

Title	硫化物相の形成を利用した低品位二次原料からのニッケルおよびコバルトの回収プロセスの研究
Author(s)	門前, 兼廣
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55920
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

博士学位論文

硫化物相の形成を利用した低品位二次原料からの
ニッケルおよびコバルトの回収プロセスの研究

門 前 兼 廣

2016年1月

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻

目次

第1章 序論	1
1.1 金属リサイクルの社会的背景	1
1.2 リサイクルプロセスのあるべき姿	4
1.2.1 リサイクル市場の特質	4
1.2.2 リサイクルプロセスが具備すべき能力	6
1.2.3 リサイクルプロセスの概念形	6
1.3 協働リサイクルプロセスの構成と課題	7
1.3.1 基軸プロセスの候補	7
1.3.2 非鉄製錬プロセスのリサイクルプロセスとしての側面	8
1.3.3 補完リサイクルプロセスの候補	9
1.3.4 現段階における協働リサイクルプロセスの問題点	10
1.4 本研究の目的	13
参考文献	14
第2章 廃棄物の硫化製錬における非鉄金属元素のマット、スラグ間の分配 — 実操業データの統計解析—	17
2.1 はじめに	17
2.2 解析方法	19
2.2.1 解析に用いた実操業のデータ	19
2.2.2 解析の原理	19
2.2.3 相関分析の方法	20
2.2.4 重回帰分析の活用	21
2-3 相関分析結果	21
2.3.1 $Fe_{(S/M)}$ と $M_{(M)}$ 、 $M_{(S)}$ 、 $M_{(M/S)}$ の相関分析	21
2.3.2 ダスト洗浄処理の影響	25
2.3.3 重回帰分析	31
2.4 考 察	33
2.4.1 $Fe_{(S/M)}$ と $Ca_{(S)}$ および $Na_{(S)}$ の相関関係について	33
2.4.2 $Fe_{(S/M)}$ と $Na_{(M)}$ の相関関係について	35
2.4.3 $Fe_{(S/M)}$ と $Zn_{(S)}$ の相関関係について	36
2.4.4 $Fe_{(S/M)}$ と $Pb_{(M)}$ および $Pb_{(M/S)}$ の相関関係について	36
2.4.5 $Fe_{(S/M)}$ と $Ca_{(M)}$ および $Ca_{(M/S)}$ の相関関係について	36
2.4.6 $Fe_{(S/M)}$ と $S_{(S)}$ および $S_{(M/S)}$ の相関関係について	37
2.4.7 $Fe_{(S/M)}$ と $Cu_{(M/S)}$ の相関関係について	37
2.4.8 Ni および Co の挙動について	38

2.5	まとめ	39
	参考文献	39
第3章	硫化製錬における非鉄金属元素と Na のマット、スラグ間の分配	41
3.1	はじめに	41
3.2	実験方法	42
3.3	実験結果	44
3.4	考 察	49
3.4.1	非鉄金属元素等のマット - スラグ間の分配比と $\text{Cu}_{(M)}$ との相関関係について	49
3.4.2	Na の非鉄金属元素の分配への影響について	52
3.4.2.1	Na の分配比について	52
3.4.2.2	Na の存在による $\text{Pb}_{(M)}$ の増大について	53
3.4.2.3	Na の存在による $\text{Cu}_{(S)}$ 、 $\text{Pb}_{(S)}$ 、 $\text{Ni}_{(S)}$ の減少について	54
3.4.3	$\text{Cu}_{(S)}$ の決定要因について	54
3.4.4	Co の分配比について	59
3.5	まとめ	60
	参考文献	61
第4章	高品位銅マットからの Ni,Co 濃縮相の抽出分離	63
4.1	はじめに	63
4.2	熱力学データに基づく Ni-Co 濃縮相の抽出分離の検討	64
4.3	実験方法	65
4.4	実験結果および考察	66
4.4.1	Ni および Co の濃縮度に対する Cu_2O 、Cu 添加量の効果	66
4.4.2	擬3元系で表した高温での2液相分離挙動の定性的解釈	67
4.4.3	$\text{Cu}-\beta\text{-S}$ 擬3元系における各元素のマット相・メタル相間の分配挙動	68
4.4.3.1	実験結果の定量的整理	68
4.4.3.2	$\text{Cu}-\beta\text{-S}$ 擬3元系と Cu-X-S 3元系との比較	68
4.4.4	乾式溶媒抽出による高濃度 Ni-Co 濃縮相の抽出分離	72
4.4.4.1	$\text{Cu}-\beta\text{-S}$ 擬3元系の2液相分離したメタル相、 マット相中の金属成分濃度	73
4.4.4.2	向流多段溶媒抽出のシミュレーション	74
4.4.4.3	並流多回溶媒抽出のシミュレーション	76
4.4.5	濃縮メタルと分離マットの後続プロセスへの適用性	77
4.4.5.1	濃縮メタル	78
4.4.5.2	分離マット	79
4.4.5.3	後続プロセスへの適用性の評価	80
4.5	まとめ	80

参考文献	81
第5章 低品位二次原料からニッケル・コバルトを回収する新たなプロセスの提案	83
5.1 はじめに	83
5.2 低融点の Ni-Co 酸化物含有相の調整	83
5.3 次工程で処理可能な溶銅の調整	87
5.4 次工程で処理可能な浸出液および浸出残渣の調整	88
5.5 まとめ	89
参考文献	89
第6章 低品位二次原料からニッケル・コバルトを回収する新たなプロセスフロー の提案とその評価	91
6.1 はじめに	91
6.2 本研究が提案する新たな抽出プロセスフロー	91
6.3 提案プロセスフローの採取率の推定	92
6.4 提案プロセスフローの処理対象量の推定	96
6.5 今後の検討課題	98
6.5 まとめ	99
参考文献	99
第7章 総括	101
謝辞	105
研究業績リスト	107
あとがき	109

第1章

序 論

1.1 金属リサイクルの社会的背景

非鉄金属製錬業におけるリサイクルの歴史は古い。初期のリサイクルは屑・滓(二次原料)の再資源化であり、それを原料とした一次地金の生産である。あくまでも屑・滓は原料であり、屑・滓の使用は資源確保の重要な手段であった。1950年代半ばごろの、末端のくず回収業者の買取り価格は、トタンくずは1貫目(約3.75 kg)が20円、ブリキくずは30~40円、鋳物くずは100円、銅くずは1,000円であったと記憶している。物価は現在の1/10以下であったが、この価格は現在の価格と遜色がなく、如何に当時の金属くずの価値が高かったかが窺える。

非鉄金属製錬業が、屑・滓が持っている価値よりもその再生にかかる費用の方が大きい、いわゆる廃棄物等の低品位二次原料の処理に着手したのは、1978年である¹⁾。創業のきっかけは、廃棄物の排出者からの要請を受けたものである。1976年の廃棄物処理法の改正によって、最終処分場の構造基準・維持管理基準が制定され、廃棄物の処分が簡単ではなくなったことが要請の理由であろう。その事業は表面的には廃棄物処理という体裁で進められたが、目指すところはこれもまた主に資源確保の観点から推進されたものであった。

わが国においては、増大する廃棄物に対する最終処分場の確保が難しいという状況があるため、1991年に廃棄物の発生抑制と環境保全を図るために「有るものを出来るだけ利用しよう」という再生資源利用促進法が制定された。国際的には、持続可能な開発のための27原則を宣言した「環境と開発に関するリオ宣言」が1992年に採択されたのを契機として、非鉄金属の回収事業の推進力は1990年代には地球環境保全の観点へと遷っていった。

1999年、著者は日本鉱業協会資源産業技術戦略策定委員会の「資源産業技術戦略」²⁾の取りまとめに従事するなか、リサイクル技術を非鉄製錬業の「資源循環社会への貢献、環境負荷の極小化」「資源セキュリティ」の手段と位置付けた。これと相前後して、前述の再生資源利用促進法の拡充のための議論として公表された「循環経済ビジョン」³⁾において、「現在、廃棄物の最終処分場の逼迫などの環境制約、将来的な鉱物・エネルギー資源の枯渇に対する懸念の増大などの資源制約、地球温暖化問題等に直面している我が国においては、環境と経済が両立した新たな経済システムを構築することが急務となっている。具体的には、従来のリサイクル(1R)対策を拡大して、リデュース(Reduce: 廃棄物の発生抑制)、リユース(Reuse: 部品等の再使用)、リサイクル(Recycle: 使用済製品等の原材料としての再利用)、いわゆる「3R」の取組を進めていくことが必要である」との提言がなされ、ここで初めて、リサイクルが資源セキュリティの手段として政策上で認識された。1973年のOPEC(石油輸出国機構)の原油価格の引き上げと原油禁輸措置(通称、オイルショック)、そしてこれに触発されたCIPEC(銅輸出国政府間協議会)の銅輸出量の削減から四半世紀も経過していたこともあって、リサイクルによる資源セキュリティの確保への関心は大き

くはなかったが、2004年以降の中国の資源輸出抑制的な政策の著しい強化⁴⁾によって、再び資源確保の側面での重要性が増し、現在に至っている。

本研究テーマに至るリサイクルの課題整理がなされていた2000年代初頭においては、社会からの企業に対する種々の要求が持ち上がっていた。グローバル化の進展に伴いその内容は、国際的なものが多かった。インターネットによって収集した、それらの国際的コンセンサスから非鉄製錬業のミッションを探ると、Fig.1-1に示すように、資源抽出効率の向上、事業運営における予防的措置を含む環境保全の実施、物質循環（再資源化）による社

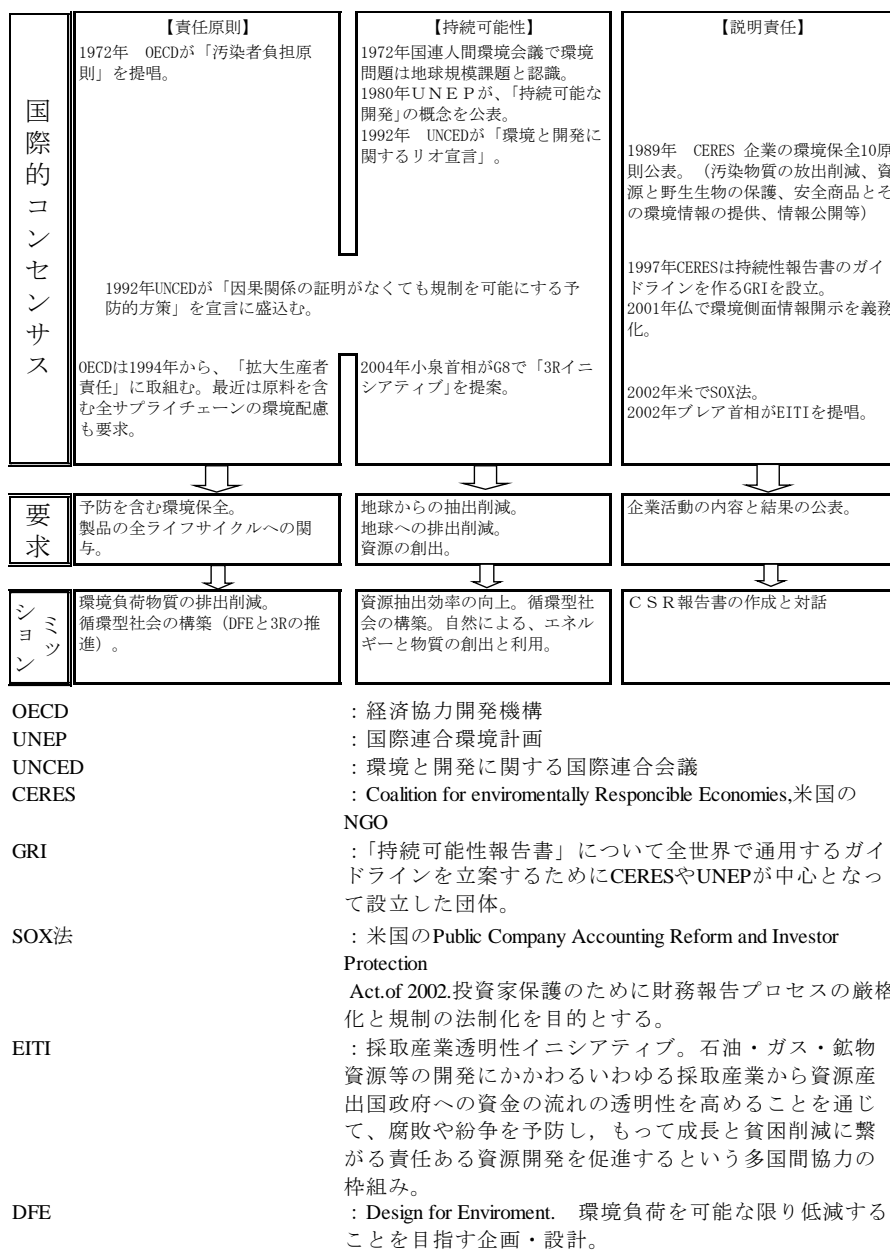
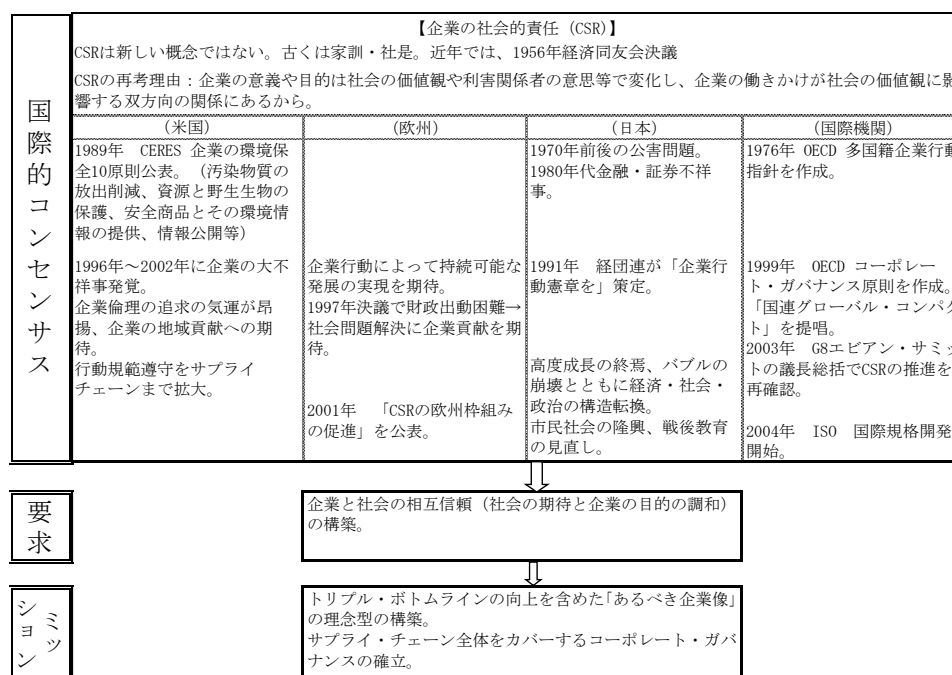


Fig.1-1 (a)国際多岐なコンセンサスから導かれる企業への要求および企業のミッション

会貢献が挙げられ、リサイクルには環境制約、資源制約の側面での重要性に加え、非鉄製錬業の社会的責務の要素も加わった。

社会からの非鉄製錬業に対するこのような要求の拡大にともない、初期においては、経済性が成り立ちやすい銅、亜鉛、鉛、貴金属が回収対象であったが、近年、回収の経済性の乏しいニッケル、コバルトをはじめとするいわゆるレアメタルが回収対象に加わり、二次原料中の濃度が極めて低い非鉄金属を効率よく回収する技術が求められている。



- サプライ・チェーン : 原材料の段階から製品やサービスが消費者まで届くまでの全プロセスを一つのシステムとしてとらえた時の名称。
- コーポレート・ガバナンス : 企業の不正行為防止と競争力・収益力の向上を総合的に捉え、長期的企業価値の増大に向けた企業経営の仕組み。
- トリプル・ボトムライン : 持続的発展の観点から、企業を[経済(財務)]に加え、「環境」「社会」面からバランスよく評価し、それぞれの結果を総合的に高めていこうという考え方。
- 国連グローバルコンパクト : コフィー・アナン国連事務総長が提唱したイニシアティブ。企業に対し、人権。労働権。環境。腐敗防止に関する10原則を提示。

Fig.1-1 (b)国際多岐なコンセンサスから導かれる企業への要求および企業のミッション

1.2 リサイクルプロセスのあるべき姿

1.2.1 リサイクル市場の特質

今後金属のリサイクルを推進しなければならない不要物は、多種多様の組成、形状のものが混在する使用済みの部材・部品・製品や分別残渣であって、リサイクルしたいものの中に混じっている余計な不要物、すなわち夾雑不要物である。夾雑不要物を処理するリサイクル事業は静脈産業と言われ、それゆえに以下のような特質をもっている。

(1) 制度が市場を作る。

経済学では「生産が市場を形成する」と言われるが、リサイクルにおいては「制度が市場を作る」。現在の日本では、工場や社会で発生した不要物は、法律に沿って、リサイクルまたは最終処分される。最終処分される不要物のリサイクルは社会的には望ましくとも、環境上の規制(=制度)がない場合は付加価値を生まないため、経済的には成立しない。制度ができて初めてリサイクル市場が誕生し、リサイクルプロセスは顕在プロセスになる。

そして、制度の誕生には長い懐妊期間が必要である。自動車シュレッダーダスト(使用済み自動車の筐体を破碎処理し、鉄くず等の有価物を採取した後の、見掛け密度の低い残渣で、プラスチック、ゴム、ガラス、細かい金属片などの混合物)等の引き取りとリサイクルを自動車製造業者等に義務づけた「使用済み自動車の再資源化に関する法律」(2002年7月制定、2003年1月施行)を例にとると、この法律の基礎となった「使用済み自動車リサイクル・イニシアティブ」(1997年5月)の議論が、産業構造審議会廃棄物処理・再資源化部会で始まったのが1995年10月⁵⁾であり、法律の根幹部分の施行が2005年1月であるので、議論の開始から制度の施行までに10年近くの歳月を要している。1997年当時、すでに国の支援に依る自動車シュレッダーダストの再資源化に関する技術開発は進行しており、事実、著者も1996年から始まった技術開発プロジェクト(通商産業省 エネルギー使用合理化鉦山等利用技術開発)に参加していた。したがって、この時間の経過はリサイクル技術の構築に時間を要したのではなく、リサイクルの費用負担等についての社会的合意を形成するための啓蒙期間と考えるべきであろう。したがって、新規のリサイクル設備が稼働し始めるまでには、事業運営の観点からは決して受容できない長い待ち時間が発生する。

さらに、制度によって作られた市場は、時間の経過による縮小が避けられない。すなわち、制度は現状の不要物のリサイクルを義務化するだけでなく、不要物の発生自体の抑制も要求するし、不要物の排出者も費用負担の削減のために不要物の量を削減し、不要物の性状をリサイクルしやすいものに改善するからである。したがって、リサイクル業者は、将来に生じる総量の減少と性状の変化を覚悟しなければならない。

(2) 費用圧縮を強く求められる。

社会的に見てリサイクルは望ましいというマクロの要請と、企業の利益追求または個人の費用負担というミクロの要請は合致しない。すなわち、リサイクルはなすべきもの、望ましいものとは理解しても、それによって生まれる付加価値は企業や個人が直接享受するものではなく、社会全体が享受する抽象的な、あるいは将来の子孫が享受する将来的な付

加価値であるため、費用負担を受容できないあるいは費用負担の受容範囲が狭くなる。廃PCBのように、状況によっては所有者にも直接的な危害を与える可能性があるものについては、高額な処理費用の負担も受容するであろうが、有用物の付加価値への対価に対しては、安い方がいいとの思いが一般的であるから、不要物の処理に対する対価は抑制したいという心理が働くことは避けがたい。

(1)で述べたような新たな制度に基づく不要物のリサイクルは、新たな市場の中で価格設定が行われるが、不要物の排出者の価格に対する判断は、今まで支払っていた埋め立て費用を基準にして行われる。埋め立て費用は、公的関与等もあるので市場価格が決まりにくい上に、次のような理由で低く抑えられている。最終処分場は将来無限に拡大することは出来ない枯渇性資源であるにもかかわらず、希少性を表す価値を処理費には組み込んではいない。また生活環境の保全上支障のないように将来にわたって行わなければならない処分場の管理費用も組み込まれていない。そのほか、脱法行為を前提とした廉価な処分もあって、埋め立て処分費は低く抑えられている。つまり、この抑制された処理費を基準に処理委託の取引交渉が行われることになる。ただし、このような価格の抑制は、リサイクルという環境制約の軽減のための社会コストを低減するという社会的合理性の側面もある。

(3) 市場が見えない

不要物の排出者からは、不要物の処理業界の実態、特に処理費用が見えないとの声をよく聞いた。このような状況を受け、優良な産業廃棄物処理業者を評価する「優良性評価制度」が、(現)公益財団法人産業廃棄物処理事業振興財団によって2005年4月に始まり、それが発展した「優良産廃処理業者認定制度」が「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」に位置付けられ、2011年4月に施行された⁶⁾。この制度では、事業者は、インターネットなどを通じた定期的な、保有施設、処理工程図、施設の管理状況、財務諸表、処理料金の提示方法などの公表が義務付けられている。

一方、不要物の排出者からは処理者に対して、不要物の性状等の情報を与えることが義務付けられている(廃棄物処理法施行規則第8条の4の2 第6)ものの、不要物であるがため、特に組成に関する情報は乏しい。さらに、将来の不要物の性状がどのようになるかの情報はほぼ皆無である。各種製品メーカーなどの動脈産業から、製品の機能情報は積極的に発信されるが、組成等の構成情報については機密保持の意味もあってほとんど発信されない。しかも、ハイテク製品の組成等の構成は、経済合理性に基づいて日々変化する。したがって、将来の市場を予想することは非常に困難である。

(4) 迅速対応が求められる

不要物の性状は日々変化するが、その情報は発信されない。そして不要物の発生は、生産を停止しない限り続く。生産があつて初めて企業の利益が生まれるから、生産は止められない。すなわち、不要物、とりわけ液状の不要物は一時的にせよ保管が容易ではないからその処理は一刻の猶予もない。よって、処理業者は、性状に不透明な部分があつても排出者からの処理要請には迅速な対応を求められ、それに応じられなければ受託量は縮小す

る。

1.2.2 リサイクルプロセスが具備すべき能力

リサイクル事業には上述のような特質があるので、リサイクルプロセスは次のような能力を備えていなければならない。

「(1) 制度が市場を作る」ので、市場が形成されるまでの待ち時間が事業運営に大きな影響を与えず、かつ処理量の減少や不要物の性状の多少の変化にも対応できる能力が必要である。すなわち、処理方法も設備もマイナーチェンジによって多様な不要物に対応できるプロセスでなければならない。

「(2) 費用圧縮を強く求められる」ので、多額の初期投資を必要とせず、かつ大きな規模での運営が必要である。ある大きさの規模を持った既存のプロセスを活用して、既存プロセスの本来の処理物と不要物との複合処理による規模のメリットを追求できるプロセスでなければならない。

「(3) 市場が見えない」および「(4) 迅速対応が求められる」ので、予測できない変化に柔軟に対応できる柔軟性に富んだプロセスである必要がある。すなわち、マイナーチェンジで多くの変化に対応できるプロセスでなければならない。

1.2.3 リサイクルプロセスの概念形

夾雑不要物から金属を回収し、上述のような要件を満足するプロセスの一つとして、Fig.1-2 に示す「既存金属製錬活用型プロセス」が挙げられる。すなわち、既存の金属製錬プロセスを基軸に据え（以後、「基軸プロセス」と呼ぶ。）、基軸プロセスで処理可能となるように種々の不要物の前処理プロセス（以後、「補完リサイクルプロセス」と呼ぶ。）を構築し、基軸プロセスと補完リサイクルプロセスとの協働によって、一つのリサイクルプロセス（以後、「協働リサイクルプロセス」と呼ぶ。）とするものである。

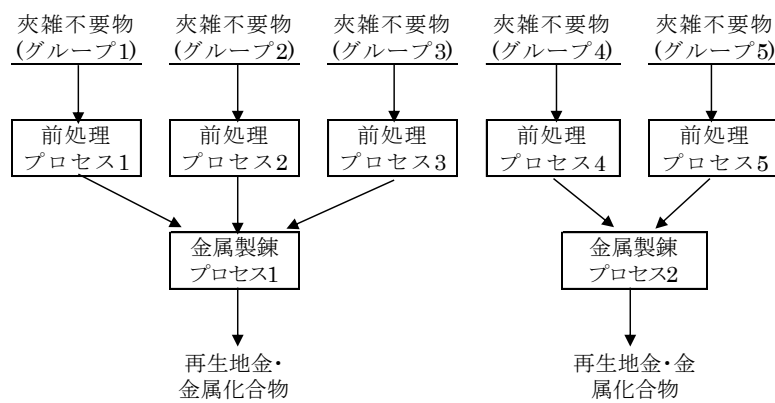


Fig.1-2 協働リサイクルプロセスの概念図

1.3 協働リサイクルプロセスの構成と課題

1.3.1 基軸プロセスの候補

金属製錬プロセスの骨格フローを Table 1-1 に示す。夾雑不要物を処理する協働リサイクルプロセスは、既存プロセスの本来の処理物と夾雑不要物との複合処理による規模のメリットを追求できるプロセスでなければならないので、消費量の多い金属の製錬プロセスが基軸プロセスとなりうる。消費量の多い金属としては、鉄、アルミ、銅、マンガン、シリコン、亜鉛、クロム、鉛、ニッケルがある。

Table 1-1 金属製錬プロセスの骨格フロー

No.	プロセスフロー				金属例	
1	原料		高温還元	メタル	Si	
2	原料 (酸化物)	還元	粗メタル	酸化精製	粗鋼	Fe
3	原料 (硫化物)	酸化	粗酸化物	還元蒸留	メタル	Zn
4			粗メタル	電解精製	メタル	Cu,Pb,Ni,Sn
5	原料	予備処理	清浄液	電解採取	メタル	Zn,Ni,Mn,Cr
6			清浄酸化物・ ハロゲン化物	還元	メタル	Ti,Ta,Nb,W
7			清浄酸化物	熔融塩電解	メタル	Al

夾雑不要物由来のリサイクル中間産物は、多種類の金属元素含んでいる。協働リサイクルプロセスで、基軸に据える金属製錬プロセスは、当該金属種の製錬を行うのは当然であるが、その製錬プロセスの中で、他の金属種の分離抽出の役目もしなければならない。もしそうでないならば、当該金属種の精製のみ製錬プロセスを使うことになるので、規模の拡大の効果は生まれない。

Table 1-1 から理解できるように、鉄の製錬プロセスは不純物の分離が酸素ポテンシャルの大小のみで行われるから、目的金属よりも貴な金属は不純物として鉄中に残留する。1,400~1,500°Cで、酸素に対して銅、亜鉛、鉛、ニッケル、モリブデン、コバルト、タングステン、すずは、鉄よりも貴である⁷⁾ので、酸化吹錬しても溶鉄中にトランプエレメントとして残留する。トランプエレメントは鋼材の品質あるいは製造過程に悪影響を及ぼすものであり、すでに許容値を超える恐れがあるところまで鋼材への蓄積が進んでいる元素もある⁸⁾。このため、鉄の製錬プロセスを協働リサイクルプロセスの基軸に据えることは困難である。

アルミは鉄よりも卑な金属であるので、ほとんどの元素がトランプエレメントとなる可能性があり、国内に製錬所もないので、基軸プロセスに据えることは鉄の製錬プロセス以

上に困難である。

けい素、マンガン、クロム、ニッケルはそのほとんどが鉄合金（後述の Table 5-3 の⑦国産酸化物は、そのほとんどが鉄製錬工程で金属となる。）であるので、鉄の製錬プロセスと同様に不純物の分離が酸素ポテンシャルの大小のみで行われる。さらにこれらの金属種のうち、国内で生産される純金属はニッケルの約5万tのみである。したがって、けい素、マンガン、クロムおよびニッケルの製錬プロセスは基軸に据えることは困難である。

以上の議論から、No.3、4、5 の、銅、亜鉛、鉛などのアルミを除く非鉄ベースメタルの製錬プロセスが、協働リサイクルプロセスの基軸にできる可能性がある。

1.3.2 非鉄製錬プロセスのリサイクルプロセスとしての側面

非鉄金属の主たる原料である精鉱(鉱石を粉砕し、浮遊選鉱により非鉄金属を濃縮したもの)は、硫化物である。このため、非鉄金属製錬は、精鉱を酸化し、過剰に酸化した分を還元して金属とするというのが基本操作である。鉄製錬と比べると、酸化反応が主体となるために発熱を伴うこと、高純度の地金を作るために最終の操作として電解精製を持っていることが特徴である。このような非鉄金属製錬プロセスを概念的に整理したものを Fig.1-3 に示す。

リサイクル原料を装入することができる工程を二重枠で示すが、これらは、発熱反応又は加熱操作を伴うか、溶液による溶解操作を伴う工程である。酸化工程は、精鉱の処理を目的としているため、また浸出工程は酸での溶解を目的としているため、生産性の観点から粉状又は粒状の形態を有するリサイクル原料でなければ処理できない。二次酸化工程は、酸化のための送風をしながら、あるいは発生ガスを吸引しながら原料を装入するため、飛

