

Ⅲ. 操業確認編

操業の状況が毎朝、当日の操業夜勤者から送付されてくる。本編では、記載の操業パラメータに関して、**設備担当が知っておくと役立つ事項をまとめた。**

1. 安全環境品質関係

1) HPAL Scrubber の pH (管理値 6.5 以下)

HPAL Scrubber については、2014 年 3 月頃、pH が 6.5 以下に低下すると、郊外から硫酸特有臭がするという通報が多くなるとの事象を受け、管理するようになった。まず、PSU からの Steam が疑われたので、Steam Drain(HP Steam Drain)の pH を測定した所、pH=6.7 であり、HP Steam が低 pH の原因ではなかった。さらなる調査の結果、pH の結果は、CO₂の溶存が支配的ということが解ったので、CO₂溶存量を低下させるべく、Scrubber 系内の温度を高め維持する対応を取っている。具体的には、Scrubber からの払い出し量を減少することで、系内の温度上昇、対応以降は、Scrubber の pH は 6.5 以上で安定している。

2) F-NTRL Area のガステックの値(管理値 250ppm 以下)

F-NTRL Tank(108TK01&02)の煙突部で H₂S 濃度を測定しているが、MS 工程での H₂S 除去が不十分だと、F-NTRL での H₂S 濃度が上昇する。原因としては、①MS 工程での反応温度低下による H₂S 溶存量上昇 ② H₂S Destruction Tank(106TK14)で硫酸添加あるいは浸出残渣(残渣中の 3 価 Fe を利用して H₂S を酸化させる。)の添加不良により Destruction が不十分になる(ORP が 300mV 以下になると危険) ことが挙げられる。対応としては、上記①反応温度や②硫酸/浸出残渣の添加量調整が必要となるが、ポリ硫酸鉄(Fe₂(SO₄)₃Poly Ferric Sulphate, PFS と呼ぶ場合がある)を 106TK14 や F-NTRL Tank に添加して、強制的に H₂S を酸化させる場合がある。

2. 製品生産量

MS は 2 トンフレコンで充填されて出荷されるが、MS1 袋で、ニッケルは 1 トンに相当する。(ざっくり 2 トン × 0.89(湿分 11%) × 0.56%(MS 固形分中の Ni 量)=0.999 トンのニッケル)

製品生産量は、朝 5 時～の 24 時間で生産された量をしめしている。バランスでは、Ni30,000 トン/310 日 (Process Design Criteria 記載の操業日数)なので、Ni97 トン/日となる。

計算は、Metal Balance から算出される計算上の生産量なので、この数値よりも製品生産量が低い場合は、どこかで滞留している MS が存在していることになる。リプロセス X 袋との記載がある場合は、高 Zn 濃度(Zn: 250ppm 以上)や高湿分(15wt%以上)で製品の Spec を満たさない MS Bag を MS Thickener 下で解袋・溶解して、系内に戻し、MS 中の Zn 濃度を希釈、Pressure Filter でろ過水分除去して、再度製品化することである。Spec Out した時に既に製品としてカウントされているので、リプロした際は製品としてカウントされない。

3. Ore Feed

Ore Thickener Underflow における品位であるが、Process Design Criteria では、Ni 品位 1.15wt%、Mg 品位 1.0wt%、C 品位 0.22wt%、Solid%40wt%である。

Ni 品位を上げることは、増産に直結する。しかし、HPAL の技術向上の観点からは、低い Ni 品位でどれだけ浸出率/回収率が向上できるかが重要である。

Mg 品位は、硫酸の消費量に影響している。また、最近では、Al/Mg の比が重要なパラメータであるとの知見がある。(週報参照) ざっくりでは、Mg の品位が高いと Ni 品位も高くなる。また、Al/Mg 比が上昇すると Ni の浸出率も上がる。(Al を意図的に入れてはどうかとの意見もある。) また、Mg が上昇すると Al の浸出率も減少するので、Ni 浸出率が向上する可能性があることが、実証されている。これにより、Mg 濃度を上げる試みがなされている。Mg 濃度を意図的に上げようとしたが、TMC からの Ore 分析値が、1.4mm で篩っておらず、(THPAL では Vibrating Screen 1.4mm 以下が HPAL Feed となるので、1.4mm 以下の分析値が必要。TMC 分析で Mg 高と分析されても、HPAL Feed の Mg 濃度が低いということが多々あり。) Ore Bulk の分析なので、足元、TMC に 1.4mm で篩ってもらうように依頼している。サブロライト系の鉱石は Ni と Mg が高い。ニッケル酸化鉱はラテライト(Laterite)鉱と呼ばれるが、表層付近のリモナイト(Limonite)鉱と少し深い所のサブロライト(Saprolite)鉱がある。TMC が販売しているのはサブロライト鉱である。

