

Ⅲ. 非鉄金属の基礎知識

3.1.1. 銅の製錬技術

10月号からは第3章製錬編「3.1. 非鉄金属製錬技術」のうち、銅製錬(銅自体の製錬)、銅の電解と副産物、鉛・亜鉛、ニッケル製錬について4回に分けて紹介する。

今号は銅製錬について、原料、SX-EW法などの湿式銅製錬法、自熔炉など乾式銅製錬法のうち概要、熔錬法、製銅工程紹介、銅熔錬法の比較を紹介する。

3.1.1. 銅の製錬技術

(1) 原料

自然銅も自然界には存在するが、商業的に処理される銅鉱石は酸化鉱と硫化鉱である。銅製錬では主に硫化銅鉱、とりわけ黄銅鉱(Chalcopyrite、 CuFeS_2)を処理している。酸化銅鉱は浮遊選鉱による濃縮ができず、その利用は限定的であった。鉱量的にも酸化鉱床は硫化鉱床の酸化を受けやすい表面部に限られ、今後は徐々に鉱量が減少する傾向にある。

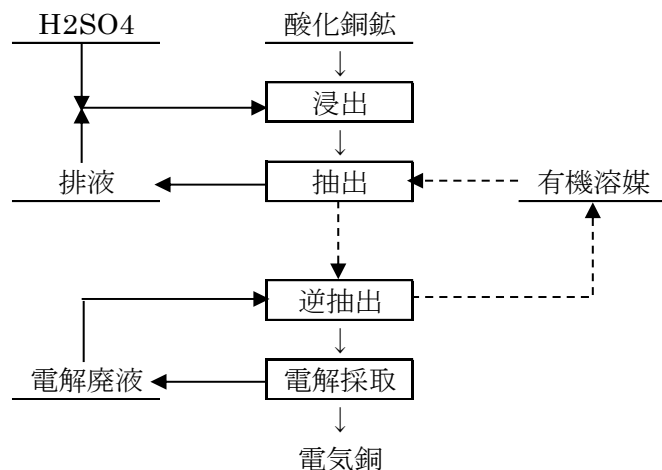
(2) 湿式銅製錬法

① SX-EW法(Solvent Extraction and Electrowinning)

酸化銅鉱石は不透性シート等を張った Leaching Pad に銅鉱石を積み上げる Heap-Leaching や、未破碎銅鉱石を単に堆積する Dump-Leaching で銅を硫酸浸出する。従来は浸出して溶解した硫酸銅をイオン化傾向の差を利用し、安価な屑鉄で還元して沈殿銅を回収していた。沈殿銅中の不純物濃度が高く、直接利用できずに乾式製錬で再処理していた。硫化銅鉱に対しては代表的な銅鉱石である黄銅鉱が硫酸に対して大変安定で、長時間をかけても十分な銅浸出率を得られず、湿式法の実用化は進んでいない。硫酸以外の酸の利用、バクテリアによる硫化物の酸化、加圧浸出等の方法も提案されているが、高試薬代、低選択性で不純物まで浸出する等の問題があり、研究段階に留まっている。

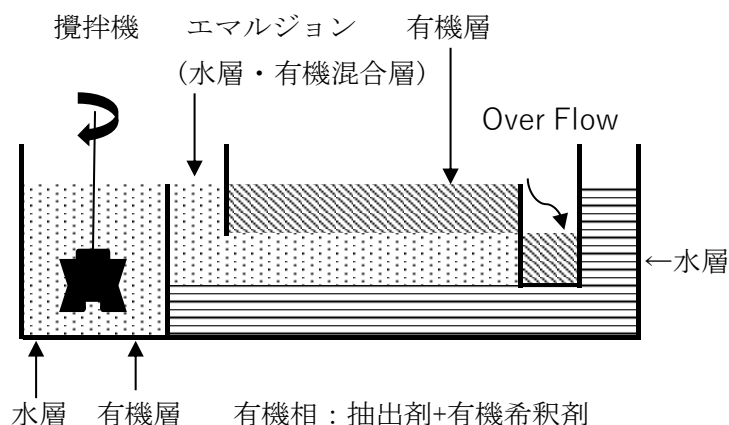
1960年代に入り浸出液から選択的に銅を抽出するオキシム系抽出剤、商標 LIX を米国の General Mills 社が開発し、酸化銅鉱の処理に革新的な変革をもたらし、商業的に販売可能な電気銅の直接生産が可能になった。現在、LIX 系抽出剤は BASF 社が、ACORGA 系抽出剤を Solvay 社が開発・製造・販売している。抽出剤は水層が高 pH 領域・低酸性で銅イオンを吸収し、低 pH 領域・高酸性では銅イオンを放出する性質を利用している。溶媒抽出の抽出・逆抽出操作で銅濃度を上げ、電解採取で電気銅を生産している。SX-EW 法のフローを図 3-1-

