第1回「低品位鉱石・難処理鉱石に対応した 革新的製錬プロセス技術の研究開発」
 事後評価検討会
 資料5

第1回「低品位鉱石・難処理鉱石に対応した 革新的製錬プロセス技術の研究開発」事後評価検討会

平成25年12月20日

経済産業省資源エネルギー庁資源・燃料部鉱物資源課 独立行政法人石油天然ガス・金属資源機構 (JOGMEC)

■新興国の需要が急増

- 1. 鉱物資源の需要は世界的に激増。例えば、2012年の全世界の銅需要は、1960年の約4.4倍。
- 2. 中でも、中国の需要は82倍に増加。資源確保競争を激化。
- 3. 非鉄金属需要の増加により、供給される鉱石(精鉱)に変化
 - ①高品位鉱石が減少し不純物を多く含む鉱石が増加
 - ② 鉱物粒子の微細化に伴って極めて微細に粉砕された精鉱が生産



■需給の状況変化



■資源価格の状況変化

- 非鉄金属の需給が逼迫し、価格の著しい高騰を経験。例えば、銅価格は、1998年以降、1,500ドル~2,000ドル/トン程度で推移していたが、2003年以降急速に上昇。
 2011年2月には最高値10,148ドルを記録。
- 2. 国際資源情勢の急激な変動の背景には、中国など新興国における需要の激増も。
- 3. こうした情勢から、非鉄資源獲得を巡る競争は国際的に激化。



■政策的位置付け

技術施策体系として、平成21年にとりまとめられた「イノベーション基本計画」において「鉱物資源の安定供給」と「二酸化炭素排出量削減」に資する技術開発と位置付けられている。



■国内の湿式亜鉛製錬

国内には、4箇所の湿式亜鉛製錬が存在する。うち、湿式焙焼炉及び乾式焙焼炉は2箇所づつ。



■湿式亜鉛製錬の流れと問題点

微粉鉱(平均粒径:10µ前後)の供用が増加すると、焙焼工程において操業異常が顕著となっている。 最悪は、流動が停止し、数日間の焙焼操業停止も見られた。



■湿式焙焼炉と乾式焙焼炉

流動焙焼炉には、湿式と乾式の2タイプがあり基本原理は同一であるが、操業管理の特性値は、 炉のタイプにより異なる。



■微粉鉱を供用した場合の、操業異常

主要な操業管理は、風函圧力・焼鉱粒度・ボイラー温度である。微粉鉱供用時の特徴としては、 風函圧力の低下、焼鉱の粗硫化、ボイラー出口温度の上昇が見られる。



■ この状態を継続すると最終的には、炉の停止を余儀なくされるため、微粉精鉱供用を下げ、 異常値の回復を図る。微粉鉱の流通が増加した場合、安定的な操業が困難となる。



微粉精鉱に対応できる焙焼技術を開発する必要がある。

■国内の銅製錬

国内には、6箇所の銅製錬(熔錬炉)が存在する。



■銅製錬の流れと問題点

通常精鉱の場合、精鉱中の砒素は主にスラグへ移行し、系外に出す(スラグの外販)ことによって、 製錬のバランスを保っている。一部の製錬所では、中間生成物中の砒素を結晶性スコロダイト (FeAsO4・2H2O)として安定化させ廃棄している。



■スコロダイト製造の流れ

砒素対策として、砒素含有中間産物のAsとCuを分離し、分離した砒素浸出液からスコロダイトを 製造する対応が始まっていた。



	対象製錬	問題のある製錬原料	テーマ
難処理鉱石	亜鉛製錬	微粉精鉱	A
低品位鉱石	銅製錬	高砒素精鉱	В

	テーマ	目的	省エネルギー効果の 考え方
A	微粉精鉱の焙焼技術開発	微細な亜鉛精鉱を対象とした酸化 焙焼において、酸化を均質に進め、 焙焼炉の操業を安定化させるため の技術の確立を目指す。	テーマA・Bの技術が開 発されない場合、 低品位鉱石・難処理鉱
В	煙灰中の銅・砒素の分離技 術開発と砒素の安定貯蔵方 法の検討	煙灰中の砒素を浸出して銅と分離 し、結晶性スコロダイト化する技術 に着目し、煙灰の性質の違いに応 じた最適な浸出・スコロダイト化処 理法の確立や、結晶性スコロダイト が長期間安定性を保つような環境 条件の解明を試みる。	石を供用するには、多 大なエネルギーを消費 する。本技術の開発に より、そのエネルギー の増大を抑制する。

A. 微粉精鉱の焙焼技術開発

■全体の目標

技術開発の全体目標を以下とした。

目標・指標	設定理由·根拠等
(1) 焙焼炉への微粉鉱供用比率100%体制の確 立。微粉精鉱供用が原因となる操業停止に よる電力エネルギーの増大を防止する。	含Zn鉱石中の不純物品位は高く、原料となるZn精鉱は微粒化する傾向にある。原料が 微粒化する傾向は不可避であるため、これに対応できる焙焼技術を有する必要がある。
(2) ボイラートラブルの低減	微粉鉱比率が上昇するとボイラーからキャ リーオーバーする焼鉱が増加する。キャリー オーバー焼鉱の増加に伴い、ボイラーダスト の付着増加による蒸気回収効率の低下、ダ スト除去作業の作業負荷増加が発生する。 そのため、微粉鉱比率100%に対応できるよう にボイラーを改善する必要がある。

■全体の成果(1)

湿式・乾式焙焼炉共に個々の対策により、微粉鉱供用比率100%を達成した。



■全体の成果(2)