C 品位は、Autoclave 中の ORP(Oxidation Reduction Potential, 酸化還元電位)を制御する為に重要なパラメータである。Carbon は還元剤なので、Carbon が多いと、ORP が下がり、少ないと ORP が上がる。Autoclave の ORP が下がると 2 価 Fe が増加し、Pre-NTRL で中和した際、固形分はコロイド状?となり、De-Zn Polishing Filter の目詰まりを誘発させる。従って、C 品位は 0.15wt%に保つ必要がある。(表層の Ni 酸化鉱は Carbon が高く、深い所から掘られた鉱石で Carbon は下がると言われている。)

これにより、OPR は、550mV 以上に保つことが可能である。ORP が上がり過ぎ、1000mV 以上となることが過去あった、ORP が上がり過ぎる(900mV 以上)と、3 価 Fe が増加し、Pre-NTRL/NTRL で Limetone 過剰添加による CaSO₄(石膏)の生成を引き起こす。また、Limestone で中和し切れなかった場合は、脱 Fe が十分にできず、Zn 工程まで行くと、De-Zn 反応不良を引き起こし、操業は De-Zn 反応改善の為、H₂S を大量に吹き込むことになるが、FeS/MS の析出により、またもや Polishing Filter が目詰まりを起こす。また、Slurry Vent 配管の Scaling を引き起こす。

これら品位の調節は、鉱石をブレンドすることで実施されている。各 Stock Pile の 1.4mm 以下の分析値を確定して、操業状況にあったブレンド Ore を投入することが肝要である。

Ore Thickener Underflow の Solid %については、設計では、40wt%であるが、足元、43wt%を Target として操業されている。Underflow Density/Solid%は高く保てば、単位流量あたりの Ore 量つまり Ni 量が増えるので、増産要因となる。Density は、鉱種・凝集剤添加量・Bed Level・等によって調整される。(あと、Thickener の Turbodilution による攪拌) 軽元素である Mg が多くなると固形分の比重が減少するので、同 Bed Level に保持しても圧縮効果が薄れ、Solid%は減少すると考えられている。

Underflow Density が高くなり過ぎると、配管閉塞による Risk が増える。配管閉塞で流量が下がると Acid Shutdown を引き起こし、減産に寄与する。

4. HPAL

HPAL Plant にとって、GEHO Pump の Speed は最も重要な稼働率の指標である。GEHO が 120%で運転していれば、例えば下流側で設備停止しても、浸出された Ni は遅かれ早かれ製品として産出される。

GEHO Pump の 1 台の能力は、1 系あたりの 100%バランス流量に対して 90%の能力を有している。(100%のバランス流量は、516m³/hr より、516m³/hr x 90% = 464.4m³/hr が Maximum の能力。パラレル運転なの

れば、制御が容易となる。

CCD の Wash Ratio は、Wash Water(BarrenLiquor, m³/hr)を CCD#9 の Underflow 流量 m³/hr)で割った数値である。大きくなるほど、Wash Water の添加量が多くなり、CCD#4 の Overflow 中の Ni 濃度が薄くなる。MESIM 値では、W.R.=1.62、操業管理値は、1.4~1.7 程度である。

なお、設計時/Vender とのやりとり時に使用していた Wash Ratio の定義は、

$$[\text{Wash Water の質量流量(t/hr)}] / [\text{CCD\#9 Underflow の液相の質量流量(t/hr)}]$$

なので、注意すること。

例えば、100%のバランス値で計算してみると

Wash Water の質量流量:1,162t/hr、体積流量:1,133m³/hr、比重:1.03

CCD#9 の Underflow の質量流量:1,016t/hr、体積流量:698m³/hr、%Solid:43wt%、Slurry 比重:1.456 から操業管理値の W.R.は、

$$W.R. = 1133/698 = 1.62$$

一方、一般的に CCD 設計計算での W.R. (設計時/Vender とのやりとり時に使用)