1-1 に示す。抽出・逆抽出では水相と有機相を機械的に強攪拌して混合する Mixer-Settler を使用している。図 3-1-1-2 にその構造を示す。



(出典)「湿式製錬による銅鉱山開発技術」JOGMEC、2005

図3-1-1 SX-EW法フローシート



(出典)「湿式製錬による銅鉱山開発技術」JOGMEC、2005

図3-1-1-2 Mixer-Settlerの構造

電解採取工程では、逆抽出液からステンレス・カソード板上に銅を還元・電着させ、これを剥離して電気銅を生産している。鉛合金アノード板上では酸素と水素イオンが発生して硫酸を再生して逆抽出工程に繰り返している。乾式銅製錬と遜色のない品質の電気銅を生産可能である。

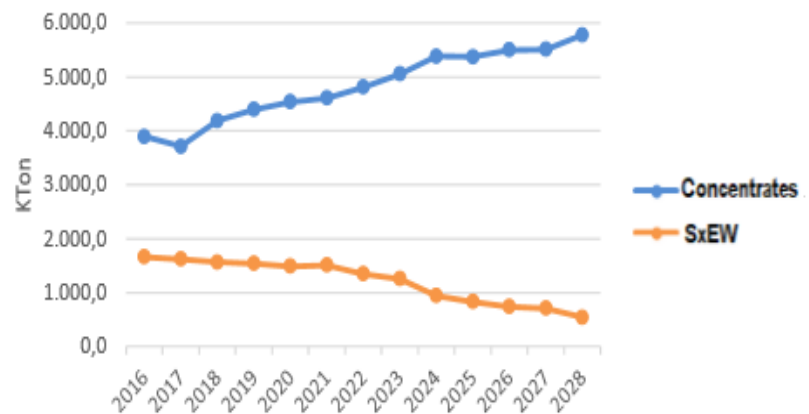
SX-EW 法では価値の高い Au、Ag、Mo を回収できない欠点があるが、今まで利用が限定されていた酸化銅鉱や低品位硫化銅を原料に、安価な設備費・運転費で高品質の電気銅を生産する利点がある。主に乾燥地帯で採用されているが、徐々に湿潤気候な地域に採用地域を

拡大している。2018 年の WBMS のデータによると SX-EW 法での電気銅生産は全電気銅生産の約 16%を占めるまで成長している。

SX-EW 法では銅以外にも脈石中の酸化物・炭酸塩が多量に硫酸を消費し、乾式銅製錬で多量に副生し、液体で輸送・貯蔵が困難で輸送費が高い硫酸を大量に消費する利点がある。しかし、世界の銅生産国であるチリでの SX-EW 法

・銅精鉱の生産予想を

図 3-1-1-3 に示すが、酸化銅鉱の存在は鉱床上部に限定され、今後は SX-EW 法での電気銅生産は減少すると予想している。



(出典)Cochilco 2017

図 3-1-1-3 チリでの銅精鉱、SX-EW 法の生産予想

② 直接浸出法

硫化銅鉱(黄銅鉱)の湿式製錬は長年に渡り研究されて来た。しかし下記の理由から実操業例は大変少ない。

・黄銅鉱の硫酸に対する安定性

黄銅鉱の硫酸浸出の速度が大変遅い

反応速度の促進にはオートクレーブでの高温・加圧浸出が必要

オートクレーブの腐食・摩耗・攪拌条件は未だ研究の途上で設計が困難

・貴金属回収

高価な貴金属が硫酸に不溶、浸出残渣のシアン等による再処理が必要

実収率は乾式製錬並みに維持する必要性有り

・浸出残渣の処分

乾式製錬では有害不純物はスラグ化(ガラス化)し安定化

湿式製錬では溶解度のある PbSO_4 等を含む浸出残渣が発生、堆積場管理が問題

使用する酸は低価格、入手が容易、溶解する元素が選択的な硫酸(H_2SO_4)が一般的に選ばれている。塩酸(HCl)は下記の理由から用途が限定されている。

・浸出元素に選択性が少なく、浸出液の精製が困難

・ HCl は NaCl から NaOH を製造する際の副産品、供給先が限定され高価

・金属材料に対し強腐食性

非鉄金属と錯塩を形成し、浸出効率を上げる NH_3 等の添加は価格面の問題から限定的である。

硫化物に対する湿式製錬法は硫黄の取り扱いで 3 種類の化学プロセスに大別される。

- ・硫化水素(H_2S)発生型
- ・元素硫黄(S)発生型
- ・硫酸(H_2SO_4)発生型

設備的には大気圧型、加圧型 2 種類に大別される。大気圧浸出は設備費が安価で取り扱いは容易であるが、反応速度が遅く、加熱蒸気が増加する問題がある。

- ・大気圧浸出：住友金属鉱山社のニッケル製錬(MCLE: Matte Chlorine Leach Electrowinning)

