直島製錬所における銅製錬および副産物の製造* (三菱マテリアル株)

阿 島 俊 ¹

Copper Smelting and Refining at Naoshima Smelter

by Shun-ichi AJIMA¹

The Naoshima Smelter and Refinery, which is located in the Seto Inland Sea, about 200 kilometers west of Osaka, has three major activities such as copper and lead smelting and refining, and also precious metals refining. As for the copper division, two old smelter lines, i.e. conventional reverberatory furnace line and small continuous line, were in operation during 80's. In November 1989, it was decided to replace the two old smelters with new larger continuous smelter to modernize and make more efficient the overall smelter operations. The construction work took one and half years to be completed and the operation of the new plant was started in May 1991. At the same time the existing two smelters were shutdown. Moreover the copper tankhouse was expanded by two blocks, 64 commercial cells, for the purpose to fill somewhat the gap of production capacity between smelter and refinery. By this expansion, the cathode production capacity was increased from former 13,800 to 15,500 mtpm including the slight increase of current density. This paper introduces the current operations of copper at Naoshima.

[1. Naoshima Smelter & Refinery, Mitsubishi Materials Corporation]

1. 緒 言

直島は岡山県玉野市の対岸の瀬戸内海に浮かぶ周囲17 kmの小島で、当社は76年前の大正6年ここに銅製錬所を設立し、翌7年にグリーンチャージの反射炉方式で300 t/月の粗銅生産を開始した。以来数々の改良を加え生産能力の増強を行ってきた。昭和44年に第2反射炉および第1電解工場を設置、昭和48年に第1反射炉を休止し、昭和49年に連続製銅炉および第2電解工場を設置、更に昭和58年に連続製銅炉の増強を行いアノード生産能力20,000

t/月、電気銅生産能力13,800 t/月の体制となった。銅溶錬設備は従来反射炉系設備と連続製銅設備の2系列の操作を行ってきたが平成3年5月にアノード生産能力20,000 t/月の大型の連続製銅炉が完成し、操作を開始、従来の2系列の設備を休止した。さらに平成4年7月に第2電解工場の増強を行い電気銅生産能力は15,500 t/月となった。図1に直島製錬所の全景、図2に銅製錬の主要生産量の推移、図3に銅製錬工程のフローシートを示す。

2. 操 業 概 要

2・1 原料

当所はかつて生野鉱山の付属製錬所であったことから全量国内鉱を処理していたが現在はカスタムスメルターとして銅精鉱は全量海外に依存している。主な輸入先はフィリピン、チリ、カナダ、マレーシア、オーストラリア等である。銅精鉱は、運搬船により運ばれ、2万t岩壁で荷揚げされコンベヤにて貯鉱舎に運

図1 直島製錬所の全景

図2 銅溶錬主要生産量の推移

* 1993年3月31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: 銅溶錬, 連続製銅設備, 銅電錬, 硫酸工場

図3 銅溶錬工程フローシート

ばれる。貯鉱舎は3万tおよび7万t能力の2鉱舎がある。銅精鉱以外の金銀滓、故銅等の2次原料は全量国内から集荷され銅溶錬工場にて処理される。

2・2 銅溶錬工場

当所では従来、昭和44年に操業を開始した反射炉系設備と昭和49年に操業開始した連続製銅設備（以下旧連製）の2系列の銅溶錬設備にて操業を行ってきた。

反射炉系設備は長期休転による大炉修なしで操業が続けられ、またPS転炉による故銅・残基銅・繰返物などの塊状物の処理が容易であるなどの利点を有する。

連続製銅設備の特長は以下の通りである。

(1) S炉・CL炉・C炉の3炉を持ち樋で連結されている。

単一炉で連続製銅を行うには鍍と粗銅を同時に生産させなければ

ならないが、これは通常の銅精鉱では原理的に無理がある。S炉（溶錬炉）で銅精鉱の部分酸化を行い65～70%の銅品位の鍍をつくることでCL炉（分離鍍炉）で分離された鍍のslagは低く保たれ水砕してそのまま外販可能であり、S炉の燃料としては若干の粉炭を使うだけで済む。C炉（製銅炉）では鍍を酸化して粗銅に仕上げるが反応熱を利用し残基銅や故銅等の処理ができる。各炉が樋でつながれていることによりレドール運搬による漏煙がなく環境面でも優れている。また鍍や鍍のタッピングが不要であり高度な自由化が可能で操業人数が少ない。

