直島製錬所の鉛製錬*(三菱マテリアル株)

阿 島 俊 一¹

Lead Smelter & Refinery at Naoshima

by Shun-ichi AJIMA

Lead smelter at Naoshima was previously by conducted by Mitsubishi Cominco Smelting Co., Ltd., a joint venture company between Mitsubishi Materials Corp. and Cominco Canada Ltd. At that time, the extremely clean lead concentrate from Cominco's Pine Point Mine was solely treated. Therefore pyrorefined lead with four nine grade was produced without any further processing like the electrolytic refining. However, due to depletion of the mine, Cominco withdrew from the joint venture in September 1991. The lead smelter was taken over by Mitsubishi and it started as a custom smelter to treat several foreign lead concentrates, some of them contain high levels of impurities. As the produced crude lead was required to be electrolytically refined to meet with the stringent quality demand, a lead refinery with a capacity of 40,000 mtpy was newly constructed, and started its operation in March 1992. It was designed to be highly mechanized and has been equipped with large electrolytic cells.

1. ま え が き

直島製錬所鉛製錬の前身である三菱コミンコ製錬社(以下MC)は、1966年に設立された。以来、不純物の少ない極めて良質なパインポイント鉱のみを原料とし、乾式鉛を生産してきた。しかしながらパインポイント鉱は鉱量枯渇により1988年に閉山となり、積置鉛精鉱も1992年年初には処理終了の見通しとなった。その後の鉛事業のあり方については、不純物を含む一般鉱を対象とした鉛溶錬設備の改造および鉛電解工場新設の方向で鉛事業を継続することとなった。

この決定に従い、1991年1月には1960年以来操業してきた錫電解を廃止、その跡地に鉛電解工場の建設に着手、9月には旧MCの精鉛鑄造機を新設電解工場に移設し、その跡に鉛アノード鑄造機を設置する工事を進めた。また、コミンコ社との合併を解消、10月に直島製錬所内に鉛溶錬課、鉛電錬課を設置して旧MCの操業を引き継いだ。鉛電解工場の建設工事は1992年1月に完成、試運転操業を経て、3月に入って鉛溶錬での一般鉱処理開始、中旬には鉛電解工場の本格操業を開始した。

2. 三菱コミンコ製錬の歩み

MCでの四分の一世紀に及ぶ操業をふりかえってみると、創業当初の諸トラブル、それを克服した安定期、種々改善を重ねて開花期を経て完成期に至ってその使用を終えたといえる。表1に生産量の推移を示す。乾式鉛の総生産量は約900,000tであった。

2・1 製錬方式の特徴

不純物の少ない極めて良質なパインポイント鉱を処理すること

表1 乾式鉛生産量の推移

年度	生産量(t)	年度	生産量(t)
1966	13,288	1980	33,395
67	29,851	81	34,867
68	29,508	82	36,161
69	31,725	83	34,401
70	30,038	84	37,693
71	29,214	85	41,309
72	28,590	86	42,193
73	36,303	87	42,122
74	36,478	88	40,272
75	27,458	89	39,187
77	33,008	90	38,056
78	34,128	91	39,043
79	34,355	累 計	852,643

☆ 92年3月10日で乾式鉛生産終了

から次のような特徴がある。

- (1) 高Pb,低S品位であり焼結工程で繰り返し物の添加量が少なく済むので高能率な焼結が可能である。
- (2) Znが2~4%と低いことから鋳量が少なく、したがってPbロスが少ない。
- (3) Ag, As, Sb, Bi等不純物が1ppm以下、Cuが数十ppmであり、精製工程が簡略化でき、ドロス発生量も少なく、全量工程内に繰り返すので取扱いロスが少ない。
- (4) 1~2%のビチューメンが含まれており、焼結機排ガス処理を工夫している。

