佐賀関製錬所の鉛製錬* (日鉱金属株)

沼 莞 爾¹

Lead Smelting and Refining at Saganoseki Smelter

by Kanji NUMA¹

In April 1976, lead blast furnace was shut down at Saganoseki. Since then, only electric furnaces have been operated to recover crude lead from lead sulfate residues by-produced at copper and zinc smelters of the company. The total smelting capacity is 500 metric tons per month. On the other hand, 3,000 metric tons per month of electrolytic refining capacity has been maintained to also treat lead bullion from the zinc smelter and crude lead entrusted by other companies in order to reduce the total production cost. Therefore, monthly production of electrolytic lead has varied from the maximum 2,700 metric tons to the recent 900 metric tons. Technical and operational details, including Indium recovery, are introduced in this paper.

[1. Saganoseki Smelter & Refinery, Nippon Mining & Metals Co., Ltd.]

1. 緒 言

当所は昭和51年4月に溶鉛炉系統を休止して以来、溶錬部門は最大500t/月の粗鉛生産能力を有する電気炉のみで操業している。

原料は、銅製錬、亜鉛製錬部門等全社内から産出する鉛を含有する半製品類が主体である。

一方、電解は最大3,000t/月の電気鉛生産能力を維持している。

最近の10年間は、電気炉出粗鉛の他に、他社からの粗鉛をも受託精製している。このため、電気鉛の生産量は、最高2,700t/月から、最近では900t/月程度の間を変動している。

この期間、当部門の設備ならびに技術等に余り大きな変化は見られなかったが、In等の副産品をも含め、これらの経緯について述べる。

2. 溶 錬 部 門

2・1 操業概況

電気炉1基のみの操業であり、原料は銅、亜鉛製錬部門の残渣等の半製品が主体である。従来直接電気炉で処理していた銅製錬の転炉E Pダストは、ダスト処理設備の完成以降湿式処理によって、Pb, Bi, Sbを鉛原料として分離回収した後で処理されている。転炉E Pダスト中のPbの品位は従来約20%であったが、湿式処理により約40%となり、量が半減すると同時に形状も粉状からケーキ状に変わった。このような状況変化に対応するため、前処理工程では原料の貯蔵能力増強を含めた設備の一部を変更し、併せて工程の1方/日操業体制をも図った。

一方、電気炉では原料の減少に伴い、粗鉛生産量は約260t/月程度と能力の約半分となり、約20日/月で操業が可能な状態となったので、3日稼働1日停止の操業体制とし省力化を図った。

溶錬部門の主要設備の変遷を表1に、生産量の推移を表2に、

表1 鉛関係主要設備の変遷

年 月	電 気 炉	電 解
昭和57年4月		・インジウム設備能力増強
58年1月 9月	・前処理設備能力増強	・電気鉛2,500t/月設備復旧
60年4月		・インジウム設備能力増強
61年5月 62年8月 63年4月	・ハリス炉能力増強	・鉛薄板鋳造開始 ・タリウム滓処理操業開始 ・インジウム設備能力増強
平成2年9月 3年1月 9月	・電気炉更新 ・電気炉センターチャージ操業開始	・溶鉛鍋、型鉛鍋滓取り自動装置稼働 ・カソード溶断自動装置稼働
4年4月	・電気炉排ガス用バグフィルタ更新	

表2 鉛生産量の推移

年 度	総粗鉛生産量 (t/年)	電気鉛生産量 (t/年)	鉛薄板生産量 (t/年)
昭和55年	2,844	7,999	—
56年	3,036	9,812	—
57年	2,854	8,251	—
58年	2,940	17,939	—
59年	3,132	30,674	—
60年	1,745	32,009	—
61年	1,528	27,972	—
62年	1,868	15,329	—
63年	1,444	10,741	15
平成元年	1,503	9,775	182
2年	1,473	9,976	102
3年	1,396	10,709	123