ボイラーシミュレーションを基に、ボイラーを改造し新たなハンマリング装置を設置することにより ボイラートラブルを低減した。



個別要素技術成果 (1): <mark>湿式焙焼炉</mark>流動不良とボイラーの現状把握 (6): ボイラーシミュレーション (7): ボイラー改造

微粉鉱比率を増加させると、焼鉱が粗粒化する傾向は、経験的につかんでいた。



微粉鉱比率と炉・ボイラーの状況(平成21年度) 微粉鉱比率が上昇すると焼鉱が粗粒化し、風函圧力が上昇する。また、ボイラーダストの付着率が 上昇する。ダスト付着が増加すると、人力によるダスト除去作業が増加する。







湿式焙焼炉 ボイラーの改善(平成22年度) ボイラーシミュレーション(温度・流速分布)を実施し、第1蒸発管を改造した。同時に、スプリング ハンマー装置を設置した。結果、ダスト付着率が減少した。



湿式焙焼炉 ボイラーの改善による微粉鉱比率限界の上昇(H22年度)

人力によるダスト除去作業が減少したことにより、炉への入気量を下げる頻度が減少した。 そのため、健全な焙焼が行われる傾向となり、微粉鉱比率限界が上昇したと考えられる。

微粉鉱比率限界 平成21年度:<u>74%</u>

平成22年度:80%



更なるダスト除去効果をはかるべく、ボイラー第2蒸発管に対し、スプリングハンマーを設置した。 結果、ダスト除去作業の必要が無くなり、微粉鉱比率限界の上昇に寄与した。





■個別要素技術成果(1)(6)(7)のまとめ

		成果(1)(6)(7)	
	個別要素技術	目標·指標	成果
(1)	湿式焙焼炉流動不良と ボイラーの現状把握	 ・微粉鉱比率上昇に伴うOF 焼鉱の粒度変化や、ボイ ラーダスト付着率等の特 性値を把握する。 ・各年度の改善による効果 を確認する。 	微粉鉱比率上昇に伴うOF 焼鉱の特性値およびボイ ラーダストの付着率を把握し た。(焼鉱粒度、組成、形態、 比重、ボイラー温度等) 達成
(6)	ボイラーシミュレーション	・ボイラー内のガス流や温 度分布から、ダストの付着 しやすい箇所を特定する。	ボイラー内部でガスの偏流が 発生しており、現状の蒸発管 の向きでは、熱回収(ボイ ラーの温度低減)は非効率で あることが判明した。 達成
(7)	ボイラー改造	 ・第一、第二蒸発管内の温度を低下させる。 ・ダスト付着率を低減する。 	ボイラー改造により第一、第 二蒸発管温度が著しく低下し、 ダスト付着率は低減した。 達成

■個別要素技術成果(2)<mark>乾式焙焼炉</mark>での造粒品の効果検証

乾式焙焼炉 微粉鉱供用比率の限界と対策案(H21年度)

微粉鉱供用比率限界は30%程度であった。乾式給鉱方式であるため、微粉鉱を事前造粒 することが有効と考えられた。



1,200

H21.10.5

H21.10.9

H21.10.7

H21.10.13 H21.10.15

H21.10.11

H21.10.19

H21.10.21

H21.10.17

H21.10.23 H21.10.25 H21.10.29 H21.10.31 H21.11.2

H21.10.27

H21.10.3

H21.10.1

H21.11.12

H21.11.6 H21.11.8 H21.11.10

H21.11.4

■個別要素技術成果(2)乾式焙焼炉での造粒品の効果検証

事前造粒条件(特に粒径)について多くの試験を実施したが、造粒した精鉱の粒径として、 1mm程度が適正と判断された。







■個別要素技術成果(2)乾式焙焼炉での造粒品の効果検証

乾式焙焼炉 事前造粒による微粉鉱供用比率の達成(H23年度) 精鉱の供給ラインに造粒機を設置し、実機による焙焼試験を実施した。 試験では、主に風函圧力・焼鉱粒度を観察した。



■個別要素技術成果(2)乾式焙焼炉での造粒品の効果検証



■個別要素技術成果(3)乾式焙焼炉での精鉱の均一混合による Pb、Cuキャパアップ

精鉱の均一混合による焙焼の安定化(H24年度)



精鉱受入れ口



精鉱ホッパー



■個別要素技術成果(3)乾式焙焼炉での精鉱の均一混合による Pb、Cuキャパアップ

新たな精鉱受入れ口を設置することにより、低融点金属Pb、Cuのバラツキが減少した。



■個別要素技術成果(4)<mark>湿式焙焼炉</mark>での造粒鉱供用技術の確立

湿式焙焼炉 乾式給鉱方式による微粉鉱供用比率のアップ(H24年度) 微粉鉱供用比率限界が90%に留まっていた。乾式焙焼炉での結果を活かし、事前造粒した微粉 鉱10%分を供用することを検討した。湿式給鉱のラインから造粒鉱を供用することは出来ないた め、乾式給鉱のための給鉱箇所を設置した。



1.25 t/h (10 %見合い量)の造粒鉱を供用出来ることを確認した。

■
 記式焙焼炉においても、微粉鉱100 %(微粉鉱90 %+造粒鉱10 %)供用技術の目処がついた.
 (事業期間内に、微粉鉱100%の供用試験までに至らなかった)

■個別要素技術成果(4)<mark>湿式焙焼炉</mark>での造粒鉱供用技術の確立

成果(4)

事業にて設置した、乾式給鉱設備を用いて、微粉鉱供用比率100%の試験を実施した。 焼鉱粒度の異常は見られず、達成したと考えられる。



■焙焼に関する知見

研究機関(大学)と連携し焙焼に関する以下の知見を得て、開発の基礎とすることができた。

1. 焙焼炉流動不良メカニズムの解析



①微粉精鉱の焙焼時、空気過多によって過焼結となり、PbやCaといった硫酸塩が表面に凝集する。 ②凝集した硫酸塩の表面が僅かに溶解し、他の粒子と結合することで粗粒化が進行する。