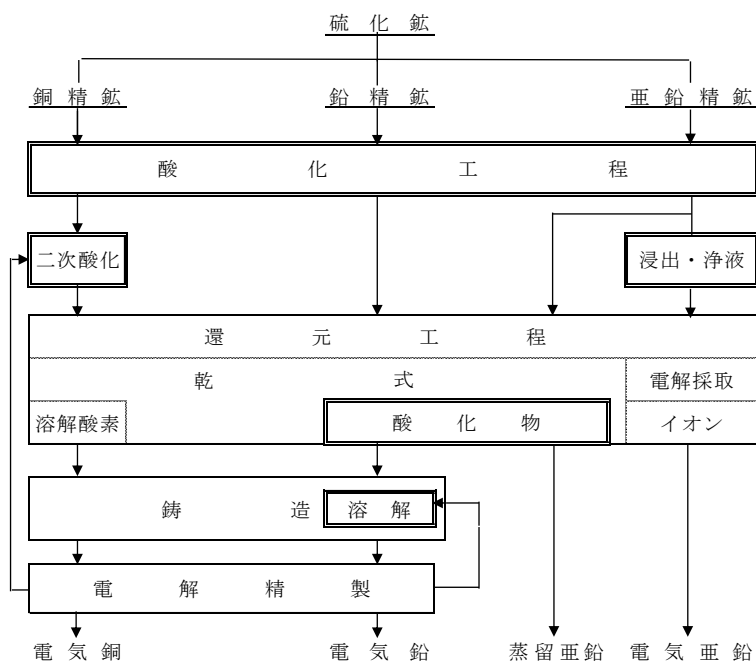


Fig.1-3 非鉄金属製錬プロセスの概念図

散しないよう、リサイクル原料は塊状でなければならない。また乾式酸化物還元工程は、非鉄金属原料と還元剤から成る充填層に送風して還元操作を行なうので、通風可能な充填層とするためには、リサイクル原料は塊状で装入しなければならない。

非鉄金属製錬工程では、精鉱の酸化によって発生する二酸化硫黄から硫酸を製造する過程で炭化水素が混入すると製品となる硫酸が着色するので、炭化水素源となるプラスチック類などの有機物の装入を制限したり、焼却などの前処理で除去したりする。塩素は製錬設備の腐食原因となり、また目的金属の塩化揮発を誘発するので、塩素含有物についても、同様の処置を取っている。さらに、目的金属の含有分の低いものは、回収金属量が少なく、生産効率が低くなるので、装入できない。したがって、種々雑多の性状の不要物を直接原料としては装入できない。

1.3.3 補完リサイクルプロセスの候補

著者が事務方として取りまとめた、経済産業省調査報告書「非鉄金属製錬の有する現状リサイクル技術情報整理及び循環型社会の更なる構築に向けた活用策等の検討」(2004.3)⁹⁾で整理したリサイクル適用技術の中で、次に示すプロセスは、リサイクル品・廃棄物を原料とするいわゆる「二次非鉄製錬プロセス」であり、「一次製錬プロセス」の原料を産出しているので、夾雑不要物の補完リサイクルプロセスとして活用可能である。

(1)半溶鉱炉法¹⁰⁾

この方法は、製鋼煙灰、亜鉛電鍍滓や銅・銀系のリサイクル原料を石炭で還元し、亜鉛・鉛を含む粗酸化亜鉛と銅・銀を含むマットおよび酸化鉄・シリカを主成分とするスラグが産出する。カーボン過剰で亜鉛を還元揮発する際に大部分の鉄は還元されメタリックの状態になるので、これが炉内で炉鉄原因となりやすい。この炉鉄の蓄積を抑えることが連続操業の決め手となる¹¹⁾。不要物中に鉄分が多い時には貴な金属が鉄分に埋もれないように操業条件を選択する必要がある。

(2)塩化揮発法^{12,13)}

この方法は、廃棄物等に塩化カルシウムを添加し、キルン内で1,000℃以上(実際には1,200～1,240℃¹⁴⁾)の高温で焼成する。非鉄金属類は塩化揮発し、排ガス洗浄液から湿式で数種類の混合物として回収される。揮発残渣は鉄を主成分とする焼成ペレットであり、製鉄原料となる。鉄分を製鉄原料にするがゆえに、最終的には酸化カルシウムとしてペレットに混入する塩化カルシウムの添加量が制限されるので、原料中の銅・鉛・亜鉛等の含有率については制限がある。銅・鉛・亜鉛・金の揮発率は90%台であるが、銀の揮発率は80%強である。一方、後述の硫化製錬では、銀のマトースラグの分配比が270程度¹⁵⁾(単純換算すれば、回収率は99.6%)であるので、塩化揮発の方が銀の回収率は低いということになる。さらに不都合なことは、ニッケル、コバルトの塩化揮発は望めないことである。

(3)硫化製錬法¹⁾

この方法は、反射炉タイプの溶解炉で、メッキスラッジ等の産業廃棄物や低品位原料を

硫化剤とともに炉内に装入し、オイルバーナで 1,200℃ から 1,400℃ に加熱・溶融し、貴金属を含み銅を主成分とするマット、鉛・亜鉛を含むダストを回収するとともに、他の成分はスラグとして固定する。回収対象とされる銅、鉛、亜鉛、貴金属等の非鉄金属の多くは鉄に比べて酸化物よりも硫化物を作りやすく¹⁶⁾、硫化物からの個別の非鉄金属の抽出は硫化鉍を原料とする非鉄製錬で行えることから、これらの非鉄金属の回収には、硫化製錬が適用されている。二次原料中の銅の濃度が高いためマットの主成分は銅となる。わが国においては硫化鉍を原料とする大規模銅製錬所が稼働しており、この銅製錬所が二次原料から製造される銅マットを受容できることも硫化製錬が行われる大きな理由の一つである。マットを中間産物として生成させる方式では、まずマットースラグ間の平衡、次いで金属ースラグ間の平衡というように金属と硫黄の親和力差と金属と酸素の親和力差の両方を分離に利用することができ、さらに硫化物の揮発による分離も期待できる¹⁷⁾など、共存元素の多い夾雑不要物の製錬法として適している。

以上の議論から、ここに挙げた三つのプロセスの中では、種々の元素を取り扱う補完リサイクルプロセスとしては、硫化製錬法がもっとも適していると考えられる。

1.3.4 現段階における協働リサイクルプロセスの問題点

著者もプロジェクトフォーメーションに参画した経済産業省「非鉄金属の同時分離・マテリアルリサイクル技術開発」(2002～2003 年度)でダストの湿式処理が完成した硫化製錬¹⁸⁾と自動車シュレッダーのリサイクル法制化以降実用化が急速に進んだキルン式ガス化溶融炉又はガス化改質炉¹⁹⁾を補完リサイクルプロセスとして協働リサイクルプロセスを組み上げると、Fig1-4 に示すフローとなる。

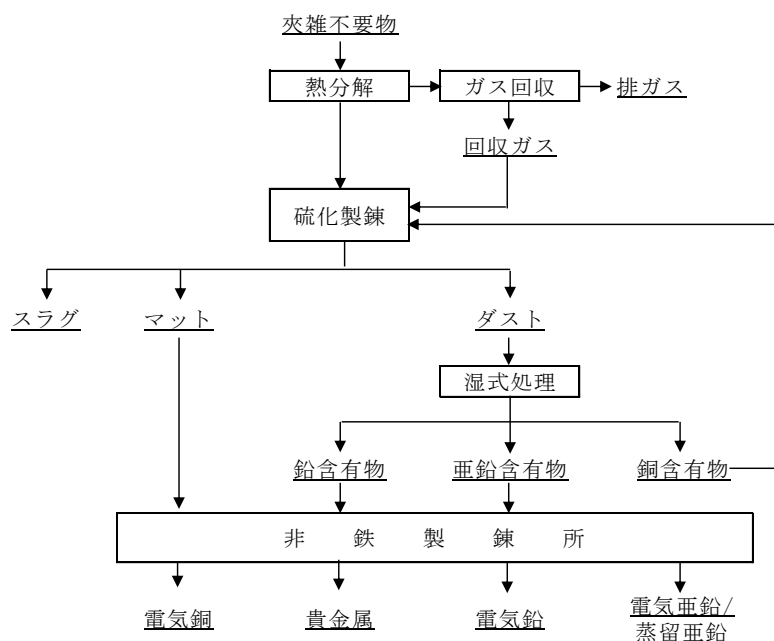


Fig.1-4 現段階における協働リサイクル・プロセス

このプロセスにおいては、可燃成分を熱分解して可燃性ガスを回収し、後段の硫化製錬で燃料とする。Fig.1-5 に示す実操業例の硫化製錬^{20,21)}では、鉄・アルミ・非鉄金属・土石成分等の不燃成分を硫化剤と共に全量を反射炉で高温に加熱して熔融処理を行って、非鉄金属濃縮物である銅マットを回収し、鉄・アルミ・土石成分等の不純物はスラグとして排出する。銅マットは銅製錬の原料とし、スラグは土木建築用資材として活用する。発生するダストは湿式処理をして脱塩し、銅、鉛、亜鉛の含有物はそれぞれ地金を回収するために再処理する。

主産物である銅マットは、Fig.1-6 に示す実操業例の銅製錬所²²⁾で、リサイクル原料のひとつとして転炉へ装入し、一次原料である精鉱を自溶炉で酸化製錬して製造された銅マットとともに酸化製錬する。

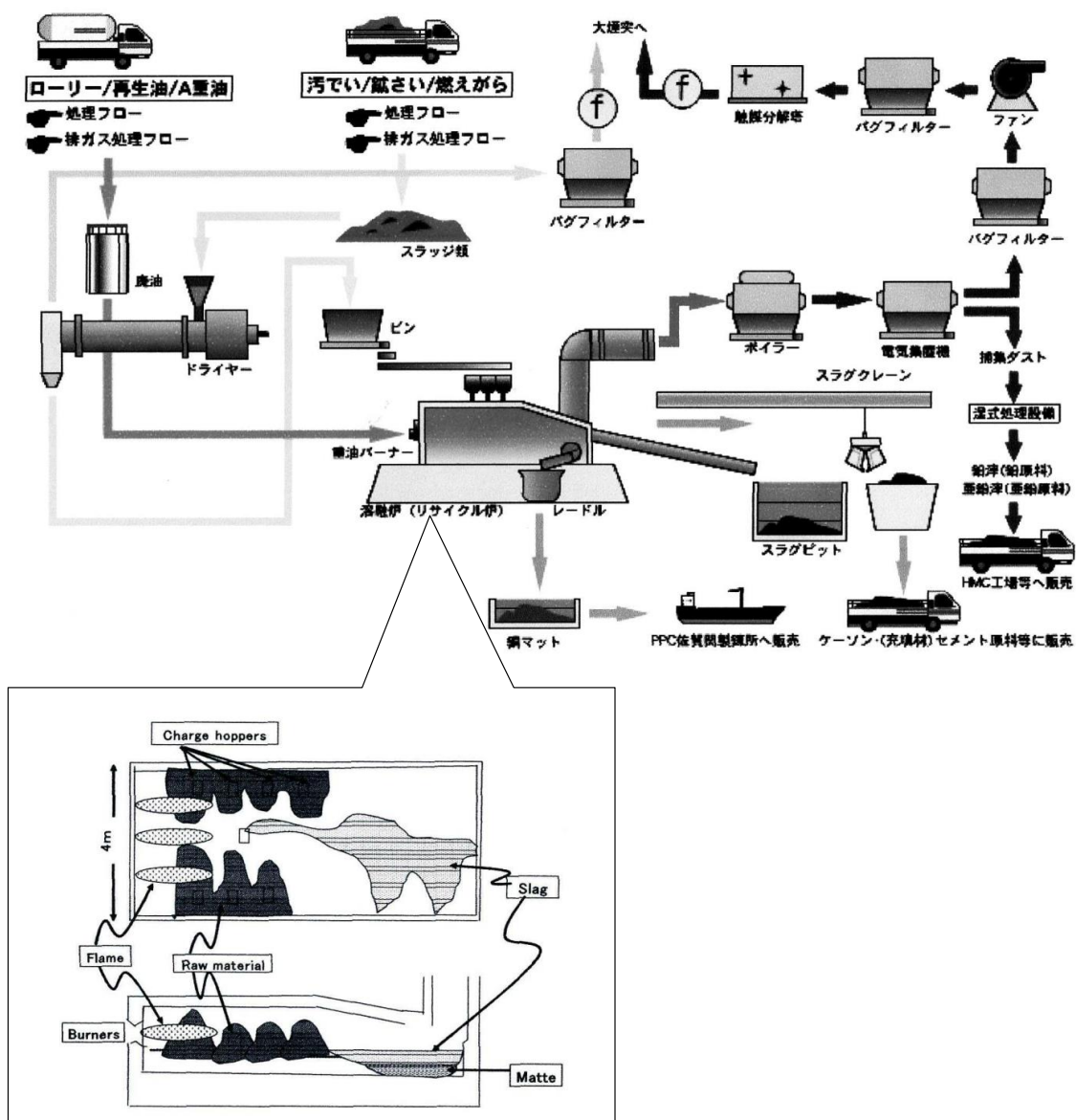


Fig.1-5 硫化製錬の実操業例フローシート^{20,21)}

自溶炉の反応:

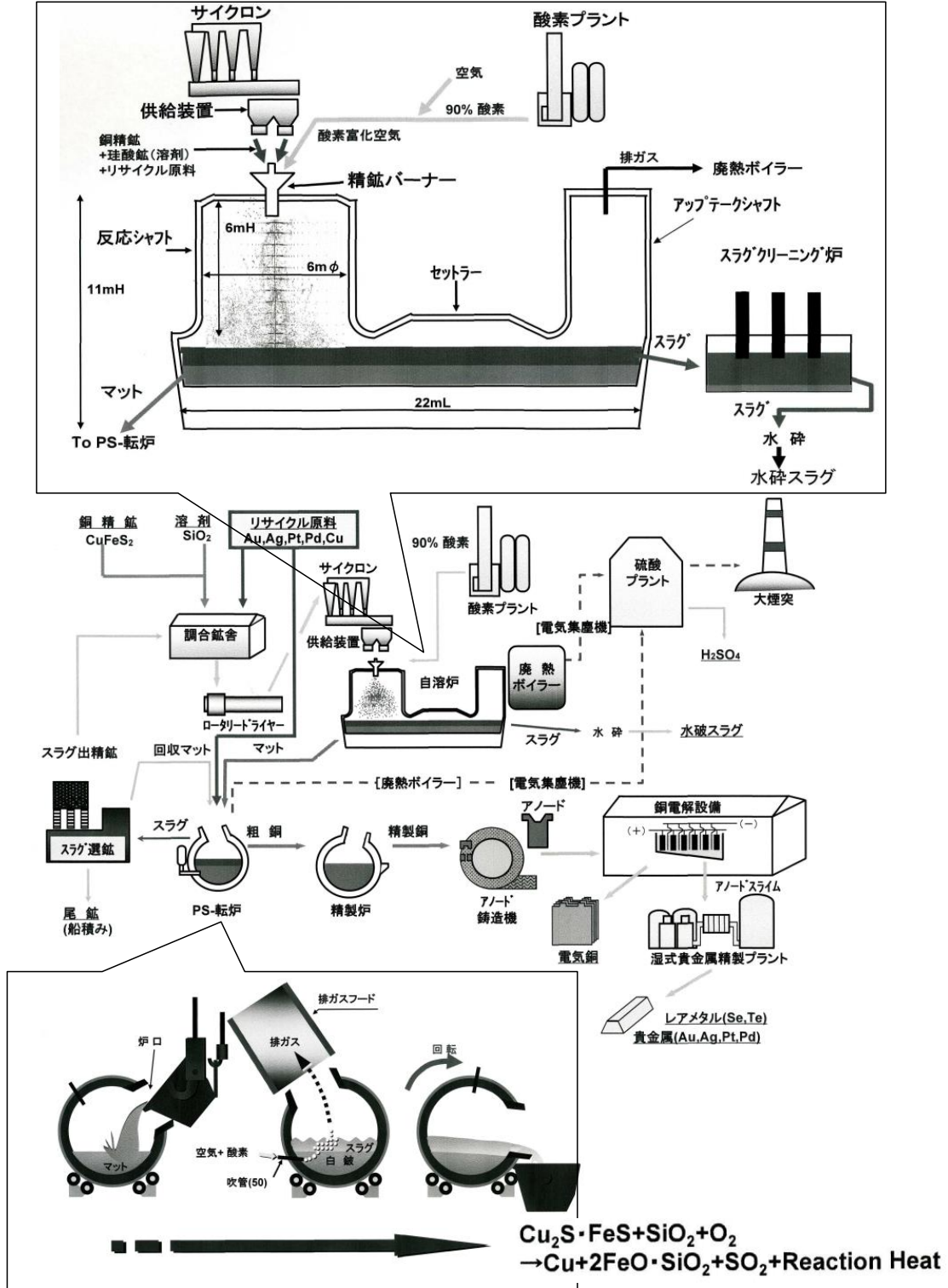
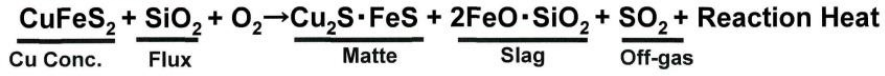


Fig.1-6 銅製錬の実操業例フローシート²²⁾

Fig1-4 に示すプロセスは不燃物をすべて溶解するために、多大のエネルギーを必要とし、かつ溶解炉やその排ガス処理設備が大きくなるので設備投資額が大きくなる。鉄・アルミは回収されず、金属よりも経済的価値が低いスラグになる。マットにはニッケル・コバルトのようなレアメタルが含まれるが、続く銅製錬所での転炉処理ではそのほとんどが酸化物としてスラグへと溶解し、硫化製錬でニッケルやコバルトがマットに濃縮されるにもかかわらず、そのほとんどが回収されていない。ニッケルやコバルトはレアメタルの一種であり、その資源確保は国内製造業の国際競争力の維持や強化の観点から極めて重要である。よって、ニッケルおよびコバルトの効率的な回収は、硫化製錬の補完プロセスとしての喫緊かつ最大の課題のひとつとなっている。

1.4 本研究の目的

本研究は、硫化製錬と既存のニッケル・コバルト溶媒抽出プロセスを活用して、低品位二次原料からニッケルおよびコバルトを回収する新たなプロセスを提案することを目的とする。具体的には、

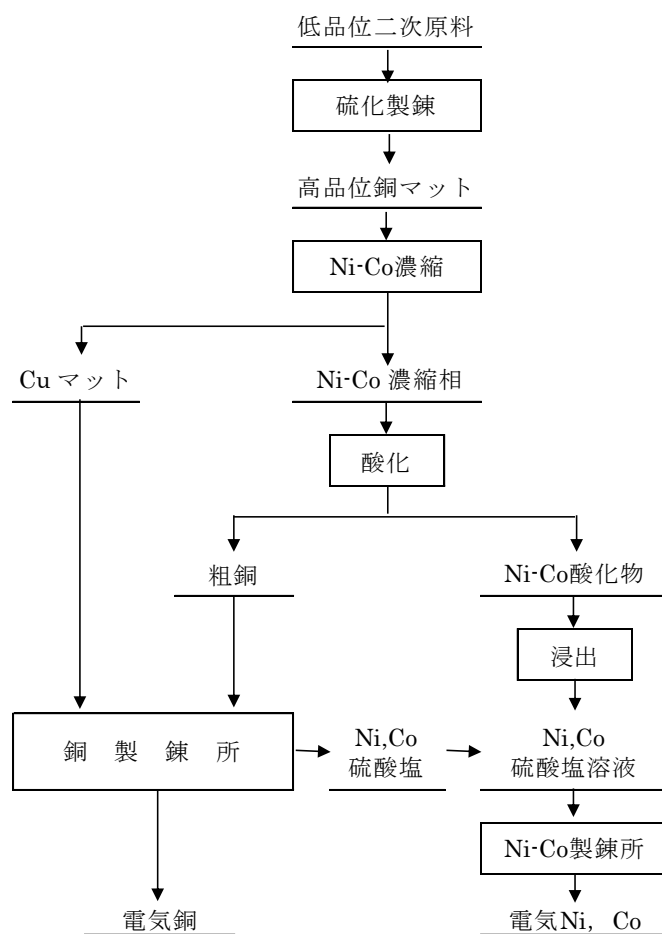


Fig.1-7 想定フロー・シート

①硫化製錬によって、二次原料中にわずかしが含まれないニッケルやコバルトを回収するためには、マット品位（マット中の銅濃度）を上げてニッケルやコバルトをマット中に高濃度に濃縮する必要がある。この際、銅や回収対象の非鉄金属が、マット品位の上昇に伴ってスラグロスすることが懸念される。このため、低品位二次原料の硫化製錬において、銅、ニッケルやコバルトのスラグロスを抑制しつつ、ニッケルやコバルトを高濃度に含有する高品位銅マット（銅濃度の高い銅マット）を溶製する方法を見出すこと、

②高品位銅マットを既存の銅製錬所の転炉で処理した場合、そのほとんどはスラグロスになり回収されない。これを避けるために、高品位銅マットからニッケルやコバルトをより高濃度に濃縮した相（以下 Ni-Co 濃縮相という。）を抽出する方法を見出すこと、

③Ni-Co 濃縮相を用いた銅アノードを電解精製する電解液から、もしくは Ni-Co 濃縮相の酸化吹錬により得られる酸化物の硫酸浸出液から、ニッケルやコバルトの硫酸塩を得て、既存のニッケル・コバルト溶媒抽出工程でのニッケルとコバルトの回収に適用可能かどうかの検討、

を目的とする。これらの達成により、Fig.1-7 に示す、低品位二次原料からニッケルおよびコバルト抽出分離する一連の回収プロセスを完成させる。

参考文献

- 1) 平林 雋：Journal of MMIJ, 109(1993), 949-952.
- 2) 「鉱山」5月号,(日本鉱業協会・金属鉱山会,平成12年5月25日発行),pp1-18.
- 3) 通商産業省環境立地局編：循環経済ビジョン 産業構造審議会地球環境部会、廃棄物・リサイクル部会合同基本問題小委員会報告書「循環型経済システムの構築にむけて」,(財)通商産業調査会出版部, 2000年5月31日.
- 4) 福田一徳：Journal of MMIJ, 124(2008),426-434)
- 5) 河村徳士、武田晴人：RIETI(独立行政法人経済産業研究所) Policy Discussion Paper Series 14-P-012「通商産業政策(1980～2000年)の概要(5)立地・環境・保安政策」2014年8月
- 6) 環境省廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課：優良産廃処理業者認定制度運用マニュアル(http://www.env.go.jp/recycle/waste/attach/manual01_inst-1.pdf)
- 7) 日本金属学会：新制金属講座新版製錬篇非鉄金属製錬,(日本金属学会 仙台,1964) p.292.
- 8) 片山裕之,水上義正：まてりあ,35(1996),1283-1289。
- 9) 経済産業省調査報告書「非鉄金属製錬の有する現状リサイクル技術情報整理及び循環型社会の更なる構築に向けた活用策等の検討」(2004.3)
(http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/data/research/151106-2_nkk.html)
- 10) 平山義己：Journal of MMIJ,109(1993),1118-1120.
- 11) 荒巻正春ら：Journal of MMIJ, 93(1977),341-345.
- 12) 重松武雄：Journal of J.MMIJ,84(1968),876-880.

- 13) 小笠原正巳 : Journal of J.MMIJ,83 (1967),879-885.
- 14) 矢口公彦 : Journal of MMIJ,97 (1981),801-806.
- 15) G.Roghani,Y.Takeda and K.Itagaki: Met.Mat.Trans.B,31B (2000),705-712.
- 16) 金属学会編 : 非鉄金属製錬,(日本金属学会,仙台,1964), p.57.
- 17) 金属学会編 : 金属便覧,(日本金属学会,仙台,1987),p222.
- 18) 赤木進ら : Journal of MMJ,123 (2007),763-767.
- 19) 環境省中央環境審議会廃棄物・リサイクル部会廃棄物処理基準等専門委員会 (第 6 回 2003 年 3 月 26 日) 資料 2,(<http://www.env.go.jp/council/former2013/03haiki/y032-06.html>)
- 20)http://www.nikko-kankyo.co.jp/02_recycl/
- 21)宮林良次ら : 高温学会誌,32(2006),281-288.
- 22) 日野順三 : 廃棄物資源循環学会, リサイクルシステム・技術研究会第 5 回講演会, 見学会特別講演資料, 2010, pp.20,21,23.

第2章

廃棄物の硫化製錬における非鉄金属元素の マット、スラグ間の分配

—— 実操業データの統計解析 ——

2.1 はじめに

廃棄物等の品位が低い二次原料からの銅、亜鉛、鉛、貴金属等の非鉄金属の回収は、これらの非鉄金属が硫化物を作りやすく、硫化物からの個別の非鉄金属の抽出は硫化鉱を原料とする非鉄製錬で行えることから、二次原料中の非鉄金属を硫化してマットを製造する硫化製錬が適用されている。

二次原料を用いた硫化製錬では、Fig.2-1 に示すように、非鉄金属の酸化物や塩類を含有する二次原料（汚泥類、ダスト類、廃プリント基板類）と、硫化剤である硫化鉄（FeS）を高温で熔融し、銅、鉛、貴金属などの有価非鉄金属を二次原料中の濃度が高い銅を主成分とするマット中に濃縮する。硫化剤の主成分である鉄と、珪素、カルシウム、アルミニウムなどの脉石成分（溶剤の主要成分）はスラグになる。このプロセスで発生するダストは有価非鉄金属を含むので、回収した後二次原料とともに熔融炉に戻し再熔融する。非鉄金属を濃縮した銅マットは銅製錬の原料として使用され、スラグは土木建築用資材として利用される。

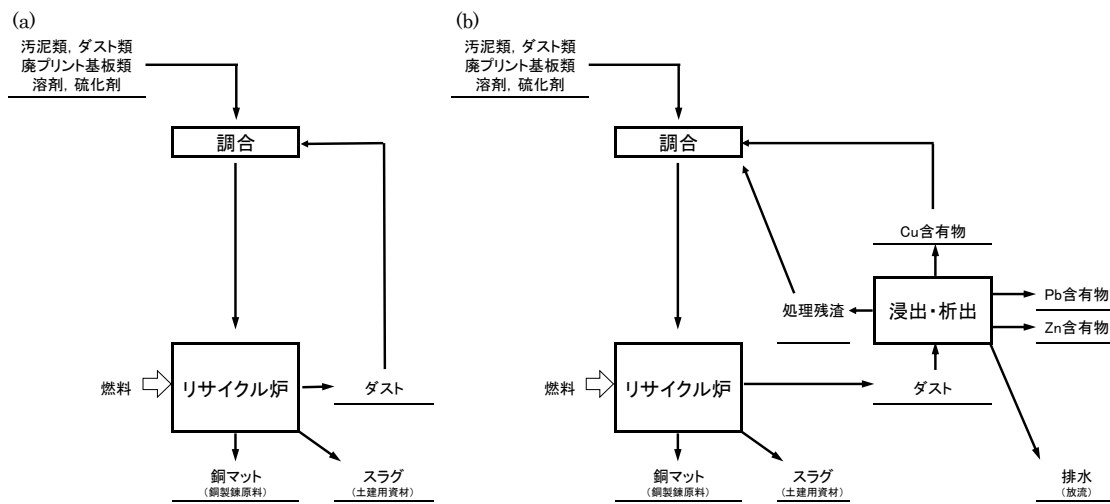


Fig.2-1 低品位二次原料の硫化製錬のフロー・シート

(a) : 通常操業、(b) : ダスト洗浄実施

Fig. 2-2 は、各種金属 M の硫化物が酸化し、酸化物と硫黄を生成する反応、



の標準ギブスエネルギー変化 ΔG° を温度の関数として表したものである¹⁾。硫化剤として FeS を用いた Fig.2-1 の硫化製錬の基本反応は、

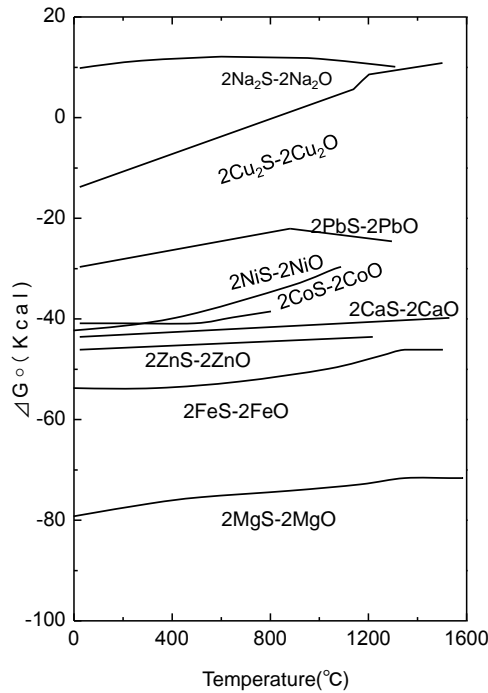


Fig. 2-2 種々の金属の反応式 $2MS + O_2 = 2MO + S_2$
の標準ギブスエネルギー変化



であるので、(2-1)式の ΔG° がFeより大きいCuやNa（以下、上方元素という）はFeSとの反応により硫化物を生成しマットを、Feや ΔG° がFeと近いZn、Feより小さいMgなどは酸化物を生成しスラグを形成する。