* 1993年4月30日受付 11月2日受理

1. 正会員 日鉱金属(株)佐賀関製錬所副所長

キーワード: 鉛製錬, 電解, インジウム, 酸化アンチモン, ビスマス, 銀

図1 鉛溶錬操業系統図

現在の鉛溶錬操業系統図を図1に示す。

2・2 電気炉操業

原料は、昭和57年10月以降、前述のダスト処理設備から得られた鉛滓の他に、三門市製錬所出鉛滓、鉛電解繰返し物、社外洋類等を主体としている。

原料の前処理工程では、ディスク型の造粒機による造粒法を採用している。鉛滓、粉コークス等は、ビンから切り出しベルト上で調合した後、6 t/hの速度で造粒する。これをバンドドライヤで水分約8%まで乾燥し、50 tの能力を有する貯鉛ビンに一時貯蔵する。貯蔵したペレットを、炉頂ホッパ経由で電気炉に装入処理し粗鉛を得る。原料に含有されるPbはほとんどが硫酸塩であるため、装入物はコークスにて還元、分解し、同時に鉄を添加し脱硫を図り、不純物として含まれるAsをも除去する。鉄源としては、三門市製錬所で発生する磁選滓を使用し、磁選滓中に含まれるCu、Agの回収をも図っている。粗鉛は溶体のままハリス炉にてソーダ処理し、As、Sn等を除いた後インゴットの形で電解に送る。

排ガスは、バグフィルタにて処理除塵後大煙突に導入する。この時回収されたダストは、全量電気炉に繰返し処理される。最近の電気炉操業成績を表3に示す。

2・3 電気炉操業改善

(1) 操業サイクルの変更 原料事情が変化し処理鉱量が減ったことから、昭和58年に操業サイクルの見直しをした。

すなわち、前処理を従来の2方/日操業から1方/日操業とすることを考えた。この際ネックとなる乾燥設備の能力については、良質のペレットを造ることにより4 t/hから6 t/hへとアップした。貯鉛ビンも30 tから50 tへと容量アップを図り、1方/日操業への対応を可能とした。

一方、電気炉は嵩上げをし容量アップを図るとともに、操業中炉内装入物のレベルダウンにあわせてペレットを装入する操業法

表3 最近の鉛電気炉操業成績（平成4年1月）

種	数量(t/月)
新装入物	
鉛滓類	414
粉コークス	36
日立精製鉛	33
三門市磁選滓	84
計	567
繰返し物	
電解繰返し	39
分銀繰返し	20
計	59
炉内装入物	合計 626
産出物	
粗鉛	200
鉛錠	229
合計	429

図2 センターチャージ概念図

を採用し、原料処理能力を8 t/回から10 t/回とした。

これにより、電気炉操業を4組3交替の連続操業から、3日稼働1日停止の3組3交替制とし、前処理と併せて人員を17人から13人とした。

(2) センターチャージ方式の採用 平成3年1月、炉操業の効率化を狙って、熱が最も集中する炉の中心に原料を装入し、効率的に溶錬することを目的にセンターチャージ方法を導入した。センターチャージの概念図とサイドシュートとの位置関係等は、図2に示す通りである。

第一回目の装入は、サイドシュートとポートにより行い、炉中心にある装入物が溶解した時点でセンターへのチャージを行う。このようにすることにより、1サイクル当たりの処理量は、従来の10 t/回から15 t/回となり、サイクル数が減少し処理原料t当たりの消費電力原単位は、約635 kWhから約570 kWhへと大幅な低減をみた。

(3) ガス処理設備の改善 当職場は鉛取扱職場であるため、他職場以上に環境の保全には万全を期している。すなわち、前処理工程ではホッパの切り出し口、ペルコンの乗り継ぎ部、造粒機への投入口、貯蔵ビンの建家等発塵の可能性のある箇所は、すべて能力900 Nm³/minのファンにて局所吸引後、ガスは1,200 m²のバグフィルタで処理し浄化している。

さらに電気炉からの漏煙あるいは噴煙は、電気炉建家を密閉し、建家中央部と屋根上部から合計3,000 Nm³/minを吸引し、2,700 m²のバグフィルタに導入し浄化している。

また、電気炉排ガスについては、従来の水冷グーズネック煙道方式をバルーン煙道方式へと変更した。これにより、バグフィルタへのガス温度コントロールも容易となり、煙道のダストによる閉塞も減少した。