元素	精鉱	焼鉱
Zn	・ZnSとして広範囲に分布	・ZnOとして広範囲に分布
211	・FeやSi、Al、Mgと一部化合物を形成	・FeやSi、Al、Mgと一部化合物を形成
s	 Znの他、Fe、Pb、Cu等の硫化物として広範囲に分布 	・SO4として存在
0	・ほとんど存在せず、Siと同位置に存在	・広範囲に分布
	・Znの他、Cu、Si等と化合物を形成	・全体的に拡散するようにFeOとして存在
Fe		・生焼けとなったZnSの輪郭部分に多く存在
		・周辺のZnと反応し, Zn(Fe)Oを形成
Si	・SiO2鉱石として局在	・SiO2鉱石周辺に拡散するように存在
51	・Znの他、Fe、Al、Mg等と一部化合物を形成	・一部ZnとZn(Si)Oを形成
Pb	・PbSO4の微細な粒子として存在	・PbSO4として粒子境界に一部存在
Cu	・CuFeS2やCuSとして単一粒子またはZnS中に存在	・全体的にCuOとして存在

Pb:粒子の輪郭部へ凝集する挙動
 は焙焼によるものである。
 Fe:焙焼によってZnS粒子の内部から輪郭部へ拡散する。
 Si:周辺へと徐々に拡散していく。

2.ボイラーダスト付着メカニズムの解析(ボイラーの改善の妥当性評価)

善の妥当性評価) 成果(8)

・温度・時間の影響:ボイラー入口付近の第一蒸発管ではダストが短時間で焼結し易く、ランシングな

どの長周期(回/8hr)のダスト除去では対処できない箇所が残る可能性がある。

・粒度の影響:微粉鉱比率上昇に伴ってダストは焼結し易くなり、ボイラーからのダスト除去がされにくくなる。

- ・Pbの影響:ボイラーの焼結において、Pbの影響は無視できる。
- ・SO4の影響: ZnSO4は焼結の際のバインダーとして働く可能性がある。
- ・Cuの影響:ボイラーにおいて硫酸化を促進する可能性がある。

■テーマAの省エネルギー効果

- ・微粉精鉱の供用比率100%で操業した場合、焙焼トラブルを発生させることなく、1年間の安定操業 を継続可能とした。
- ・開発前は、微粉精鉱の供用比率を60%以上で継続した場合、焙焼トラブルによる操業停止が明らかであった。
- ・現実的には、微粉精鉱供用比率の上限(60%以下)を設定し操業を継続してきたが、開発後は 100%の供用が可能となったため、操業停止によるエネルギー上昇を潜在的に抑制したと考えること ができる。

以下の省エネルギーが期待できる。

<前提>

- ア) 微粉精鉱供用比率: 100%で1年間操業を継続する。
- イ)技術開発前の休転(操業停止)頻度:1回/月

·休転日数:5日間(焙焼炉冷却;2日、全機休転;2日、立上;1日)

- ウ)休転一回当たりの電力損失(電力損失:生産に寄与しない電力量)
 - ①焙焼炉冷却:55Mwh/日×2日=110Mwh
 - ②全機休転:10Mwh/日×2日=20Mwh
 - ③立上:70Mwh×1日=70Mwh
- ①+②+③=200Mwh/回

く算定>

年間の電力損失:200Mwh/回×1回/月×11ケ月/年×2(製錬所2ケ所)=<u>4,400Mwh</u>

1年間の焙焼炉操業電力

の約1割に相当する

湿式焙焼炉+乾式焙焼炉

B. 煙灰中の銅・砒素の分離技術開発と砒素の 安定貯蔵方法の検討

技術開発の全体目標を以下とした。

目標·指標	設定理由・根拠等
(1)熔錬炉煙灰中の銅と砒素を効率良く分離し、 砒素は安定的な結晶性スコロダイトへと転 換する技術を開発する。 鉱石の低品位化に伴う銅トンあたりのエネ ルギー原単位の増大を50%以上抑制する。	今後、銅精鉱の低品位化に伴い、煙灰発生量の 増加、煙灰繰返し量の増加、それによる一次処理 可能な鉱石量の減少、かつ、あるいは繰り返せな い煙灰の滞留が進み、銅製錬における一次回収 銅量の低下、回収コスト、回収エネルギーコストの 増加が予想されるため。
(2)結晶性スコロダイトが、長期間大気曝露後で も環境省告示第13号法(以下「13号法」) による砒素の溶出基準(0.3mg/L未満)を満 足することを検証する。	物性として特別管理廃棄物に該当せず、砒素の長 期安定貯蔵に適した溶出安定性を有する物質で あることの根拠となるため。
(3)結晶性スコロダイトの物性・溶出メカニズム を解明し、その長期安定性の学術的根拠と なる知見を得る。	結晶性スコロダイトの長期安定性を、プラントで生成された試料を用い、実証規模で貯蔵試験(4ヵ年)を行うことで実際に確認し、かつ過酷条件曝露後の溶出特性、物性試験、調査を通じての学術的知見から担保するため。
(4)結晶性スコロダイトの長期貯蔵に適した条件の調査と、貯蔵施設の概念設計を完成させる。	製錬プロセスより砒素を結晶性スコロダイトに分離 固定しても、それを安定的に大量かつ長期間貯蔵 できる、その物性に応じた大規模貯蔵施設が本邦 に存在しないため。