二次原料中の濃度が極めて低い、例えばNiやCoなどの非鉄金属を効率的に回収するためには、これらをマット中に濃縮しなければならない。そのためには、マット中の不純物であるFeSを除去しなければならない。すなわち、マット品位を上げなければならない。二次原料、溶剤、硫化剤は、目標のマット品位を達成でき、スラグの流動性を損なわず且つ有価非鉄金属のスラグロス抑制できる組成になるように調合される。しかしながら、マット品位が上昇するとマット中に残留するFeSが減少するため、一旦硫化物を形成した非鉄金属の酸化が生じ、スラグロスの増大を招く。特に、NiやCoは(2-1)式の ΔG° がFeよりわずかに大きいだけであるので(Fig.2-2)、酸化物を生成しやすくスラグロスを生じやすい。

スラグロスの抑制とは、マット品位が高くても回収対象とする非鉄金属のマットとスラグ間の分配比を維持するか、または向上させることである。マット品位と分配比の関係については矢沢ら²⁾の研究があるが、スラグ組成がシリカ飽和であり、実際の硫化製錬とは大きく異なる。幸いにも、我国では長年に亘って二次原料の硫化製錬が行われており、種々の操業条件でのマットとそれに対応するスラグの組成の膨大な蓄積がある。この操業デー

タを詳細に解析することは、高マット品位を実現しつつ、各種非鉄金属のマットースラグ間の分配比を維持・向上する技術の開発に、大きなヒントを与えてくれるに違いない。

本章では、2000年前後の約10年間に日鉱金属(株) (現 JX 日鉱日石金属) の二次原料の硫化製錬で蓄積された、マットとそれに対応するスラグの化学分析値対から、各種非鉄金属のマットースラグ間の分配に及ぼす操業中の酸素分圧の影響を、鉄のスラグーマット間の分配比を指標として解析した。

2.2 解析方法

2.2.1 解析に用いた実操業のデータ

実操業で蓄積されたマットとそれに対応するスラグの化学分析値対は次の二つに大別される。

(a) 通常操業時の化学分析値対

Fig.2-1(a)に示すフローに従い、発生するダストを溶融炉に全量繰返したときのマットとそれに対応するスラグの組成の化学分析値対。

(b) ダスト洗浄処理を行なった場合の化学分析値対

消費エネルギーの削減、処理量の増大を目的として、湿式処理で発生ダストから Cu、Pb、Zn を抽出し、Cu と抽出残渣を溶融炉に繰返した場合(Fig.2-1(b)) (以下、ダスト洗浄処理という。) のマットとそれに対応するスラグの組成の化学分析値対。

通常ハロゲン化物やアルカリ化合物は酸化物中へ溶解し、融点の低い液相を形成するので、廃棄物等を原料とする硫化製錬のスラグの特性は、一般的な非鉄製錬のスラグの特性とは異なる。ダスト洗浄処理を行うとハロゲンやアルカリ金属は浸出除去されるので、一般的なスラグの特性に近づく。(a)と(b)を比較すると、各種非鉄金属のマットースラグ間の分配に及ぼすハロゲンとアルカリ金属の影響を明らかにできる。

2.2.2 解析の原理

マット品位を決める大きな要因は、熱力学的には酸素分圧であり、酸素分圧が大きくなるとマット品位は一般的に高くなる。しかし、実操業において日常的に酸素分圧を測定することは困難であり、日々の操業に対する酸素分圧のデータはない。マット溶錬は(2-2)式のように硫化鉄の酸化とともに進行するので、(2-2)式の部分反応



の平衡定数 K_{Fe} と FeS、FeO の活量 a_{FeS} 、 a_{FeO} と O_2 、 S_2 の分圧 p_{O_2} 、 p_{S_2} の間には次式が成立する。

$$a_{\text{FeO}}/a_{\text{FeS}} = K_{\text{Fe}} \times (p_{\text{O}_2}/p_{\text{S}_2})^{1/2} \quad (2-4)$$

矢沢³⁾は、「銅溶錬過程における SO_2 分圧は、燃料の使い方などによるが 0.1atm 前後とみることができる。」として種々の熱力学的な解析を行っている。銅の溶錬過程の基本は、硫化鉱中の硫化鉄と硫化銅に酸素を添加し、硫黄を SO_2 として気相へ移動させるものであ

り、生じる反応は(2-3)式と同じである。そこで、矢沢にならって p_{S_2} は一定であるとみなすと、(2-3)式の平衡から $p_{O_2}^{1/2}$ は FeO と FeS の活量の比 a_{FeO}/a_{FeS} に比例する。実操業の条件内では FeO と FeS の活量係数は一定と近似でき、FeO と FeS のモル分率の比は重量%の比にほぼ比例するので、Fe のスラグーマット間の分配比 $Fe_{(SM)}$ と p_{O_2} との関係は次式で表すことができる。

$$\begin{aligned} p_{O_2}^{1/2} &= A \times a_{FeO} / a_{FeS} = A \times (\gamma_{FeO} \times N_{FeO}) / (\gamma_{FeS} \times N_{FeS}) \\ &= B \times (\text{Fe wt\% in slag}) / (\text{Fe wt\% in matte}) = B \times Fe_{(SM)} \end{aligned} \quad (2-5)$$

ここで γ 、 N は、それぞれ FeO、FeS の活量係数とモル分率を表し、A、B は定数である。

(2-5)式は $Fe_{(SM)}$ が $p_{O_2}^{1/2}$ に比例することを示しており、 $Fe_{(SM)}$ を酸素分圧の指標としてよいことが示される。

以下の解析では、ある操業状況下でのマットの組成とそれに対応するスラグの組成から、 $Fe_{(SM)}$ と各種金属元素 M のマット中とスラグ中の濃度(それぞれ $M_{(M)}$ と $M_{(S)}$) およびマッ トー スラグ間の分配比($M_{(MS)}$)、すなわち $M_{(M)}$ 、 $M_{(S)}$ 、 $M_{(MS)}$ と $Fe_{(SM)}$ との相関分析を行い、 $M_{(M)}$ 、 $M_{(S)}$ 、および $M_{(MS)}$ と $p_{O_2}^{1/2}$ との相関の有無を解析した。

2.2.3 相関分析の方法

$M_{(M)}$ 、 $M_{(S)}$ 、 $M_{(MS)}$ と $Fe_{(SM)}$ との相関分析を、(i) 回収対象元素である Cu, Pb, Zn, Ni および Co、(ii) 二次原料に含まれることが多く、(2-1)式の ΔG° が Cu に近いため Cu との分離が困難と想定される Na、(iii) 硫化剤の主成分である Fe および S と ΔG° が Fe よりも少し大きい、原料中に硫酸塩として存在すると硫化剤にもなり得る Ca^{4+} を対象として行なった。

相関分析に用いた実操業のマット組成とスラグ組成には、日々の化学分析の残試料を 1 ヶ月間集積し、それを縮分した試料の化学分析値を使用した。この分析値は月間の平均組成に相当するため、1,250~1,450°C の間で変動している実操業の熔融温度がマット組成、スラグ組成に及ぼす影響も平準化されている。このため、本章では熔融温度は一定として解析結果を考察した。

また、廃棄物等の二次原料の構成は複雑で多岐に及ぶので、日常的にその組成を分析することは不可能である。種々の二次原料を組合せることによって装入原料の特性、とりわけマットやスラグの主要成分の含有率の均一化を図っているが、その変動は避けられない。しかしながら、本章においては、装入原料の組成は一定であるとして解析結果を議論した。

相関の有無の判定には、次の(2-6)式により求められる相関係数 R および相関係数検定表⁵⁾を使用した。

$$R^2 = \frac{\{\sum_i (X_i - \bar{X}) \times (Y_i - \bar{Y})\}^2}{\{\sum_i (X_i - \bar{X})^2 \times \sum_i (Y_i - \bar{Y})^2\}} \quad (2-6)$$

ただし、 X_i は $Fe_{(SM)}$ 、 Y_i は $M_{(S)}$ 、 $M_{(M)}$ 、 $M_{(MS)}$ のいずれか、 \bar{X} 、 \bar{Y} はそれぞれ X_i 、 Y_i の相加平均である。

(2-6)式から得られた相関係数 R が、相関分析に使用した分析値の個数と両側有意水準 0.05 に対して相関係数検定表が与える値より大きい場合を相関ありと判定した。

2.2.4 重回帰分析の活用

通常操業時の化学分析値対の相関分析の結果には、測定値の分散が大きく相関なしと判定されるもの、あるいは硫化製錬の操業原理から考察からすると反対の相関となっているものが散見された。そこで、ダスト洗浄処理を行なった場合の化学分析値対の相関分析の結果と対比し、ハロゲンやアルカリ金属の影響が疑われるものについては、ハロゲンやアルカリ金属を説明変数とした重回帰分析を行なった。

2-3 相関分析結果

2.3.1 $Fe_{(SM)}$ と $M_{(M)}$ 、 $M_{(S)}$ 、 $M_{(MS)}$ の相関分析

解析対象の元素 M のマット中の濃度 $M_{(M)}$ 、スラグ中の濃度 $M_{(S)}$ 、マットースラグ間の分配比 $M_{(MS)}$ を縦軸に、 $Fe_{(SM)}$ を横軸にプロットしたものを Fig.2-3～2-5 に示す。 $M_{(M)}$ 、 $M_{(S)}$ 、 $M_{(MS)}$ が $Fe_{(SM)}$ と相関ありと判定された場合には、その回帰直線を併せて示した。Fig.2-3～2-5 の結果を定性的に整理したものを Table 2-1 に示す。総体としては、上方元素の Cu、Pb、Ni および Co(グループ(i)の主要元素)の $M_{(M)}$ 、 $M_{(S)}$ は $Fe_{(SM)}$ と正の相関があり、下方元素の Ca、Zn のそれらは $Fe_{(SM)}$ と負の相関が見出された。マットースラグ間の分配比 $M_{(MS)}$ は、 $Fe_{(SM)}$ と相関があった元素の多く(Na、Pb、Zn)で負の相関が見出された。

(2-2)式で表される硫化製錬の操業原理を適用すると、 $Fe_{(SM)}$ と各種元素の分配挙動との間には、一般的には次の相関関係が導かれる。 $Fe_{(SM)}$ が大きいことは $Fe_{(S)}$ が大きく、 $Fe_{(M)}$ が小さいことを意味する。 $Fe_{(M)}$ が小さくなると Fe 以外のマット中の酸化されやすい元素、すなわち下方元素の酸化が進行し、それらのマット中の濃度は小さくなるので、 $Fe_{(SM)}$ とマット中の下方元素の濃度 $M_{(M)}$ は負の相関を示す。酸化されやすい下方元素がマットからスラグに移ることで、酸化されにくい上方元素のマット中の濃度は相対的に増加するため、 $Fe_{(SM)}$ とマット中の上方元素の濃度 $M_{(M)}$ は正の相関を示す。 $Fe_{(SM)}$ が大きくなると、Fe はもちろん下方元素だけでなく上方元素の酸化も進行するため、スラグ中の濃度は下方元素、上方元素のいずれも増大する。すなわち、 $Fe_{(SM)}$ と各元素のスラグ中の濃度 $M_{(S)}$ は正の相関を示す。

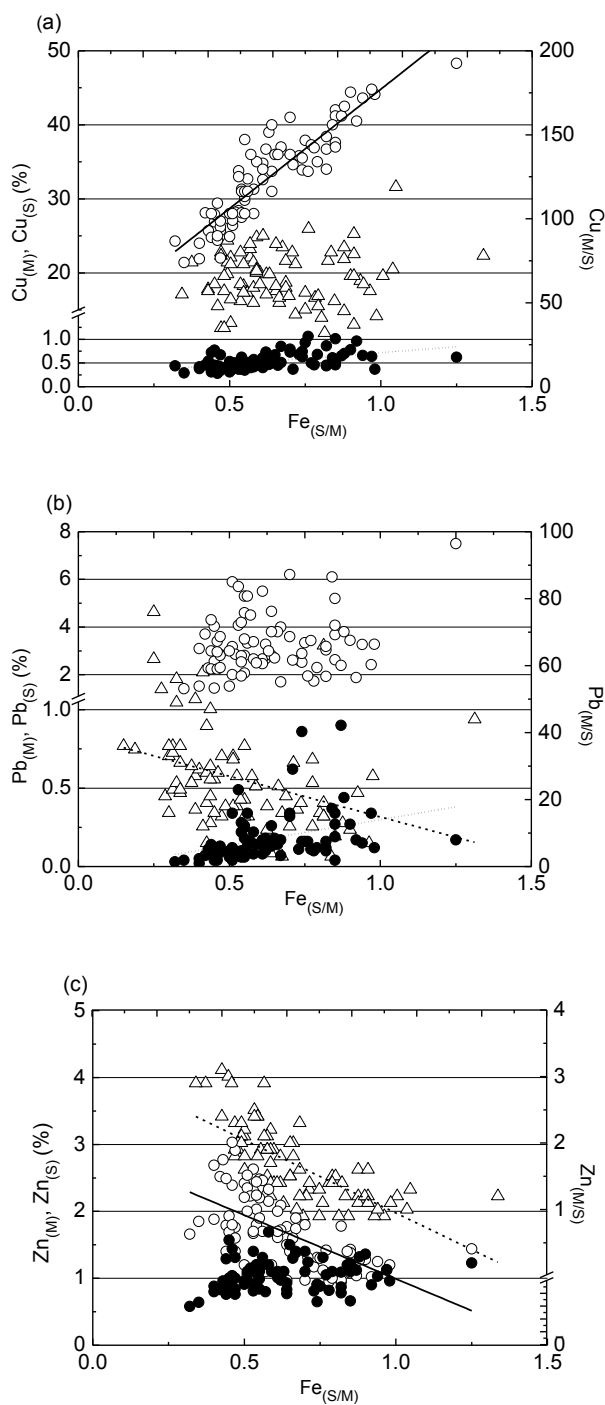
このような一般的に想定される相関関係に基づくと、Table2-1 では以下の特異な状況が観察される。

(a)いずれの元素についても、スラグ中の濃度 $M_{(S)}$ は $Fe_{(SM)}$ と正の相関となるべきであるが、 $Na_{(S)}$ と $Ca_{(S)}$ は $Fe_{(SM)}$ と負の相関を示している。

(b)Na は上方元素であるにもかかわらず、マット中の濃度 $Na_{(M)}$ は $Fe_{(S/M)}$ と負の相関を示している。

(c)本来は、いずれの元素の $M_{(S)}$ 、 $M_{(M)}$ 、 $M_{(M/S)}$ も $Fe_{(S/M)}$ とは正または負の相関を示すべきであるが、相関なしと判定されたケースが多数ある。

これら特異な現象については 2.4 節で議論する。



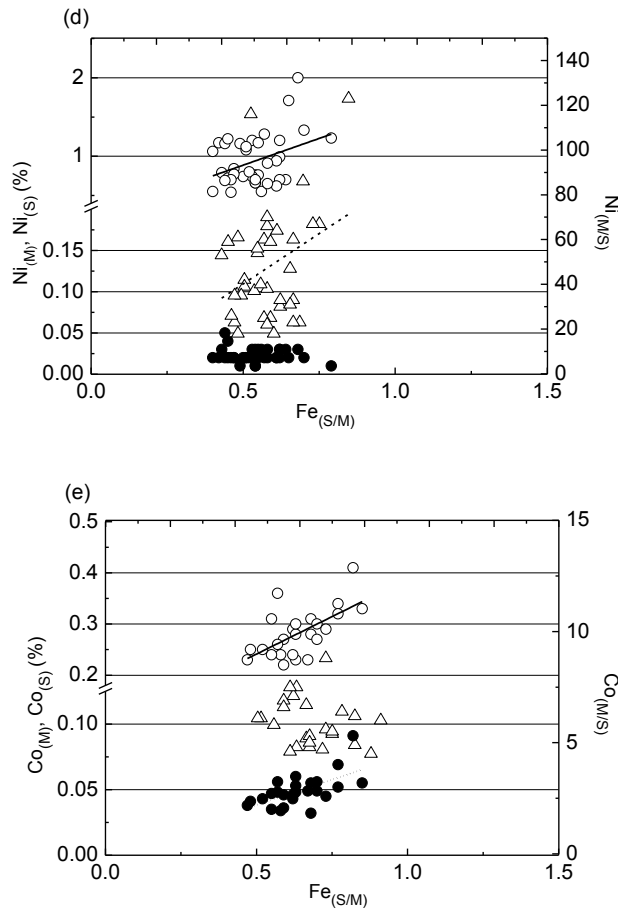


Fig. 2-3 $2MS + O_2 = 2MO + S_2$ の標準ギブスエネルギー変化が Fe のそれよりも大きい金属の $Fe_{(S/M)}$ と $M_{(M)}$ 、 $M_{(S)}$ および $M_{(M/S)}$ の散布図

(a) Cu、(b) Pb、(c) Zn、(d) Ni、(e) Co —○— ; $M_{(M)}$ 、●●● ; $M_{(S)}$ 、-△-△- ; $M_{(M/S)}$

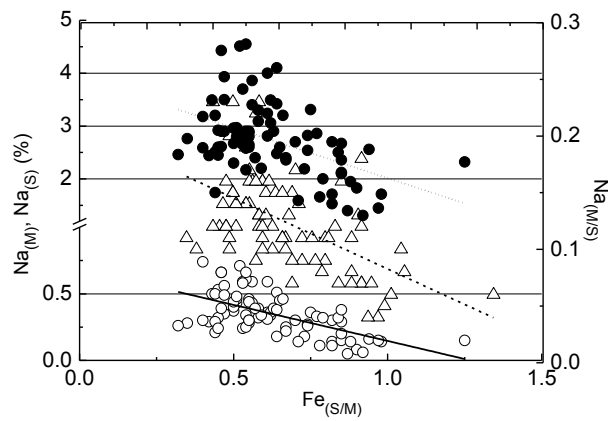


Fig. 2-4 $Fe_{(S/M)}$ と $Na_{(M)}$ 、 $Na_{(S)}$ および $Na_{(M/S)}$ の散布図

—○— ; $Na_{(M)}$ 、●●● ; $Na_{(S)}$ 、-△-△- ; $Na_{(M/S)}$

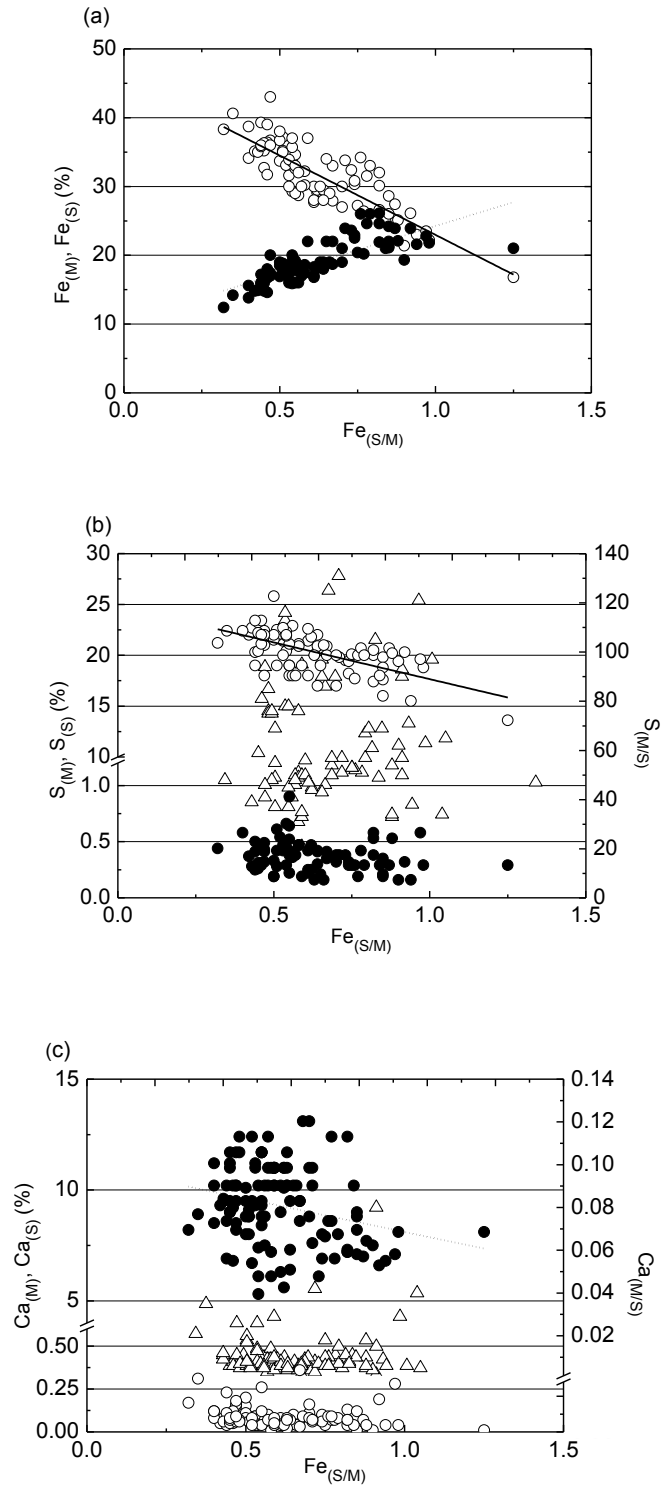


Fig. 2-5 $2MS + O_2 = 2MO + S_2$ の標準ギブスエネルギー変化が Fe のそれと同程度か
 または小さい金属の $Fe_{(S/M)}$ と $M_{(M)}$ 、 $M_{(S)}$ および $M_{(M/S)}$ の散布図
 (a) Fe、(b) S、(c) Ca —○— ; $M_{(M)}$ 、···●··· ; $M_{(S)}$ 、---△--- ; $M_{(M/S)}$

Table 2-1 $Fe_{(S/M)}$ と $M_{(S)}$ 、 $M_{(M)}$ および $M_{(M/S)}$ の関係

	Cu	Na	Pb	Ni	Co	Ca	Zn	Fe	S
$M_{(S)}$	↗	↘	↗	×	↗	↘	×	↗	×
$M_{(M)}$	↗	↘	×	↗	↗	×	↘	↘	↘
$M_{(M/S)}$	×	↘	↘	↗	×	×	↘	↘	×

↗と↘は、相関分析としてのそれぞれ正および負相関を、×は無相関を示す。

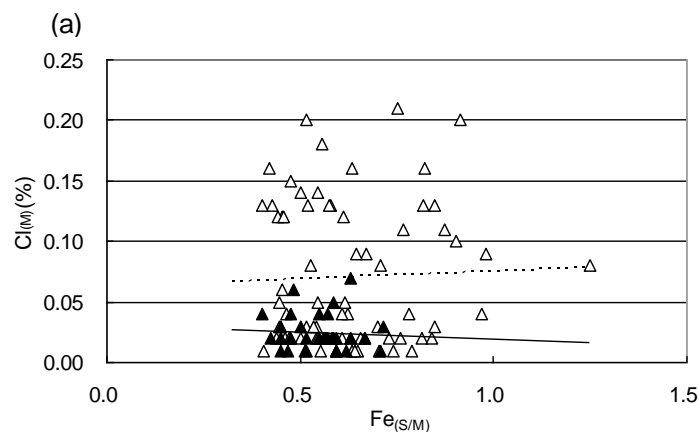
単純化した熱力学的評価に合致しない相関関係には、ハッチを付した。

2.3.2 ダスト洗浄処理の影響

Fig.2-6 および 2-7 に、ダスト洗浄処理を行なった場合とダスト洗浄処理を行わなかった場合の、マット中およびスラグ中のハロゲンとアルカリ金属の濃度を $Fe_{(S/M)}$ に対してプロットしたものを示す。ここでは $Fe_{(S/M)}$ との相関の有無の判定にかかわらず、目安線として回帰線を示した。

ダスト洗浄処理は、マット中のハロゲン濃度に与える影響が最も大きく (Fig.2-6(a),(b))、ダスト洗浄処理を行なった場合マット中のハロゲンはほぼ消滅した。次に効果が見られるのはスラグ中のハロゲンおよびアルカリ金属に対してで (Fig.2-7)、ダスト洗浄処理によって Br の濃度は大幅に減少し、Cl およびアルカリ金属濃度の分散が縮小した。マット中のアルカリ金属濃度に対しては殆ど影響が現れなかった (Fig.2-6(c),(d))。

ダスト洗浄処理によって解析対象の元素のマット中およびスラグ中の濃度も殆どの場合



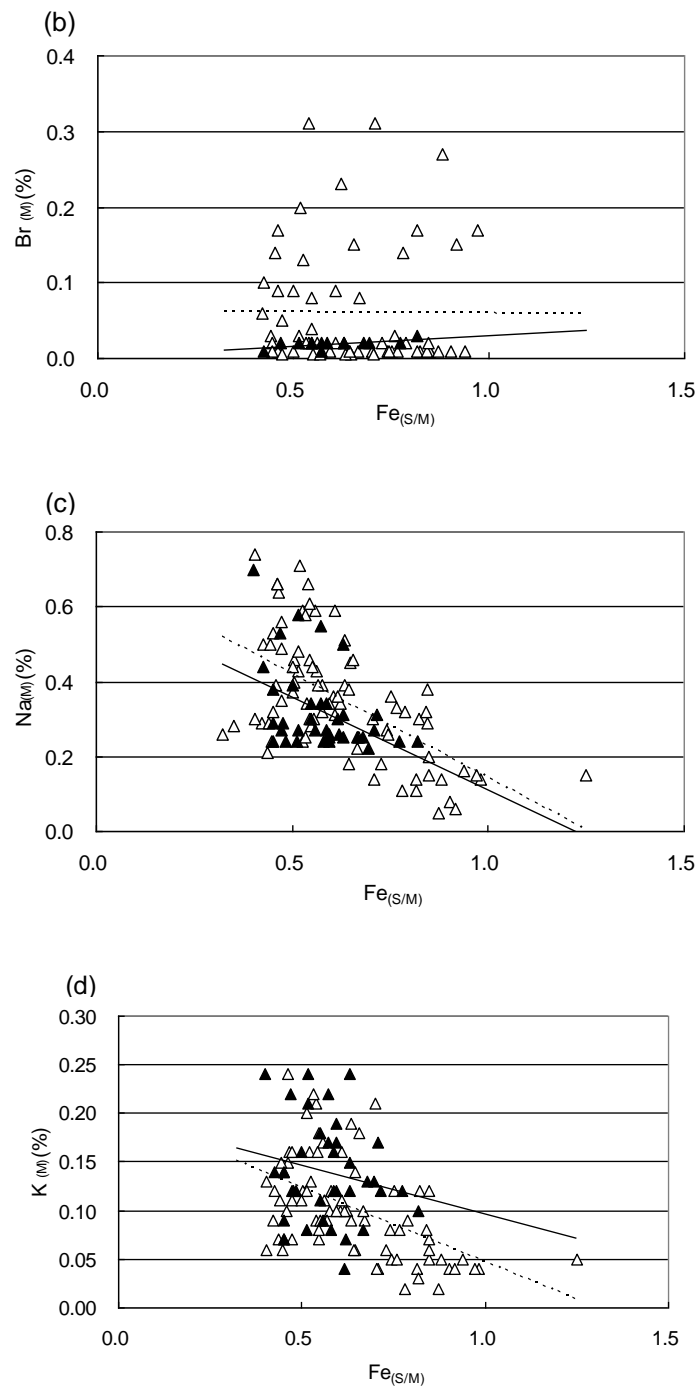
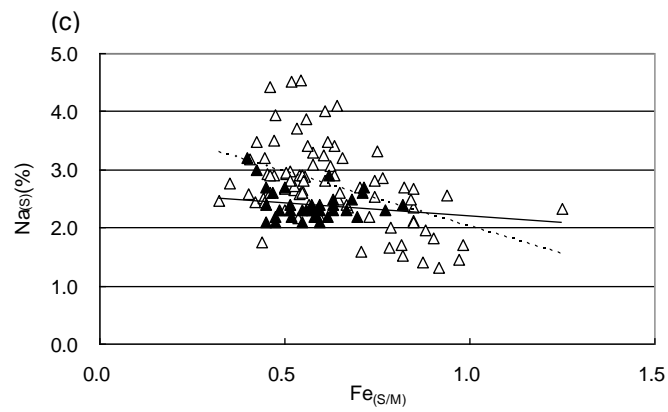
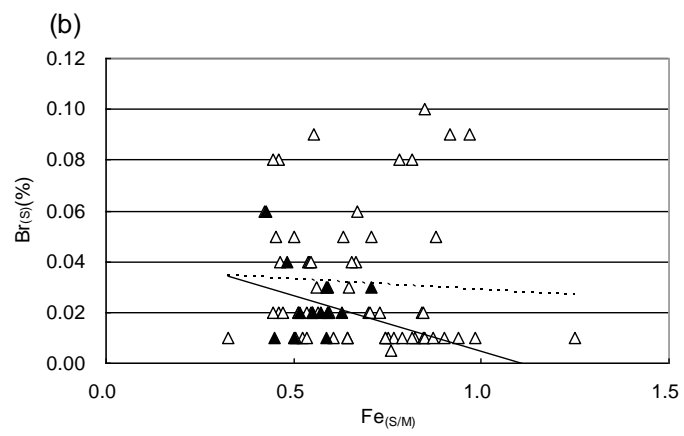
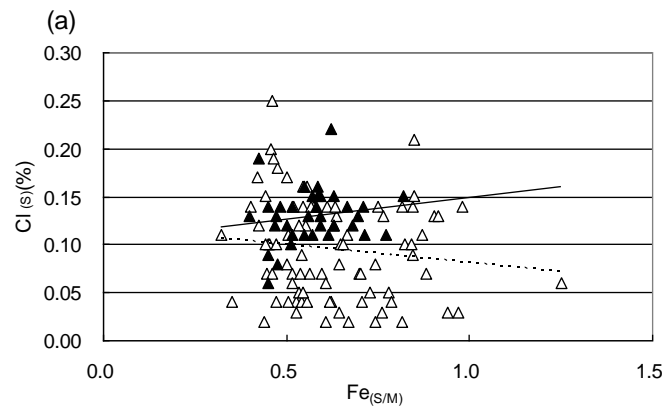


