

20世紀後半における非鉄金属製錬技術の変遷調査 —特に日本の黒鉱の処理技術について—

Transition Investigation of Nonferrous Smelting Technology in the Latter Half of the 20th Century -On the Processing Technology of Black ore in Japan-

山下智司*

YAMASHITA Satoshi

非鉄金属・選鉱・製錬・黒鉱・複雑硫化鉱
nonferrous metals・ore dressing・smelting・black ore・complex sulphide mineral

要旨

日本の非鉄金属製錬業界は戦後から半世紀の間に、ほとんどゼロの状態から世界に冠たる状態にまで発展してきた。本報告では20世紀後半における非鉄金属製錬技術の中で、日本独自の鉱床であった黒鉱の処理技術を取り上げた。黒鉱は、わが国の貴重な資源として、最盛期には盛んに採掘され、日本の産業と経済の発展に大いに貢献したが、既に鉱量枯渇のため日本の黒鉱鉱山は全て閉山した。この黒鉱の処理技術について調査研究した。

1. はじめに

第2次世界戦争の終了後、荒廃した各非鉄製錬所は再建に懸命の努力が払われ、1950年の朝鮮戦争が一時的活況をもたらした。その後、一時停滞の後貿易自由化となる1962年に対処するため製錬業界においても、戦後の設備改善、増強には海外の先進的な技術が導入された。

一方、地下資源に目を転じれば、国内資源には多くを望むことは困難であり、海外資源の獲得競争が激化した。そのおり、1955年頃から秋田県東北部の北鹿地域では潜頭性の黒鉱鉱床が相次いで発見され、黒鉱（複雑硫化鉱）は、わが国の貴重な資源として資源不足解消の一翼を担うことになった。黒鉱は最盛期には盛んに採掘され、日本の産業と経済の発展に大いに貢献した。しかし、黒鉱型銅鉱床も鉱量枯渇等により順次終掘していった。

この黒鉱処理の困難さは、また新しい技術開発を促し新技術が誕生した。それ故黒鉱処理技術を記録に遺し、知的資源とすることは重要である。

本報告は20世紀後半における非鉄金属製錬技術変遷の調査研究の一環で、多くの非鉄製錬技術の中から、日本独自の鉱床であった黒鉱の処理技術について調査研究したものである。

2. 黒鉱

黒鉱は、金、銀、銅、鉛、亜鉛、鉄その他のレアメタルなど、多くの有用金属を含む複雑硫化鉱で、外見の黒い鉱石の総称である。英語で [black ore]、[kuroko]と表記される。黒鉱は、新生代第三紀のグリーンタフ変動に伴う熱水の活動により形成された。海底に噴出した熱水が冷やされることによって沈殿した硫化物などが起源であると考えられている。

黒鉱鉱床は日本海側東日本を中心に北海道から島根県石見地区までの、図1に示すグリーンタフ（緑色凝灰岩）地域と呼ばれる範囲に限り分布している。

第二次大戦直後、鉱床探査のための鉱山地質学の方法と技術が導入されたこと、鉱山地質技師の増加とともにその技術が定着したこと、鉱床の基礎的調査研究が進んだこと等が相まって、わが国の金属鉱床の探査活動は、昭和25年（1950）頃から極めて活発になっていた。

黒鉱鉱床発見時の調査探鉱法は、複雑な地質構造を解明するための広い地域にわたる調査から、狭い地域の探鉱までの課程を「広域調査—精密調査—企業探鉱」という三段階により実施していた。その成果として、北鹿地域に、規模、品位とも日本有数の黒鉱鉱床が1960～70年代にかけて次々発見され、黒鉱ブームがわき起こ

*千葉工業大学 機械サイエンス学科 教授

*Faculty of Engineering, Dep. of Mechanical Science and Engineering, Chiba Institute of Technology Professor

った。



図1 グリーントーフ地域と黒鉬鉬床分布図
 (渡辺、1973)



図2 秋田県北鹿地区の黒鉬鉬山

図2に示すように秋田県北部、大館市中心とする北鹿地区は一大黒鉬床群の中心地で、古遠部（三菱金属）、相内（日東金属）、釈迦内（日本鉬業）、同和グループの小坂（元山、内の岱、上向）、花輪、深沢、餌釣、松峰、花岡の黒鉬鉬山が密集していることがわかる。