■全体の目標 エネルギー原単位の増大を抑制する考え方

煙灰の分離プロセスを開発し、銅残渣は熔錬炉へ繰り返す。砒素はスコロダイト化する。 熔錬炉への繰返し量が減少し、その減少分相当量の精鉱増処理が可能となる。 結果、増大する製錬エネルギー原単位の抑制がはかられる。



・熔錬炉煙灰中の銅と砒素を効率良く分離し、砒素は安定的な結晶性スコロダイトへと転換する技術を開発実証した。



■全体の成果(1)

エネルギー原単位(Mcal/t-Cu)

エネルギ原単位の増加量

(Mcal/t-Cu)

6,000

0

6,281

281

6.081

81

鉱石の低品位化に伴う銅トンあたりのエネルギー原単位の増大を、試算上71%抑制できる。



(281-81)Mcal/Cu-t×144万t÷239,000Gcal/PJ

≒<u>1.2PJ</u>

■全体の成果(2)

事業期間の4年間、貯蔵サンプルが13号法およびTCLP法で各々基準値を下回る値で推移したことを確認した。



・貯蔵開始来、2012年12月までの本事業期間の約4年を通して、 屋内貯蔵しているモニタリングサンプルの13号法As溶出値は 基準値の0.3mg/l未満を十分に満たす0.1mg/l未満で、低位安定推移していた。

■全体の成果(3)

- 1)結晶性スコロダイトの結晶構造を解析し、粒子1つが単結晶で欠陥がないことが確認された。
- 2) 低温化では、より溶出値が低下し、更に極小溶出値を示す水溶液pHが、弱酸性領域からより中 性側に移行することが確認された。
- 3) 溶出挙動に特に深く関連する、結晶表面近傍の構造分析による溶出メカニズムの究明を通じ、 その安定性の理論的根拠を得た。
- 4) 恒温試験、冷熱衝撃試験により、過酷環境下でも砒素溶出特性が悪化しないことを確認し、帰納 的に長期安定性を強く示唆する結果を得た。



■全体の成果(4)

地質学的調査、結晶性スコロダイトの物性評価を踏まえた貯蔵リスク分析を行い、これに基づき 大規模貯蔵施設の概念設計を完了した。

形式	平地野積み貯蔵法		掘込み式貯蔵法	コンクリート槽封入法
	(施設の利点)		(施設の利点)	 (施設の利点)
	・最終的には、対象物を封入・貯蔵できる。		・最終的には、確実に封入・貯蔵できる。	・1槽ごとに、確実に封入・貯蔵できる。
	・屋外のため、比較的簡単な消火設備でよい。		・覆蓋とスプリンクラー等を設置するので、充填作業中の	・地山斜面保護はモルタル吹付け程度で良い。
	・途中の保管方法の変更等にも、ある程度、対応できる	0	粉塵対策の確実性が高い。	・覆蓋とスプリンクラー等を設置するので、充填作業中の
			・雨水・融雪水は無処理で放流できる。	粉塵対策の確実性が高く、かつ、小規模でよい。
			・覆蓋があるため、劣化防止、盗難防止にも有効である。	・雨水・融雪水は無処理で放流できる。
	(施設の問題点)		・用地確保が比較的に容易である。	・槽内密封のため、結晶性スコロダイトの液状化対策は
	・各種微粒子の飛散防止対策は実質的に不可能で、作	業環境が	・比較的簡単な消火設備でよい。	万全である。 又、結晶性スコロダイト劣化防止、盗難
施	劣悪となる。又、第三者被害を予測できない。			防止にも有効である。
設	・無蓋の為、雨水・融雪水は全て浸出水となる。これにそ	比素が		・用地確保が容易である。
Ø	溶出することに対応できるよう、大規模な処理設備が	必要。	(施設の問題点)	・槽を地中に封入すれば、基礎の地耐力問題は殆どない。
利	又、結晶性スコロダイト微粒子混入の対策も必要。		・永久に地山斜面を保持しなければならないため、その保護は	・簡単な消火設備でよい。
点	・無蓋部分はスコロダイトの変質と盗難に対して無防備	となる。	過剰なほど入念に行わねばならない。	・埋戻し・覆土量は掘削量以下で良い。
-	・フレコンバッグの劣化破損等で積上げ部分が沈下する	が、	・斜面部全体に地下水取水用フィルター層を配置する必要が	・途中の貯蔵方法の変更等にも、機敏に対応できる。
問	そのため、覆土層も沈下し、遮水シートを破る危険がフ	さい。	あるが、緩い勾配が必要等、難題が多く、非現実的。	・初期投資額を必要最小限に抑えられる。
頖	・覆土層の築造・遮水シート布設の各作業とフレコンバ・	ッグの	・スコロダイト露出面積が大きく、粉塵発生量が多くなる。その	
占	搬入・積上げが錯綜し、管理が複雑となる。		対策としての覆蓋やスプリンクラー、バグフィルターの設備が	
7111	・遮水シート破損の早期発見が困難。原因究明困難。		大規模になり、費用が嵩む。	(施設の問題点)
	・広大な平地が必要で、造成が必要となる。		・地震時に結晶性スコロダイトが液状化すると波が発生し、	・覆蓋や天井クレーン、バグフィルターの移設がある程度、
	造成工事が大規模となり、貯留堤や覆土量も膨大でな	53.	場外に溢れ出る危険性がある。	頻繁に起る。
	・最初にほぼ全ての設備を設けなければならないため、	初期の	・覆土量が依然として多量に必要となる。	・コンクリート槽の建設が間歇的であるが、長期間、続く。
	投資額が大きくなる。		・途中の貯蔵方法の変更等に対して、機敏に対応できない。	
			・最初にほぼ全ての設備を設けなければならないため、初期の	
			投資額が大きくなる。	
終合評価 41分評価)			劣る X	勝る 〇
10/307 00/				
概			復益(屋根と壁) 切土部 現況地山線 クリーン フリーン フリーン フリーン フリーン フリーン フリーン フリーン フ	コンクリート駆体 5個生工 - 3000m 内壁には遮水シート(保護層とも)
			遮水シート(二重)	25m 25m
格	<u>¢</u>			
	1ぜフレコンパッグ 覆土	部表面は草本種子散布	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	温新層 シートの内側:ペントナイト+1
HIF:	推定浸潤線 覆土	部分		280.0m
171	スコロダイト堆積部		②施工基盤 215日 31日 スコロダイト (3) 固化処理	
*	h = 24 m			240.9m
囲			201-14 盛土部 (必要な均	10m
_	ro = 120 m r = 65 m	55 m		DL220.0m
57		. n	「「「多月的トンネル」 0 10 20 30 40	50(m)

