

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

評価用資料

平成 2 5 年 1 2 月 2 0 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・金属鉱物資源機構
(J O G M E C)

目 次

1. 事業の目的・政策的位置付け	1
1-1 事業の目的	1
1-2 政策的位置付け	4
1-3 国の関与の必要性	6
2. 研究開発目標	7
2-1 研究開発目標	7
2-1-1 全体の目標設定	
2-1-2 個別要素技術の目標設定	
3. 成果、目標の達成度	21
3-1 成果	21
3-1-1 全体成果	
3-1-2 個別要素技術成果	
3-1-3 特許出願状況等	
3-2 目標の達成度	93
4. 事業化、波及効果	106
4-1 事業化の見通し	106
4-2 波及効果	107
5. 研究開発マネジメント・体制・資金・費用対効果等	111
5-1 研究開発計画	111
5-2 研究開発実施者の実施体制・運営	112
5-3 資金配分	114
5-4 費用対効果	114
5-5 変化への対応	116

1. 事業の目的・政策的位置付け

1-1 事業目的

【標準的評価項目】

○事業目的は妥当か。

- ・ 事業の科学的・技術的意義（新規性・先進性・独創性・革新性・先導性等）
- ・ 社会的・経済的意義（実用性等）

昨今、BRICS 諸国を中心とした経済発展に伴う非鉄金属需要の増加に伴い金属鉱石生産量が大きく増加した結果、鉱石の低品位化（銅品位 1%以上の高品位鉱石が減り、0.5%前後のものが増加）が進むと共に、砒素等の不要な元素の含有量が高い鉱石や、鉱石中の目的成分の回収率を上げるべく極めて細かく粉砕されるためハンドリングが難しい極微細精鉱などが生産されるようになった。今後世界の鉱石マーケットでは、こうした低品位鉱石、難処理鉱石の流通が増えると想定される。

こうした中、非鉄金属製錬原料のほぼ全量を海外から鉱石（精鉱）として輸入している我が国としては、我が国が保有する高度な製錬技術を積極的に活かすことにより、低品位鉱石や難処理鉱石を効率的に処理できる技術を保有することが、原料調達の観点から鉱物資源の安定供給確保の重要なポイントである。また、低品位・難処理鉱石を扱うことで、エネルギー消費原単位の大幅な上昇が予測されることから、これら鉱石の処理に必要な省エネルギー型の製錬プロセスの開発を行う必要がある。

低品位鉱石及び難処理鉱石を原料とする非鉄金属製錬において、本事業では以下各原料に着目し、各々の問題にテーマを設定した。

	対象となる製錬	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	B

A. 微粉精鉱の焙焼技術開発（亜鉛製錬）

鉱山で採掘された亜鉛含有鉱石は、選鉱工程で脈石及び不純物を除去し、精鉱として亜鉛製錬各所へ供用される。近年、鉱山では鉱物粒子の微細な鉱石の採掘が進められており、微細鉱物を効率的に分離することで精鉱の品位を高めている。そのため、鉱物粒子の粒度に合わせ細かく粉砕する必要がある、微粉鉱の流通が年々増加している状況である。表 1 に亜鉛精鉱生産量上位 20 鉱山を示す。2002 年では、微粉鉱の生産量は 1,264 千トンだったのに対して、2012 年では 1,615 千トンと 351 千トン増加している。同様に銅、鉛等の不純物品位が高い原料も増加傾向にある。

亜鉛の湿式製錬は、一般的に焙焼工程、浸出工程、清浄工程、電解工程から構成される。焙焼工程は、焙焼炉内で精鉱が溶融しない程度の温度で加熱処理する工程のことであり、硫酸浸出に適さない硫化物から酸化物に化学組成を変化させる酸化焙焼を行う。通常、焙焼炉では流動層の温度やガス組成の均一性が高く、温度制御も容易なため、効率的で均質な精鉱の酸化が行われる。しかし、精鉱の粒度が極端に小さくなると、流動層の均一性が

保たれず、精鉱の一部が焼結して空気吹込み口を詰まらせたり、精鉱の酸化が均質に進まなかったり、さらには精鉱のキャリーオーバーが増加して排ガス煙道での焼結、スケーリングを発生させる。精鉱の焼結等によって焙焼炉が障害を起こすと、操業を一時停止してメンテナンスを行わなければならない、操業のロスになるばかりでなく、焙焼炉の再立ち上げに相当の電力エネルギーを要する。また、湿式亜鉛製錬は酸化焙焼を前提としたプロセスが多く、精鉱の酸化が十分でない場合には、亜鉛の採取率が低下する。すなわち、酸化焙焼のトラブルにより亜鉛生産量に対するエネルギー消費原単位が上昇する。

このように、酸化焙焼は亜鉛製錬の中で重要な工程であるが、前述の様々な問題があるためこれまでは微粉鉱の焙焼炉への供用は大きく制限されてきた。そのため、微粉鉱を供用したときの十分な検討がなされておらず、焙焼炉内の反応挙動（流動化特性）や微粉鉱の焼結原因がわかっていないのが現状である。

本テーマでは、微細な亜鉛精鉱を対象とした酸化焙焼において、操業トラブルによる電力エネルギーの消費を防止し、精鉱の酸化を均質に進め、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。

表 1 亜鉛精鉱生産量上位 20 鉱山

※出典：Wood Mackenzie 2012. 10

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）

銅製錬の乾式製錬において、精鉱を炉で溶解する工程で発生する煙灰は、銅、亜鉛等の有価物に加え、砒素を高濃度で含有する。通常、煙灰は銅を回収するために炉に再投入されるが、砒素品位の高い精鉱を供用し、炉内の砒素濃度があまり高くなると銅に砒素が混入し品質を損ねるため、それ以上の煙灰投入ができず、煙灰を廃棄物として処分せねばならないことが考えられる。また砒素品位の高い精鉱（銅品位が下がる）を供用し、銅の生産量を維持しようとするれば精鉱の供用量は増大するため、必要な製錬エネルギーは増大することとなる。

本テーマでは、煙灰中の砒素を最適な条件で銅と分離し、分離された砒素は結晶性スコロダイト化する技術を確立する。分離された銅は炉に繰返すことを想定するが、この時の繰返し量は、これまでの煙灰量と比べ大幅に減少すると考えられ、前述した製錬エネルギーの増大を抑制できる効果があると考えられる。また、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も試みる。

1-2 政策的位置付け

【標準的評価項目】

○政策的位置付けは明確か。

・事業の政策的意義（上位の施策との関連付け等）

昨今、BRICS 諸国を中心とした経済発展に伴う非鉄金属需要の増加に伴い金属鉱石生産量が大きく増加した結果、鉱石の低品位化（銅品位 1%以上の高品位鉱石が減り、0.5%前後のものが増加）が進むと共に、不要な元素（砒素）の含有量が高い鉱石、極めて細かく粉碎されるためハンドリングが難しい極微細精鉱などが生産されるようになった。今後世界の鉱石マーケットでは、こうした低品位鉱石、難処理鉱石の流通が増えると想定される。

こうした中、非鉄金属製錬原料のほぼ全量を海外から鉱石（精鉱）として輸入している我が国としては、我が国が保有する高度な製錬技術を積極的に活かすことにより、低品位鉱石や難処理鉱石を効率的に処理できる技術を保有することが、原料調達における他国に対する競争力となり、鉱物資源の安定供給確保の重要なポイントである。また、低品位・難処理鉱石を扱うことで、エネルギー消費原単位の大幅な上昇が予測されることから、これら鉱石の処理に必要な省エネルギー型の製錬プロセスの開発を行う必要がある。

なお、技術施策体系として、平成 21 年にとりまとめられた「エネルギーイノベーションプログラム基本計画」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。図 1-1 に技術体系を示す。



----- 副次的な課題 -----

1-3 国の関与の必要性

【標準的評価項目】

○国の事業として妥当であるか、国の関与が必要とされる事業か。

- ・国民や社会のニーズに合っているか。
- ・官民の役割分担は適切か。

鉱物資源の太宗を海外に依存している我が国にとって、産業基盤の維持・強化、経済の繁栄、国民生活の安定のために、鉱物資源の安定的かつ安価な供給の確保は、政府として最重要課題のひとつである。

鉱物資源の需給においては、中国を始めとした新興国の需要が急増する中、世界的な資源確保競争の激化など鉱物資源をめぐる国際情勢は益々厳しさを増している。加えて、近年、鉱物資源の生産においては、銅、亜鉛等の鉱石品位の低下、極微細精鉱といった難処理精鉱の比率の増加等の状況変化が起こっており、これらへの製錬所の対応は国内の製錬事業者の共通課題となるとともに鉱物資源の供給制約の一つとなってきている。

具体的には、銅製錬においては、鉱石の低品位化が進行することで煙灰中の砒素濃度が上昇し、現工程では煙灰に含まれる銅を回収すべく熔錬炉へ再投入した場合、銅に砒素が混入する問題や、多量に発生する砒素を安定的に処理できる方法が確立されていないことがあげられる。また、亜鉛製錬においては、亜鉛精鉱を焙焼炉で焼鉱する際に、極微細精鉱が製錬プロセスに悪影響を与えている。こうしたことから、低品位・難処理鉱石を安定的に処理できる技術を開発することにより、資源供給国・地域の多角化につながり、より低い価格での資源調達及び安定供給を実現することが可能となる。

さらには、砒素等の環境問題を技術的に解決することが可能となれば、国内における非鉄製錬事業の持続性が担保でき、鉱物資源の安定供給を更に強固なものとするのが可能となる。

2. 研究開発目標

2-1 研究開発目標

【標準的評価項目】

○研究開発等の目標は適切かつ妥当か。

- ・ 目的達成のために具体的かつ明確な研究開発等の目標及び目標水準を設定しているか。特に、中間評価の場合、中間評価時点で、達成すべき水準（基準値）が設定されているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

2-1-1 全体の目標設定

A. 微粉精鋅の焙焼技術開発（亜鉛製錬）

亜鉛製錬では、一般的に硫化物である亜鉛精鋅（以下、精鋅）を焙焼炉で完全酸化焙焼するが、粒度の細かい精鋅（以下、微粉鋅）を原料とする場合、キャリアオーバー比率が増えることにより、排ガス煙道の閉塞、焙焼炉内での精鋅の過焼結など、ボイラーや焙焼炉に障害を引き起こす。しかし、その対策や検討は少なく、焙焼炉内での反応挙動（流動化特性）が充分理解されているとは言えない。図 2-1 に焙焼工程において微粉精鋅が供用された時の状態をイメージとして示す。一部の微粉鋅が流動層からボイラーへ飛散していくことを示す。

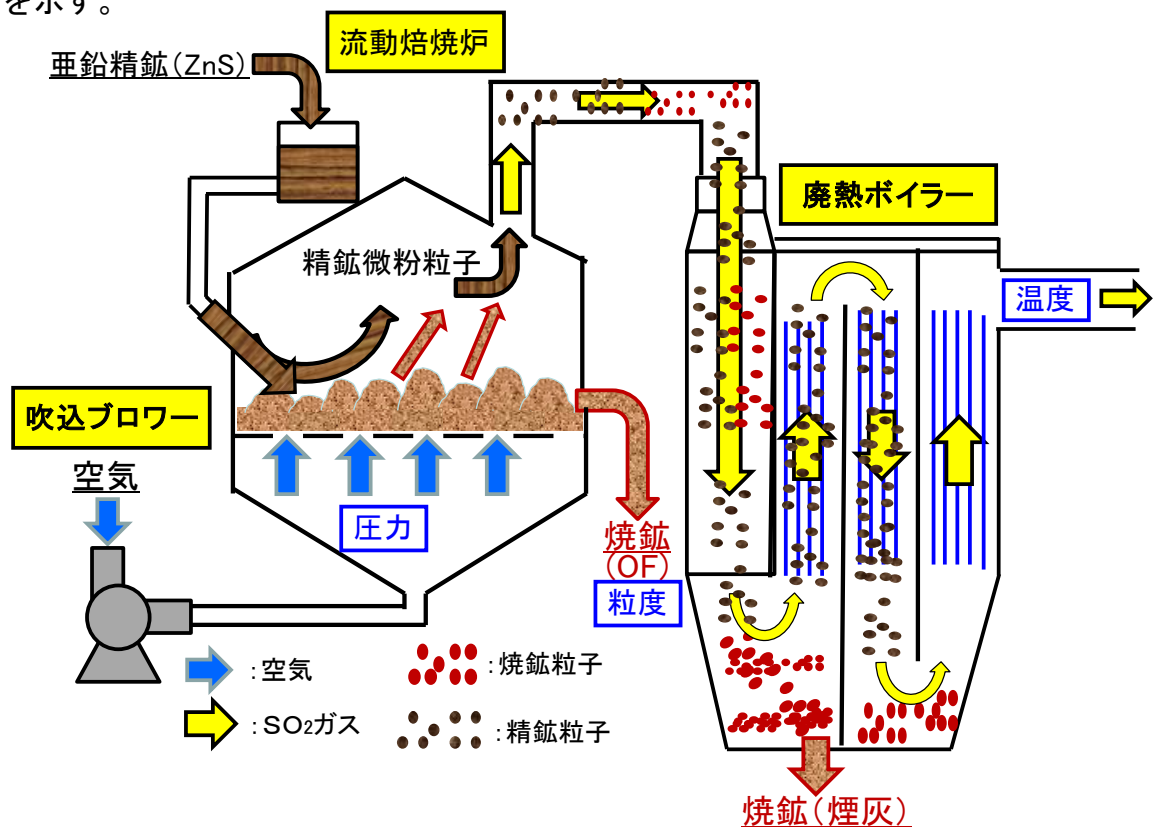


図 2-1 微粉鋅が供用された時の、焙焼工程イメージ

図 2-1 の操業での管理データとしては、圧力（炉底部の函内圧力：風函圧力）、粒度（焼鋅の粒度）及び温度（ボイラー内部温度）がある。微粉鋅を供用し続けた時の、これらの

データ変化を図 2-2 に示す。これらは操作データの管理値異常として検知され、異常の回復が求められることになる。

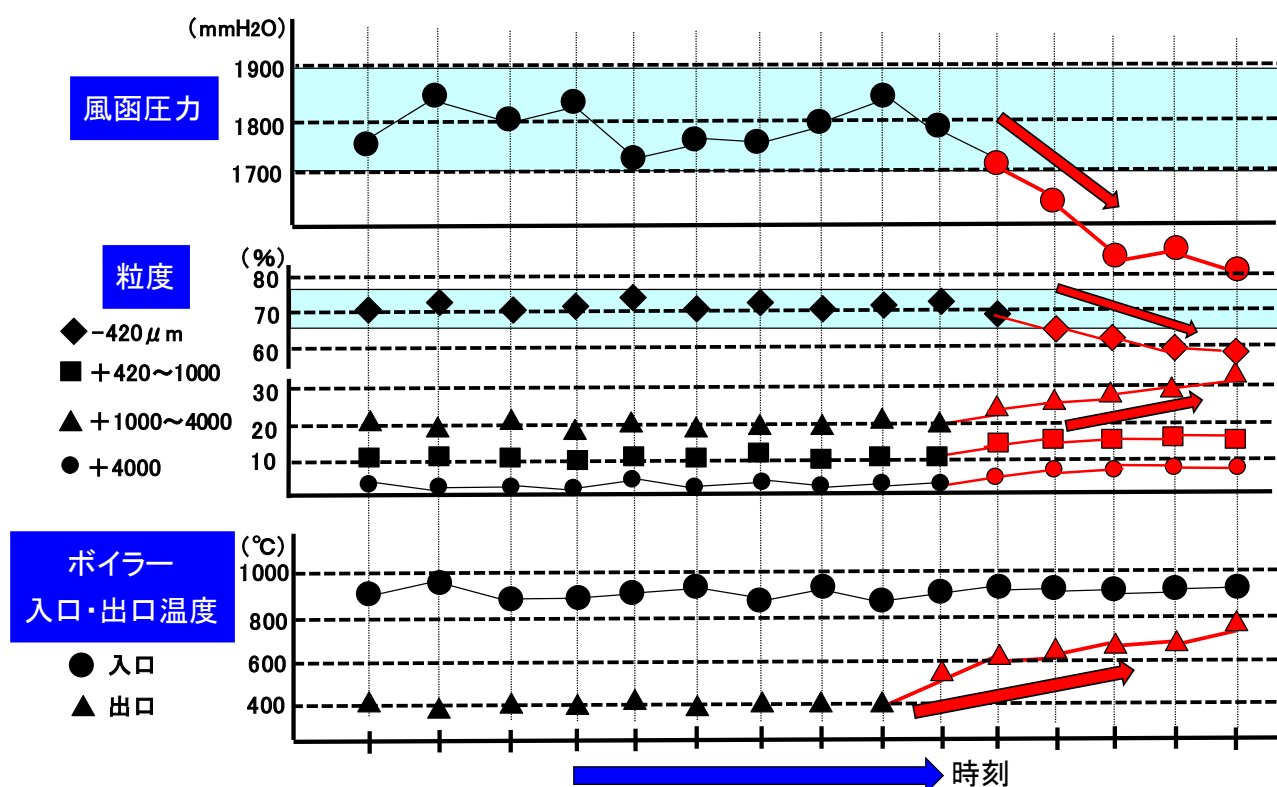


図 2-2 微粉鉍供用時の操作管理データの異常例

そこで本研究では、まず微粉鉍を酸化焙焼したときの焙焼炉内の流動層及びボイラーに与える諸因子の影響を調査し、反応のメカニズムを解明すると共に、課題への対処案を提案し、実操業で難処理鉍石である微粉鉍を処理することを目的とする。

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）

銅製錬では精鉍中の砒素は、通常スラグ等の製錬副産物中に移行し、環境面で問題のない品位で、コンクリート骨材等に外販され、砒素バランスを維持してきた。しかし、精鉍中の砒素品位が上昇した場合は、このバランスを保つことが難しくなり、一部の製錬所では、煙灰などの副産物の状態で場内に一時的に保管せざるを得ないこととなる。また、銅製錬の煙灰中には銅も含まれるため通常は炉に繰返して回収されるが、精鉍の砒素品位が上昇し銅の品位が低下した場合は、供用すべき精鉍量は増加するため、繰返す煙灰のボリュームを極力減少させることが必要となる。このことは、精鉍量の増加による製錬エネルギーの増加を抑制する観点からも重要である。

解決する試みとして、国内の一部の製錬所では砒素を安定した状態の化合物、即ち、結晶性スコロダイト ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に転換し、最終処分場へ廃棄することを実施している。この方法は、製錬系内からの硫酸排水処理工程から回収される硫化砒素 (As_2S_3)、及び銅電解工場で発生する脱電スライムの処理に対しては、既に実用化されている。そのスコロダイトまでの製造フローを図 2-3 に示す。

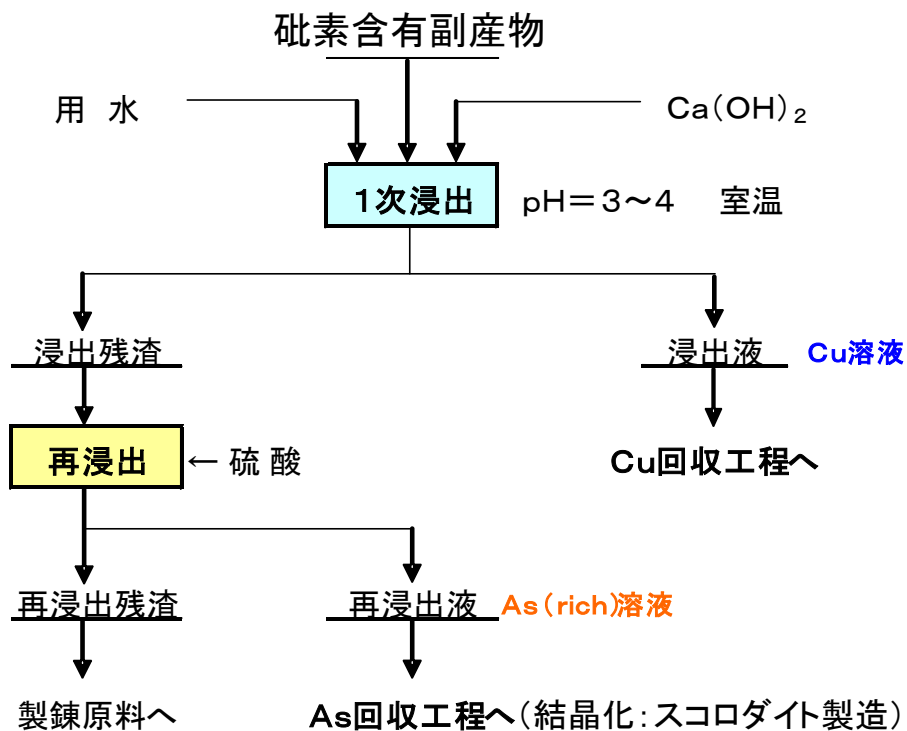


図 2-3 スコロダイト製造に至るまでのフロー

しかし、本方法は、銅製錬において砒素の分配が最も高くなる煙灰に対しては、実用化までには至っておらず、銅製錬の根本的な解決策と成り得ていない。

そこで本研究は、近年の銅精鉱の低品位化、特に砒素品位の上昇に対応して、銅製錬所での高砒素品位精鉱原料の処理を可能にし、処理に必要なエネルギーコストの上昇を抑制しつつ処理可能な原料を拡大することにより、資源確保に資する事を目的とし、既に砒素の安定化技術として確立されている結晶性スコロダイト生成技術を活用するため、

① 煙灰中の砒素と銅を溶解・浸出の上、銅を効率的に回収し、砒素を分離・濃縮して結晶性スコロダイトに固定すること（煙灰処理技術の開発）及び

② 結晶性スコロダイトの安定貯蔵方法を確立する

こととする。図 2-4 に、現状プロセスと本研究にて想定しているプロセスを示す。

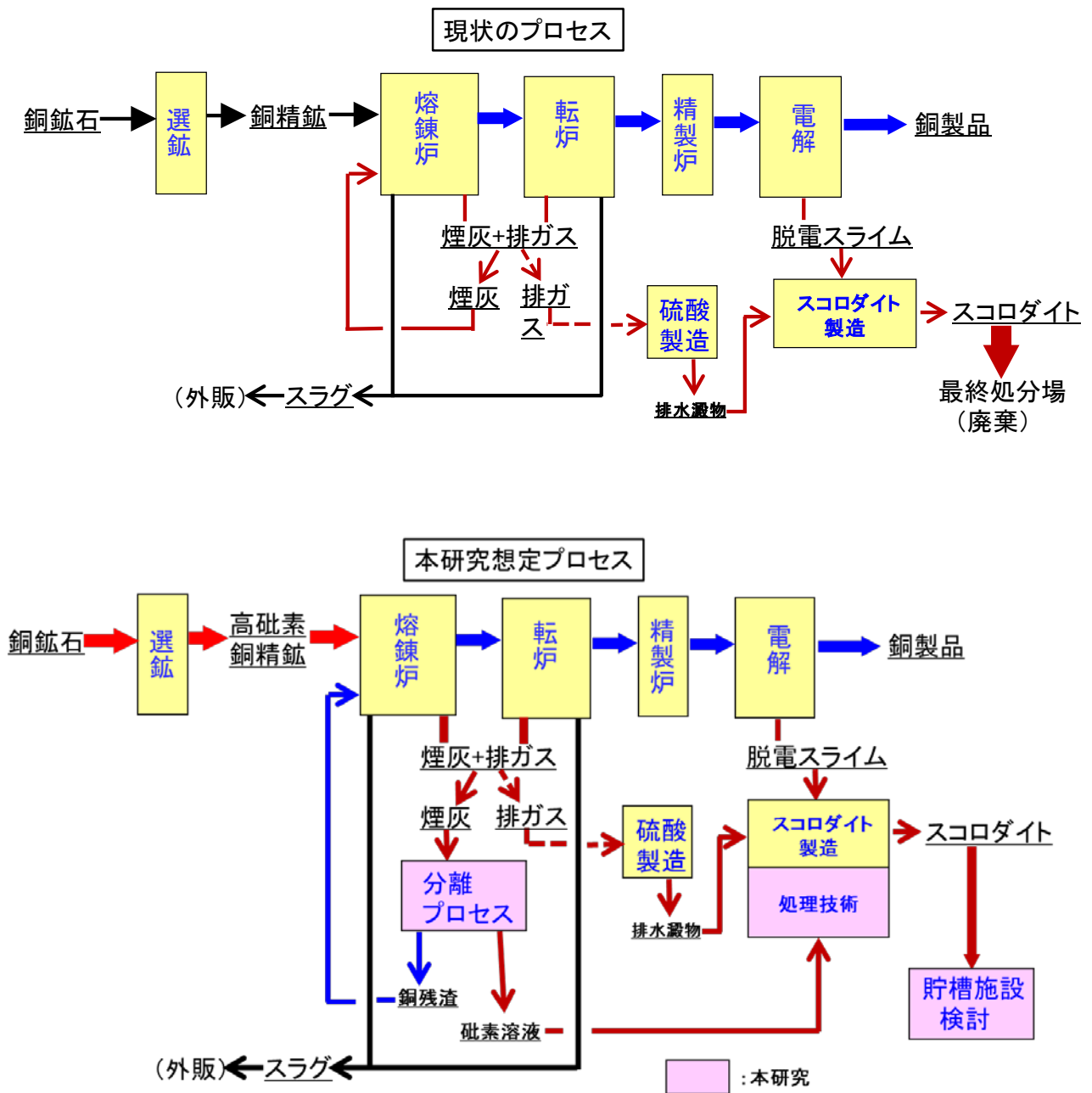


図 2-4 現状プロセスに対する本研究での想定プロセス

表 2 全体の目標

目標・指標	設定理由・根拠等
<u>A. 微粉精鉱の焙焼技術開発（亜鉛製錬）</u> (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。 (2) ボイラートラブルの低減	<u>A. 微粉精鉱の焙焼技術開発（亜鉛製錬）</u> (1) 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) 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、ボイラードア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。
<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) 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。 (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。 (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。	<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) 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) 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 ヶ年）を行

(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。	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) 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。
--	---

2-1-2 個別要素技術の目標設定

表3 個別要素技術の目標

要素技術	目標・指標	設定理由・根拠等
A. 微粉精鉱の焙焼技術開発（亜鉛製錬）		
(1) 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オーバーフロー焼鉱の粒度変化や、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。	・微粉鉱が焙焼炉やボイラーへ及ぼす影響を把握できていないため。 ・微粉鉱比率の供用上限を調査し、改善箇所を選定するため。
(2) 乾式焙焼炉での微粉精鉱の造粒品の効果検証	・微粉鉱を造粒し、段階的に微粉鉱比率を上昇させ（100%まで）、焙焼炉へ供用し、焙焼炉への影響を把握する。	・造粒した微粉鉱を供用した場合の焙焼炉への影響を把握できていないため。
(3) 乾式焙焼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り、品位のバラツキを小さくする。 （目標：<0.246 → <0.1） ・Pb+Cu の品位の制限を緩和する。 （目標：<2.8 → <3.0）	・湿式給鉱方式の供用制限との差を小さくし、使用できる原料の幅を広げるため。
(4) 湿式焙焼炉での造粒鉱供用技術の確立	・湿式焙焼炉における微粉鉱比率 100%供用技術を確立する。	・キャリアオーバー焼鉱を低減するため。
(5) 焙焼炉流動不良メカニズムの解明	・焙焼炉内の粒子の粗粒化メカニズムを解明する。	・焼鉱粗粒化及び流動不良を防ぐ対策を立案するため。
(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。	・最適なボイラー改造方法を提案するため。

(7) ボイラー改造	・第1、第2 蒸発管内の温度を低減する。 ・ダスト付着率を低減する。	・微粉鉱比率 100%時のダスト付着増加に対応するため。
(8) ボイラーダスト付着メカニズムの解明	・ボイラーダストの付着メカニズムを解明する。	・ダスト付着抑制の対策を立案するため。
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）		
(1) 熔錬炉系煙灰中の銅と砒素の高効率分離技術	プロセス初期において、熔錬炉系煙灰が含有する銅の 70% 以上を SX/EW 法に供給可能な液質として回収すること。これにより、将来のエネルギーコスト上昇分を半減以下にする。 【数値目標】 a) 銅の回収率 ・一次浸出液銅回収率$\geq 70\%$ b) 一次浸出液の液質 ・一次浸出液銅濃度$\geq 30\text{g/L}$ ・一次浸出液砒素濃度$\leq 1\text{g/L}$ c) エネルギーコスト上昇分の低減率：$> 50\%$	易溶性銅の大半を処理初期に砒素と分離し銅溶液として回収することで、SX/EW 法にて銅の早期回収を可能にしエネルギーコストを削減するため。
(2) 熔錬炉系煙灰中の砒素の分離、硫化固定技術	熔錬炉系煙灰中の砒素を効率良く硫化し、銅含有量の少ない硫化砒素を回収する。 【数値目標】 a) 薬剤原単価：60 万円/As-トン以下（煙灰から、銅溶液回収、スコロダイト生成までの総薬剤コスト。以下同じ） b) 硫化砒素への銅ロスの極小化。通常法銅品位の半減（$\leq 10\%$）	国内銅製錬にて実用処理実績のある、硫化砒素に一旦固定することで、現有製造方法にて結晶性スコロダイトへの転換が可能となるため。

(3) 転炉煙灰の処理技術	1) 易溶性転炉煙灰を対象とした、銅の液中への分離技術を開発する。 【数値目標】 ・一次浸出液銅回収率$\geq 70\%$ ・一次浸出液銅濃度 $\geq 30\text{g/L}$ ・一次浸出液砒素濃度$\leq 1\text{g/L}$ 2) 砒素の液中への分離技術 プロセス初期において転炉煙灰が含有する砒素の 70%以上を回収する技術を開発する。 【数値目標】 ・一次浸出液砒素回収率$\geq 70\%$ ・一次浸出液銅濃度$\leq 1\text{g/L}$ 3) 難溶性転炉煙灰の処理技術 難溶性転炉煙灰を浸出可能にする技術を開発する。 【数値目標】 ・銅の Total 浸出率 $\geq 70\%$ ・砒素の Total 浸出率$\geq 70\%$	煙灰には熔錬炉煙灰の他に転炉煙灰があり、砒素と銅が相当量濃縮しているため、その取り扱いにも支障が生じており、熔錬炉煙灰と同様にその処理方法の確立が必要とされているため。
(4) 煙灰の砒素浸出液から結晶性スコロダイトを直接生成する技術	1) 直接法 不純物が少ない精製された結晶化元液を得る方法を確認する。 ① 基礎試験での数値目標 a) 生成回収したスコロダイトが安定（不溶性）であること及びその他の規制重金属類の溶出も基準値を満足する。 ・13号法準拠溶出試験(0.2μmメンブランフィルターでろ過・検液作成し、微粒子を排除した条件)で13号法溶出基準値を満足する。	使用薬剤(NaSH)が高価になる硫化砒素回収を経ずに、砒素浸出液から結晶性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可能にするため。

	b) 一次浸出での銅と砒素の分離性、銅の回収率 ・ 一次浸出液銅回収率$\geq 70\%$ ・ 一次浸出液銅濃度$\geq 30\text{g/L}$ ・ 一次浸出液砒素濃度$\leq 1\text{g/L}$ c) 砒素のスコロダイトへの固定化率 ・ 浸出可能な砒素の 80%以上 d) 薬剤原単価の削減（同一の自熔炉煙灰における比較） ・ 硫化砒素経由でスコロダイトを生成する場合と比較しての削減率： 50%以上 ② 実証試験での数値目標 a) プラント稼動により得られたスコロダイトが、溶出試験にて下記の基準値を満足する。 ・ 13 号法溶出試験（$1\mu\text{GFP}$ ろ過で検液作成）において、砒素の溶出基準値。 ・ TCLP 溶出試験において、TCLP が定める溶出基準値。 ・ 上記 2 法による溶出試験において、砒素以外にも規制された重金属類の溶出基準値。 b) 一次浸出での銅と砒素の分離性、銅の回収率 ・ 一次浸出液銅回収率$\geq 70\%$ ・ 一次浸出液銅濃度 $\geq 30\text{g/L}$ ・ 一次浸出液砒素濃度$\leq 1\text{g/L}$ c) 砒素のスコロダイトへの固定化率 ・ 浸出可能な砒素の 80%以上 2) 短縮法 1) で確立した方法をベースとし、工程数の削減を図り、簡便なフローに改善する。 ① 基礎試験での数値目標	直接法の工程数を削減することで、更なるフローの効率化、低コストが図られるため。
--	---	--

	a) 処理工程数を、直接法との比較で3割以上削減 b) 生成回収したスコロダイトの溶出特性 ・13号法溶出試験（1μ GFPでろ過・検液作成）で、砒素の溶出基準値を満足する。 c) 一次浸出での銅と砒素の分離性、銅の回収率 ・一次浸出液銅回収率$\geq 70\%$ ・一次浸出液銅濃度 $\geq 30\text{g/L}$ ・一次浸出液砒素濃度$\leq 1\text{g/L}$ d) 砒素のスコロダイトへの固定化率 ・浸出可能な砒素の80%以上 e) 砒素のスコロダイトへの転換率向上：直接法に比して10%以上 f) 薬剤原単価の削減（同一の自熔炉煙灰における比較で） ・硫化砒素経由でスコロダイトを生成する場合と比較しての削減率：60%以上 ② 実証試験での数値目標 a) プラント稼動により得られたスコロダイトが、溶出試験にて以下の基準値を満足する。 ・13号法準拠溶出試験（0.2μ メンブランフィルターでの検液作成）において、13号法の溶出基準値。 ・13号法溶出試験（1μ GFPでろ過・検液作成）における溶出基準値。 ・TCLP溶出試験において、TCLPに定める溶出基準値。 ・上記両溶出試験において、砒素以外の規制対象重金属	
--	---	--

	類の溶出基準値。 b) 一次浸出での銅と砒素の分離性、銅の回収率 ・一次浸出液銅回収率$\geq 70\%$ ・一次浸出液銅濃度 $\geq 30\text{g/L}$ ・一次浸出液砒素濃度$\leq 1\text{g/L}$ c) 砒素のスコロダイトへの固定化率 ・浸出可能な砒素の 80%以上 d) 砒素のスコロダイトへの転換率向上：直接法に比して 10%以上 3) 脱電同時処理法（脱電法） 2) で確立した短縮法における液質調整剤に脱電スライムを適用した、脱電スライムと煙灰の同時処理法を開発する。 ① 基礎試験での数値目標 a) 生成回収したスコロダイトの溶出特性 ・13号法溶出試験（$1\mu\text{GFP}$でのろ過・検液作成）で、砒素の溶出基準値を満足する。 b) 一次浸出での銅と砒素の分離性、銅の回収率 ・一次浸出液銅回収率$\geq 70\%$ ・一次浸出液銅濃度$\geq 30\text{g/L}$ ・一次浸出液砒素濃度$\leq 1\text{g/L}$ c) 砒素のスコロダイトへの固定化率 ・浸出可能な砒素の 80%以上 d) 砒素のスコロダイトへの転換率向上 ・直接法に比して 10%以上 e) 薬剤原単価の削減（同一の自熔炉煙灰における比較にて） ・硫化砒素経由でスコロダイト	脱電スライムは、煙灰と同様に砒素を相当量含有して一次発生する中間産物であり、その取り扱いにも支障が生じており、その処理方法の確立が求められているため。
--	--	--

	トを生成する場合と比較しての削減率：70%以上 ②実証試験での数値目標 a) プラント稼動により得られたスコロダイトが、下記の溶出試験にて基準値を満足する。 ・ 13 号法準拠溶出試験（0.2 μ メンブランフィルターでの検液作成）において、13 号法溶出基準値。 ・ 13 号法溶出試験（1 μ GFP での検液作成）における溶出基準値 ・ TCLP 溶出試験において、TCLP が定める溶出基準値 ・ 上記両溶出試験において、他の規制重金属類の溶出基準値 b) 一次浸出での銅と砒素の分離性、銅の回収率 ・ 一次浸出液銅回収率 $\geq 70\%$ ・ 一次浸出液銅濃度 $\geq 30\text{g/L}$ ・ 一次浸出液砒素濃度 $\leq 1\text{g/L}$ c) 砒素のスコロダイトへの固定化率 ・ 浸出可能な砒素の 80% d) 砒素のスコロダイトへの転換率向上：直接法に比して 10%以上	
(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・原料依存性を確認する。	煙灰の性状は、製錬所毎に異なるため、各煙灰の組成分析、対応した処理条件、再現性の確認が必要であるため。

(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	直接法において、砒素浸出液への随伴が避けられない代表的な不純物元素が、結晶性スコロダイトの生成、形状及び溶出特性に与える影響を解析する。	結晶化元液には、銅、モリブデン、アンチモン、ビスマス等が随伴しやすい。 これらの元素が随伴した条件で生成された結晶性スコロダイトの形状、性状、砒素溶出挙動に与える影響を確認する必要があるため。
(7) 結晶性スコロダイトの長期安定性	1) 事業期間 4 年間の実証規模貯蔵を通じて、13 号法溶出試験による砒素溶出値が、基準値の 0.3mg/l を下回って推移する。 2) TCLP 溶出試験の砒素溶出値が基準値の 5mg/l を下回って推移する。	1) 商業規模のプラントで生成された結晶性スコロダイトの実物をもってその特性変化を事業期間の 4 年間モニタリングすることにより、長期安定性を実証するため。 2) 主要国で標準的に採用されている同法の溶出評価方法で、無害廃棄物に該当する溶出安定性であることを確認し、海外でも適用可能な物性、プロセスであることを確認するため。
(8) 結晶性スコロダイトの物性・溶出メカニズムの解明	1) 過酷、加速試験後でも 13 号法溶出基準を満足する。 2) 結晶構造とその溶出安定性との関連を解明する。 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確認する。	1) 結晶性スコロダイトの長期安定性を、過酷条件試験結果より帰納的に推定するため。 2) スコロダイトの溶出安定性と、その結晶構造に深い相関関係が推認され、その検証が必要と認められるため。 3) 異なる条件で生成されたスコロダイトの溶出安定を、結晶構造等の物性面から検証することにより、学術的に結晶性スコロダイトの長期安定性を裏付けるため。

(9) 結晶性スコロダイトの安定貯蔵施設の概念設計	1) 結晶性スコロダイトの物性に基づき、長期貯蔵に伴うリスクを抽出する。 2) 貯蔵において想定されるリスクに対応した、貯蔵条件・貯蔵方法の検討を行う。 3) 大規模（20 万m³）貯蔵施設の立地条件を地質学的、土木工学的に検討する。 4) コスト、工期等を検討し、貯蔵施設の概念設計を行う。	本邦において、結晶性スコロダイトを大規模に貯蔵可能な場所、施設は存在せず、又具体的な設計検討も行われていない。上検討においては、確認された結晶性スコロダイトの物性、貯蔵場所の地質、作業環境、貯蔵容量、環境リスクを詳細に検討することが必要であるため。
----------------------------------	---	---

3. 成果、目標の達成度

3-1 成果

【標準的評価項目】

○成果は妥当か。

- ・得られた成果は何か。
- ・設定された目標以外に得られた成果はあるか。
- ・共通指標である、論文の発表、特許の出願、国際標準の形成、プロトタイプの作製等があったか。

3-1-1 全体成果

A. 微粉精鋇の焙焼技術開発（亜鉛製錬）

- （１）焙焼炉への微粉鋇供用比率 100%体制の確立。微粉精鋇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。

ア）乾式焙焼炉

a) 平成 21 年度

微粉鋇供用予察試験では、微粉鋇比率 30%で焼鋇の粗粒化が発生し、風函圧力の低下があり、局所的に流動不良になる現象が確認された。

b) 平成 22、23 年度

段階的に微粉鋇の比率を上昇させながら、微粉鋇を造粒して焙焼炉へ供用する試験を実施し、焙焼炉への影響を検証した。その結果、焼鋇の粗粒化や風函圧力の低下はみられず、焙焼炉を安定して操業するためには、微粉鋇を造粒して供用することが有効であることが検証できた。

c) 平成 24 年度

湿式給鋇方式と比較して供用量にギャップがある低融点金属（Pb、Cu）の供用制限緩和を狙い、精鋇を均一に混合して焙焼炉へ供用する試験を実施した。結果として、従来の混合方法と比較して品位のバラツキを抑制できることが確認された。供用試験は焼鋇の粗粒化の発生、風函圧力の低下等があり、流動不良が発生したために中止した。その原因は、造粒鋇の粒径不足によるキャリーオーバーの増加、焙焼温度設定が高すぎたことによる焼鋇の焼結促進にあると考えられる。炉内の流動状態を適切に保つためには、焼鋇の粒度分布を適切な状態で維持することが重要であることが確認できた。

イ）湿式焙焼炉

a) 平成 22 年度

微粉鋇供用試験では、微粉鋇比率 80%までは焼鋇の粗粒化は見られなかったが、100%に上昇させた直後から焼鋇の粗粒化が発生し、 $420\mu\text{m}$ 未満の焼鋇の粒度比率は管理値を下回った。また、平成 22 年度は Pb+Cu の供用制限緩和を狙い、Pb+Cu 品位の上限である 3.5%以上の 4.0%で試験を実施したが、焼鋇の粗粒化等の兆候は見られず、焙焼炉およびボイラーにおける安定操業が確認された。

b) 平成 23 年度

微粉鋇供用限度を調査するため、微粉鋇比率 90%での微粉鋇供用試験を実施した。

結果として、微粉鋇比率 90%では粗粒化の兆候は見られず、焙焼炉の操業状況、ボイラー温度等も安定していた。

c) 平成 24 年度

事前造粒した微粉鋇を乾式給鋇方式にて一部焙焼炉へ供用する微粉鋇比率 100%試験に向けて、造粒鋇の作成試験および造粒鋇の乾式給鋇試験を実施した。本試験では、湿式焙焼炉において別系統から造粒鋇を乾式給鋇できること、また、給鋇した造粒鋇は流動層内へ安定して給鋇できていることが確認された。