亜鉛製錬残渣処理での高温高酸浸出(Hot Acid Leaching)

OUTOTEC 社の亜鉛精鉱の大気圧直接浸出法

- ・加圧浸出：Morenci 鉱山の銅精鉱の加圧浸出

Ecometales 社の銅精鉱の加圧浸出(検討中)

住友金属鉱山社の酸化ニッケル鉱処理、HPAL(High Pressure Acid Leach:高圧硫酸浸出)法

DOWA 社が開発した亜鉛製錬残渣の還元加圧浸出法

亜鉛精鉱の直接加圧浸出法

a. Morenci 鉱山

Morenci 鉱山の株主は 72% Freeport-McMoRan、15% 住友金属鉱山(SMM)アリゾナ社(80%SMM 社、住友商事社 20%)、13% SMM Morenci 社(SMM 社 100%)。フローシートを図 3-1-1-4 に示す。

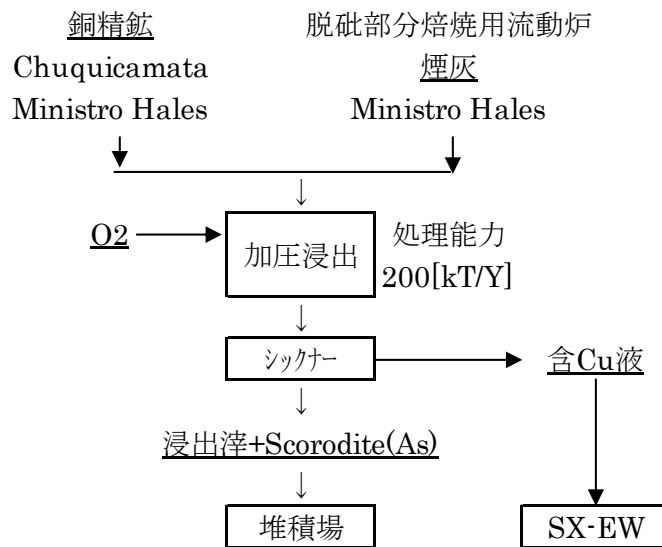
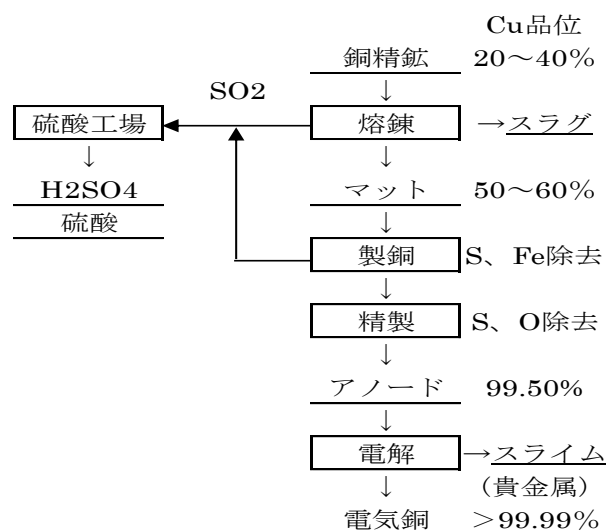


図3-1-1-5 銅精鉱の加圧浸出フロー

(3) 乾式銅製錬法

① 概要

乾式銅製錬の典型的なフローシートを図 3-1-1-6 に示す。



(出典)「銅溶錬プロセスの変遷と今後の動向」MERIJ、2004

図3-1-1-6 乾式銅製錬のフローシート

② 熔錬法

熔錬工程では銅精鉱を処理し、マツト(鉍:Matte、 $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$)を製造している。熔錬プロセスは大きく分けて 2 種類に分類される。