2・2 焼結工程

焼結機は有効火格子面積20m²(幅2m×長さ10m)の一般的なアップドラフト式のルルギ式焼結機である。主な改造点は

- (1) ベレットサイズの改善:インパクトブレーカの廃止

* 1993年4月5日受付 7月30日受理
1. 正会員 三菱マテリアル(株)直島製錬所所長
キーワード:鉛製錬,焼結,溶鉱炉,鉛電解

- (2) ペレット供給方向の変更：焼結機進行方向に対して直角
..... 1971
- (3) 排ガス処理方式の変更：ダストコットレル採用 1981
- ### 2・3 溶錬工程
- (1) エアプレヒータ設置による熱風操業 1967
- (2) 発破技術導入によるベコ除去 1969
- (3) 溶鉱炉本体の改造：羽口準幅を狭め、羽口に下向き7度の

2・3 溶鍊工程

- (1) エアプレヒータ設置による熱風操業 1967
- (2) 発破技術導入によるペコ除去 1969
- (3) 溶鉱炉本体の改造：羽口準幅を狭め、羽口に下向き7度の

角度をつける。.....	1972
(4) 公害防止対策	1972
(i) 溶鉱炉排ガス処理の強化	
(ii) 鍍水碎水の全量再循環使用	

2.4 精製工程，鑄造工程

- (1) Al-Zn合金による脱銅精製方法の開発
- (2) トップヒーティングによる徐冷効果で引け巣の解消

図1 鉛溶錬工場の操業系統図

(3) ドロススキミングロボットの導入 1985

3. 新工場の生産計画

従来处理していたパインポイント鉱はPb品位が約75%と高品位であるため、コンパクトな設備で大量の生産が可能であった。これに対して一般鉱はPb品位が約65%と見込まれ、S負荷も高くなるため既存溶錬設備では大幅な減産となることは避けられない。これを回避するため能力アップ、特に焼結機のS負荷能力のアップをはかるにしても生産量は従来の3,100t/月から2,700t/月に減少すると予想された。不足分400t/月は当社の関連会社である細倉製錬(株)においてバッテリースクラップ増処理および酸素富化により粗鉛を増産、これを直島に送ってもらうこととした。

したがって、鉛溶錬設備は生産量2,700t/月を念頭に既存設備をできるだけ利用し、一部改造することにし、鉛電解工場は生産量3,100t/月の設備を新設することにした。

4. 鉛溶錬工場の概要

前述の通り、1992年3月より一般鉱処理を開始したが、旧MCの既存設備を一部改造し、利用している。

4.1 工程の説明

図1に鉛溶錬工場の操業系統図を示す。

焼結機は上向通風型で、排ガスは機内で発生するガスを前半部と後半部に分け、前半部で発生したガスは電気集じん機で除じん後、硫黄分が高い(約4.0%S)ので硫酸工場へ送り濃硫酸、石膏として回収している。後半部で発生したガスはアクリル繊維を使ったバッグハウスで除じん後、硫黄分が前半部より低い(約0.3%S)ので硫黄工場排ガス処理用排煙脱硫設備に直接導入、SO₂を石膏として回収している。

溶鉱炉は旧MC時代と同様の設備で、炉床にキャストブル耐火物を使い、側面はすべて海水による水ジャケットであり、溶体のタッピングにはロイタッパ(アサルコ社)を採用している。また溶鉱炉は焼結機に対して能力が大きく、毎月約1週間吹き止める余裕もっている。

精製は二つのケトルで除滓を行い、成分調整してアノード鋳造機で350kg/枚のアノードに鋳造して鉛電解工場へ送る。

4.2 設備の概要

表2 鉛溶錬工場の主要設備

(単位:記入ないときはmm)

