

6.4 金属精錬

6.4.1 概説

一般に酸化物として埋蔵される鉄は人類の生活に重要な金属でその精錬は大規模である。また主に硫化物として埋蔵される銅も重要でその精錬は比較的大規模でともに大気汚染問題を引き起こした。アルミニウム精錬にはフッ素を用い、チタン、シリコンなどの精錬には塩素が使用され、これらも大気汚染問題を引き起こした。

6.4.2 鉄鋼一貫プラント

(1) 鉱石

地球は鉄が豊富な惑星で製鉄用に赤鉄鉱（Hematite, Fe_2O_3 ）、磁鉄鉱（Magnetite, Fe_3O_4 ）等が使用される¹⁾。また石炭も必要だが我が国の資源は少なく輸入に頼っている。さらに石灰石等も必要で鉄鋼一貫プラントは港湾設備を整えている。

(2) 施設概要^{2~4)}

15世紀に高炉が完成し鉄の大規模精錬が開始されたが当初は木炭を還元剤としたため森林が伐採され木炭不足は高炉製鉄の制約だった。18世紀にコークス化による石炭脱硫に成功し高炉製鉄は現在コークス炉、鉱石焼結炉等原料施設、高炉と付属炉等製鉄施設、銑鉄を転炉、平炉等で鋼にする製鋼施設、鋼板、鋼管等の加工炉やこれらを結ぶ輸送、エネルギー供給及び制御システム等を備える例えば年間生産量1,200万tの大型一貫プラント稼働に躍進した。我が国は1億8,000万tの年間総製鉄能力、年間製鋼量1億tを誇る世界最大の製鉄国である。

(3) 高炉^{2~4)}

高炉は鉄鋼一貫プラントの象徴的存在で製鉄所訪問者は一際高く聳える高炉を印象深く思うだろう。高炉は図6.4.1に示すように背が高く下部がやや太い円筒炉で鋼製外板の内側に煉瓦張りした本体とこれに熱風を送る熱風炉よりなり1日の出銑量が4,000tの大型高炉も出現している。普通高炉内容積1m³当たりの1日の銑鉄生産量は0.8~1.0tといわれる。高炉は炉頂から鉄鉱石（焼結鉱）、コークス、石灰、石炭等炉内に挿入しつつ、下部の羽口から熱風炉で約700℃に加熱した空気を吹込み炉内還元反応を促進する。なお熱風炉燃料は一酸化炭素を主成分とする熱量約1,000Kcal/m³程度の高炉で生成した高炉ガスである。

高炉内は還元雰囲気であり、ここでは鉄鉱石の還元と生成鉄熔融、石灰石や炭石熔融とこれへの熔融鉄中硫黄、燐等不純物の溶込みが起きる。そして重い熔融鉄は炉底へ流込み、その上に熔融石灰石が浮び両者が分離する。炉内温度は1,600℃程度でこの状況は地球が高温だった時代の中心核、マントル、地殻生成すなわち第一分別とよく似ている。炉底に溜まった熔融鉄（溶銑）は1日5~7回高炉下部の出銑口より出銑され次いでこの上に浮く熔融石灰石（溶滓）も出滓口から炉外に交互に出される。高炉からの大気汚染物質排出は熱風炉排ガスの他に、出銑、出滓時のダスト、フューム等の排出、

炉頂からのリークである。熱風炉排ガス中の窒素酸化物濃度は燃料が高炉ガスの場合酸素濃度0%換算で6.27~1.11 ppmで、高炉ガスとコークス炉ガスの混合燃料を用いると34.8~97.7 ppmになる²⁾。

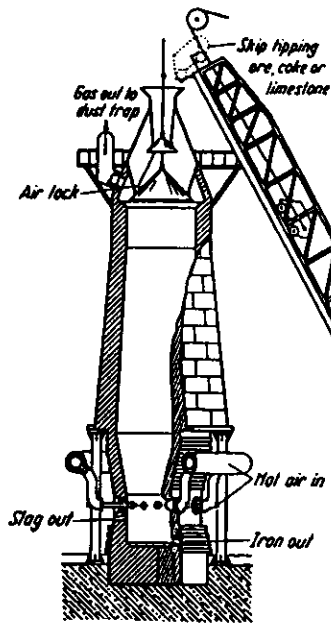


図 6.4.1 高炉

(4) コークス炉^{2) 4)}

コークス炉は石炭を乾留しコークスを得る設備で煉瓦で作られている。コークス炉は炭化部と燃焼部から構成され前者に石炭を挿入しコークス炉で生成するコークス炉ガスを後者で燃焼して石炭を空気を遮断し加熱乾溜してコークス化する。