(2) S炉・C炉でのトップブローランスの採用

S炉でランスを用いて銅精鉱を溶体に吹込み溶解させるinjection smeltingの採用は他のプロセスと大きく異なる点であり、固液反応であるために伝熱特性に優れ高品位鍍、酸化鍍のいわゆる難溶鍍も瞬時に溶解する特長を有する。その結果、溶錬炉の単位容量当たりの銅精鉱溶解速度は反射炉や自溶炉に比べ2～6倍と高く、炉の小型化が可能であり、スペース、設備投資額ともに少なくて済む。

(3) 高SO₂排ガスを発生させるので排ガス量が少ない。

燃料としてはS炉で若干の粉炭を使うだけであり、またS炉およびC炉では酸素富化空気を用いておりさらに酸素効率が高いこともあって、各炉から排出される排ガスは他のプロセスの排ガスに比べ少量でかつ連続である。またPS転炉のようなガス量、SO₂濃度の変動がなく安定したガスを硫酸工場に供給できる。したがって排熱ボイラ、コットレル、硫酸工場等の排ガス処理設備がコンパクトでかつランニングコストも少ない。

このように連続製銅設備は省力、省エネ、環境対策等の種々の利点を有し、従来法に比べコスト的に優れている。

従来は2系列の利点を生かした効率的な操業を行ってきたが、近年のエネルギーコストや人件費の上昇等によりなお一層の効率向上が必要となってきた。そこで製錬効率の抜本的改善を究極の目標とし2系列の設備を大型連続製銅設備に一本化すべく設計や操業に必要な種々の技術開発を進めてきた。その結果、従来の連続製銅設備はオリジナルでは4,000 t/月のアノード生産能力であったが高酸素負荷により8,000 t/月のアノード生産能力にまで増強され、反射炉系設備と合せてアノード生産能力20,000 t/月体制となった。さらに故銅、残基銅等の連続製銅設備での処理技術の開発や不純物管理技術の開発、長期キャンペーンを達成し得る炉の構成の開発などが行われ、連製一本化の技術的基盤が整った。その他に全国的な労働力不足の下で省力化の必要性などの

表1 直島製錬所の銅溶錬設備

	従 来 体 制			新 体 制		
	連続製銅設備			大型連続製銅設備		
給 鉱 量	39 t/h			41 t/h		
主 要 設 備	S 炉 CL 炉 C 炉 保温炉 精製炉 アノード鑄造機	8mφ 1,800 kVA 6mφ 100 t 炉 1基 100 t 炉 2基 10mφ 40 t/h モールド 16面	流動焙焼炉 反 射 炉 P S 転 炉 精 製 炉 アノード鑄造機	1基 1基 3基 300 t 炉 2基 13mφ 50 t/h モールド 24面	S 炉 CL 炉 C 炉 精製炉 アノード鑄造機	10mφ 3,600 kVA 8mφ 400 t 炉 2基 21mφ 100 t/h モールド30面×2連
アノード生産量 (年平均ベース)	8,000 t/月			8,000 t/月		
鉱 石 出	—			4,000 t/月		
計	8,000 t/月			12,000 t/月		
				20,000 t/月

図4 新連続製銅設備フローシート

表2 新連続製銅設備仕様

設備	項目	仕様
鉱石ドライヤ	能力	100 wet t/h
給鉱タンク	能力	120 t/h S 炉：リフトタンク 5 基 C 炉：加圧タンク 2 基
S 炉	炉型 炉径 炉高 炉深 ランス	円形 1 基 10.1 mφ (内径) 4.0 m 1.5 m 4 B × 9 本
CL 炉	炉寸 トランス容量 電極	楕円形 1 基 12.5 m × 5.9 m (内寸) 3,600 kVA 16 B × 6 本
C 炉	炉型 炉径 炉高 炉深	円形 1 基 8.05 mφ (内径) 3.6 m 1.1 m
精製炉	能力 寸法	400 t 2 基 4.1 mφ × 13.5 m L
铸造機	能力 型式 テーブル寸法 モールド数	100 t/h 2 連モールド ウォールカータイプ 21.0 mφ 30 面 × 2 連 = 60 面
排熱ボイラ	能力	S ボイラ 40 t/h C ボイラ 20 t/h
コットレル	型式	水平型フロータイプ 2 基
酸素プラント	能力	No.1 4,000 Nm³/h 80% O₂ No.2 8,000 Nm³/h 80% O₂ No.3 10,300 Nm³/h 80% O₂