Fig. 2-6 Fe_(S/M)と、ハロゲンおよびアルカリ金属のマット中の濃度の散布図
 (a) Cl、(b) Br、(c) Na、(d) K ···△···; ダスト洗浄なし、—▲—; ダスト洗浄実施



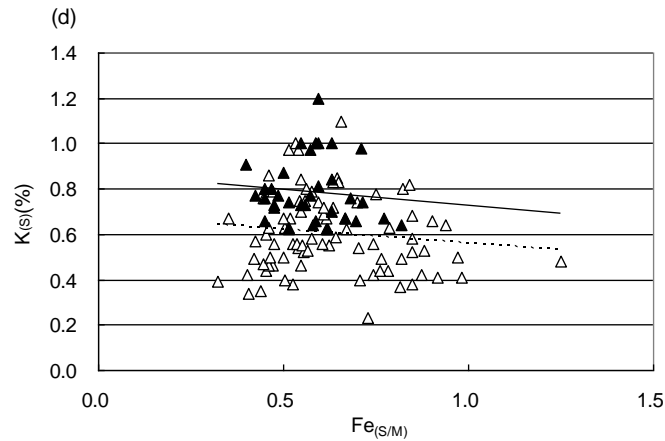
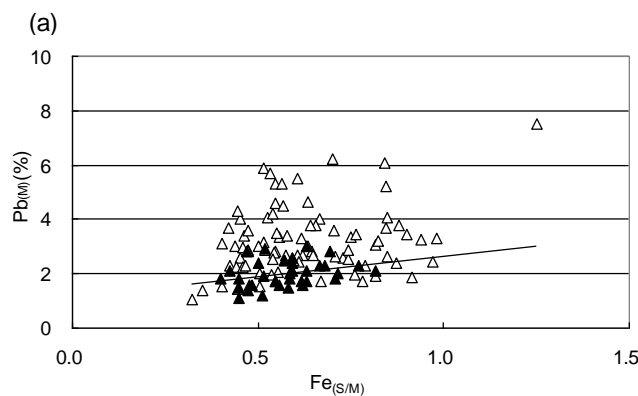


Fig. 2-7 $Fe_{(S/M)}$ と、ハロゲンおよびアルカリ金属のスラグ中の濃度の散布図
 (a) Cl, (b) Br, (c) Na, (d) K $\cdots\triangle\cdots$;ダスト洗浄なし、 \blacktriangle ;ダスト洗浄実施

で分散が縮小しており (Fig.2-8~2-10 に例示)、原料中のハロゲンもしくはアルカリ金属が解析対象の元素のスラグ中、マット中の濃度や分配に影響していることを示唆している。

2.3.1 項の相関分析において特異な現象が観察され、2.4 節で議論の対象となる元素のうちハロゲンやアルカリ金属の影響が考えられる Cu, Pb, Ca, S について、ダスト洗浄処理を行なった場合とダスト洗浄処理を行わなかった場合の、 $M_{(M)}$ 、 $M_{(S)}$ 、 $M_{(MS)}$ の $Fe_{(S/M)}$ に対するプロットを Fig.2-8、2-9 および 2-10 に示す。ここではダスト洗浄処理を行なった場合のプロットに対して、目安線として回帰線を示した。

マット中の濃度に関する Fig.2-8 では、 $Pb_{(M)}$ 、 $Ca_{(M)}$ は分散が縮小し、 $Fe_{(S/M)}$ の変化にかかわらずほぼ一定となった。スラグ中の濃度に関する Fig.2-9 では、ダスト洗浄処理によって、 $Cu_{(S)}$ の分散が縮小して $Fe_{(S/M)}$ との正の相関がより強くなり、 $S_{(S)}$ においては分散が減少して負の相関が現れた(分散の縮小に加え残差の縮小もあるが、以降でも分散に統一して表記する。)。その結果、Fig.2-10 に示すように、分配比も変化した。ダスト洗浄処理によって分配比の分散が減少して、 $Cu_{(MS)}$ 、 $S_{(MS)}$ と $Fe_{(S/M)}$ には明確な正の相関が現れた。



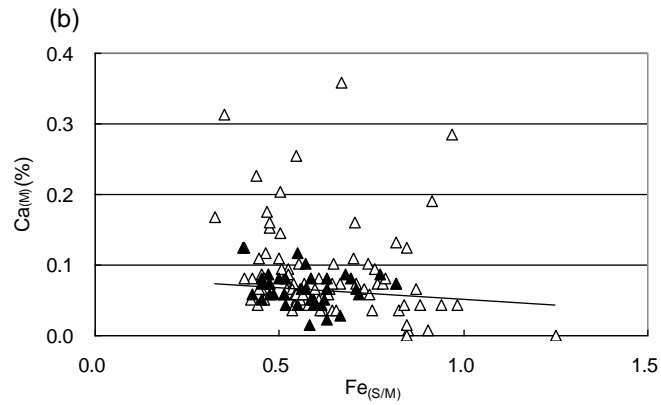


Fig. 2-8 $Fe_{(S/M)}$ と、 $Pb_{(M)}$ および $Ca_{(M)}$ の散布図
 (a) Pb 、(b) Ca $\cdots\triangle\cdots$;ダスト洗浄なし、 $\text{—}\blacktriangle\text{—}$;ダスト洗浄実施

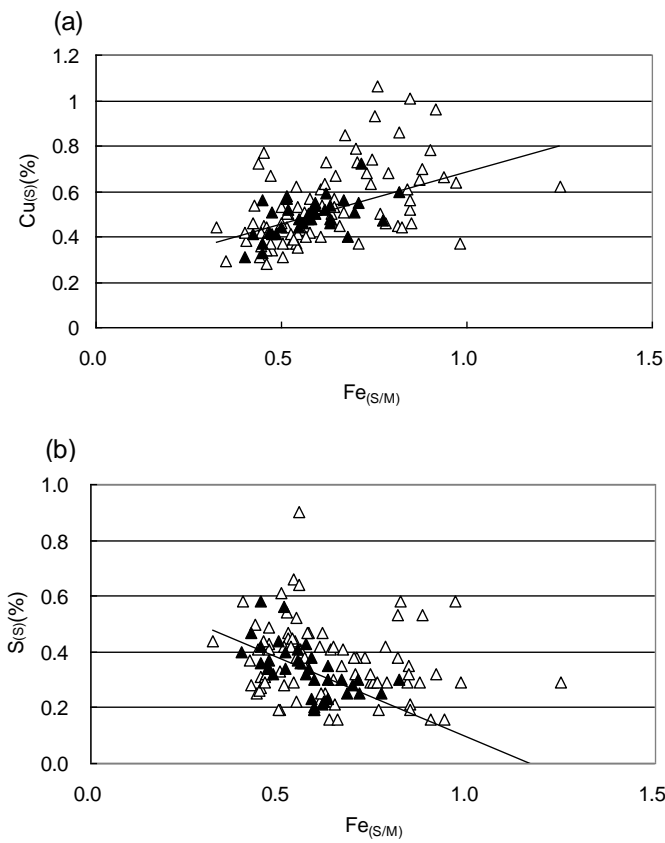
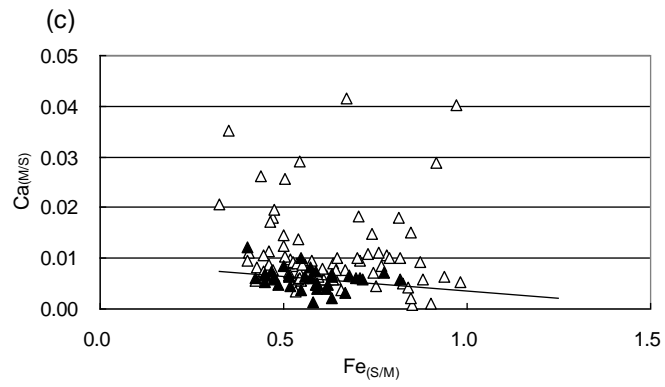
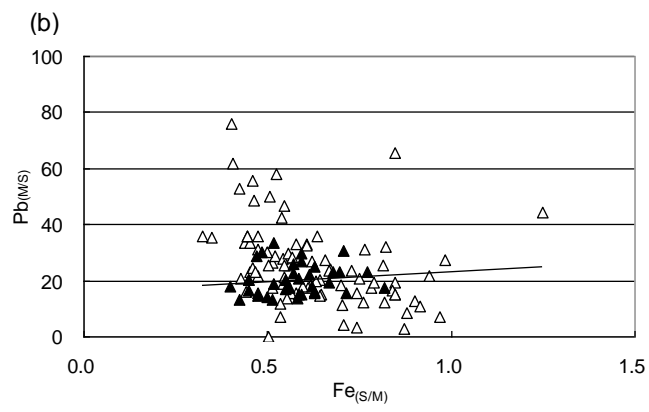
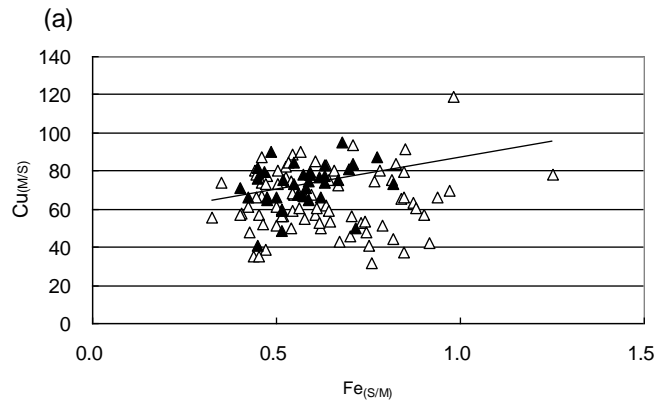


Fig. 2-9 $Fe_{(S/M)}$ と、 $Cu_{(S)}$ および $S_{(S)}$ の散布図 : (a) Cu 、(b) S
 $\cdots\triangle\cdots$;ダスト洗浄なし、 $\text{—}\blacktriangle\text{—}$;ダスト洗浄実施



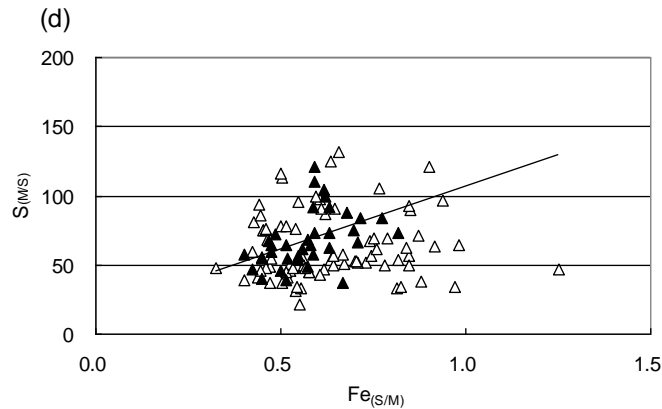


Fig. 2-10 $Fe_{(S/M)}$ と $M_{(M/S)}$ の散布図 : (a) Cu、(b) Pb、(c) Ca、(d) .
 $\cdots\triangle\cdots$; ダスト洗浄なし、 \blacktriangle ; ダスト洗浄実施

$Pb_{(M/S)}$ は負の相関(Fig.2-3(b))から相関係数の小さい正の相関へと、 $Ca_{(M/S)}$ は相関なし(Fig. 2-5(c))から相関係数の小さい負の相関へと変化し、ダスト洗浄処理によって、操業原理から導かれる分配挙動と一致する方向へと変化した。

2.3.3 重回帰分析

2.3.2 項の結果より、 $Cu_{(S)}$ 、 $Pb_{(M)}$ 、 $Ca_{(M)}$ 、 $S_{(S)}$ については、ハロゲンやアルカリ金属の影響が明瞭に認められたので、重回帰分析を行なった。Fig.2-3、2-5 に示したダスト処理を行わなかった場合の $Fe_{(S/M)}$ に対する回帰線からのずれが推定値の 20%以上大きい測定値を対象として、ハロゲン、アルカリ金属および Ca を説明変数とする重回帰分析を行なった。得られた回帰式は以下の (2-7)~(2-12) 式に示す。 $Ca_{(M)}$ は一つの式では有効な回帰式とならなかったため、説明変数が異なる 3 組の重回帰分析から有効な回帰式を得た。

$$Cu_{(S)}=0.45+0.63Fe_{(S/M)}-0.17K_{(S)}+0.10Cl_{(S)} \quad \text{補正決定係数}=0.60 \quad (2-7)$$

$$Pb_{(M)}=0.99+4.96Fe_{(S/M)}+8.26K_{(M)}-1.21Ca_{(M)}-1.38Br_{(M)} \quad \text{補正決定係数}=0.62 \quad (2-8)$$

$$Ca_{(M)(1)}=0.055+3.34Cl_{(M)} \quad \text{補正決定係数}=0.92 \quad (2-9)$$

$$Ca_{(M)(2)}=0.011+0.72Br_{(M)} \quad \text{補正決定係数}=0.69 \quad (2-10)$$

$$Ca_{(M)(3)}=0.063+0.060Br_{(M)}+0.18K_{(M)} \quad \text{補正決定係数}=0.85 \quad (2-11)$$

$$S_{(S)}=0.22-0.47K_{(S)}+6.82Cl_{(S)}+4.11Br_{(S)} \quad \text{補正決定係数}=0.58 \quad (2-12)$$

これらの回帰式から求めた推定値と測定値の比較を Fig.2-11、2-12 に示す。図中の \triangle 印は推定値を、 \blacktriangle 印は解析の対象とした測定値を、*印は解析の対象としなかった測定値を示す。ここでは、*印の測定値に対して目安線として回帰線を示した。どの系においても、推定値と測定値は良い一致を示している。 $Cu_{(S)}$ 、 $Ca_{(M)}$ 、 $S_{(S)}$ においては、全測定値を対象にした決定係数、すなわち Fig.2-3~2-5 の直線に対する決定係数がそれぞれ 0.24、0.0003、0.04 であったのに対し、*印の測定値を対象とした決定係数はそれぞれ 0.39、0.30、0.13 と明らかに大きく、ハロゲンやアルカリ金属を削減できるか、もしくは一定濃度にできれば、 $Fe_{(S/M)}$ との相関関係は格段に強くなる。一方 $Pb_{(M)}$ は正の相関傾向が消滅し、 $Fe_{(S/M)}$ の

変化にかかわらずほぼ一定となった。

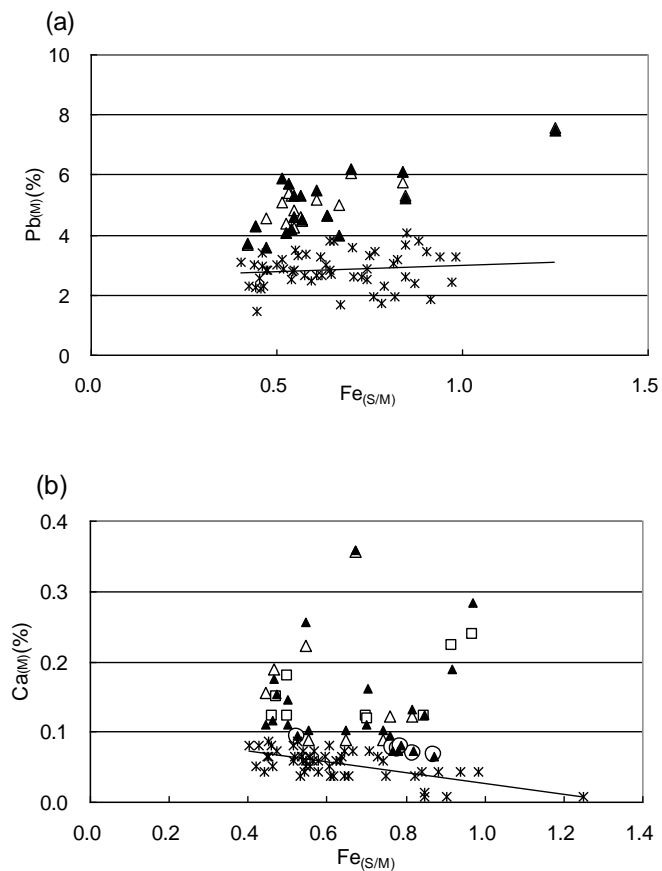
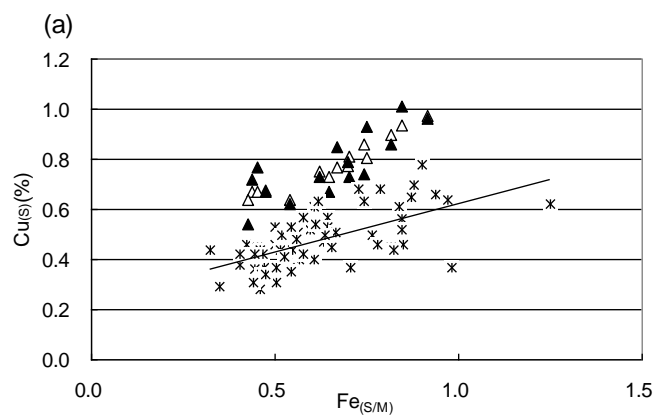


Fig. 2-11 Pb(M) and Ca(M)の測定値と重回帰分析からの推計値の比較

- (a)Pb、*：非解析測定値、▲：測定値、△：推計値、
 (b)Ca、*：非解析測定値、▲：測定値、
 △、□、○：それぞれ(3-9)、(3-10)、(3-11)からの推計値



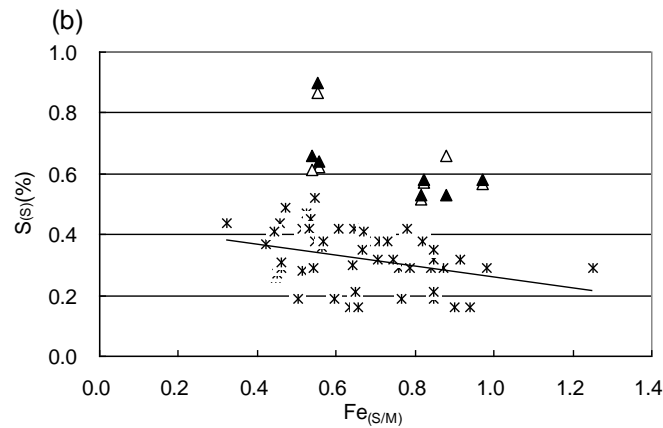


Fig. 2-12 Cu(s)とS(s)の測定値と重回帰分析からの計算値の比較
 (a)Cu、(b)S * : 非解析測定値、▲ : 測定値、△ : 推計値

2.4 考 察

2.4.1 $Fe_{(SM)}$ と $Ca_{(s)}$ および $Na_{(s)}$ の相関関係について

スラグの主たる成分は、Si, Fe, Al, Ca, Na であり、Fig.2-4 および 2-5(c)に示すように、Ca, Na のマッtooスラグ間の分配は大きくスラグ側に偏っている。これらの図において、 $Fe_{(SM)}$ が約0.4から1.0へと増大すると、 $Na_{(s)}$ は3.1%から2.0% (Na_2O 換算4.2%から2.7%)へ、 $Ca_{(s)}$ は9.1%から7.5% (CaO 換算12.5%から10.3%)へと減少している。実操業の酸素分圧では酸化物が安定で、分配が大きくスラグ側に偏っている成分のスラグ中の濃度が、これほど大きな幅で変動するとは考えにくい。

Fig.2-13に、スラグの主たる成分は酸化物として存在すると仮定して、 $Fe_{(SM)}$ の変化に対する、 SiO_2 , FeO , Al_2O_3 , CaO および Na_2O のスラグ中の濃度変化を示す(Na_2O, FeO はFig. 2-4 および 2-5(a)の $Na_{(s)}$, $Fe_{(s)}$ を酸化物に換算した値)。この図の $Fe_{(SM)}$ に対する各成分の

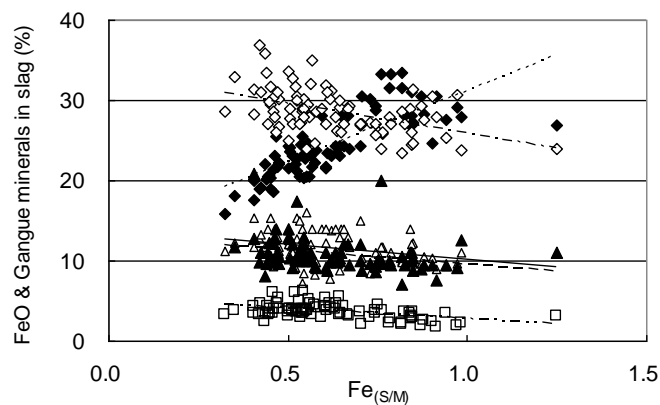


Fig. 2-13 $Fe_{(SM)}$ とスラグ中のFeOおよびスラグ成分の濃度の散布図
◆..... ; $FeO_{(s)}$ 、- - -◇- - - ; $SiO_{2(s)}$ 、——△—— ; $CaO_{(s)}$ 、
 - - ▲ - - ; $Al_2O_{3(s)}$ 、- - - - □ - - - - ; $Na_2O_{(s)}$

回帰式から、 $Fe_{(SM)}$ が約 0.4 から 1.0 へと増大すると、 FeO は 20.4%から 31.0%に増え、 SiO_2 は 30.3%から 25.8%に、 Al_2O_3 は 11.6%から 9.5%へ、 CaO は 12.5%から 10.3%に、 Na_2O は 4.3%から 2.7%へと減少することが示される。 FeO 以外のスラグ成分、すなわち $SiO_2, Al_2O_3, CaO, Na_2O$ の合計の濃度減少は約 10.4%(58.7%から 48.3%へ減少)で、 FeO の濃度増加 10.6%に非常に近い。このことは、本章で解析した操業条件の範囲では、スラグ中の $Fe_{(S)}$ が増大したことにより他の成分が希釈され、結果としてスラグ中の $SiO_2, Al_2O_3, CaO, Na_2O$ が減少した、とすると矛盾なく説明できる。

そこで、 $Fe_{(S)}$ の増大要因について考察する。第一の可能性として、装入原料中の銅品位の上昇が挙げられる。原料中の鉄濃度は一定とすると、銅品位が上昇すると酸化銅の硫化により消費される FeS が増えるので $Fe_{(M)}$ は減少し、生じる FeO は増大するため $Fe_{(S)}$ は増大する。実際、Fig.2-5(a)に示すように、 $Fe_{(SM)}$ の増大に対して、 $Fe_{(M)}$ は減少し、 $Fe_{(S)}$ は増大しており、濃度変化の方向は一致する。操業により得られたマットの量と組成から推定した熔融炉への装入物の銅品位は約 8%から 20%の範囲でばらついていたので、装入物の銅品位で層別した $Fe_{(S)}$ を $Fe_{(SM)}$ に対してプロットすると Fig.2-15 のようになる。 $Fe_{(S)}$ は銅品位にかかわらず混在して分布しており、 $Fe_{(S)}$ は装入物の銅品位には無関係であることを示している。

第二の可能性として、Fig.2-5(a)に見られるように、 $Fe_{(S)}$ は $Fe_{(SM)}$ と正の相関、すなわち、 $Fe_{(S)}$ は $Fe_{(SM)}$ とともに増大したので、マット品位の向上により FeO がマットからスラグへと移動することで、 $Fe_{(S)}$ が増大した可能性がある。亀田⁶⁾および矢沢⁷⁾は、 Cu_2S - FeS 系マットは、マット品位が低い時には多くの FeO を溶解し、マット品位が高くなるとその溶解度は減少すると報告している。 Cu_2S, FeS および FeO の相互溶解の模式図を Fig.2-14 に示す。本来 FeO と Cu_2S は溶け合わないが、 FeO と FeS および FeS と Cu_2S は溶け合うので、 FeS が共存するとこれを介して 3 者は溶け合う。このため、スラグ中にも Cu の硫化物が存在する。マット品位が高いときにはマット中の FeS の濃度は小さくなるので、スラグ中の FeS の濃度も小さくなり、それに溶解する Cu_2S も減少するのでスラグ中の Cu_2S の濃度は下がる。

本章で解析した操業では、マット品位は 25%から 45%の間で変化した (Fig.2-3(a))。矢沢の報告によれば、マット品位 25%のマットには 14.2%の、45%のマットには 7.3%の FeO が溶解しているので、原料が Cu_2O と熔融だけでスラグ化する成分で構成され、マットは Cu_2S, FeS, FeO からなると単純化すると、スラグ中の FeO 量の変化は次のように見積もられる。本章で解析した操業では、硫化剤を除いた装入物すなわち原料中の銅品位の平均は約 20%であるので、原料中の Cu_2O の硫化により 113kg の FeO が生成する。1 トンの原料から生成するマットは、マット品位が 25%のとき 800kg、マット品位が 45%のときには 444kg となるので、マット中に溶解できる FeO はそれぞれ 114kg、32kg となる。つまり、マット品位が 25%から 45%に向上するとマット中の FeO の溶解度の減少により、82kg の FeO がマットからスラグへと移動する。マット品位が 45%のとき、合計で約 850kg (《原料

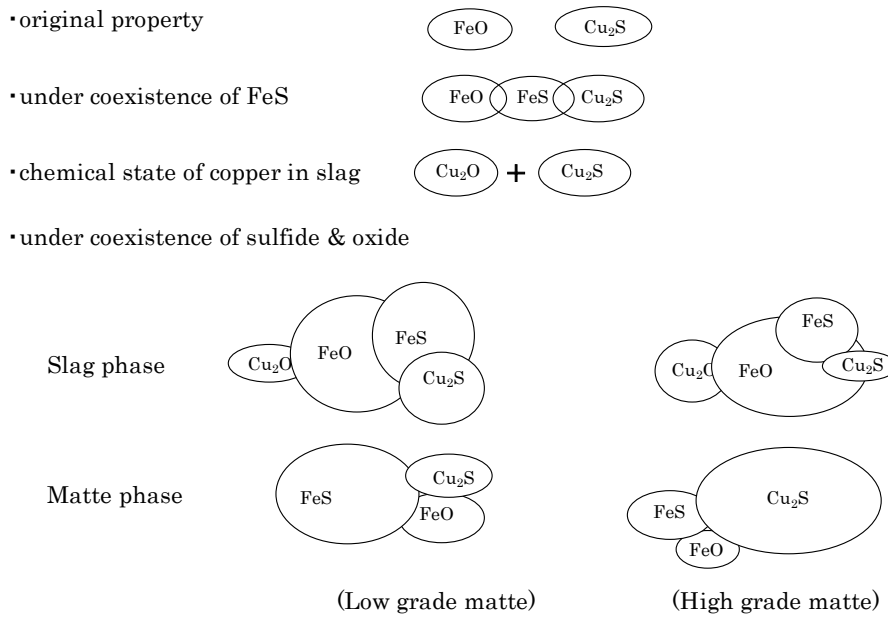


Fig2-14 Cu₂S、FeS および FeO の相互溶解の模式図

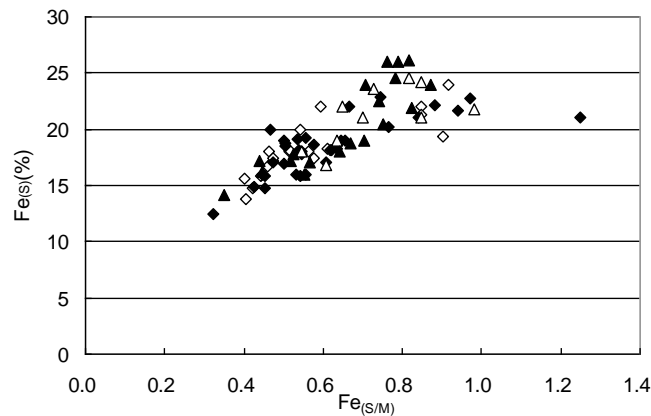


Fig. 2-15 低品位二次原料中もの Cu 濃度への Fe(S)への影響
 ◇ ; Cu ≤ 0.12, ◆ ; 0.12 < Cu ≤ 1.4, △ ; 0.14 < Cu ≤ 1.6, ▲ ; 0.16 < Cu

中の Cu₂O 以外のもの 775 kg》 + 《硫化によって発生する FeO 113 kg》 - 《マットへ移動する FeO 32 kg》) のスラグが生成するので、マット品位の向上によりマットからスラグへ移動した 82kg の FeO は全体の 10%弱に相当し、解析結果に現れた 10%程度の FeO の濃度増加の大部分は説明が可能である。

2.4.2 $Fe_{(S/M)}$ と $Na_{(M)}$ の相関関係について

矢沢 ⁸⁾ は、Na はその ΔG^0 や平衡定数 K からは圧倒的に硫化物になりやすいと思われるが、スラグ中の Na₂O の活量係数は極端に小さいので、存在量としては Na₂O の方が多くなるとし、銅溶錬では Na₂O と Na₂S のモル比は約 100 倍であると推定している。実際、