銅精鉱の熔融: 反射炉、熔鉍炉、電気炉

銅精鉱の酸化: フラッシュ・スメルティング 気相で酸化、自熔炉

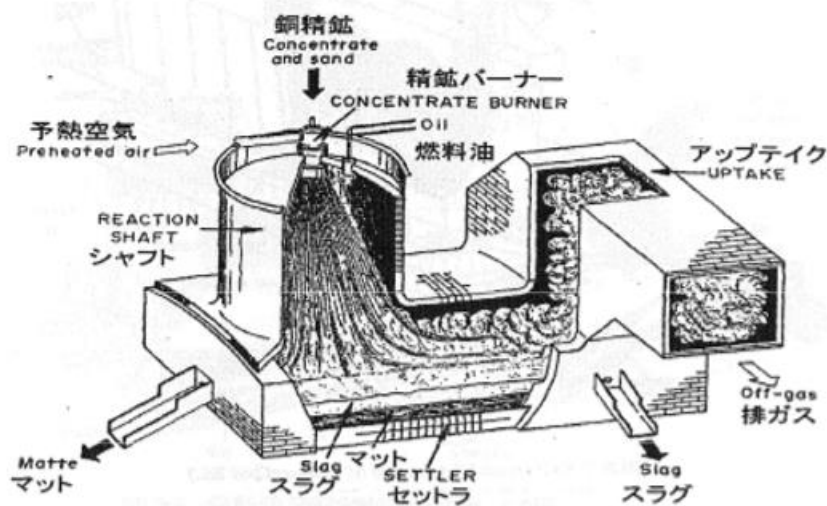
バス・スメルティング 熔体内で酸化

羽口型 : 側吹炉、底吹炉

ランス型: 三菱炉、TSL 炉

・自熔炉(Flash Furnace)

フィンランドの Outokumpu 社が 1949 年に開発し Harjavalta に設置した熔錬炉で、乾燥した銅精鉱と珪酸鉍を加熱空気や酸素富化空気と一緒に精鉍バーナーを通じて水冷シャフトの上部から供給する。銅精鉱を高速で酸化して、その熱を利用してマツト、スラグ、そ



(出典)「自熔炉銅製錬」JOGMEC、2005

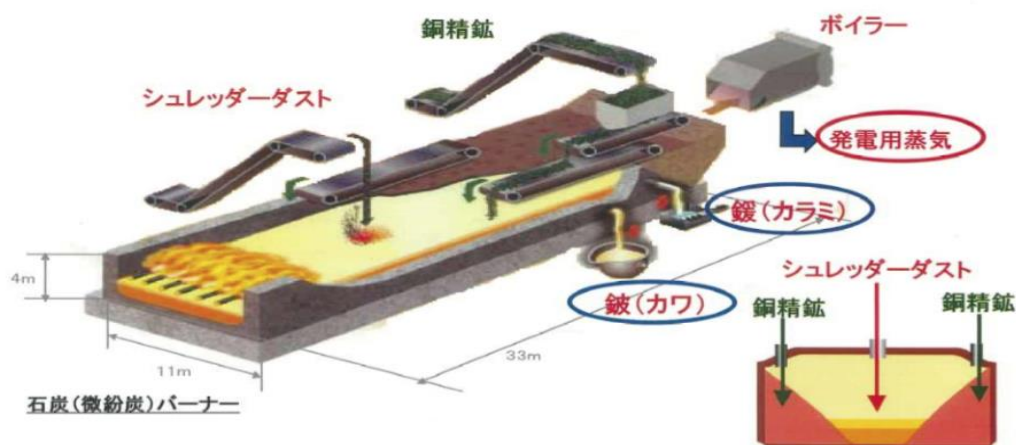
図 3-1-1-7 自熔炉の構造

して SO_2 を含む排ガスが発生する。マツト・スラグの混合熔融物は炉下部の熔体上に落下し、スラグとマツトを比重差で分離する。炉の熱バランスはほとんど銅精鉱の酸化熱で維持している。現在はフィンランドの総合資源・製錬技術エンジニアリング会社である Outotec 社がその技術を保有している。マツトは次の製銅工程に送られ、 SO_2 を含む排ガスはボイラーで熱回収後、硫酸工場で除塵・洗浄し、転化器内の触媒で SO_2 を SO_3 に酸化して硫酸を製造する。図 3-1-1-7 に自熔炉の構造図を示す。

なお、日本で初めて Outokumpu 社の自熔炉を導入したのは、古河鉍業(現古河機械金属)で、独自の技術改良を加えて足尾鉍業所で 1956 年に操業を開始した。それ以降は、日本の非鉄製錬各社はこぞってこの自熔炉鉍炉を導入していった。

・反射炉

反射炉は処理能力が大きく、以前は代表的な銅熔錬法だった。しかし、低熱効率で燃料を多消費し、排ガス中の SO_2 濃度が低く硫酸製造が困難なことから更新・休止が進んでいる。図 3-1-1-8 に小名浜製錬の反射炉の構造を示す。



