3 原料

現在、原料は全て国内の産業界から発生するリサイクル原料である。原料の発生元としては、ブリキめっきメーカー、錫化合物メーカー、錫合金メーカーからの錫滓等である。形状としては、スラッジ状、土状、粉状、ペースト状、粉とメタルが混ざったドロス状、メタル状と多種多様である。

3・4 乾燥・焙焼

錫精鉱処理時代は、ロータリーキルンによる酸化焙焼により主に脱硫・脱砒を実施後、別のロータリーキルンでタングステンをソーダ焙焼し水溶性のソーダ塩 Na_2WO_4 とし水抽出、石灰中和により灰重石 CaWO_4 を回収した後、溶錬工程に供していた。現在のリサイクル原料処理においては、めっきメーカー等からの比

Table 1 Equipment specifications.

工程	設備名	仕様
溶錬	焙焼炉	ロータリーキルン型、鋼板製煉瓦内張り 0.6rpm、内径 2.3m ^φ × 18.3m ^L
	電気炉	3相エルー型密閉式、鋼板製煉瓦内張り 1360kVA、外径 2.3m ^φ × 2.5m ^H
	精製炉	鋼板製、キヤスター内装、傾転装置付き 1.3m ^φ × 1.3m ^H
	鑄造ポット	鋳型、鋼板製 1.88m ^φ × 0.93m ^D
	アノード鑄造機	ターンテーブル式、鑄鉄製モールド 6枚 4.8m ^φ × 0.6m ^H
電解	電解槽	鉄筋コンクリート製PE内張り、32槽 1.2m ^W × 2.42m ^L × 1.21m ^D
	整流器	SiR、屋内空冷式、1500A × 20V
	天井クレーン	スパン 13.9m 巻上能力 4.9t、揚程 6m
	熱風剥離炉	熱風発生部 1.8m ^φ × 2.44m ^L 剥離部 1.74m ^W × 2.9m ^L × 1.7m ^H
	精錫ケトル	舟底型、鋼板製、ドロス除去装置付き 1.3m ^W × 2.88m ^L × 0.9m ^H
	電気錫鑄造機	自動走行式、モールド 74個、秤量器付き 0.9m ^W × 9.5m ^L × 1.73m ^H

Fig.3 Rotary kiln.

較的水分の高い錫滓原料の乾燥を主目的として、Fig. 3の焙焼炉で乾燥・酸化焙焼を実施して溶錬工程に供している。

3・5 溶錬

溶錬はFig. 4の3相エルー式電気炉によるバッチ操業である。ロータリーキルン型焙焼炉で乾燥・酸化焙焼した錫滓、還元剤としての粉コークス、溶剤としての珪砂、石灰石を各貯鉍ビンから抜き出しながら調合し炉内に装入して通電し熔融還元を行う。装入から荒錫抜き出しまでの1バッチの時間は4時間である。還元は、原料に対して弱還元を行い鉄の還元を抑えて、からみから荒錫中への鉄の移行を抑える鉍石吹きと、からみに対して強還元を行い、からみ中に残留している錫を回収するからみ吹きの2種類の還元を交互に実施して錫を極力回収している。したがって鉍石吹きでは荒錫のみを抜き出し、からみ吹きでは荒錫とからみを抜き出す。

3・6 アノード精製

電気炉から産出した荒錫を精製炉に装入し徐冷して分離法によって鉄等を分離し粗錫とする。この時に表面に浮上したドロスは電気炉に繰り返す。粗錫は鑄造ポットで再熔融し銅が所定濃度以上の場合、硫黄を添加し硫化銅として脱銅する。その後ポンプアップし鋳型に鑄込み電解精製のアノードとする。

Fig.4 Electric furnace.

3・7 電解

铸造したアノードと材質 SUS316L のステンレス板のカソードを極板として電解精製を行う。1槽当りアノード枚数 19 枚、カソード枚数 20 枚で全 32 槽である。アノードライフは 14 日、カソードライフは 7 日でアノードは 7 日後に一旦引き上げスライムを剥離して再度入槽する。ステンレス板に電着した錫は熱風炉で熱風によりステンレス板から剥離する。これを熱風炉の下で精錫ケットルで受けて精錫を溜めていく。溜まったら再熔融しポンプアップにより Fig. 5 の 17kg インゴットに铸造し 99.995% 以上の高品質の 4N 電気錫とする。

3・8 排ガス処理

焙焼炉の排ガス、電気炉の排ガスはそれぞれバグフィルタで除塵し、中和洗浄塔でアルカリ水溶液により処理した後、煙突から放煙する。平成 18 年に焙焼炉のバグフィルタ設備を機械払い落とし式集塵機から最新のパルスジェット払い落とし式集塵機に更

Fig.5 Ingot tin.

新した。

3・9 排水処理

製錬の排水としては、原料ヤード周辺の洗浄水、焙焼炉の中和洗浄塔の排水、電気炉の中和洗浄塔の排水等がある。これらは消石灰スラリーで 1 次中和し、製錬排水専用シックナーで固液分離後、集積場浸透水等とともに総合廃水処理場で処理され、川に放流される。

4. 結 言

国内唯一の錫製錬所として、国内から発生する各種錫リサイクル原料を処理し錫資源を回収、リサイクルを推進し社会の要請に応えている。現在、原料集荷は安定しておりフル生産を行っているが、将来的に各種原料の安定入荷には不安要素もある。どのような状況にも対応できるように、より効率的な処理を目指し各種改善に鋭意努めていく所存である。