結果、事業期間内においては、微粉鋇比率を 90%まで上昇させることが可能であった。また、別系統からの乾式給鋇方式により、造粒した微粉鋇を供用する技術を確立しており、微粉鋇と造粒鋇の併用によって微粉鋇比率 100%を達成できると推察された。その後、本事業の終了後、平成 25 年度に、微粉精鋇保率 100%の確認試験を実施したが、問題無く供用できることを確認している。

Pb+Cu 品位が 3.5%から 4.0%に緩和され、微粉鋇比率が 64%から 90%に緩和されたことから、現状の湿式焙焼炉に入荷されている精鋇で仮定して考えると、Pb+Cu 品位による制約（配合調整の必要）がなくなり、微粉鋇比率アップにより、年間約 26,000 トンもの供用量増加が見込まれるようになった。

微粉鋇供用試験でサンプリングしたオーバーフロー焼鋇や精鋇原料の組織解析を光学顕微鏡、EPMA、SEM-EDX を用いて実施した。焼鋇は色味の違いで黒系焼鋇と茶系焼鋇に分別され、粗粒化時には黒系焼鋇の割合が多くなることが確認された。この黒系焼鋇は茶系焼鋇と比較して表面が滑らかであり、その表面には Pb や Ca の相が確認された。精鋇の観察では、Pb や Ca は鋇石中に一様に存在していることから、過度の焙焼を行なうことで Pb や Ca が焼鋇の表面に凝集し、バインダーとして働き、結果として焼鋇の粗粒化が発生することが示唆された。

(2) ボイラートラブルを低減させる

ボイラーダスト付着対策として平成 22 年度に蒸発管毎のダスト付着の性質を考慮してボイラー第一蒸発管の改造を実施した。第一蒸発管はスプリングハンマーを設置することで、短周期でダストを除去し、第二蒸発管は第一蒸発管のパネル向きを 90° 回転させることにより、入口温度を低減させることでダスト付着の抑制を狙った。結果、第一蒸発管におけるパネルへのダスト付着は減少し、スプリングハンマーの効果が確認されたが、第二蒸発管では時間経過に伴い、除去できないダスト付着が確認された。平成 22 年度の改造で低減した温度領域ではダストの付着抑制には不十分であることが分かった。そこで平成 23 年度は、第二蒸発管へのダスト付着低減に向けて、大定期修理（以降、大定修）にて第一蒸発管同様の改造を第二蒸発管に実施し、第二蒸発管出口温度の低下を確認することができた。

また、ボイラーに付着したダストの塊を分析した結果、硫酸塩の割合が非常に多く、ボイラーダスト焼結試験においても、硫酸亜鉛の添加に伴い硬度が上昇する傾向が見られたことから、硫酸亜鉛がバインダーとしてダストの付着を助長している可能性があることが示唆された。その結果を受け、スラリー液中の硫酸亜鉛濃度の低減を実施した。

以上のように、蒸発管の改造とスラリー液中の硫酸亜鉛濃度の管理により、ダスト付着

に伴う温度上昇速度は、蒸発管改造前に対して 3 分の 1 程度まで低減し、ダスト付着を抑制することができた。これらの改善により、微粉鉱供用によるボイラートラブルは解決した。

上記のボイラードアスト焼結試験では焼結における各因子の影響について調査を実施している。第一蒸発管想定温度では、短時間で焼結体の硬度は上昇し、第二蒸発管想定温度においても長時間保持することで硬度が上昇した。この結果から蒸発管温度を低減し、スプリングハンマーにより短周期でダスト除去を行なう本ボイラー改造が効果的であることが裏付けされた。

表 1 で示されるように、精鉱中の Cu 品位は年々増加傾向にあり、精鉱中の Cu 品位を上昇させて実証試験を実施したところ、ボイラー内の温度上昇速度が増加する傾向がみられた。そこで、平成 24 年度の大定修期間において、手入れ窓設置等の改善を実施し、高 Cu 品位精鉱等といった難処理鉱石への対応を強化した。

SEM-EDX 解析の結果、ダストの塊は精鉱原料やオーバーフロー焼鉱の観察でほとんど見られなかった Cu が凝集した様子が観察され、Cu がダストの硫酸化を促進する触媒となる可能性があることが分かった。

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）

（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。

【成果】

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。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 70%抑制することを確認した。煙灰から銅を溶液に回収し、砒素を結晶性スコロダイトに固定するまでの薬剤原単価は、硫化法との比較において約 80%削減された。

（２）結晶性スコロダイトが、長期間大気曝露後でも、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。

【成果】

約500トンの結晶性スコロダイトを屋内貯蔵試験に供し、その溶出特性・形状を定期的にモニタリングした結果、貯蔵期間を通じて上記溶出基準を満足し、その形状にも変化が認められなかった。

（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。

【成果】

- 1) 恒温曝露試験、冷熱衝撃試験の結果、結晶構造、溶出特性いずれも有意の変化が認められず、砒素溶出値にも影響が無いことが確認された。
- 2) 異なる温度における結晶性スコロダイトの溶出挙動のpH依存性を解析し、自然環境で

通常想定される温度、pH領域において、砒素の溶出基準を満足することが確認された。

- 3) TEM観察により、結晶性スコロダイトは、一粒子が全体として単結晶構造を持ち、又銅、モリブデン等の不純物が元液から混入した場合も、結晶形状、粒径に変化は認められるが、溶出特性には有意な差がなく安定であることが確認された。
- 4) 結晶化元液に随伴しやすいビスマス、アンチモンを混在させた溶液から結晶性スコロダイトの生成試験を行い、各々反応初期段階で砒酸ビスマス、砒酸アンチモンを形成して、結晶内部に取り込まれる事が推認された。溶出特性に影響が大きい表面近傍の構造に影響を及ぼす事は示唆されなかったが、これら元素は多量に結晶性スコロダイトに取り込まれた場合、結晶の成長を阻害し、多数の微粒子を発生させることが確認されたことから、元液への混入は極力避けることが望ましいことが判明した。

(4)

- 1) 結晶性スコロダイトの物性にに基づき、長期貯蔵に伴うリスクを抽出する。
- 2) 貯蔵において想定されるリスクに対応した、貯蔵条件・貯蔵方法の検討を行う。
- 3) 大規模(20万m³)貯蔵施設の立地条件を地質学的、土木工学的に検討する。
- 4) コスト、工期等を検討し、貯蔵施設の概念設計を行う。結晶性スコロダイトの長期貯蔵に適した環境の調査と、貯蔵施設の概念設計を完成させる。

【成果】

結晶性スコロダイトの長期貯蔵に伴うリスクを抽出し、対応して求められる貯蔵地の条件、貯蔵施設の設計技術指針を確立し、概念設計を完成させた。

3-1-2 個別要素技術成果

A. 微粉精鉱の焙焼技術開発(亜鉛製錬)

(1) 焙焼炉流動不良とボイラーの現状把握

1) 微粉鉱供用(微粉鉱とは)

①流動焙焼炉と亜鉛製錬における酸化焙焼について

流動焙焼炉では、炉床にある空気吹き込み口から気体である空気を吹き込むことによって、流動層を形成させる。粒子は、流体に保持された状態となり、層内での混合、攪拌が良好になる。そのため、物質や熱の移動を容易に行うことができる。また、粒子の連続的供給や排出も比較的容易になる。

湿式焙焼工程を図3-1に示す。また、焙焼炉及びボイラーの温度測定位置を図3-2に示す。

湿式焙焼炉では、事前に精鉱を工程液でスラリーにする。スラリー化された精鉱は、焙焼炉側壁から供用されると共に炉床から空気を吹き込むことで流動層を形成し、酸化焙焼され、亜鉛焼鉱(以下、焼鉱とする)となる。焼鉱は、炉側部の排出口からオーバーフローして炉外へ排出される。また、炉頂部からは、排ガスと流動層からキャリーオーバーした微粒の焼鉱が排出される。キャリーオーバーした焼鉱は、次工程のボイラーで煙灰として捕集される。また、ボイラーでは排熱も同時に回収している。さらにボイラーで捕集されなかった煙灰は、サイクロン、ホットコットレルで捕集され、オーバーフロー焼鉱と混

合して亜鉛製錬へ送られ、電気亜鉛を製造する原料となる。

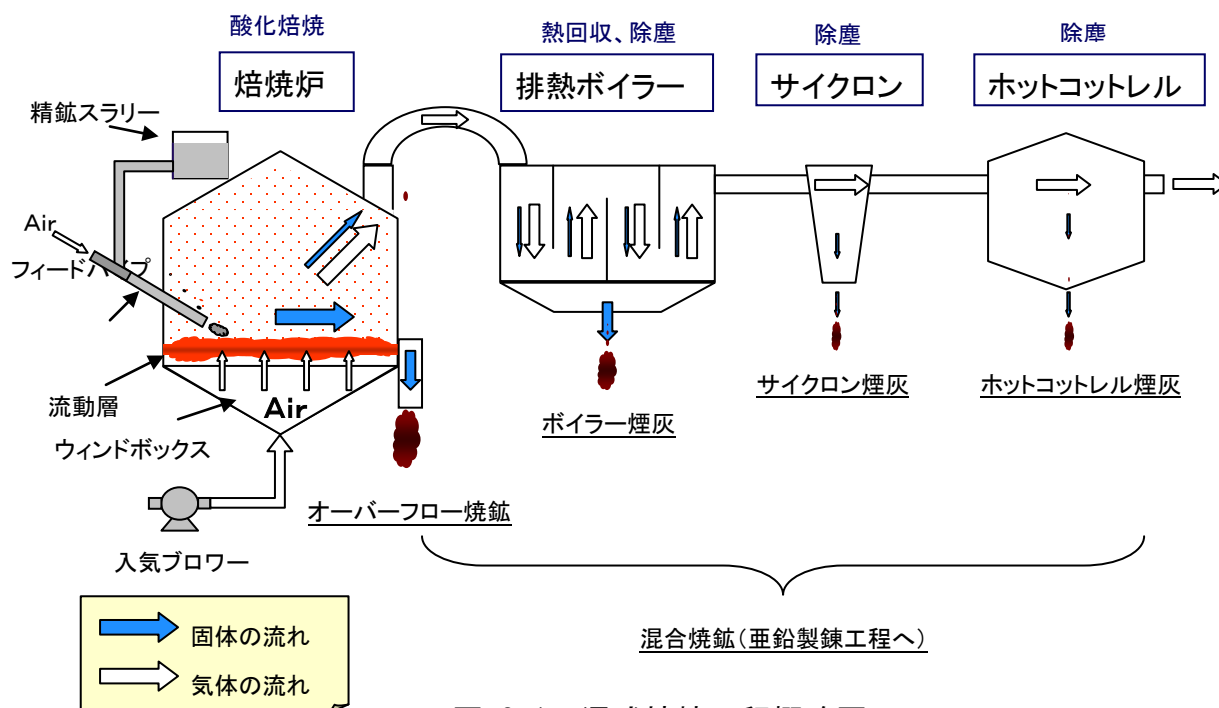


図 3-1 湿式焙焼工程概略図

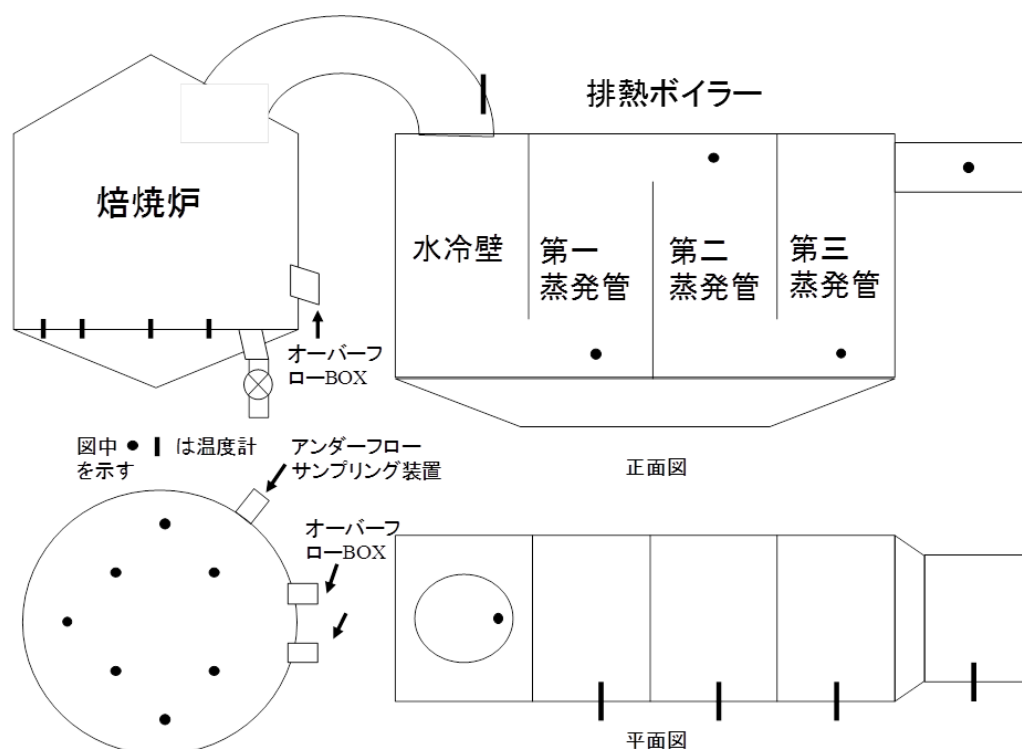


図 3-2 焙焼炉及びボイラー温度計位置

乾式焙焼工程を図 3-3 に、焙焼炉の概略図を図 3-4 に示す。乾式給鉱であるため、スラリー化の必要はない。貯鉱された精鉱は、必要量を搬送用のベルトコンベア上に掻き出し、スリンガーフィーダー（高速回転する焙焼炉給鉱用ベルトコンベア）にて炉壁下部の装入

口より炉内へ直接散布する。装入された精鉱は炉床から空気を吹き込むことで流動層を形成し、約 900℃～950℃で酸化焙焼され、亜鉛焼鉱（以下、焼鉱とする）となる。焼鉱は、炉側部の排出口からオーバーフローして炉外へ排出される。また、炉頂部からは、排ガスと流動層からキャリーオーバーした微粒の焼鉱が排出される。キャリーオーバーした焼鉱は、次工程のボイラーで煙灰として捕集され、排熱は蒸気として回収している。ボイラーで捕集されなかった煙灰は、サイクロン、乾式電気集塵機にて捕集され、オーバーフロー焼鉱と混合し亜鉛製錬へ送られ、電気亜鉛を製造する原料となる。

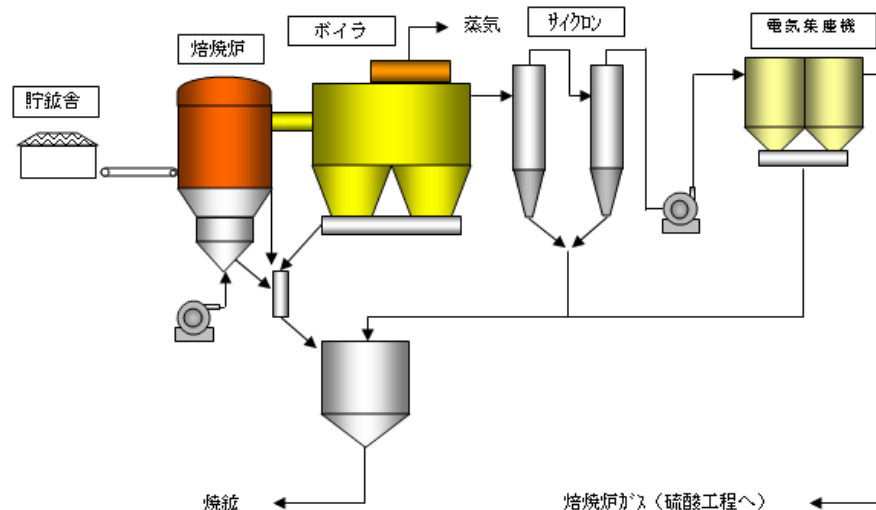


図 3-3 乾式焙焼工程

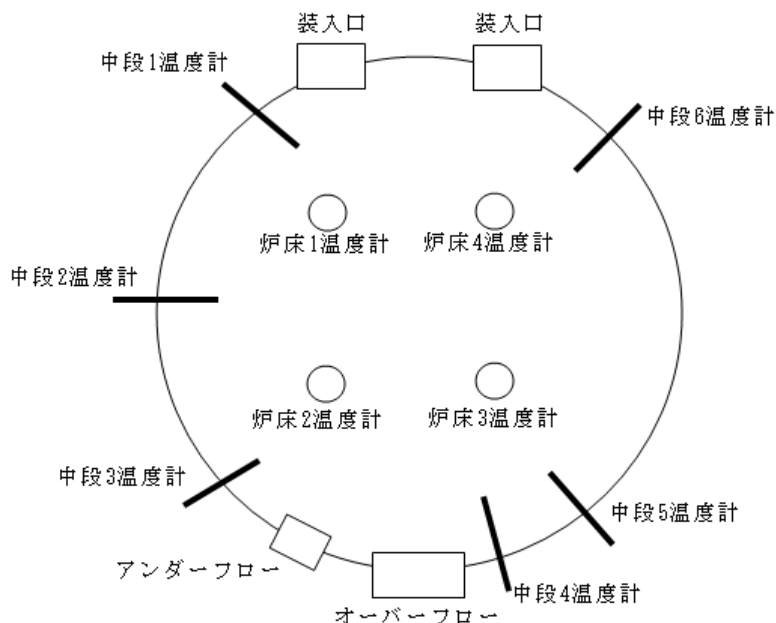


図 3-4 乾式焙焼炉概略図

②微粉鉱の定義

鉱山で採掘された亜鉛含有鉱石は、選鉱工程で脈石及び不純物を除去し、精鉱として亜鉛製錬各所へ供用される。近年、鉱山では鉱物粒子の微細な鉱石の採掘が進められており、微細鉱物を効率的に分離することで精鉱の品位を高めている。そのため、鉱物粒子の粒度に合わせ細かく粉砕する必要がある、微粉鉱の流通が年々増加している状況である。

微粉鋇供用比率の上昇は、キャリーオーバーの増加を引き起こし、ガス系統の詰まりトラブルと、流動層内の滞留時間増加により焼結が進み、粗粒化するため流動不良が起こると考えられている。

焙焼炉へ供用する各種精鋇の粒度測定を行った。結果を図 3-5 に示す。 D_{50} 粒子径の比較結果を表 3-1 に示す。従来微粉鋇として取り扱っていた精鋇Aが $10.8 \mu\text{m}$ 、精鋇Bが $9.4 \mu\text{m}$ 、粗粒鋇として取り扱っていた精鋇Cが $20.1 \mu\text{m}$ 、精鋇Dが $41.9 \mu\text{m}$ となった。

本技術開発では、キャリーオーバー粒子径計算結果から約 $10 \mu\text{m}$ 以下の精鋇を微粉鋇と定義し、後述の微粉鋇供用試験を行った。なお、各精鋇の化学組成について表 3-2 に示す。

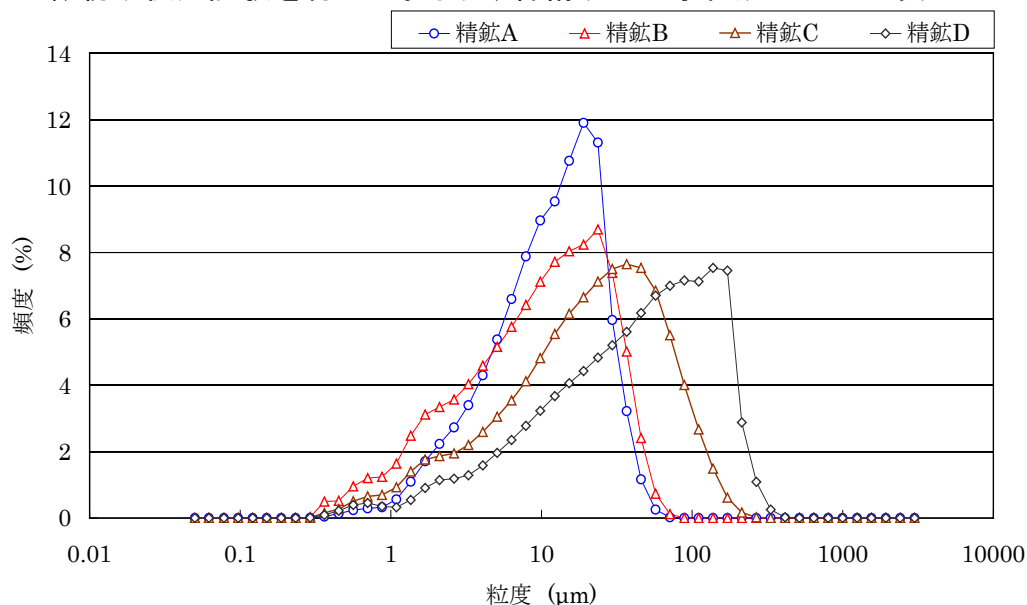


図 3-5 各精鋇の粒度分布

表 3-1 精鋇毎の D_{50} 粒子径と微粉鋇の判定

	D_{50} 粒子径 (μm)	微粉鋇
精鋇 A	10.8	○
精鋇 B	9.4	○
精鋇 C	20.1	
精鋇 D	41.9	

表 3-2 各精鋇の化学組成

	Zn (wt%)	Fe (wt%)	Pb (wt%)	Cu (wt%)	S-S (wt%)	SO ₄ -S (wt%)	SiO ₂ (wt%)	Ag (ppm)
精鋇 A	47.1	10.8	4.9	0.3	29.2	1.0	1.7	333
精鋇 B	53.8	5.5	3.5	0.2	30.8	0	2.6	138
精鋇 C	48.1	9.6	2.4	1.2	32.3	0	1.4	340
精鋇 D	52.9	8.8	0.3	0.8	32.2	0.3	0.8	48

2) 湿式焙焼の現状把握

湿式焙焼では、過去に流動不良により焙焼炉の停止を引き起こしていた。その流動不良時のオーバーフロー焼鉱粒度分布の推移を図 3-6 に示す。2004 年 12 月 22 日に微粉鉱比率を 50%から 65%に上昇させた後、2005 年 1 月下旬より粒度 420 μm 以下の比率は減少し、オーバーフロー焼鉱の粗粒化が進んだ。オーバーフロー焼鉱を粒度別に見た場合、粒度 1,000 μm ~4,000 μm の比率の上昇が顕著に見られた。また、焙焼炉内部では、流動層の吹き抜けが発生したため、焙焼炉を停止した。焙焼炉停止後、炉内では、粗粒化した焼鉱が大量に堆積していた。これら結果を受け、従来のオーバーフロー焼鉱粒度 420 μm 以下の管理値を 65%以上から 70%以上に変更し、管理値を下回らないよう微粉鉱の供用に制限をかけることで安定操業を維持してきた。

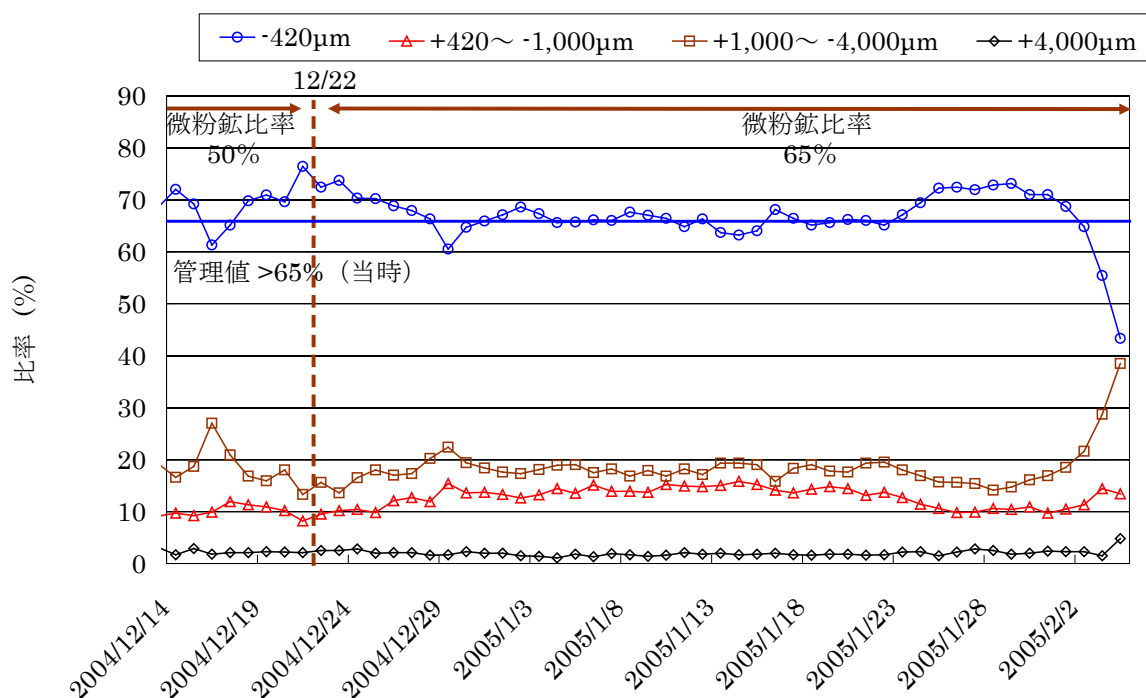


図 3-6 オーバーフロー焼鉱の粒度分布推移（湿式焙焼）

3) 湿式焙焼の微粉鋳供用試験（H21 年度）

①オーバーフロー焼鋳粒度

オーバーフロー焼鋳粒度分布の推移を図 3-7 に示す。過去の流動不良時には、微粉鋳比率 65%でオーバーフロー焼鋳の粗粒化が発生し、特に 1,000～4,000 μm の比率上昇が顕著だったが、今回の試験では、微粉鋳比率 74%までは粗粒化の傾向が表れなかった。しかし、微粉鋳比率 78%で次第に粗粒化し始め、10 月 19 日に管理値である焼鋳粒度 420 μm 以下の比率が 70%を下回った。焼鋳を粒度別に見た場合、過去流動不良時と同様に焼鋳粒度 1,000～4,000 μm の比率の上昇が見られた。ただしこの結果が、微粉鋳比率 78%が変化点なのか、微粉鋳の比率を上昇させて 1 ヶ月経過したことによる影響かは更なる調査が必要であった。

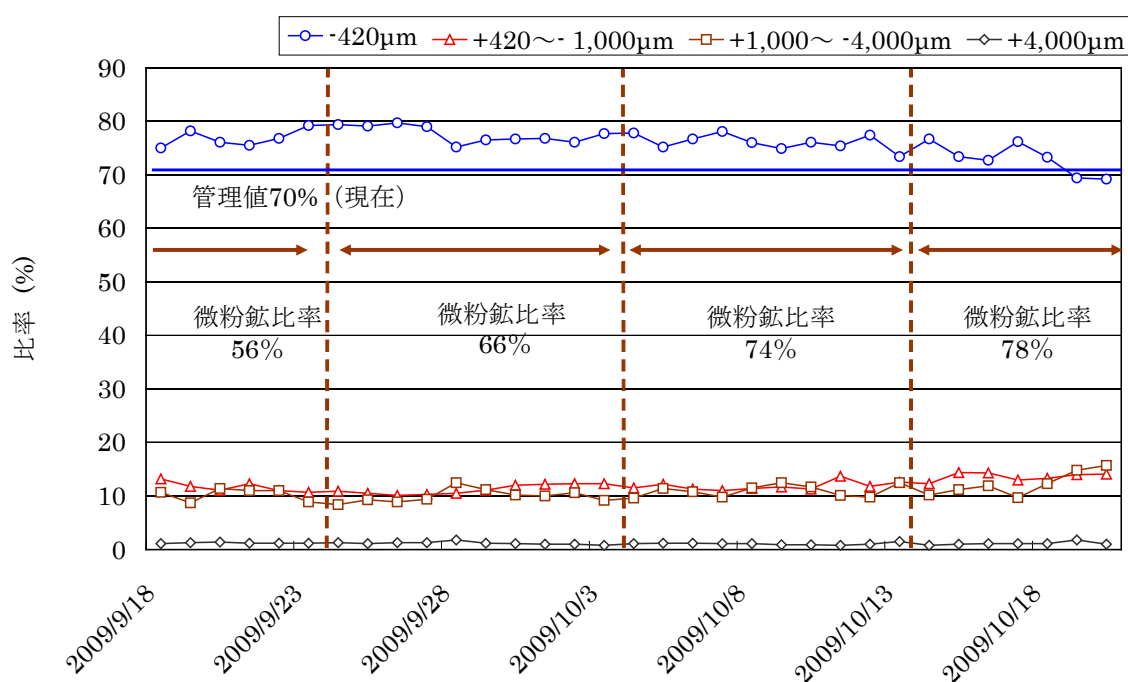


図 3-7 オーバーフロー焼鋳の粒度分布推移

②ボイラーダスト付着状況

ボイラーダスト付着状況調査結果を図 3-8 に示す。図のデータは、ボイラー各所のダスト付着率を平均したものである。ボイラーダスト付着は、微粉鋳比率 56%ではダスト付着率 10%程度と低く推移していたが、過去流動不良を起こしたときと同程度の微粉鋳比率 66%でボイラーへのダスト付着が増加し始め、微粉鋳比率 78%では操業に支障が出るレベルに達した。そのため、微粉鋳供用試験を終了した。

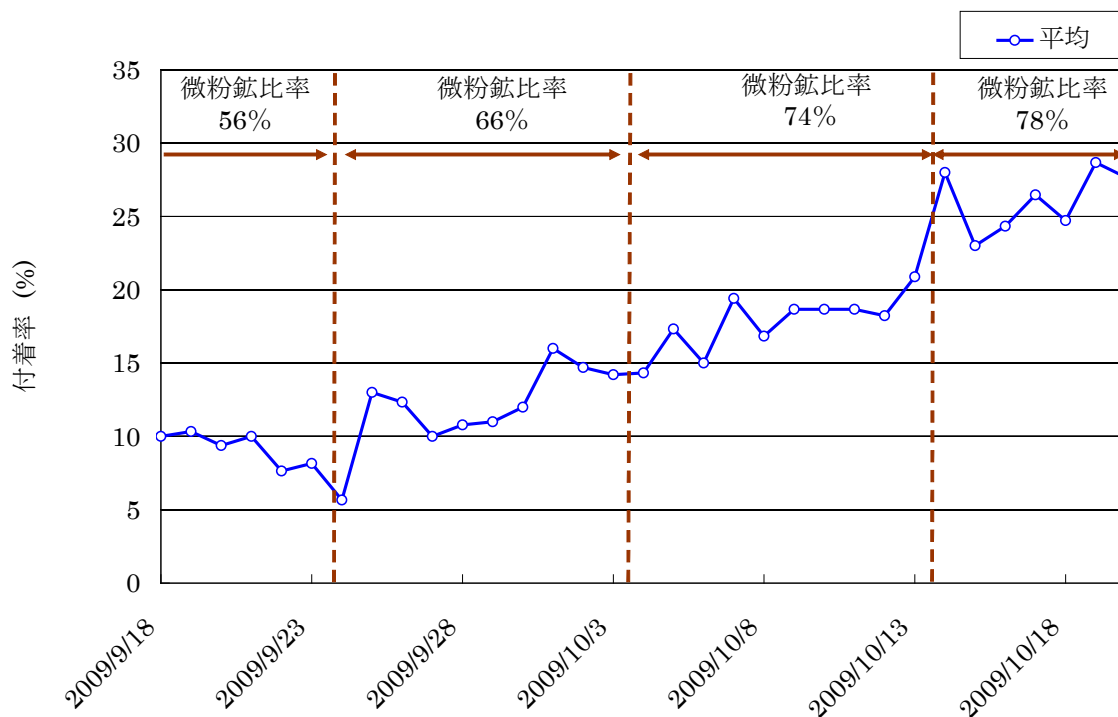


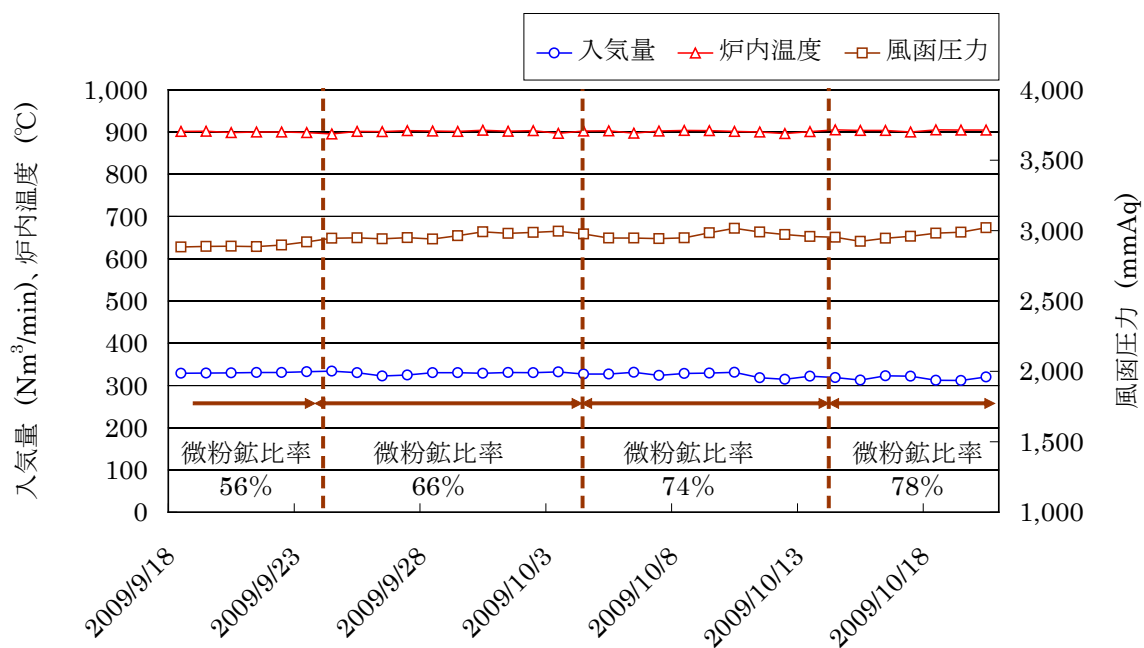
図 3-8 ボイラーダスト付着状況

③焙焼炉操業状況

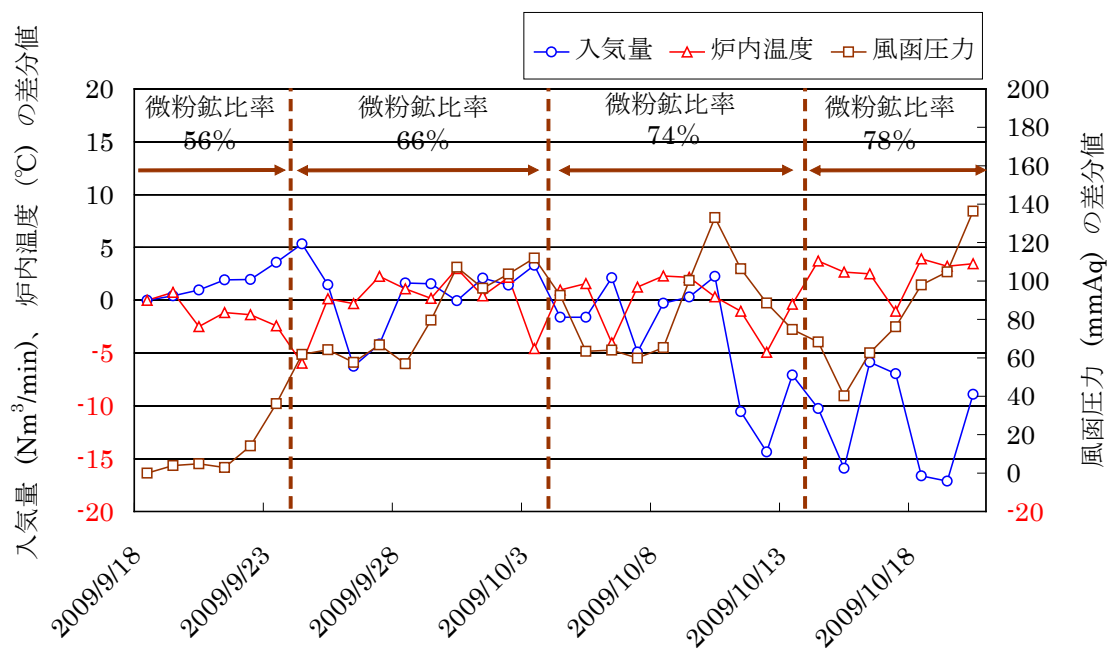
焙焼炉操業状況の推移と通常操業の9月18日を基準とした日毎の差分値を図3-9に示す。微粉鋇比率上昇とともに風函圧力の上昇が見られたため、入気量を低下させた。炉内温度に関しては、バラツキはあるものの有意な変化は見られなかった。

④ボイラー温度

ボイラー温度の推移と通常操業の9月18日を基準とした日毎の差分値を図3-10に示す。ボイラー出口の温度が上昇していないに関わらず、第一蒸発管、第二蒸発管、第3蒸発管に温度上昇が見られた。また、ボイラー入口では、微粉鋇比率78%のときに温度が低下しているように見える。ボイラー各箇所の温度上昇は、ダストが蒸発管に付着し、このダストにより熱交換が妨げられ、実際に温度上昇しているものと考えられる。一方、ボイラー入口で見られた温度の低下は、温度計にダストが大量に堆積することで正確な数値を測定できなくなり、温度計の指示値が低下したのと考えられる。その後ボイラー手入れ作業により温度計を覆っていたダストが取り除かれたことで正確な値を指示したと考えられる。

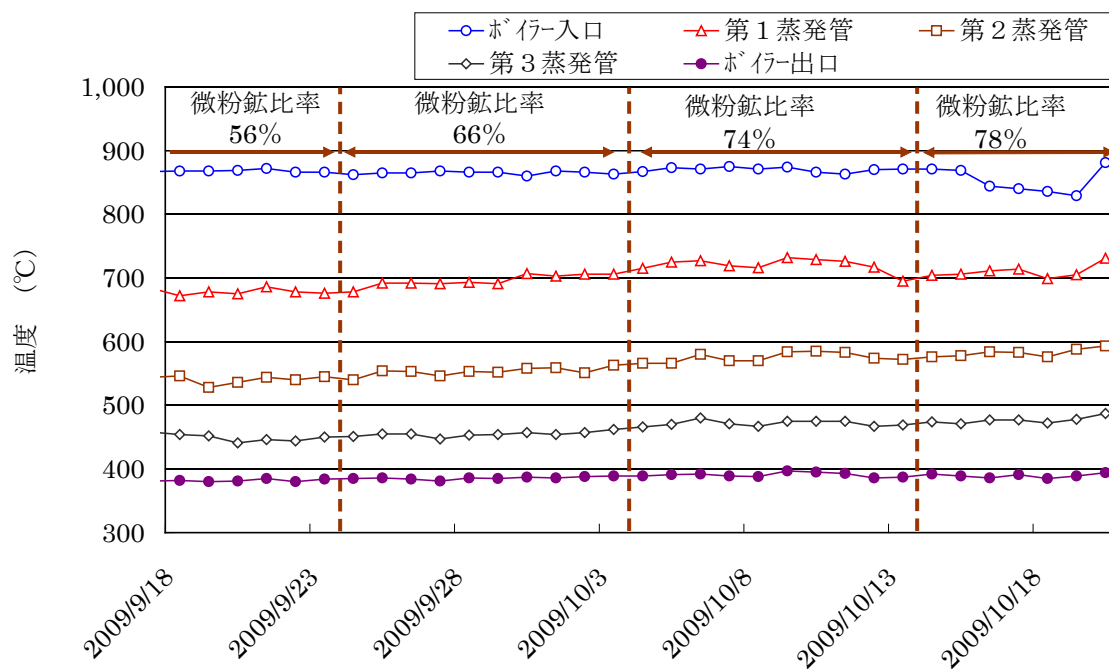


a) 焙焼炉操業状況の推移

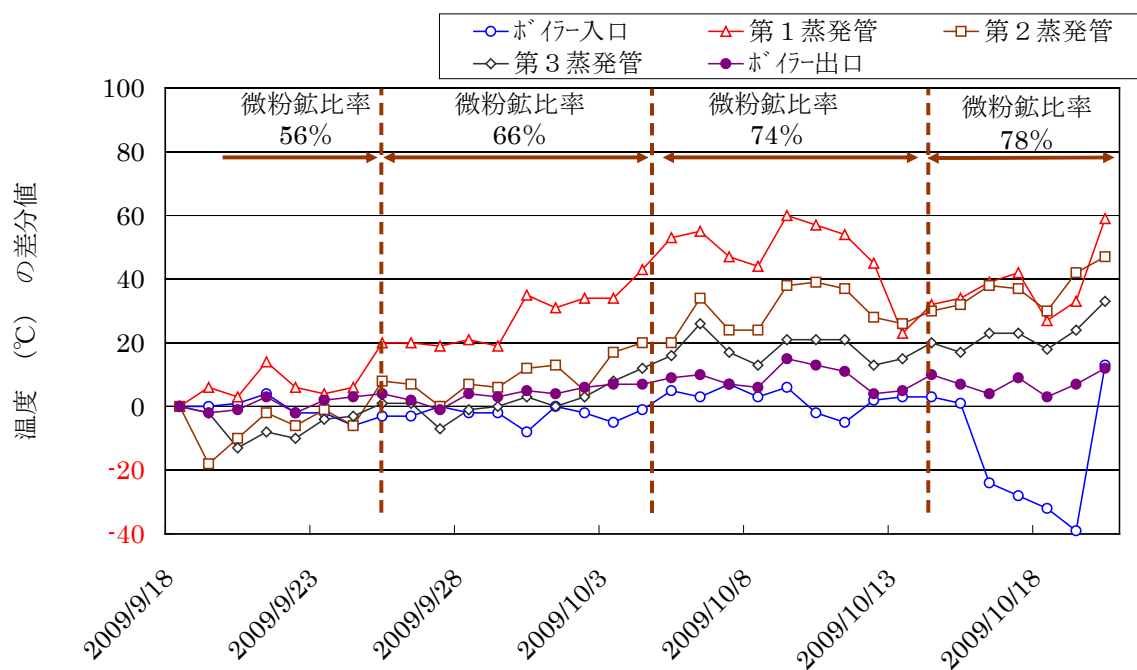


b) 焙焼炉操業状況の推移 (9月18日との差分値)