■個別要素技術成果(1) 熔錬炉系煙灰中の銅と砒素の高効率分離技術

全ての数値目標を達成した。



■個別要素技術成果(2) 熔錬炉系煙灰中の砒素の硫化回収技術

煙灰中の砒素を硫化砒素として回収できれば、既に操業実績のあるDSPプロセスへスコロダイト 生成原料 として供給が可能となる。



■個別要素技術成果(3) 転炉煙灰の処理技術

易溶性転炉煙灰は、熔錬炉煙灰に比べ砒素含有量に対する銅や鉄の含有量が極端に少ないものであった。このため、pH=3~4の浸出では、砒素、銅、鉄のほとんど全量が砒酸塩を形成し析出するため、Cu/As分離は不可能であった。

したがって、適用可能な処理方法の検討を行なった。

			価可の組み	}	組成比	7	1)熔錬炉煙灰(A-F煙灰)との混合同時
発生炉	煙灰試料 No.	Cu(%)	主人の祖が As(%)	Fe(%)	™现比 (Cu(%)+ Fe(%))/As(%)	処理法転炉煙灰と熔錬炉煙灰を発生量比 率にて配合・混合し浸出に供ずることで、Cu
転炉	A-C	4.5	5.4	0.7	0.	9	/Asの分離浸出か可能となる。
应结点	A-F B-F	17.5 20.8	3.9 2.1	4.9 12.9	5. 15.		2)3価Feとの共沈浸出法
俗辣炉	C-F D-F	24.3 22.4	2.3 3.1	11.7 14.9		8	A-C煙灰スラリーへ、3価Fe源を所定量添 加し浸出に供ずることでCu/Asの分離浸
							出が可能となる。
1) 熔 条件	錬炉煙ּּּּ/ ⊧: 混₁ ₽.[₹(A-F煙 合比は、 D.=450	፻灰)との 転炉煙₪)g/L	混合同 ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓	時処理法 戸煙灰=1∶6. 5 . 1		成果3
	Cu	浸出液 ı(g/l)	 濃度 As(g/l) 0	Cu (浸出率 %) As(%)	(転炉煙灰と熔錬炉煙灰との配合処 理法、転炉煙灰への鉄源添加法を
2) 3値 条件	∟ 西Feとの ⊧: 3値	 共沈浸出 bFe添加	0 出法 量は煙!	.or 灭中As0	<u>73.0 4.5</u> D1. 5倍モル量		考案・試験し、パルプ生成段階でス ラリー化が可能な転炉煙灰について
	P.I Cu	D.=300 浸出液 ı (g∕l) │)g/L 濃度 As(g∕I)	pH=3 Cu(.5 浸出率 %) As(%)		は、1)銅の一次浸出法、2)砒素の 一次浸出法のいずれもが、基礎試験
		4.9	0	.5	75.0 4.0		において釵旭日悰を進成した。

先に開発した硫化砒素回収方法からスコロダイトを得るまでには 当該硫化砒素の浸出・酸化操作が必要であり、かつスコロダイト 形成用のFe源も必要となることからコスト高が懸念された。

そこで、硫化砒素回収を経ずに、煙灰浸出液中の砒素と鉄から スコロダイトを直接生成する技術を開発し、全体フローの効率化 および低コスト化を目指した。

開発した方法は以下の三つである。

- 直接法
- 直接法の工程数を減らした短縮法
- 短縮法をベースとし、脱銅電解スライムも同時に処理が可能な脱電法





1次浸出:

3価Asの酸化及びAs(残渣へ)とCu(液へ) の分離

2次浸出:

As、Feの酸性浸出及び浸出液繰り返しによるAsの濃縮

元液作成:

2次浸出液の1次浸出残渣による中和、次いで 還元・浄液(3価Fe→2価Fe、浄液)。 調整剤にはFe粉または脱電スライム(脱電法) を使用

実証化試験

実証試験に用いた原料の組成

煙灰の組成

	As	Fe	Cu	Pb	Zn	Cd
	%	%	%	%	%	%
A-F(H24)	7.5	7.1	16.3	10.2	4.6	2.7

脱電スライムの組成

	As	Fe	Cu	Pb	Zn	Cd
	%	%	%	%	%	%
脱電S	36.3	0.0	49.3	0.9	0.01	<0.01

備考:水分=9.7%

煙灰の特徴:

・組成としては、Feが少なくPb、Cdが多い。尚、本煙灰はCu等多くの元素が難溶性を示したため、1次浸出に先駆け予備浸出処理(pHが0.5以下で事前に浸出)を行なう必要があった。