$$W.R. = 1162/1016 \times (1-0.43) = 2.01$$

W.R.が大きいと CCD#9 の UF からの Ni ロスが低減できるが、系内への洗浄水分が多くなるので、CCD#4 液中の Ni 濃度が薄くなる。

以下、送付される操業状況の中で、記載されている項目について、設計時のメタル濃度与件他を示す。

Pre-NTRL pH = 1.5

103TK10 Ni 濃度:3.251g/L、Total Fe 濃度:3.280g/L、2 価 Fe 濃度:1.148g/L

CCD#9 Underflow Ni 濃度:0.13g/L、%Solid:43wt%

CCD#4 Overflow Turbidity:<200NTU

104TH01 Turbidity:<100NTU、pH=3.2~3.6、%Solid:30~40wt%

104PU01 3 価 Fe 濃度:0.15g/L、(Total Fe 濃度:1.31g/L、2 価 Fe 濃度:1.16g/L)

6. De-Zn

105TK05 の Zn 濃度は<5mg/L 以下を Target としている。これにより、製品中 Zn 濃度は 200ppm 程度となる。設計時のメタル濃度与件を示す。

105TK05/106TK01 Zn 濃度:0.583mg/L

7. MS

MS Reactor 内の反応性を評価する指標として、MS Reactor #4 の液中 Ni 濃度が記載されている。

数値が小さい程、MS 反応が良いということ。

設計時のメタル濃度与件を示す。

MS Reactor #4 Ni 濃度:0.040g/L

8. H2S

で、516m³/hr の流量を達成するには、Pump1 台で、258m³/hr となり、この時の GEHO の負荷は、258/464.4=55.6%である。) GEHO Pump の運転負荷は、LT Heater Feed 流量から計算によって実質の負荷%が決められているので、120%達成させる為には、パラレル 70%以上の負荷で運転され、かつ、1 系・2 系とも微妙に負荷が異なる。(しかしながら、半ば意図的に負荷を上げているとも取れる。設備への負荷としては、120%以上の負荷が掛かっているとすべき)

FAT は Free Acid Tenor, 遊離硫酸濃度と訳される。浸出反応で消費されずに残存、H⁺と SO₄²⁻に解離してイオンの状態で存在する硫酸の濃度をこう呼ぶ。

FAT の測定方法は従来法と現行法がある。従来法では、単純にアルカリ滴定していたが、指標として、必要なのは Autoclave 内で Metal を浸出している FAT であり、Mg の緩衝反応で消費されている Acid は考慮しない FAT である。(H₂SO₄ ⇌ H⁺ + HSO₄⁻、Mg²⁺ + 2HSO₄⁻ ⇌ Mg(HSO₄)₂ による緩衝反応) 従い、現行法では、Mg を Masking して滴定している。この差は、1.35 倍従来法の方が高く出る。例えば、現行法で 43g/L の場合、従来法だと 58g/L となる。

硫酸濃度を上げれば、浸出率は上がるが、Ti Lining 材を腐食させない程度に留める必要がある。次回の休転では、Ti Clad 材の厚みを測定して Data を残しておく必要がある。

HP Flash Tank の圧力は、設計与件 1680kPaG に対して、1750kPaG で運転されている。HP Flash Tank を圧力高めで運転することにより、HP⇒HT の回収蒸気量が増えるので、HT Heater 出口の Slurry 温度が上昇し、Autoclave での蒸気添加量が減少する。また、HPAL 系の熱回収効率が増加している状態になる。(TJCP 提案) 欠点としては、①回収蒸気増大による流速増加⇒配管磨耗を助長 ②GEHO Pump での Slurry 温度上昇により、Cone Valve の寿命が低下する ことが挙げられる。Monitoring が必要である。

設計時のメタル濃度与件他を示す。

(METSIM)

LP Ni 濃度: 6.029g/L、Al 濃度: 6.972g/L、Mg 濃度: 2.783g/L、残渣 Ni 品位: 0.07wt%、F-Acid: 45.974g/L(従来法)、Total Fe 濃度: 7.005g/L、2 価 Fe 濃度: 0.872g/L

(PDC)

3 価 Fe 濃度: 4.4g/L、2 価 Fe 濃度: 0.6g/L、(Total Fe 濃度: 5g/L より、3 価 Fe/Total Fe=88%)