図 3-9 焙焼炉操業状況の推移



a) ボイラー操業状況の推移



b) ボイラー操業状況の推移 (9月18日との差分値)

図 3-10 ボイラー操業状況の推移

⑤焙焼炉停止後炉内観察

本試験後、焙焼炉を停止して大定修を行った。またその際に焙焼炉内部の観察を行った。写真 3-1 に焙焼炉停止後の炉内観察写真を示す。写真 a) は手入れ前焙焼炉内の写真であり、炉内には流動層を形成していた焼鉱が堆積しており、中には $4,000\mu\text{m}$ 以上の粗粒化した焼鉱も見られた。写真 b) は堆積焼鉱を取り除いた手入れ中の焙焼炉内の写真であり、焼鉱を取り除いた後の炉床と空気吹き込みノズルに、焼結したペコ（ボイラーへ飛散したダストが焼結してできた塊）が大量に付着している様子が観察された。この現象は過去の流動不良時と同様であったことから、そのまま試験を続けていた場合には流動不良となっていた可能性も示唆された。



a) 手入れ前焙焼炉内写真



b) 手入れ中焙焼炉内写真

写真 3-1 焙焼炉内観察写真（焙焼炉停止後）

4) 湿式焙焼の微粉鋳供用試験（H22 年度）

平成 22 年度は、平成 21 年度の試験結果を踏まえ、微粉鋳比率上昇による焙焼炉への影響（オーバーフロー焼鋳粒度分布、焙焼炉操業状況）及びボイラーへのダスト付着の影響（ボイラー温度、ボイラーダスト付着状況、ボイラー手入れ時間）の再調査を主な目的として試験の計画を立てた。更に原料の供用制限緩和を目的とした予察試験として、微粉鋳比率と同様に制限をしてきた Pb+Cu 品位も変化させた（従来は、Pb+Cu3.5%を上限として制限）。なお、Pb 及び Cu は低融点の化合物を生成させ焼鋳粗粒化の要因になると考えているため、品位を制限している。

①オーバーフロー焼鋳粒度

オーバーフロー焼鋳の粒度分布の推移を図 3-11 に示す。平成 21 年度の微粉鋳供用試験では、微粉鋳比率 78%でオーバーフロー焼鋳粒度 $420\mu\text{m}$ 以下の比率が低下し粗粒化が発生した。粒度別に見た場合、特に粒度 $1,000\sim4,000\mu\text{m}$ の比率上昇が表れた。平成 22 年度の微粉鋳供用試験では、微粉鋳比率 80%で粗粒化の傾向が表れなかった。但し、後述の様に解析を進める中で微粉鋳比率 80%時に粗粒化の兆候が表れていることが分かった。

微粉鋳比率 100%では次第に粗粒化の傾向が表れはじめ、微粉鋳比率 100%での試験開始 3 日目の朝よりオーバーフロー焼鋳粒度 $420\mu\text{m}$ 以下の比率が管理値 70%を下回った。なお、粒度別に見ると平成 21 年度と同様にオーバーフロー焼鋳粒度 $1,000\sim4,000\mu\text{m}$ の比率上昇が顕著に表れた。

また、オーバーフロー焼鋳の粗粒化は微粉鋳比率のみで決定されるわけではなく、他の因子の影響も受けると推定できる。平成 21 年度は焼鋳粗粒化の一因と考えている Pb+Cu 品位を一定として微粉鋳供用試験を実施したが、平成 22 年度は微粉鋳比率に加えて Pb+Cu 品位を上昇させて微粉鋳供用試験を実施した。これまで Pb+Cu 品位の上昇は焼鋳の粗粒化を促進させる働きがあると考えてきた。本試験では Pb+Cu 品位を管理値である 3.5%以上の 4.0%まで上昇させたが、粗粒化の兆候は見られなかった。さらに、平成 21 年度に粗粒化を引き起こした微粉鋳比率が 78%であることに対し、平成 22 年度 80%で明確な粗粒化が見られなかった。この原因のひとつとして、Pb+Cu 品位上昇が微粉鋳供用時には粗粒化を抑制している可能性もあると考えられる。以上のように平成 22 年度の結果からは Pb+Cu 品位の上昇と焼鋳粗粒化に関して明確なことは言えないが、重要な要因であると考え、引き続き調査を実施することとした。

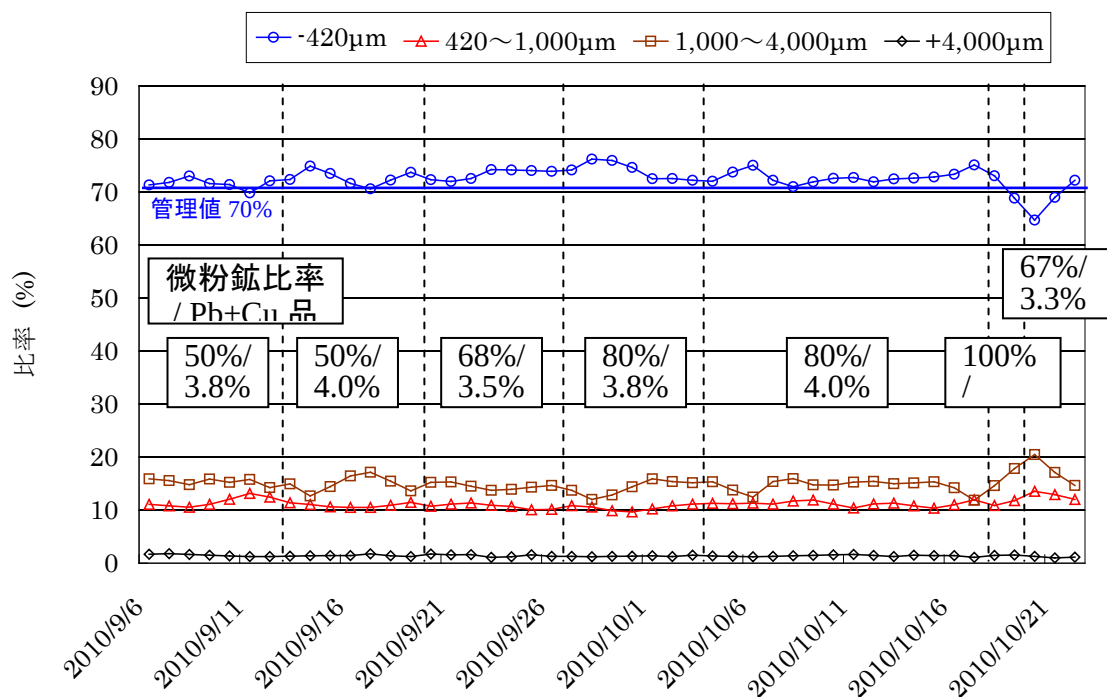


図 3-11 オーバーフロー焼鉛の粒度分布推移

②アンダーフロー焼鉛粒度

オーバーフロー焼鉛は焙焼炉内の流動層上部の焼鉛であり、オーバーフロー焼鉛が炉内の状況を完全に反映しているとは言い切れない。そのため、平成 21 年度大定修にてアンダーフローサンプリング装置を設置し、流動層下部の焼鉛であるアンダーフロー焼鉛粒度の推移をモニタリングした。

アンダーフロー焼鉛の粒度分布の推移を図 3-12 に示す。アンダーフロー焼鉛粒度もオーバーフロー焼鉛粒度と同様の動きをすることが確認できた。また、アンダーフロー焼鉛粒度も微粉鉛比率 100%で粗粒化が始まり、微粉鉛比率 100%での試験開始 3 日目の朝よりアンダーフロー焼鉛粒度 420 μm 以下が低下する動きを示し、オーバーフロー焼鉛粒度と同様にアンダーフロー焼鉛粒度も 1,000~4,000 μm の比率上昇が確認できた。この結果より、焙焼炉内の流動層では上部及び下部での焼鉛粒度の偏りがなく均一に流動されていることが分かる。

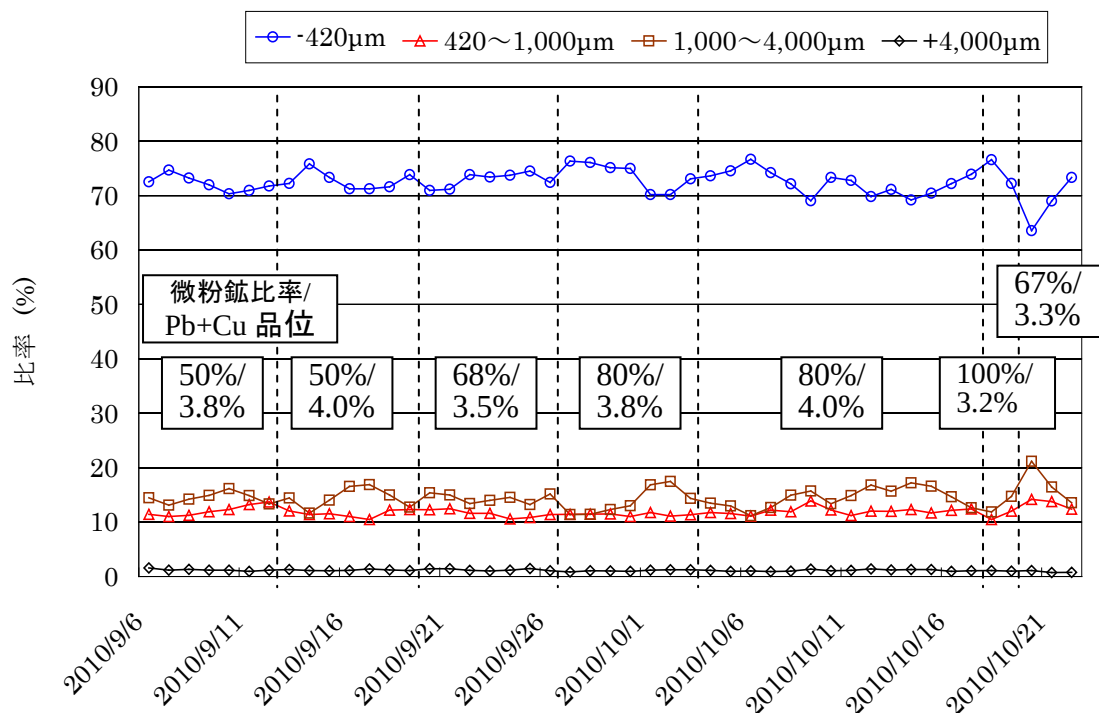


図 3-12 アンダーフロー焼鉛の粒度分布推移

③ボイラーダスト付着状況

ボイラーダスト付着状況の調査結果を図 3-13 に示す。図のボイラーダスト付着率は、水冷壁、第一蒸発管、第二蒸発管、第三蒸発管の各所ダスト付着率を平均したものである。また、ボイラー手入れ時間は、エアランシングでの水冷壁及び各蒸発管ダスト除去に要した作業時間を示している。

ボイラーダスト付着率は、微粉鉛比率 68%までは緩やかに上昇したが、微粉鉛比率 80%より急激に上昇し始めるという平成 21 年度と同様の傾向が見られた。平成 22 年度は、ボイラーへのダスト付着率上昇により微粉鉛供用試験を中止させない様にボイラー手入れの強化を行った。これにより、ボイラーへのダスト付着率上昇による微粉鉛供用試験の中止には至らなかったが、ボイラー手入れを強化してもボイラーへの付着ダストの除去が追いつかず、ダスト付着率は上昇した。しかし、微粉鉛比率 100%では、ボイラー手入れ時間が減少してもダスト付着率が上昇せず（事実上の付着率低減）、更に微粉鉛比率 67%ではダスト付着率は低減した。

この結果から、微粉鉛比率 80%でのダスト付着率上昇は、微粉鉛比率の上昇によりダストの増加をもたらしたことによるものと考えられる。一方、微粉鉛比率 100%でのダスト付着低減は、Pb+Cu 品位の減少により、付着性に変化をもたらした可能性を示唆するものであり、更に、最後の微粉鉛比率 67%でのダスト付着低減はこれらを裏付けていると考えられる。

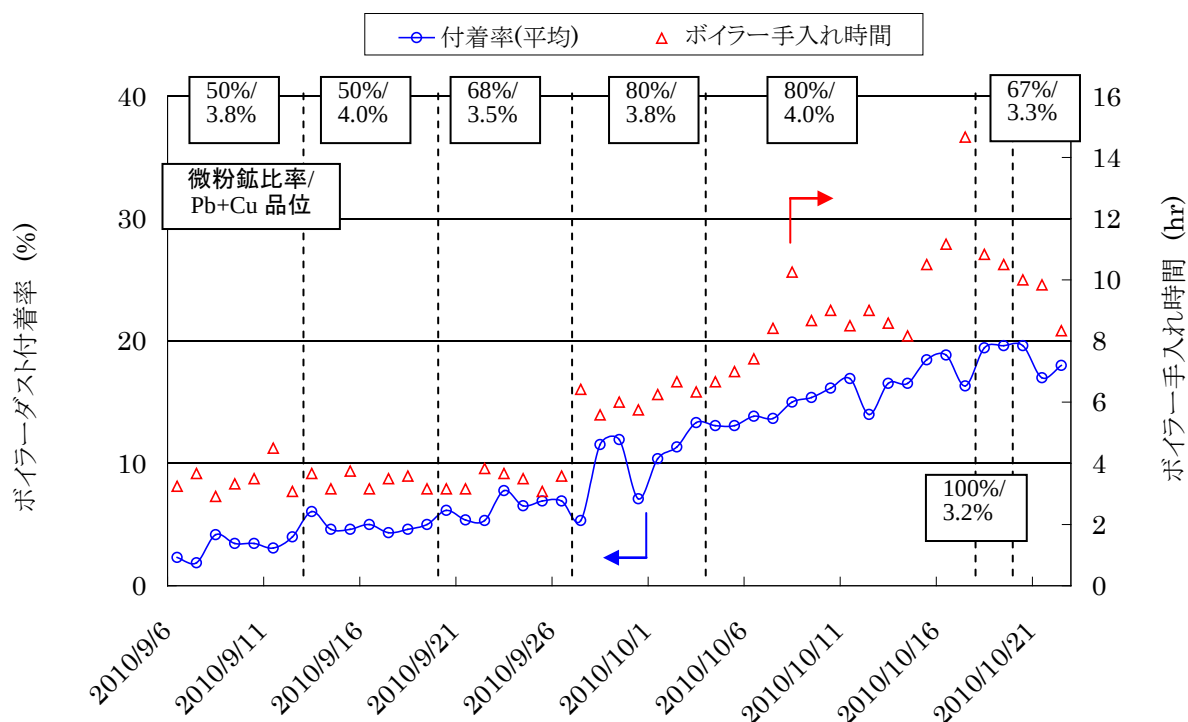


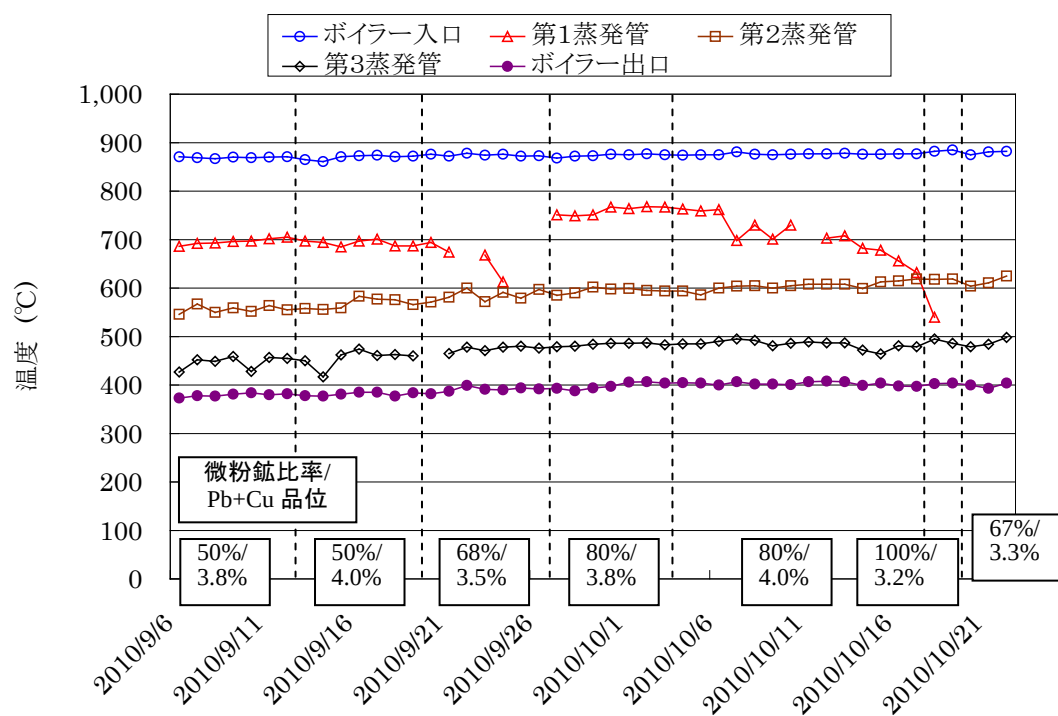
図 3-13 ボイラーダスト付着状況の推移

④ボイラー温度

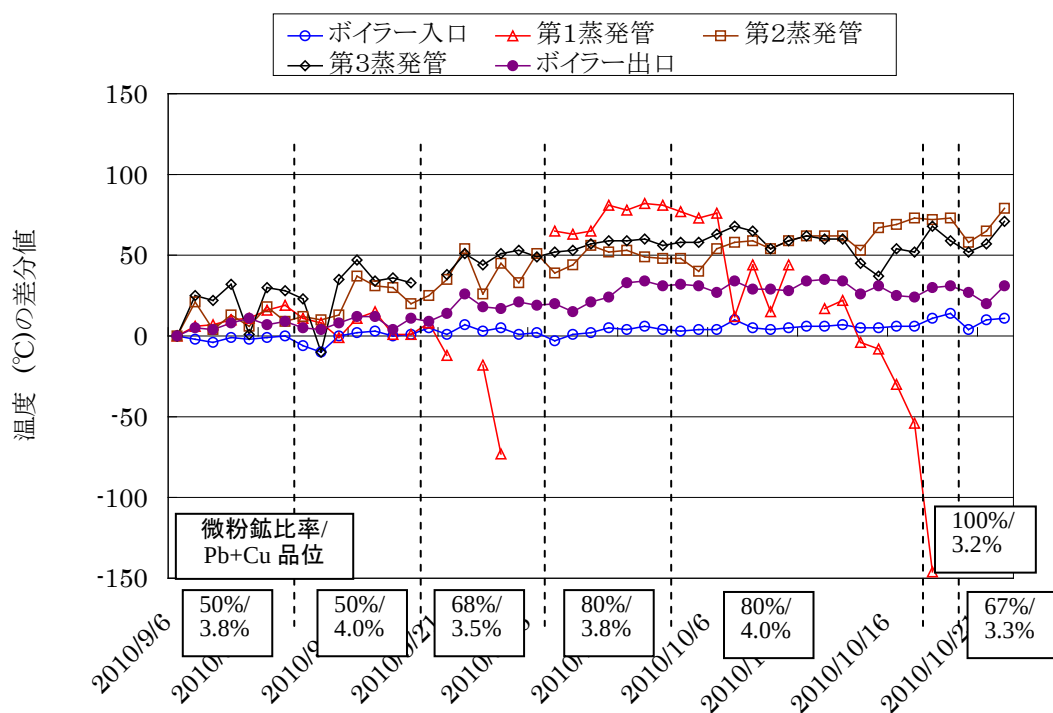
ボイラー温度の推移と微粉鉛供用試験初日の 9 月 6 日を基準とした日毎の差分値を図 3-14 に示す。

今回の試験結果ではボイラー各所の温度について、第二蒸発管入口、第三蒸発管入口、ボイラー出口（第三蒸発管出口）の温度上昇が見られた。これは、ボイラー各所の蒸発管へダストが付着し、蒸発管での熱交換率の悪化によりボイラーでガス温度を下げる事ができなかったためである。特に第一蒸発管入口温度について、微粉鉛比率 68%と 80%の時に温度の低下が見られたのは、第一蒸発管入口温度計本体へのダストが大過剰に付着したことで温度計の測定値が異常を示したためと考えられる。微粉鉛比率 68%ではボイラー手入れにより温度計本体へ付着したダストを除去することができたためボイラー温度が元に戻ったと考えられる。

上記結果からもボイラー各所の温度はダスト付着に大きく影響を受けていることが分かり、微粉鉛比率上昇に伴い排ガスに随伴されるダスト量が増加すると考えられる。



a) ボイラー操業状況の推移



b) ボイラー操業状況の推移 (9月6日との差分値)

図 3-14 ボイラー操業状況の推移

5) 湿式焙焼の微粉鋳供用試験（H23 年度）

平成 22 年度までの結果を踏まえ、平成 23 年度も「微粉鋳比率上昇に伴う焙焼炉への影響」と「ボイラーへのダスト付着の影響」の 2 項目の調査を主な目的として試験計画を立てた。

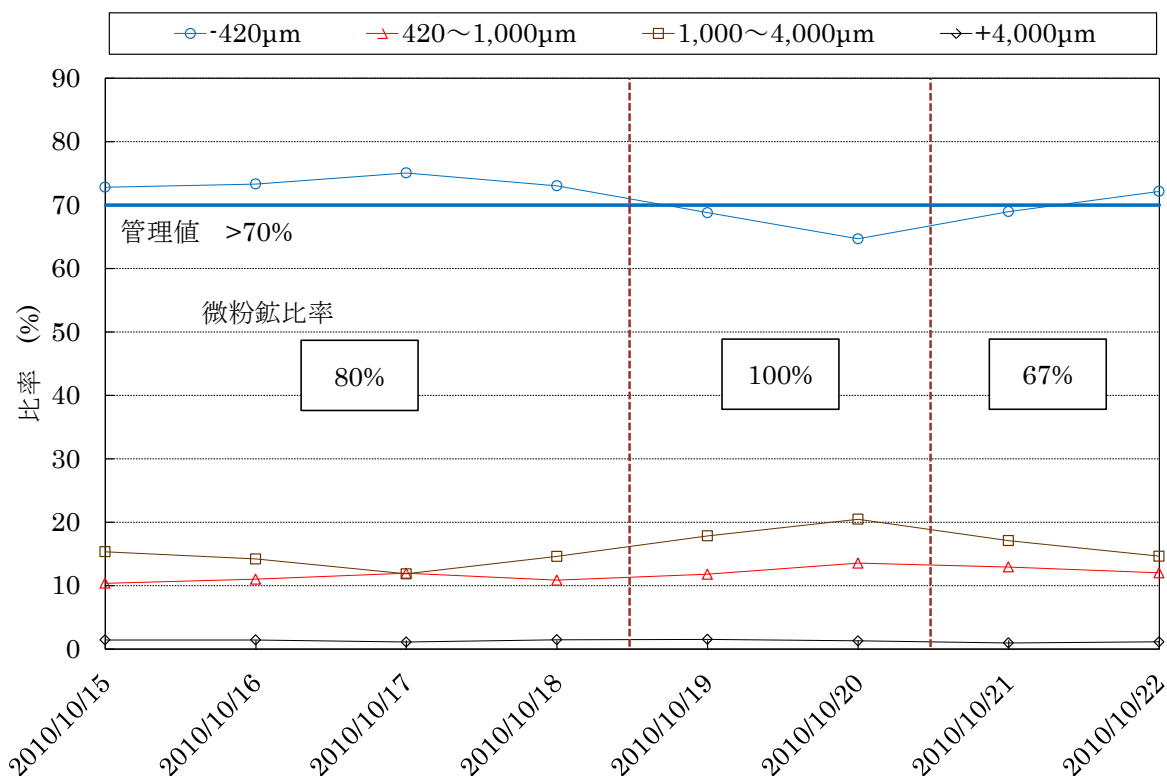
10 月 12 日より微粉鋳比率 47% でスタートし、60%、80% と段階的に上昇させ、微粉鋳比率の限界値を見極めるため、90% での操業を行なった。この時期を選定したのは、大定修前であり、流動不良等が生じた場合には焙焼炉を緊急停止し、炉内に堆積した焼鋳を回収することができ、本試験終了後に焙焼炉内の焼鋳などをサンプリングし、詳細な分析等を行うこともできるためである。

① オーバーフロー焼鋳粒度

平成 22 年度のオーバーフロー焼鋳の粒度分布の推移を図 3-15 a) に、平成 23 年度の粒度分布の推移を図 3-15 b) に示す。

平成 22 年度の微粉鋳供用試験では、微粉鋳比率 100% においてオーバーフロー焼鋳粒度 $420\mu\text{m}$ 以下の比率が低下し、粗粒化が生じた。また、粒度別に見た場合、 $1,000\sim4,000\mu\text{m}$ において比率の上昇が表れた。

平成 23 年度の微粉鋳供用試験では、微粉鋳比率を 90% まで上昇させたが、粗粒化の傾向は見られず、安定した操業を維持できた。微粉鋳比率 90% から 100% までの間に、粗粒化に至る限界値が存在するのか、または重要な因子が他にあるのか、引き続き調査を実施する。



a) 平成 22 年度

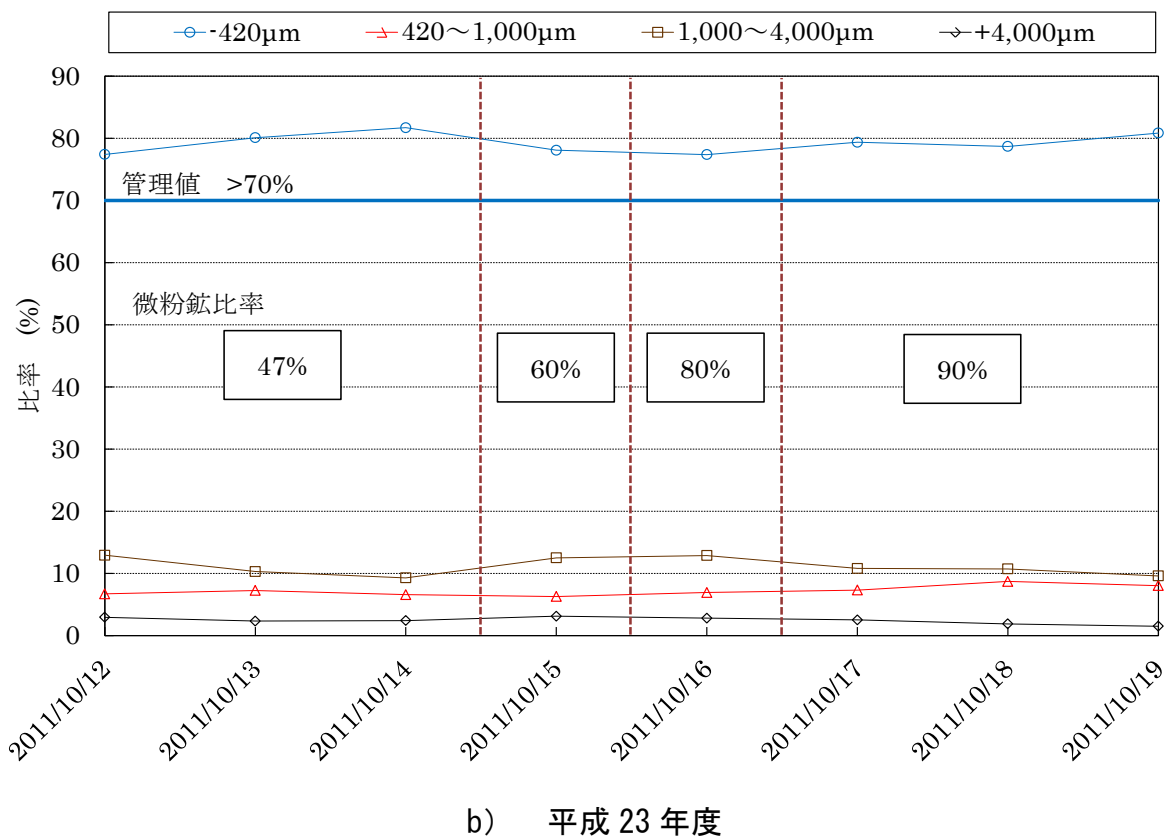


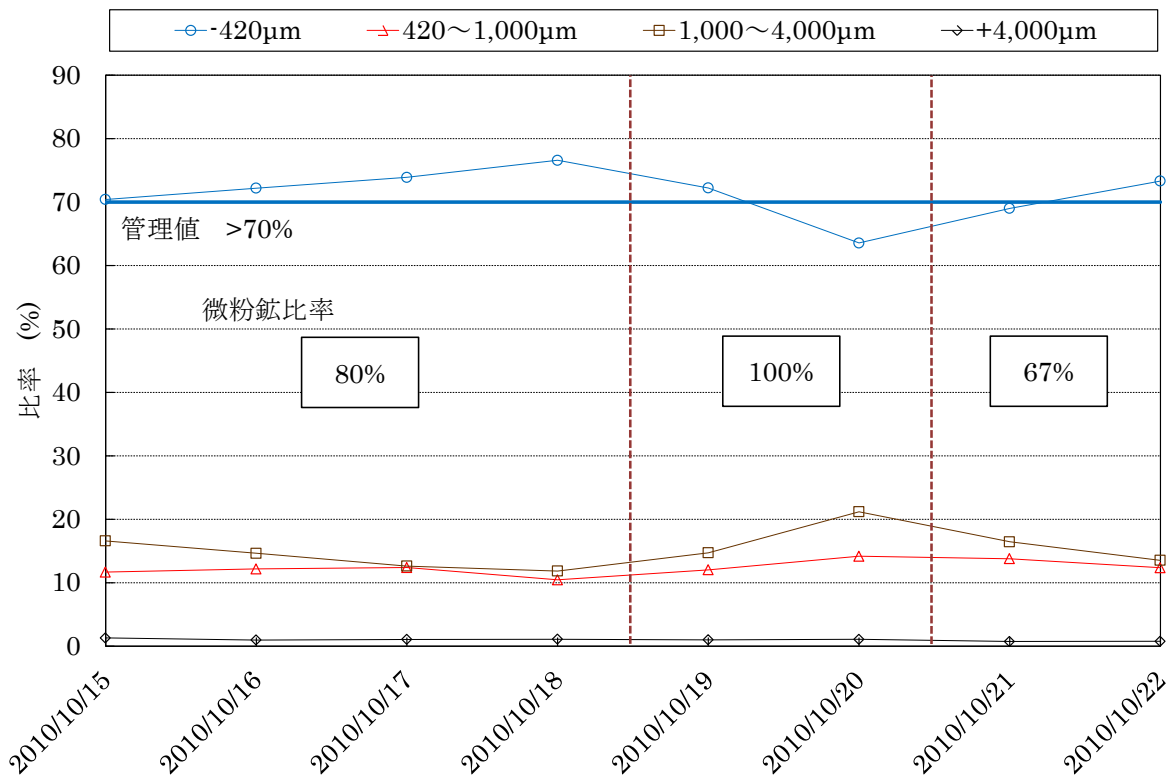
図 3-15 オーバーフロー焼鉱の粒度分布推移

②アンダーフロー焼鉱粒度

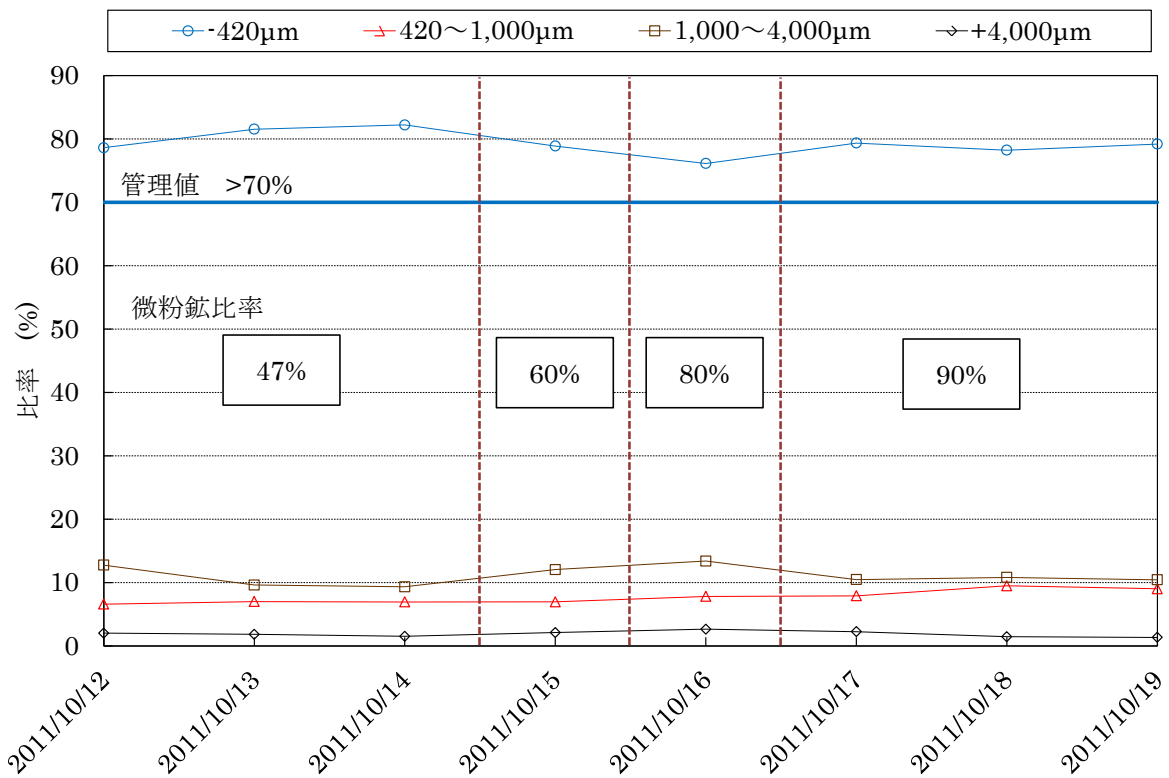
平成 21 年度の大定修期間中に設置したアンダーフローサンプリング装置により、平成 23 年度に流動層下部の焼鉱であるアンダーフロー焼鉱を採取し、粒度の推移を調査した。

平成 22 年度のアンダーフロー焼鉱の粒度分布推移を図 3-16 a) に、平成 23 年度の粒度分布の推移を図 3-16 b) に示す。

平成 22 年度、平成 23 年度の双方とも、アンダーフロー焼鉱粒度はオーバーフロー焼鉱粒度と同様な推移をしている。このことから、流動層内では上部や下部といった位置による差は小さく、均一な焼鉱が生成されていることが分かる。



a) 平成 22 年度



b)

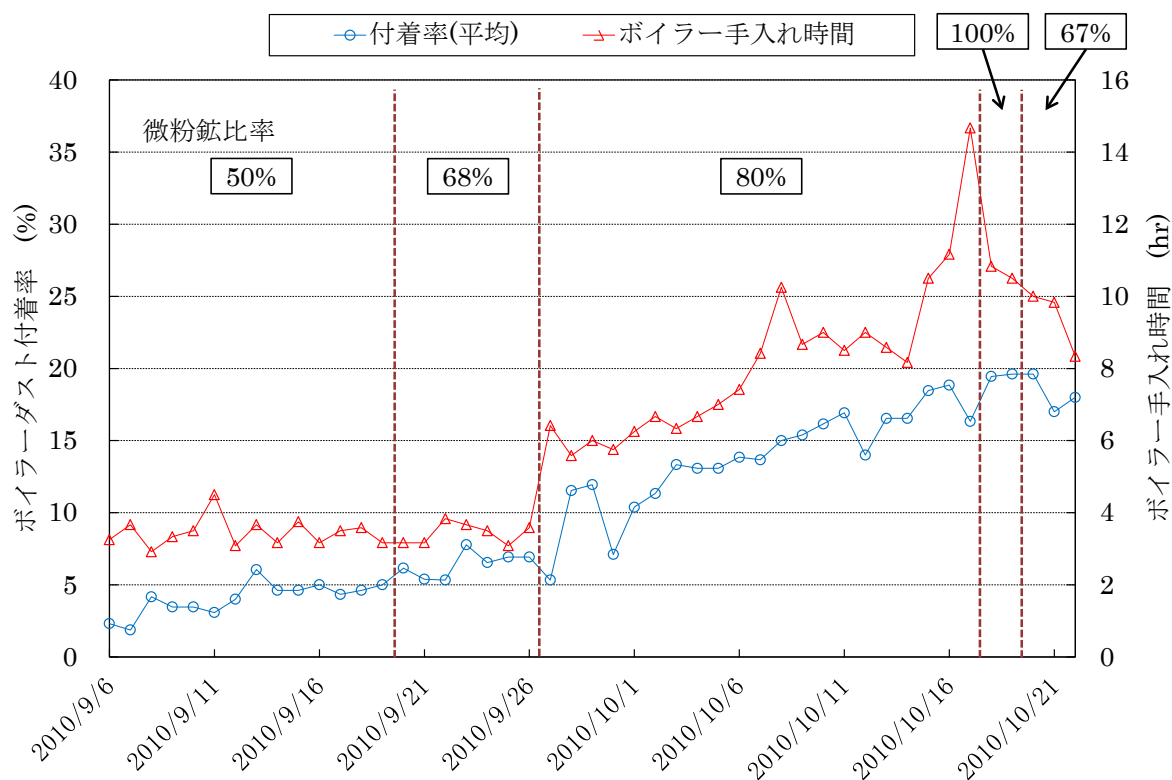
平成 23 年度

図 3-16 アンダーフロー焼鉍の粒度分布推移

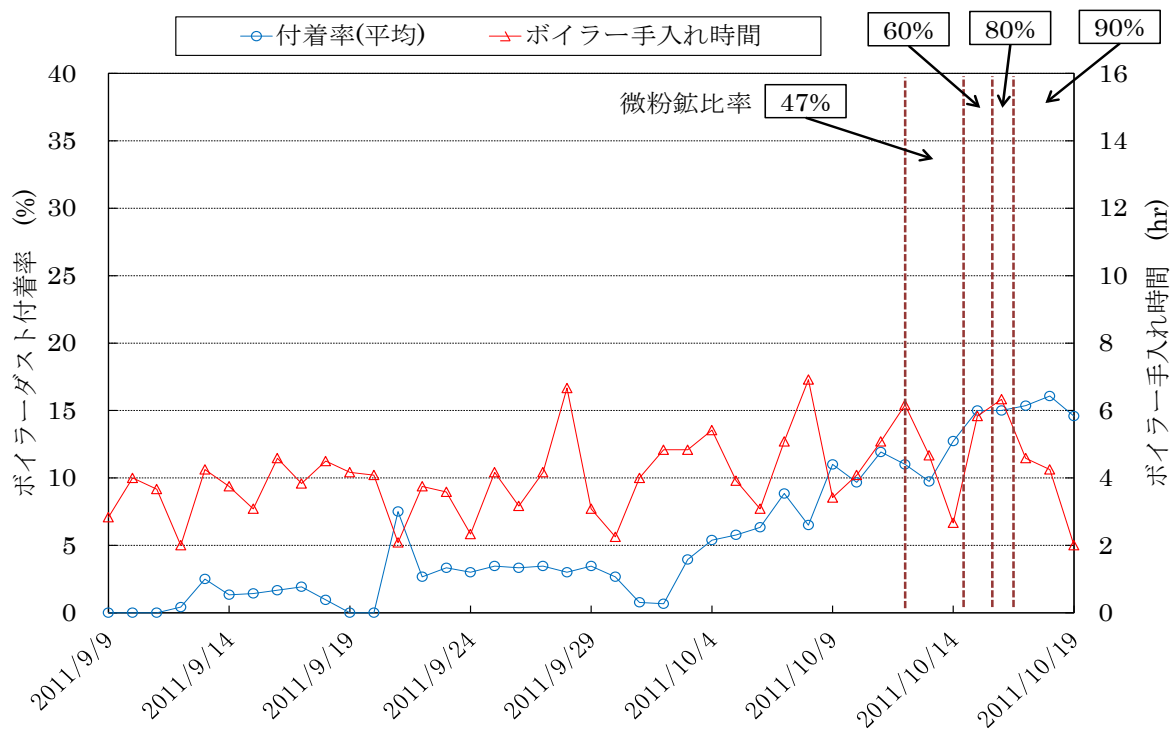
③ボイラーダスト付着状況

平成 22 年度の微粉鉍供用試験中のボイラーダスト付着状況の調査結果を図 3-17 a) に示し、平成 23 年度の定修後の立ち上げからの付着状況を図 3-17 b) に示す。図に示される付着率は、水冷壁、第一蒸発管、第二蒸発管、第三蒸発管の各所ダストの付着率の平均値である。また、ボイラー手入れ時間は、水冷壁や各蒸発管に付着しているダストをエアランシング等で除去する際に要した作業時間の合計を示している。