炭化部幅 400~450 mm、長さ 8~6 m、高さ 4~6 m、装炭量 8~27 t 程度のコークス炉が、100 炉程隣合わせて築炉される。燃焼部温度は 950~1,300℃程度で 14~24 時間かけ石炭はコークス化される^{2) 4)}。コークスを押出機で一炉ずつ順次押し散水して消火する湿式消火法が従来用いられたが近時鋼製容器に取出し密封して窒素ガスで消火する乾式消火法が用いられる。後者は熱エネルギーの回収が可能で、水蒸気排出による粉じん放出なく有利である。なおコークス炉の大気汚染物質発生としては湿式消火による粉じんの他にコークス炉ガス燃焼によるものが考えられる。コークス炉ガスは精製されており硫黄酸化物は発生せず、粉じんもガス燃焼故認められず窒素酸化物が問題にされる。コークス炉排ガス中の窒素酸化物濃度は炉からのコークス取出し周期にあわせて周期的に変化し、コークス炉ガスを燃料としている場合、およそ 284~1,844 ppm であるというデータがある²⁾。

(5) 焼結炉^{2) 4)}

製鉄用鉄鉱石の形状はかならずしも一様でなく粉鉱も多い。このためこのまま高炉に挿入すると炉内温度分布が不均一になり、高炉の通風を悪化させる。そのうえ鉄鉱石中硫黄が鉄鉄中に入りその性質を劣化させる。そこで原料鉄鉱石の粒径を整え高炉内の通風を良好にし、原料鉄鉱石の有効利用を図るとともに脱硫するため鉄鉱石を焼結する。焼結工程は焼結炉の一端から粉鉱、硫酸滓、砂鉄、ミル

スケール、高炉ダスト、スクラップ等に石灰石、転炉滓等を混入し燃料としてコークスを加えた混合物を送り、二つのスプロケット間を廻るパレットのベルト上をその移動にともない移動させつつ進め、焼結炉の他端に移動し終わって焼結が終了したら空気中で消火されるようになっている^{2) 4)}。焼結工程での主要大気汚染物質の排出は硫酸化物で、鉄鉱石中の硫黄の71%が硫酸化物としてここで排出されそれは鉄鋼一貫プラントの硫酸化物排出量の大部分に相当しその濃度は、重油燃焼排ガス程度であるといわれている⁴⁾。また窒素酸化物排出量が鉱石処理量1 ton 当たりNO₂として76.2~369 kg であるというデータがある²⁾。

(6) 転炉、加熱炉等^{2) 4)}

鉄鋼一貫プラントには銑鉄を鋼に精錬する転炉、平炉、電気炉、鋼の加工炉、ボイラー等多くの燃焼施設がある。転炉は図6.4.2に示す洋梨に似た上部が開口した炉で高炉とともに鉄鋼一貫プラントを代表する施設である。