Fig.2-4において $Na_{(MS)}$ は0.05~0.1程度、すなわち、 Na_2O が Na_2S の約10~20倍生成しているので、矢沢らの推論と傾向が一致する。したがって、一般論からは $Fe_{(SM)}$ と正の相関を示すと思われる $Na_{(M)}$ が負の相関を示したのは、矢沢らが指摘したように Na のスラグ中の活量係数が小さく、酸化物を生成しやすいため、見かけ上は下方元素のような挙動を示すとの理解で良さそうである。

2.4.3 $Fe_{(SM)}$ と $Zn_{(S)}$ の相関関係について

$Zn_{(S)}$ と $Zn_{(M)}$ は同じ程度の大きさであるので、マットとスラグの量比が1:1.5程度であることを考慮すると、 Zn の総量が一定であればマテリアルバランスから $Zn_{(M)}$ が1減れば、 $Zn_{(S)}$ は1弱増えなければならない。しかし、Fig.2-3(c)において $Fe_{(SM)}$ が大きくなると $Zn_{(M)}$ は1%強減少しているが、 $Zn_{(S)}$ はほぼ一定であり、 Zn の総量が一定とはみなせないことを示している。すなわち、 $Fe_{(SM)}$ に対する $Zn_{(M)}$ の変化は、 Zn の装入量の変化による見かけの変化と結論できる。 $Zn_{(M)}$ と $Fe_{(SM)}$ の負の相関は、 $Fe_{(SM)}$ が大きいときに原料中の Zn 濃度が低かったための見かけの変化で、本質的には $Zn_{(S)}$ と $Fe_{(SM)}$ には正の相関がある。

2.4.4 $Fe_{(SM)}$ と $Pb_{(M)}$ および $Pb_{(MS)}$ の相関関係について

Fig.2-3(b)に示す $Pb_{(M)}$ の $Fe_{(SM)}$ に対するプロットは、 $Fe_{(SM)}$ の大きさにかかわらず分散が大きく、相関分析で相関が見出せなかった。一方、Fig.2-11(a)で示した、2.3.3項で求めたマット中のハロゲン、アルカリ金属および Ca を説明変数とした $Pb_{(M)}$ の重回帰分析の結果では、推定値と実測値は良い一致を示し、マット中のハロゲン・アルカリ金属等が $Pb_{(M)}$ の決定因子となっていることを示している。

また、Fig.2-8(a)および Fig.2-10(b)に示すように、ダスト洗浄処理によりハロゲンとアルカリ金属を低減した場合、 $Pb_{(M)}$ 、 $Pb_{(MS)}$ には $Fe_{(SM)}$ との間に相関係数の小さい正の相関が見出された。このことは、 $Pb_{(M)}$ がアルカリ金属やハロゲンの濃度に依存しているという重回帰分析の結果を支持している。

以上より、ダスト洗浄処理を行なわなかった場合の $Pb_{(MS)}$ と $Fe_{(SM)}$ の負の相関 (Fig.2-3(b)および Table2-1) は見かけの変化で、ハロゲン・アルカリ金属を低減することで、Fig.2-8(a)および Fig.2-10(b)に示すように $Pb_{(M)}$ 、 $Pb_{(MS)}$ はいずれも $Fe_{(SM)}$ と相関係数の小さい正の相関となるので、 Pb は上方元素であることからの推定どおりに挙動すると結論できる。

2.4.5 $Fe_{(SM)}$ と $Ca_{(M)}$ および $Ca_{(MS)}$ の相関関係について

Fig.2-5(c)に示す $Ca_{(M)}$ 、 $Ca_{(MS)}$ の $Fe_{(SM)}$ に対するプロットは分散が大きく、相関分析で相関が見出せなかった。一方、Fig.2-11(b)で示した、ハロゲン・アルカリ金属を説明変数とした $Ca_{(M)}$ の重回帰分析の結果では、推定値と実測値は良い一致を示し、マット中のハロゲン・アルカリ金属が $Ca_{(M)}$ の決定因子となっていることを示している。

また、Fig.2-8(b)および Fig.2-10(c)に示すように、ダスト洗浄処理によりハロゲン・アルカリ金属を低減した場合、 $Ca(M)$ 、 $Ca(MS)$ には $Fe(SM)$ との間に相関係数の小さい負の相関が見出されており、 $Ca(M)$ がアルカリ金属やハロゲンの濃度に依存しているという重回帰分析の結果を支持している。

以上より、ダスト洗浄処理を行なわなかった場合に相関なしとされた $Ca(M)$ 、 $Ca(MS)$ と $Fe(SM)$ の関係 (Fig.2-5(c)および Table2-1) は見かけのもので、Fig.2-8(b)および Fig.2-10(c)に示すように、 $Ca(M)$ 、 $Ca(MS)$ はいずれも $Fe(SM)$ と相関係数の小さい負の相関を示し、Caは下方元素として予想される分配挙動を示すと言って良い。

2.4.6 $Fe(SM)$ と $S(S)$ および $S(MS)$ の相関関係について

Fig.2-5(b)に示す $S(S)$ 、 $S(MS)$ の $Fe(SM)$ に対するプロットは分散が大きく、相関分析で相関が見出せなかった。一方、Fig.2-12(b)で示した、ハロゲン・アルカリ金属を説明変数とした $S(S)$ の重回帰分析の結果では、推定値と実測値は良い一致を示し、スラグ中のハロゲン・アルカリ金属が $S(S)$ の決定因子となっていることを示している。

また、Fig.2-9(b)および Fig.2-10(d)に示すように、ダスト洗浄処理によりハロゲン・アルカリ金属を低減した場合、 $S(S)$ 、 $S(MS)$ と $Fe(SM)$ の間にはそれぞれ負の相関と正の相関が見出された。このことは、 $S(S)$ がアルカリ金属やハロゲンの濃度に依存しているという重回帰分析の結果を支持している。

以上より、ダスト洗浄処理を行なわなかった場合に相関なしとされた $S(S)$ 、 $S(MS)$ と $Fe(SM)$ の関係 ((Fig.2-5(c)および Table2-1) は見かけのもので、 $S(S)$ は $Fe(SM)$ との間に負の相関があり、 $S(MS)$ は正の相関があると見て良い。

2.4.7 $Fe(SM)$ と $Cu(MS)$ の相関関係について

Fig.2-3(a)では $Cu(M)$ 、 $Cu(S)$ と $Fe(SM)$ の間に正の相関が見出されたが、 $Cu(MS)$ と $Fe(SM)$ の間には相関があるとの判断はできなかった。しかしながら、ダスト洗浄処理によってハロゲンやアルカリ金属を低減した場合、Fig.2-9(a)および Fig.2-10(a)に示すように、 $Cu(S)$ の分散が減少して $Cu(MS)$ と $Fe(SM)$ との間に正の相関が見出された。

また、Fig.2-12(a)に示すように、ハロゲン・アルカリ金属を説明変数とした $Cu(S)$ の重回帰分析の結果では、推定値と実測値は良い一致を示し、スラグ中のハロゲン・アルカリ金属が $Cu(S)$ の決定因子となっていることを示している。

以上から、ダスト洗浄処理を行なわなかった場合に相関なしとされた $Cu(MS)$ と $Fe(SM)$ の関係 (Fig.2-3(a)および Table2-1) は見かけのもので、 $Cu(MS)$ は $Fe(SM)$ と正の相関があると見て良い。

マット溶錬の基本反応は(2-2)式で示され、その平衡定数 K_M と MS、MO、FeS、FeO の活量 a_{MS} 、 a_{MO} 、 a_{FeS} 、 a_{FeO} との間には次の(2-13)式が成立する。

$$a_{MS}/a_{MO} = K_M \times a_{FeS}/a_{FeO} \quad (2-13)$$

実操業の条件内では MS,MO,FeS,FeO の活量係数 γ_{MS} , γ_{MO} , γ_{FeS} , γ_{FeO} は一定と近似でき、MS,MO,FeS,FeO のモル分率の比は重量%の比にほぼ比例するので、

$$\begin{aligned} C \times (\text{M wt\% in matte}) / (\text{M wt\% in slag}) &= (\gamma_{MS} \times N_{MS}) / (\gamma_{MO} \times N_{MO}) \\ &= a_{MS} / a_{MO} = K_M \times a_{FeS} / a_{FeO} = K_M \times (\gamma_{FeS} \times N_{FeS}) / (\gamma_{FeO} \times N_{FeO}) \\ &= D \times (\text{Fe wt\% in matte}) / (\text{Fe wt\% in slag}) = D \times (1 / Fe_{(SM)}) \end{aligned} \quad (2-14)$$

ただし、C、D は定数である。

(2-14)式に基づけば、非鉄金属の分配比は $Fe_{(SM)}$ に反比例(近似では負の相関)することになるが、前述のように $Cu_{(MS)}$ と $Pb_{(MS)}$ は $Fe_{(SM)}$ と正の相関が見出されており、上方元素である Cu と Pb にはこの仮定が成り立っていない。これは、MO と MS の活量係数が濃度依存性を持つことによるが、詳細については別途議論する。

さらに、先にダスト洗浄処理により $Cu_{(S)}$ の $Fe_{(SM)}$ に対する回帰直線からの分散が大幅に小さくなると述べた (Fig.2-9(a)) が、ダスト洗浄処理を行なった場合でもある特定の $Fe_{(SM)}$ の近傍の $Cu_{(S)}$ の最大値と最小値の比は 2 近くあるものもあるので、 $Cu_{(S)}$ を決定する要因は $Fe_{(SM)}$ 以外にも存在するように思える。そこで、 $Cu_{(S)}$ の決定要因として次の(2-15)式で定義される珪酸度(SD)を想定した^{9,10)}。

$$SD = (\text{SiO}_2 \text{ 中の酸素重量}) \div (\text{Fe, Ca, Mg, Na, Zn の酸化物中の全酸素重量}) \quad (2-15)$$

珪酸度で層別した $Cu_{(S)}$ の $Fe_{(SM)}$ に対するプロットを Fig.2-16 に示すが、 $Cu_{(S)}$ に珪酸度による明確な差は認められなかった。 $Cu_{(S)}$ を決定する $Fe_{(SM)}$ 以外の要因を今後詳細に検討する必要がある。

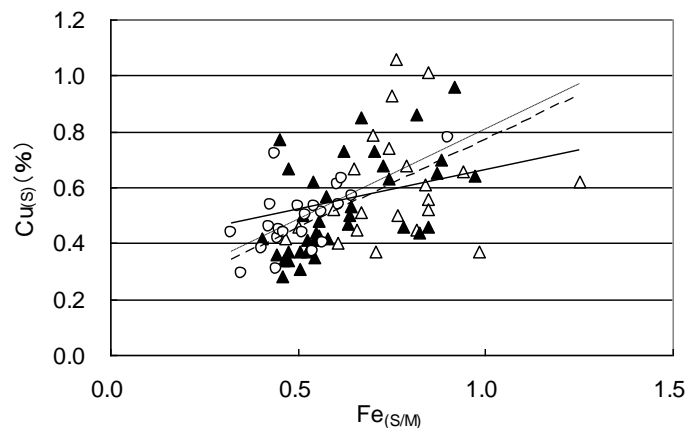


Fig. 2-16 珪酸度の $Cu_{(S)}$ への影響

---○--- ; $SD \leq 1.4$, ---▲--- ; $1.4 < SD \leq 1.7$, ---△--- ; $SD > 1.7$

2.4.8 Ni および Co の挙動について

スラグ中の Ni および Co の濃度は、他の非鉄金属の 1/10 程度であるので (Fig.2-3)、操業管理用の分析値の精度ではこれらの挙動を明確に把握することはできない。さらに、Ni または Co を含む化学分析値対は少なく、 $Fe_{(SM)}$ に対する分布範囲も狭いので、これらは追

加される分析値の分布によって相関関係の判定が変わってしまう可能性がある。これらの元素の挙動については、化学分析精度の高い分析データの蓄積を行わなければならない。

2.5 まとめ

二次原料の硫化製錬の実操業で蓄積された、マットとそれに対応するスラグの組成の化学分析値対から、各種非鉄金属のマトースラグ間の分配に及ぼす操業中の酸素ポテンシャルの影響を、鉄のスラグーマット間の分配比を酸素ポテンシャルの指標として解析した。

硫化製錬の基本反応から、マット品位が上がると非鉄金属のスラグロスが増えるので分配比は減少すると理解しがちであるが、本解析により、Cu や Pb などの上方元素の分配比はマット品位が高いほど大きくなることが示された。矢沢²⁾の実験室における研究とはスラグ組成、雰囲気、共存元素等が大きく異なるが、マット品位と分配比の関係は本章で解析した操業条件の範囲では良い一致を示している。このことはスラグロスを抑制しつつ、かつ、有用な上方元素を高濃度に含む高品位銅マットの溶製が可能である、すなわち二次原料にわずかしか含まれない上方元素の回収が可能であることを示唆している。

廃棄物等の二次原料において Na は不可避の元素であり、その硫化物が酸化物になる反応の標準ギブスエネルギー変化は Cu に近いので、Cu との分離が難しいと懸念された。酸化物の活量係数が小さく、幸いにも下方元素に似た挙動を取ることで、Cu との分離が容易であることが明らかとなった。

マット中およびスラグ中へのハロゲン、アルカリ金属の混入やその濃度のばらつきは、マット中の Pb や Ca、スラグ中の Cu や S の濃度に影響する。ダスト洗浄処理は、マットやスラグの主要構成成分の濃度ばらつきの防止に役立つだけでなく、濃度ばらつきの少ない操業を解析することによって、より高い非鉄金属回収率の達成やより多くの金属種を回収するための糸口ができると期待できる。

酸素ポテンシャル以外にもスラグ中の Cu 濃度を決める要因があることはわかったが、それが何であるかは解明できなかった。また、Ni、Co の挙動については、分析値が少ないため十分な結論が得られなかった。これらについては、次章で述べる。

参考文献

- 1) 日本金属学会編：非鉄金属製錬，(日本金属学会，仙台，1964)，p.57.
- 2) 矢澤彬,老田正道,西川裕次：Journal of MMIJ, 98(1982),963-968.
- 3) 矢澤彬：東北大学選鉱製錬研究所彙報,28(1972),123-134.
- 4) Joseph R. Boldt. Jr.：The winning of nickel；its geology, mining and extractive metallurgy, (Longmans Canada,Toronto,1967),pp.391,437-453
- 5) 岸根卓郎：理論応用統計学,(養賢堂,東京，1977),p.592
- 6) 亀田満雄，矢澤彬：Journal of MMIJ, 71(1955),127-130.
- 7) 矢澤彬，亀田満雄：Journal of MMIJ, 71(1955),187-190.

- 8) 矢澤彬, 阿座上竹四 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報,23(1) (1967),67-75.
- 9) H. G.Kim and H.Y. Sohn : Metall. Trans.B, 29B(1998),583-590.
- 10) 非鉄金属製錬 : (日本金属学会,仙台, 1964),p.49.

第3章

硫化製錬における非鉄金属元素と

Na のマット、スラグ間の分配

3.1 はじめに

硫化製錬によって、低品位の二次原料中にわずかしが含まれない Ni や Co のようなレアメタルを回収するためには、マット品位を上げてレアメタルをマット中に高濃度に濃縮する必要があるが、マット品位の上昇に伴って銅や回収対象の非鉄金属のスラグロスが増大が懸念される。

第2章において、スラグロスを抑制するための操業指針を得るために、硫化製錬の実操業における、(3-1)式に示す非鉄金属のマット - スラグ間の分配比 $M_{(MS)}$ を、(3-2)式に示すスラグ中とマット中の鉄濃度の比 $Fe_{(SM)}$ を酸素分圧の指標として解析した。

$$M_{(MS)} = M_{(M)} / M_{(S)} \quad (3-1)$$

$$Fe_{(SM)} = Fe_{(S)} / Fe_{(M)} \quad (3-2)$$

ここで $M_{(M)}$ 、 $M_{(S)}$ は非鉄金属 M の、 $Fe_{(M)}$ 、 $Fe_{(S)}$ は Fe のそれぞれマット中およびスラグ中の濃度(mass%)を表す。

その結果、主な非鉄金属元素のマット - スラグ間の分配挙動について以下の知見を得た。

- (i) (3-3)式の標準ギブスエネルギー変化の値が、Fe より大きい、すなわち Fe より硫化物が安定な Cu など(以下、上方元素という。他方、Fe と同じくらい、もしくは Fe よりも酸化物が安定な元素を下方元素という。)の分配比は、マット品位が 20~50%の範囲ではマット品位が高いときに大きくなった。



この傾向は、スラグ組成が大きく異なるものの、矢沢ら¹⁾の実験室規模での実験結果と一致した。

- (ii) Na は上方元素であるが、スラグ中に多く分配し、その分配比はマット品位が高いときに小さかった。この挙動は、矢沢ら²⁾の推測と一致するが、分配比の値は矢沢らの推測値の約 10 倍であった。

- (iii) スラグ中の銅濃度を決定する要因が $Fe_{(SM)}$ 、すなわち酸素分圧以外にも存在することが示唆されたが、その特定には至らなかった。

前章の実操業データでは Ni や Co の分析値が少なく、それらの分配挙動を明確にできなかったが、濃度の小さいそれらの回収のための操業指針の探索においては、広い $Fe_{(SM)}$ の範囲における分配挙動を知ることが鍵となる。前章で残された課題となっている $Fe_{(SM)}$ 、すなわち酸素ポテンシャル以外のスラグ中の銅濃度を決定する要因や、上方元素でありながら分配比は小さいという Na の挙動やその影響も解明しなければならない。

低品位二次原料から銅マットを作る硫化製錬の実操業においては、 $Fe_{(SM)}$ はおおむね 0.4

～1.0 の範囲に設定されるため、広い範囲の $Fe_{(S/M)}$ に対する分配挙動を実操業データから知ることができない。また、素材としてよりも化学薬品として使われることが多い Na は、必然的に廃棄物として低品位の二次原料に混入し、実操業では原料中に Na が含まれることは避けられないので、Na の有無が各種の非鉄金属の分配比に及ぼす影響を実操業データからは知りえない。本章では、主要成分の組成が実操業のそれに近いスラグを使用し、実験室でのるつぼ試験により、 $Fe_{(S/M)}$ がおおむね 0.4～2.0 の範囲において、Cu,Na,Pb,Ni,Co のマット - スラグ間の分配挙動、Na の分配挙動と Na の有無が非鉄金属の分配挙動に及ぼす影響を研究した。また、実操業で使用されているスラグの珪酸度は高い値で推移していたので、より珪酸度の低いスラグで溶錬し、スラグ中の銅濃度に対するスラグ組成の影響を研究した。

3.2 実験方法

実験は、非鉄金属として Cu,Pb,Ni および Co を、スラグ成分として Fe,Si,Ca および Al を含む基本系と、基本系に Na を添加した Na 系について行った。試料は、試薬の $Cu_2O,PbO,NiO,CoO,FeS,SiO_2,CaO,Al_2O_3$ および Na_2CO_3 から調製した。一部の試験では試薬の FeO に替えて試薬のシュウ酸鉄($Fe(C_2O_4)$)またはそれを 1,000°C の Ar 気流中で煅焼して調製した FeO を、試薬の FeS に替えて試薬の FeS_2 と $Fe(C_2O_4)$ から調製した FeO とを 1,350°C の Ar 気流中で溶融して調製した FeS を使用した。基本系、Na 系の典型的な調合量(1 溶解 30g)を Table 3-1 に示す。スラグの組成は硫化製錬の実操業データを参考にして、以下の一定組成となるよう調合した。

Fe 23.3% (FeO 30%)、Si 18.7% (SiO_2 40%)、Ca 14.3% (CaO 20%)、Al 5.3% (Al_2O_3 10%)(いずれも mass%)。

Pb,Ni,Co の量は、実操業データの平均的な組成を参考にして、 Cu_2O に対して 8% の PbO、5% の NiO、1% の CoO を添加した。Na 系では 18% の Na_2CO_3 をこれに加え、 Cu_2O を減じて総量を一定とした。

Table 3-1. 調合組成

系	$Fe_{(S/M)}$	成分 / g									
		Cu_2O	FeS	FeO	SiO_2	CaO	Al_2O_3	PbO	NiO	CoO	Na_2CO_3
基本系	0.5	3.13	13.2	2.70	6.00	3.00	1.50	0.26	0.17	0.033	---
	1.0	7.46	10.8	0.21	6.00	3.00	1.50	0.63	0.39	0.078	---
	1.5	8.33	9.3	0.00	6.38	3.19	1.60	0.70	0.44	0.087	---
Na系	0.5	2.85	13.2	2.70	6.00	3.00	1.50	0.26	0.17	0.033	0.57
	1.0	6.79	10.8	0.21	6.00	3.00	1.50	0.63	0.39	0.078	1.36
	1.5	7.59	9.3	0.00	6.38	3.19	1.60	0.70	0.44	0.087	1.52

硫化製錬では下記の(3-4)式の反応で非鉄金属 M の硫化物が生成する。



本章では M の殆どが Cu であり、初期原料中の Cu_2O と FeS から Cu_2S が生成する。生成した Cu_2S は全量マットに入り、生成した FeO は全量スラグに入るとし、生成する FeO

がスラグ中の FeO 濃度の 30%に満たない場合は試薬の FeO を添加した。本章では、実操作の条件よりも広い $Fe_{(SM)}$ 、すなわち広い酸素ポテンシャルに対する分配挙動を知ることの一つの目的としている。そのため $Fe_{(SM)}$ が 0.5,0.75,1.0,1.25,1.5,3.0 となるように各試薬を秤量し、乳鉢にて十分に混合した後、アルミなるつぼ(株ニッカトー製、SSA-H、内径 42 mm、容量 30ml)に充填した。一部の実験では開口径の小さなマグネシアるつぼ((合)マルワイ矢野製陶所製、内径 23 mm、容量 15ml)を使用した。

実験装置の概要を Fig.3-1 に示す。 $Fe_{(SM)}$ の異なる試料を充填し、グラファイト製の蓋をした複数個のるつぼを、電気炉内に設置したセラミック製またはステンレス製の雰囲気遮断箱(容積約 1.5l)に入れ、箱の内部に Ar ガスを 600ml/min で流しながら 1,350°Cの炉内に 4 時間保持後、炉内で自然冷却した。室温まで冷却した後目視によりマットとスラグに分離した。マットとスラグの一部をそれぞれ Na_2CO_3 および Na_2O_2 とともに熔融、冷却(ソーダ処理)の後塩酸で溶解し、またはソーダ処理をせずに硝酸と塩酸で溶解し、ICP 発光分析により組成を決定した。

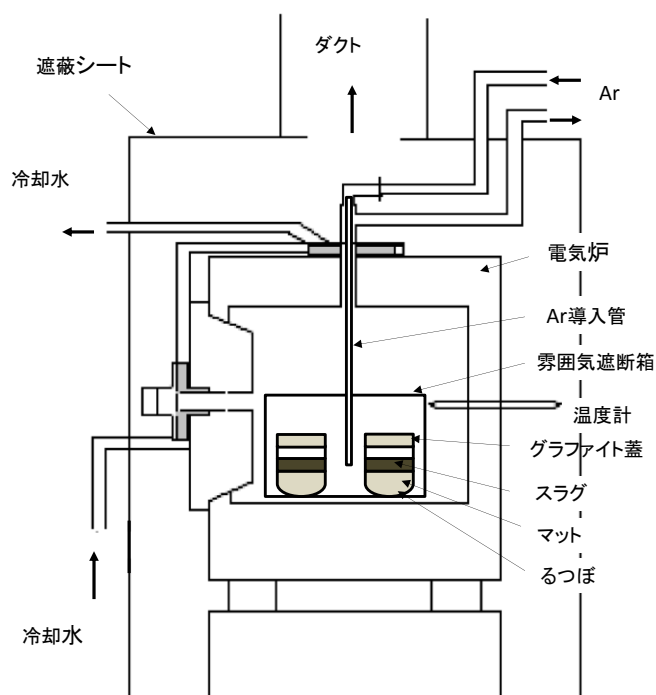


Fig.3-1 実験装置の概略図

本章の目的は、低品位二次原料の硫化製錬における熱力学データを求めることではなく、原料中にわずかしが含まれないレアメタルの回収においてスラグロスを抑制できる操作指針を得ることにある。硫化製錬においては、固体の酸化物と熔融硫化鉄の間で(3-4)式で示す反応が進行するため、酸化に気体酸素は不要で SO_2 ガスの発生もなく、雰囲気中の酸素分圧(p_{O_2})、 SO_2 分圧(p_{SO_2})は非常に低いと考えられる。このような p_{O_2} 、 p_{SO_2} の低い雰囲気をガスの混合等により作ることは容易ではないので、雰囲気ガスとして Ar を選んだ。 S_2

分圧、 p_{O_2} 、 p_{SO_2} が非常に低い雰囲気を窒素ガスで作成し、銅溶錬の平衡を論じている例もある³⁾。Arガス気流中での溶解実験では、のちに示すように、例えば $Fe_{(S/M)}$ が増えると $Cu_{(MS)}$ も増えており、これは実操業の解析結果と同じであるので、本章の結果は実操業条件を十分再現している。

3.3 実験結果

溶錬後のスラグ組成を Fig.3-2 に示す。Table 3-1 に示した調合組成は、Fe 23.3%、Si 18.7%、Ca 14.3%、Al 5.3% (いずれも mass%) の一定スラグ組成になることを想定したものであったが、ろつば材料であるアルミナがスラグ中へ溶解したことによって溶錬後のスラグ中の Al 濃度は想定値より大きな 10% 前後となった。また、全量スラグに入ると仮定した FeO の一部がマットにも移行したことにより、Fe 濃度も想定値から最大 10% 程度ずれた値となっていた。溶錬後のスラグ組成は、一次銅製錬のそれと比べると FeO が約 20% 低

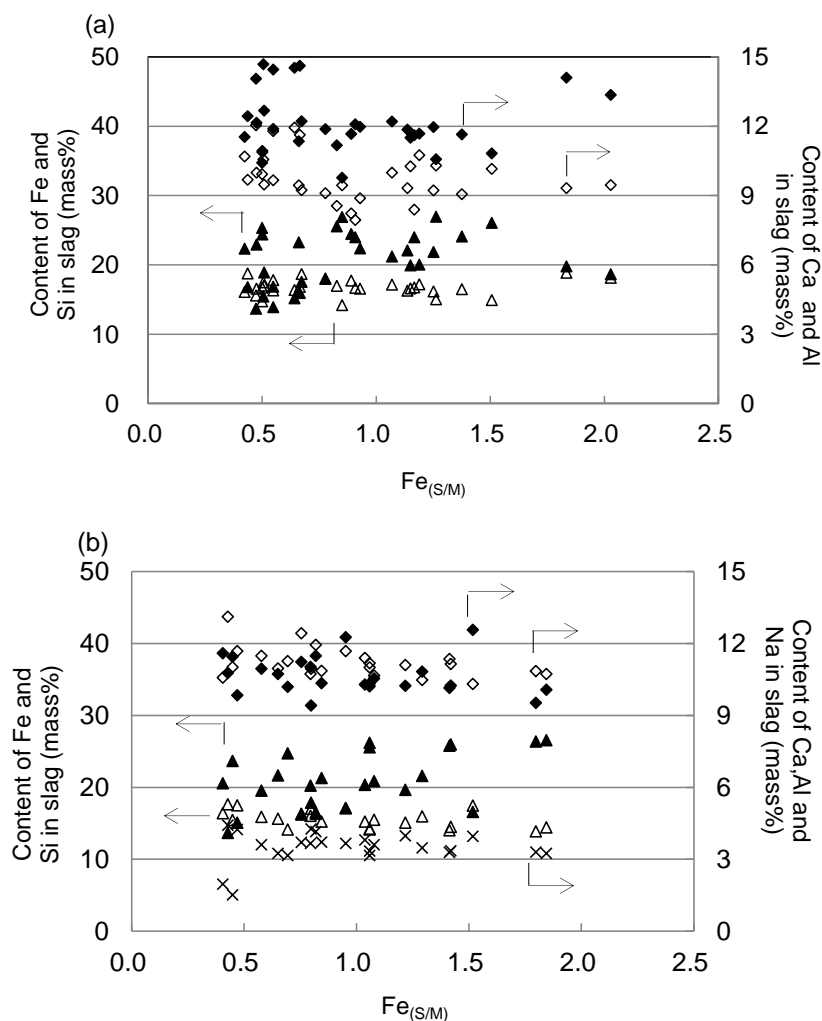


Fig.3-2 $Fe_{(S/M)}$ と溶融後のスラグ組成の散布図

(a)Na系、(b)基本系 ▲: Fe, △: Si, ◆: Ca, ◇: Al and ×: Na.