設備名	仕様
バッグミル	羽根径550, ケーシング 1.01mW×1.89mL
ペレタイザ	ドラム型, 1.6mφ×7.2mL, 10rpm, 内面ゴムライニング
焼結機	ルルギ式, 上向通風面積 20m ²
溶 鉱 炉	パレット, 2mW×1mL×41枚 側面水ジャケット方式, ロイタッパ 排煙シンブル型, 羽口準 1.424W×3,000L 羽口 55φ×26本
ケ ッ ト ル	#1 容量 200 t, 3,450φ×2,250H, 32mm鋼板製 #2 容量 220 t, 3,450φ×2,422H, 32mm鋼板製
アノード鋳造機	平面 18面/周, 50 t/h (max)

表3 最近の分析値

	Pb	Zn	Cu	S	Fe	CaO	SiO ₂	Cd	Au	Ag
	%	%	%	%	%	%	%	%	g/t	g/t
鉛 精 鉱	70.57	5.48	0.21	16.00	2.51	0.48	1.45	0.30	2.72	995
焼 塊	44.66	4.24	—	1.50	8.31	5.85	5.54	—	29.2	1,553
鰐	2.61	10.58	0.29	1.79	24.41	19.87	19.81	—	0.80	35
	Pb	As	Sb	Bi	Cu	Ag	Sn			
	%	%	%	%	ppm	%	%			
アノード	98	0.04	1	0.6	400	0.3	<0.05			

表2に溶錬工場の主要設備の仕様を示す。

4.3 操業成績

表3に最近の分析値を、表4にエネルギー原単位の一例を示す。また、92年3月以降のアノード生産量の推移を表5に示す。

4.4 最近の設備改善

新体制への移行に伴い実施した主な設備改善は次の通り。

a. ペレタイザの大型化(H. 3/5): 一般鉱処理のため、従来に比べてペレットの処理量が增大するので、ペレタイザの長さを4.5m→7.2mへ大型化した。

b. 鉛アノード鋳造設備の新設(H. 4/2): 従来处理していたパインポイント鉱は不純物が少ないため、溶解・乾式精製のみで製品鉛を得ることができたが、一般鉱処理では電解が必要なため、アノード鋳造設備を新設した。2月に試運転し、3月から実操業に移った。

c. 焼結機ガス・溶鉱炉ガスを硫酸工場にて処理。これに伴う排脱設備の休止(H. 4/3)

5. 鉛電解工場の概要

鉛電解工場建設に当たっての基本方針は、大型電槽の採用(当所銅電解と同寸法)と搬送設備を機械化し省力化をはかることである。

5.1 工程の説明

図2に鉛電解工場の操業系統図を示す。鉛溶錬工場で鋳造されたアノードはフォークリフトにて鉛電解工場へ搬送する。一方電気鉛の一部を溶解して鉛シートコイルを作り、これから種板を製作する。アノードと種板一槽分を、25tの大型クレーンで同時に吊り上げ、電解槽へ装入し電解精製する。電解後の残基、カソードも同時吊りを行う。残基はスライム洗浄機で洗浄、フォークリフトにて鉛溶錬工場に繰返す。スライムはフィルタプレスで脱水し、細倉製錬(株)へ送り処理する。産出カソードはケトルで溶解後、ハリス精製を行い、インゴットに鋳造し販売する。

5.2 設備の概要

表6に搬送設備の仕様を、表7に電解主要設備の仕様を示す。

(1) 鉛シート鋳造(DM機) 25tケトルで電気鉛を溶解し、熔湯を保温タンクに送る。温度を350~360℃とし熔湯を鋳造鍋に送る。水冷ドラムを浸漬させ、Pbシートを鋳造、3~3.5tの

表4 エネルギー原単位の一例

(電力はアノード当たり、他は精鉱当たり)

コークス	150.8 kg
重 油	
焼 結	6.6 l
溶 鉱 (含鋳造)	25.7
電 力	144.1 kWh

表5 アノード生産量推移

年月	生産量 (t)
1992/3	3,389.408
4	5,257.470
5	5,981.150
6	5,053.310
7	5,792.710
8	5,734.830
9	5,521.300
10	5,328.510
11	5,968.500
12	6,090.070
1993/1	5,591.780
2	5,784.470