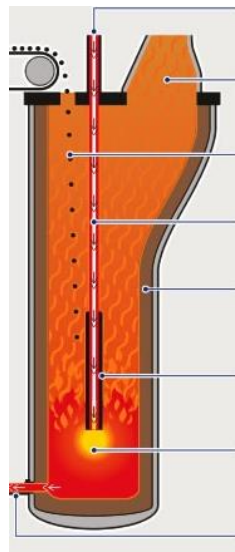
(出典) 小名浜製錬、2008

図 3-1-1-8 反射炉の構造

小名浜製錬所では燃料多消費型な点を利用し、ダイオキシンの副生がなく、多量の混合プラスチックやシュレッダーダストを処理し、熱・有価金属を回収している。低 SO_2 濃度の排ガスは排脱工場で処理し石膏を生産している。

・TSL(Top Submerged Lancing)炉: ISASMELT 炉、Ausmelt 炉

原型の ISASMELT 炉は Mount Isa Mines 社(現在の Glencore 社の一部)と Australian government's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO)が開発したプロセスである。図 3-1-1-9 のように耐火煉瓦ライニングを施した円筒状の炉体の上部にランスを設置し、炉下部にはスラグ・マット、または金属からなる熔融浴がある。炉上部の開口部から原料や可燃物を投入するが、酸素富化空気とともにランスから旋回流で炉内に吹き込む場合もある。ランスは内部の酸素富化空気冷却され、凝固スラグが先端部に付着して保護される。熔体は炉下部の 1~2 個のタップホールから抜き出す。TSL 炉は構造が簡単で建設費・運転コストが比較的安価で、銅、鉛、ニッケル、そして各種スクラップの処理に幅広く利用されている。



空気、酸素、燃料
 排ガス+煙灰
 原料
 ランス
 耐火煉瓦
 凝固スラグ被覆
 強攪拌バス・熔体
 1～2 個の水冷却タップホール
 熔体の抜き出し

(出典)ISASMELT 社 HP

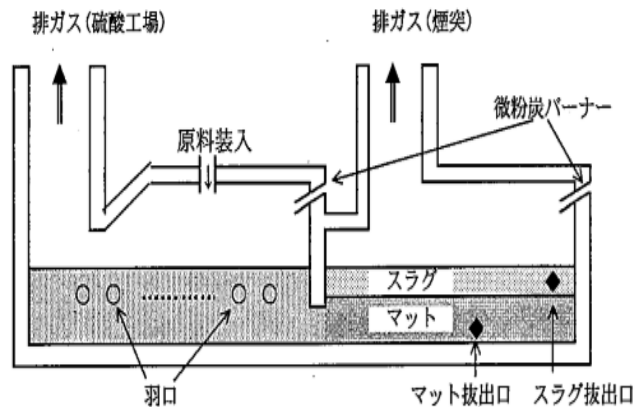
図 3-1-1-9 ISASMELT 炉の構造

・側吹炉(白銀炉)

中国で稼働しているバニコフ炉 (Vanyukov) 類似の炉で反応ゾーンとセトリングゾーンを水冷壁で分離し、側壁の羽口から酸素富化空気を吹き込んでいる。図 3-1-1-10 に構造図を示す。