Al: 5.0g/L、6 価 Cr: <0.1g/L、3 価 Cr: 0.24g/L

5. Pre-NTRL、CCD、NTRL

Pre-NTRL は、当初 pH=1.5 程度に保ち、ヘマタイト(Fe₂O₃)として固定された Fe の再溶解を防ぐべく導入された中和工程であったが、現状、pH は 2.7~2.9 で設定されており、液中の 3 価 Fe をほぼ除去する工程となっている。(脱 Fe 工程) NTRL で実施するより固形分が多いので、反応性が良い(反応 Potential の低い固形分表面に析出できるので)と考えられている。

pH を上げすぎると、2 価 Fe、Al、Si の共沈が多くなり、また石膏(CaSO₄)が析出するので、De-Zn Polishing Filter のろ過不良を引き起す。

Pre-NTRL の pH Control は、鉱石の Mg を見ながら、Autoclave の FAT を制御(硫酸添加量)して、Pre-NTRL の pH の制御(Limestone 添加量)する必要がある、操業スキルが必要。逆に言うと Ore の品位が安定してい

操業負荷率が記載されている。

設計与件能力(Max 負荷)は、1Train あたり 1,150Nm³/hr である。(41.9 t-H₂S/Day)

設計与件能力(Normal 負荷)は、1Train あたり 850.5Nm³/hr である。(30.49 t-H₂S/Day)

9. Limestone

設計与件能力(Max 負荷)は、123t/hr(Dry-Solid)、490.6t/hr(Slurry-Ton)、Slurru 濃度 25±3%

設計与件能力(Max 負荷)は、915,000t/y(Dry-Solid)

100%流量負荷バランス上の要求量:81.4t/hr(Dry-Solid)

10. F-NTRL、Chemical

VSLC からの Slaked Lime Slurry 受入れについて記載されている。

設計与件能力(Max 負荷)は、450,000t/y as 20% Ca(OH)₂ Slurry。稼働日数 310 日(7440 時間)

60.5t/hr(Dry-Solid)

F-NTRL Tankにて、空気を吹き込みながらアルカリ(石灰石 Slurry および消石灰 Slurry)を添加することにより、酸化中和反応を行い、液中に残存する重金属分を沈殿物として固定し、排水(排 Slurry)として無害化している。

資材単価が、石灰石:20USD/Ton に対して、消石灰:185USD/Ton であるので、中和剤として極力石灰石で中和、残りを消石灰で中和することが好ましい。

足元、F-NTRL#1 Tank で、pH を 5.5 以上まで上げ、Fe、Al を極力石灰石で中和することで原単位削減を図っている。(特に第 2 槽にて、添加空気量を増加させて 2 価 Fe を 3 価 Fe に酸化促進させて石灰石で沈殿させる。ORP 制御や F-NTRL 空気配分、pH の最適化等が必要であり、容易ではない。)

F-NTRL#1 Tank(石灰石中和槽)での Fe の酸化中和を促進するために、次回休転にて石灰石中和槽へのマイクロバブル発生器の設置を計画している。

F-NTRL 工程では、重金属分の Mn を除去する必要がある。Mn を沈殿させるには、ある程度 Mg を沈殿させないといけないが、Mg を中和するには、かなりの消石灰が必要である。一方、Mg は海水にも含まれているので、Tailing Dan への放流、また、Supernatant として海洋に放流するのに沈殿させる必要はない。

これに対応する為、F-NTRL#3 Tank(消石灰中和槽)およびテリングダム RC ピットにもマイクロバブル発生器を設置し、Mn の酸化能力を増強することで消石灰中和での設定 pH を低下し消石灰使用量を低減させる計画がある。

さらに、消石灰消費量削減の為、Mg を沈殿させず、Mn だけ選択的に沈殿させる方法が、Mn 砂(酸化マンガ、MnO₂)を使用する方法である。液中の Mn イオンは、MnO₂ が存在するとその表面に析出していき、Mn 濃度が減少する。CBNC では長年の操業により、Supernatant 配管内に MnO₂ 層ができ、送液中に Mn が除去されているらしい。THPAL では、まだ MnO₂ 層がなく、しかも PE 配管なので、析出し難い可能性があるので、Decand Pond にて Mn 砂を使用している。