回収スコロダイト

実証化試験



水分 (%)	平均粒径 (<i>μ</i> m)	<1 <i>µ</i> m 占有率 (%)
11.4	5.3	3.0
直	接	法

 水分 (%)
 平均粒径 (µm)
 <1 µm 占有率 (%)

 20.5
 3.7
 5.3

 短縮法

・1次粒子は共に類似の形状を呈したが、短縮法では微細なスコロダイト粒子が多く存在する。

回収スコロダイト



水 分 (%)	平均粒径 (<i>μ</i> m)	<1 <i>µ</i> m 占有率 (%)			
22.5	4.9	2.2			

脱電法1

 水分 (%)
 平均粒径 (µm)
 <1 µm 占有率 (%)

 19.5
 8.8
 1.6

脱電法2

・脱電法1では、短縮法と比較して若干の肥大化が認められた。

・脱電法1のスコロダイトの一部を種晶として用いた脱電法2では、平均粒子径が2倍近く増大した。

実証化試験

回収スコロダイト



直接法:水分=11.4% 平均粒径=5.3µm



脱電法1:水分=22.5% 平均粒径=4.9µm



短縮法:水分=20.5% 平均粒径=3.7µm



脱電法2:水分=19.5% 平均粒径=8.8µm

実証化試験

実証化試験

スコロダイトの組成の比較

	As	Fe	Cu	Pb	Cd	Bi	Мо
	%	%	%	%	%	%	%
直接法	30.1	23.9	0.2	<0.01	0.02	0.1	0.4
短縮法	29.1	22.7	0.8	0.02	0.04	0.2	0.4
脱電法1	29.0	21.9	0.9	0.04	0.04	0.2	0.6
脱電法2	30.7	22.0	1.1	0.03	0.03	0.2	0.9

短縮法および脱電法では、直接法に比しCuが4~5倍の値となった。また、その他元素も微量増加する 結果となった。

環境庁告示13号溶出試験結果

実証化試験

	フィルター	As	Pb	Cd	Se	Cr	Hg
	孔径(µm)	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	μ g/L
13号基準値	1.0	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<1.5	<5
直接法	1.0	0.09	< 0.01	0.15	< 0.02	< 0.01	<0.05
<i>॑</i>	1.0	0.06	0.09	0.10	< 0.02	< 0.01	<0.05
人立が旧ノム	0.2	0.03	_	_	_	_	_
昭電:1	1.0	0.04	<0.01	0.02	<0.02	<0.01	<0.05
肌电法	0.2	0.04	_	_	_	_	_
昭電社の	1.0	0.09	< 0.01	0.01	< 0.02	< 0.01	<0.05
「加电広ム	0.2	0.07	_	_	_	_	

実証化試験

EPAが定めるTCLP溶出試験結果	~カナダ、MAXXAM社による評価結果~
-------------------	----------------------

	フィルター	As	Pb	Cd	Se	Cr	Hg	Ag	Ba
	孔径(µm)	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	μ g/L	mg/L	mg/L
TCLP基準值	0.6~0.8	<5.0	<5.0	<1.0	<1.0	<5.0	<200	<1.5	<100
直接法	0.7	0.5	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	<10	<0.01	<0.2
短縮法	0.7	<0.2	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	<10	<0.01	<0.2
脱電法1	0.7	0.4	< 0.1	< 0.05	< 0.1	< 0.1	<10	< 0.01	<0.2
脱電法2	0.7	0.3	<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	<10	<0.01	<0.2

TCLP溶出試験では、全てのスコロダイトがTCLP溶出基準値を満足した



]・浸出した砒素を結晶性スコロダイトに固定する実証試験に成功し、 くの結晶性スコロダイトの溶出特性は、目標の溶出値を全て満たした。

 ・浸出した砒素を結晶性スコロダイトに固定する実証試験に成功し、その結 晶性スコロダイトの溶出特性は、目標の溶出値を全て満たし、工程数削減、 薬剤原単位の削減も目標以上に達成した。 ■個別要素技術成果(5) 複数製錬所煙灰の組成解析及び銅と砒素の分離の再現試験

煙灰の組成、煙灰中の銅の形状を把握し、銅の分離挙動に関し学術的アプローチから再現性・原料依 存性を確認した。

国内4製錬所から6種の煙灰試料を収集し、その組成・形状を分析把握し、鉄/砒素比率、溶解性等、 各々の性状に応じた処理条件の検討、確立を行った。

成果5

収集した各社の煙灰性状を基に、全ての煙灰が処理出来る砒素の分離プロセスを開発した。(プロセス条件の設定)

	煙灰コード	Cu(%)	As(%)	Fe(%)	S(%)	Pb(%)	Zn(%)	Fe(%)/As(%)	Cu(%)/As(%)
	A-F-2	17.46	3.85	4.92	14.47	6.54	4.30	1.3	4.5
应结归	B-F-1	20.78	2.14	12.88	12.89	1.44	1.55	6.0	9.7
沿球沿	C-F-1	24.30	2.28	11.71	11.58	0.57	1.22	5.1	10.7
	D-F-1	22.40	3.13	14.88	10.56	1.26	1.35	4.8	7.2
転炉	D-C-1	22.80	1.67	1.85	12.52	12.47	5.08	1.1	13.7

		pН	Cu	As	Fe	Pb	Zn
	$A_{-}E_{-}2(1)$	3.4	75.0	9.84	-	-	
	MI 2(1)	0.2	67.8	50.9	-	-	-
	$A_{-}F_{-}2(2)$	4.0	69.1	2.65	1.82	0.04	68.9
	$A^{-1}^{-2}(2)$	0.2	85.7	51.3	19.5	0.55	36.1
	B-F-1	3.4	62.5	1.98	9.63	1.31	42.4
	D-1-1	0.2	41.7	64.5	14.3	0.80	3.40
	C E 1	3.6	74.8	1.70	5.00	77.6	39.1
	C-1-1	0.2	49.4	69.1	10.5	23.2	7.9
	D-F-1	3.5	67.1	3.26	8.42	0.69	42.4
	D-1-1	0.2	51.7	62.2	7.79	2.48	2.04
転 4百	$D_{-}C_{-}1$	3.8	30.5	0.17	3.51	0.06	96.6
+AN ²	D-C-1	0.2	20.8	7.13	20.5	0.08	-