平成 22 年度は、ボイラーへのダスト付着率上昇により微粉鉍供用試験が中止にならないように、ボイラー手入れの強化を行なったが、それでもダスト付着率が上昇した。平成 23 年度はボイラー手入れの強化を行っていないが、付着率が急激に上昇するという傾向は見られなかった。これは、平成 22 年度の第一蒸発管の改造の効果であると考えられる。この改造によりボイラーダストの付着率が低減し、それに伴ってボイラー手入れ時間も低減した。ボイラー手入れ時は作業者の安全を考慮し、焙焼炉への精鉍の供用量や入気量を制限している。平成 23 年度の試験はボイラー手入れ時間の低減により、炉への供給を安定させることで、安定な操業を維持できた可能性がある。



a) 平成 22 年度



b) 平成 23 年度

図 3-17 ボイラーダスト付着状況の推移

④ボイラー温度

微粉鋇供用試験期間中におけるボイラー温度の推移を図 3-18 に示す。

各所のボイラー温度は第一蒸発管を除いてほぼ同じ値で推移した。第一蒸発管では、飛散してくるダストの絶対量が他の蒸発管に比べて多いため、第一蒸発管入口に設置されている温度計の本体にまでダストが付着し、値の変動が大きい。第一蒸発管を除いて、ボイラー内の各温度は安定していたことから、安定な操業が維持できていたと言える。

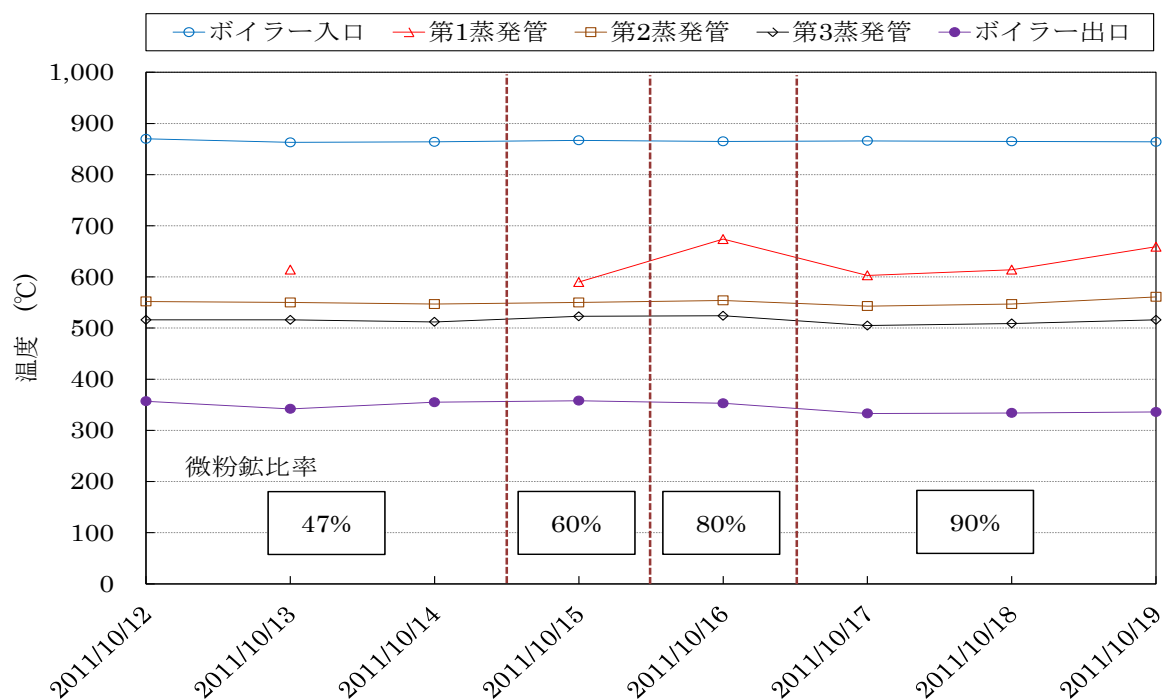


図 3-18 ボイラー操業状況の推移

(2) 乾式焙焼炉での微粉精鉱の造粒品の効果検証

1) 平成 21 年度試験

微粉鉱の造粒による焼鉱粗粒化の抑制効果を検証するため、未造粒の微粉鉱供用比率を段階的に上げ、オーバーフロー焼鉱粒度へ及ぼす影響を調査する予察試験を行った。2009 年 10 月 26 日より造粒鉱を 80%、未造粒微粉鉱の供用比率を 20%、11 月 3 日から 30%、11 月 6 日から 40%、11 月 10 日から 50%として試験を実施した。図 3-19 に焼鉱粒度の推移を示す。微粉鉱供用比率 25%までは粗粒化の傾向が見られなかったが、微粉鉱供用比率 30%でオーバーフロー焼鉱の粗粒化が見られた。

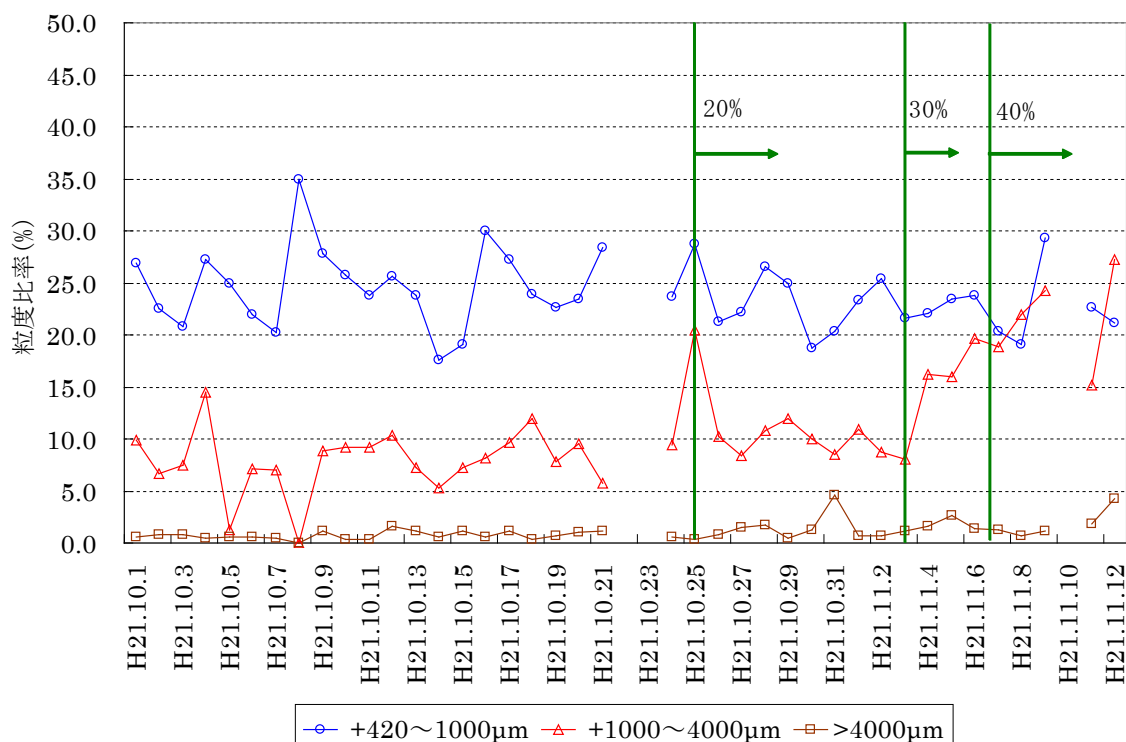


図 3-19 オーバーフロー焼鉱粒度推移

図 3-20 に風函圧力の推移を示す。微粉鉱の供用により風函圧力が低下した。吹込風量が局所的に増加したため、吹き抜け現象が発生したものと考えられる。微粉鉱供用に伴うトラブル発生後、微粉鉱の供用を停止し全量造粒鉱に切り替えることにより流動状態は改善傾向に向かった。

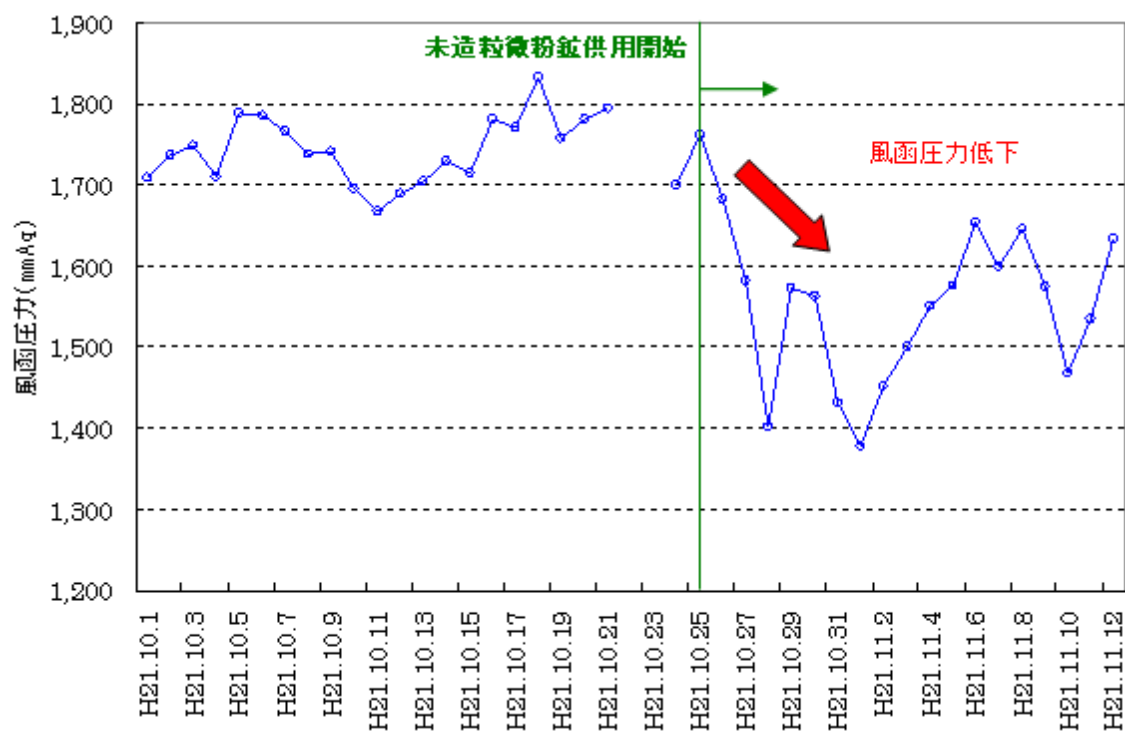


図 3-20 風函圧力推移

これら結果より、微粉鉬供用に伴う焙焼炉内での焼鉬粗粒化の対策として、事前造粒が効果的であるとの考えに至った。

2) 平成 22 年度試験

平成 22 年度は、微粉鉬を造粒後、焙焼炉への供用試験を実施し、焼鉬粒度、焙焼炉操作データ、焼鉬品位等特性値の評価、焙焼炉内の流動状況をモニタリングすることにより、炉内の流動層に与える諸因子の影響を把握することを目的とした。また、微粉鉬比率は 40% 及び 50% として試験を実施した。造粒鉬を製造する造粒機も 2 種類（アイリッヒ・北川鉄工所）使用し、各々で製造した造粒品で供用試験を行い、比較を実施した。最終的に採用したアイリッヒ製のデータを図 3-21～3-24 を示す。

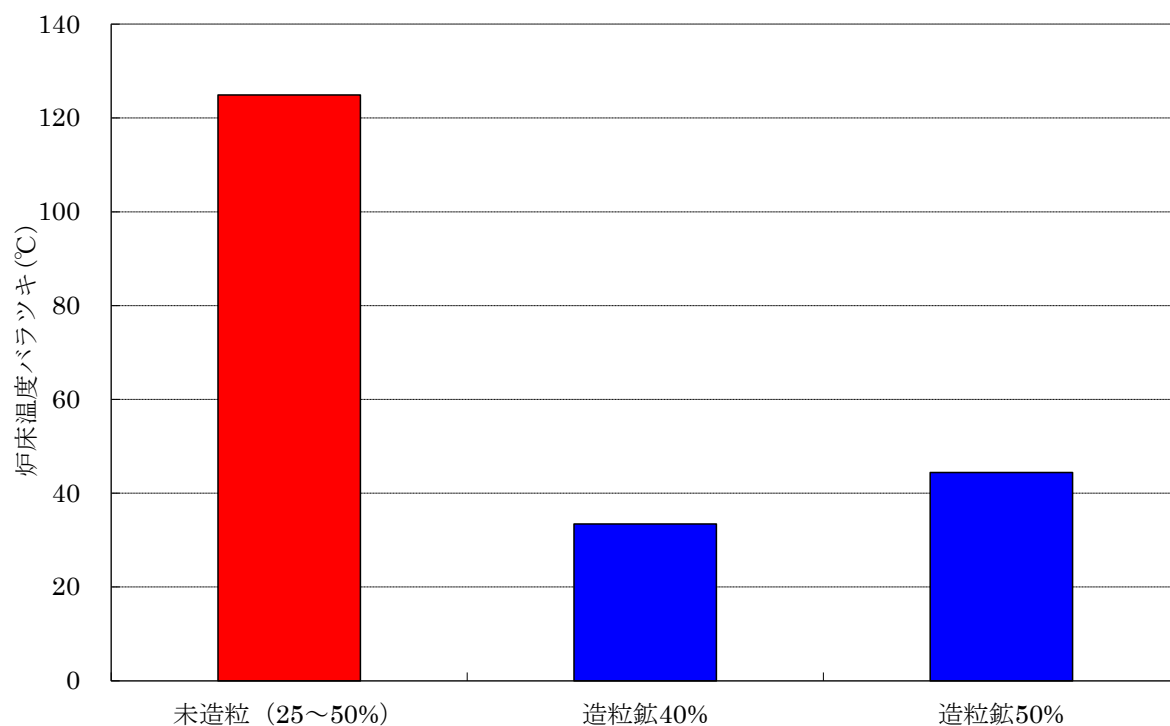


図 3-21 炉床温度バラツキ (アイリッヒ)

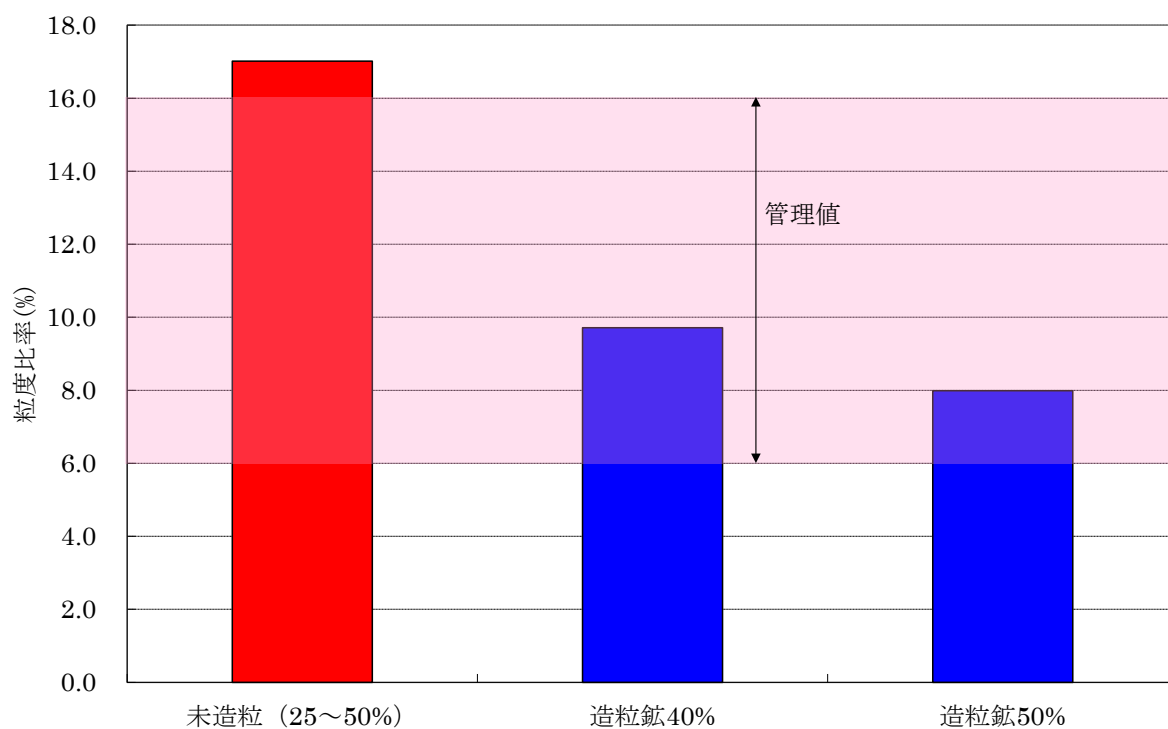


図 3-22 オーバーフロー焼鉍粒度比率 (4,000~1,000 μm アイリッヒ)

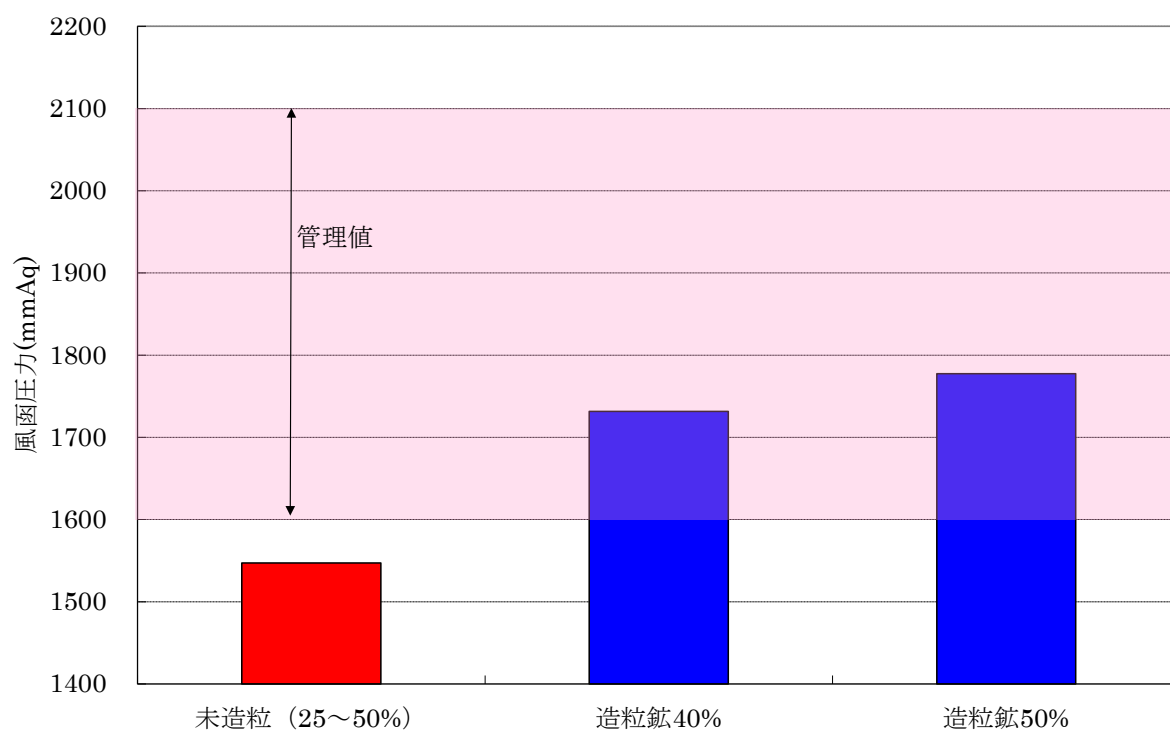


図 3-23 風函圧力（アイリッヒ）

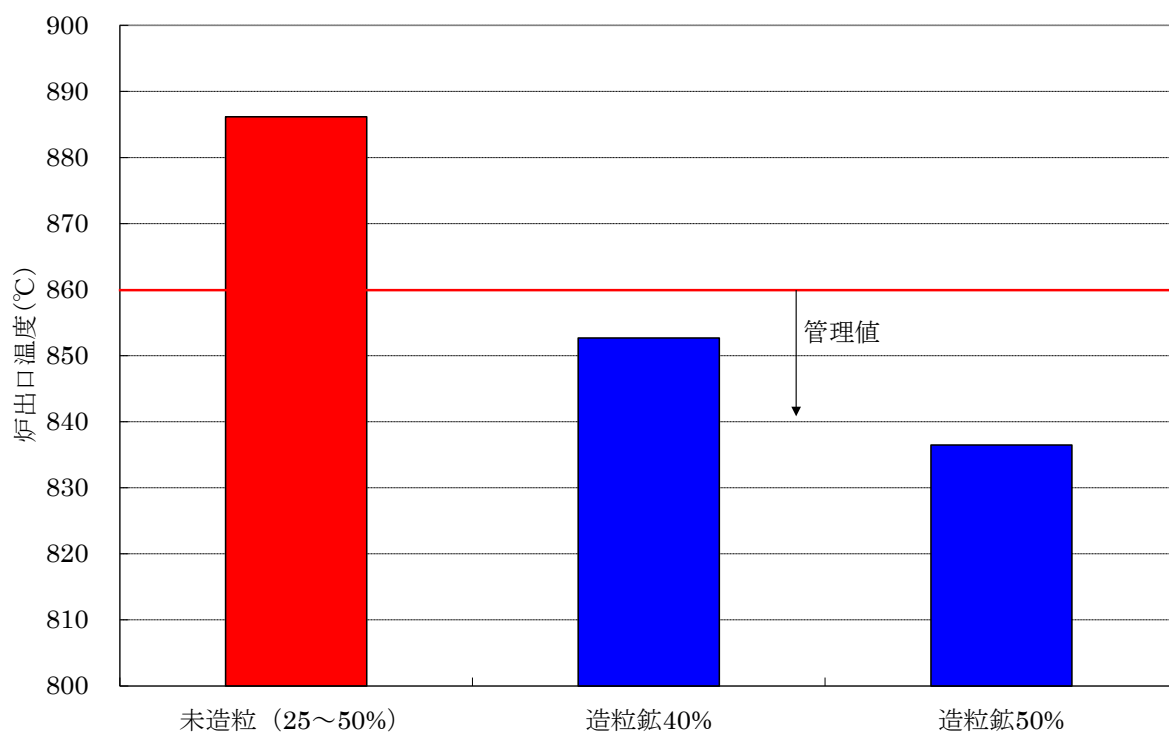


図 3-24 炉出口ガス温度（アイリッヒ）

供用試験の結果、炉床温度は、未造粒品の供用時と比較し、造粒品の 40%、50%供用時はバラツキが小さく焙焼温度が安定している。

また、焙焼炉への未造粒品供用時は、 $1,000\sim4,000\mu\text{m}$ のオーバーフロー焼鉱比率 ($1,000\sim4,000\mu\text{m}$ のオーバーフロー焼鉱質量/全粒度オーバーフロー焼鉱質量 $\times 100$) が 17.0%と増加し、焼鉱粒度が粗粒化しているが、造粒品に切り替えることにより $1,000\sim4,000\mu\text{m}$ の比率が 40%時 9.7%、50%時 8.0%と管理値内に収まり、粗粒化が抑制されている。これに伴い風函圧力も未造粒 25～50%供用時 1,547mmAq から 40%供用時 1,732mmAq、50%供用時 1,778mmAq と、造粒品供用により風函圧力が維持されている。

一般に、焙焼炉の流動層に吹き抜け等が発生していない場合、流動層全体の温度分布が一定となるため温度バラツキが小さくなる。造粒品供用による焼鉱粗粒化の抑制により、吹き抜けが発生し難い状況になり、吹き抜けによる低温度化（原料の流動がないため、吹込空気により炉床温度が上昇しなくなる）が発生することなく、焙焼炉床全体の良好な流動状況が維持された結果と考えられる。

炉出口ガス温度は、未造粒品供用時は管理値の 860°C 以下を上回り、 886°C と上昇しているが、造粒品の供用により管理値 860°C 以下を維持している。造粒により微粉鉱のキャリアオーバーが抑制され、供用原料が流動層内での燃焼に寄与した結果、炉出口付近にて燃焼する微粉鉱が減少し、炉床付近の流動層にて燃焼することなく焙焼炉上部、出口もしくはボイラー付近で燃焼するアフターバーニングが減少したことにより、炉出口のガス温度が低下したと考えられる。

以上のことより、微粉鉱の事前造粒は、微粉鉱比率 50%までではあるが、焼鉱の粗粒化抑制、風函圧力維持、焙焼炉からの微粉鉱キャリアオーバー抑制に効果的であることが検証できた。また、両造粒機で製造した造粒品で供用した結果、大きな差は見られなかった。

3) 平成 23 年度試験

平成 23 年度は、アイリッヒ社製造粒機・造粒設備（精鉱搬送用ベルトコンベア等）を新設した。微粉鉱比率 100%までの供用試験を実施し、平成 22 年度と同様に、焼鉱粒度、焙焼炉操業データ、焼鉱品位等特性値の評価、焙焼炉内の流動状況をモニタリングすることにより、炉内の流動層に与える諸因子の影響を把握することを目的とした。供用試験は微粉鉱比率を 60%、80%、100%と段階的に上昇させ、データの収集を実施した。新設の造粒設備を写真 3-2、3-3 に示す。図 3-25～3-28 に試験時に採取したデータを示す。



写真 3-2 造粒機写真



写真 3-3 造粒設備写真

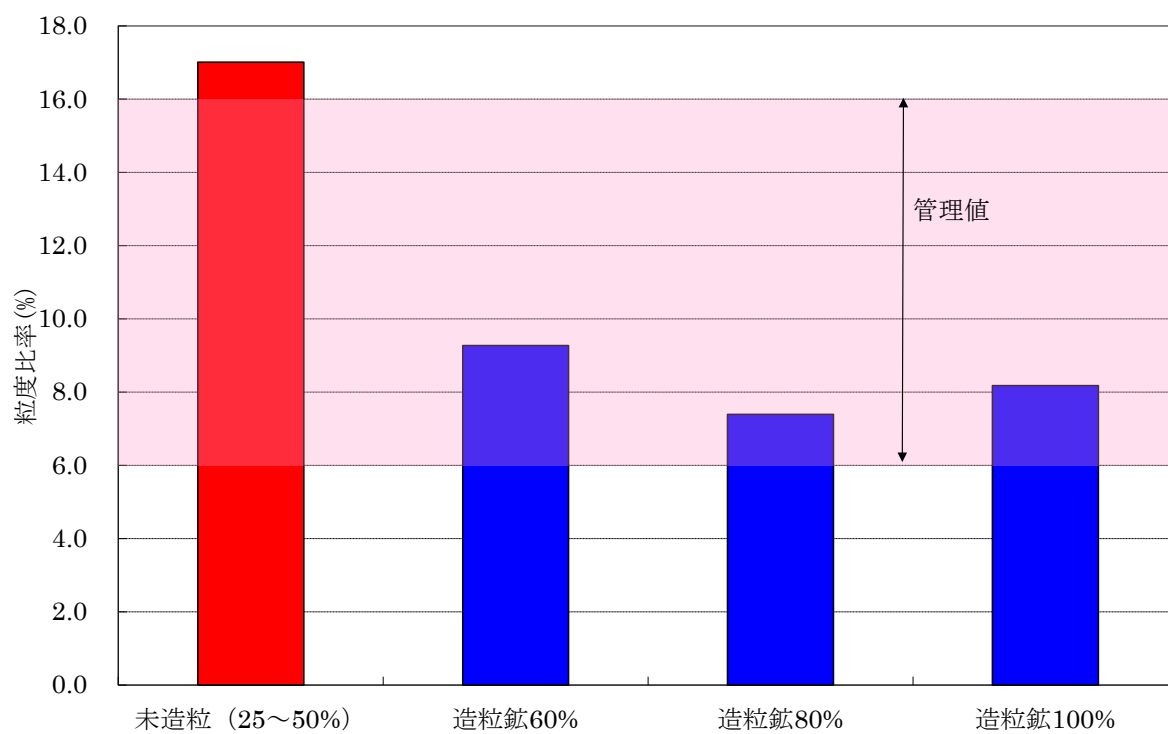


图 3-25 粒度比率 (1,000~4,000 μm)

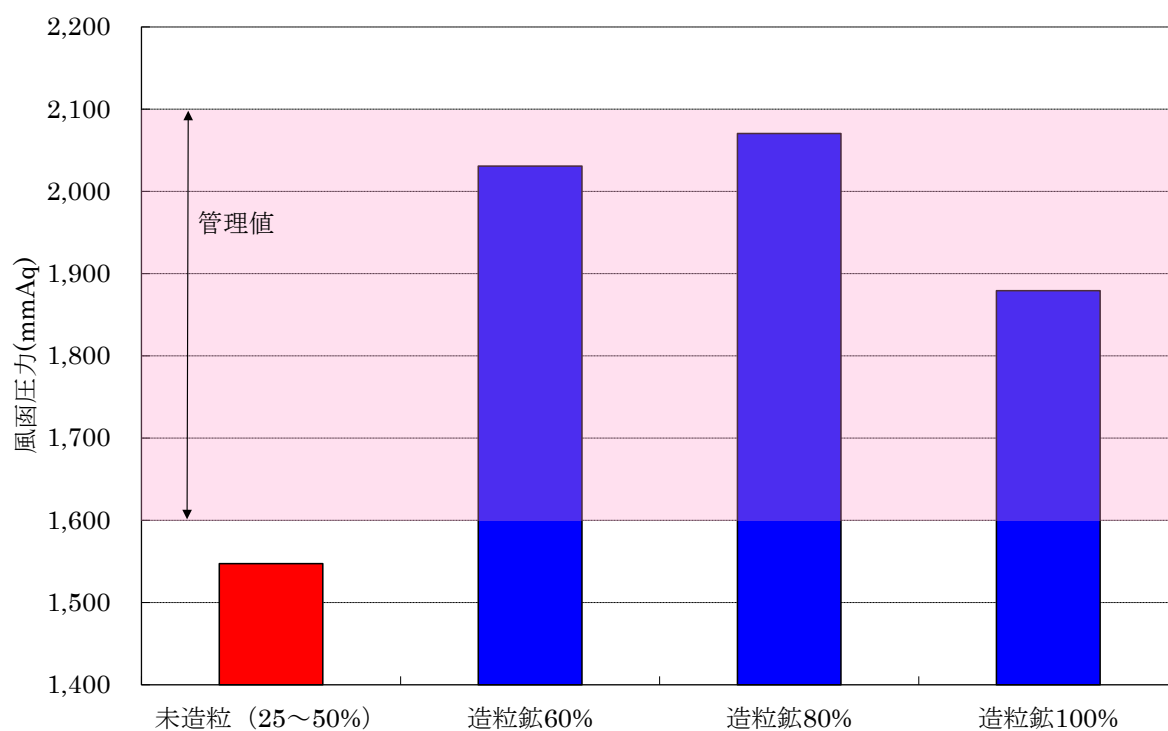


图 3-26 風函压力

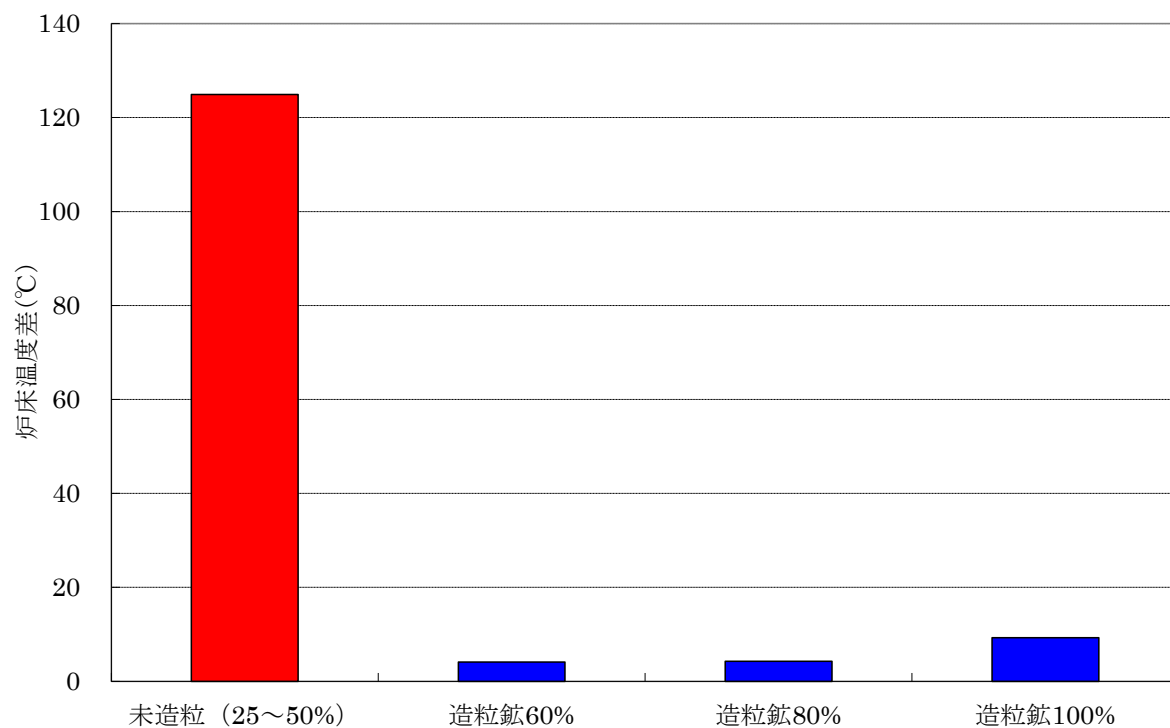


図 3-27 炉床温度バラツキ

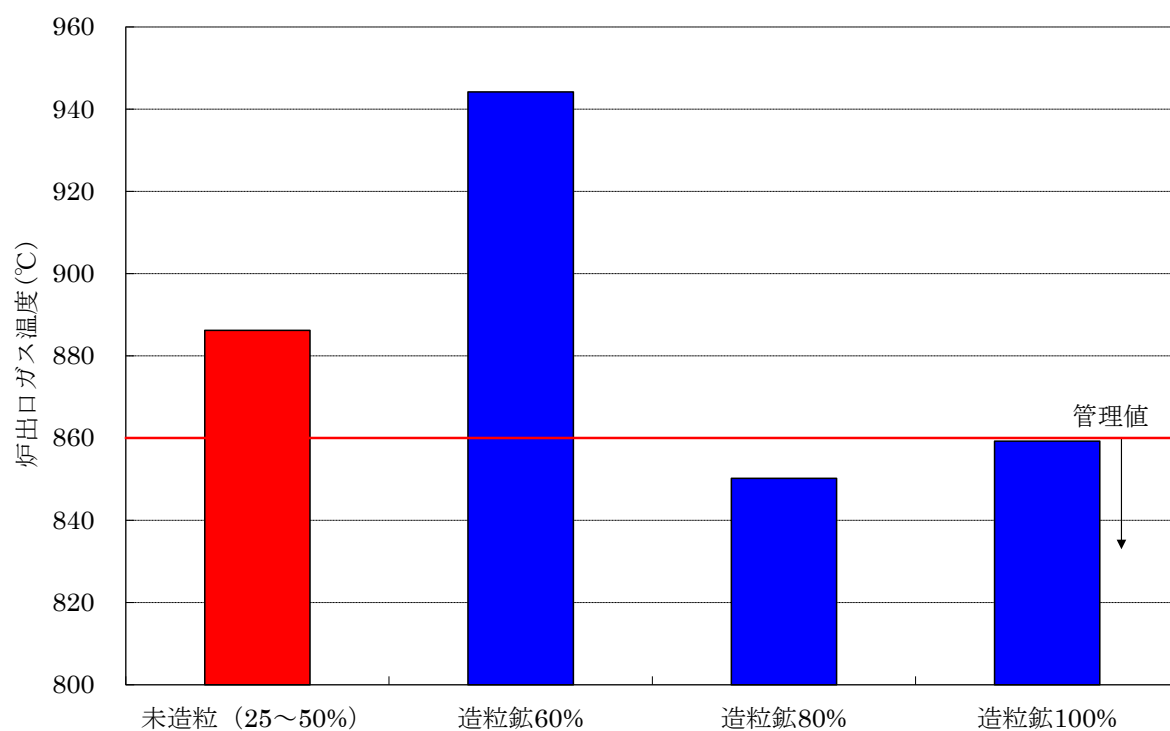


図 3-28 炉出口ガス温度

オーバーフロー焼鉱の 1,000~4,000 μm 粒度比率は、60%、80%、100%いずれの場合でも、管理値 6%~16%の間に入っている。また、5 日間の試験期間中に、80%供用時には粒度比率が減少傾向、100%供用時には増加傾向が見られる。

風函圧力は、80%供用試験時に管理値（1,600~2,100mmAq）をオーバーしている日があるが、他の場合ではすべて管理値内に入っている。

炉床温度のバラツキは、いずれの場合でも 10℃以下となっており、未造粒供用時と比べて大幅にバラツキが小さくなっている。温度差の推移で見ると、60%、80%、100%と比率が上がるにつれて、僅かながら温度差も広がっていく傾向が見られる。

炉出口温度は、60%供用試験時で平均 944℃、80%時で平均 850℃、100%時で平均 859℃となっており、80%、100%供用試験時は管理値内に収まっているが、60%試験時には、管理値を超えた温度となっている。また、5 日間の試験期間中に上昇傾向も見られる。微粉鉱を造粒して供用しているにも関わらず、炉出口温度が 60%試験時と 80%、100%試験時で異なるのは、60%試験時は、造粒品が貯鉱舎で製造→貯鉱→ダンプに積込→焙焼工程まで運搬の工程を経て焙焼炉へ供用されていたため、時間経過による水分率の低下や運搬による造粒品の破壊等で、部分的に造粒品が変化してしまったため、微粉分がキャリーオーバーしアフターバーニングしたためであると考えられる。80%、100%試験時は造粒機で製造したものを、時間を置くことなくほぼそのまま焙焼炉へ供用できたため、微粉鉱の比率が高いにも関わらずキャリーオーバーが減少し、炉出口温度が管理値内に収まったと考えられる。

以上のことから、いずれの場合においても焼鉱の粗粒化は起きず、また、焙焼炉内の流動状態も安定していたと考えられる。

4) まとめ

平成 21 年度から平成 23 年度までの造粒品の効果の実証試験により、微粉鉱を造粒して焙焼炉へ供用することで、焼鉱の粒度や風函圧力が管理値内で、焙焼炉を安定して操業できることが検証された。

（３）乾式焙焼での精鉱の均一混合による Pb、Cu キャパアップ

1) 精鉱均一混合設備

平成 24 年度は、乾式給鉱方式の焙焼炉を利用して、湿式給鉱方式の焙焼炉と乾式給鉱方式の焙焼炉の間で差異のある低融点金属の処理量の制限緩和が可能かどうか検証することを目的とした。

低融点金属は Pb と Cu を対象とし、Pb+Cu で約 3%になるように 2 種類の精鉱を混合し焙焼炉へ供用するため、既設の貯鉱舎と新設したホッパーから各々精鉱を切り出し、それらを既設のホッパーで合流させる方法とした。

新設の精鉱混合設備を写真 3-4～3-6 に示す。



写真 3-4 原料受入口



写真 3-5 原料ホッパー



写真 3-6 乗継ホッパー

2) 精鉱均一混合の結果

Pb+Cu 品位が 3%になるように 2 種類の精鉱を混合し、焙焼炉へ供用する試験を 4.5 日間実施した。

表 3-1、3-2 に示すように、2 種類の精鉱を混合させ、Pb+Cu 品位が 3%になるように比率を設定し、均一に混合されているか検証した。精鉱の混合後、攪拌造粒された造粒鉱を 1 時間毎に採取し、均一混合性を検証した。混合後の精鉱の分析結果を表 3-3 に示す。分析結果において、12/10 の 10 時サンプルは試験開始直後のため、また、12/11 の 15 時サンプルは設備を一時停止したために除外した。混合後の精鉱の Pb+Cu 品位の推移を図 3-29 に示す。

表 3-1 使用した精鉱の品位

	Pb(%)	Cu(%)	Pb+Cu(%)
精鉱E	2.4	0.10	2.50
精鉱C	3.8	0.33	4.13

表 3-2 混合後の精鉱の品位

	Pb+Cu(%)	混合割合	混合後Pb+Cu(%)
精鉱E	2.5	0.7	3.0
精鉱C	4.1	0.3	

表 3-3 混合後精鉱の Pb+Cu 品位

時間	12/10	12/11	12/12	12/13	12/14	total
10		2.98	2.88	2.98	2.87	
11	2.73	2.98	2.77	2.97	2.98	
12	3.28	2.97	2.87	2.97	2.88	
13	2.98	2.98	2.88	2.98	2.88	
14	2.99	2.75	2.88	3.21	2.75	
15	2.97		2.76	2.89	2.77	
16	3.08	3.10	2.86	2.98	2.87	
17	2.97	2.98	2.98	2.87	2.87	
18	3.08	3.09	2.88	2.97	2.88	
ave	3.01	2.98	2.86	2.98	2.86	2.94
σ	0.154	0.107	0.065	0.096	0.067	0.116