背景もあり、平成元年末に大型の新連続製銅設備（以下新連製）を建設することが決定された。

新連製は平成3年5月に操業を開始し従来の2系列の設備は休止された。表1に従来の2系列体制と新連製一本化体制の能力と主な設備の比較を示す。アノード生産能力は従来と同じ年平均ペースで20,000 t/月である。新連続製銅設備のフローシートを図4、主な設備仕様を表2に示す。

旧連製と新連製の主な相違点は以下の通りである。

(1) 炉の大型化とランスの増大

銅鉱処理量は旧連製の2倍強となるために、S炉は旧連製の8 mφから10 mφへ、C炉は6 mφから8 mφへと大型化された。またランスについてはS炉は旧連製の3 inchφ・8本から4 inchφ・9本へ、C炉は3.5 inchφ・5本から4 inchφ・10本へと増大された。

(2) 2次原料の処理

従来、反射炉系設備で処理していた2次原料もすべて新連製で処理することが必要となり、2次原料については以下の5グループに分類して処理することとした。-6 mm品は調合鉱とともにランスよりS炉へ、6～50 mm品はS炉天井装入口よりS炉へ、故銅はプレス品としてS炉天井装入口よりS炉へ、残基銅はC炉天井装入口よりC炉へ、廃モールドや廃アノードなどは精製炉へ装入して処理することとした。

(3) 保温炉の廃止

旧連製では、C炉産出粗銅は一旦保温炉に入り、これよりレールに移し精製炉まで運搬されていた。新連製ではこれによる漏煙対策と建設費削減の目的で保温炉を廃止し、C炉産出粗銅を樋にて精製炉へ直接流入させることとした。

(4) リフトタンクの採用

乾燥鉱のS炉への装入については、旧連製では炉頂に加圧タンクを設けこれよりS炉の各ランスへ給鉱していたが、給鉱量の変動の問題があった。そこで新連製ではリフトタンクを採用し、ランスへの給鉱量を安定させ、かつ給鉱率を上げることとした。

(5) 水冷式S炉アップテークの採用

ボイラおよびアップテークでのダスト問題を軽減させることを目的に日比共同製錬(株)玉野製錬所の自溶炉のアップテークで実績のある水冷方式をS炉のアップテークに採用した。これは下側が水冷式ジャケットで上側がボイラの構成になっている。

新連製の操業概要は以下の通りである。

a. 調合・乾燥 銅精鉱は7万tおよび3万t貯鉱倉より調合鉱倉へ運ばれ一定の品位となるように調合される。この際、繰返し中間品や粉状の金銀滓、粉炭なども混合される。調合鉱倉では約1,300 tのベッドが2山作られる。調合鉱倉でリクレーマにより切り出された調合鉱はロータリーキルンおよびフラッシュドライヤの乾燥設備にて水分1%以下に乾燥される。この乾燥鉱に

珪砂・石灰の溶剤、さらに繰返し煙灰やC鍍が加えられ給鋇用リフトタンクへ運ばれる。

b. S炉 リフトタンク内の原料は気流輸送によって運ばれランスを通してS炉内の溶体中に吹込まれる。5基のリフトタンクは交互に作動し、全体としては連続的に給鋇が行われる。ランスは給鋇用内管(2B)と送風用外管(4B)の2重管となっており、外管側の送風には45~50% O₂の酸素富化空気を用いている。溶体中に吹き込まれた約80~85 t/hの銅精鋇は急速に溶解および酸化反応し鋇と鍍を生成する。鋇品位は通常67~69%となるようにコントロールしている。また炉頂より故銅類のプレス品および金銀滓類の塊状物が装入され処理される。操業中は、粉炭により熱バランスをとり、重油は使用しない。

S炉で生成した鋇鍍は混合した状態で炉から連続的にオーバフローし、樋を経由してCL炉へ流入する。

c. CL炉 CL炉は6本のカーボン電極を配置した電気炉で、流入した鋇と鍍は炉内で比重差により分離し、鍍中のCuは通常0.6~0.7%に低下する。約55~60 t/hのCL鍍はオーバフローにより連続的に排出され海水にて水砕される。約45~50 t/hの鋇はサイフォンで連続的に排出され樋を経由してC炉へ流入する。