最盛期には盛んに採掘され、日本の産業と経済の発展に、大いに貢献した。埋蔵鉬量は1億トンに達すると第一級の鉬床であった。しかしながら、経済性のある鉬量の枯渇などにより1994年の花岡鉬山（松峰・深沢）を最後に日本の黒鉬鉬山はすべて姿を消すことになった。

黒鉬鉬床は、塊状ないしレンズ状をなし、一般的に上部より黒鉬、黄鉬、硅鉬、石膏が順に重なっている。鉬物としては黄鉄鉬、黄銅鉬、閃亜鉛鉬、方鉛鉬を主とし、銅系では斑銅鉬、四面銅鉬などが共生するいわゆる複雑硫化鉬で、

さらに各種鉬物粒子が微細である。金、銀、銅、鉛、亜鉛をはじめ多種の金属を含有するため、品位は高く適切に回収することにより、天然資源に乏しいわが国にあって、その価値は大きく、国内資源中重要な位置を占めることになった。図3に示す国内産出鉬の推移を見ると、資源としての黒鉬の占めている大きさがわかり、現状の金属資源はほとんど国外に依存して、国内自給率が僅かであることもわかる。

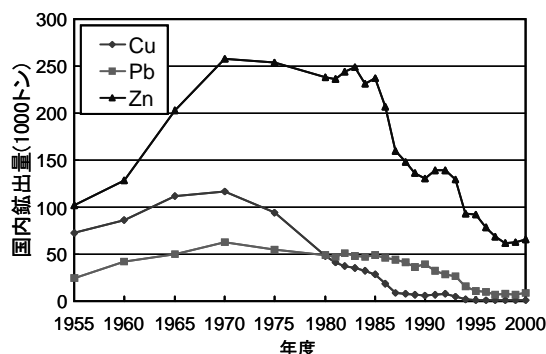


図3 銅、亜鉛、鉛鉬の国内産出量の推移

黒鉬鉬床は、産出鉬石の組合せにより数種の型に分類されるが、いずれの場合も各鉬石の量比は鉬床ごと、鉬体ごとに異なっている。これが選鉬・製錬をより困難にし、特にその分離処理法の開発は困難であった。

黒鉬は黒鉬、半黒鉬、黄鉬、珪鉬に分類される。表1に黒鉬の化学組成の1例を示す。

表1 黒鉬の化学組成(一例)

%	黒鉬	半黒鉬	黄鉬	珪鉬
Au (g / t)	5.7	4.4	2.3	0.8
Ag (g / t)	279	217	87	33
Cu	3.35	4.87	5.98	2.24
Pb	5.6	2.81	0.79	0.61
Zn	21.2	9.98	2.76	1.87
S	26.72	28.72	37.68	23.65
BaSO ₄	21.42	16.35	5.59	1.89

3. 黒鉬の処理技術

黒鉬の選鉬と製錬技術の開発は産・学共同研究の国家プロジェクトであった。機関別の黒鉬選鉬に関する試験研究の実施状況は、7大学7課題、1国研1課題、5企業7課題の計15課題である。黒鉬製錬に関する試験研究の実施状況は、13大学19課題、2国研4課題、5企業9課題の計15課題である。

《黒鉱の選鉱技術について》

黒鉱のように有価物、たとえば銅を数%しか含まない鉱石やさらに多くの有用鉱物を含む複雑な鉱石はそのまま製錬工程に送ることはできない。目的鉱物のみを分離選別ための選鉱といわれる工程が必要である。この選鉱工程を経て目的鉱物の豊富で、且つ製錬可能な品位を有する産物を精鉱と呼んでいる。

しかしながら、黒鉱はその性状の複雑さから含まれる銅、鉛、亜鉛、金、銀、あるいはまたレアメタルなどの完全分離回収には、従来法では種々の困難さを伴った。選鉱・製錬といった黒鉱処理技術の改善、すなわち黒鉱中に含まれている有価金属を遺利なく回収する技術の開発が急務であった。

選鉱技術については、黒鉱の含有成分を有効に利用するためには、選鉱により銅・鉛・亜鉛、硫化鉄の各単一精鉱をなるべく純粋な形で回収することを目標として種々の技術開発がなされてきた。