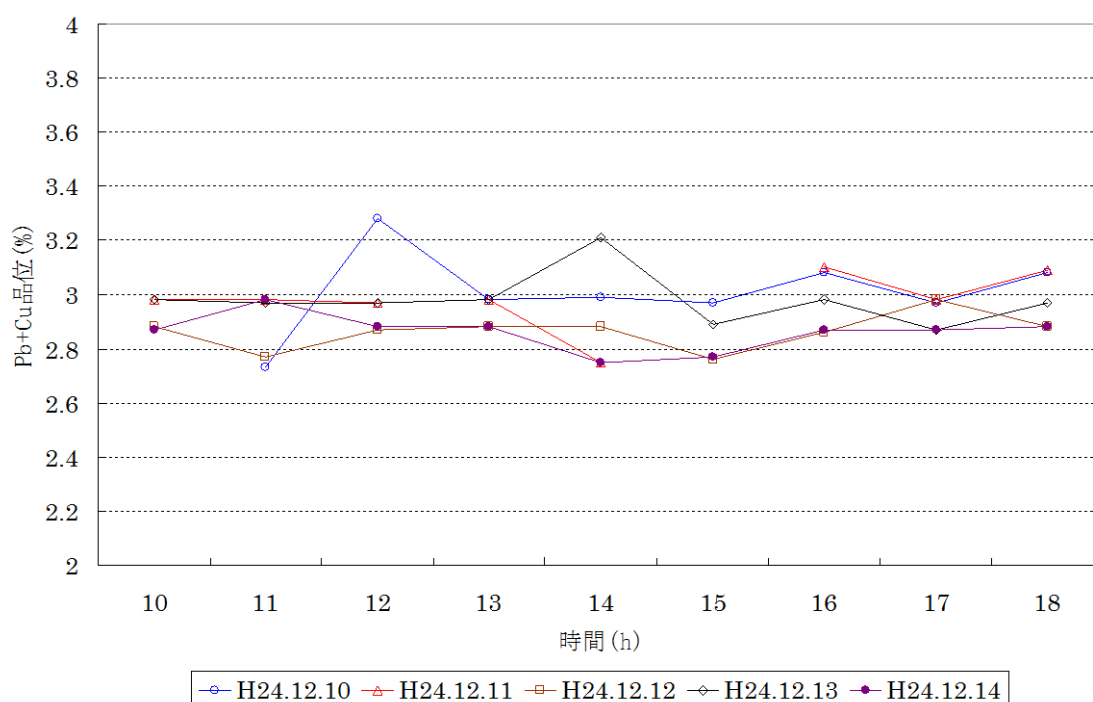


図 3-29 混合後精鉱の Pb+Cu 品位推移

Pb+Cu は、1 日毎のデータで見ると 0.2～0.5%の範囲で推移している。1 日平均では、0.15%の幅で推移しており、1 日のバラツキは、0.065～0.154%となっている。

本年度の精鉱の均一混合を評価するため、設備設置前の Pb+Cu 品位のバラツキと湿式給鉱方式により供用されている精鉱の Pb+Cu 品位との比較を行った。表 3-4 に比較表を示す。

表 3-4 Pb+Cu 品位比較表

	設備設置前	設備設置後	湿式給鉱方式
Pb品位バラツキ	0.27	0.11	0.05
Cu品位バラツキ	0.087	0.014	0.076
Pb+Cu品位バラツキ	0.246	0.116	0.061

設備設置前後を比較すると、各品位とも設備設置により品位のバラツキが小さくなっていることが分かる。しかしながら、湿式給鉱方式の品位のバラツキと比較すると、設備設置後の Pb+Cu 品位のバラツキは未だに大きいことが分かる。湿式給鉱方式の場合は、大きな調合槽でほぼ 1 日分の精鉱をブレンドして混合しているため、1 日を通して安定した品位を確保し易いのに対し、本年度設置した混合設備の場合は、精鉱をホッパーに受け入れ、順次下から抜き出して混合しているため、安定した品位を確保し難い。そのため、差異が生じたと考えられる。

混合設備設置により、従来の混合方法より、精鉱の品位のバラツキを小さくすることができることは検証できた。

(4) 湿式焙焼炉での造粒鉱供用技術の確立

1) 造粒鉬切り出し装置選定試験

①試験計画

精鉬をスラリーとして供給する湿式の焙焼炉では、造粒鉬をその形状を保ったまま供給することができないため別系統から乾式で供用する必要がある。また高効率操作を行うために、造粒鉬供用時にフリーエアーを吸い込まない設備が必要となる。以上の造粒鉬供用に伴い必要とされる要件について切り出し装置を工夫することで解決できるか確認するため、平成 23 年度は造粒鉬切り出し装置選定試験を実施した。

②試験結果

本試験では前述のようにフリーエアー吸い込み防止を目的に、①ロータリーバルブ、②スクレーパ付ロータリーバルブ、③ダブルダンパーの 3 種類を造粒鉬切り出し装置として選定し、気密性、定量性を評価した。平成 24 年度に実施する乾式給鉬試験ではスクレーパ付ロータリーバルブを切り出し装置として選定した。

2) 造粒鉬の作成

①設備選定

試験にて実施する造粒方法を検討するにあたり、平成 22 年度に乾式焙焼で試験実績のあるアイリッヒ形式造粒機のデモ機を選定した。

微粉鉬を造粒後、焙焼炉へ供用し事前造粒の効果を検証するためには、焙焼炉供用原料の 10% を造粒鉬に切り替えが必要である。焙焼炉への原料供用量は約 300DMT/d (水分約 8%) であり、1 日に供用する造粒品は 30DMT/d になることから、2 日分の供用原料を確保するために 60DMT を造粒した。

②造粒鉬作成試験装置概要

造粒鉬作成試験の基本設計は乾式焙焼での仮設設備をトレースしたが、屋外に設備を仮設する必要がある。平成 24 年度造粒鉬作成試験ではフレコンバックの吸湿性確認試験の結果から、狭口フレコンバックに作成した造粒鉬を充填させるために造粒機から排出された造粒鉬を、低速のベルトコンベアで搬送し懸吊したフレコンバック内に充填するレイアウトを採用した。平成 24 年度造粒鉬作成試験装置の概略図を図 3-30 に示す。

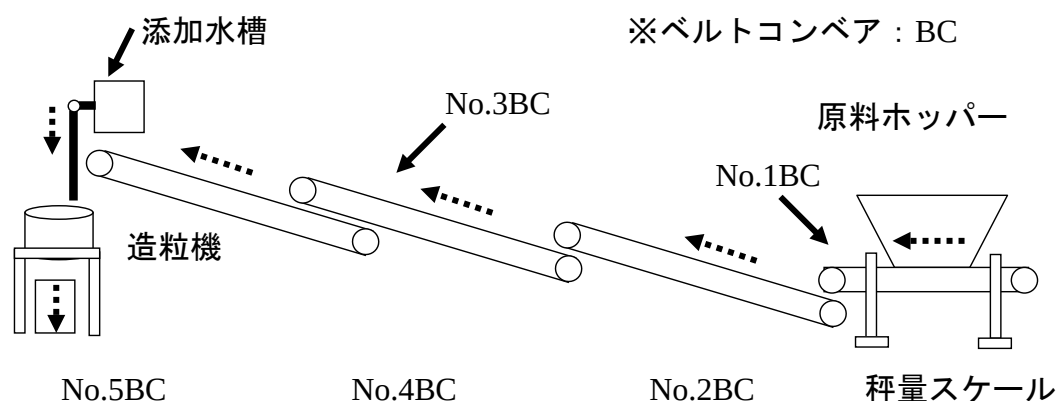


図 3-30 造粒鉬作成試験装置概略図

③造粒作成試験概要

塊状物の解砕、水の均一分散とも設備能力を最大限に利用するほうが効率的であり、解

砕工程のアジテーター回転数はインバーター過負荷とならない 600rpm に固定した。同様に回転パン回転数も過負荷とならない 20rpm に固定した。解砕時間については、1.0 min～2.0min について確認したが、解砕状況に有意差が確認できなかったため、2.0 min に固定した。

造粒工程の目的は、目的粒度を得ることである。この際、アジテーターの回転数は、解砕工程のように高速回転にすると粒が破壊されてしまうため、200rpm に固定した。造粒時間については、前述のとおり、長く設定することにより粒が成長することが確認できたため、製造条件の水準に設定した。造粒機の原料投入量は、設備仕様では 1 バッチ当たり最大 1,200kg であるが、フレコンバックの容量から 600kg を目標値とした。

以上の条件に見合う製造条件を検討した結果、原料投入量 600kg、解砕回転数 600rpm×解砕時間 2.0min、造粒回転数 200rpm×造粒時間 3.0min を仕様のベースとして細部の調節を行なうこととした。

3) 乾式給鉱本試験

①試験

数回の地上試験により仕様を決定した乾式給鉱設備を焙焼炉に設置し、10 月 9～11 日に乾式給鉱試験を実施した。焙焼炉に設置した乾式給鉱設備を写真 3-7 に示す。



写真 3-7 焙焼炉設置時の乾式給鉱設備

②投入試験 (1)

・乾式給鉱試験（造粒鉱供用時の炉況変化）

炉床部には TR1～TR6、TRC といった 7 本の温度計が設置されており、フリーボードにも 1 本の温度計が設置されている。炉内に設置された温度計の配置図を図 3-31 に示し、造粒鉱供用時の温度変化を図 3-32、風函圧、追加水の推移を図 3-33 に示す。

図 3-32 より、各温度計で多少のバラつきはあるものの、全ての温度計が同様の傾向を示しており、焙焼炉内の反応がほぼ均一であることが分かる。また、造粒鉱給鉱時（網掛け部）に着目しても、投入口付近の TR-2 および TR-6 において急激な温度変化は見られない。このことから、乾式給鉱による炉内温度の不均一化は生じないと考えられる。また、図 3-33 より、炉内の温度変化は追加水の影響を大きく受けていることが分かる。

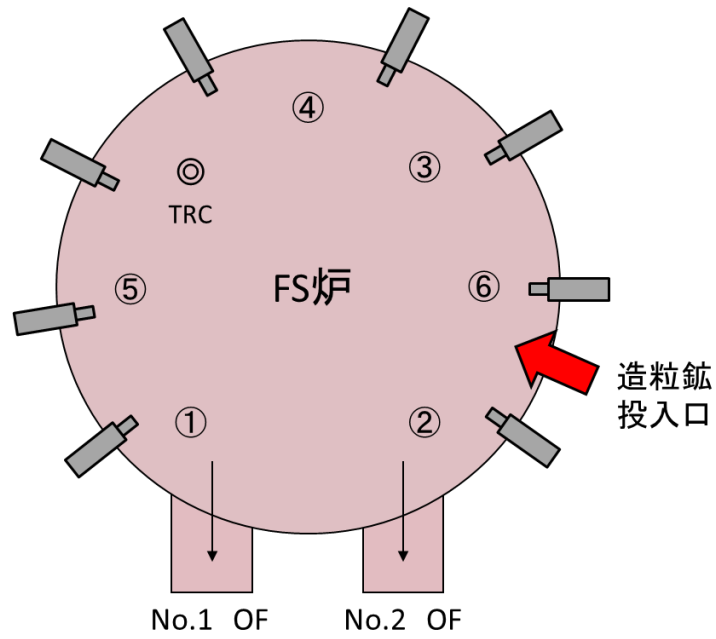


図 3-31 焙焼炉内温度計配置図

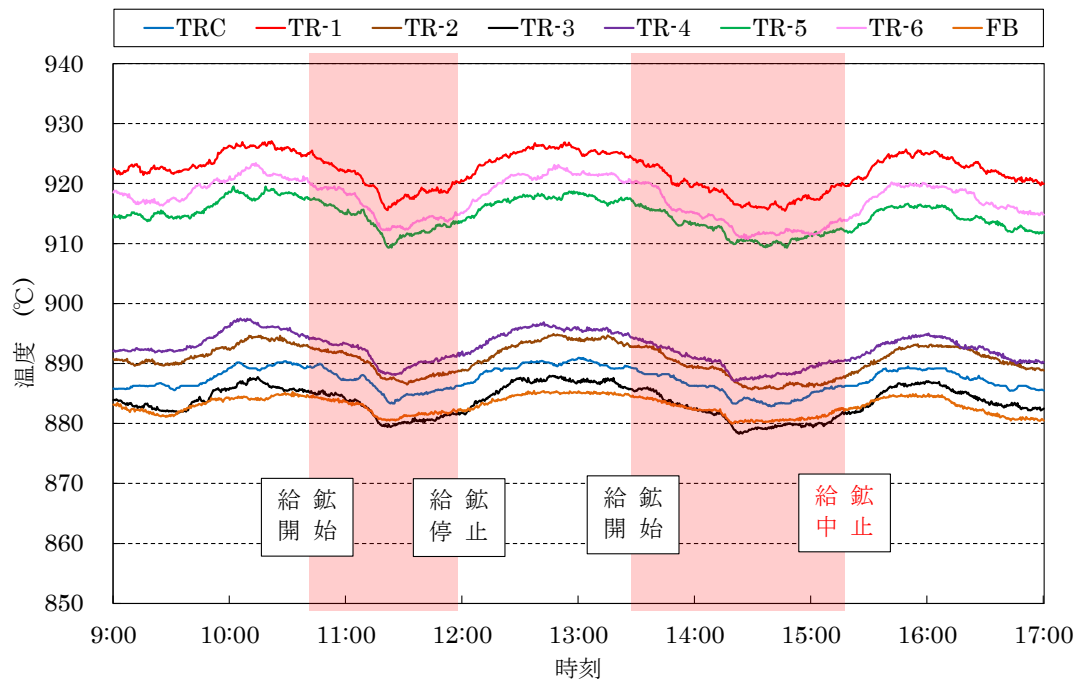


図 3-32 造粒鉍供用時の温度変化（1 日目）

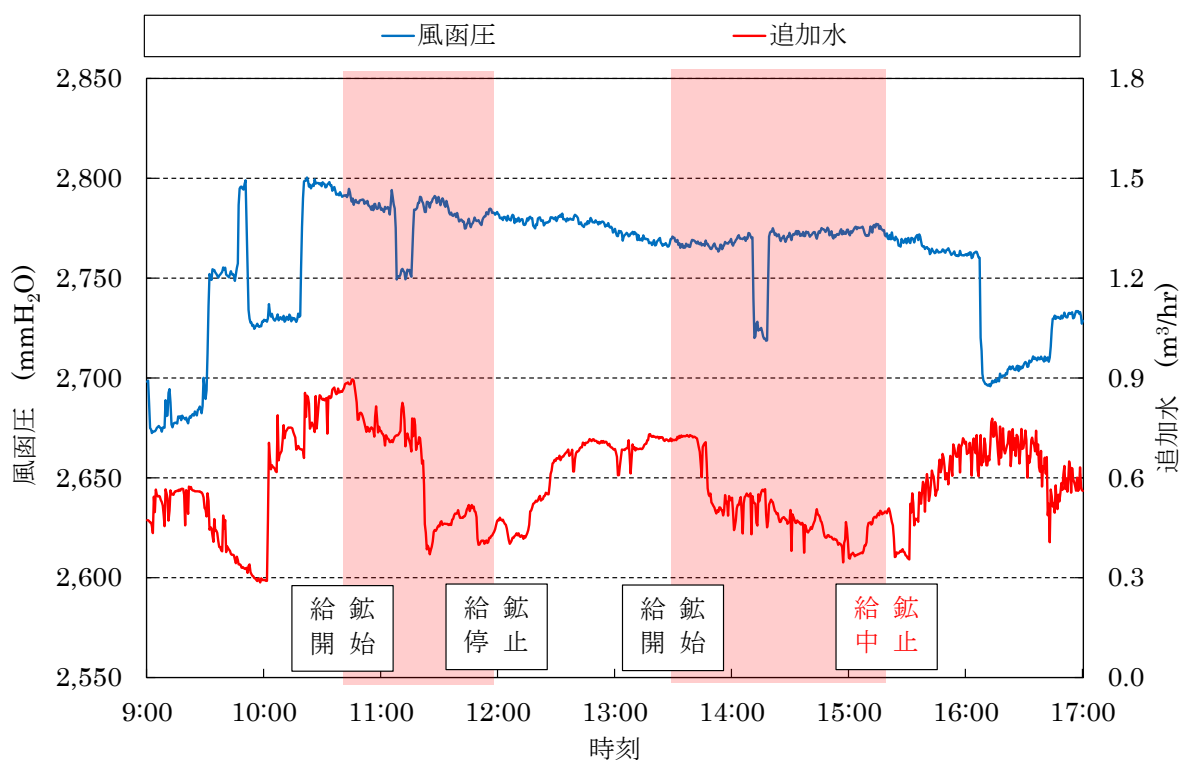


図 3-33 造粒鋇供用時の風函圧・追加水の推移（1 日目）

③投入試験（2）

・造粒鋇供用時の炉況変化

造粒鋇供用時の炉況の変化を図 3-34 に示し、風函圧、追加水の推移を図 3-35 に示す。図 3-34 より、造粒鋇供用時の温度変化はほとんどなく、造粒鋇がキャリーオーバーせずに焙焼炉流動層内に安定して給鋇されていることが確認された。給鋇停止に伴い、炉温が上昇、風函圧が低下していることから造粒鋇の流動層内への給鋇が裏付けられた。

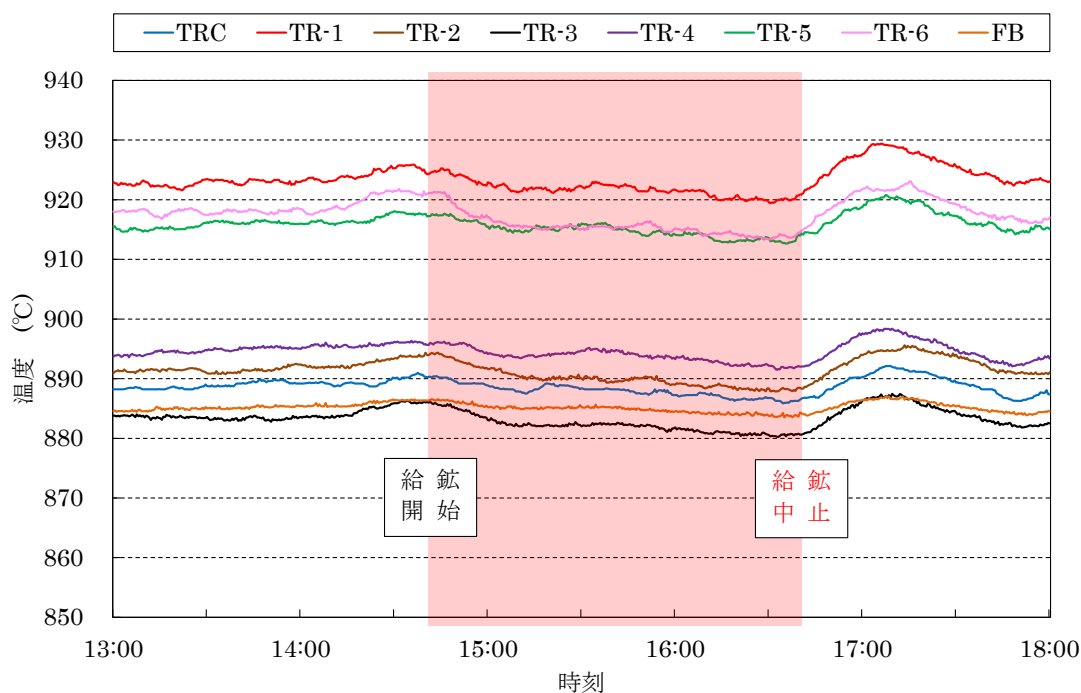


図 3-34 造粒鋇供用時の温度変化

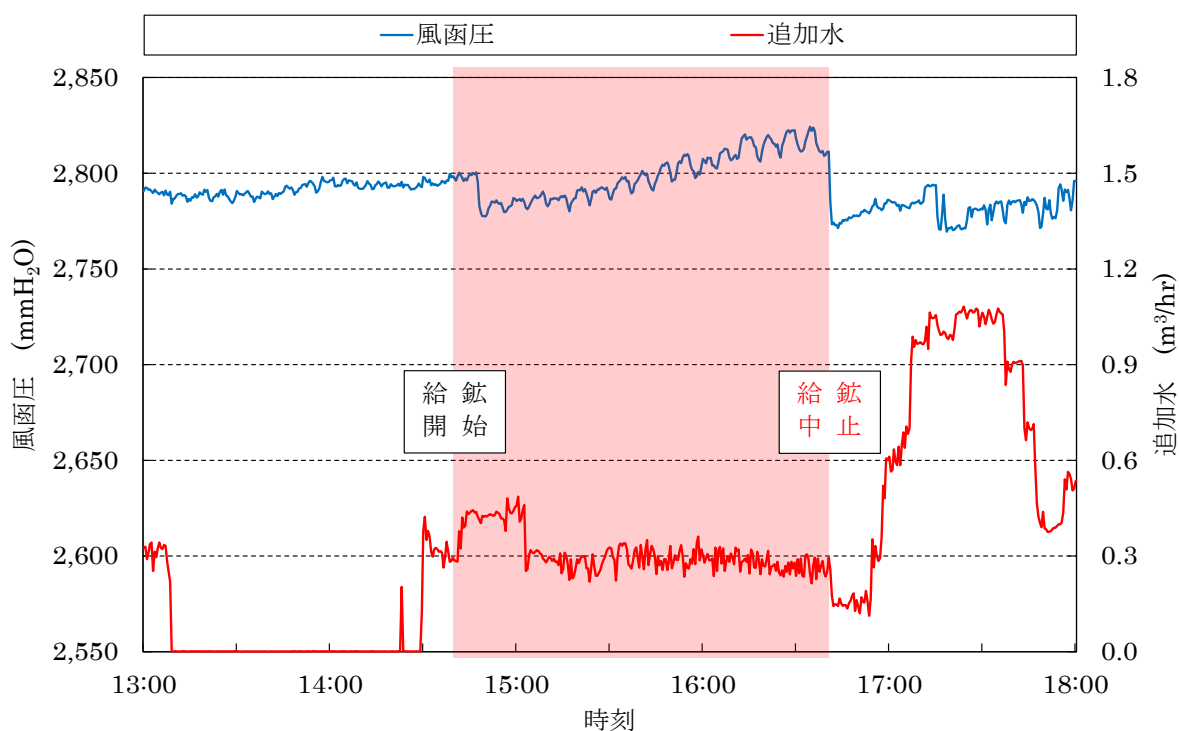


図 3-35 造粒鋳供用時の風函圧・追加水の推移

・造粒鋳供用時の粒度変化

造粒鋳供用時のオーバーフロー焼鋳の粒度変化および微粉鋳比率を図 3-36 に示す。本試験では微粉鋳比率をほとんど変化させずに実機試験を行なった。造粒鋳供用期間の前後 3 日間の粒度を含めて見ても、全ての粒度において変化はほとんどないことが分かる。原料中の造粒鋳比率が 1% である本試験では、造粒鋳供用による焼鋳の粗粒化は見られなかった。

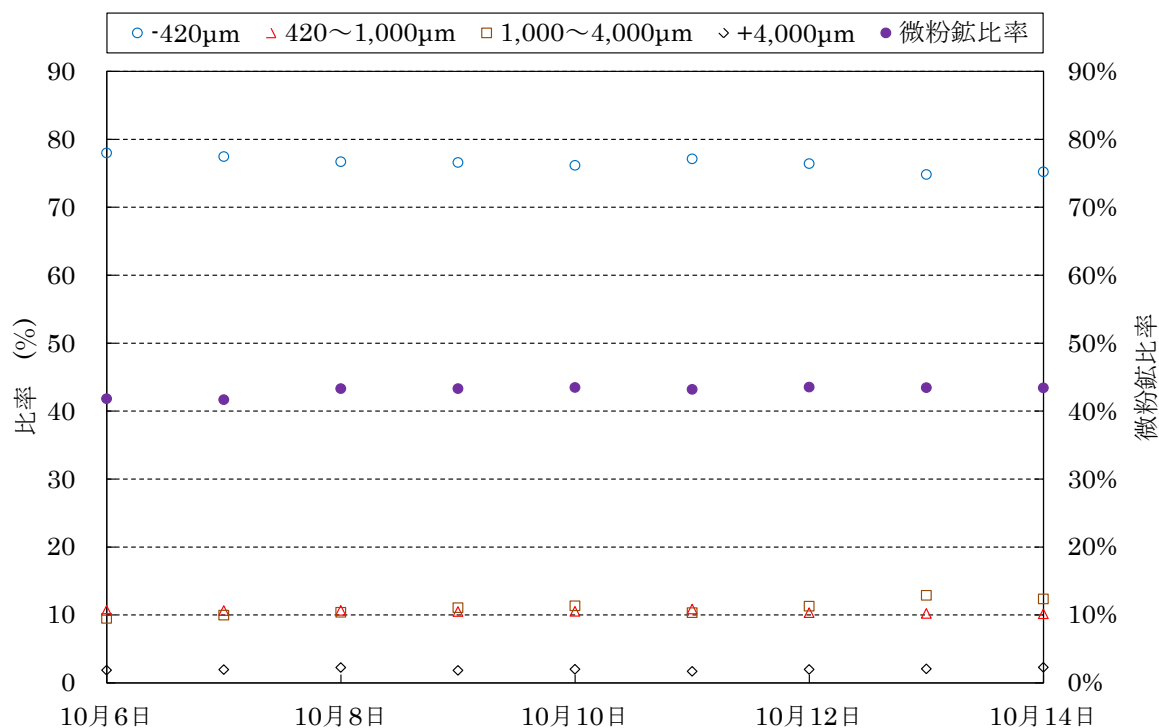


図 3-36 造粒鋳供用期間中の粒度変化および微粉鋳比率

・まとめ

湿式焙焼での乾式給鉱試験で確認できた事項をまとめる。

ア) 造粒鉱の水分値、投入方法を選定すれば別系統から一定量の造粒鉱を乾式給鉱できる。

イ) 焙焼炉内の気密性を保ったまま別系統から乾式給鉱できる。

ウ) 別系統から乾式給鉱した造粒鉱は流動層内へ安定して給鉱できる。

(5) 焙焼炉流動不良メカニズムの解明

本項目では、精鉱及び焼鉱サンプルについて以下の測定・分析を行い、解析を行った。

①重量測定、かさ比重測定

②化学分析

③TG 分析

④XPS 分析 (X 線電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy))

⑤X 線 CT 観察 (計算断層像法 (computed tomography))

⑥SEM-EDX 解析 (エネルギー分散 X 線分光法 (energy dispersive X-ray spectroscopy))

各種分析結果から、焼鉱が粗粒化する一経路として、以下の順序で起こると考えられる。

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。表 3-5 に、精鉱および焼鉱の元素の挙動をまとめたものを示す。

表 3-5 精鉱および焼鉱における各元素の挙動比較

元素	精鉱	焼鉱
Zn	・ ZnS として広範囲に分布 ・ Fe や Si、Al、Mg と一部化合物を形成	・ ZnO として広範囲に分布 ・ 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	・ SO ₄ として存在
O	・ ほとんど存在せず、Si と同位置に存在	・ 広範囲に分布
Fe	・ 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 ・ 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	・ SiO ₂ 鉱石として局在 ・ Zn の他、Fe、Al、Mg 等と一部化合物を形成	・ SiO ₂ 鉱石周辺に拡散するように存在 ・ 一部 Zn と Zn(Si)O を形成
Pb	・ PbSO ₄ の微細な粒子として存在	・ PbSO ₄ として粒子境界に一部存在
Cu	・ CuFeS ₂ 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

以上のことから、Pb が粒子の輪郭部へ凝集する挙動は焙焼によるものであると判断できる。また、焙焼によって Fe は ZnS 粒子の内部から輪郭部へ拡散し、Si は周辺へと徐々に拡散していくことが分かった。

(6) ボイラーシミュレーション

1) 平成 21 年度結果

平成 21 年度実施した流動焙焼炉モニタリングの結果より、微粉鉱比率の上昇に伴い流動

層からのキャリーオーバーが増加し、ボイラーダスト付着率が増加することが分かった。ボイラー内部セクション毎のダスト付着率の推移を図 3-37 に示し、ボイラー内の模式図を図 3-38 に示す。ボイラー内部セクション毎に見ると焙焼炉に近い程ダスト付着率が高く、最も高いのは第一蒸発管部である。これは、焙焼炉に近いほどキャリーオーバーしてくる煙灰の絶対量が多いことに加え、ボイラー内で温度が 850℃から 350℃まで低下することを考慮すると、温度が高い前半部分に付着したダストは焼結を起こすことで固化し易く、除去が困難であることも原因の 1 つになっていると考えられる。さらにその中でも、ガスの流れが 180° 変化するために遠心力が加わることで、第一蒸発管出口部は特に付着が起こり易いと考えられる。

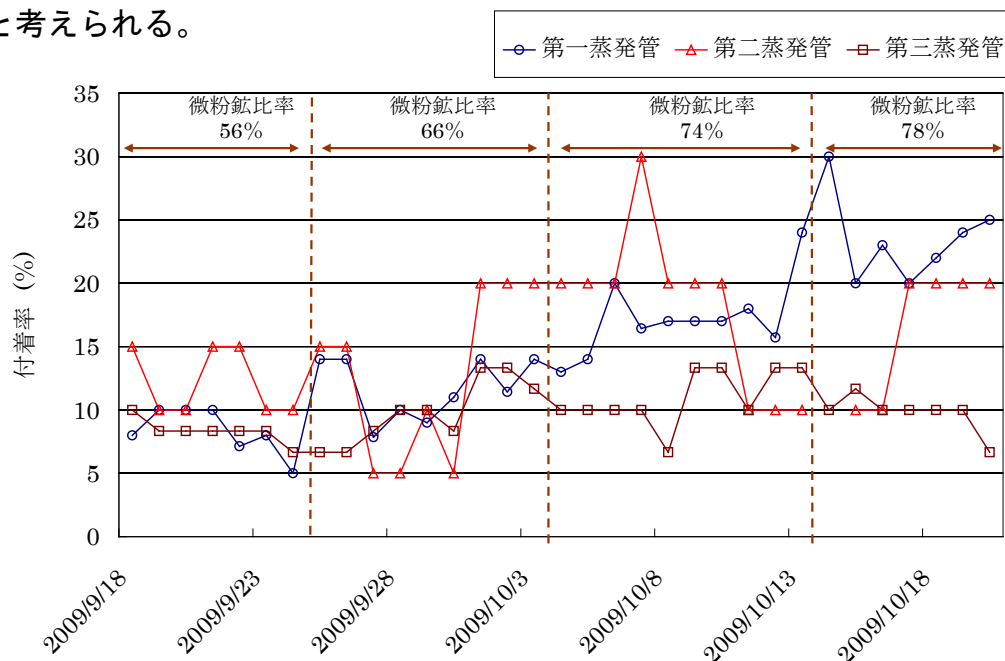


図 3-37 ボイラー内部セクション毎のダスト付着状況の推移

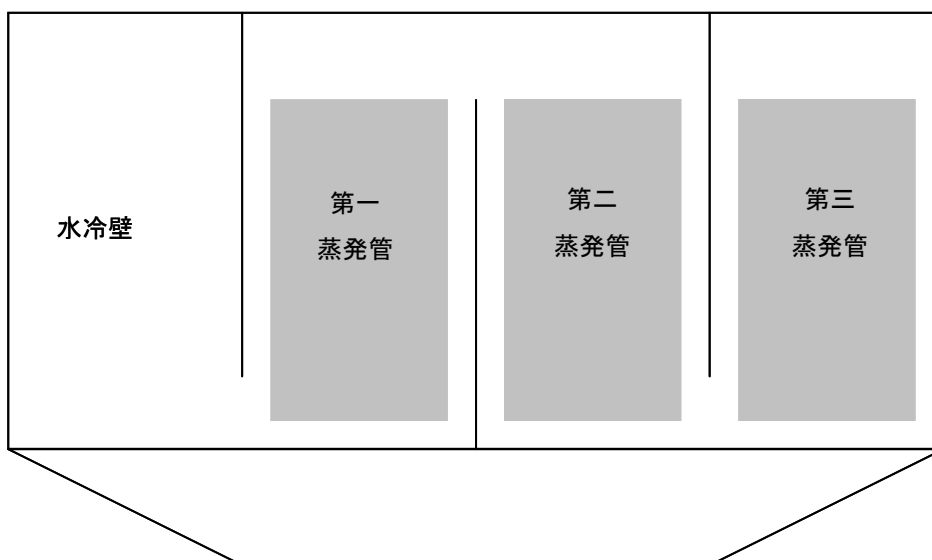


図 3-38 ボイラー内部模式図

図 3-39、図 3-40 にボイラーの改造案を示す。改造案 1 は、前述のように、特にダスト付着が起こり易い第一蒸発管出口部まで蒸発管を設置することで熱交換効率を上昇させ、ダスト焼結が進みにくい様に改良する案である。改造案 2 は、改造案 1 に加え、さらに第

一蒸発管入口部に整流板を取り付けることで、第一蒸発管へのガス偏流を抑制し、ダスト付着を緩和する改良案である。改良の実施については、ボイラーシミュレーションにより有効性を確認した上で決定する。

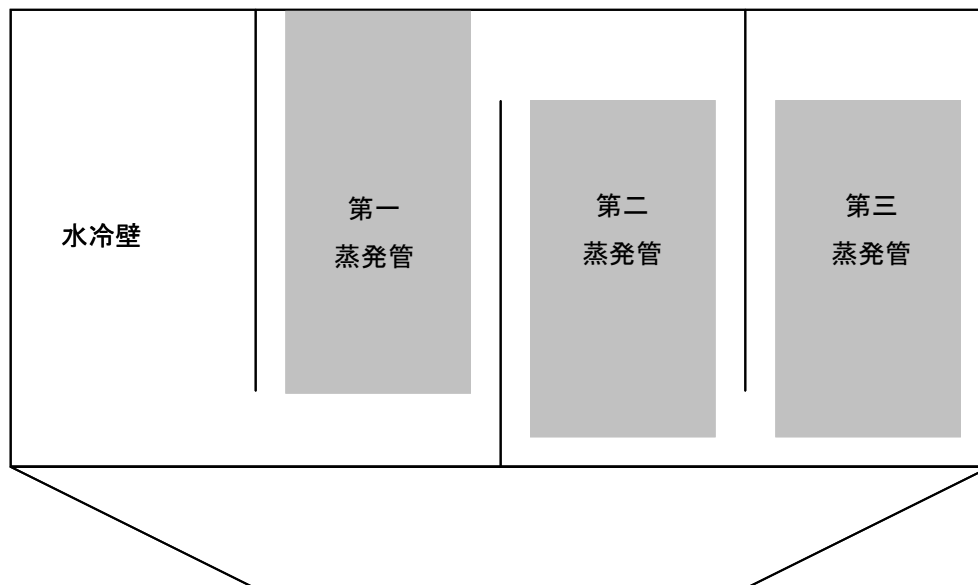


図 3-39 ボイラー改造案 1 模式図

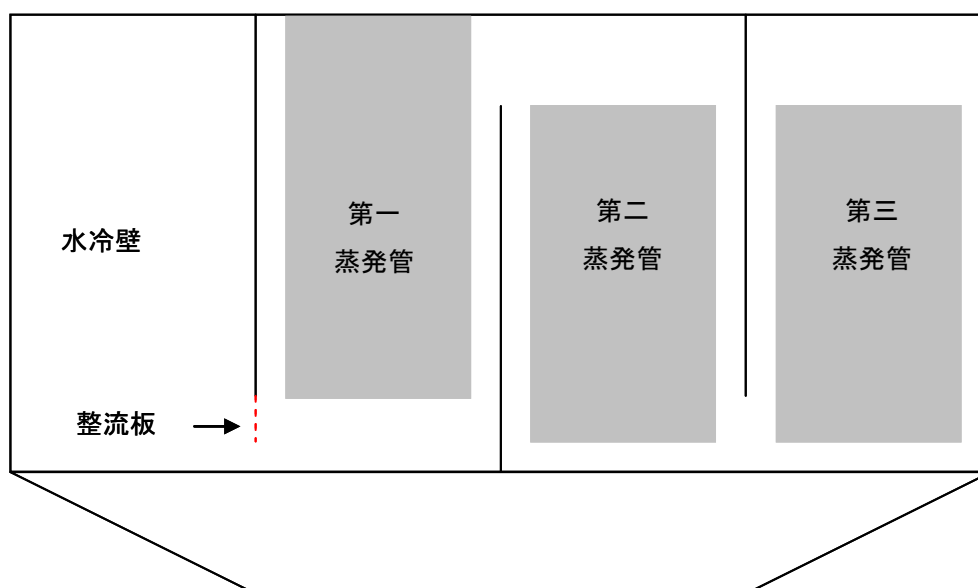


図 3-40 ボイラー改造案 2 模式図

2) 平成 22 年度結果

①目的

平成 21 年度に約 2 ヶ月間実施した微粉鉍供用試験期間において、ボイラーの各蒸発管入口温度は図 3-41 に示すとおり、第一蒸発管で 670℃から 730℃、第二蒸発管で 530℃から 590℃、第三蒸発管で 440℃から 490℃程度まで、それぞれ 50℃程度上昇した。

ボイラーにおける各蒸発管部の温度測定値が上下する理由には 2 つのケースがあり、1 つは蒸発管へのダスト付着に伴う熱交換不良により、実際にボイラー内部温度が上昇する場合、もう 1 つは温度計へのダスト付着に伴い測定値に誤差が生じる場合である。後者は定修前等のダスト付着が顕著になった時に多く見られ、他の温度計との比較により異常を判断している。このように、温度はボイラーダスト付着の結果として変化する特性値としての側面を持っている。

また、ダスト付着の特徴は蒸発管毎にそれぞれ異なっており、特にその差が明確なのが第一蒸発管と第二蒸発管である。図 3-42 に、上記試験期間における第一、第二蒸発管のダスト付着率および第二蒸発管入口温度の推移をプロットし、微粉鋤供用比率をグラフ下方に、各比率における第二蒸発管入口温度の平均をグラフ上方に示す。それぞれの蒸発管においてダスト除去手入れを行っているにも関わらず、第一蒸発管のダスト付着率は一次関数的に上昇した。これは、手入れを実施しても除去できないダストが徐々に堆積していくことで、時間経過と共に付着率の絶対値が大きくなるためである。一方、第二蒸発管では付着率が上下に大きく変動している。これは、付着したダストが手入れ作業により除去できているためであり、第二蒸発管の方が除去できないダストの堆積が少ないことを示している。この両者の違いは温度に起因しているものと考えられる。前述のとおり、第一蒸発管を通過するガス温度は 700℃前後であり、第二蒸発管では 550℃前後である。付着したダストを定修時に採取してみると、固く結合した塊となっていることから、温度が高いほど焼結、若しくは低融点化合物の付着が起こりやすく、固着することで手入れ時に除去できなくなっていると考えられる。

ここで第二蒸発管の入口温度とダスト付着率に着目すると、試験期間前半の微粉鋤供用比率 56%の区間では、第二蒸発管入口温度の平均は 540℃であり、この時期に付着したダストは付着率ゼロ付近まで除去できている。一方、微粉鋤比率 74%になってからは手入れを実施しても 10%程度ダストが付着したままとなっている。この時の平均温度は 575℃であり、差は 35℃程度である。これは、第一蒸発管にダスト付着が起こることで第二蒸発管入口温度が上昇し、第二蒸発管での付着性を変化させることで、除去できないダストの堆積が起きた可能性がある。つまりこの結果から、第二蒸発管においては現状よりも数十度温度を低減させることでダスト付着がさらに抑制できることが示唆された。

以上のことより、ボイラーへのダスト付着に関しては温度が重要な特性値である。そこで、ボイラーダスト付着のメカニズム解明と対策立案のため、現状およびボイラーに改造を施した場合の温度分布、ガス流速分布に関してシミュレーションを行い、ボイラーへのダスト付着を抑制するための最適な改造案を導出することを目的とした。