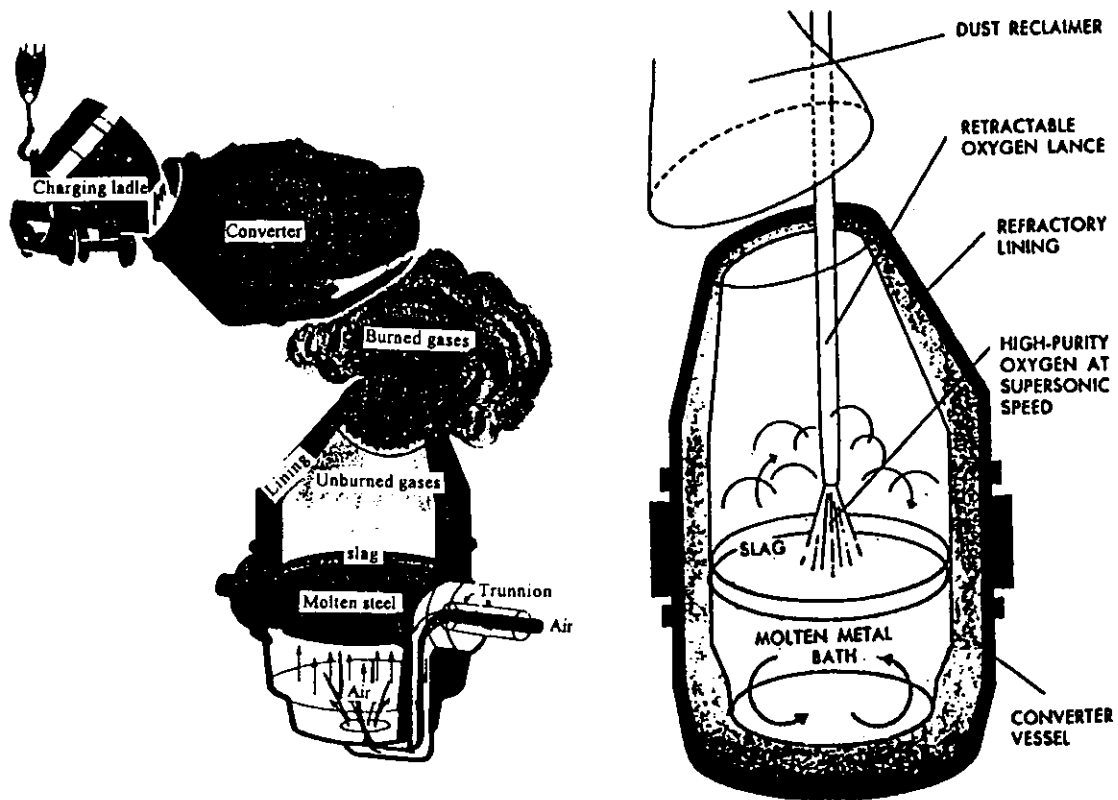


図 6.4.2 転炉

図 6.4.2 左のように、傾けて内部の熔鋼、熔滓が取出せるようになっており、酸素製鋼法を採用し能率上昇に成功した図 6.4.2 の右に示す酸素製鋼上吹き転炉 (LD 炉) は例えば粒径 $0.2 \mu\text{m}$ といわれる細かい酸化鉄フェームを排出し、この $70\sim 80 \text{ g/m}^3$ といわれた高濃度の空気に立ちのぼる赤い煙の排出は注目された。なお現在は集塵装置で解決し製鉄業での大気汚染対策の大きな成果といわれた。また鉄鋼一貫プラントの大気汚染対策として焼結炉には電気集塵装置、排ガス脱硫・脱硝装置設置で好成績をあげている例がある。我が国では転炉で優良鋼が迅速に精錬可能で平炉は稼働していない。

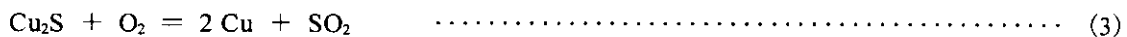
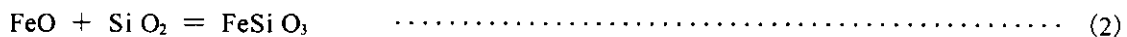
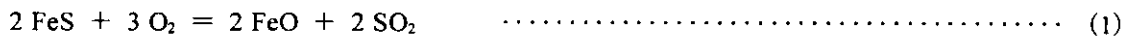
6.4.3 銅精錬⁵⁾