d. C炉 C炉では流入した鋇をランスからの送風によって酸化し、粗銅とC鍍が生成する。ランスはS炉同様に2重管となっており、溶剤の石灰石は内管より、送風は外管より吹き込まれる。送風には30~35% O₂の酸素富化空気を用いている。C炉では溶剤として石灰石を用い、Cu₂O-CaO-Fe₃O₄の3成分よりなる通称ライムスラグを形成する。このスラグは高マグネタイト含有にもかかわらず流動性が良い。またC炉での酸化の程度によってC鍍中のCu濃度が変化するので通常14~15%になるようにC炉の送風をコントロールしている。C炉では反応熱のみで熱余りとなるために炉頂より残基銅や故銅などの銅系冷剤を処理する他にランスから水砕・乾燥したC鍍を装入し溶体温度を調整している。C炉内で生成したC鍍はオーバフローにより連続的に排出され水砕される。水砕後のC鍍は乾燥され一部はC炉の冷剤用として使用されるが基本的に約7~9 t/hのC炉生成分はS炉へ繰返し処理される。約33~35 t/hの粗銅はサイフォンで連続的に排出され、樋を経由して精製炉に直接流入する。精製炉はバッチ操業のために一つの炉が満杯になると樋を切替えて他の炉へ粗銅を流入させる。

e. 精製炉 精製炉へ流入した粗銅は比較的残留Sが高く精製炉での酸化に時間を要するので、ある程度粗銅が入ったところ

で受入れしなごらの酸化(受入酸化)を開始する。満杯後の酸化(本酸化)が完了すれば重油による還元を行い、その後アノード製造を行う。製造機はモールド2連式60面で能力は100 t/hである。精製炉は400 t炉2基使用であり、粗銅流入量は33~35 t/hであるので、1サイクルは11~12 hとなっている。

f. 排ガス系 S炉およびC炉の排ガスは各々排熱ボイラーで熱回収され350~400℃となり、コットレルで除塵後硫酸工場へ送られる。硫酸工場入口で約15% SO₂ 1,800 Nm³/minの高SO₂ガスである。精製炉の酸化時の排ガスはSO₂を含有するので硫酸工場へ送り、酸化時以外の時の排ガスは鋇石乾燥設備に送り熱利用を行っている。またアノード中の不純物濃度をコントロールするために、S系コットレルの一部の煙灰は系外へ抜出されスラリー化して煙灰処理設備へ送られるが、他のボイラおよびコットレル煙灰はS炉へ繰返し処理している。

2・3 銅電鍍工場

銅電鍍工場は昭和44年および昭和49年に稼動した2棟あるが平成4年7月に一部増強し電気銅生産能力は15,500 t/月となっている。

生産された金銀スライムは当所貴金属工場に送られ金銀などの回収が行われる。

表3に操業条件を示す。従来方式の電解工場であるがアノードピッチが97 mmで設計されており、床面積効率の向上、電解電力の低下に寄与している。電解液は、電極面に対して平行に供給するサイド還流方式を採用しており、液組成および温度の均一化を図っている。浄液は電解採取方式であり、後液より粗硫酸ニッケルを生産している。また、アノードプレス、耳下切削を行っており種板用母板にはステンレスを使用している。

2・4 硫酸工場

硫酸工場では図5のガス処理フローシートに示したように6カ所のガス源を2系列の硫酸工場で処理している。第2工場は850 t/日の硫酸製造能力をもち銅溶鍍排ガス・鉛溶鍍焼結炉排ガス・使用済硫酸分解ガスを処理している。鉛溶鍍焼結炉排ガスには有機物(ビチューメン)が多く含まれ硫酸着色の原因となるため単独の燃焼炉を設け酸着色成分を分解燃焼しボイラーで排熱回収後第2工場に導入している。硫酸プラントはルルギ式シングルコンタクト方式で転化器触媒はリング触媒を使用している。また4層を出たガスの一部を発硫吸収塔に導入して発煙硫酸を3,800 t/月生産している。

第3工場は1,000 t/日硫酸製造能力を持ち銅溶鍍排ガス、精製炉酸化時排ガスを処理している。第3工場は、以前は反射炉から

表3 銅電鍍工場操業条件

項 目	設 計 値
電気銅生産能力	15,500 t/月
普通槽	槽 数 768
寸 法	5.4 m L × 1.2 m W × 1.25 m H
材 質	鉄筋入コンクリート PVCライニング
アノード数	54 枚/槽
カソード数	53 枚/槽
アノード	寸 法 980 mm L × 960 mm W × 44 mm T
	単 重 365 kg
	ピ ッ チ 97 mm
	ラ イ フ 25 日
	残 基 率 15.2 %
種 板	寸 法 1,000 mm L × 1,000 mm W × 0.6 mm T
	重 量 7 kg
電 流	密 度 226 A/m ²
効 率	96.5 %