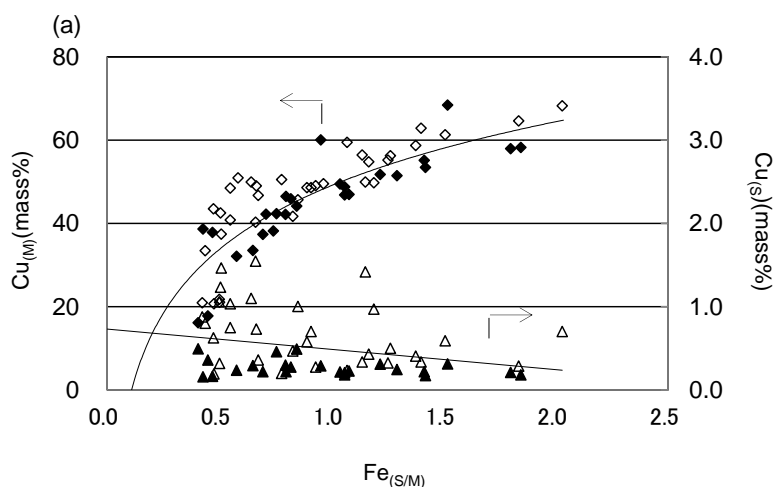
く、CaO、Al₂O₃ が 13~14%高いが、低品位二次原料の硫化製錬のスラグ組成とはほぼ同じである。

スラグ中およびマット中のCu,Pb,Ni,Co,Naの濃度を、 $Fe_{(S/M)}$ を横軸とした散布図とし、Fig.3-3 および 3-4 に示す。マット中の各元素の濃度は、 $Fe_{(S/M)}$ が増大すると $Cu_{(M)}$ 、 $Pb_{(M)}$ 、 $Ni_{(M)}$ は増大し、 $Na_{(M)}$ は減少した。 $Co_{(M)}$ は、 $Fe_{(S/M)}$ によらずほぼ一定であった。このような挙動は、前章の実操業データの解析結果と概ね一致した。

スラグ中の各元素の濃度は、 $Fe_{(S/M)}$ が増大すると、 $Cu_{(S)}$ 、 $Ni_{(S)}$ が減少し、 $Na_{(S)}$ と $Pb_{(S)}$ はわずかに増大、もしくは $Fe_{(S/M)}$ によらずほぼ一定で、 $Co_{(S)}$ は増大した。 $Na_{(S)}$ と $Pb_{(S)}$ の挙動は前章の実操業データと一致したが、 $Cu_{(S)}$ および $Ni_{(S)}$ は前章とは全く逆の挙動となった。

$Pb_{(M)}$ 、 $Cu_{(S)}$ 、 $Pb_{(S)}$ 、 $Ni_{(S)}$ は基本系と Na 系では明らかに異なり、 $Pb_{(M)}$ は $Fe_{(S/M)}$ が低いときに Na の添加により増大し、 $Cu_{(S)}$ 、 $Pb_{(S)}$ 、 $Ni_{(S)}$ は Na の添加により減少した。

Fig.3-3 および 3-4 では、前章での解析と同様に $Fe_{(S/M)}$ を横軸として整理しているが、マット溶錬の分配に関する多くの研究では各種金属元素の分配をマット品位、すなわち $Cu_{(M)}$ や $Cu_{(M)}+Ni_{(M)}$ の関数として整理している^{1,4~11)}。以降の議論で従来の研究から得られている知見との比較やその適用が簡便に行えるよう、Fig.3-3 および 3-4 のデータから求められる非鉄金属元素等のマット - スラグ間の分配比 $M_{(M/S)}$ を、 $Cu_{(M)}$ の関数として整理した (Fig.3-5、3-6)。Fig.3-5 および 3-6 中の破線および実線は、それぞれ基本系および Na 系の回帰直線を示す。Cu,Pb,Ni の分配比は、基本系、Na 系ともに $Cu_{(M)}$ の増加とともに増大した。一方、Na と Co の分配比は $Cu_{(M)}$ の増加とともに減少した。本章では前章に比べて広い 18~70%の $Cu_{(M)}$ に対して分配比が得られており(前章では 20~50%)、前章では明らかにできなかった Ni および Co の分配比についても、 $Cu_{(M)}$ との相関が認められた。これらの Ni、Co に対する知見を加えても、上方元素のマット - スラグ間の分配比は $Cu_{(M)}$ の増加とともに増大し、下方元素(Na は多くがスラグに分布するので、ここでは下方元素と位置付ける。)は $Cu_{(M)}$ の増加とともに減少する、という前章の結論は支持された。



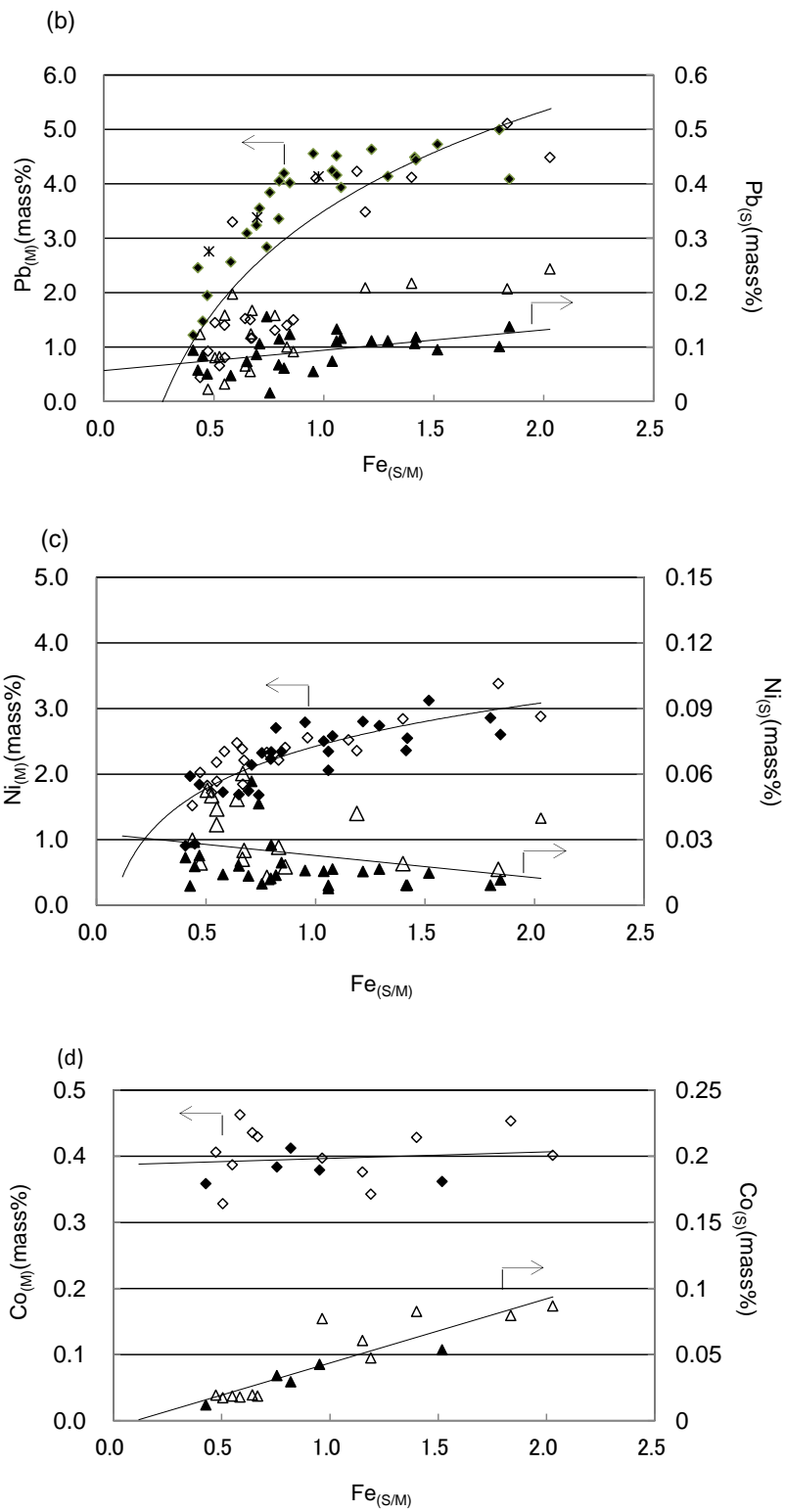


Fig3-3 $Fe_{(S/M)}$ と $M_{(M)}$ および $M_{(S)}$ の散布図： (a) Cu、(b) Pb、(c) Ni、(d) Co
 ◇; 基本系 $M_{(M)}$ 、◆; Na系 $M_{(M)}$ 、△; 基本系 $M_{(S)}$ 、▲; Na系 $M_{(S)}$
 ×; 基本系で小径るつぼを用いた時の $M_{(M)}$

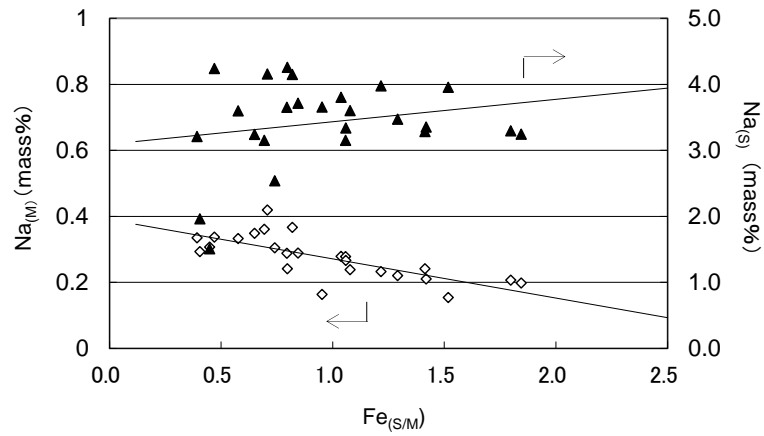
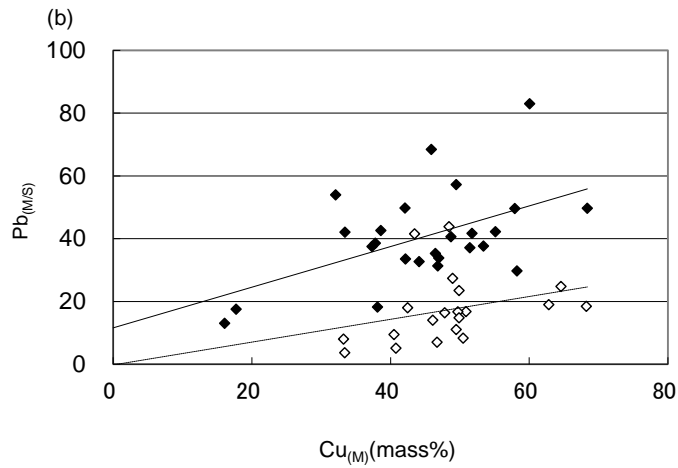
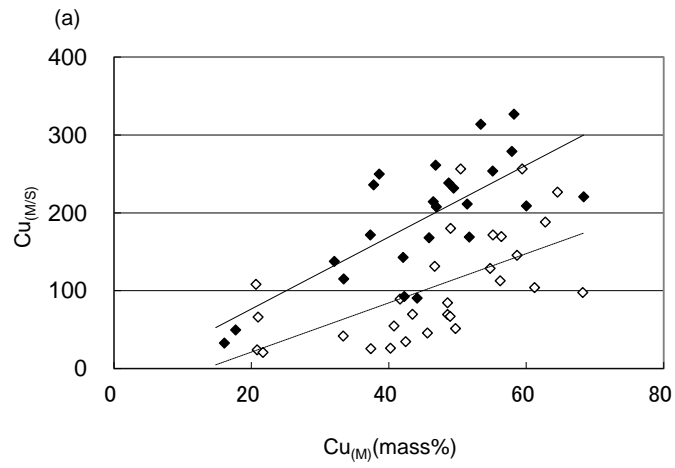


Fig.3-4 Fe(S/M)と Na(M)および Na(S)の散布図

◇ ; Na(M), ▲ ; Na(S)



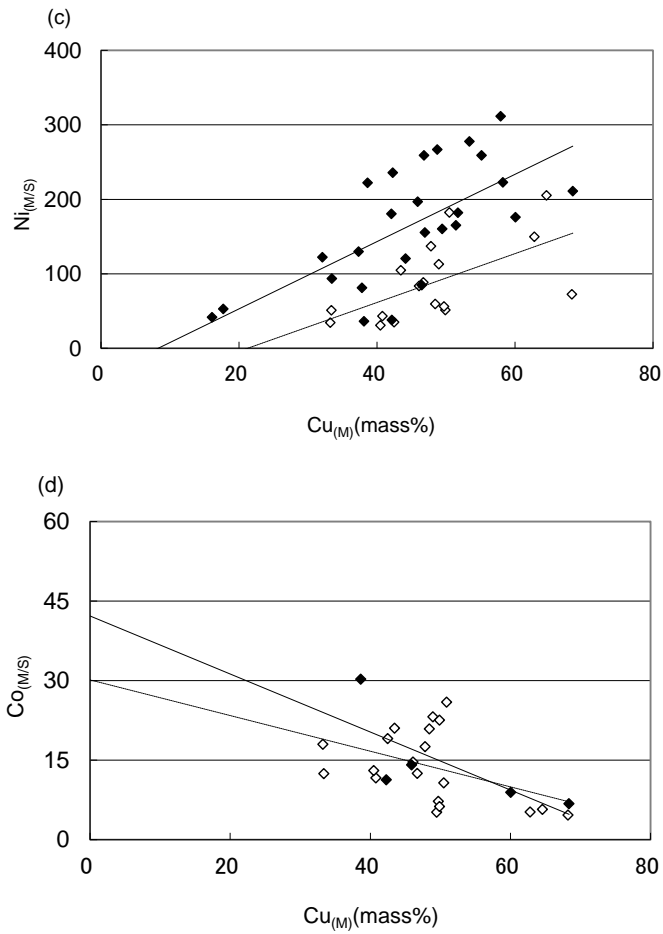


Fig.3-5 $Cu_{(M)}$ と $M_{(M/S)}$ の散布図 : (a)Cu、(b)Pb、(c)Ni、(d)Co
 ◆ と実線 ; Na 系、◇と点線 ; 基本系.

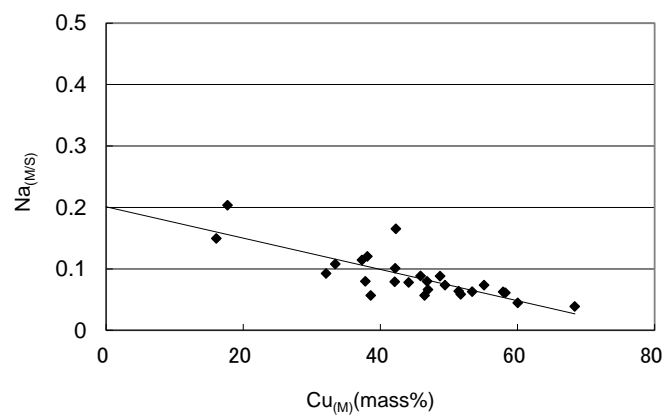


Fig.3-6 $Cu_{(M)}$ と $Na_{(M/S)}$ の散布図

注目すべきは Na 添加の効果である。Cu,Pb,Ni の Na 系の分配比は最大で基本系の 3 倍にもおよび、Na の添加により上方元素のマットへの濃縮またはスラグ中濃度の低減が生じ

ていた。本章の Na 系における Cu と Pb の分配比は、 $Cu_{(M)}$ が 40%近傍では、前章の実操業データの 2~2.5 倍であった。

3.4 考 察

3.4.1 非鉄金属元素等のマット - スラグ間の分配比と $Cu_{(M)}$ との相関関係について

硫化製錬ではマット品位が上がると、銅および他の成分の酸化も促進されてスラグへの溶解が増えるので、直感的にマット品位 $Cu_{(M)}$ が上がると分配比 $M_{(M/S)}$ は下がると理解されがちである。硫化製錬の基本反応は(3-4)式で示され、その平衡定数 K_M と MO、MS、FeS、FeO の活量 a 、活量係数 γ の関係は、mass%の比とモル分率 N の比は等しいとすると、

$$M_{(M/S)} = K_M \times (\gamma_{MO} / \gamma_{MS}) \times (a_{FeS} / a_{FeO}) \quad (3-5)$$

となる。Fig.3-2 に示す本章の組成範囲では N_{FeO} よりも N_{SiO_2} が大きく、吾妻ら¹²⁾によれば a_{FeO} は 0.54 で一定とおけるので、(3-5)式は次の(3-6)式に書き換えられる。

$$M_{(M/S)} = K_M' \times (\gamma_{MO} / \gamma_{MS}) \times a_{FeS} \quad (K_M' \text{ は定数}) \quad (3-6)$$

ここで γ_{MO} 、 γ_{MS} が一定とすると、 a_{FeS} の減少、すなわち $Fe_{(M)}$ の減少、すなわち $Cu_{(M)}$ の増加とともに $M_{(M/S)}$ は減少し、マット品位が上がると分配比は下がるという前記の直観的な理解が支持される。

しかし、本章では $Cu_{(M/S)}$ 、 $Pb_{(M/S)}$ 、 $Ni_{(M/S)}$ は、Fig.3-5 に示すとおり基本系、Na 系のいずれも $Cu_{(M)}$ の増加とともに増大した。このような $Cu_{(M)}$ の増加とともに $M_{(M/S)}$ が増加する現象は、我々の前章の一部、および矢沢ら¹⁾や Spira ら⁴⁾によっても報告されており、前記の直観的な理解とは明らかに矛盾する。(3-5)式を導出するに当たって mass%の比とモル分率 N の比は等しいと仮定したが、本章の実験の範囲においては、スラグ中 Cu の mol% と mass%の比は約 0.55、マット中の Cu のそれは約 0.61 で一定である。従って、mass%の比とモル分率の比の差は 10%程度であるので、(3-5)式で計算される分配比への影響は小さい。そこでこの矛盾について、 $Cu_{(M/S)}$ と $Cu_{(M)}$ の相関関係を、すでに知られている熱力学的データを用いて(3-6)式を計算することから検討した。

Spira らの研究結果を $Cu_{(M)}$ が 10%以上の領域で直線近似すると、 $Cu_{(S)}$ は次の(3-7)式で表せる。

$$Cu_{(S)} = 0.00625 Cu_{(M)} + 0.07 \quad (3-7)$$

Nagamori⁵⁾と Elliot ら¹³⁾は a_{Cu_2O} と $Cu_{(S)}$ の関係をよく似た二次回帰式で示している。Nagamori は $Cu_{(S)}$ が 0.3~8.4%の範囲の二次回帰により、次の(3-8)式の間係を報告している。

$$a_{Cu_2O} = (0.0279 Cu_{(S)})^2 \quad (3-8)$$

一方、Kim¹⁴⁾らにより報告されている、 $Cu_{(S)}$ が 0.7~4.9%の範囲での a_{Cu_2O} は、次の(3-9)式で近似できる。

$$a_{Cu_2O} = (0.011 Cu_{(S)}^{1.9})^2 \quad (3-9)$$

高ら¹⁵⁾により a_{Cu_2S} 、 a_{FeS} と $Cu_{(M)}$ とは、それぞれ次の(3-10)および(3-11)式の間係が報告さ

れている。

$$a_{Cu_2S} = 0.00016 Cu_{(M)}^2 - 0.00060 Cu_{(M)} + 0.052 \quad (3-10)$$

$$a_{FeS} = 0.000010 Cu_{(M)}^2 - 0.0134 Cu_{(M)} + 1.013 \quad (3-11)$$

また、活量係数 γ_{Cu_2O} 、 γ_{Cu_2S} はその定義から、

$$\gamma_{Cu_2O} = a_{Cu_2O} / Cu_{(S)} \quad (3-12)$$

$$\gamma_{Cu_2S} = a_{Cu_2S} / Cu_{(M)} \quad (3-13)$$

となる。

反応式(3-14)式の標準ギブスエネルギー変化は、単位反応式の標準ギブスエネルギー変化¹⁶⁾から、1,517~1,600K の範囲では次式で表せる。



$$\Delta G^\circ (J) = -163,637 + 23.78 T \quad (3-15)$$

これを外挿して 1,623K での(3-15)式の平衡定数 K_{Cu} を求めると、

$$K_{Cu} = 1.057 \times 10^4 \quad (3-16)$$

となる。

$a_{FeO} = 0.54^{12)}$ および(3-7)、(3-8)または(3-9)、(3-10)~(3-13)の関係式及び(3-16)を用いて、(3-5)式から $Cu_{(MS)}$ を計算した結果を Fig.3-7 に示す。 a_{Cu_2O} と $Cu_{(S)}$ の関係式に(3-8)、(3-9)いずれの式を用いた場合でも、 $Cu_{(MS)}$ はある $Cu_{(M)}$ で最大を迎え、それ以上では $Cu_{(M)}$ の増大とともに減少している。すなわち、 $Cu_{(MS)}$ が $Cu_{(M)}$ の増大とともに一様に増加するという本章の結果は、いずれの a_{Cu_2O} と $Cu_{(S)}$ の関係式を用いても再現されなかった。しかし、 $Cu_{(MS)}$ が最大になる $Cu_{(M)}$ の値は、(3-8)式を用いた場合には 25%程度、(3-9)式を用いた場合には 50%程度であり、使用する a_{Cu_2O} の回帰式により大きく異なった。(3-8)式および(3-9)式は $Cu_{(S)}$ がそれぞれ 0.3~8.4% および 0.7~4.9% のデータの回帰式である。一方、本

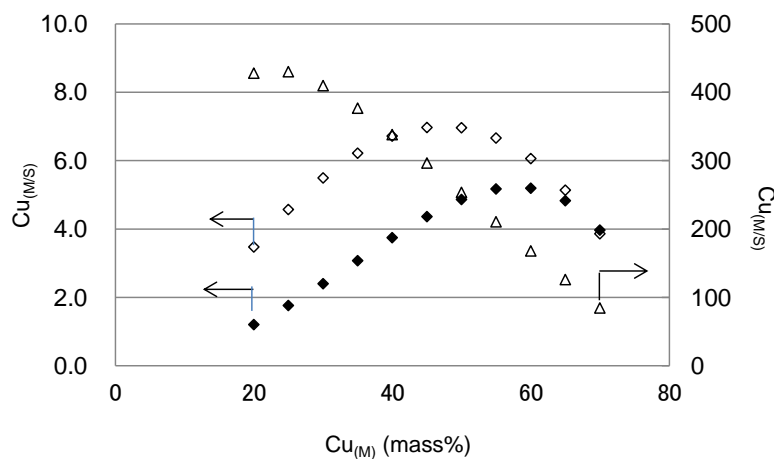


Fig.3-7 $Cu_{(MS)}$ の計算値と $Cu_{(M)}$ の関係

△および◇はそれぞれ(4-6)および(4-7)を用いた計算値
◆は、 a_{FeS} と a_{Cu_2S} がそれぞれ(4-14) および (4-15)
に従うとして (4-7)を用いた計算値

章の $Cu(s)$ は 1% 以下であり、(3-8)、(3-9) 式のいずれとも $Cu(s)$ の範囲が大きく異なる。(3-8)、(3-9) 式のいずれでも本章の結果を再現できなかったのは、 $Cu(s)$ の範囲が異なるために本章の組成に適した a_{Cu2O} となっていないからであろう。しかしながら、(3-9) 式の算出に用いた $Cu(s)$ の範囲は、(3-8) 式のそれより本章の範囲に近いので、 $Cu(M)$ が 50% 程度までは $Cu(MS)$ が $Cu(M)$ とともに増大するという、本章の結果に近い傾向を示した。本章のような多成分の実験組成で 1% 以下程度の小さい $Cu(s)$ の領域に対応した a_{Cu2O} と $Cu(s)$ の関係式を用いれば、 $Cu(M)$ の増加とともに一様に増大する $Cu(MS)$ を再現できそうだ。

Cu_2S - FeS 擬二元系での実験から算出した(3-10)式、(3-11)式もまた、以下の理由により、熱力学データからの計算では本章の $Cu(MS)$ の挙動を再現できない原因の一つとなっている。酸化物と硫化物はその化学的性質が大きく異なるため、 Cu_2S と FeO とはそれらの擬二元系では溶け合わない。しかし、 FeS と FeO は硫化製錬の行われる温度域では広い組成範囲で均一な融体を形成するため、マット中には FeS を介して溶解する FeO が存在する¹⁷⁾。このため、マットは Cu_2S - FeS - FeO 擬三元系として扱う方がより現実に近いと考えられる。しかし、残念ながら Cu_2S - FeS - FeO 擬三元系の a_{Cu2S} 、 a_{FeS} の報告値はないので、ここでは亀田ら¹⁸⁾により推定されている、マット中に FeO が共存するときの a_{Cu2S} 、 a_{FeS} の以下の挙動をもとに、 Cu_2S - FeS 擬二元系の a_{Cu2S} 、 a_{FeS} を修正した。擬三元系では FeO と親和性の小さい Cu_2S の活量 a_{Cu2S} は、 FeO が多い場合すなわち $Cu(M)$ が小さい場合、擬二元系での値よりも大きく、 $Cu(M)$ が大きくなると擬二元系での値に近づく。 FeO と親和性の大きい FeS の活量 a_{FeS} は、 FeO が多い場合すなわち $Cu(M)$ が小さい場合擬二元系での値よりも小さく、 $Cu(M)$ が大きくなると擬二元系での値に近づく。このような挙動に基づき、(3-10) 式の根拠となる a_{Cu2S} をずらし、それに対して二次回帰を行うことで、 FeO の共存を考慮した擬二元系の a_{Cu2S} を(3-17)式のように算出した。 a_{FeS} と a_{Cu2S} の変化は Gibbs-Duhem 式を満たさねばならないので、それを用いて(3-17)式から(3-18)式を求めた。

$$a_{Cu2S} = 0.000035 Cu(M)^2 + 0.0126 Cu(M) + 0.061 \quad (3-17)$$

$$a_{FeS} = -0.000023 Cu(M)^2 - 0.0058 Cu(M) + 0.66 \quad (3-18)$$

Kim らの a_{Cu2O} (3-9)式と(3-17)、(3-18)式を用いて計算した $Cu(MS)$ (Fig. 3-6 中の◆)は、(3-10)、(3-11)式から求めた $Cu(MS)$ (Fig.3-7 中の◇)より大きな $Cu(M)$ (60%)まで単調に増加し、より本章の結果に近づいた。

低品位二次原料の硫化製錬におけるマットでは、 Pb, Ni, Co などの共存する硫化物の効果も無視できない。 PbS が共存する場合の効果は Eric ら¹⁹⁾により、 a_{Cu2S} は減少し、 a_{FeS} はマット中の FeS が少ない時には増大し、多い時には減少するとの報告があるが、 Ni や Co の硫化物の共存が a_{Cu2S} 、 a_{FeS} に与える影響についての報告は見当たらない。いずれにしろ、 Cu_2S - FeS 擬二元系での実験データから算出した(3-10)および(3-11)式を、低品位二次原料の硫化製錬にそのまま適用するのは危うい。

以上の検討から、本章のような多成分の実験組成に対応した熱力学データ、すなわちマット中に溶解している FeO や共存する Pb, Ni, Co などの硫化物の影響を加味した熱力学デ

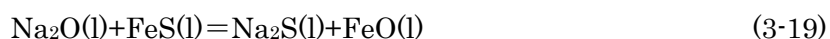
一タが明らかとなれば、 $Cu_{(MS)}$ が $Cu_{(M)}$ の増大とともに一様に増加するという本章の結果は(3-6)式により再現できると思われる。矢沢ら¹⁾ および Roghani ら⁶⁾の $Cu_{(M)}$ が 60%または 70%強になると $Cu_{(MS)}$ が急減する結果、 $Cu_{(M)}$ が 80%近くまで $Cu_{(MS)}$ が減少しない結果^{3,7)} などもあり、マット品位が上がると銅および他の成分の酸化も促進されてスラグへの溶解が増えるので、スラグロスが増えるという現象から導かれる、マット品位が上がると分配比は下がるという直観的な理解は、その適用範囲に注意が必要であろう。

3.4.2 Na の非鉄金属元素の分配への影響について

本章において、Na はその多くがスラグに分布するという矢沢ら²⁾ の推測と一致したが、前章と同様に分配比は約 1桁大きな値となっている。また、Na の存在によって $Cu_{(S)}$ 、 $Pb_{(S)}$ 、 $Ni_{(S)}$ は減少、 $Pb_{(M)}$ は増大し(Fig.3-3)、結果としてこれらの分配比 $M_{(MS)}$ は Na の存在により大きくなっている(Fig.3-5)。また、 $Co_{(M)}$ と $Co_{(S)}$ には Na の有無による大きな差はないが(Fig.3-3)、分配比は Na の存在により少し大きくなっている(Fig.3-5)。これらの Na の挙動および効果について、以下に考察する。

3.4.2.1 Na の分配比について

本章の $Na_{(MS)}$ は 0.05~0.15 であり(Fig.3-6)、実操業のデータを解析した前章の 0.08~0.16 とよく一致しているが、矢沢らの推定値($N_{Na2S}/N_{Na2O} \approx 0.01$ 、ただし $N_{Na2S}/N_{Na2O} = Na_{(MS)} \times 1.7$)より 5~15 倍大きい。矢沢らは以下のように N_{Na2S}/N_{Na2O} を推定している²⁰⁾。



1,461~1,600K では、

$$\Delta G^\circ(J) = -252,189 + 84.39 T^{(6)} \quad (3-20)$$

$a_{FeO} = a_{FeS}$ とすると 1,473K で

$$a_{Na2S} / a_{Na2O} = 3.41 \times 10^4 \quad (3-21)$$

となる。スラグ中の Na_2O についての情報は少ないので次の(3-22)式の反応について考える。



$$\Delta G^\circ(J) = -180,335 - 44.16 T^{(21)} \quad (3-23)$$

$a_{Na2SiO3} = 1$ とすると 1,473K で

$$a_{Na2O} \times a_{SiO2} = 2.0 \times 10^{-9} \quad (3-24)$$

となる。

MO-SiO₂系の活量図¹²⁾から 1,473K の Na₂O-SiO₂系の $N_{Na2O} = 0.5$ すなわち $N_{SiO2} = 0.5$ における a_{SiO2} を 0.01 とすると、

$$a_{Na2O} = 2.0 \times 10^{-7} \quad (3-25)$$

となり、

$$\gamma_{Na2O} = 2.0 \times 10^{-7} / 0.5 = 4 \times 10^{-7} \quad (3-26)$$

となる。一方、マット中の γ_{Na2S} を 1 と近似し、(3-21) 式から

$$N_{Na_2S}/N_{Na_2O}=3.41 \times 10^4 \times \gamma_{Na_2O} \quad (3-27)$$

(3-26)式と(3-27)式から

$$N_{Na_2S}/N_{Na_2O}=3.41 \times 10^4 \times 4 \times 10^{-7} = 13.6 \times 10^{-3} \approx 0.01 \quad (3-28)$$