銅は、自然銅 (Native Copper, Cu)や赤銅鉱 (Cuprite, Cu₂O)としても産出するが、豊富なのは硫化鉱で、鉄を含む黄銅鉱 (Chalcopyrite, CuFeS₂)、輝銅鉱 (Chalcocite, Cu₂S)、銅藍 (Covelite, CuS)である^{1) 5)}。銅鉱石の銅含有率は僅かで品位を高めるため、母岩から有用鉱石を分離すべく浮遊選鉱し得た精鉱を乾燥して多段焙焼炉で焙焼し過剰硫黄、ヒ素、アンチモン等を燃焼する。この工程では銅全部と大部分の鉄と結合する硫黄を鉱石中に止め、過剰硫黄は二酸化硫黄として大気中に排出する。次に焙焼工程で得た焼鉱を反射炉、自熔炉を用い石炭又は重油で1,370~1,500℃に加熱熔融し不純物を鉱滓として銅濃度を高める。

この工程で銅は硫化第一銅、鉄は硫化第一鉄になり両者は熔融し銅を38~45%含むかわ (matte) になる。次にかわをシリカ、アルミナ等と転炉に挿入する。

転炉工程の第1段階では硫化第一鉄が転炉に吹込まれた空気で酸化され二酸化硫黄を放出しシリカ、アルミナ等と鉱滓を作り純粋な硫化第一銅は炉底に残る。

転炉を傾け鉱滓を除去し転炉を起こして精錬を継続し硫化第一銅を分解して硫黄を二酸化硫黄として放出し、転炉内の熔融銅を取り出す。銅精錬の主要化学反応を(1~3)式に示す。また転炉で得た粗銅は電解精錬し精銅を得る⁵⁾。



銅精錬の主要大気汚染物質は二酸化硫黄と粒子で、例えば自熔炉排ガス中には20~30/m³の粒子が含まれサイクロンや電気集塵装置で回収されている。

6.4.4 亜鉛精錬

亜鉛の主要鉱石は閃亜鉛鉱 (ZnS, Zinc Blend) でこの金属も銅同様硫化物として産出する。亜鉛精錬でも選鉱して得られた精鉱をまず図6.4.3のように焙焼して硫黄分を二酸化硫黄とする。二酸化硫黄は大気汚染原因だから硫酸を製造するが、希薄な場合は排ガス脱硫装置で石膏とする。そして亜鉛は図6.4.3のように浸出溶解工程へ送られ電解精錬される。