図2 鉛電解操業系統図

コイルとする。

(2) 種板仕上機 Pbシートコイルを巻き戻し、所定の長さに切断、クロスバーをセット、折り曲げ、スポット溶接、ビードプレス後定ピッチコンベヤに110mmピッチで配列する。

(3) アノード受入コンベヤ フォークリフトで運ばれてきたアノードをリフターで受取り、搬送コンベヤで定ピッチコンベヤへ1枚ずつ送り配列する。

(4) 残基および中間残基洗浄ライン 25T クレーンで上げられた残基または中間残基を受入コンベヤ上に受取り、移載台車で10枚ずつ搬送し、洗浄機でスライムを剥離洗浄後残基は1枚ごと交互に傾転し積み重ね、24枚/ロットで搬出する。中間残基は中間移載機でアノード受入コンベヤに移し、定ピッチコンベヤ上に配列後再び入槽する。

(5) カソード受入コンベヤ カソードを受入コンベヤに入られ、搬送しながら水スプレーで洗浄する。コンベヤ終端部でクロスバーを抜き取り、カソードを1枚ずつ傾転させ、16枚ずつ積み重ね、秤量後フォークリフトにて精鉛ケトルに装入される。

5.3 操業の概要

表8に電解操業条件と成績を、表9に分析値の一例を示す。

1992年3月の操業開始以来ほぼ1年たつが、設備的には搬送設備に初期トラブルがあったものの各種改善・手直し工事を行い、ほぼ順調に稼働するようになった。電流効率は当初計画を下廻っていたが、最近92%を大幅に超えている。電気鉛の生産量は1992

表6 搬送設備仕様

設備名	備考
鉛シート製造機 (DMマシン)	铸造能力: 8 t/h, シート厚み: 0.6~0.7 t 捲取重量: 3.5~4.0 t/コイル
種板仕上機 アノード受入 コンベヤ	処理能力: 10 sec/枚 搬送速度: 18m/min (可変)
受入コンベヤ	搬送速度: 6m/min
移載台車	ビニオン&ラック式, 定格荷重: 3 t 横行速度: 32m (可変)
残基 受入系	洗浄機 開閉式ブラシ回転洗浄: 10枚/回 槽寸法: 2,500L×1,700W×1,850 H 洗浄ポンプ: 0.5 l/min×2台 油圧駆動式, 回転180°
中間残基移載機	横行台車内蔵, テーブル昇降方式 定格荷重: 3 t, 昇降速度: 7m/min 横行速度: 35 m/min 搬送速度: 0.75m
カソード受入 コンベヤ クレーン	マントロリー式, 天井走行クレーン アノード, カソード同時吊りフック使用 定格: 25T (6.25T×4)

表7 電解設備仕様

摘要	単位	
設備力	t/m	3,100
稼働最大	t/m	3,350
電解槽	大きさ 長×幅×深 構造	mm 5,400×1,200×1,550 コンクリート+塩ビライニング3t
配列法	系 列×槽	4 4×22
カスケード段数	段	2
給排液方法		上入下抜
電路接続方法		ウォーカー式
陰極	懸垂吊手 1槽内枚数 大きさ 長×幅×深	枚 48 mm 1,500×1,030×0.6
陽極	懸垂吊手 1槽内枚数 大きさ 長×幅×深 極間	枚 47 mm 1,100×950×33 mm 110
整流器		直流電力 80V×25 kA
フィルタープレス		汚板: 14室 汚過面積: 21 m ² 処理量: 3t/日Dry
種板ケトル		容量30t, 径1,900×深さ1,450
精鉛ケトル		容量150t, 径3,540× 深さ2,200×2基
精鉛製造機		能力30t/h, エンドレス型 リンクチェーンコンベヤ モールド170個