図5 ガス処理フローシート

表4 主要生産量の一例
（'93年1月実績）

項 目	量 (t/月)
鉱石処理量	56,329
アノード生産量	23,634
内訳	
鉱石出	19,640
故銅出	618
残基銅出	3,376
水電	35,020
碎気銅	15,701
粗硫酸	119
濃硫酸	43,686
発煙硫酸	4,457
排脱石膏	3,074
排水石膏	3,320
煙灰処理量	300

表5 鉱石1t当たり主要原単位（'93年1月実績）

項 目	銅溶錬	銅電錬	硫 酸
燃料			
重油 (l/t)	13 ^{*1}	—	1
石炭 (kg/t)	38	—	—
電力 (kWh/t)	141	94	77
酸素 (100%換算) (Nm ³ /t)	208	—	—
溶剤			
珪酸 (kg/t)	111	—	—
石灰石 (kg/t)	49	—	—

*1 通常鉱石ドライヤ、精製炉で使用

発生する低濃度の排ガスを処理していたので薄硫酸が産出し石灰石で中和する中和石膏工場を設置していたが、現在は銅溶錬排ガスが高濃度になり、その必要はなくなっている。第2工場と同じルルギ式シングルコンタクト方式で転化器触媒もリング触媒を使用している。

両プラントともに空冷の熱交換器があるので、第2工場ではボイラ給水加熱に、第3工場では排熱ボイラに熱風を導入し熱回収を行っている。

第2、3工場のテールガスは、それぞれ塩基性硫酸アルミ法による排脱設備を通して脱硫を行い3,200t/月の石膏を生産し隣接する石膏ボード工場に販売している。硫酸工場精製系から排出される洗浄水はすべて排水処理工場に送られここで3段中和により石膏と重金属スラッジを回収しており、前者は石膏ボード工場に販売し後者は銅溶錬工場に繰返されている。

銅溶錬設備が連続製銅法に一本化され高濃度のSO₂ガスが安定して得られるので硫酸プラントの操業は非常に安定したものとなっている。

表6 分 析 値 （単位：*印 ppm, その他は%）

	Cu	Fe	S	Pb	Zn	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
銅精鉱	32.99	21.23	28.18	0.24	0.49	8.74	0.32	2.65
銅 錠	68.6	7.7	20.9	0.46	0.31	0.00	0.04	0.00
C L 緩	0.70	35.8	0.41	0.13	1.04	33.5	6.2	4.6
C 緩	14.0	42.7	0.11	0.77	1.53	0.09	16.0	0.05
アノード	99.1	0.004	0.005	0.35	0.005	—	—	—
電気銅	99.99	—	3*	0.2*	—	—	—	—

2・5 煙灰処理工場

処理煙灰が転炉コットレル煙灰からS炉コットレル煙灰へと変更となり処理工程も大幅に変化した。

S炉煙灰は転炉煙灰に比し銅濃度が高く、亜鉛濃度が低い。そのため浸出条件強化を行うとともに浸出液からの硫酸亜鉛回収工程を廃止した。

S炉コットレル煙灰はスラリー状で煙灰処理工場に送られ、遊離酸濃度100g/l程度の硫酸酸性で浸出、汙別する。浸出液は液中の主に銅および砒素を回収するための中和を行い、汙別後排水処理工場に送られる。中和液物は銅溶錬へ繰返す。一方鉛を主成分とし砒素およびカドミウムを相当量含有する浸出残渣は鉛原料として鉛溶錬へ送られ全量自家処理されている。

3. 主要操業成績

表4に主要生産量の一例として平成5年1月の実績を示す。新連製はスタートアップ後S炉給鉱系や排ガス系で問題が発生したが種々の対策を実施した結果、順調な操業が続けられている。表5に平成5年1月の主要原単位を示す。反射炉系設備が休止されたために、燃料は大幅に削減され、また排ガス量が大幅に減少したことにより硫酸工場の電力が大幅に減少している。表6に平成5年1月の分析値を示す。銅精鉱の品位は近年徐々に高まり最近では平均で32～34%となってきたが連続製銅設備はフレキシビリティがあり何ら問題なく操業が可能である。また最近では銅電錬での高Pbアノード対策技術が確立され、アノード中のPbが0.3～0.4%でも問題なく操業が可能となり、煙灰処理工場の負荷軽減ができています。

4. 今後の課題

当所の銅製錬は従来より省エネ、省力化を進めてきたが今回の新連製一本化体制により大幅な生産性の向上が達成された。しかし、新連製の銅溶錬についてもコストのおよび技術的に解決すべき問題点が残されており、さらに体質強化、技術力向上を図り、理想的な銅製錬所となるべく努力していきたい。