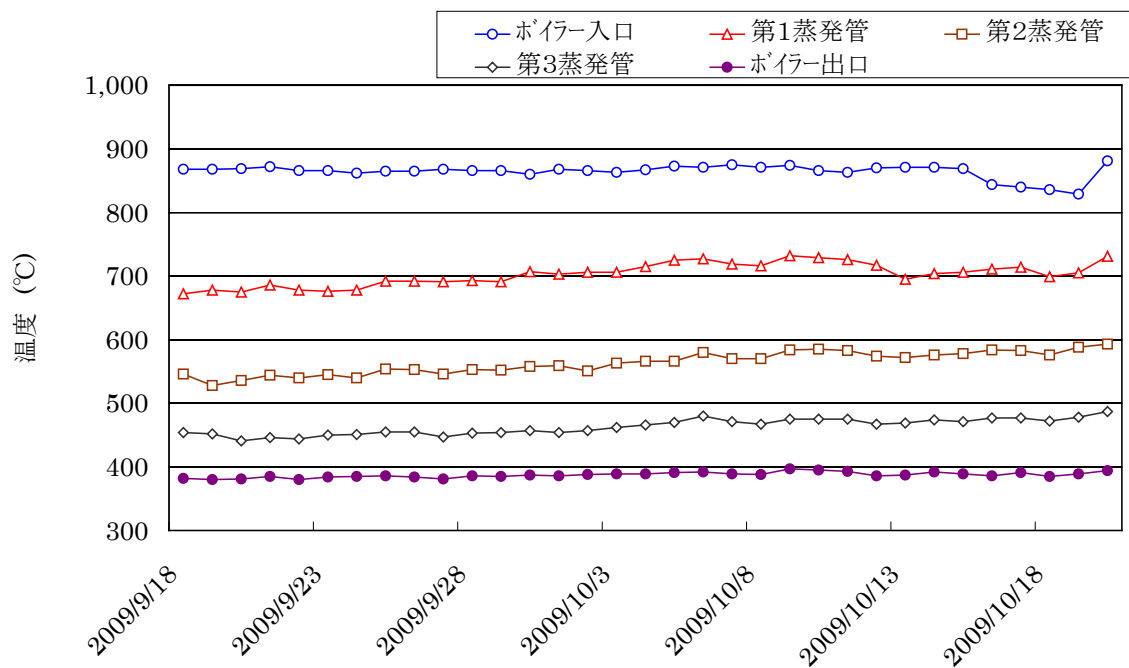


図 3-41 ボイラー各所温度の推移（平成 21 年度微粉鋇供用試験）

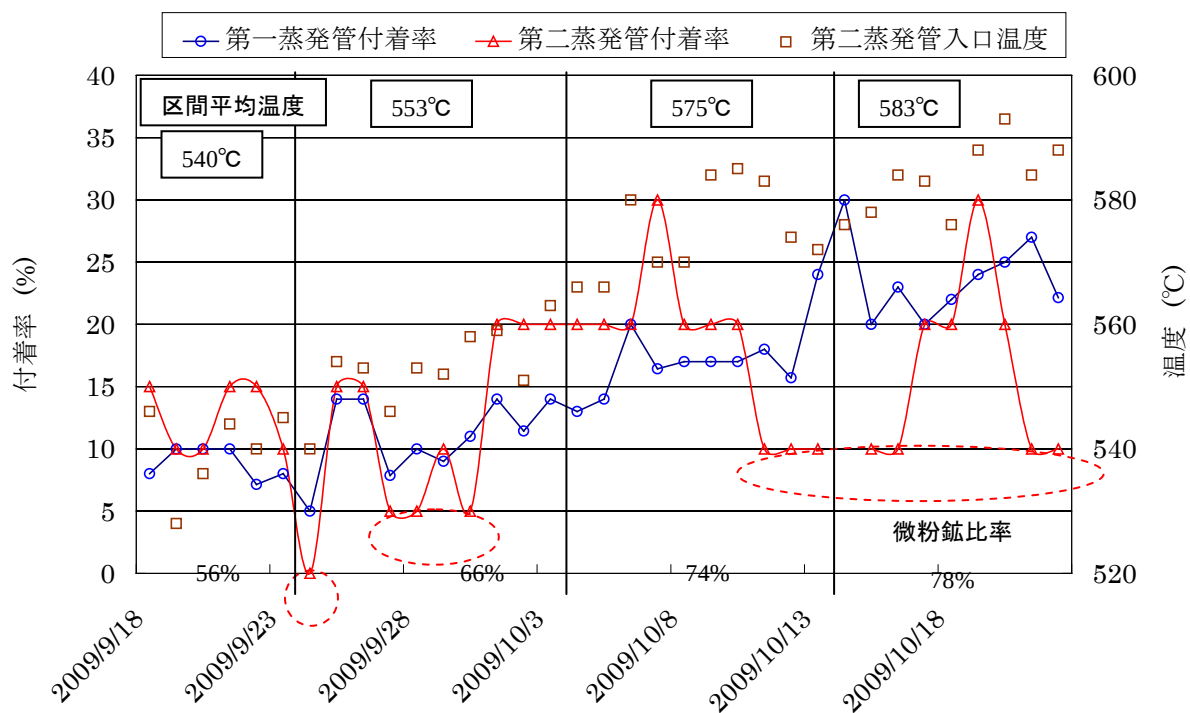


図 3-42 ダスト付着状況及び第二蒸発管入口温度の推移
（平成 21 年度微粉鋇供用試験）

②解析

シミュレーションは FOSTER WHEELER 社への委託により、湿式焙焼のボイラーを対象に実施した。

シミュレーション結果において Case0（図 3-43）は現状のボイラーであり、ガス流速分布が均一でないことからガスの偏流が起きていると判断できる。

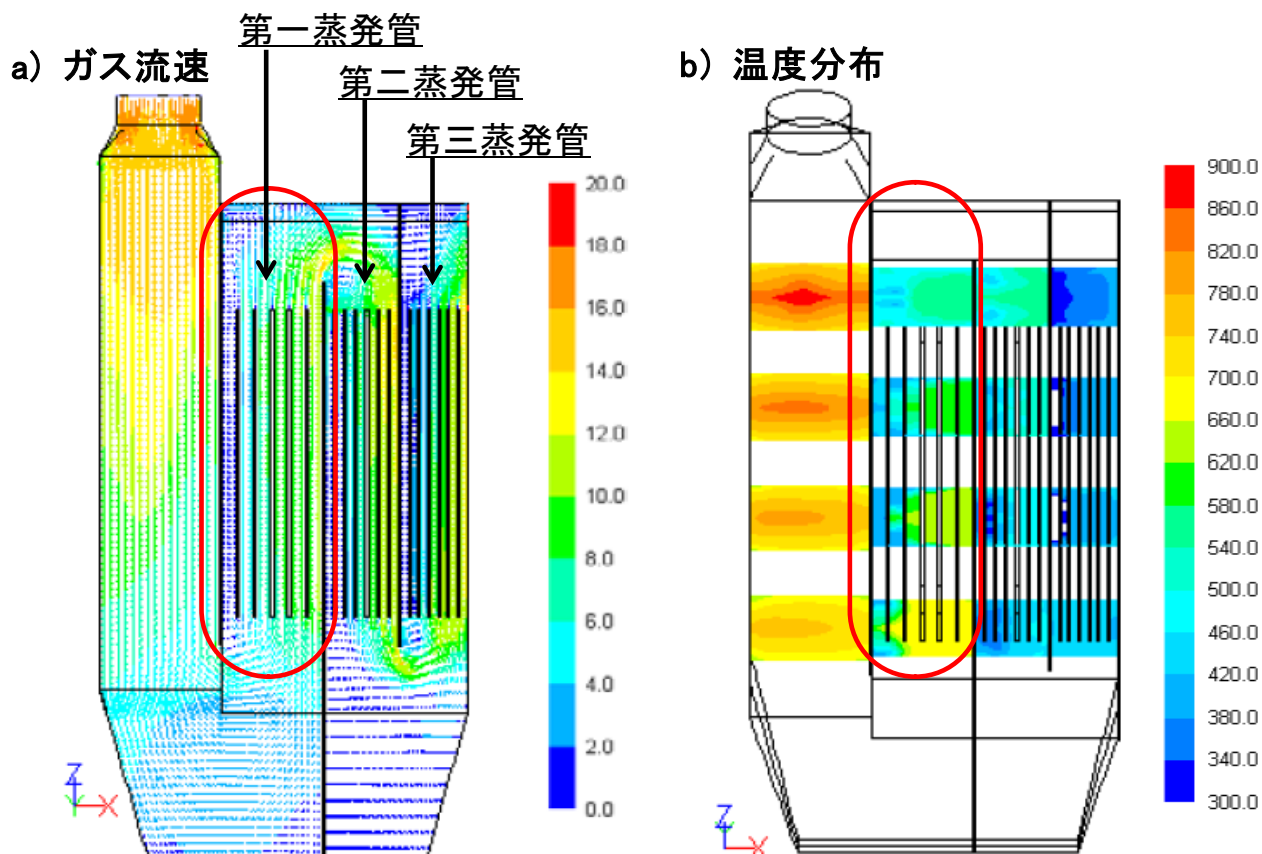


図 3-43 Case0：現状のボイラー

第一蒸発管のガス偏流を抑制するための改造案としては、2種類のケースが考えられた。現状の蒸発管ではパネルの向きが仕切り壁と平行に配置されているため、第二仕切り壁側へガスが偏流している。そこで、Case1 は第一蒸発管を 90° 回転させることで第一仕切り壁側へガスを流れ易くする案とした。Case1 を図 3-44 に、そのシミュレーションを図 3-45 に示す。

Case0 では第一蒸発管を通過するガスの流速分布において、中間のパネルから第二仕切り壁側にかけて黄色で示される部分が見られる。これに対し Case1 では、パネルを通過した第二仕切り壁近傍にのみ、黄色より小さい等級である緑色で示される部分が見られる。つまり、ガス流速分布が Case0 と比較して均一になっており、結果として、温度分布も均一化することで熱交換が効率化し、第二蒸発管入口温度が低下する。

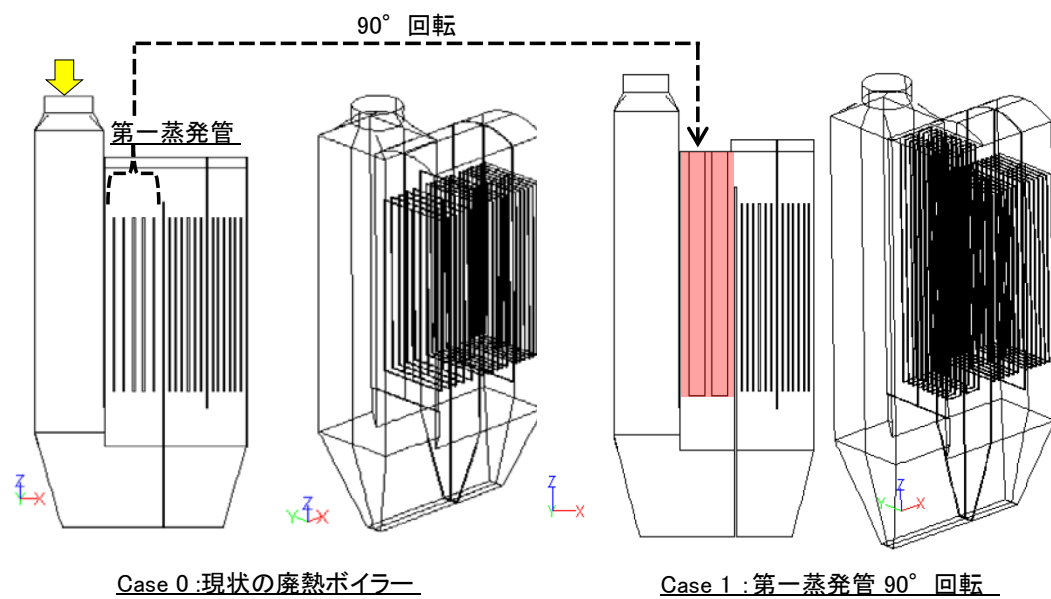


図 3-44 ボイラーの改造案

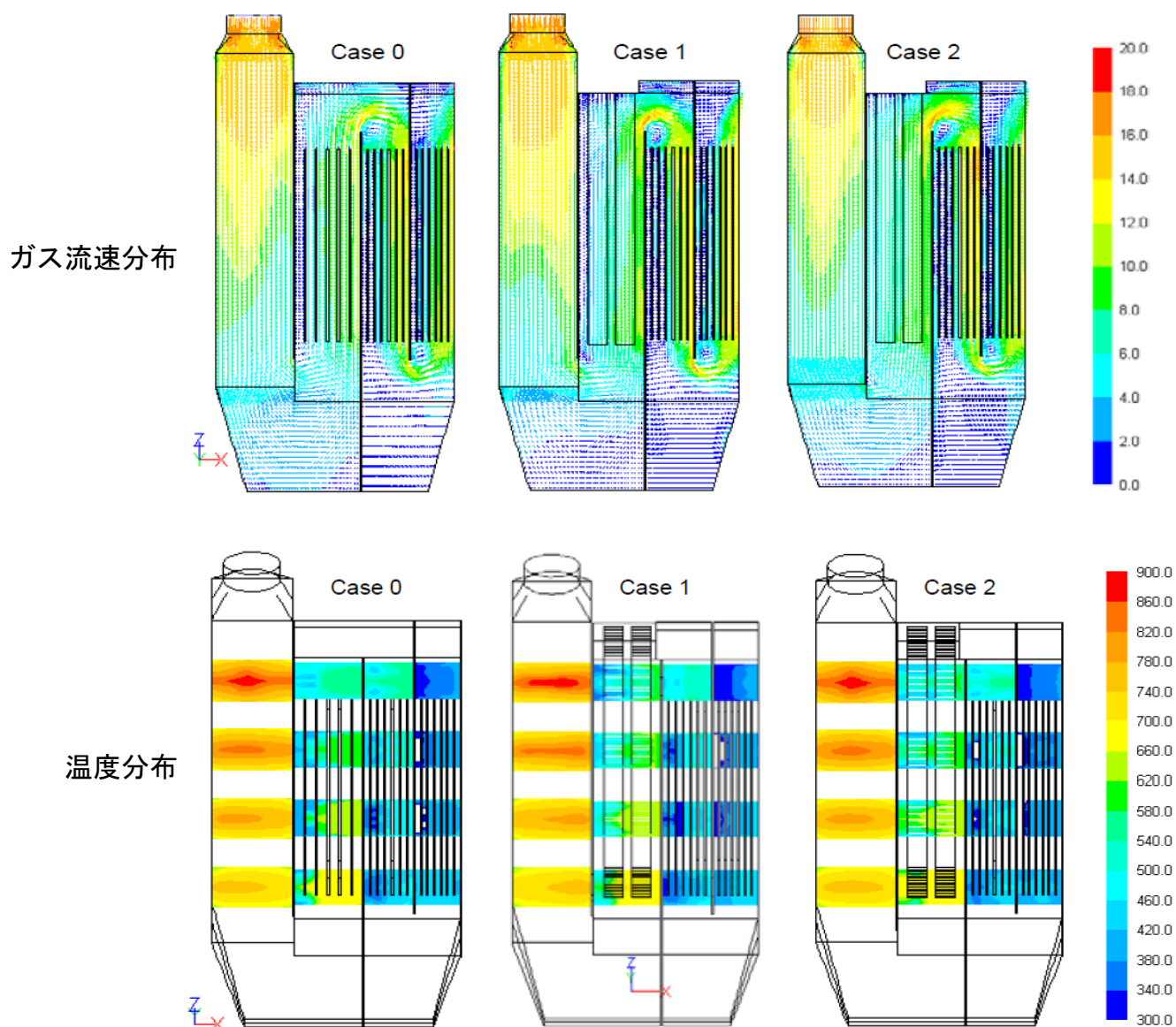


図 3-45 改造案のシミュレーション

(7) ボイラー改造

1) ボイラー改造概要

ボイラー付着対策として平成 22 年度より大定修期間中にボイラー改造を実施した。平成 22 度に 1st step として第一蒸発管を、平成 23 年度に 2nd step として第二蒸発管を改造した。ボイラー改造の概要と効果について以下に示す。

2) ボイラー改造効果検証

①1st step ボイラー改造の概要

湿式焙焼の既存ボイラーの模式図を図 3-46 に示す。ここでは、マルチパス方式のボイラーを採用しており、焙焼炉にて発生した SO_2 ガス及びキャリーオーバー焼鉱は、Uダクトを介して水冷壁上端より下向きに導入され、下端で反転上昇し、第一蒸発管へ入る。その後第二、第三蒸発管と反転降下・上昇を繰り返し、次工程のサイクロンへ排出される。第一から第三蒸発管では部屋の中央部に設置した蒸発管パネル、水冷壁では壁面に設置した蒸発管にて排熱を蒸気として回収している。

この水冷壁から第三蒸発管までの各部屋では、構造や温度が異なることでダスト付着に差が生じる。水冷壁ではダスト付着は多いものの十分な空間があるため、ボイラー手入れ作業により容易にダストの除去が可能であるが、中央部にパネルが設置されている第一蒸発管から第三蒸発管では、ガスとキャリーオーバー焼鉱が通過する空間が狭く、ダスト付着による閉塞のリスクが高い。そのため、ボイラーダスト付着対策は、第一から第三蒸発管に焦点を当て下記の改造を実施した。

後述のダスト焼結試験結果より、ダストの焼結性は温度に影響を受け、温度が高いほど焼結は促進される。第一蒸発管は入口温度が高く、現状の 3 回/日のボイラー手入れ作業頻度では付着したダストの焼結により十分な除去ができない。一方、第二蒸発管では温度によりダストの付着性が異なる。図 3-47 に平成 22 年度微粉鉱供用試験時の第二蒸発管ダスト付着率とボイラー手入れ時間の推移、図 3-48 に同期間のボイラー手入れ時間、第三蒸発管入口温度の推移を示す。この第三蒸発管入口温度は第二蒸発管でのガス冷却の結果と見ることができる。第三蒸発管入口温度が低い期間では、ボイラー手入れ時間は短い。しかし、時間経過に伴いボイラー手入れ時間が増加している。これはダスト付着が増加していくと、熱交換効率の悪化によりガス冷却が抑制されることで第三蒸発管入口温度が上昇し、ダストの焼結が促進され、ダストの除去が困難になるためである。これらの結果を踏まえ、第一蒸発管のダスト付着に対しては、ダストが焼結する前に短周期でダストを除去すること、第二蒸発管のダスト付着に対しては、温度を低減してダストの焼結を抑制することを狙い、対策案を検討した。

平成 22 年度、ボイラーへのダスト付着対策として、現状設備に対して効果が期待できる種々の対策案を検討し、その中からスプリングハンマー設備を設置することとした。スプリングハンマー設置の狙いは、蒸発管のパネルに付着したダストに対して最も効果のある周波数で振動させる特有の機構によりパネルからダストを最大限除去することと、一定間隔で蒸発管のパネルを振動させることでダストが固着する前に振るい落とすこと、またダスト付着による蒸発管の熱交換効率の悪化に伴う温度上昇を抑制し、第二蒸発管温度を低く維持することである。

そこで、平成 22 年度に FOSTER WHEELER 社へ対策設備の導入によるボイラーへの効果に

ついてシミュレーション（温度、ガス解析）を委託した。結果、現状ボイラーの構造では、ガス流速の分布が不均一でガスの偏流が起きており、ダストを除去できたとしてもガスの冷却効率は低い。そこで、ガス偏流を抑制する案が複数検討され、第一蒸発管パネルの向きを 90° 回転させる案を採用した。この第一蒸発管の改造により、第二蒸発管入口温度が低減し、第二蒸発管へ付着するダストも低減することが見込まれた。平成 22 年度は、第一蒸発管に上記 2 つの改造を実施することにより、第一蒸発管、第二蒸発管のダスト付着低減に取り組んだ。

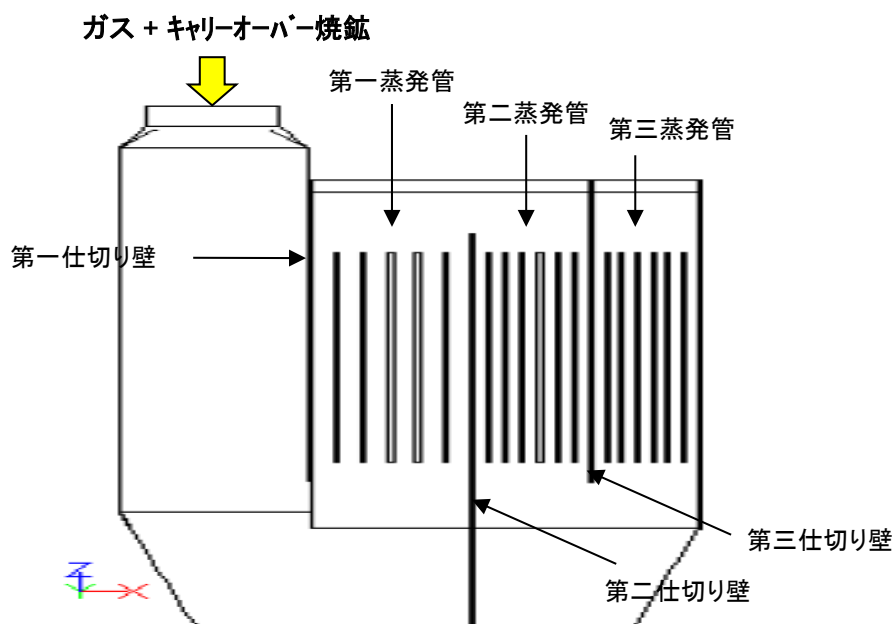


図 3-46 既存ボイラーの模式図

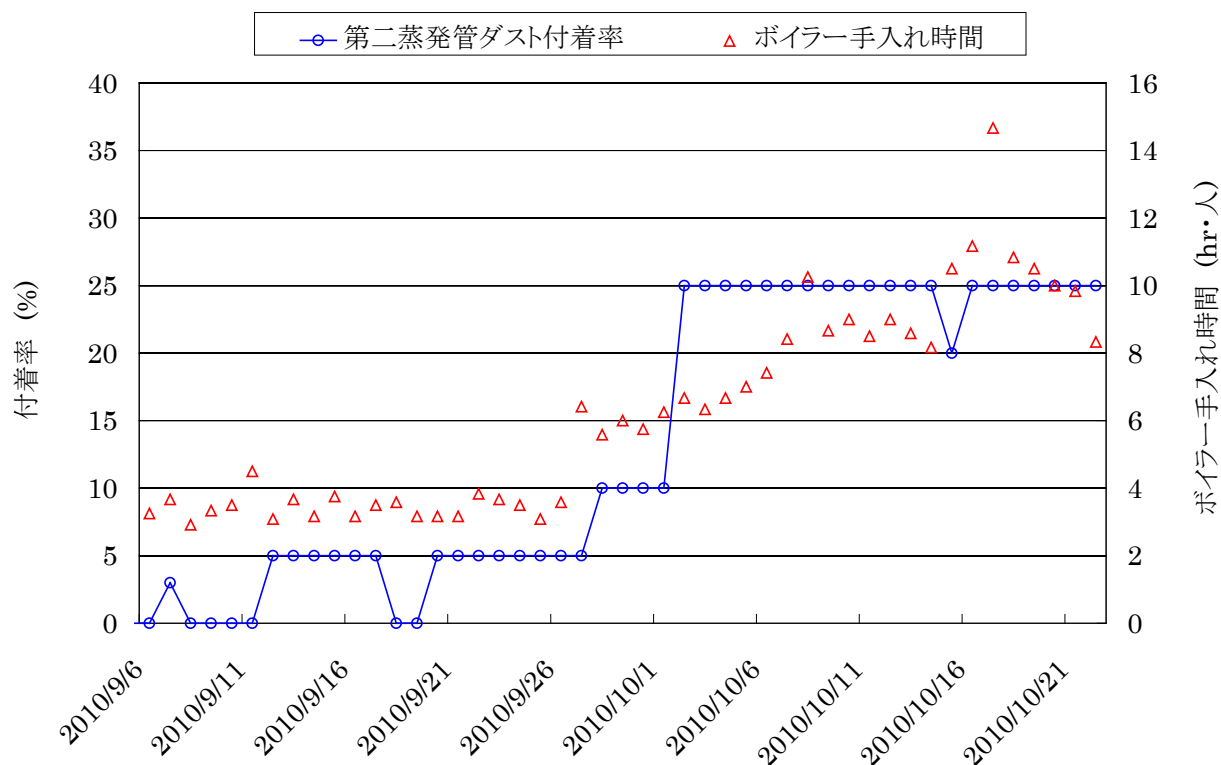


図 3-47 微粉鉱供用試験時の第二蒸発管ダスト付着率とボイラー手入れ時間の推移

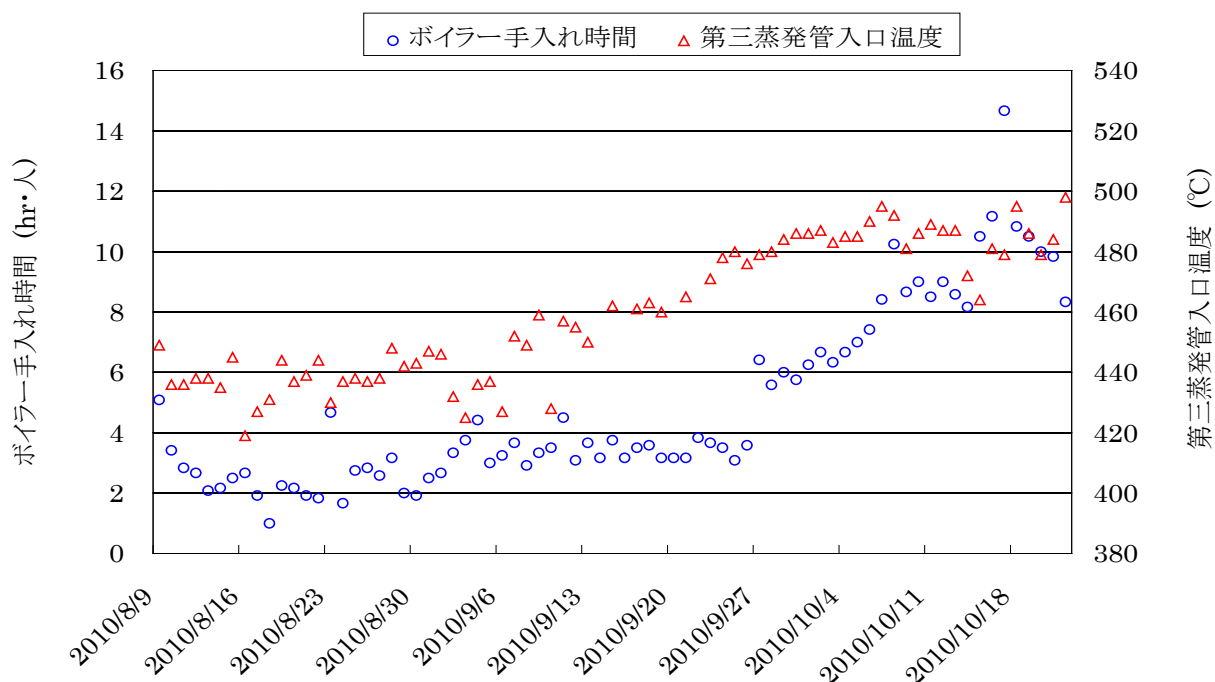


図 3-48 微粉鉍供用試験時のボイラー手入れ時間、第三蒸発管入口温度の推移

②1st step ボイラー改造の効果と残された課題

1st step ボイラー改造前後のボイラー各所入口温度、及びボイラー出口温度を図 3-49 に示す。ボイラー改造の効果により、第二蒸発管入口温度は 100℃程度低減した。また、付随して第三蒸発管入口温度、ボイラー出口温度も低減した。

ダスト付着に関して、図 3-50 に図 3-49 と同期間における第一蒸発管、第二蒸発管付着率の推移を示す。第一蒸発管パネルへのダスト付着は低減でき、スプリングハンマーの効果を確認することができた。しかしながら、既存手入れ窓から手入れが届かないボイラー下部壁面では改造前と変わらず、ダストが堆積・固着した。そのダストの成長によりボイラーチューブが固定され、振動しなくなることでダスト付着率が上昇した。

第二蒸発管のダスト付着に関しては、時間の経過に伴い、除去できない焼結したダストの付着が確認されたことから、1st step ボイラー改造による第二蒸発管の温度低下範囲では、不十分であることが分かった。

以上の結果より、1st step ボイラー改造以降に更なるボイラー対策を実施した。第一蒸発管へ手入れ窓を増設し、問題となった手入れが届かない箇所へ堆積・固着するダストの除去を可能とした。この対策については、平成 22 年度 2 月と 4 月の小定修にて実施し、ダスト付着率を低減することができるようになった。第二蒸発管へのダスト付着対策に関しても平成 23 年度に 2nd step のボイラー改造を実施した。

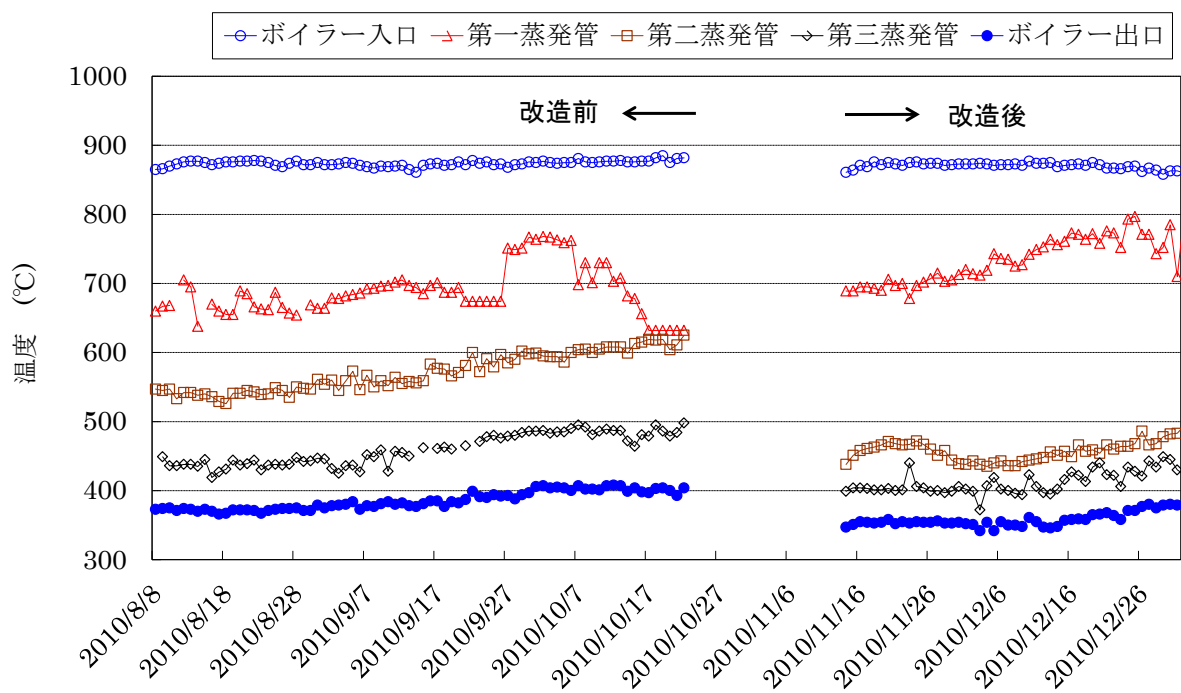


図 3-49 ボイラー各所温度の推移（ボイラー改造前後）

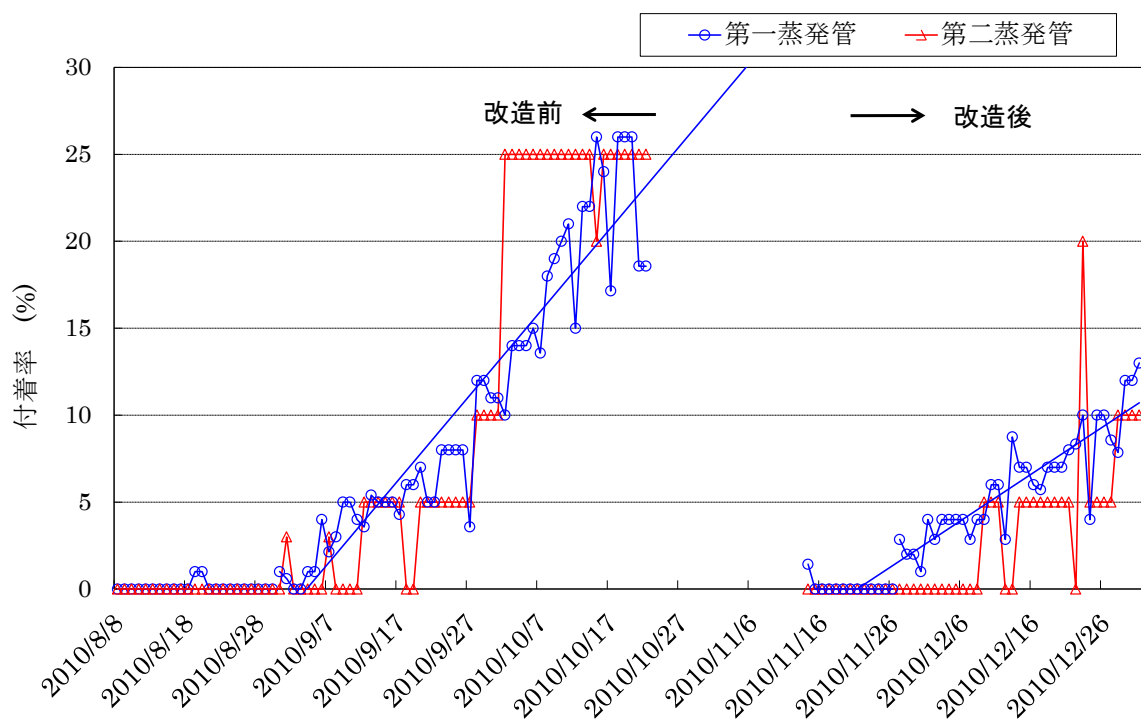


図 3-50 ボイラーダスト付着状況の推移

③2nd step ボイラー改造の概要

平成 23 年度は、1st step で不十分であった第二蒸発管へのダスト付着低減に向けて、大定修にて第二蒸発管の改造を実施した。

改造の狙いは、第一蒸発管パネルへのダスト付着対策として効果が確認できたスプリングハンマーを第二蒸発管にも設置し、一定の間隔で蒸発管を振動させることにより、ダストが焼結してパネルに固着する前に除去できる様にした。更に、第二蒸発管パネル向きも 90° 回転させることで第二蒸発管でのガス冷却効率を向上させ、ダスト焼結の抑制も狙った。

④2nd step ボイラー改造の効果

図 3-51 にボイラー各所の温度推移を示す。各所蒸発管温度は、蒸発管入口温度を示している。各蒸発管の入口温度、ボイラー出口温度は、ボイラー入口温度がほぼ一定に関わらず、立ち上げ後時間経過に伴い温度が上昇し、休転後また低い温度に戻る。これは、時間経過に伴いダストが付着することで、蒸発管での熱交換が不十分になりボイラー内温度が上昇し、定修時に蒸発管及びボイラー壁面に付着したダストを除去することで、ボイラーチューブでの熱交換効率が改善されるためである。また、第一蒸発管入口温度で見られる温度上昇途中での急激な温度低下については、温度計へのダストの付着が進行することで温度計が正確な値を感知できなくなったためである。この急激な温度低下はダスト付着の多い第一蒸発管でよく見られる。また、第二蒸発管改造後の第二蒸発管入口温度が第三蒸発管入口、ボイラー出口より温度が低いことに関しては、蒸発管パネル向きを 90° 回転したことで温度計を差し込むスペースが塞がり、以前に比べて温度計を浅く差し込んでいるため、外気の温度を一部拾っていることに起因する。

2nd step のボイラー改造により第三蒸発管入口温度、ボイラー出口温度の低下が確認された。図 3-52 にボイラー改造前後の第三蒸発管入口温度を示す。2nd step ボイラー改造により、第三蒸発管入口温度は、35℃程度低下し、1st step ボイラー改造前と比較して 70℃程度低下した。また、ダスト付着に伴う温度上昇は、このグラフで傾きとして表れるが、蒸発管改造前で 0.56 に対して 2nd step ボイラー改造後で 0.18 と 3 分の 1 程度まで低減した。これはダスト付着が抑制されたことで熱交換効率が維持された結果と言える。これらの結果より、2nd step のボイラー改造で、第二蒸発管の温度低減と焼結前のダスト除去により、目的であるダスト付着抑制の効果を確認することができた。

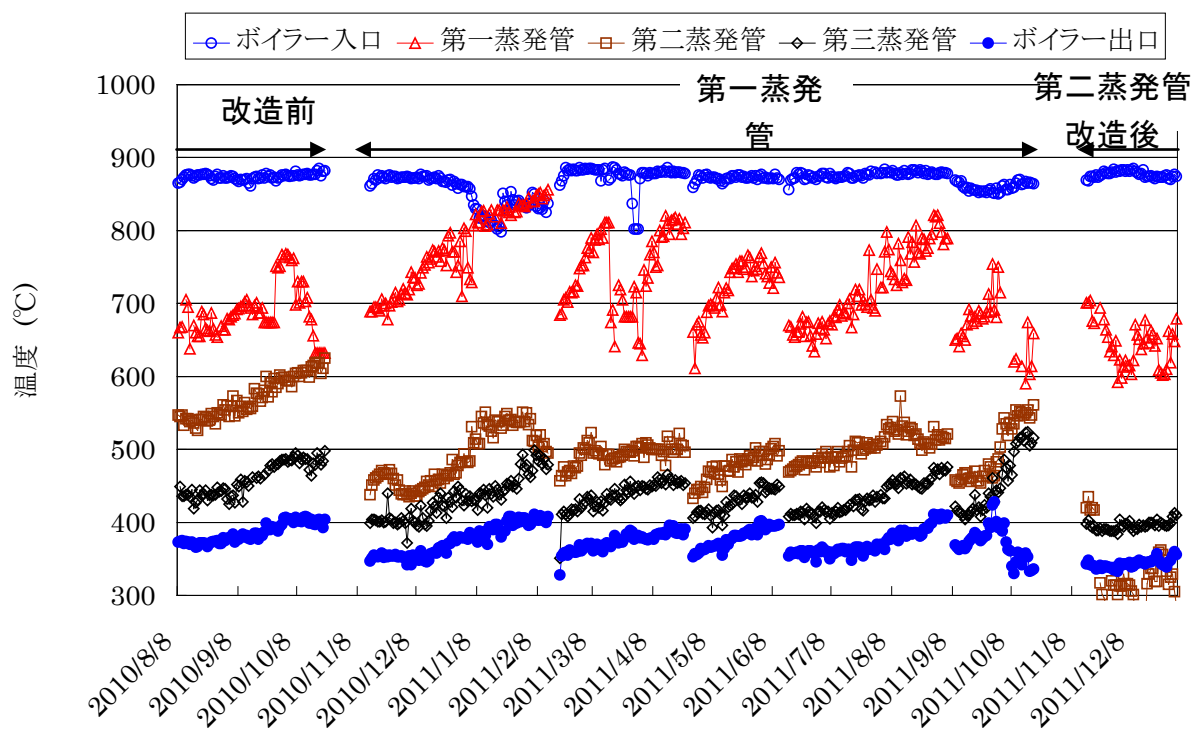


図 3-51 ボイラー各所温度の推移

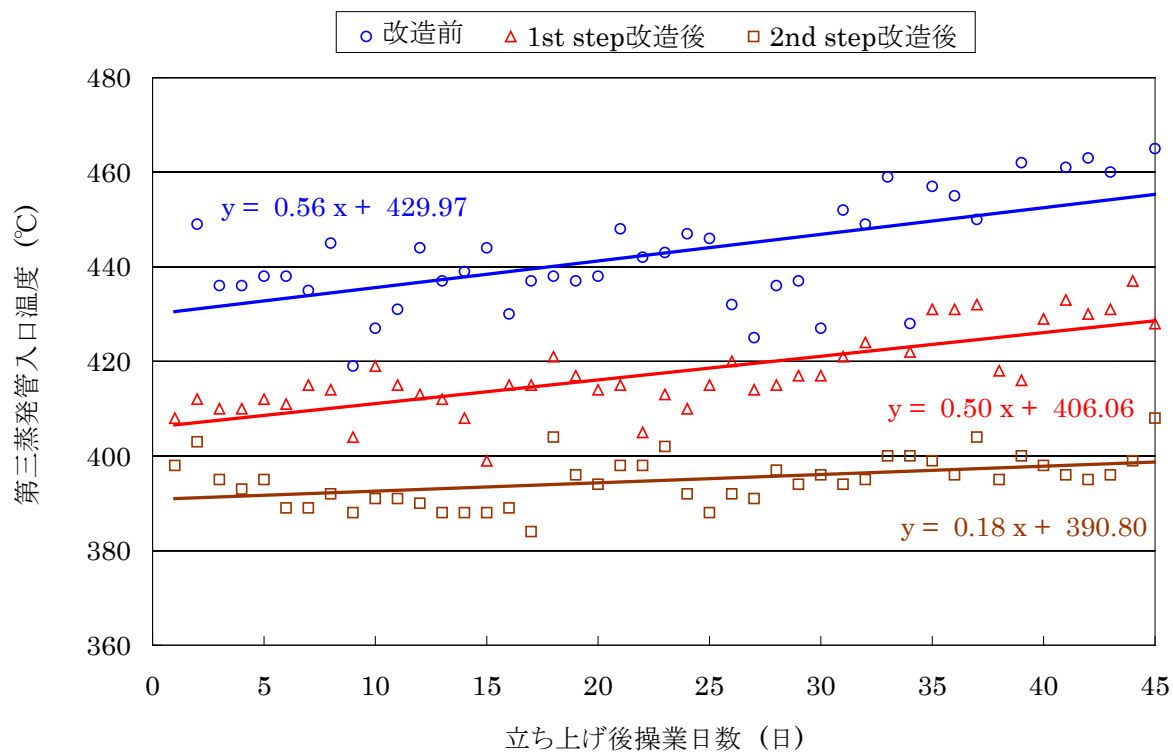


図 3-52 第三蒸発管入口温度の推移

(8) ボイラーダスト付着メカニズムの解明

1) ボイラーダスト焼結試験

①目的

微粉鉱比率上昇に伴うキャリーオーバー量の増加により、ボイラーへのダスト付着量は増加する。ボイラーへダストが付着すると、熱交換の悪化による排ガスからの熱回収効率の低下や、チューブの閉塞によるガス偏流や流量の変化が生じ、安定な操業が維持できなくなる。そこで、(7) 項で述べたようにボイラー改造を実施し、ダスト付着の低減に取り組んだ。

本項では、ボイラーダストの付着率低減の手法の妥当性を評価するため、焼結における各因子が及ぼす影響について調査を実施した。

ダストの焼結は、時間や粒度、温度等が因子となる固相焼結や、低融点金属がバインダーとなるような液相焼結に起因すると考えられる。焼結性を評価する場合、各因子の影響を調査するためには、他の因子を固定する必要があるが、実操業においては各因子を任意に固定することができない。そこで、ラボスケール試験により各因子が焼結に及ぼす影響を調査した。

変化させる因子は、微粉鉱比率に関連性のある「粒度」、ボイラー内の「温度」、ダストが滞留する「時間」そして、液相焼結に関連性のある「組成」とした。調整範囲は全て操業の範囲内とした。

組成の影響としてPbとSO₄に着目して調査を行なった。Pbは低融点金属化合物を形成する元素であり、バインダーとして働くことでダストの硬化を促進する可能性がある。また、表 3-6 にボイラーから採取したダストと同時期に採取したベコのSO₄品位を示す。表に示されるように、ベコのSO₄はダストと比較して 3 倍以上大きく、SO₄がダスト硬化に影響を及ぼす可能性がある。

表 3-6 ボイラーダスト及びベコのSO₄品位 (wt%)

採取時期	ボイラーダスト	ベコ
平成 22 年度 4 月	15.9	52.7
平成 22 年度 9 月	12.4	54.2

②試験方法

焼結性はダストを成型し、電気炉にて焼結を行なったサンプルの硬度を測定することにより評価した。

サンプルは、水冷壁、第一蒸発管、第二蒸発管、第三蒸発管のダストが混合しているボイラー底部のスクリーコンベアより採取した。採取したサンプルの処理として、まずは大きく凝集したダストを除去するため、250 μm で篩分級を行なった。次に、分級したサンプルを成型圧縮機（前川試験機製作所：BRE-32）にて加圧し、成型した。本試験で用いた成型圧縮機を写真 3-8 に示す。高成型圧でサンプルを成型した場合、焼結体の硬度が高くなり硬度測定機の測定上限を超えるため、成型時の圧力は未焼結の状態でダストが崩れない程度の 7MPa とし、保持時間は 1 分とした。成型したサンプルを写真 3-9 に示す。

この成型体を焼結し、硬度測定機（藤原製作所：木屋式デジタル硬度計 KHT-40N 型）に供して硬度測定を行なった。本試験で用いた硬度測定機を写真 3-10 に示す。なお、焼結し