年上期(4~9月)平均で3,020 t/月, 下期(10月~1993年2月)平均で3,090 t/月である。

電流効率, すなわち生産量に影響を及ぼすもののうち, 電極の垂直性, 電解液の性状, 添加剤の影響が特に大きい。

アノードは大型でかつフォークリフトで運搬するため, 垂直性を保つのは容易でない。このためアノードの強度(硬さ)を充分保つ必要があり, アノード中As+Sbが1.1%を切らないように管理している。

電解液組成に関しては, Pb濃度が上昇傾向にあり, これに伴い

表8 電解条件

摘 要	
アノード単重	350 kg/枚
アノード在槽日数	8日
種板厚み, 単重	0.6 mm, 8 kg/枚
種板在槽日数	4日
電解液	
鉛濃度	120 g/l
全ケイフッ酸	160 g/l
遊離ケイフッ酸	76 g/l
液温	34~45℃
環流量	40~50 l/min
添加剤	
ニカワ	900~1,000 g/t
サンエキス	50 g/t
通電量	16,500 A
電流密度	148 A/m ²
槽電圧	0.4~0.5 V
電流効率	83~92%
電力原単位	150 kWh/t
スライム産出量	80 t
スライム生成率	2~3%
スライムAg	9~11%
スクラップ生成率	40%

H₂SiF₆の相対濃度が下がる。Free-H₂SiF₆が50 g/lを切ると電流効率が大幅に低下した。このためFree-H₂SiF₆に注意すると共にPb濃度が130 g/l以上になると硫酸を添加して脱Pbを実施している。

電解液温は季節によりかなり変動し、夏場は50℃近くになった。冬場は40℃を保つよう加温している。温度が高すぎても低すぎても電流効率は良くなかった。

還流量は40~50 l/minにしている。60 l/minにしても特に電流効率に影響はなかった。20 l/min以下では液の攪拌が不十分で、電槽内の液組成が不均一になった。

添加剤の調整方法、添加する位置、添加方法も電流効率に大きな影響を及ぼすと思われる。現在適正条件の把握テスト中である。

表9 分析値の一例

	Ag	Cu	Bi	Sb	As	Sn	Pb	H ₂ SiF ₆
アノード (%)	0.3	0.04	0.6	1.0	0.1	0.04	98.0	-
精鉛 (ppm)	0.2	0.5	4	0.3	<0.1	<0.1	-	-
電解液 (g/l)	-	0.001	0.005	0.1	0.005	0.2	120	160
スライム (%)	9.7	1.4	20.0	31.5	5.5	0.2	14.0	-

添加剤の使用量はニカワが多く、サンエキスが少ない。価格の関係からニカワを減らし、サンエキスを増やしたいところであるが、サンエキスを増やすと電解液中の不溶解残渣(SS)が増えるように思われる。今後の課題である。

スライムは細倉製錬(株)へ送っているが、なるべくスライム中のAg品位を上げるべくかつアノード中のAs+Sbの調整も兼ねてスライムの一部を鉛溶錬に繰り返している。このためアノード中のBiは0.7%近くになり、他の鉛製錬所と比べて高いレベルにある。しかしながらBiのアノードからカソードへの直接電着は低く、製品品質上の問題はない。むしろBiに関してはスライム脱水時の酸化を防いで、Biの脱水母液への溶出を低くすることが大切であると考えている。

6. む す び

直島の鉛製錬は、従来カナダコミンコ社との合弁で三菱コミンコ社として運営していたが、バインポイント鉱の枯渇により、これを解消し製錬所の直轄事業として1991年10月に再出発した。新鉛電解工場は1992年3月より本格稼働を開始した。

以来、不純物の極めて少ないバインポイント鉱単味処理による乾式精製から、一般鉱処理による電解精製に切換えた。当初溶錬工程では、含銅ドロスの積置き、電解工程では搬送設備や電流効率の低下等の初期トラブルが発生したが現在はこれらをすべて克服し、順調な操業を継続している。