(出典) B.Q.Chen et al

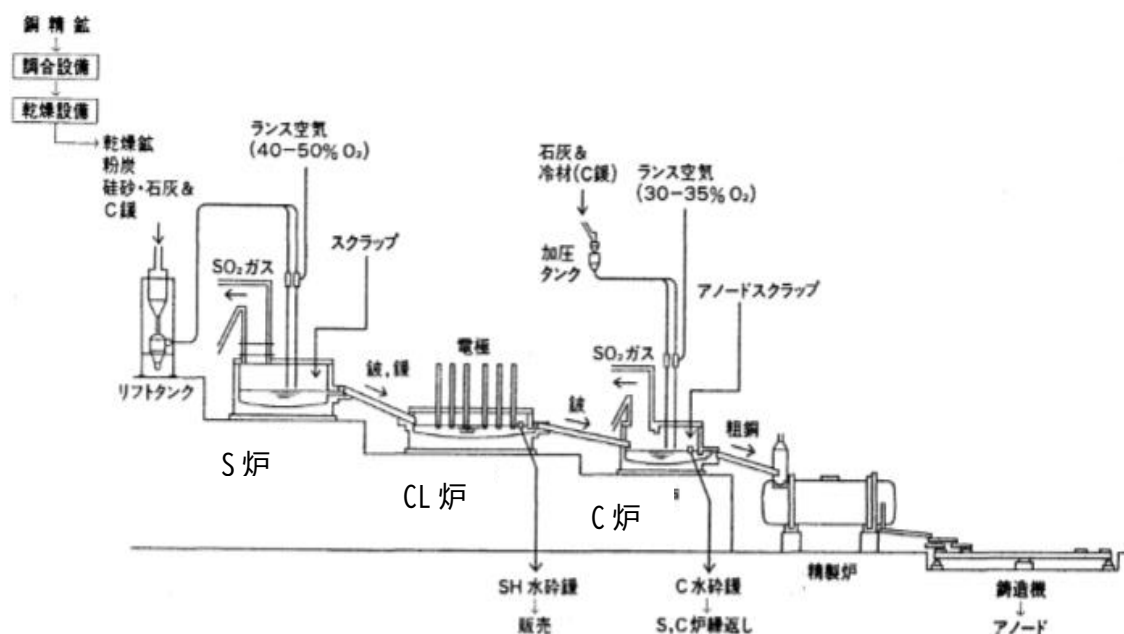
図 3-1-1-10 白銀



・三菱連続法

三菱連続製錬法では S 炉が熔錬炉の役目を果たしているが、連続法でありプロセス全体を説明する。図 3-1-1-11 にフローシートを示すが、S 炉では複数のランスを通して銅精鉱・珪砂・リサイクル原料を酸素富化空気とともに吹き込みマットとスラグを生成する。CL 炉ではマットとスラグを比重差で分離し、スラグは大量の水で急冷して水砕する。C 炉では酸素富化空気、石灰石、そして冷材の C 炉スラグをランスから吹き込みマットを粗銅に酸化する。余剰の C 炉スラグは S 炉へ繰り返す。

一般的に熔錬炉から抜き出したマットはクレーンで吊ったレードル(鍋)で転炉に移動する。この際 SO_2 ガスの漏煙は不可避で、その環境対策には膨大な設備・費用が必要である。本プロセスは樋で熔体を移動し、 SO_2 漏煙を最小限に抑制可能である。



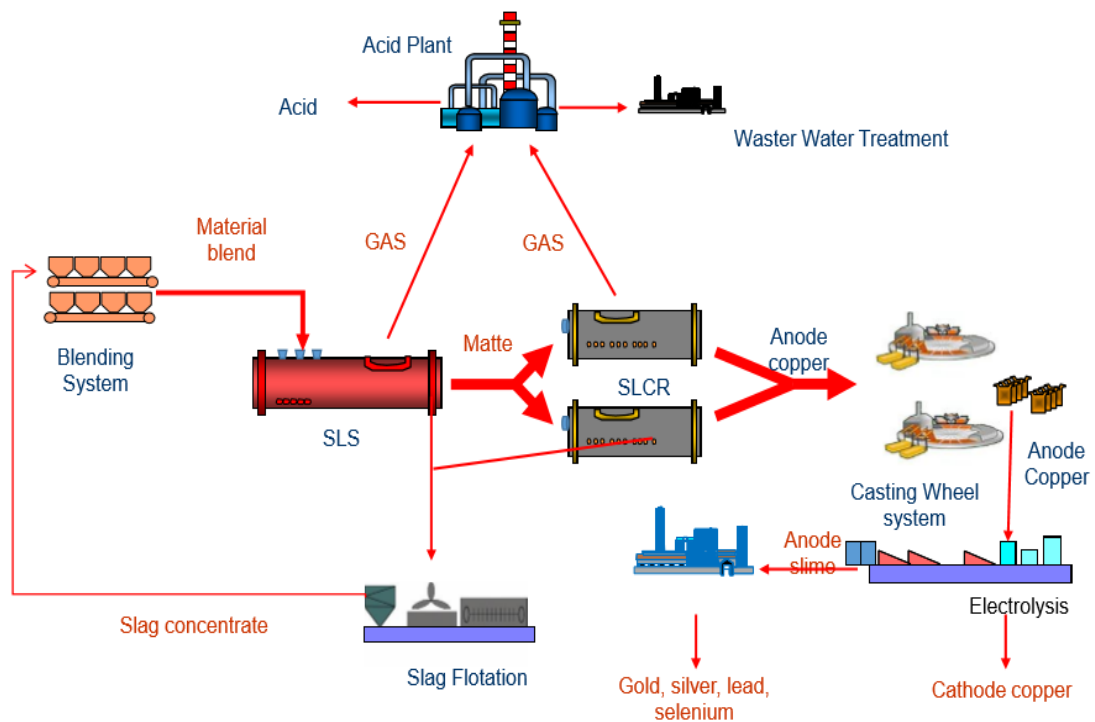
(出典) 資源と素材、109(1993)No.8

図 3-1-1-11 三菱連続製錬法フローシート

・TWO-STEP 法

湖南省水口山有色公司 (Hunan Shuikoushan Mining Administration) と中国恩菲工程技术有限公司 (ENFI: Engineering Institute for Nonferrous Metallurgical Industries) が鉛製錬用に開発した底吹炉を、ENFI 社が銅製錬用に改造している。東営方圓はこの底吹炉を使い、TWO-STEP 法で製錬を行っている。図 3-1-1-12 にフローシートを示すが、このプロセス・フローは以下の通りである。