たサンプルは吸湿防止のため、デシケーター内に保管した。



写真 3-8 成型圧縮機 BRE-32

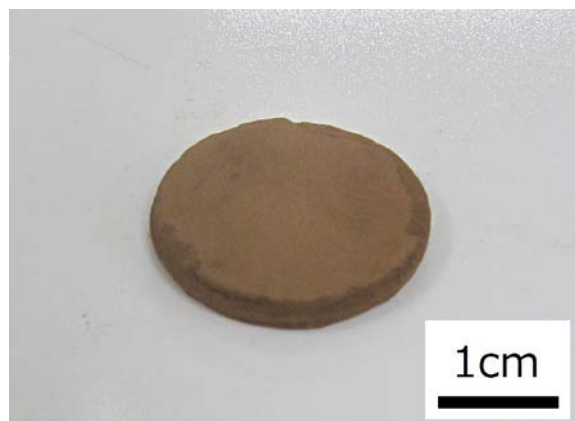


写真 3-9 成型サンプル



写真 3-10 硬度試験機 KHT-40N

③試験結果

・温度、時間の影響

焼結における温度、時間の影響を調査するため、各蒸発管温度を想定した温度範囲 450～700℃で 2hr 及び 8hr のダスト焼結試験を行なった。試験条件を表 3-7 に示し、硬度測定による結果を図 3-53 に示す。

試験結果より、焼結温度、時間の上昇に伴って硬度が上昇していることが分かる。また、700℃においては、2hr と 8hr の焼結において硬度が同程度となり、高温では焼結が短時間で進行することが分かる。

以上のことより、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。よって、スプリングハンマーによる短周期の除去（回/2～3min）が効果的であると言える。

表 3-7 焼結における温度、時間の影響調査条件

サンプル処理	特になし
焼結	温度：450～700℃ 時間：2hr、8hr

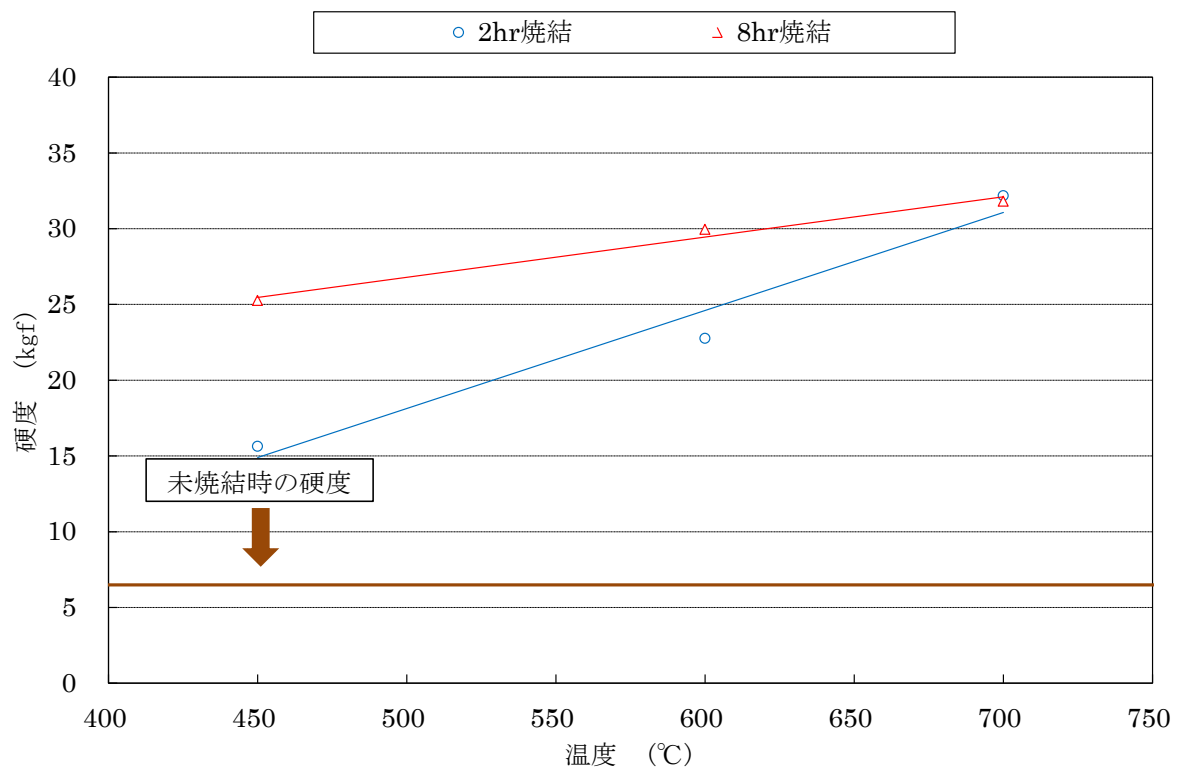


図 3-53 焼結温度、時間が焼結に及ぼす影響

・粒度の影響

焼結における粒度の影響を調査するため、サンプルを篩で 45 μm 以上、45～25 μm 、25 μm 以下に分級し、ダスト焼結試験を行なった。この粒度は粒度測定装置 SALD で得られた粒度分布から、それぞれの粒径の存在比率が同程度になるように調整したものである。試験条件を表 3-8 に示し、硬度測定による結果を図 3-54 に示す。

試験結果より、粒子の微細化に伴って未焼結体は硬度の変化が小さいが、焼結体は硬度が上昇するという結果が得られた。

微粉鋳比率の上昇に伴ってボイラーダストの粒子は微細化する。このことから、微粉鋳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ということが言える。

表 3-8 焼結における粒度の影響調査条件

サンプル処理	篩分級 (45 μm 以上、45～25 μm 、25 μm 以下)
焼結	温度 : 700℃ 時間 : 2hr

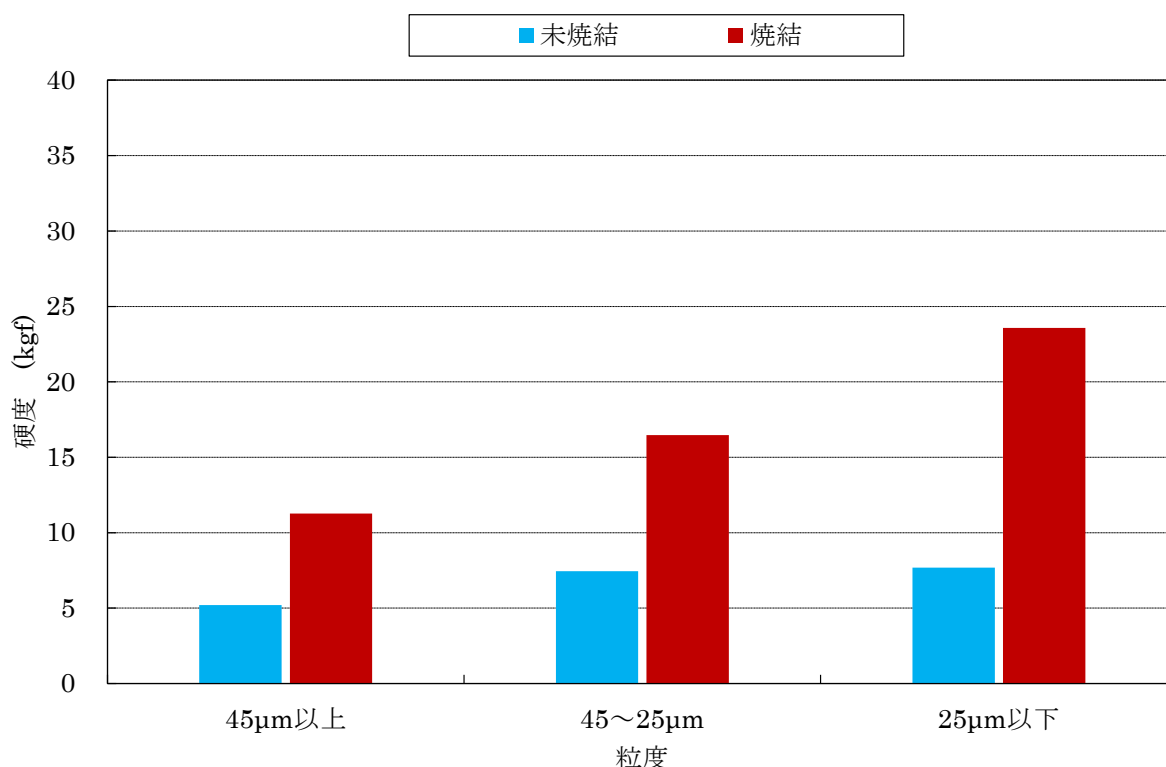


図 3-54 粒度が焼結に及ぼす影響

・ Pb の影響

焼結におけるPbの影響を調査するため、サンプルにPb化合物を添加し、ダスト焼結試験を行なった。添加する化合物は、ボイラー内の温度やSO₂分圧からボイラーダスト中のPbの形態を考慮し、PbSO₄としたが、参考データとしてPbOでも試験を行なった。Pb品位4.0%のサンプルをベースとし、平成23年度の微粉鉍供用試験におけるボイラーダスト中のPb品位を目安としてPb化合物の添加量を調整した。試験条件を表3-9に示し、硬度測定による結果を図3-55に示す。

試験結果より、PbSO₄やPbO等のPb化合物添加による硬度の変化はほとんど見られなかった。このことから、ボイラーの焼結において今回調整したPbの範囲内では、Pbの影響は無視できると言える。

表 3-9 焼結における Pb の影響調査条件

添加試薬	酸化鉛（Ⅱ） 99.5% 和光特級試薬
	硫酸鉛 98.0% 和光一級試薬
サンプル調整	ボイラーダスト Pb 品位：4.0%～4.5%
焼結	温度：700℃ 時間：2hr

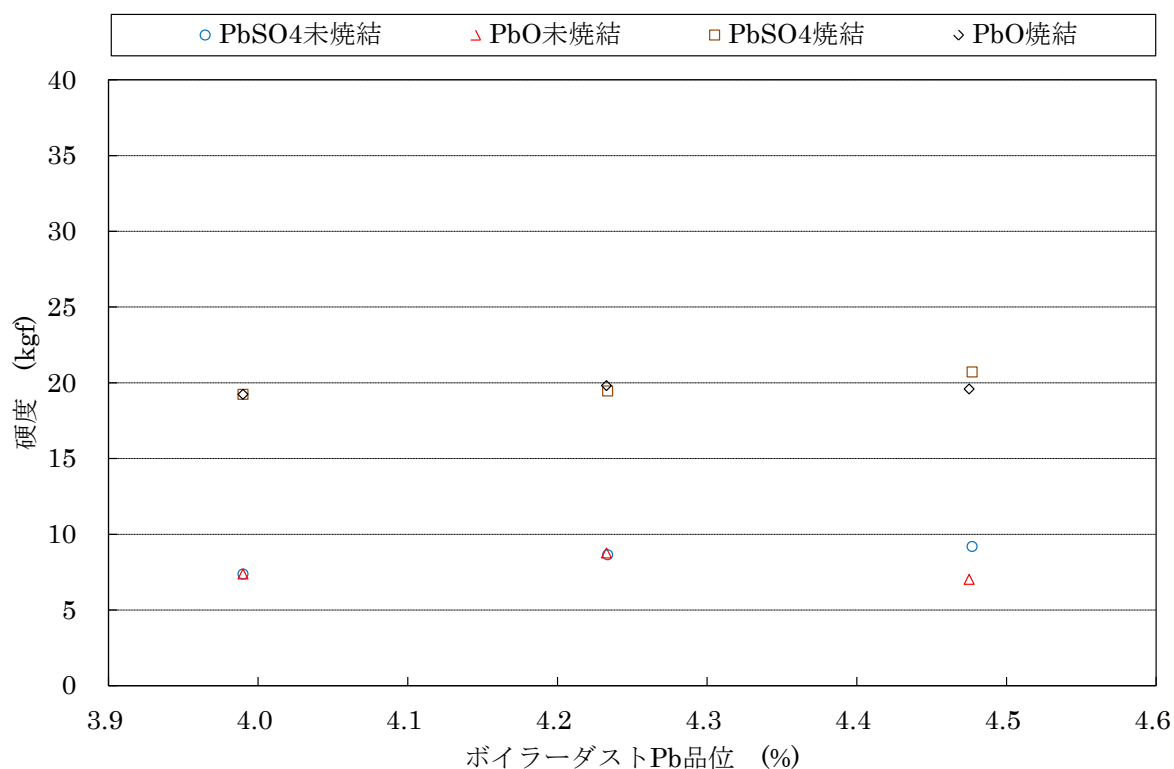


図 3-55 Pb 化合物が焼結に及ぼす影響

・ SO_4 の影響

焼結における SO_4 の影響を調査するため、 ZnSO_4 品位を調整することで SO_4 品位を変化させ、ダスト焼結試験を行なった。ボイラーダスト水洗による ZnSO_4 の溶出、また ZnSO_4 添加の 2 試験を行なった。

i) 水洗試験

ダストを水分と接触させると、ダストから水溶性成分である ZnSO_4 が溶出する。そこで、水洗により事前に ZnSO_4 を溶出したサンプルを用いてダスト焼結試験を行なった。試験条件を表 3-10 に示し、硬度測定による結果を図 3-56 に示す。

試験結果より、水洗によって ZnSO_4 を溶出したサンプルは、未焼結体の硬度変化は小さいが、焼結体は硬度が低下していることが分かる。したがって、 ZnSO_4 は焼結の際のバインダーとして働く可能性があることが分かった。

表 3-10 焼結における ZnSO_4 の影響調査条件（水洗）

サンプル処理	事前に水洗処理
ZnSO_4 品位 の変化	水洗前：10.8% 水洗後：1.3%
焼結	温度：700℃ 時間：2hr

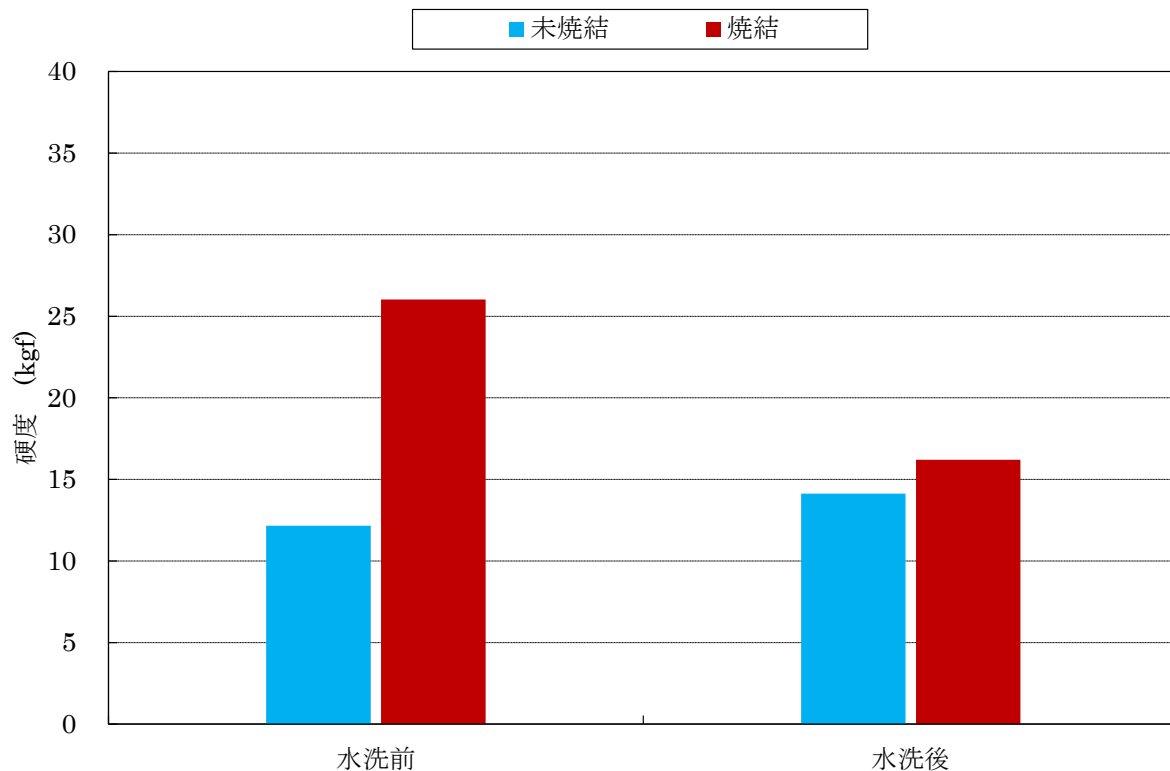


図 3-56 ZnSO_4 が焼結に及ぼす影響（水洗）

ii) ZnSO₄添加試験

前項に示した水洗試験では、他の水溶性物質も溶出している可能性がある。そこで、Pb化合物添加試験と同様に、ダストにZnSO₄を添加し、ダスト焼結試験を行なった。SO₄品位16.4%のサンプルをベースとし、過去にボイラーから採取したダストのSO₄品位の値を参考に、SO₄品位 21.0%までZnSO₄の添加量を調整した。ここで、SO₄品位 21.0%の試験では、硬度が測定上限を超えたため割愛した。試験条件を表 3-11 に示し、硬度測定による結果を図 3-57 に示す。

試験結果より、ZnSO₄を添加することにより、未焼結体の硬度に変化は見られなかったが、焼結体の硬度は上昇した。2.1%の変化で硬度が 10kgf 近く上昇しており、温度や粒度の影響と共に、ZnSO₄が焼結に影響を与えることが分かる。

表 3-11 焼結におけるZnSO₄の影響調査条件（添加）

添加試薬	硫酸亜鉛（無水） 95.0% 関東化学鹿一級試薬
サンプル調整	ボイラーダスト中SO ₄ 品位：16.4～21.0%
焼結	温度：700℃ 時間：2hr

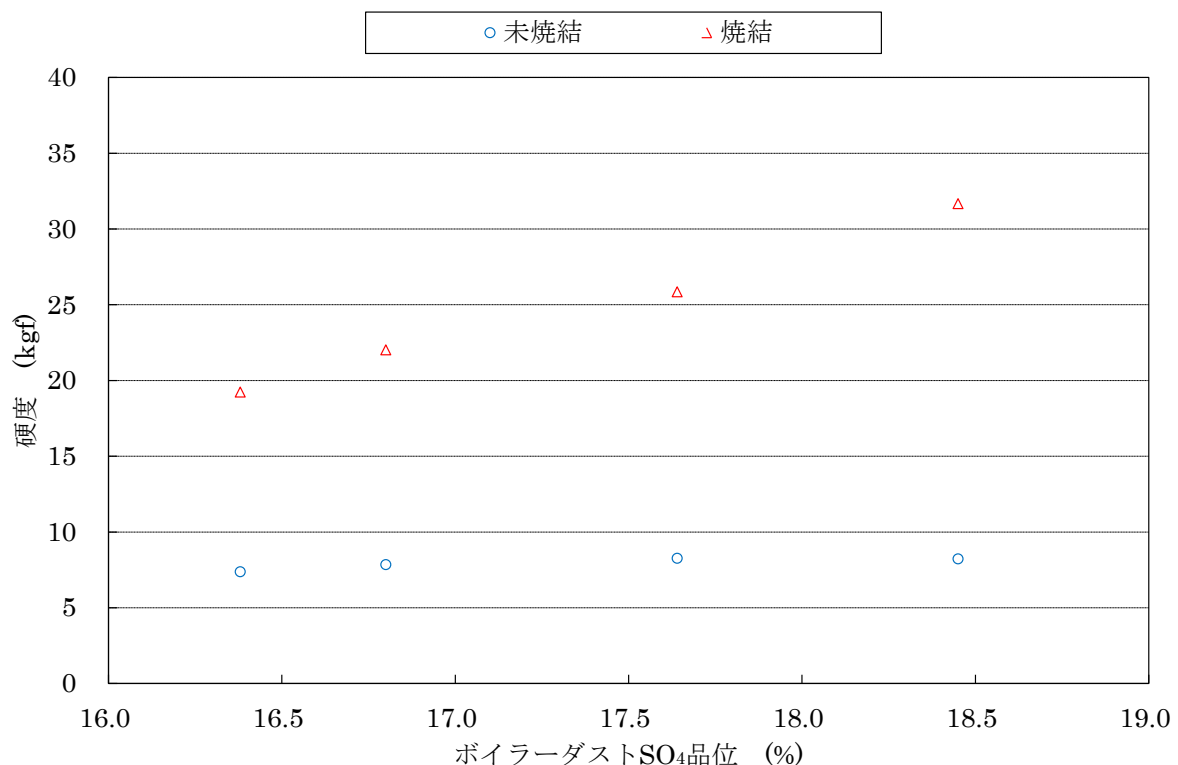


図 3-57 ZnSO₄が焼結に及ぼす影響（添加）

2) SEM-EDX による解析

上記の結果を受け、ダストの硬さは焼結時間のみに依存せず、硫酸亜鉛などのバインダーの影響もあると考えられる。そこで、平成 24 年度は硫酸亜鉛成分が高いベコについて、EDX にて解析を行なうこととした。ベコを約 1cm 角の立方体に切り出し、層状に見える部分を観察できるように試料調整した。

試料は丸本ストルアス製の自動研磨機にて研磨を行なった。ベコは水分が付着すると硫酸亜鉛が溶出するため、研磨を乾式で行なう必要がある。そこで、研磨の粒度を変更する際には椿油を用いて砥粒を浮上させ、エタノールを用いて粉末の除去を行なった。表面は研磨紙を用いて#80～#4000 まで研磨し、その後ダイヤモンドペーストにて $3.1\mu\text{m}$ と研磨を行なったものを観察対象とした。

平成 24 年度の大定修時に採取したベコの EDX 解析結果を写真 3-11 に示し、各相の定性分析結果を表 3-12 に示す。S 品位だけでなく、焼鉱ではほとんど見られなかった Cu が全体的に観察された。このことから Cu は、ボイラーにおいて硫酸化を促進する可能性があることが分かった。これは、Cu を触媒として硫酸化するという愛媛大との報告とも一致する。

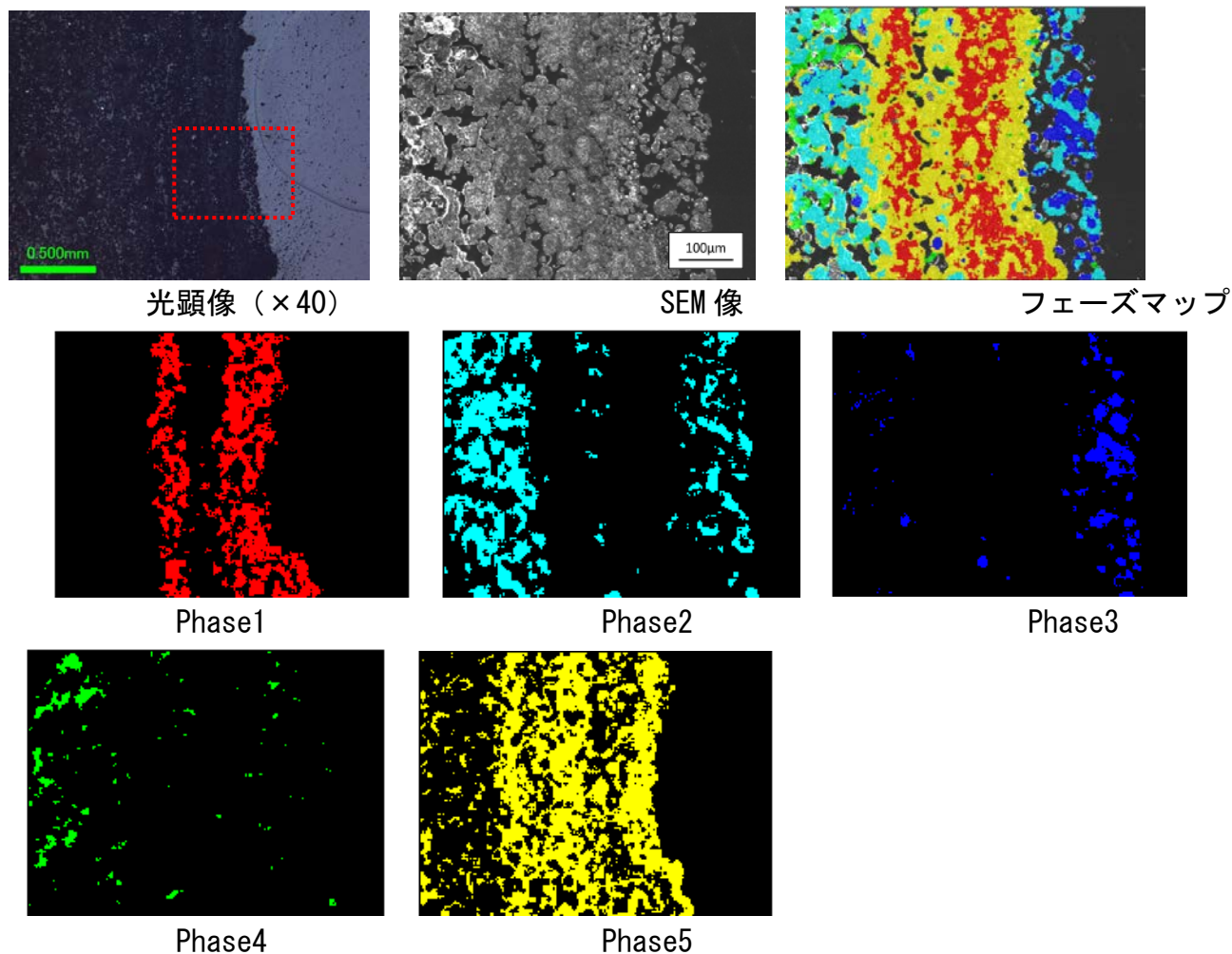


写真 3-11 ベコの EDX 像 (×200)

表 3-12 定性分析結果

	C	Zn	Fe	Si	Pb	Cu	Ca	Mg	S	O
phase1	11.33	3.24	0.39	0.06	0.00	11.31	0.04	0.00	14.51	59.11
phase2	22.17	7.65	1.41	0.39	0.13	3.53	0.09	0.02	11.15	53.46
phase3	22.47	11.91	1.73	1.00	0.01	1.45	0.09	0.11	9.72	51.50
phase4	41.76	4.90	1.07	0.99	0.00	3.88	0.07	0.00	8.46	38.87
phase5	20.74	4.54	0.80	0.23	0.00	7.44	0.08	0.00	12.15	54.03

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）

（１） 熔錬炉系煙灰中の銅と砒素の高効率分離技術

1) 熔錬炉系煙灰が含有する銅の 70%を初期浸出工程で回収し、分離した砒素を結晶性スコロダイトにする技術を実証確立し、以下の数値目標を達成した。

- ・ 一次浸出液銅回収率 $\geq 70\%$
- ・ 一次浸出液銅濃度 $\geq 30\text{g/L}$
- ・ 一次浸出液砒素濃度 $\leq 1\text{g/L}$
- ・ 環境省告示 13 号法検定試験による、砒素溶出値 $< 0.3\text{mg/L}$
- ・ エネルギー原単位：鉱石低品位化に伴う増加を 50%削減（＊）

（＊） 仮定と試算

- ① 熔錬工程に繰返される煙灰を 0 とし、全て本法にて処理し、残渣を熔錬工程に繰返す。
- ② 煙灰処理残渣の繰返し処理に必要なエネルギーは、精鉱に準ずる。
- ③ 本邦の輸入精鉱の銅品位、煙灰発生量、銅回収率、銅回収に必要なエネルギー原単位を、2013 年と 2018 年の比較で以下のとおり仮定し、この仮定に基づき、全発生煙灰を本法湿式処理に供した場合とのエネルギーコストを比較試算する。

a) 前提数字

	2013 年	2018 年
年間銅地金生産量＝	160 万トン	160 万トン
精鉱から生産されるものの割合＝	90%	90%
精鉱から生産される銅地金量＝	144 万トン	144 万トン
精鉱中の銅品位＝	30%	27.67%（年率換算 1.6%）
供用精鉱石量＝	480 万トン	520 万トン
煙灰発生率（対精鉱供用量）＝	5.5%	6.05%
煙灰の銅品位（熔錬炉平均）＝	24%	24%

本法煙灰湿式処理における諸数

浸出残渣発生率（対煙灰）＝	52%	
煙灰中の銅の浸出率＝	73%	SX/EW にて銅地金を回収

b) 発生煙灰を全量熔錬工程に繰返した場合（従来の方法）：

2013年 煙灰発生率＝ 5.50%

精鉱			Dust			
鉱石dry t	Cu品位	Cu量 mt	発生	Cu品位	Cu分配量	Cu分配率
4,800,000	30.0%	1,440,000	264,000	24.0%	63,360	4.4%

2018年 煙灰発生率 6.05%

精鉱			Dust			
鉱石dry t	Cu品位	Cu量 mt	発生	Cu品位	Cu分配量	Cu分配率
5,204,192	27.7%	1,440,000	314,854	24.0%	75,565	5.2%

自熔炉への精鉱とDustの供用量＝ 5,519,046 dry/t

c) 発生煙灰を全量、開発した技術で処理した場合：

2018年		煙灰発生率		6.05%			
精鉱			Dust				
dry t	Cu品位	Cu量 mt	発生	Cu品位	Cu分配量	Cu分配率	
5,204,192	27.7%	1,440,000	314,854	24.0%	75,565	5.2%	
追加余力 ^{注)}	151,130	27.7%	41,818				
小計	5,355,322	27.7%	1,481,818				
煙灰処理系統から回収される地金量			55,162				
合計			1,536,980				

- ・地金の増産量＝96,980Cu-t
- ・地金の増産率＝6.7%
- ・自熔炉への精鉱と煙灰処理残渣、および、追加精鉱の供用量＝5,519,046 トン
煙灰処理残渣繰返し量＝163,724 トン

注) 煙灰の湿式処理により、自熔炉への繰返しが減り、相当量の精鉱増処理が可能になる

d) 使用エネルギー抑制効果試算

- ・現状の製錬全体エネルギー消費（精鉱→製品）＝6,000Mcal/Cu-t
→25,104MJ/Cu-t
- ・精鉱1トン当たり溶解処理に要する製錬エネルギー＝1,000Mcal/精鉱-t
→4,184MJ
- ・煙灰から製品を回収するための必要エネルギー（煙灰→湿式処理→製品）
＝2,747Mcal/Cu-t
→11,492MJ/Cu-t
- ・換算係数
1PJ＝ 239,000,000Mcal
1PJ＝ 25,800kl・重油

e) 2013年 全量繰返処理の場合

- ・製錬全体のエネルギー消費＝1,600,000t × 0.9 × 6,000Mcal/Cu-t ÷ 239,000,000Mcal/PJ
＝ 36.15PJ
- ・エネルギー原単位＝ 6,000Mcal/Cu-t

f) 2018年、全量繰返処理の場合

・ 溶解処理でのエネルギー消費の増加量（対 2013 年）

(2) 熔錬炉系煙灰中の砒素の分離、硫化固定技術

上述の浸出（以下、一次浸出と記載）で得られた一次浸出残渣を酸性下で浸出（以下、二次浸出と記載）を行い、得られた砒素浸出液を対象とした硫化処理による硫化砒素の回収（以下、通常法と記載）を行なった。しかしながら、得られた二次浸出液中の砒素は 70%以上が5価砒素であり、かつ銅も溶存することから、砒素を硫化砒素として回収するためには、添加した硫化剤が当該5価砒素の還元と銅の硫化にも消費されることにより、想定以上に硫化剤の使用量が増えるという問題が生じた。さらに、硫化砒素には銅が相当量含有し銅の早期回収が不可能となることが判明した。

以上の課題を踏まえ、当該二次浸出の開発に努めた結果、二次浸出開始後、スラリーに硫黄粉末を添加し、さらにSO₂ガス（製錬炉のOFFガスの使用を想定）を吹き込みながら酸性浸出を行うことで、銅をほとんど含まない、かつ砒素が3価砒素の二次浸出液を得ることができ、効率良く硫化砒素の回収を可能にする方法を開発した。本浸出方法を採用することで、硫化剤の使用量は通常法と比較して 71%の削減が可能となり、さらに当該硫化砒素に含有する銅も平均 24%から 1.5%へ低減することができ、下記の数字目標をすべて達成した。

- ・ 硫化剤の使用量 : 50%削減
- ・ 硫化砒素への銅ロスの削減 : 50%削減 (≦10%)

なお、本法における、薬剤原単価（砒素トン当たり、煙灰を出発原料として、銅を溶液に回収、砒素をスコロダイトに固定するまで。以下同じ）は、約 540 千円と試算された。

(3) 転炉煙灰の処理技術

- 1) 転炉煙灰は、砒素含有量に比し銅や鉄が極端に少ないことが特徴として挙げられた。すなわち当該煙灰を pH が 3~4 間で浸出した場合には、砒素、銅、鉄のほとんど全量が砒酸塩を形成してしまい、その結果浸出液中に銅を残存させることは不可能と考えられた。

種々検討した結果、①熔錬炉煙灰との配合・混合②煙灰スラリーへの 3 価鉄の添加による、転炉煙灰単独処理法を考案し、試験の結果、易溶性の転炉煙灰については、下記数字目標を満たす銅・砒素の分離浸出が可能であることが確認され、以下の数値目標を達成した。

- ・ 一次浸出液銅回収率≧70%
- ・ 一次浸出液銅濃度 ≧30g/L
- ・ 一次浸出液砒素濃度≦1g/L

- 2) 転炉煙灰は、砒素含有量に比して銅の含有が極端に少ない特徴を活かして、上述(2)で開発した浸出技術を適用することで、下記の数値目標を満たす銅・砒素の分離浸出が可能であることが確認された。

- ・ 一次浸出液砒素回収率≧70%
- ・ 一次浸出液銅濃度 ≦1g/L

- 3) 転炉煙灰には、銅が金属銅や硫化銅等の難溶性形態で含有し、銅・砒素の分離浸出が不可能な性状のものがあつた。当該煙灰には、砒素のほぼ全量が難揮発性の 5 価砒素であ

るため、温度 500～600℃での酸化焙焼が前処理として有効であることが確認された。その結果、含有する金属銅を酸化銅に、硫化銅を硫酸銅に転換し易溶性とすることで湿式処理を可能にし、下記の目標を達成した。

- ・銅の Total 浸出率 $\geq 70\%$
- ・砒素の Total 浸出率 $\geq 70\%$

（４）煙灰の砒素浸出液から結晶性スコロダイトを直接生成する技術

1) 直接法

基礎試験、実証試験を通じて、銅と砒素との分離回収、分離した砒素から結晶性スコロダイトの生成に成功し、結晶性スコロダイトは下記目標を満たすものが得られた。

- a) 13 号法準拠溶出試験（0.2 μ メンブランフィルターでろ過・検液作成）で、砒素、及びその他規制元素の溶出基準値
- b) 13号法溶出試験（1 μ GFPでろ過・検液作成） 砒素、及びその他規制元素の溶出基準値
- c) 実証試験で生成した結晶性スコロダイトで、TCLP 法溶出試験における溶出基準値

2) 短縮法（脱電法）

1) の短縮法をベースとして、工程数の削減を図り、更なるフローの効率化、低コスト化を実現した。基礎試験および実証試験を実施し、本法においても銅と砒素との分離回収、分離した砒素から結晶性スコロダイトの生成に成功し、下記数値目標を達成した。

- a) 工程数の削減： 直接法との比較で 3 割以上
- b) 砒素の結晶性スコロダイトへの転換率向上： $\geq 10\%$
- c) 薬剤原単位の削減： 硫化法との比較で 80%削減
生成された結晶性スコロダイトについても、下記の目標を達成した。
- d) 13 号法準拠溶出試験（0.2 μ メンブランフィルターでろ過・検液作成）で、砒素、及びその他規制元素の溶出基準値
- e) 13 号法溶出試験（1 μ GFP でろ過・検液作成） 砒素、及びその他規制元素の溶出基準値
- f) 実証試験で生成した結晶性スコロダイトで、TCLP 法溶出試験における砒素溶出基準値

（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・原料依存性を確認する。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。

（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

煙灰が含有し、二次浸出液（砒素溶液）にある程度随伴することが予想されるビスマス、アンチモン、モリブデン、銅につき、結晶性スコロダイトに取り込まれた場合の形状、結晶構造に及ぼす影響、形状につき研究を行った。

1) 銅、モリブデン

銅及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は、中央が膨らんだ円盤状の形態をしていた。一方、銅もモリブデンも含まない溶液から作製したスコロダイト粒子は八面体の形態をしており、銅のみを添加した時は丸みを浴びた八面体となっていた。このため、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。この粒子を FIB により切断して、その断面の TEM 観察を行った結果、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。粒子の各方向において表面から内部に向かって約 100 nm 間隔で EDS 測定を行った結果、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。また、例外はあるが、多くの観察方向において、粒子表面近傍では砒素濃度の減少傾向が観測された。さらに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。これらの結果から、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

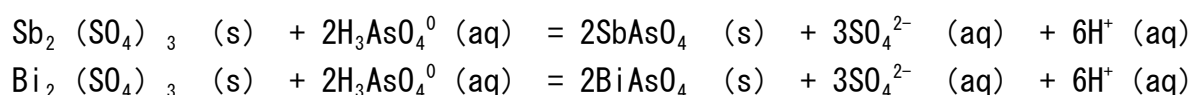
三価の砒素および銅イオンを含む溶液から作製したスコロダイト粒子の断面の TEM 観察を行った結果、表面には凸凹があるが、ファセット面をもつ多面体の形状の粒子が観察された。スコロダイト粒子を FIB により切断し、その断面の TEM 観察により粒子内部の形態や組成を調査した結果、表面近傍に数百 nm 程度の起伏が見られ、試料内部の複数箇所において空隙が観測された。

粒子表面近傍の回折図形は粒内のものとは異なっており、3 価の砒素および銅イオンから作製したスコロダイト粒子の表面近傍には異なる方位の粒が混ざっていた。表面近傍に微細な結晶粒が観察され、粒子表面における凸凹の形成と関連していると推察された。

異なる結晶粒が観測された箇所で EDS 分析を行った結果、比較的近接しているが異なる結晶粒の組成を観察すると、それらの組成は多少異なるが、その差は同一粒内における組成のバラツキと同程度であった。したがって、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とおり砒酸アンチモン、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、結晶内でどのような形状で存在するかは判明しなかった。スコロダイト ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を形成する $\text{Fe}(\text{III})$ に置換して結晶を構成している可能性が示唆された。



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ことから、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。

(7) 結晶性スコロダイトの長期安定性

1) 実証規模貯蔵試験における貯蔵開始から約 4 年経過した後も、屋内貯蔵サンプルは 13 号法溶出試験および TCLP 溶出試験ともに、砒素溶出値は基準値内で推移することを確認した。

2) 物性解析 (SEM、XRD、粒度分布) から、貯蔵期間の経過に伴い $5\mu\text{m}$ 以下の微粒子の増加が認められたが、粒子の形や結晶性、粒度に安定性を欠くような変化は無く、安定して貯蔵できていることが確認できた。

以上から大気環境曝露下における屋内貯蔵において、結晶性スコロダイトは非常に安定して貯蔵できることが、商業規模工場で実際に生成された試料の分析により確認できた。

3) 風雨雪に曝される屋外貯蔵では、雨水などの影響による結晶性スコロダイトからの砒素の溶出は、排水（ろ過有り）の砒素濃度が排水基準値の 0.1mg/L 未満で推移していたことから、安定的に貯蔵できたと考えられるが、一方で、排水（ろ過無し）の砒素濃度は緩やかな上昇傾向となっており、2012 年 2 月には排水基準値を上回る砒素濃度の排水が発生した。なお、排水のろ過については $0.2\mu\text{m}$ メンブランフィルターで行った。また 2012 年 5 月以降からは排水の砒素濃度の水準が、排水基準値内の水準ではあるが、それ以前より上昇した。これは、屋外貯蔵に供している結晶性スコロダイトの梱包材であるフレコンバックが劣化して破れなどが発生したために、そこから梱包している結晶性スコロダイトの微粒子などの流出が増大し、排水中へと拡散していることが推測される。その影響によって、排水（ろ過無し）の砒素濃度上昇へと繋がっているものと推定される。また、雨水回収ピットがコンクリートでできているため、そこに貯留された排水は pH が上昇する影響を受ける。そのため排水中に結晶性スコロダイトが拡散していると、その pH 上昇の影響を受けて排水中の結晶性スコロダイトから砒素が溶出し、 $0.2\mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過を行った排水でも砒素濃度が上昇してくるものと推測される。そのため現状の屋外貯蔵を継続していくと、いずれはろ過有りの排水でも砒素の排水基準値の 0.1mg/L を超過するものが発生するものと思われる。したがって、屋外貯蔵においては結晶性スコロダイトからの砒素溶出という点では安定的に貯蔵できるものの、粒子自体を流出させないような措置や排水処理設備が必要であることが確認できた。

(8) 結晶性スコロダイトの物性・溶出メカニズムの解明

- 1) 砒素および鉄の水溶液への溶解度に及ぼす pH や温度の影響等を調べた。その結果、結晶性スコロダイト粒子からの砒素の溶解度の pH 依存性や温度依存性を明らかにし、45℃では pH = 3.5 近傍で砒素の溶解度は最小値を示し、約 5℃まで温度が低下すると溶解度が最小となる pH は 5 程度になり、そこでの砒素の溶解度は 45℃の値の 100 分の 1 程度に減少することが示された。これらの砒素溶解度は、通常のスコロダイトの値に比べ非常に低い値と言える。
- 2) 銅添加及び銅無添加のスコロダイト粒子における 25℃および 45℃の水溶液への砒素や鉄の溶解度の pH 依存性を調べ、銅添加により砒素溶解度が低下することを明らかにした。
- 3) 貯蔵場所の温度変化を想定して、スコロダイト粒子の溶解度に及ぼす冷熱衝撃の影響について調べた。-10℃から 40℃への冷熱衝撃を 60 回繰り返しても、室温から-197℃への急冷衝撃を与えても、結晶構造、砒素の溶解度にはほとんど影響しないことなどが明らかにされた。
- 4) 各種条件で生成されたスコロダイト粒子の断面の TEM 観察を行った。基本的なスコロダイト粒子の形状は八面体であり、銅を含むことにより丸みを帯び、銅とモリブデンを含むとスコロダイト粒子は円盤状になっていることを示した。これらの粒子は、ほぼ単結晶になったおり、銅やモリブデンを含む粒子は中心部までそれらが分布していた。さらに、三価の砒素と銅イオンを含む溶液から作製したスコロダイト粒子では、複数箇所で見られる空隙が観察された。また、粒子内の組成はほぼ均一であるが、表面近くに複数の結晶粒の存在が確認された。