となり、矢沢らは $N_{Na_2S}/N_{Na_2O} \approx 0.01$ の推定値を得ている。

本章の結果についても同様の推定を行う。MO-SiO₂系の活量図¹²⁾は、中央部が溶融相で両端は固相となり、中央の狭い濃度範囲で a_{SiO_2} は 1~0 まで変化することを示している。すなわち、溶融相の低 N_{SiO_2} 領域では、 N_{SiO_2} の減少とともに a_{SiO_2} は漸減し 0 に近づいている。本章や前章の研究ではスラグ組成は mass% で概ね 30%FeO-40%SiO₂-20%CaO-10%

Al₂O₃ であるので、 $N_{SiO_2}=0.43$ である。 $N_{SiO_2}=0.43$ の時、どの MO に対しても a_{SiO_2} は 0.001~0.06 の範囲に存在する。そこで、第一次近似として a_{SiO_2} を中央値の 0.03 と仮定する。

本章の N_{Na_2O} は 0.02~0.07 であるので、これらを(3-24)式に代入すると $\gamma_{Na_2O}=0.95 \sim 3.33 \times 10^{-6}$ が求まる。さらに(3-27)式から、 $N_{Na_2S}/N_{Na_2O}=0.032 \sim 0.113$ ($N_{a(M)S}=0.02 \sim 0.07$) が求まる。前章と同様 $N_{a(M)S}/N_{a(S)} < 1$ となった。

Na の(3-3)式の反応の標準エネルギー変化からは $N_{a(M)S}/N_{a(S)} > 1$ と推定されるが、実験結果が $N_{a(M)S}/N_{a(S)} < 1$ となるのは前章と同様、Na のスラグ中の活量係数が小さく、酸化物を生成しやすいため、と結論できる。

3.4.2.2 Na の存在による $Pb_{(M)}$ の増大について

Fig.3-3(b)に示すとおり、 $Pb_{(M)}$ は Na の添加によりわずかではあるが増大した。Fig.3-3(b)には、基本系の実験結果と開口径の小さいるつぼを使用したときの結果(図中の×印)を併せて示している。開口径の小さいるつぼの $Pb_{(M)}$ は、Na 系の結果と同様に大きい側に分布している。開口径に依存したこのような変化は、Pb の揮発量の変化によるものである。したがって、Na の添加による $Pb_{(M)}$ の増大は、Na の共存により Pb の揮発逸散が抑制されたためと推察する。試薬調合量と溶融後の生成物の組成分析値から、以下の(3-29)式により溶融前後での Pb の残存率を算出したものを Fig.3-8 に示す。

$$Pb \text{ 残存率} = (\text{溶融後の Pb 量}) / (\text{Pb 調合量}) \quad (3-29)$$

Pb 残存率は $N_{a(M)}$ の増大とともに小さくなっており、Na の共存は Pb の揮発を抑制することが見てとれる。

3.4.2.3 で述べるように、Na が共存すると a_{Cu_2S} は増大する。Eric ら¹⁹⁾によれば a_{Cu_2S} が大きくなると a_{PbS} が小さくなることが示されているので、Na の共存による Pb の揮発量の減少は、 a_{Cu_2S} の増大に起因する a_{PbS} の低下によるものと考えられる。

Fig.3-8 では、マット品位が低い試料(図中◇; $Cu_{(M)} < 40\%$)において Pb 減少率、すなわち Pb 揮発量が大きい。Zhong ら²²⁾による Pb 揮発量から Cu-Fe マット中の Pb の活量係数を求める実験でも、マット品位が低い方が Pb の揮発量が多く、現象的には本章の結果と一致する。マット中の鉛は PbS だけではなく単体 Pb としても存在し、PbS の存在比率はマット品位が低い時の方が大きい⁸⁾。また、蒸気圧は単体 Pb より PbS の方が高い²³⁾。従っ

て、マット品位が低い場合に Pb 種の揮発量が大きくなったのは、蒸気圧の高い PbS の存在比率が高いことによるのであろう。

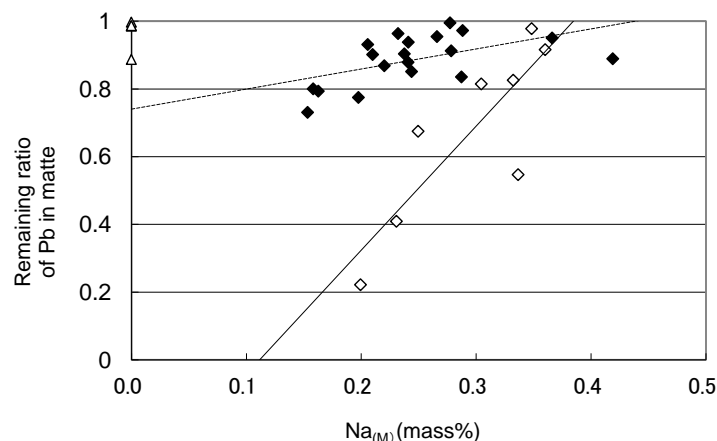


Fig.3-8 マット中の Pb の残存率への Na 濃度の影響

◇; Cu_M ≤ 40%、◆; Cu_M > 40%.

3.4.2.3 Na の存在による Cu_(S)、Pb_(S)、Ni_(S)の減少について

3.3 節で述べたように、Na には非鉄金属のスラグ中の濃度 Cu_(S)、Pb_(S)、Ni_(S)を減少させる効果がある(Fig.3-3)。

3.4.1 項で述べた FeS と FeO の相互溶解性のため、FeO を主要成分とするスラグ中にも FeS が存在し、それを介して Cu₂S の一部がスラグへも溶解する³⁾。Imai ら²⁴⁾によると、Cu₂S - FeS 系に Na₂S を 10%程度添加すると、Cu₂S の活量係数は 1.5 程度にまで急増し、FeS の活量係数は 0.5 程度まで激減する。このことはマット中に低濃度であっても Na₂S が存在すると、FeS の活量が大きく低下することを示している。このため、マット中に Na₂S が共存すると FeS のスラグへの溶解が抑制され、それを介してスラグ中に溶解する Cu₂S もまた減少する。すなわち、スラグ中に硫化物として溶解していた Cu が、Na₂S の共存により減少する分だけ Cu_(S)が小さくなり、Fig.3-5 に示した Na の添加による Cu_(MS)の増大も説明できる。

Pb や Ni も Cu と同様な機構でスラグ中に酸化物だけでなく硫化物も存在するので、Na の添加による Pb_(S)、Ni_(S)の減少、Pb_(MS)、Ni_(MS)の増大は、Cu と同様な機構によるものと推察される。しかしながら、Co は大部分が酸化物としてスラグ中に存在する⁹⁾ので、Na 添加による Co_(S)の減少は小さいものと考えられる。

3.4.3 Cu_(S)の決定要因について

本章の実験結果は、前章やこれまでの報告^{4,10)}とは異なり、Cu_(S)は Cu_(M)の増大に伴い減少する傾向にあった(Fig.3-3(a))。この現象を、酸素ポテンシャルやスラグ組成(珪酸度(SD))などの溶錬条件がスラグ中の Cu₂S および Cu₂O の濃度に及ぼす影響から考察する。

3.4.1 で述べたように、硫化製錬が行われる条件下では FeS と FeO とは均一な融体を形成するため、スラグ中には FeS を介して Cu₂S の一部が溶解する。また、同様な機構でマット中にも FeO が共存する。マット中の FeS 濃度が小さい場合(マット品位が高い場合)は、スラグ中の FeS 濃度も小さいため、これを介してスラグ中に溶解する Cu₂S は少ない。すなわち、マット品位が上昇するとスラグ中の Cu₂S 濃度は減少する。マット品位が約 80% になるとマット中の FeS は極めて少なくなるので、スラグ中の Cu₂S もほぼゼロとなる。一方、マット品位は酸素ポテンシャルと対応するので、マット品位が上昇するとスラグ中の Cu₂O 濃度は増加する。したがって、マット品位 $Cu_{(M)}$ の上昇に伴う $Cu_{(S)}$ の変化は、Cu₂S の減少と Cu₂O の増加の競争により決定される。すなわち、スラグ中の Cu 成分の多くが Cu₂S である状況においては、マット品位の上昇によるスラグ中の Cu₂O の増加量よりも Cu₂S の減少量が大きく、 $Cu_{(S)}$ は $Cu_{(M)}$ の増加とともに減少する。反対に、スラグ中の Cu 成分の多くが Cu₂O である状況では、マット品位の上昇によるスラグ中の Cu₂O の増加量が Cu₂S の減少量より大きく、 $Cu_{(S)}$ は $Cu_{(M)}$ とともに増大する。本章の実験結果は、 $Cu_{(M)}$ の増大に伴い $Cu_{(S)}$ が減少する傾向にあったので、スラグ中で Cu₂S が Cu₂O よりも支配的となる溶錬条件が成立していたものと推定される。スラグ中への Cu₂O の溶解が抑制されたのは、後述するスラグの珪酸度によるものと考えられる。

鉄シリケートスラグに CaO や Al₂O₃、MgO を添加すると $Cu_{(S)}$ が減少することが知られており、Elliot ら¹³⁾ と Kim ら¹⁴⁾ は、シリケート構造中の Cu⁺ が Ca²⁺ などと置換されることで $Cu_{(S)}$ が減少し、 $Cu_{(S)}$ の減少量はスラグへの添加剤の種類と量に依存するとしている。

一方、Altman²⁵⁾ は、CaO、Al₂O₃ を含む鉄シリケートスラグに正則溶液モデルを適用して Cu₂O の活量係数を求め、その値は実験値をよく再現すると述べている。正則溶液モデルでは、Cu₂O の活量係数の対数と気体定数 R、温度 T の積 ($1/2RT \ln \gamma_{Cu_2O}$) は次の (3-30) 式で与えられる。

$$\begin{aligned}
 1/2RT \ln \gamma_{Cu_2O} = & \alpha_{12} \times N_{SiO_2}^2 + \alpha_{13} \times N_{FeO}^2 + \alpha_{14} \times N_{Al_2O_3}^2 + \alpha_{15} \times N_{CaO}^2 \\
 & + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) \times N_{SiO_2} \times N_{FeO} \\
 & + (\alpha_{12} + \alpha_{14} - \alpha_{24}) \times N_{SiO_2} \times N_{Al_2O_3} \\
 & + (\alpha_{12} + \alpha_{15} - \alpha_{25}) \times N_{SiO_2} \times N_{CaO} \\
 & + (\alpha_{13} + \alpha_{14} - \alpha_{34}) \times N_{FeO} \times N_{Al_2O_3} \\
 & + (\alpha_{13} + \alpha_{15} - \alpha_{35}) \times N_{FeO} \times N_{CaO} \\
 & + (\alpha_{14} + \alpha_{15} - \alpha_{45}) \times N_{Al_2O_3} \times N_{CaO}
 \end{aligned} \tag{3-30}$$

ここで N はモル分率、 α は相互作用エネルギー、添え字 1 は CuO_{0.5}、2 は SiO₂、3 は FeO、4 は Al₂O₃、5 は CaO を示す。

前章のスラグが FeO, SiO₂, Al₂O₃, CaO から成るとして、 N_{SiO_2} の回帰式で表すと、

$$N_{FeO} = -0.813 \times N_{SiO_2} + 0.568 \tag{3-31}$$

$$N_{Al_2O_3} = -0.108 \times N_{SiO_2} + 0.119 \tag{3-32}$$

$$N_{CaO} = -0.097 \times N_{SiO_2} + 0.212 \tag{3-33}$$

である。

(3-31)~(3-33)式と Table 3-2 に示す相互作用エネルギー^{25,26,27)} (複数の値がある系については絶対値が最も大きい値)を(3-30)式に代入して Fig.3-9 を得た。SiO₂が少ないほど Cu₂O の活量係数が大きくなるので、SiO₂が少ないほど Cu_(s)が小さくなるといえる。

Table 3-2 の相互作用エネルギーを整理すると、

- ①Cu₂O - SiO₂の相互作用エネルギーは負であるので、Cu₂O は SiO₂ と親和性を示す。
- ②Cu₂O - FeO、Cu₂O - Al₂O₃、Cu₂O - CaO の相互作用エネルギーは正であるので、Cu₂O はこれらの酸化物と反発する。
- ③SiO₂ - FeO、SiO₂ - Al₂O₃、SiO₂ - CaO の相互作用エネルギーは Cu₂O - SiO₂ のそれよりも小さく (絶対値が大きい負の値)、FeO,Al₂O₃,CaO は SiO₂ との親和力が大きい。であるので、SiO₂ と結合すべき FeO,Al₂O₃,CaO が充分量存在すれば、SiO₂ と Cu₂O との結合は生じず、スラグ中の Cu₂O の溶解度は減少すると定性的に理解できる。

Table 3-2 本章に関連する二元系の相互作用エネルギー^{25~27)}

系	相互作用エネルギー /kJ mol ⁻¹	系	相互作用エネルギー /kJ mol ⁻¹
CuO _{0.5} -SiO ₂	-10.0	PbO-CaO	+34.3
CuO _{0.5} -FeO	+41.9, +18.0	PbO-FeO	+5.0
CuO _{0.5} -AlO _{1.5}	+8.4		
CuO _{0.5} -CaO	+37.7		
SiO ₂ -FeO	-41.9, -35.2, -28.0	NiO-CaO	+42.7
SiO ₂ -AlO _{1.5}	-62.8, -52.3	NiO-FeO	+24.3
SiO ₂ -CaO	-167.4, -138.6, -134.0		
FeO-AlO _{1.5}	-16.7 -7.5	CoO-CaO	+29.7
FeO-CaO	-61.1, -48.1, -31.4, -14.7	CoO-FeO	+10.0
AlO _{1.5} -CaO	-83.7		

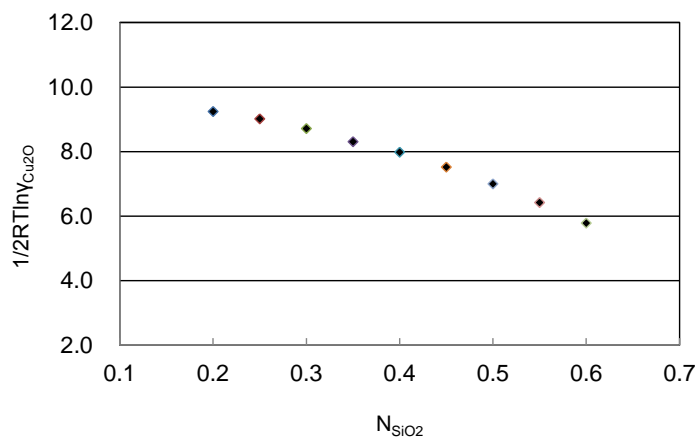


Fig.3-9 スラグ中 CuO_{0.5} の活量係数への SiO₂ 濃度の影響

スラグ中の SiO_2 と塩基性酸化物の量比は珪酸度で表すことができるので、この定性的理解や Fig.3-9 の変化に基づけば、 $\text{Cu}(s)$ の実測値は珪酸度によって整理できそうである。すなわち、珪酸度が小さくなれば $\text{Cu}(s)$ は小さくなると推測される。前章では珪酸度と $\text{Cu}(s)$ との間に明確な相関は認められなかったが、これは $\text{Fe}(sM)$ の範囲が狭かったためであろう。一方、本章では $\text{Fe}(sM)$ の範囲は広いが測定値が少ないので、前章のデータと合わせて相関分析を行った。実操業データは Na を含んでいるので、本章の実験結果も Na 系のみを対象とした。 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ の相互作用エネルギーは $\text{SiO}_2 - \text{Cu}_2\text{O}$ の相互作用エネルギーよりもかなり小さい(絶対値が大きい負の値)ので Al_2O_3 も塩基性酸化物として扱い、次の(3-34)式から珪酸度(SD)²⁸⁾を算出した。

$$SD = (\text{SiO}_2 \text{ 中の酸素重量}) / (\text{FeO, Al}_2\text{O}_3, \text{CaO, MgO, Na}_2\text{O, ZnO 中の全酸素重量}) \quad (3-34)$$

ただし、 MgO 、 ZnO は実操業データにのみ含まれる成分である。 $\text{Cu}(s)$ 、 $\text{Ni}(s)$ と $\text{Cu}(M)$ の相関分析の結果を Fig.3-10 に示す。 $\text{Cu}(s)$ と $\text{Cu}(M)$ との関係においては、 SD が 0.7~0.85 では $\text{Cu}(s)$ は $\text{Cu}(M)$ によらずほぼ一

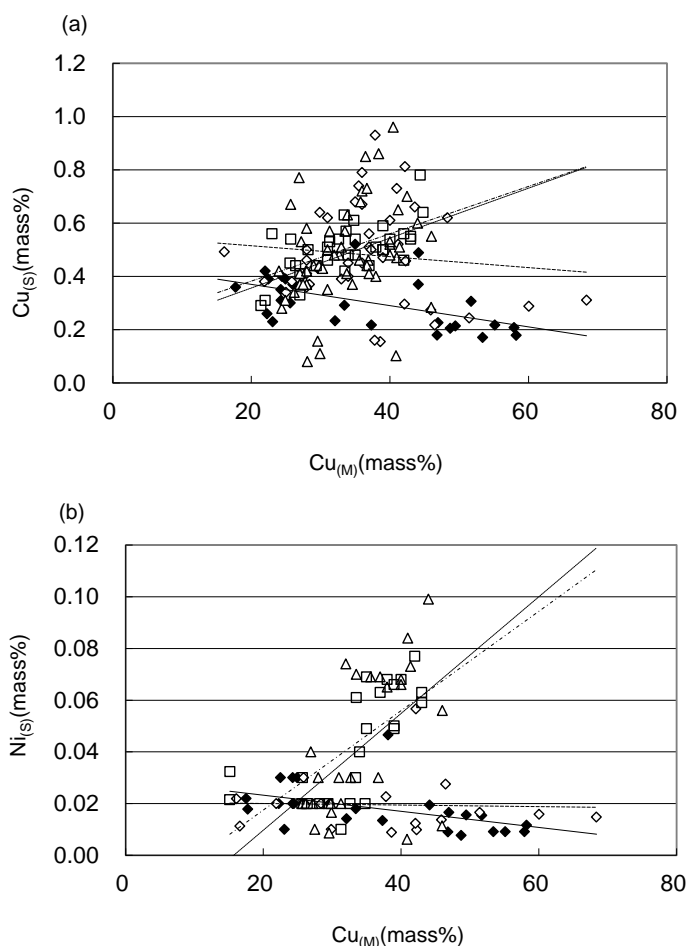


Fig.3-10 スラグ中の Cu と Ni の濃度への珪酸度の影響

(a) Cu, (b) Ni ◆: $0.7 \leq SD < 0.85$, ◇: $0.85 \leq SD < 1.0$,
 △: $1.0 \leq SD < 1.15$ and □: $1.15 \leq SD < 1.3$

定、SD が 1 以上では $Cu(s)$ は $Cu(M)$ の増大とともに大きくなるという結果となった。これは、Fig. 3-9 および前記①~③より得られる定性的理解に一致しており、SD が小さい時にはスラグ中で Cu_2S が Cu_2O よりも支配的となるためであろう。以上より、珪酸度の小さいスラグ組成を選択することで、マット品位が上昇してもスラグ中への Cu 酸化物の溶解を抑制できるという指針が得られた。

Ni についても Cu と同様の結果になったが、Pb と Co については珪酸度との明確な相関は認められなかった。Choi ら¹⁾によればスラグへの塩基性酸化物の添加によって $Co(s)$ は減少する。また PbO または CoO と CaO または FeO との相互作用エネルギーは正であり (Table 3-2) 両者は反発し合うので、珪酸度が低下すれば $Pb(s)$ 、 $Co(s)$ は減少すると推察される。ただし、前述のようにスラグ中の Co は大部分が酸化物であり、Pb も本章のマット品位の範囲では酸化物が多いため⁸⁾、SD が小さい時でもスラグ中の酸化物が硫化物よりも支配的となり、 $Pb(s)$ 、 $Co(s)$ が $Cu(M)$ の増加とともに微増または増大するという相関関係は変わりそうにない。

本章で得られた Cu, Ni, Co, Pb の銅マット - スラグ間の分配比 $M(M/S)$ とマット品位 $Cu(M)$ の関係を Fig. 3-11(a) に示す。このように広い $Cu(M)$ の範囲での $M(M/S)$ の報告はなく、矢沢ら¹⁾による Na を含まない系での報告 (Fig. 3-11(b)) が唯一と言って良い。本章の Cu と Ni の分配比を矢沢らのものと比較すると、本章の方が矢沢らの報告よりも少し大きい値となっている。Pb と Co については、本章の分配比は矢沢らの結果の 2~4 倍であり、本章の Na を添加した系では更に大きな分配比となっている。これらは矢沢らのスラグはシリカ飽

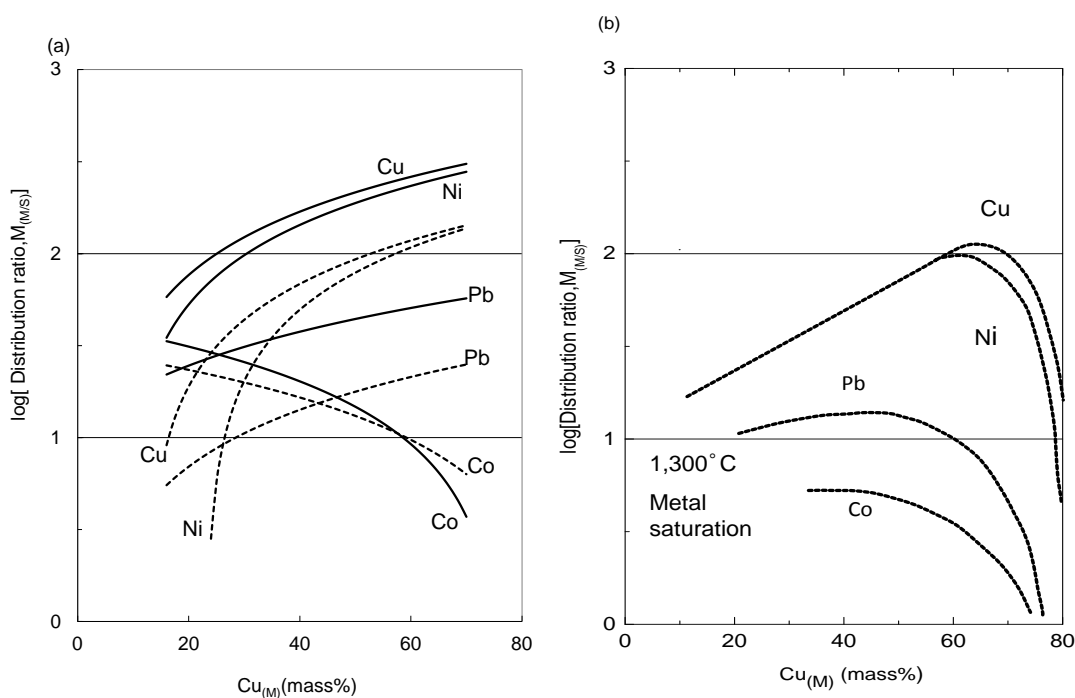


Fig.3-11 $Cu(M)$ とマツトスラグ間の分配比の関係

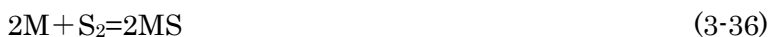
(a)本章の研究,実線:Na系,点線:基本系,(b)矢沢らの研究¹⁾

和($SD \approx 1.5$)であるのに対し、本章のスラグは珪酸度が低い($SD = 0.7 \sim 1.3$)ことによる前述の効果であろう。また、Fig. 3-11(b)ではCu, Ni, Pbの分配比が、 $Cu_{(M)}$ がある値を超えると急激に小さくなるが、本章の実験条件の範囲内ではそのような変化は見出されていない。これも、本章のスラグの珪酸度が小さいために、スラグ中の酸化物が矢沢らの条件に比べ低濃度に抑制されているためであろう。このように、スラグの珪酸度はスラグ中の非鉄金属元素の濃度に大きく影響する。珪酸度の小さなスラグ組成を用いることで、分配比を大きく改善できるので、NiやCoのように原料中の濃度の低い成分を効率的に回収するプロセスには、スラグの珪酸度の制御が鍵となろう。

3.4.4 Coの分配比について

本研究結果のCoの分配比は、矢沢らの研究結果のそれと比較すると、低珪酸度のスラグの使用によって約3倍に改善されているが、Fig. 2-2に示すCoの標準ギブスエネルギー変化はFeよりかなり大きくNiに近いにもかかわらず、Niの分配比に比べると非常に小さかった。以下にその理由を考察する。

反応式



および、反応式(3-35)と(3-36)から導かれる反応式



において、M、MO、MSの活量を1として、標準ギブスエネルギー変化²⁹⁾と反応定数の関係から、 p_{O_2} 、 p_{S_2} および p_{O_2} と p_{S_2} の関係をそれぞれ求めて作成した1,623KにおけるM-S-O反応平衡図をFig. 3-12に示す。

Feの(3-35)に相当する反応式の標準ギブスエネルギー変化はFeOが固溶体である場合の値である。横山ら³⁰⁾の報告では、Feの活量に対するFeOの活量の比は6.5程度であるので、Feの平衡酸素分圧は、実際には $\log p_{O_2} \sim -9$ 程度と思われる。

硫化製錬は、FeSと非鉄金属の酸化物からFeOと非鉄金属の硫化物を生成する反応(反応式(2-2))であるので、Fig. 2-2に示した反応式(2-2)の標準ギブスエネルギー変化の大小だけでなく、Fig. 3-12における各非鉄金属の硫化物と酸化物の境界が、Feのそれと比べてどのような領域にあるかが、非鉄金属を硫化物として回収できるか否かの判断に使えるであろう。CuおよびNiの酸化物と硫化物の境界線は、Feのそれよりも $10^2 \sim 10^7$ ほど高 p_{O_2} 側に離れているので、FeがFeOとなる条件下でもCuおよびNiの硫化物は安定で分配比が大きくなることが理解できる。一方、Coの酸化物と硫化物の境界線は、Feのそれと非常に近接した $p_{O_2} \sim p_{S_2}$ 領域にあり、かつCoは硫化物の安定範囲が狭いので、FeがFeOとなる条件下ではCoの相当量が酸化物として存在するものと思われる。結果として、CuおよびNiと比べるとCoの分配比は小さくなるものと考えられる。

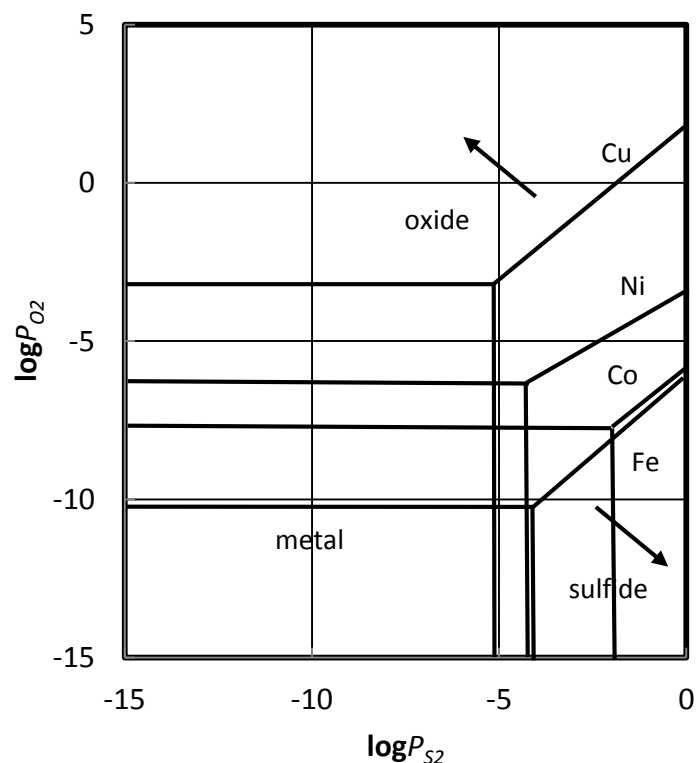


Fig.3-12 M-S-O 反応平衡図(1,623K)

3.5 まとめ

非鉄金属とスラグ成分からなる Cu-Pb-Ni-Co-Fe-Si-Ca-Al 系とこれに Na を添加した Cu-Pb-Ni-Co-Fe-Si-Ca-Al-Na 系について、Ar 雰囲気、1,350℃で溶融(溶錬)し、非鉄金属および Na のマット - スラグ間の分配について研究した。得られた知見を以下にまとめる。

- (i) 硫化物から酸化物が生成する反応の標準ギブスエネルギー変化から見て硫化物が安定な Cu,Pb,Ni の分配比は、マット品位の上昇とともに増大し、Co の分配比はマット品位の上昇に伴い減少する。
 - (ii) 標準ギブスエネルギー変化から見れば、Na は硫化物が安定であるが、Na 酸化物のスラグ中の活量係数小さいので酸化物になりやすく、Na の分配比はマット品位の上昇に伴い減少する。
 - (iii) 低品位の二次原料への混入が避けられない Na の共存には、スラグ中の Cu,Pb,Ni の濃度を低減する効果、マット中の Pb の揮発を抑制する効果があることが見いだされた。結果として、Cu,Ni,Pb の分配比は Na が含まれない場合に比べ 2~3 倍大きくなる。このような効果は Co に対してはほとんど働かない。
 - (iv) 珪酸度が低いと、スラグ中への Cu,Pb,Ni,Co の酸化物の溶解が抑制される。このうち Cu と Ni のスラグ中の濃度はマット品位の上昇に伴い減少する。
- 以上のように、低品位の二次原料に含まれることが多い Na を活用すること、そして珪酸

度の低い組成のスラグを用いることにより、Cu、Ni や Co のスラグロスを抑えつつ、Ni や Co を高濃度を含むマツトを溶製できることが明らかとなった。若干の操業条件の変更による Ni や Co の高効率回収プロセスの実現への期待が膨らむ。

参考文献

- 1) 矢澤彬,老田正道,西川裕次 : Journal of MMIJ, 98(1982),963-968.
- 2) 矢澤彬, 阿座上竹四 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報,23(1) (1967),67-75.
- 3) 亀田満雄,矢澤彬 : Journal of MMIJ,70(1954),519-523.
- 4) P.Spira & N.J.Themelis: J.Metals,Apr.(1969),35-42.
- 5) M.Nagamori: Met.Trans.,5(1974),531-538.
- 6) G.Roghani,Y.Takeda and K.Itagaki: Met.Mat.Trans.B,31B (2000),705-712.
- 7) P.Cousol,N.C.Valencia,P.Mackey et al: JOM,64(2012),1305-1313.
- 8) 渡辺堅治,G.H.Kaiura ,矢澤彬: Journal of MMIJ,97(1981),957-962.
- 9) P.Toscano & T.A.Utigard:Met.Mat.Trans.B,34B(2003),121-125.
- 10) R.Sridhar,J.M.Toguri & S.Simeonov:Met. Mat. Trans.B,28B(1997),191-200.
- 11) N.Choi & W.D.Cho: Met.Mat.Trans.B,28B(1997),429-438.
- 12) 吾妻他 : 冶金物理化学と製錬基礎論,(朝倉,東京,1968),p.284.
- 13) B.J.Elliot,J.B.See & W.J.Rankin:Trans.Inst.Min.Meta.Sec.CMineral Processing & Extractive Metallurgy,87(1978),C204-211.
- 14) H. G.Kim and H.Y. Sohn : Metall. Trans.B, 29B(1998),583-590.
- 15) 高在越,矢澤彬 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報,38(2)(1982),107-118.
- 16) 日本金属学会編 : 金属製錬工学,(日本金属学会、仙台、2006), pp.175-188.
- 17) 亀田満雄, 矢澤彬 : Journal of MMIJ, 71(1955),127-130.
- 18) 亀田満雄,矢澤彬 : Journal of MMIJ,78(1962),411-415.
- 19) H.Eric & M.Timcin:Met.Trans.,12B(1981),493-500.
- 20) 阿座上竹四 : private communication(2008) .
- 21) F.D.Richardson et al.:J.iron&steel Inst.,Nov.(1950),213-245.
- 22) T.Zhong & D.C.Lynch: Met.Mat.Trans.B,29B(1998),429-436.
- 23) 日本化学会 : 化学便覧基礎編,(丸善, 東京, 1973) p. 557.
- 24) T.Imai & N.Sano: Trans.ISJJ,28(1988),999-1005.
- 25) R.Altman:Trans.Inst.Min.Met.Sec.C, Mineral Processing & Extractive Metallurgy, 87(1978),C23-28.
- 26) R.Nagabayashi,M.Hino & S.Ban-ya:ISIJ international,29(1989),140-147.
- 27) 永森幹,武田要一,矢澤彬:Journal of MMIJ,105(1989),627-632.
- 28) 非鉄金属製錬 : (日本金属学会,仙台, 1964),p.49.
- 29) 日本金属学会編 : 金属製錬工学,(日本金属学会、仙台、2006),pp.175-189.