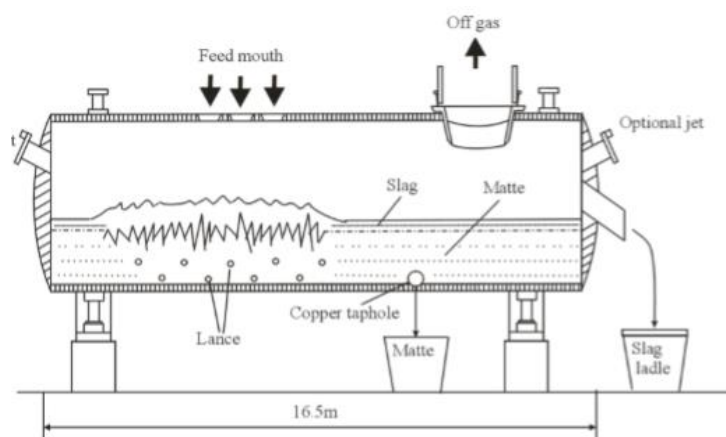
未乾燥原料を底吹炉(SLS: Submerged Lance Smelting Furnace)の熔体上に投入し白鉛(Cu:75%)に酸化する。2 基の底吹炉(SLCR: Submerged Lance Converting & Refining Furnace)に交互に白鉛を受入れ、酸化・還元しアノード化して精製炉を省いている。スラグ中の Cu 品位は 2~3%と高く、Cu 分回収のためにスラグを粉碎後、浮選している。現在、浮選の代わりに別の底吹炉を設置し、スラグを Pyrite と処理する計画が進行中である。



(出典)The Development & Selection of Copper Smelting Technology in China
NERIN 2018

図 3-1-1-12 TWO-STEP 法

底吹炉の構造を図 3-1-1-13 に示す。炉底部に角度を変えた 2 列のランスを設置している。ランスは二重管で内部から純酸素、外部から冷却用の空気+窒素ガスを超音速で吹き込み、ランスを冷却してランス周辺には凝固スラグを発生させ、レンガとランスの熔損を防止している。未乾燥原料を炉上部から炉内に投入する。



(出典)High Temperature Processing Symposium
2014、

Swinburne University of Technology

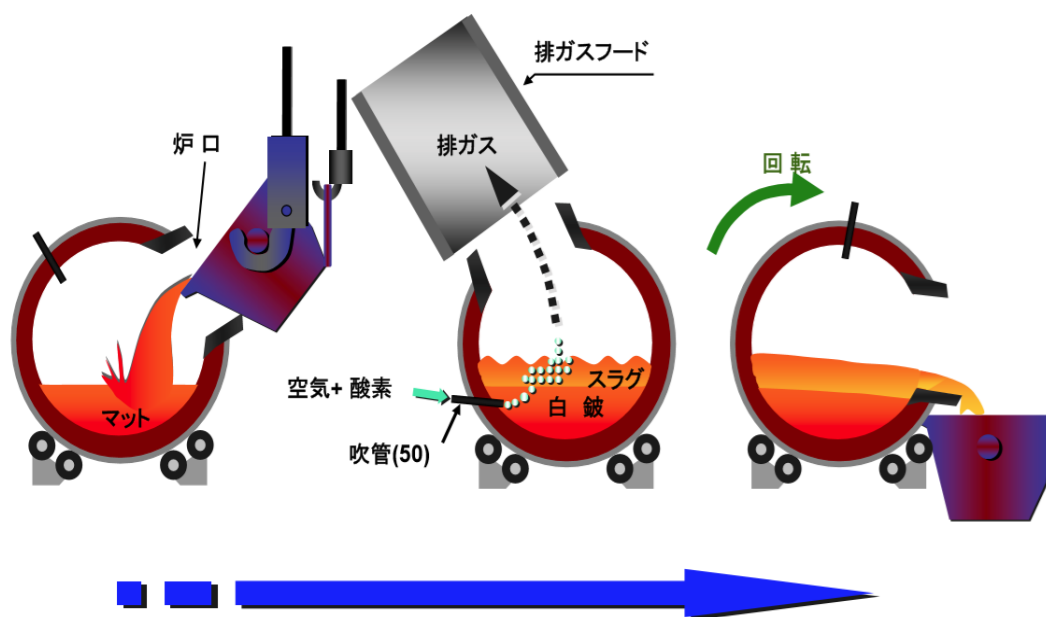
図 3-1-1-13 底吹炉の構造

③ 製銅工程

製銅工程では熔錬工程で銅精鉱から製造したマットを酸化して粗銅にしている。従来はバッチ式の PS 転炉を使用していたが、環境対策・生産性アップにフラッシュコンバーター、三菱連続製銅法 C 炉、東営方園社の製銅・精製用底吹炉が開発されている。