(9) 結晶性スコロダイトの安定貯蔵施設の概念設計

1) 貯蔵に伴うリスクの分析と、貯蔵条件

結晶性スコロダイトの貯蔵に伴うリスクを、溶出・拡散リスクにかかわるもの（安定 pH 領域、乾燥による飛散、温度、加重等）及びスコロダイトの土質工学的性質にかかわるもの（粒子径・透水係数と液状化）の観点から分析し、周辺環境への拡散・人体への被曝をほぼ完全に封ずるとの前提に基づき、貯蔵に必要な条件を以下のとおりまとめた。

- 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) 具体的な貯蔵施設の構造条件の検討

結晶性スコロダイトの貯蔵方法として、クローズドシステム管理型最終処分場の条件を組み入れ、「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」の3つのタイプの構造を検討した。結果、可能性として「平地野積み貯蔵法」や「掘込み式貯蔵法」も考え得るが、これらは長期貯蔵方法としてはコスト、工期、初期投資額、立地上の制約から非現実的な方式であることが示され、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」が最適であると結論づけた。

3) 大規模貯蔵施設の立地場所の検討と、概念設計

「コンクリート槽封入法」におけるコンクリート槽築造での各種条件の設定、貯蔵施設を設置する場合の概念設計を完成させた。

3-1-3 特許出願状況等

表 3-8 特許・論文等件数

要素技術	論文数	論文の被引用度数	特許等件数(出願を含む)	特許権の実施件数	ライセンス供与数	取得ライセンス料	国際標準への寄与
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)	0	0	11	0	0	0	0
計	0	0	11	0	0	0	0

表 3-9 論文、投稿、発表、特許リスト

	題目・メディア等	時期
特許	特願 2010-036558 結晶性スコロダイトの生成方法	H22. 2
		審査請求
特許	特願 2010-044387 ヒ素を含有する溶液からの結晶性ヒ酸鉄の生成	H22. 3
	方法	審査請求
特許	特願 2010-044388 ヒ素含有溶液の処理方法	H22. 3
		審査請求
特許	特願 2010-100373 煙灰からの結晶性ヒ酸鉄原料液の製造方法	H22. 4
		公開/国際公開
特許	特願 2010-136631 非鉄製錬中間産物の湿式処理方法	H22. 6
		公開/国際公開
特許	特願 2010-213624 銅とヒ素とを含む非鉄製錬中間産物からの銅と	H22. 9
	ヒ素との分離方法	公開/国際公開
特許	特願 2011-080600 非鉄製錬中間産物から砒素と銅とを分離して	H23. 3
	回収する方法	公開/国際公開
発表	Copper2010「DSP 法で生成された結晶性スコロダイトの長期貯蔵と溶出挙動」	H22. 6
発表	資源・素材学会春季「結晶性スコロダイトのDMSP®プラントでの製造とその物性」	H24. 3
発表	資源・素材学会秋季「合成スコロダイトの形態に及ぼす不純物の影響」	H23. 9
発表	2011 学振 69「砒素の安定化処理に向けたスコロダイト合成プロセス」	H22. 4
発表	非鉄金属業界の有害元素の管理事情」シンポジウム「DOWA スコロダイトプロセスによる砒素の固定と処分」	H24. 11
発表	資源・素材学会春季「砒素安定貯蔵に向けた結晶性スコロダイトの化学的安定性要因分析」	H24. 4

他、出願中特許 4 件

3-2 目標の達成度

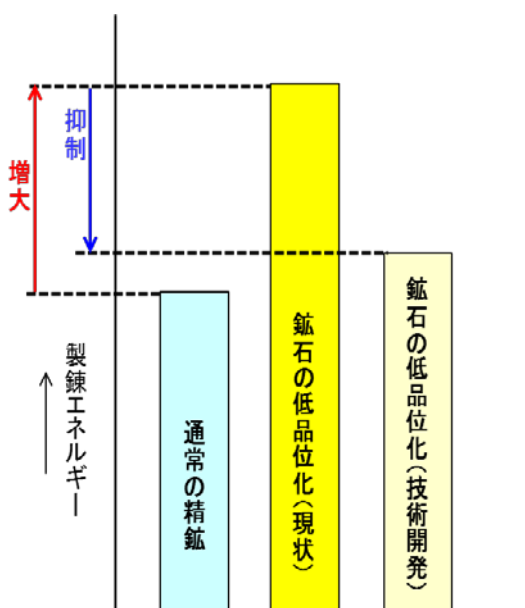
【標準的評価項目】

○目標の達成度は妥当か。

- ・設定された目標の達成度（指標により測定し、中間及び事後評価時点の達成すべき水準（基準値）との比較）はどうか。

表 3-10 全体の数値目標

目標・指標	成果	達成度
<u>A. 微粉精鉱の焙焼技術開発（亜鉛製錬）</u> 目標・指標（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。	目標・指標（1） <乾式焙焼炉> ・造粒鉱により微粉鉱比率 100%供用を達成 → 31,000 トン／年の供用量増加見込 <湿式焙焼炉> ・現状設備で微粉鉱比率 100%供用を達成 ・Pb+Cu4.0%を達成 → 26,000 トン／年の供用量増加見込 ・湿式焙焼炉での造粒鉱供用技術の確立 ・粗粒化メカニズムの解明 <開発元での省電力量> ・約 4,400MWH/年 （焙焼電力量の 10%）	達成
目標・指標（2） ・ボイラートラブルの低減	目標・指標（2） ・第一、第二蒸発管、第二仕切壁の改造 ・ボイラードアスの付着低減 ・排ガスの熱回収効率上昇による省エネ ・ダスト付着メカニズムの解明	達成

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） ・目標・指標（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。 	エネルギーコスト、薬剤原単価、結晶性スコロダイトの安定性の全ての要素につき、目標を達成した。 <開発元での省エネルギー> ・約 7,500GJ/年 （増大に対し、79%を削減）	達成
・目標・指標（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。 ・目標・指標（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。	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。 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、	達成 達成

・目標・指標（４） 結晶性スコロダイトの長期貯蔵に適した環境の調査と、貯蔵施設の概念設計を完成させる。	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。 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。	達成
--	---	-----------

表 3-11 目標に対する成果・達成度の一覧表

要素技術	目標・指標	成果	達成度
A. 微粉精鉱の焙焼技術開発（亜鉛製錬）			
（１）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オーバーフロー焼鉱の粒度変化や、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オーバーフロー焼鉱の特性値およびボイラーダストの付着率を把握（焼鉱粒度、組成、形態、比重、ボイラー温度等）した。	達成
（２）乾式焙焼炉での微粉精鉱の造粒品の効果検証	・微粉鉱を造粒し、段階的に微粉鉱比率を上昇させ（100%まで）、焙焼炉へ供用し、焙焼炉への影響を把握する。	・造粒鉱供用により微粉鉱比率 100%を達成した。	達成
（３）乾式焙焼での精鉱の均一混合による Pb、Cu キャンプアップ	・精鉱の均一混合により、品位のバラツキを小さくする。 （目標：＜0.246 → ＜0.1） ・ Pb+Cu の品位の制限緩和（目標：＜2.8 → ＜3.0）	・均一混合により品位のバラツキを改善した。（0.246→0.116） ・制限緩和の検証はできず、適正な造粒品の状態や焙焼温度の確認が重要と確認した。	一部達成 事業終了後、独自開発により、 達成

(4) 湿式焙焼炉での造粒鉱供用技術の確立	・湿式焙焼炉における微粉鉱比率 100%供用技術を確立する。	・造粒鉱供用技術を確立した。 ・微粉鉱比率 100%試験未実施（事業終了後、100%を達成した）	達成
(5) 焙焼炉流動不良メカニズムの解明	・焙焼炉内の粒子の粗粒化メカニズムを解明する。	・Pb がバインダーとなり粗粒化を助長することを確認した。	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を確認した。	達成
(7) ボイラー改造	・第一、第二蒸発管内の温度を低減する。 ・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
(8) ボイラーダスト付着メカニズムの解明	・ボイラーダストの付着メカニズムを解明する。	以下を確認した。 ・スプリングハンマーによる短周期での除去が効果的である。 ・スラリー液中の硫酸亜鉛濃度の低減が効果的である。 ・ダスト中の Cu は硫酸塩の生成を助長する。	達成
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）			
(1) 熔錬炉系煙灰中の銅と砒素の高効率分離技術	プロセス初期において、熔錬炉系煙灰が含有する銅の 70%以上を SX/EW 法に供給可能な液質として回収すること。これにより、将来のエネルギーコスト上昇分を半減以下にする。 【数値目標】 a) 銅の回収率 ・一次浸出液銅回収率 $\geq 70\%$ b) 一次浸出液の液質 ・一次浸出液銅濃度 $\geq 30\text{g/L}$	全ての数値目標を達成した。	達成

	・ 一次浸出液砒素濃度 $\leq 1\text{g/L}$ c) エネルギーコスト上昇分の低減率: $> 50\%$		
(2) 熔錬炉系煙灰中の砒素の分離、硫化固定技術	熔錬炉系煙灰中の砒素を効率良く硫化し、銅含有量の少ない硫化砒素を回収する。 【数値目標】 a) 薬剤原単価: 60 万円/As-トン以下（煙灰から、銅溶液回収、スコロダイト生成までの総薬剤コスト。以下同じ） b) 硫化砒素への銅ロスの極小化。通常法銅品位の半減 ($\leq 10\%$)	硫化実証試験で生成された硫化砒素の砒素品位は 0.5% であり、使用硫化剤は理論量の 1.2 倍以下で、全ての数値目標を達成した。	達成
(3) 転炉煙灰の処理技術	1) 易溶性転炉煙灰を対象とした、銅の液中への分離技術を開発する。 【数値目標】 ・ 一次浸出液銅回収率 $\geq 70\%$ ・ 一次浸出液銅濃度 $\geq 30\text{g/L}$ ・ 一次浸出液砒素濃度 $\leq 1\text{g/L}$ 2) 砒素の液中への分離技術 プロセス初期において転炉煙灰が含有する砒素の 70% 以上を回収する技術を開発する。 【数値目標】 ・ 一次浸出液砒素回収率 $\geq 70\%$ ・ 一次浸出液銅濃度 $\leq 1\text{g/L}$	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、基礎試験において数値目標を達成した。	達成

	3) 難溶性転炉煙灰の処理技術 難溶性転炉煙灰を浸出可能にする技術を開発する。 【数値目標】 ・銅の Total 浸出率 $\geq 70\%$ ・砒素の Total 浸出率 $\geq 70\%$		
(4) 煙灰の砒素浸出液から結晶性スコロダイトを直接生成する技術	1) 直接法 不純物が少ない精製された結晶化元液を得る方法を確立する。 ① 基礎試験での数値目標 a) 生成回収したスコロダイトが安定（不溶性）であること及びその他の規制重金属類の溶出も基準値を満足する。 ・ 13 号法準拠溶出試験（$0.2\mu\text{m}$ メンブレンフィルターでろ過・検液作成し、微粒子を排除した条件）で 13 号法溶出基準値を満足する。 b) 一次浸出での銅と砒素の分離性、銅の回収率 ・ 一次浸出液銅回収率 $\geq 70\%$ ・ 一次浸出液銅濃度 $\geq 30\text{g/L}$ ・ 一次浸出液砒素濃度 $\leq 1\text{g/L}$ c) 砒素のスコロダイトへの固定化率 ・ 浸出可能な砒素の 80%以上 d) 薬剤原単価の削減（同一の自熔炉煙灰における比較） ・ 硫化砒素経由でスコロダイトを生成する場合と	1) 直接法により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た。	達成

	比較しての削減率： 50%以上 ② 実証試験での数値目標 a) プラント稼動により得られたスコロダイトが、溶出試験にて下記の基準値を満足する。 ・ 13 号法溶出試験（1 μ GFP ろ過で検液作成）において、砒素の溶出基準値。 ・ TCLP 溶出試験において、TCLP が定める溶出基準値。 ・ 上記 2 法による溶出試験において、砒素以外にも規制された重金属類の溶出基準値。 b) 一次浸出での銅と砒素の分離性、銅の回収率 ・ 一次浸出液銅回収率 $\geq 70\%$ ・ 一次浸出液銅濃度 $\geq 30\text{g/L}$ ・ 一次浸出液砒素濃度 $\leq 1\text{g/L}$ c) 砒素のスコロダイトへの固定化率 ・ 浸出可能な砒素の 80%以上 2) 短縮法 1) で確立した方法をベースとし、工程数の削減を図り、簡便なフローに改善する。 ① 基礎試験での数値目標 a) 処理工程数を、直接法との比較で 3 割以上削減 b) 生成回収したスコロダ	2) 短縮法により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。	達成
--	--	--	----

	イトの溶出特性 ・13号法溶出試験(1μ GFPでろ過・検液作成)で、砒素の溶出基準値を満足する。 c) 一次浸出での銅と砒素の分離性、銅の回収率 ・一次浸出液銅回収率$\geq 70\%$ ・一次浸出液銅濃度$\geq 30\text{g/L}$ ・一次浸出液砒素濃度$\leq 1\text{g/L}$ d) 砒素のスコロダイトへの固定化率 ・浸出可能な砒素の80%以上 e) 砒素のスコロダイトへの転換率向上: 直接法に比して10%以上 f) 薬剤原単価の削減(同一の自熔炉煙灰における比較で) ・硫化砒素経由でスコロダイトを生成する場合と比較しての削減率: 60%以上 ② 実証試験での数値目標 a) プラント稼動により得られたスコロダイトが、溶出試験にて以下の基準値を満足する。 ・13号法準拠溶出試験(0.2μ メンブランフィルターでの検液作成)において、13号法の溶出基準値。 ・13号法溶出試験(1μ GFPでろ過・検液作成)においての溶出基準値。 ・TCLP溶出試験における、		
--	--	--	--

	TCLP に定める溶出基準値。 ・ 上記両溶出試験において、砒素以外の規制対象重金属類の溶出基準値。 b) 一次浸出での銅と砒素の分離性、銅の回収率 ・ 一次浸出液銅回収率 $\geq 70\%$ ・ 一次浸出液銅濃度 $\geq 30\text{g/L}$ ・ 一次浸出液砒素濃度 $\leq 1\text{g/L}$ c) 砒素のスコロダイトへの固定化率 ・ 浸出可能な砒素の 80%以上 d) 砒素のスコロダイトへの転換率向上：直接法に比して 10%以上 3) 脱電同時処理法（脱電法） 2) で確立した短縮法における液質調整剤に脱電スライムを適用した、脱電スライムと煙灰の同時処理法を開発する。 ① 基礎試験での数値目標 a) 生成回収したスコロダイトの溶出特性 ・ 13 号法溶出試験（$1\mu\text{GFP}$でのろ過・検液作成）で、砒素の溶出基準値を満足する。 b) 一次浸出での銅と砒素の分離性、銅の回収率 ・ 一次浸出液銅回収率 $\geq 70\%$ ・ 一次浸出液銅濃度	3) 脱電同時処理法により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た	達成
--	--	---	----

	$\geq 30\text{g/L}$ ・一次浸出液砒素濃度 $\leq 1\text{g/L}$ c) 砒素のスコロダイトへの固定化率 ・浸出可能な砒素の 80%以上 d) 砒素のスコロダイトへの転換率向上 ・直接法に比して 10%以上 e) 薬剤原単価の削減（同一の自熔炉煙灰における比較にて） ・硫化砒素経由でスコロダイトを生成する場合と比較しての削減率：70%以上 ②実証試験での数値目標 a) プラント稼動により得られたスコロダイトが、下記の溶出試験にて基準値を満足する。 ・13号法準拠溶出試験（0.2μ メンブランフィルターでの検液作成）において、13号法溶出基準値。 ・13号法溶出試験（1μ GFPでの検液作成）における溶出基準値 ・TCLP 溶出試験において、TCLP が定める溶出基準値 ・上記両溶出試験において、他の規制重金属類の溶出基準値 b) 一次浸出での銅と砒素の分離性、銅の回収率 ・一次浸出液銅回収率 $\geq 70\%$ ・一次浸出液銅濃度		
--	---	--	--

	$\geq 30\text{g/L}$ ・ 一次浸出液砒素濃度 $\leq 1\text{g/L}$ c) 砒素のスコロダイトへの固定化率 ・ 浸出可能な砒素の 80% d) 砒素のスコロダイトへの転換率向上：直接法に比して 10%以上		
(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・原料依存性を確認する。	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、これに応じた処理条件を検討、確立を行った。	達成
(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	直接法において、砒素浸出液への随伴が避けられない代表的な不純物元素が、結晶性スコロダイトの生成、形状及び溶出特性に与える影響を解析する。	銅、モリブデン、アンチモン、ビスマス等が共存する条件からスコロダイトを生成し、結晶構造、粒度、性状を分析した。 銅、モリブデンについては、溶出特性に影響が無い事が確認され、アンチモン、ビスマスについては反応初期に結晶中心部に大半が取り込まれ、結晶表面近傍には存在しないことが確認され、溶出挙動に直接の影響がないことが示唆されたが、粒子が微細化する傾向が観察され、結晶化元液への混入は極力排除することが望ましいと推定された。	達成
(7) 結晶性スコロダイト長期安定性	1) 事業期間 4 年間の実証規模の貯蔵試験を通じて、13 号法での砒素溶出値が基準値の 0.3mg/l を下回って推移する。	1) 期間中、全てのサンプルが全ての試験において砒素溶出値 $< 0.1\text{mg/l}$ を示した。	達成

	2) TCLP 溶出試験の砒素溶出値が基準値の 5mg/l を下回って推移する。	2) 期間中、全てのサンプルが全ての試験において砒素溶出値 $\leq 0.2\text{mg/l}$ を示した。	達成
(8) 結晶性スコロダイトの物性・溶出メカニズムの解明	1) 過酷、加速試験後でも 13 号法溶出基準を満足する。	1) 過酷、加速試験 ・ 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/l 以下を示した。 ・ -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。 ・ 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。	達成
	2) 結晶構造と、溶出安定性との関連を解明する。	2) 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。	達成
	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確認する。	3) 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。	達成
(9) 結晶性スコロダイトの安定貯蔵施設の概念設計	1) 結晶性スコロダイトの物性に基づき、長期貯蔵に伴うリスクを抽出する。	1) リスク分析を完了した。	達成
	2) 貯蔵において想定されるリスクに対応した、貯蔵条件・貯蔵方法の検討を行う。	2) 立地、構造条件の検討を完了した。	達成
	3) 大規模（20 万 m^3 ）貯蔵施設の立地条件を地質学的、土木工学的に検討す	3) 立地条件の検討を完了した。	達成

	る。		
	4) コスト、工期等を検討し、貯蔵施設の概念設計を行う。	4) 概念設計を完了した。	達成

4. 事業化、波及効果について

4-1 事業化の見通し

【標準的評価項目】

○事業化については妥当か。

- ・事業化の見通し（事業化に向けてのシナリオ、事業化に関する問題点及び解決方策の明確化等）は立っているか。

A. 微粉精鉛の焙焼技術開発（亜鉛製錬）

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 千トン/年（亜鉛換算）であり、その内、本事業に供した製錬所は約 150 千トン/年である。残りの各製錬所においては（約 320 千トン/年）、今後の買入状況にもよるが、仮に微粉精鉛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。

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）

開発された煙灰中の砒素の分離技術を実用化することによって、砒素をスコロダイトとして処理することが可能となる。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し、また、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唯一の受け皿となり、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 万トンの精鉛を輸入し、160 万トンの銅地金を生産しているが、その銅精鉛中の砒素品位は 0.08~0.12%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 トンの砒素を海外から受入れている。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 m³、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 2,000 トンの砒素を 30 年にわたり継続して受入れることが可能になる。

4-2 波及効果

【標準的評価項目】

○波及効果は妥当か。

- ・成果に基づいた波及効果を生じたか、期待できるか。
- ・当初想定していなかった波及効果を生じたか、期待できるか。

A. 微粉精鉛の焙焼技術開発（亜鉛製錬）

1) 資源の安定供給

微粉鉛の輸入に制限を加えることなく 100%供用できる技術を、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がれることが期待される。

2) 省エネルギー

微粉精鉛の供用比率 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、微粉精鉛の供用比率を 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ため、現実的には、微粉精鉛供用比率の上限（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。その効果を国内の湿式亜鉛製錬に波及させた場合、以下の省エネルギーが期待できる。

<前提>

ア) 微粉精鉛供用比率：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

<算定>

年間の電力損失：200Mwh/回×1 回/月×11 ヶ月/年×2（製錬所 2 ヶ所）=4,400Mwh

上記算定結果を、国内の湿式焙焼炉又は乾式焙焼炉に波及させた場合（各焙焼炉の規模を考慮）、以下の規模感となる。

表 4-1 国内の湿式亜鉛製錬における省エネルギー算定

製錬所名	亜鉛生産量（千トン/年）	電力損失（Mwh/年）	備考
開発元	150	4,400	2 製錬所
A	120	3,500	
B	200	5,900	
計	470	13,800	

3) 微粉精鋇供用量増加による熔錬費収入の増加

本事業の開発元となった製錬所における微粉精鋇の増加可能量は、概ね 57,000 トン／年となった。(湿式焙焼炉：26,000 トン／年、乾式焙焼炉：31,000 トン／年) 製錬サイドは、鋇山サイドから買鋇する条件として、熔錬費（TC）収入を差し引いた額で精鋇を買鋇するが、微粉精鋇のTCは、通常精鋇と比べ高く設定されるのが一般的である。開発後に微粉精鋇の供用比率を 100%とした時のTC収入の増加額を以下に算定する。

ア) TC

- ・ 微粉精鋇：210 \$/トン-精鋇
- ・ 通常精鋇：130 \$/トン-精鋇

イ) 開発前の通常精鋇供用量（微粉精鋇供用比率上限を 65%に設定）

亜鉛生産量：150,000 トン/年

亜鉛採集率：92.1%

精鋇のZn品位：55%

通常精鋇量 = $150,000 \div 55\% \div 92.1\% \times 35\% = 103,636$ トン/年

ウ) 前項の通常精鋇を微粉精鋇に切り替えた場合のTC収入増加額（95 円/\$）

$(210 - 130) \$ / \text{トン} \times 103,636 \text{ トン/年} \times 95 \text{ 円} / \$ = 7.9 \text{ 億円/年}$

この収益を電力による省電力効果に換算すると、

$7.9 \text{ 億円/年} \div 7 \text{ 円/Kwh} = 113 \text{ Gwh/年}$

他の国内亜鉛製錬の買鋇状況は不明であるが、本事業の開発元と同様な傾向であると仮定すると、以下の省電力効果に相当することとなる。

$113 \text{ Gwh/年} \times 470 \text{ 千トン/年} \div 150 \text{ 千トン/年} = 354 \text{ Gwh/年}$

4) ボイラー改造による省エネルギー

これまでに湿式流動焙焼炉は、微粉鋇比率 100%へ対応するために、ボイラーの改造を行ってきた。ボイラーを改造せずに微粉鋇供用を実施した場合、焙焼炉内の流動不良だけでなく、排ガス冷却効率や蒸気発生量といった生産能力の低下や、ダスト除去作業に掛かる時間と人員の増加による人件費の増加、集塵ファンの負荷増加による電力増加といった多くの問題が生じることが予想される。省エネという観点から見ると、微粉鋇の供用は悪化方向へと働く。しかしながら、省資源を図っていくためには、供用技術を確立するとともに、これらのコストやリスクをミニマイズすることが不可欠となってくる。

ボイラー改造をせずに微粉鋇を供用した場合のコスト・リスクについては、数値化が非常に困難であるが、ボイラーの改造に伴い、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ているはずである。表 4-2 に各年度における蒸気発生量をまとめたものを示し、ボイラー第二蒸発管出口温度の推移を図 4-1 に示す。

表 4-2 各年度における蒸気発生量まとめ

年度	第二蒸発管 出口温度	蒸気発生量		年間換算	省エネ効果 (重油換算)
	°C	t/d	kg/m ² /d	t/y	kL/y
平成21年度	450	207.0	241.7	68,931	
平成22年度	420	206.4	251.4	68,731	
平成23年度	390	211.7	274.9	70,496	41

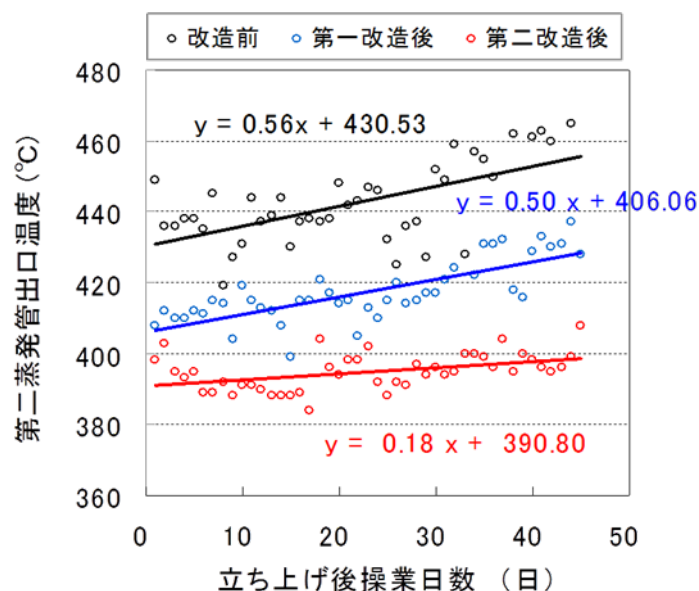


図 4-1 改造に伴う第二蒸発管出口温度の推移

表 4-2 に示されるように、ボイラー改造に伴い蒸気発生量は増加しており、平成 23 年度は平成 21 年度比で、重油換算にして 41kL/年の省エネ効果がある。また、図 4-1 から、改造に伴ってボイラー出口温度が低減していることから、熱交換効率が年々上昇していることが分かる。温度上昇の傾きも低減していることから、「連続操業日数の延長」、「ランシング時間の低減」、「集塵ファンの負荷減少」等が波及効果として考えられる。

本算定を、前項と同様に国内湿式亜鉛製錬所に適用すると、

$$41\text{kL/年} \times 470 \text{ 千トン/年} \div 75 \text{ 千トン/年} = 260\text{kL/年}$$

の省エネルギー効果となる。

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）

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本技術を波及させることにより、我が国の資源安定供給につなが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

3-1-2 の個別要素技術の項にて、エネルギー増大の抑制の計算を実施したが、本技術によって削減されるエネルギーは国内銅製錬において、1.2PJ/年である。

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。

事業効果(1)

テーマ	削減効果	電力換算値	CO ₂ 換算値
A	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
B	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

ここで、電力量とジュールの関係について、省エネルギー法で用いられている換算値を適用すると、以下の事業効果となる。

事業効果(2)

テーマ	削減効果	電力換算値	CO ₂ 換算値
A	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
B	煙灰の処理 1.2PJ/年	122,950Mwh/年	67,623t/年
計		491,866Mwh/年	270,527t/年

<換算値>

重油 1KL=41.9GJ

電力 1Mwh=9.76GJ(省エネルギー法による換算値)

電力 1Mwh=0.55 トン-CO₂

5. 研究開発マネジメント・体制・資金・費用対効果等

5-1 研究開発計画

【標準的評価項目】

○研究開発計画は適切かつ妥当か。

- ・事業の目標を達成するために本計画は適切であったか（想定された課題への対応の妥当性）
- ・採択スケジュール等は妥当であったか。
- ・選別過程は適切であったか。
- ・採択された実施者は妥当であったか。

本事業は表 5-1 に示すように平成 21 年度～平成 24 年度までの 4 か年で実施した。事業は大きなテーマとして「A. 微粉精鉱の焙焼技術開発（亜鉛製錬）」と「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）」の 2 つを実施した。

表 5-1 研究開発計画

実施項目／年度	H21	H22	H23	H24
A. 微粉精鉱の焙焼技術開発（亜鉛製錬）	34 百万円	89	200	189
(1) 焙焼炉流動不良とボイラーの現状把握	→			
(2) 乾式焙焼炉での造粒品の効果検証		→		
(3) 乾式焙焼炉での均一混合による Pb、Cu キャパアップ				→
(4) 湿式焙焼炉での造粒鉱供用技術の確立			→	
(5) 焙焼炉流動不良メカニズムの解明	→			
(6) ボイラーシミュレーション		→		
(7) ボイラー改造		→		
(8) ボイラーダスト付着メカニズムの解明		→		
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）	47 百万円	98	106	83
ア) 結晶性スコロダイトの安定貯蔵方法の検討				
(1) 結晶性スコロダイトの長期貯蔵モニタリング	→			
(2) 結晶性スコロダイトの物性・溶出メカニズムの研究	→			
(3) 結晶性スコロダイトの大規模貯蔵施設の概念設計			→	
イ) 煙灰処理法の開発				

(4) 煙灰処理法の開発（基礎試験）	
(5) 煙灰処理法の開発（実証試験）	

5-2 研究開発実施者の実施体制・運営

【標準的評価項目】

○研究開発実施者の実施体制・運営は適切かつ妥当か。

- ・適切な研究開発チーム構成での実施体制になっていたか。
- ・全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されていたか。
- ・目標達成及び効率的実施のために必要な、実施者間の連携／競争が十分に行われる体制となっていたか。
- ・成果の利用主体に対して、成果を普及し関与を求める取組を積極的に実施していたか。

本事業は、経済産業省の公募による選定手続きを経て、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構が補助金を受けて実施した。事業運営は独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構があたり、本事業に関する技術や研究施設を有する企業、大学、研究機関との委託研究及び共同研究を実施した。

事業分担としては、資源機構が、全体事業戦略・企画、年度計画策定、研究経費の配分、事業進捗状況管理、研究成果評価などのマネジメントを実施する。

また、民間企業が保有する技術及び施設の活用を必要とする研究については、民間企業への委託研究により、効率的に実施する（後半は実証研究に位置付け、民間負担1／2を導入）。さらに当該技術開発を遂行するために、大学や独立行政法人が保有する知見・理論、設備等を活用する必要性があるテーマについては、大学、研究機関等との共同研究などを通じて実施する。

上記技術開発を効率かつ効果的な運営を図るために、当該技術について技術的また社会的知見を有する外部専門家からなる「低品位・難処理鉱石製錬技術開発委員会」を設置し、事業計画、成果評価等について意見を聴取しつつ適切に事業を推進した。また本事業のテーマは、亜鉛製錬及び銅製錬の実態に即した製錬技術に関する知見が必要なため、以下の部会を設置し技術的な検討をはかった。（図5-1、表5-2）

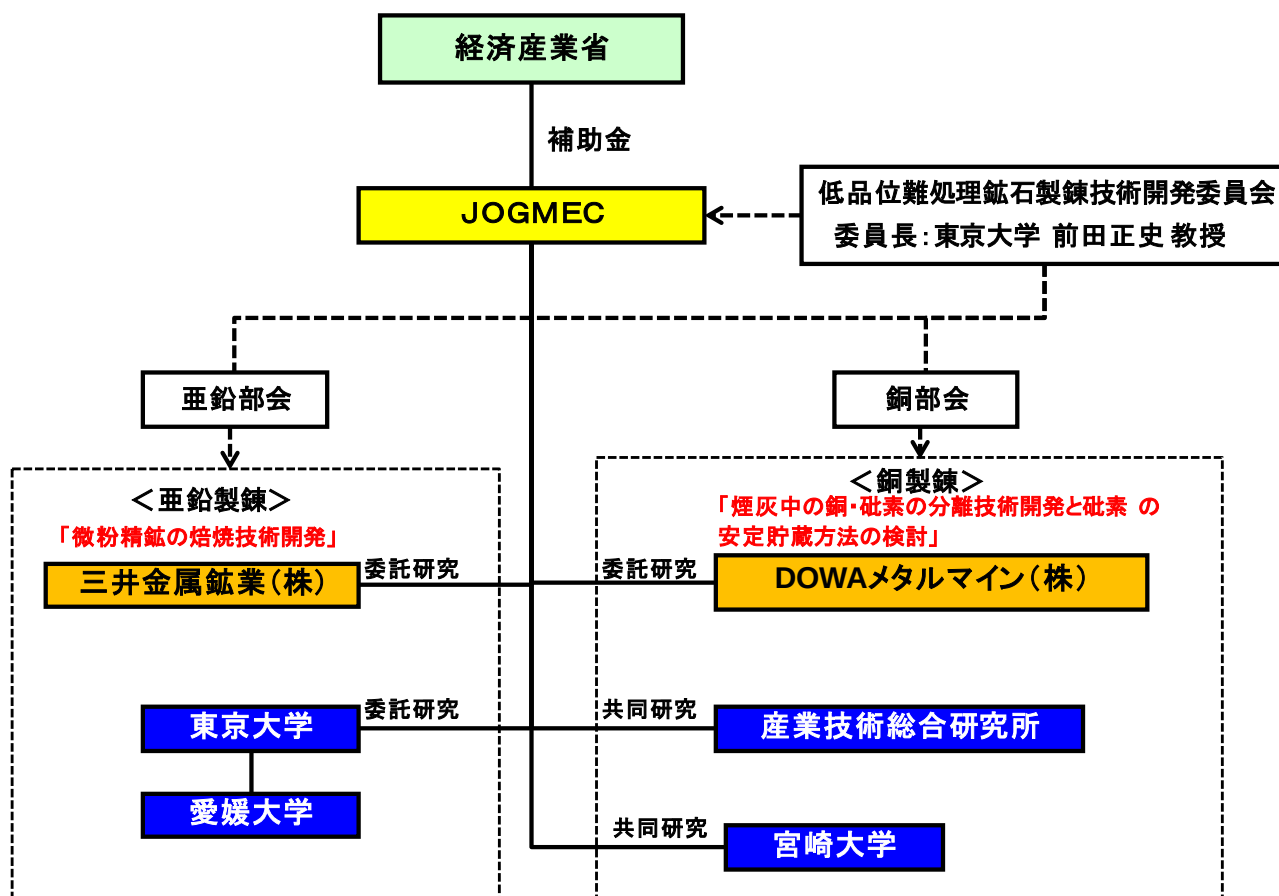


図 5-1 体制図

表 5-2-1 低品位難処理鉱石製錬技術開発委員会

	氏 名	所 属
委員長	前田 正史	国立大学法人東京大学生産技術研究所 教授
委員	大藏 隆彦	国立大学法人東京大学生産技術研究所 特任教授
委員	中村 崇	国立大学法人東北大学多元物質科学研究所 教授
委員	星 幸弘	日本鉱業協会 理事

表 5-2-2 亜鉛部会

	氏名	所 属
部会長	大藏 隆彦	国立大学法人東京大学生産技術研究所 特任教授
委員	鈴木 浩二	秋田製錬(株) 常務取締役 製造 1 部長
委員	高須 登美男	九州工業大学大学院工学研究院 准教授
委員	拝生 憲治	日本鉱業協会 技術部 部長代理
委員	森田 英治	東邦亜鉛(株) 技術開発本部 技術部 課長
委員	山口 勉功	国立大学法人岩手大学工学部マテリアル工学科 教授

表 5-2-3 銅部会

	氏名	所 属
部会長	中村 崇	国立大学法人東北大学多元物質科学研究所 教授
委員	清谷 謙二	三菱マテリアル（株）銅事業カンパニー製錬部 部長補佐
委員	近藤 康裕	住友金属鉱山（株）金属事業本部事業室 技術担当課長
委員	中澤 廣	国立大学法人岩手大学 工学部 教授
委員	中村 建作	JX 日鉱日石金属（株）金属事業本部 総括室 主任技師
委員	拝生 憲治	日本鉱業協会 技術部 部長代理

5-3 資金配分

○資金配分は妥当か。

- ・資金の過不足はなかったか。
- ・資金の内部配分は妥当か。

「A. 微粉精鉱の焙焼技術開発（亜鉛製錬）」については、総額 927 百万円の約 60%にあたる 508 百万円を充て基礎研究及び実証研究を 4 年間実施した。

「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）」は総額の約 36%にあたる 335 百万円をあて、基礎研究及び実証研究を 4 年間実施した。

両テーマについて、資金の過不足は無く、配分も適当であった。

表 5-3 資金年度配分 （補助金ベース）

（単位：百万円）

	21 年度	22 年度	23 年度	24 年度	合 計
A. 微粉精鉱の焙焼技術開発（亜鉛製錬）	34	89	200	189	512
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）	47	98	106	83	334
技術検討調査費等	10	12	8	7	37
合 計	91	199	314	279	883

5-4 費用対効果

【標準的評価項目】

○費用対効果等は妥当か。

- ・投入された資源量に見合った効果が生じたか、期待できるか。
- ・必要な効果がより少ない資源量で得られるものが他にないか。

A. 微粉精鉛の焙焼技術開発（亜鉛製錬）

供給が増加すると予測される微粉精鉛に対し、最大のネックとなっていた焙焼工程の問題が、本事業にて払拭されたと考えられる。今回の開発元となった製錬所に適用した技術は、国内の他の湿式亜鉛製錬所にも開発された基本的な考え方を適用できると考えられる。他の国内湿式亜鉛製錬所に適用した場合の投資額は以下の様に試算される。

表 5-4 他の湿式亜鉛製錬所への投資額試算

国内 湿式亜鉛製錬所	亜鉛生産量 (千トン/年)	今回の投資額 (百万円)	他製錬所への 投資額試算 (百万円)	備 考
開発元	150	911		
製錬所 A	200		839	亜鉛生産量に基づき 0.6 乗則を用いた
製錬所 B	120		519	
計	470	911	1,358	計：2,269 百万円

上記投資額 2,269 百万円により削減される電力量は、4－2（波及効果）より、368,916Mwh/年である。

電力単価は、地域及び昼夜間帯で異なるが、平均単価として 7 円/Kwh 程度と考えられる。微粉鉛を国内の湿式亜鉛製錬所に 100%供用した場合、参考値として

$$368,916\text{Mwh/年} \times 7 \text{ 円/Kwh} \div 26 \text{ 億円/年}$$

の効果金額が算定される。（電力単価 7 円/Kwh は、製錬所における昼夜間電力単価の想定プール単価）

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）

供給が増加すると予測される高砒素精鉛に対し、砒素を分離し安定的に貯蔵する技術が確立された。この技術は、国内の他の銅製錬所にも波及できると考えられる。他の国内銅製錬所に適用した場合の投資額は以下の様に試算される。

本事業での関連した設備とその投資額

- ・砒素分離試験設備：3.55 億円（砒素処理能力：0.3 トン/年）
- ・スコロダイト製造設備（開発元に既存）：8 億円（砒素処理能力：12 トン/年）
- ・スコロダイト貯蔵施設：10 億円（砒素貯蔵能力：14 トン/年）

国内銅製錬で発生する砒素量は、概ね 6,300 トン/年である。これに見合う砒素分離設備とスコロダイト製造設備を試算（0.6 乗則）すると以下となる。

- ・砒素分離設備：312 億円
- ・スコロダイト製造設備：343 億円
- ・スコロダイト貯蔵施設：293 億円

総額で 948 億円の投資が必要となる。

投資額 948 億円により削減される電力量は、4－2（波及効果/事業効果（1））より、

333, 333Mwh/年である。高砒素精鉱を国内の銅製錬所に 100%供用した場合、参考値として、
 $333, 333\text{Mwh /年} \times 7 \text{ 円/Kwh} = 23 \text{ 億円/年}$
 の効果金額が算定される。

以上、テーマ A 及び B の費用対効果をまとめると、下表のようになる。

	本研究の費用 (億円)	国内製錬所へ波及した場合の効果			備考 国内へ波及する場合の 投資額 (億円)
		電力量 (Mwh/年)	CO ₂ 量 (t/年)	(参考)金額 (電力単価: 7円/KWh) (億円/年)	
テーマA	9.11	368,916	202,904	26	21
テーマB	21.55	333,333	183,333	23	948
計	30.66	702,249	386,237	49	969

本技術を対象となる亜鉛・銅製錬所に波及させた場合、エネルギーコストを抑制しつつ障壁の高い原料を供用し各製錬を継続することが可能となり、資源の安定供給及び今後の電力事情への対応に貢献できるものと考えられる。

5-5 変化への対応

【標準的評価項目】

○変化への対応は妥当か。

- ・社会経済情勢等周囲の状況変化に柔軟に対応しているか（新たな課題への対応の妥当性）。
- ・代替手段との比較を適切に行ったか。

A. 微粉精鉱の焙焼技術開発（亜鉛製錬）

本研究開発は、鉱石事情の変化として近年増加している難処理鉱石である微粉鉱に焦点をあて取り組んでおり、乾式焙焼炉においては造粒設備を導入することで微粉鉱比率 100% 供用を達成した。湿式焙焼炉においても、開発期間中は現状設備で微粉鉱比率を 90%まで上昇させることに成功し、事業終了後に 100%を達成できている。このことにより、微粉鉱がもたらすエネルギーの増加を防止する対応が、充分にとれるものと考えられる。

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）

本研究開発は、鉱石事情の変化として近年増加している低品位鉱石である高砒素銅精鉱に焦点をあて取り組んでおり、銅製錬にて砒素を分離回収し、安定した化合物で長期保管できる指針を与えることができた。このことにより、高砒素精鉱がもたらすエネルギーの増加を抑制する対応が、充分にとれるものと考えられる。