■個別要素技術成果(6) 結晶性スコロダイト生成時における不純物の挙動調査

可能性のある不純物として、銅、モリブデン、アンチモン、ビスマスに対する種々の知見が得られた。 成果6

1) 銅、モリブデン

- ・銅およびモリブデンを含む煙灰処理実液から作製したスコロダイト粒子が円盤状となるのは、モリブデンイオンの影響と 考えられる。
- ・粒子表面には数十nm程度の凸凹しか観測されず、比較的平坦であった。また、同一粒子内の異なる箇所からは同様の回折図形が観測され、粒子はほぼ単結晶になっていた。
- ・粒子内部において鉄および砒素の濃度は近づく傾向が観測された。
- ・粒子表面近傍では砒素濃度の減少傾向が観測された。
- ・モリブデンおよび銅は粒子内部まで分布していることが分かった。
- ・おおむね粒子中においてモリブデン濃度は比較的均一に分布していると考えられる。

2) 三価の砒素および銅イオン

・3価の砒素および銅イオンを含む溶液から作製したスコロダイト粒子は、複数個の結晶粒で構成されているが、その組成は比較的均質であると言える。

3) アンチモン、ビスマス

- ・アンチモン、ビスマス共、元液中に混在した場合、結晶化反応の初期に各々下記反応式の通り砒酸アンチモン、砒酸ビスマスを形成して、結晶化初期段階で結晶に取り込まれると推察されたが、結晶内でどの様な形状で存在するかは判明しなかった。
- ・スコロダイト (FeAsO₄・2H₂O)を形成するFe(Ⅲ)に置換して結晶を構成している可能性が示唆された。

 $Sb_2(SO_4)_3$ (s) + 2H₃AsO₄⁰(aq) = 2SbAsO₄ (s) + 3SO₄²⁻ (aq) + 6H⁺(aq)

 $Bi_2(SO_4)_3$ (s) + 2H₃AsO₄⁰(aq) = 2BiAsO₄ (s) + 3SO₄²⁻ (aq) + 6H⁺(aq)

・結晶の粒径、形状に与える影響は条件により一様ではないが、アンチモン、ビスマス共に過剰に添加された場合は、微細な粒子を多量に発生させる傾向があり、結晶成長の阻害要因となることが推測された事から、元液への随伴は結晶 性スコロダイトの安定性を維持する為に極力避けることが望ましいと考えられる。

■個別要素技術成果(7) 結晶性スコロダイト長期安定性



成果8

- 1) 過酷、加速試験後でも13号法溶出基準を満足することの検証
 - a) 50℃恒温で60日間の曝露試験後の砒素溶出値に変化は無く、0.1mg/I以下を示した。
 - b) -10~40℃(1サイクル)X 60サイクルの冷熱衝撃試験後も、形状及び溶出特性に変化 は認められなかった。
 - c) 室温から-196℃への冷却衝撃試験後も、結晶性スコロダイトの砒素溶出特性に変化 がないことが確認された。
- 2)結晶構造と、溶出安定性との関連を解明

結晶性スコロダイトの1つの粒子が単結晶で欠陥がないことを確認した。

3) 生成条件、組成、形状が異なる結晶性スコロダイトでの溶出安定性を検証 銅を含有する結晶性スコロダイトの砒素溶出特性に悪化変化がないことを確認した。

成果9

1) リスク分析

- a) 湿度を高くしておく。湿った状態のスコロダイトを密封すればほぼ100%の湿度を維持できる。
 b) 水の流入出を許さない。結晶性スコロダイトの安定を維持するためには、付着水の水質を pH4前後にしておくことが重要である。外からの水の流入を阻止すると共に、結晶の表面に 付着しているpH4の水を失わないよう、水の流入出を許さない。これはa)と同様に、スコロダイ トを密封することで可能となる。これにより、密封内では水の動きが無いことになり、水流に よる粒子の流失拡散も防げる。
- c) 紫外線・宇宙線に対する結晶性スコロダイトの安定リスクは、データが無いために評価が困難である。しかし、これらからの防曝対策としては地中埋設が最も簡単・確実な方法で、多数の実績がある。又、地中埋設すれば温度変化も狭い範囲に留めることが可能となり、飛散・拡散及び盗難防止にも一定の効果がある。
- d)結晶性スコロダイトに他の物質を極力、混入させない。これは密封すれば簡単に可能となる。

2) 立地、構造条件

唯一実現可能性のあり、かつ構造上の致命的な問題がない「コンクリート槽封入法」が最適である。

事業化・波及効果及び費用対効果

A. 微粉精鉱の焙焼技術開発

B. 煙灰中の銅・砒素の分離技術開発と砒素の 安定貯蔵方法の検討

<u>A. 微粉精鉱の焙焼技術開発(亜鉛製錬)</u>

・本事業で実施した実証試験において、造粒設備の導入及びボイラー改造は、実操業設備に対して付加又は改造を実施したものである。したがって、事業化という意味では、今回の開発元となった亜鉛製錬所では、導入又は改造した設備によって、亜鉛製錬プロセスを稼働させており、既に実用化された。