さらに、老朽化したバグフィルタの更新にあたり、500 m² 2基を直列に設置し集塵率の向上を図った。集塵系統を図3に示す。

図3 鉛電気炉集塵系統図

3. 鉛 電 解 部 門

3・1 操業概況

最近10年間の電気鉛の生産量は、表2に示す通りである。昭和57年までは社内外の中間品等の処理のみで、10,000 t/年弱と低操業で推移した。しかし、昭和58年以降は収益改善を目的として、粗鉛の受託精製を行い、最大約32,000 t/年の生産となった。最近では昭和57年当時と同様の操業状態に戻り、約10,000 t/年生産となっている。

一方、副産品では、昭和56年からタリウムの回収を図ったこと、インジウムがITO等の需要の伸びとともに大幅な生産量増となったことが最近約10年間の特徴である。鉛殿物の処理系統を図4に、鉛電解操業成績例を表4に示す。

3・2 電解設備と技術の変遷

図4 鉛殿物処理系統図

当該期間に実施した設備および技術に関する主な改善は、下記の通りである。

(1) **タリウム回収技術の確立** タリウムについては、従来は原料中の含有率が低く、電気鉛精製残渣として鉛電気炉に繰返していたが、品質上問題となることはなかった。しかし、昭和45年頃より、当社関連の苦小牧ケミカル出鉛滓を電気炉で処理開始して以来、粗鉛中のタリウム品位が上昇し、次第に電解液中の濃度も高くなり、最終的には約25 g/lとなった。脱タリウムのため溶鉛中に $ZnCl_2$ を添加し、浮滓としてタリウムを取除き電気鉛の精製を行ってきたが、繰返し処理される浮滓（タリウム滓）の量も増加してきた。このため、滓を系外に除去する必要が生じた。一方、金属タリウムの用途もあるため、この回収を図ることとした。回収は電解液から直接行う方法を採用した。すなわち、電解液に硫酸を添加し鉛を除去した後、電解採取によってステンレスカソード上にタリウムを電着させる。この段階で得られたタリウムは、純度が2Nしかないためアノードの形として铸造しなおし、硫酸浴で電解し、4Nの純度にして市販している。

本法を採用することにより、電解液中の濃度は9 g/l以下にコントロールできるようになり、電気鉛中のタリウム含有率も10 ppm以下が維持可能となった。また、金属タリウムは光学レンズへの用途が開け需要量が増加してきており、三日市にて分離後貯蔵されていたタリウム滓をも取り出して、4N純度の製品を製造してきた。これらのタリウム生産量の合計値を表5に示す。

(2) **省力化と環境改善** 電気炉粗鉛を溶解しアノードを铸造する際に発生する溶鉛滓、および電気鉛を溶解して型鉛を製造する際に発生する型鉛滓は、従来クレーンと柄杓を使用し、人手ですくい取り除去していた。またカソードリボンの溶断についても、作業員1名が必要であった。さらに、電気鉛を型鉛に铸造する際に発生する酸化滓も、人手で掻き取っていた。

表4 鉛電解操業成績（平成3年）

項 目	成 績
生 産 量	892 t/月
通 電 組 数	16組×7槽/組=112槽（内脱Bi 1組）
通 電 電 流	4,300 A
電 流 密 度	DK 122 A/m ²
電 流 効 率	95 %
アノードライフ	16日
カソードライフ	8日
アノード重量	250 kg/枚, 28枚/槽
種 板 重 量	10.8 kg/枚, 29枚/槽
電 解 液 組 成	Pb: 75~85 g/l, T-SiF ₆ ²⁻ : 140 g/l free SiF ₆ ²⁻ : 140 g/l
電 解 液 温	30~40 °C
循 環 量	30 l/min・槽
槽 電 圧	0.466 V
電 力 原 単 位	163 kWh/t・カソード

表5 副産品生産量の推移

年 度	ビスマス (t/年)	酸化アンチモン (t/年)	タリウム (kg/年)	インジウム (kg/年)
昭和55年	58	29	—	9,784
56年	67	46	1,284	12,086
57年	56	49	1,456	12,168
58年	41	58	667	14,116
59年	89	80	1,084	12,056
60年	124	109	1,136	14,381
61年	86	138	1,124	18,350
62年	91	99	1,054	19,920
63年	75	62	2,538	26,889
平成元年	73	65	2,555	28,533
2年	71	163	2,531	28,199
3年	94	177	2,323	29,924