主として分離成績の向上に重点を置き、①粗鉱の不均一性と鉱質変動、②構成鉱物の多種多様性と優先浮選、③鉱物組織の緻密性と単体分離、④スライム鉱（粘土鉱物）の処理、⑤鉱石の酸化変質とその処理等の諸問題点を解決することがなされた。

複雑硫化鉱の各成分鉱物相互の浮選分離法として、シアン化物法、亜硫酸法、硫化ソーダ法、温水浮選法がある。これらの方式の変形、あるいは組合せによる複雑な優先浮選系統が採用されていた。しかし、特に、黒鉱ならびに黄鉱の選鉱で、銅と亜鉛の分離に関して、種々の選鉱技術上の試みがなされてきたが、満足する結果は得られなかった。

黒鉱の酸化が進むと銅鉱物の表面が変質し、また2次銅鉱物の含有も多くなる。一方閃亜鉛鉱は強い表面活性を受けて、易浮遊性となる。このため他の浮選法では、特に銅、亜鉛の分離が困難であった。

ついに、花岡鉱山において独自開発技術の温水浮選が開発された。これは銅・亜鉛総合精鉱を採取し、これを濾過脱水して3~4日大気中に放置堆積した後、再び50~60℃に暖められた温水中で浮選を行う方法である。これにより銅鉱物よりも亜鉛鉱物が優先的に浮遊するために両鉱

物の分離が有効に行われる。即ち、亜鉛精鉱を浮鉱として、銅精鉱を沈鉱としてそれぞれ回収する。そして最終的にはSO₂-Lime浮選—温水浮選をベースにした黒鉱選鉱技術が確立された。その選鉱分離法のフローチャートを図4に示す。表2に選鉱における分布率を示す。各精鉱がうまく分離され、また収率の良いことが分かる。

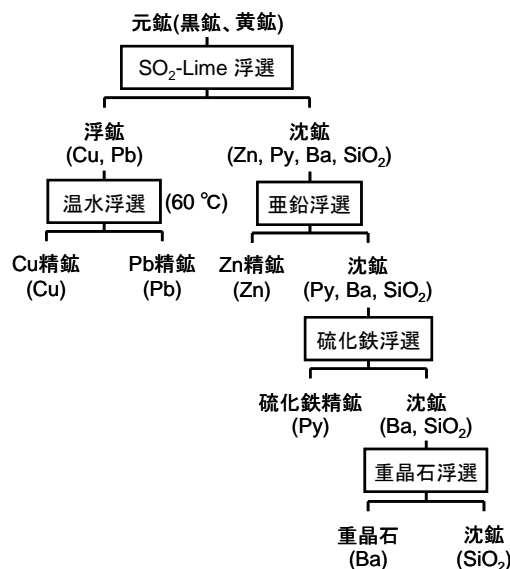


図4 黒鉱選鉱分離フローシート

表2 選鉱における分布率(%)

	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	PyS	Ba
元鉱	100	100	100	100	100	100	100
Cu精鉱	19	31	82	11	2.9	3.9	
Pb精鉱	43	36	4.6	70	1.5	1	
Zn精鉱	15	21	6.4	13	93	3.3	
PyS精	9.7	4.1	3.6	2.6	1.3	78	
Ba精鉱	1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.2	60
廃棄	11	7.5	3.3	3.4	1.6	13	

《黒鉱の製錬技術》

特記すべき処理技術として、黒鉱の湿式処理技術がある。

小坂周辺に、黒鉱の大鉱床を所有した同和鉱業(株)は、この処理法について、選鉱法は勿論、製錬法の研究も積極的に行っていた。

製錬法では、当時新しく登場した流動焙焼炉を利用し、銅・亜鉛混合精鉱を対象に画期的な湿式製錬法を開発した。この背景には、前記した花岡の鉱石は、選鉱が困難で選別の浮選では銅、亜鉛共に実収率があまり上がらないこと、SO₂の煙害対策として硫酸製造の要請があること等が挙げられる。

プロセスは、銅・亜鉛の混合精鉱としたものを硫酸化焙焼して、銅、亜鉛共に溶出した後に電解により逐次回収する方法である。しかし、当時の焙焼炉では工業化が難しく、この解決の重要な役割を果たしたのが、ドル式湿式流動炉である。