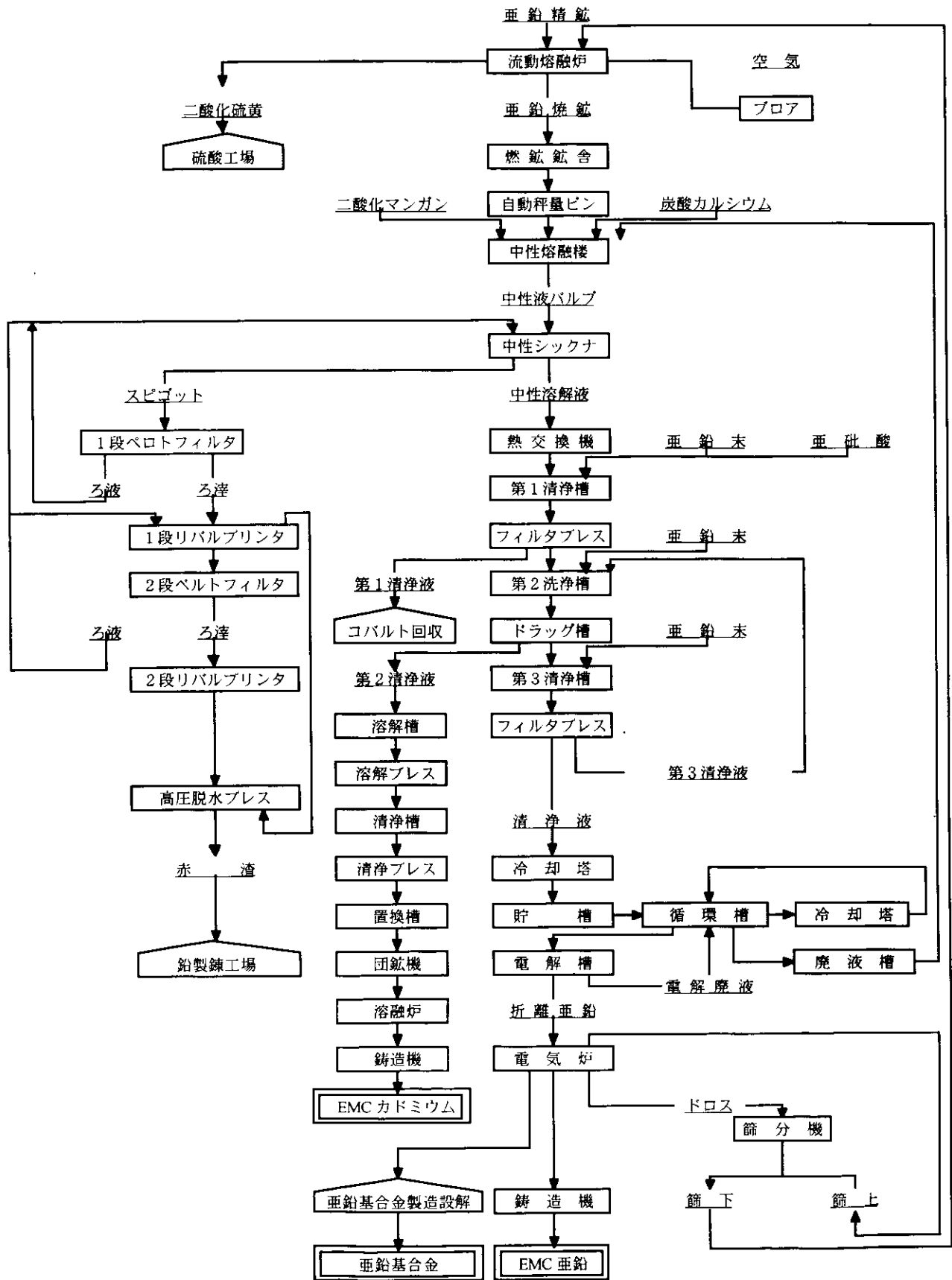


図 6.4.3 亜鉛精錬

6.4.5 アルミニウム精錬⁶⁾

アルミニウムの主要鉱石はボーキサイト (Bauxite, $\{HAlO_2\}_2 \cdot H_2O = Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) である⁷⁾。アルミニウムはボーキサイトを水酸化ナトリウムで処理してアルミン酸ナトリウムとし、加水分解して得た水酸化アルミニウムをか焼するバイヤー法 (Bayer Process) で得たアルミナ (Al_2O_3) をフッ素を含む熔融塩浴で電気分解し精錬する。この工程は我が国では繁栄したが、エネルギー危機以来電力価格が上昇し廃止され海外立地を進め、国内のアルミニウム工業は加工部門に限られる。

この精錬は熔融塩電気分解工程でふっ化水素等を排出し大気汚染問題を引き起こした。この電解精錬は、アルミニウムとナトリウムの複ふっ化物である氷晶石 ($AlF_3 \cdot 3NaF$) の高温熔融浴中にアルミナを溶解し、電解炉下部にある陰極 (炭素) と上部に挿入した炭素陽極間に通電して進める。この場合稼働電圧は4.7ボルト、電解温度は950℃程度である。なお陽極にはアルミナ中酸素で酸化され一酸化炭素として消耗する。陽極には炭素ペーストを焼成しつつ電極を形成するゼーダベルグ式と予め焼成した陽極を用いるプレバーク式とがあるが後者の方が大気汚染物質発生量が少ない。熔融状態では熔融浴の比重は2.08~1.96、アルミニウムのそれは2.28~2.24で生成アルミニウムは熔融浴から分離する。この工程は一酸化炭素、タール、アルミナ粒子、ふっ化水素を発生し電解炉排ガス中にふっ化水素 40 mg/m³、タール 100 mg/m³、粒子 90 mg/m³を含む例があり排ガス処理されている⁶⁾。

6.4.6 チタン、シリコン等の精錬

チタンは優れた耐食性を持ちガスタービン翼材料として使用される超耐熱合金材料である。さらにシリコン、ゲルマニウム、ジルコニウム等も半導体や特殊材料として有用である。これらは塩素と容易に塩化物を作りこれを蒸留し不純物を除去して水素還元して精錬される。これら精錬の主要大気汚染物質は塩素である。