・国内の湿式亜鉛製錬所から生産される亜鉛製品は、約470千t/年(亜鉛換算)であり、その内、

本事業に供した製錬所は約150千t/年である。残りの各製錬所においては(約320千t/年)、今後の買鉱状況にもよるが、仮に微粉精鉱を中心とした製錬を実施する場合は、本事業にて開

発した技術を導入することにより、安定した操業の継続が可能と考えられる。

■事業化の見通し

- <u>B. 煙灰中の銅・砒素の分離技術開発と砒素の安定貯蔵方法の検討(銅製錬)</u>
- ・熔錬炉煙灰がスコロダイトプロセスの処理対象に加わることにより、銅製錬工程において、銅と砒素とを高濃度で含有して一次発生する中間生成物が、基本的に全て処理対象になることから、その適用範囲は飛躍的に拡大する。
- 本邦に現在存在しない大規模なスコロダイト貯蔵施設が設置されれば、国内銅製錬所から発生 する砒素を最終的に結晶性スコロダイトとして貯蔵する受け皿となり、事業化(事業の拡大)が見 込まれる。
- ・今日、日本の銅製錬所は、概算500万トンの精鉱を輸入し、160万トンの銅地金を生産しているが、
 - その銅精鉱中の砒素品位は0.8~1.2%に達し、10年前の約2.5倍に上昇しており、銅製錬業界だけ で年間4,000ないし6,000トンの砒素が発生している。
- ・この砒素は、一部は中間生成物に随伴して系内を循環し、余剰分の大半は最終的に副産物であるスラグに固定され、系外に排出されている。結果として、スラグに含有される砒素品位は上昇しており、またスラグのかなりの量は輸出されていることから、国内外におけるスラグの含有量規制が強化されれば、銅製錬事業そのものが瞬時に成立しなくなるリスクを抱えている。
- ・今般概念設計した結晶性スコロダイトの大規模貯蔵施設は、実際に建設されれば最終的には 200,000㎡、砒素重量に換算して約60,000トンの結晶性スコロダイトを貯蔵する能力を有し、年間

■波及効果

- <u>A. 微粉精鉱の焙焼技術開発(亜鉛製錬)</u>
- 1)資源の安定供給

微粉鉱の輸入に制限を加えることなく100%供用出来る技術を、国内亜鉛製錬に波及させること により、我が国の資源安定供給につなげられることが期待される。

2)省エネルギー

操業停止によるエネルギー上昇を潜在的に抑制したと考えることができる。その効果を国内の湿 式亜鉛製錬に波及させた場合、省エネルギーが期待できる。

製錬所名	亜鉛生産量(千t/年)	電力損失(Mwh/年)	備考
開発元	150	4, 400	2製錬所
A	120	3, 500	
В	200	5, 900	
計	470	13, 800	

3) 微粉精鉱供用量増加による熔錬費(TC) 収入の増加

開発元となった製錬所における微粉精鉱の増加可能量は、概ね57,000t/年となった。製錬サイド は、鉱山サイドから買鉱する条件として、TC収入を差し引いた額で精鉱を買鉱するが、微粉精鉱 のTCは、通常精鉱と比べ高く設定されるのが一般的である。

通常精鉱を微粉精鉱に切り替えた場合のTC収入増加額(95円/\$)

(210-130) \$/t×103,636t/年×95円/ \$=7.9億円/年 113Gwh/年の省エネ効果相当

4)ボイラー改造による省エネルギー

ボイラー内の温度が低減したことから、蒸気の発生量は改善される。 重油換算にして41kL/年の省エネ効果 国内亜鉛製錬へ波及すると、260kL/年

■波及効果

<u>B. 煙灰中の銅・砒素の分離技術開発と砒素の安定貯蔵方法の検討(銅製錬)</u>

1)資源の安定供給

高砒素の精鉱による銅製錬の影響が懸念されたが、砒素を分離し安定した化合物として貯蔵で きる技術を国内銅製錬へ波及させることにより、我が国の資源安定供給につなげられることが期待 される。この場合、貯蔵施設としての国内での立地条件等をさらに検討し、効率的な貯蔵施設を設 置することが必要である。

2)省エネルギー

本技術によって、増大する製錬エネルギーが抑制される規模は、国内銅製錬において、概ね1.2P J/年と考えられる。

テーマA及びBによる省エネルギー効果を、電力量及びCO2に換算すると以下となる。

テーマ	肖	削減効果	電力換算値	CO2換算值
А	休転ロス無し	13,800Mwh/年	13,800Mwh/年	7,590t/年
	蒸気量増加	260kL(重油)/年	1,116Mwh/年	614t/年
	微粉精鉱 100%	354,000Mwh/年	354,000 Mwh/年	194, 700t/年
		計	368,916 Mwh/年	202,904t/年
В	煙灰の処理	1.2PJ/年	333,333Mwh/年	183, 333t/年
計			702,249Mwh/年	386,237t/年

<換算値>

重油1KL=41.9GJ 電力1Mwh=3.6GJ 電力1Mwh=0.55トン-CO2

■費用対効果

<u>A. 微粉精鉱の焙焼技術開発(亜鉛製錬)</u>

国内 湿式亜鉛製錬所	亜鉛生産量 (千 t /年)	今回の投資額 (百万円)	他製錬所への投 資額試算	備考
			(百万円)	
開発元	150	911		
製錬所A	200		839	亜鉛生産量に基づき
製錬所B	120		519	0.6乗則を用いた
計	470	911	1, 358	計:2,269百万円

本研究の費用: 9.11億円 効果額(国内に波及した場合):26億円/年 (参考:国内に波及した場合の総投資額):21億円

26億円/年 の効果 の効果の削減