1951年2月にドルオリバー社において硫酸化焙焼の立会い試験を実施した。その結果、焙焼温度700℃で銅95%、亜鉛90%が可溶性となる。一方、有害な鉄は僅か5%しか溶出しないことが確かめられ、ここに新製錬法の開発が現実のものとなった。

図5に銅・亜鉛同時湿式製錬法のフローチャートを示す。

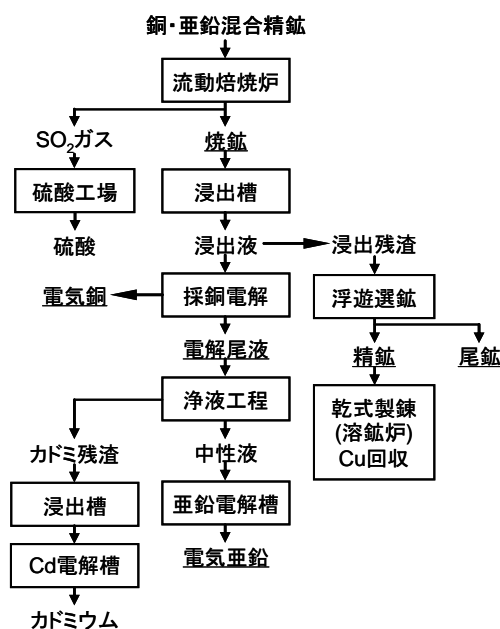


図5 銅・亜鉛同時湿式製錬法工程図

しかし、1952年秋操業開始以来、様々な技術的困難に直面しながらも多くの改善を積み重ね、収支面はともかく操業面では安定したかに見えた湿式製錬も一大転機を迎えることになる。

前章で述べたように、花岡鉱山において銅、亜鉛の分離に成功し、ここに銅、亜鉛の同時製錬を特徴とする湿式製錬の存在意義が根底から揺らぐことになった。加えて転換を促す要因として、金、銀の実収率向上という湿式製錬の最重要課題が依然として解決できなかったことである。

1966年5月、14年続いた「硫酸化焙焼炉」の操業が休止されると共に湿式電気銅の生産も中止された。

湿式製錬操業中の最高生産記録は、電気銅：1955年5月345t、電気亜鉛：1965年7月929tであった。

しかし、新鋭大型亜鉛製錬所の湿式亜鉛製錬設備に転換する方針が打ち出された。通常の亜鉛電解製錬では、亜鉛抽出残渣には黒鉱に含有される有価金属が多量に残存し、効率的な回収ができない。その解決策として、加圧法を取り入れた、独特な亜鉛抽出残渣処理法を開発した。本法は新設の秋田製錬(株)飯島製錬所に適用され、現在も稼働されている。さらに、黒鉱出硫化鉄鉄焼滓中の遺利回収に、より効率的な独自の塩化揮発法を開発し、新設の光和精鉱(株)戸畑工場に適用している。

当時の製錬法により、黒鉱を処理する場合、各精鉱品位が低いこと、および精鉱中に混入してくる不純物が多いため操業上問題を生じ、また、全般的に有価物の回収が十分でなかった。従って、黒鉱精鉱中に必然的に含まれてくる不純物の製錬工程に対する悪影響の除去法ならびにこれらの不純物としての有価物を回収する技術、亜硫酸ガス処理等にも努力が払われた。銅製錬については、最終的には溶鉱炉法からもう一つの調査テーマである現行の自溶炉製錬法と製法転換がなされて行く。

4. おわりに

黒鉱処理技術は選鉱技術、製錬技術の開発の歴史とはいえ、同和鉱業(株)は国内唯一の黒鉱製錬を実施し、ここで培われた技術により複雑・難処理鉱製錬所として世界でも屈指の技術を誇り、ここでの分離精製技術が現在の環境・リサイクル事業へ脈々と引き継がれている。また、海外の複雑鉱の処理に技術移転もされている。

先人の到達した技術を遺すことは重要であり、本稿の黒鉱の選鉱・製錬技術の他にも、多くの研究協力者の企業OB諸氏による協力体系ができあがり、遺すべき多くの技術の抽出と資料作成が行われている。記して感謝の意を表す。

(引用・参考文献は最終報告書に記載する。)