これら人手を要する作業の機械化、自動化を図るため、種々試験をした結果、平成3年に至り、溶鉛滓、型鉛滓はすくい取り方式から、機械による掴み取り方式に変更した。溶型鉛鍋はフードで覆い発生するフェームは吸引し、外部に漏れないようにするとともに、機器の操作のみで滓取り作業ができるようにした（特許出願中）。

また、カソードリボンの溶断を自動化し、人手はスタートの準備のみで済むようにした。電気鉛鋳造時の酸化滓は、機械による自動掻き取り方式に改善した。

このようにして、機械化、自動化を行った結果、1名の省力と同時に作業環境の改善も図れた。

(3) 遮音板用の鉛薄板の製造 鉛の用途の一つとして、建材の遮音板用に鉛薄板の需要が生じたことから、昭和63年3月より製造試験を開始し、平成元年3月より本格的に製造を始めた。

製造能力は22 t/月で、平成元年11月には能力通りの過去最高の生産量を記録した。現在は板厚0.1、0.3、0.5、0.8、1.0 mmの製品5種類を製造中であり、今後の伸びも期待される。生産量の推移を表2に示す。

3.3 副産品の回収

当部門の原料中には、Ag、Bi、In等が含有されているため、これら有価物の回収を行っており、最近の回収状況について記述する。なお、当所の鉛製錬物処理系統図を図4に示す。

(1) インジウム インジウムは、歯科用合金、ITO用素材としての需要の伸びに伴い、生産量も増加の一途をたどり、その量は表5に示す通りである。設備の増強、採取率向上の技術改善を図りながら、現在は2,500 kg/月と日本最大の生産を行っている。

また、エレクトロニクス分野の素材として使用される7N、8N等の高純度品の原料としてのInには、従来以上に純度の高い品質の製品が求められており、昭和63年には高純度材料用のIn製造技術確立し、上記数量の内数として200～300 kg/月の生産を行っている。

当社のインジウム製造フローを図5に示す。

(2) 酸化アンチモン、ビスマス 両製品の生産量は、銅製錬あるいは亜鉛製錬の原料事情により変動するが、表5に示す通りビスマスは、他社粗鉛の受託精製があった時期以外余り大きな変動はない。酸化アンチモンについても同様のことがいえるが、生産量が大きく増加している平成2、3年は、需要増に合わせて、外部より金属アンチモンを購入して対応したことによる。

(3) 銀 銀の生産量は、現在約4～5 t/月である。当所の製品の形は、図4のフローシートに示すように、酸化炉より産出される粗銀であり、昭和56年1月から、これを当社の日立工場に送り電気銀としている。

当部門から産出される銀は、当社全生産量の約15%を占める。

図5 インジウム製造工程フローシート

4. 将来の展望と今後の課題

当所の鉛製錬は、今まで同様、今後とも銅製錬、亜鉛製錬の付帯設備としての位置付けは変わらない。したがって、今後とも両部門から産出される半製品、残渣の処理を続けて行くことになる。この役目を果たしつつ収益の向上を図っていくために、操業の効率化、コストの削減、環境の保全等をさらに進めて行かねばならない。

これらの実態を踏まえ、各部門毎に今後の課題を考えると次のようになる。

(1) 溶錬部門 原料に見合った適切な調合方法の確立、および造粒前処理設備の改善、これらを利用した良好なペレット製造による省エネルギー、さらには、電気炉煙灰等繰返し物を低減し、コストを低減する。

(2) 電解部門 ハンドリング設備の一層の効率化により、コスト削減と収益の向上を図る。

(3) 副産部門 Ag、Bi、Sb等の回収率の向上、Inについては、前処理工程に溶媒抽出法等の新しい技術を導入して、省力化と同時に採取率の向上を図る。

5. 結 言

最近約10年間当所の鉛部門は、銅部門、亜鉛部門の付帯設備としての役割を期待され、両部門の半製品処理を実施し、その期待に十分に答えてきた。今後ともその役割にこたえるべく、省エネルギーなどのコストダウンはもとより、副産品回収技術の向上に努めていきたい。