・PS 転炉(Peirce-Smith Converter)

1908 年に開発された耐火煉瓦ライニングを施した傾転式の水平置きドラム缶状炉で、装入・排出口(マウス)と 50 本以上の空気の送風口、羽口を取り付けてある。図 3-1-1-14 に操業の状況を示すが、数基の PS 転炉を設置し、バッチ操作でマットを受入れて白鍍(Cu: 75%)へ酸化する造スラグ期、次に白鍍を酸化し粗銅にする製銅期を繰り返している。粗銅中には S を 0.02~0.1% 含み、さらに精製工程で酸化・還元しアノードにする。マットのレードル(鍋)での移動や転炉炉口からの SO_2 の漏煙が多く、環境対策費が高価になる問題点がある。副生する SO_2 濃度は大きく変動し、数台の PS 転炉の運転サイクルを調整し、できるだけ SO_2 濃度を安定化している。



(出典)JX 日鉱日石金属におけるレアメタルのリサイクル、2010

図 3-1-1-14 PS 転炉の運転

・Flash Converter

Kennecott-Outokumpu Flash Converting Furnace (FCF) は両社が Kennecott Utah Copper の Garfield 製錬所で開発したプロセスである。自熔炉で生成

したマットを水砕・粉碎・乾燥後、自熔炉と同様の構造の炉にバーナーから酸素富化空気ともに供給し、酸化して生成する粗銅とスラグをセトラ一部で比重分離している。本転炉は自熔炉とは独立に連続的に運転され、副生する SO₂ 濃度は安定しており、熔体移動にレードルを使わず環境的に優れたプロセスである。副生スラグの銅品位は数パーセントあり、自熔炉へ繰り返す。中国の祥光銅業有限公司(Xiangguan Copper Co.)では精鉱バーナーの構造が異なるプロセスを開発し実用化している。

④ 銅熔錬法の比較

表 3-1-1-1 のように熔錬プロセスの 40%を自熔炉が占めているが、中国では底吹炉の増加が今後予想されている。各種原料の処理が可能な TSL 炉が 15%を占めている。製銅プロセスでは表 3-1-1-2 のようにフラッシュ転炉が 21%を占めるが、未だに PS 転炉が主力で 69%を占めている。

また、最近では、中国国内では横吹炉(側吹炉)という底吹炉とは違った新方式の炉も出てきたおり、本書ではその詳細について省略するが、中国における非鉄製錬技術開発に対するイノベーションへの情熱と力強さを感じる。

表3-1-1-1 熔錬プロセスの比較

	プロセス	使用率 [%]	熔錬規模 [Cu-kT/Y]	原料 融通性
自熔炉	フラッシュ	40	400	×
三菱法S炉	バス	5	350	△
TSL炉	バス	15	300	○
Noranda炉 Teniente炉	バス	5	200	
底吹炉(SKS)	バス	5	120	△

(注) TSL炉 : Top Submerged Lance炉

(出典) JOGMEC「世界の銅製錬技術情報」COM2016

表3-1-1-2 製銅プロセスの比較

プロセス	使用率 [%]
PS(Peirce Smith)転炉	69
フラッシュ転炉	21
三菱法C炉	5
底吹炉(SKS)	5

(出典) COM2016:Rio Tinto Kennecott Utah Copper
のShijie Wang氏資料

各銅製錬プロセスのエネルギー消費の比較は原料構成の影響が大きく困難であるが、一例を表 3-1-1-3 に示すが、極端な違いはない。採算面ではプロセスの差より、製錬所が立地する地域の人件費、エネルギー単価、減価償却費(=建設費/償却期間:設備製造・据え付けへの人件費の寄与率大)、営業面での副産品(硫酸・スラグ)を含む製品の販売価格・プレミアム、そして原料面での複雑鉱・スクラップ等の製錬所にとり有利な原料処理の影響が大きい。

表3-1-1-3 乾式銅製錬の消費エネルギー比較

プロセス	電気	化石燃料	合計
	[MJ/T-Anode]		
自熔炉+フラッシュ転炉+スラグ浮選	9,266	1,518	10,784
TSL炉+回転スラグクリーニング+PS転炉	6,903	4,175	11,047
三菱法	8,508	2,498	11,006
底吹炉+PS転炉+スラグ浮選	9,263	2,370	11,634

(出典)「Energy Consumption in Copper Smelting」JOM, May 2015