30) 横山栄一ら：東北大学選鉍製錬研究彙報 21(1)(1965),85-95.

第 4 章

高品位銅マットからの Ni,Co 濃縮相の抽出分離

4.1 はじめに

第 3 章、第 4 章において、低品位の二次原料に含まれることが多い Na を活用すること、そして珪酸度の低い組成のスラグを用いることにより、Cu、Ni や Co のスラグロスを抑えつつ、Ni や Co を高濃度に含むマットを溶製できることが明らかにした。このようなプロセスで製造された高品位銅マットを既存の銅製錬所の転炉で処理した場合、転炉内での酸化反応によって Ni や Co は酸化物を生成しスラグへと溶解するため、そのほとんどをスラグロスしてしまう。このため、高品位銅マットに濃縮した Ni や Co を抽出する、新たな次段のプロセスが必要とされる。

高品位銅マット中の Ni 濃度は高い場合でも 3mass%(以下濃度はすべて mass%で表す。)程度、Co 濃度は 0.5%程度と想定されるので、高品位銅マットから直ちに高品位の Ni や Co を抽出するのは得策とは言えない。Ni や Co の抽出の前段階として、高品位銅マットから Ni や Co をより高濃度に濃縮した相(以下 Ni-Co 濃縮相という。)を得るのが合理的であろう。Ni-Co 濃縮相中の Ni や Co は、Ni-Co 濃縮相を用いた銅アノードを電解精製する電解液から、もしくは、Ni-Co 濃縮相の酸化吹錬により得られる酸化物の硫酸浸出液から、共に Ni や Co の硫酸塩を得ることで既存の溶媒抽出法を用いて分離精製でき、新たな特段の設備を付加せずに低品位二次原料からの Ni や Co の回収プロセスが完成する(Fig.1-5)。すなわち、Fig.1-5 に示す低品位二次原料の硫化製錬による Ni および Co の一連の回収プロセスは、高品位銅マットから Ni-Co 濃縮相を分離するプロセスが開発されることで概ね完成する。

転炉プロセスのような酸化反応を伴わずに Ni-Co 濃縮相を銅マット相から分離する方法として、Orford プロセス¹⁾が知られている。このプロセスは Cu-Ni 系ベッセマーマットに Na₂S を添加して Ni-rich 相と Cu-rich 相に分離するものである。しかしながら、高品位銅マットは、数十%の Ni を含むベッセマーマットとは異なり、Ni の濃度は高くても 3%程度であるので、Orford プロセスを適用するには Ni 濃度が低すぎる。これとは別の方法として Bronson ら²⁾により、次の(4-1)式で示される硫黄吸収剤の存在のもとで行う炭素還元が知られている。



この反応は CaO を硫黄吸収剤として、マット相から非鉄金属元素を金属相として分離するものである。副生成物である CaS は硫化製錬の硫化剤として働くので、Fig.1-5 に示したプロセスの中で再利用することが可能であるが、その融点は非常に高く(約 2,650K)、硫化剤としては取り扱いが難しい。(4-1)式の反応は非鉄金属 M と Ca の硫黄との親和性の違いに

より進行する。従って、硫黄吸収材は必ずしも CaO に限定されず、分離したい非鉄金属 M よりも硫黄との親和性が高い金属の酸化物を用いれば、(4-1)式と同様な反応が進行する。

本研究では、低品位二次原料の硫化製錬や銅製錬で容易に入手できる Cu₂O を CaO に代えて硫黄吸収材とした反応(式(4-2))、および、より直接的に硫黄との親和性の違いを利用した金属銅と非鉄金属元素 M との置換反応(式(4-3))により、高品位銅マットからの Ni-Co 濃縮相の抽出分離の可能性を検討した。



4.2 熱力学データに基づく Ni-Co 濃縮相の抽出分離の検討

実験に先立ち、前記の(4-2)式および(4-3)式の反応が右に進む可能性を、それぞれの標準ギブスエネルギー変化から検討した。Ni や Co の分離精製に、Ni-Co 濃縮相を用いた銅電解、あるいは Ni-Co 濃縮相の酸化吹錬と酸化物の硫酸浸出のいずれかにより得られた Ni や Co の硫酸塩を用い、既存の溶媒抽出プロセスを用いることを想定すると、

- ①銅電解プロセスにおいて、Fe はアノード表面で Fe³⁺になり、カソード表面で Fe²⁺となる反応を繰り返し、電解の電流効率を著しく低下させる。
- ②Ni-Co 濃縮相を酸化吹錬した場合、Ni-Co 濃縮相中の Cu のスラグロス抑制するには、Fe 濃度が高い場合にはスラグ中の Fe の活量を抑制するために多量の珪石が必要となる。
- ③最終的な Ni や Co の溶媒抽出工程で、Fe は当然除去されなければならない元素のひとつである。

などのため、分離される Ni-Co 濃縮相中の Fe 濃度はできるだけ低く抑える必要がある。このことからすると、各種の非鉄金属 M の(4-2)式および(4-3)式の進行は、Fe に対するそれらと比較されなければならない。

Table 4-1 に Fe, Ni, Co および高品位銅マット中に最大 5 %程度の含有が想定される Pb の、(4-2)式および(4-3)式の標準ギブスエネルギー変化(ΔG°)³⁾を示す。温度 1,623K では、

Table4-1 反応(4-2)と(4-3)および Cu₂O の還元反応の標準ギブスエネルギー変化

reactions	temperature range	ΔG° (J/mol)	$\Delta G^\circ(T)$ (kJ/mol)							
			T(K)							
			1373	1423	1473	1523	1573	1623	1673	1723
① PbS+C+Cu ₂ O=Pb+CO+Cu ₂ S	1517~1587K	8,295-165.74T	-219	-228	-236	-244	-252	-261	-269	-277
② 1/8Co ₉ S ₈ +C+Cu ₂ O=9/8Co+CO+Cu ₂ S	(extrapolation)	35,545-178.7T	-210	-219	-228	-237	-246	-254	-263	-272
③ FeS+C+Cu ₂ O=Fe+CO+Cu ₂ S	1517~1600K	-9,890-129.995T	-188	-195	-201	-208	-214	-221	-227	-234
④ 1/2Ni ₃ S ₂ +C+Cu ₂ O=3/2Ni+CO+Cu ₂ S	1517~1600K	-9,495-128.885T	-186	-193	-199	-206	-212	-219	-225	-232
⑤ C+Cu ₂ O=2Cu+CO	1517~2000K	10,775-132.7T	-171	-178	-185	-191	-198	-205	-211	-218
⑥ 2PbS+4Cu=2Pb+2Cu ₂ S	1400~1587K	-4.60-66.13T	-96	-99	-102	-106	-109	-112	-116	-119
⑦ 1/4Co ₉ S ₈ +4Cu=9/4Co+2Cu ₂ S	(extrapolation)	49,540-92.05T	-77	-81	-86	-91	-95	-100	-104	-109
⑧ 2FeS+4Cu=2Fe+2Cu ₂ S	1461~1600K	-41,330+5.36T	-34	-34	-33	-33	-33	-33	-32	-32
⑨ Ni ₃ S ₂ +4Cu=3Ni+2Cu ₂ S	1400~1600K	-40,540+7.58T	-30	-30	-29	-29	-29	-28	-28	-27

(4-2)式、(4-3)式ともに Pb,Co,Fe,Ni の順で ΔG° は負に大きく、Fe が共存する場合、熱力学的には Ni よりも Fe が先に析出することわかる。しかし、Ni と Fe に対する ΔG° の差は 2 ~ 5 kJ/mol と小さいので、実際の反応では Fe よりも Ni が先に析出する可能性もある。Ni,Co,Fe の融点はずっとも低い Ni でも 1,728K であり、Ni-Pb、Co-Pb、Fe-Pb 二元系は広い範囲で 1,613~1,800K 以上にならないと融体を作らない⁴⁾ので、(4-2)式、(4-3)式の反応が理論当量程度の Cu₂O または Cu に対して進行する場合、通常の非鉄製錬で想定される 1,600K 程度以下の操業温度範囲では固相の析出は避けられない。固相の析出は、分離という観点からは好都合であるが、炉底に沈んだ固体の Ni-Co 濃縮相を取り出すことは、実際上は不可能と考えるべきであろう。一方、(4-2)式、(4-3)式の反応が理論当量よりも過剰な Cu₂O または Cu に対して進行する場合、Cu が溶剤となって低融点液相が生成する⁵⁾。この場合、Ni-Co 濃縮相の分離と取り出しは容易となるが、ターゲットである Ni、Co が Cu により希釈されるので、それらの濃縮度は低下する。これらを考慮すると、固相は析出せず、なおかつ、Ni および Co の適切な濃縮度を達成できる Cu₂O または Cu 量で(4-2)式、(4-3)式の反応が進行すれば、それらの反応を利用した Ni-Co 濃縮相の分離抽出が原理上は可能となる。

4.3 実験方法

実験は、高品位銅マットに硫黄吸収剤として Cu₂O を用いた(4-2)式の還元反応と、高品位銅マットに Cu 添加した(4-3)式の置換反応の 2 通りを行った。

高品位銅マットは、試薬の Cu₂O, FeS₂, PbO, NiO, CoO、溶剤として試薬の SiO₂ を秤量し、乳鉢で十分に混合して黒鉛るつぼ(TYK モーレックス製、A 0.5、容量 100ml)に充填して、1,623K の Ar 気流中で溶融して調製した。

試料は、高品位銅マット(Cu ; 51.2~68.8%、S ; 9.0~21.1%、Fe ; 5.2~18.2%、Pb ; 3.1~5.2%、Ni ; 2.5~4.2%、Co ; 0.34~0.96 %)30g と、マット中の Pb, Ni, Co を化学量論的に完全に還元あるいは置換するのに必要な量((4-2)式および(4-3)式の理論等量)の 0.25~4 倍の Cu₂O とグラファイト粉、直径約 0.1 mm、長さ約 1 mm の銅線を秤量し、乳鉢で十分に混合してアルミなるつぼ(株ニッカトー製、SSA-H、内径 42 mm、容量 30ml)に充填した。

実験装置は、Fig.3-1 に示すものを用いた。ただし、るつぼ内の上部相はマット相であり、下部相はメタル相である。グラファイト製の蓋をした複数個のアルミなるつぼに充填された試料を、電気炉内に設置したステンレス製の雰囲気遮断箱(容積約 1.5l)に入れ、箱の内部に Ar ガスを 600ml/min で流しながら 1,623K の炉内に 4 時間保持後、炉内で自然冷却した。Cu の炭素による還元は早い⁶⁾ので、保持時間は硫化物と酸化物の反応時間として第 3 章の時間と同じとした。室温まで冷却した後、上部相と下部相に目視で分離した。分離した相の一部をそれぞれ Na₂CO₃ および Na₂O₂ とともに溶融、冷却の後塩酸で溶解し、ICP 発光分析により組成を決定した。

4.4 実験結果および考察

4.4.1 Ni および Co の濃縮度に対する Cu_2O 、Cu 添加量の効果

4.2 節で述べたように、(4-2)式あるいは(4-3)式の反応を利用した Ni-Co 濃縮相の分離抽出においては、固相は析出せず、なおかつ、Ni および Co の適切な濃縮度を達成できる Cu_2O または Cu 量を決定することも、本研究の目的の一つである。高品位銅マットから Ni-Co 濃縮相への Ni および Co の濃縮度は、熔融実験後に分離された上部相(以下、マット相という。)中の Ni と Co の合計の濃度 $(\text{Ni}+\text{Co})_{\text{matte}}$ に対する下部相(以下、メタル相という。)中の Ni と Co の合計の濃度 $(\text{Ni}+\text{Co})_{\text{metal}}$ の比、すなわち Ni+Co のメタル相・マット相間の分配比 $(\text{Ni}+\text{Co})_{\text{metal}}/(\text{Ni}+\text{Co})_{\text{matte}}$ で評価する。

Fig.4-1 は種々の Cu あるいは Cu_2O 量((4-2)式あるいは(4-3)式の理論等量に対する実験での添加量の比)に対する、 $(\text{Ni}+\text{Co})_{\text{metal}}/(\text{Ni}+\text{Co})_{\text{matte}}$ をプロットしたものである。Cu あるいは Cu_2O 添加量がおおよそ理論等量の 0.5 倍よりも少ない場合、熔融後の試料は均質であり、マット相とメタル相への相分離は生じないことが明らかとなった。一方、添加量が理論等量の 0.5 倍より多い場合、マット相、メタル相への相分離が目視により明瞭に認められた。相分離の生じた理論等量の 0.5 倍以上の Cu あるいは Cu_2O 添加量の範囲では、 $(\text{Ni}+\text{Co})_{\text{metal}}/(\text{Ni}+\text{Co})_{\text{matte}}$ は概ね 5~12 の範囲にあり、明らかに Ni と Co はメタル相中に濃縮されている。また、このような Ni と Co の濃縮は、Cu あるいは Cu_2O 添加量にほぼ依存しないことも示された。

Cu_2O を添加し(4-2)式の反応を期待した場合(Fig.4-1 中の◇)と、Cu を添加し(4-3)式の反応を期待した場合(Fig.4-1 中の◆)との間では、有意な差は認められなかった。(4-3)式の部分反応である Cu_2O とグラファイトから金属 Cu と CO を生成する反応(Table 4-1 中の反応⑤)は、 ΔG° が非常に小さい(絶対値が大きい負の値)ためこの反応が直ちに進行し、 Cu_2O を添加した場合でも、 Cu_2O と C の反応で生成した Cu と金属硫化物 MS との反応により金属相 M が生成するものと思われる。すなわち、(4-2)式の反応は実際上(4-3)式の反応を経て進行し、結果として、 Cu_2O とグラファイトを添加し(4-2)式の反応を期待した場合と Cu を添

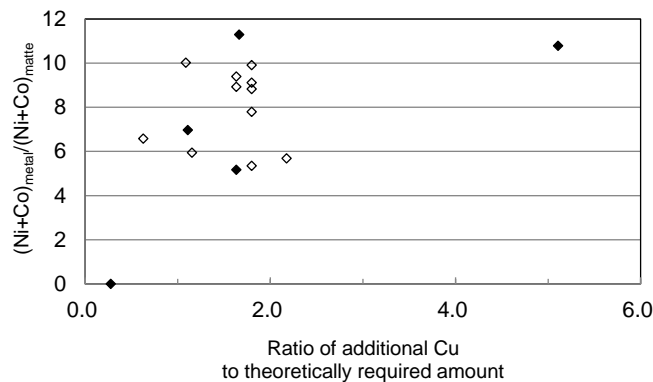


Fig.4-1 Ni+Co 分配比への Cu 添加量の影響

◇: Cu_2O +carbon 添加による 反応(4-2)、
◆: Cu 添加 による反応(4-3)

加し(4-3)式の反応を期待した場合とで、分配比 $(Ni+Co)_{metal}/(Ni+Co)_{matte}$ には差が生じなかったものと推察される。またこのことは、Cu の還元は速やかに起こり、4 時間の保持時間は十分であることを示している。

4.4.2 擬3元系で表した高温での2液相分離挙動の定性的解釈

Cu-S 2元系には2液相領域があり、これが銅製錬におけるCuの濃縮を容易としている。2元系と同様にCu-X-S(X=Pb,Co,Fe,Ni)の各3元系にも2液相領域があるので、これが前項で述べたNiおよびCoの濃縮の定性的解釈に利用できる可能性がある。Fig.4-2にICP発光分析により決定した、熔融冷却後のマット相とメタル相の組成(それぞれ図中の◆と◇)を、 β をFe,Pb,NiおよびCoからなる合成成分($\beta = Fe+Pb+Ni+Co$)としてCu- β -S擬3元系状態図に示す。図中の組成は、Cu,S,Fe,Pb,NiおよびCoの分析値の合計を100%とした。またFig.4-2中の太い破線は、Cu-Fe-S系の1,623Kの2液相分離領域⁸⁾を、細い破線はそのタイラインを示す。分析組成のプロットは、 β は複数の元素の合計の濃度で表されているにもかかわらず、Cu- β -S擬3元系においても、Cu-Fe-S系の2液相領域とよく似た組成で2液相分離が生じることを示している。本実験の試料におけるPb,Ni,Coの合計の濃度は β 中の30~60%を占めるが、全体では10%以下であり、Cu- β -S擬3元系の主成分がCu-Fe-S系であることから、Cu- β -S擬3元系とCu-Fe-S系の類似は当然の結果ともいえる。これらのことから、本実験でのマット相とメタル相への液相の分離は、Cuと硫化物(MS)中の金属元素(M)との置換反応によってCu₂SとMとの2液相が生成したのではなく、過剰なCuの共存によりCu- β -S擬3元系融体の組成が、1液相領域から2液相領域に移ったためであると結論される。

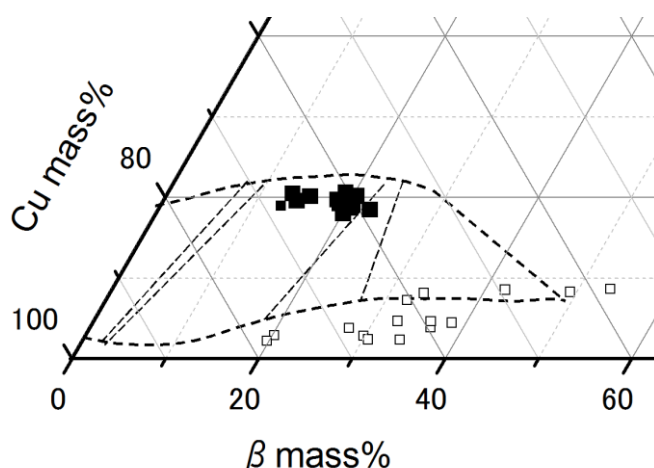


Fig.4-2 マット相とメタル相の組成
◆; マット相、◇;メタル相.

4.4.3 Cu- β -S 擬3元系における各元素のマット相-メタル相間の分配挙動

4.4.3.1 実験結果の定量的整理

4.4.2 項で述べたように、本実験の試料における Pb,Ni,Co の合計の濃度は 10 %以下であり小さいので、Cu- β -S 擬 3 元系と Cu-Fe-S 系が類似の挙動となることは、概ね合理的である。Pb,Ni,Co の濃縮の視点では、生成したマット相およびメタル相中の各元素の濃度が重要となる。Fig.4-3 に、Cu,S,Fe,Pb,Ni,Co の各元素の、メタル相中の濃度に対するマット相中の濃度の散布図をそれぞれ示す。元素 M のマット相中の濃度 M_{matte} 、メタル相中の濃度を M_{metal} で表す。いずれの元素においても、 M_{matte} と M_{metal} との間には強い相関が認められる。各元素の M_{matte} を M_{metal} の関数として表した回帰式は、次の(4-4)~(4-9)式となった。

$$Cu_{matte} = 0.31 Cu_{metal} + 43 \quad (4-4)$$

$$S_{matte} = -0.093 S_{metal} + 20 \quad (4-5)$$

$$Fe_{matte} = -0.014 Fe_{metal}^2 + 0.78 Fe_{metal} + 5 \quad (4-6)$$

$$Pb_{matte} = 0.16 Pb_{metal} + 1.4 \quad (4-7)$$

$$Ni_{matte} = 0.21 Ni_{metal} + 0.29 \quad (4-8)$$

$$Co_{matte} = 0.16 Co_{metal} + 0.07 \quad (4-9)$$

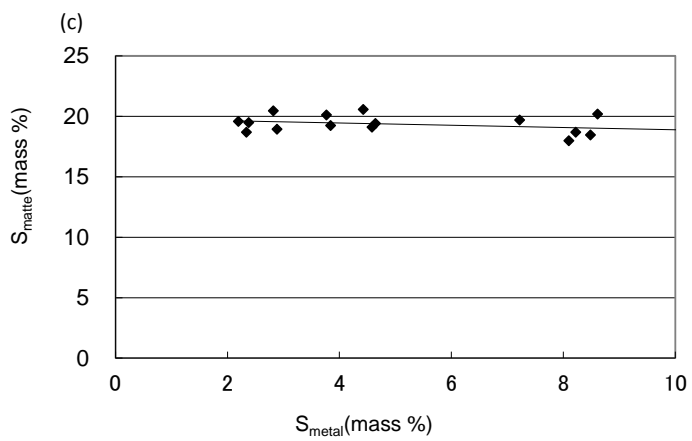
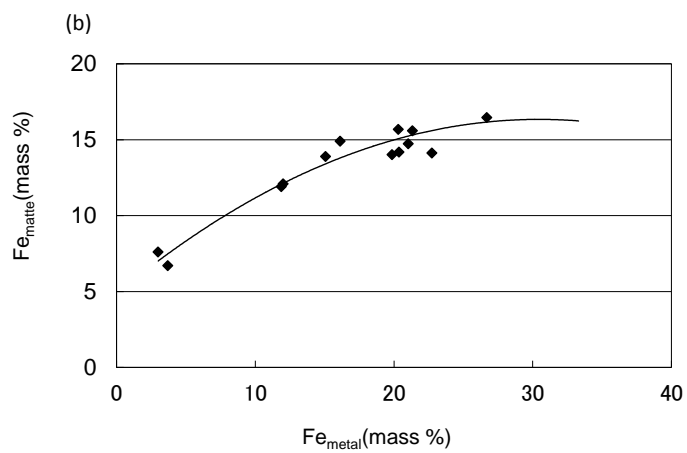
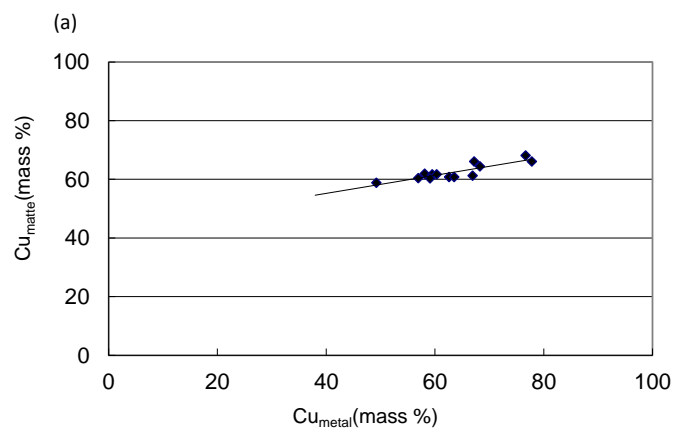
Pb,Ni,Co に関する(4-7)~(4-9)式の切片の値は比較的小さく、それらの分配比 M_{metal}/M_{matte} (M_{metal} の係数の逆数)は、Pb,Ni,Co のいずれについても 5 前後であった。

以上のように、高品位銅マットに Cu を添加することで、Pb,Ni,Co が濃縮したメタル相が分離できることが示された。しかしながら、これら非鉄金属の分配比 M_{metal}/M_{matte} は 5 程度とそれほど大きいとはいえず、濃縮後のメタル相中の Ni、Co の濃度は、それぞれの最大値(Fig.4-3)を合算した濃度でも 20 %以下であるため、Ni および Co を回収するにはさらなる濃縮が必要である。4.4.4 項以降で、本実験の結果を詳細に解析し、各元素の濃度に関する定量的関係を求め、Ni および Co のさらなる濃縮が可能となるプロセスについて検討する。

4.4.3.2 Cu- β -S 擬 3 元系と Cu-X-S 3 元系との比較

Fig.4-4 に示すように、Co と Pb の Cu- β -S 擬 3 元系における分配挙動は、Cu-X-S 3 元系におけるそれとほとんど同じであるが、Ni と Fe で同一のメタル相中の濃度に対するマット相中の濃度は、Cu- β -S 擬 3 元系すなわち本研究結果の方が低くなっているのは注目に値する。言い換えれば、Ni のメタル相-マット相間の分配比が、Cu- β -S 擬 3 元系では Cu-Ni-S 3 元系よりも、より好ましい方向へと偏移していた。

このような現象の原因の一つとして、Ni または Fe と他の元素との間で、メタル相中で親和力またはマット相中で反発力が生じていることが考えられる。Zellars ら⁹⁾によれば、メタル相中で Ni と Fe が共存することでそれらの活量が低下するので、データブック⁴⁻⁹⁾が示すとおり Ni と Fe が等量ずつ含まれるとき 1,873K の混合の過剰エネルギーは -2,764J/g-atm となり、結果として Ni および Fe の濃度が 3 元系に比べ増大したとの推定が成り立つ。これに対し、Co はその濃度が小さいことに加え、Co と Fe の混合の過剰エネ



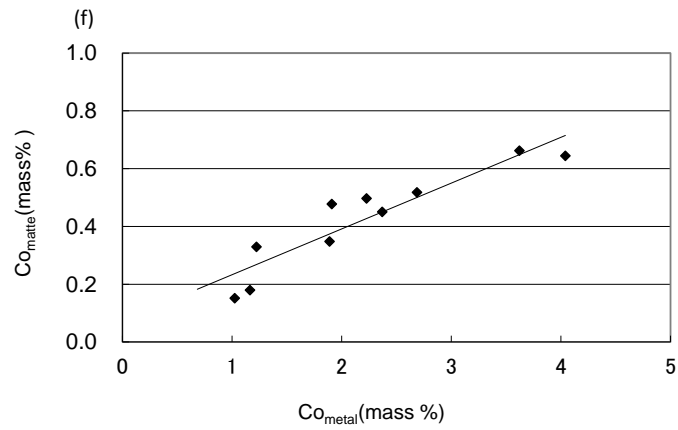
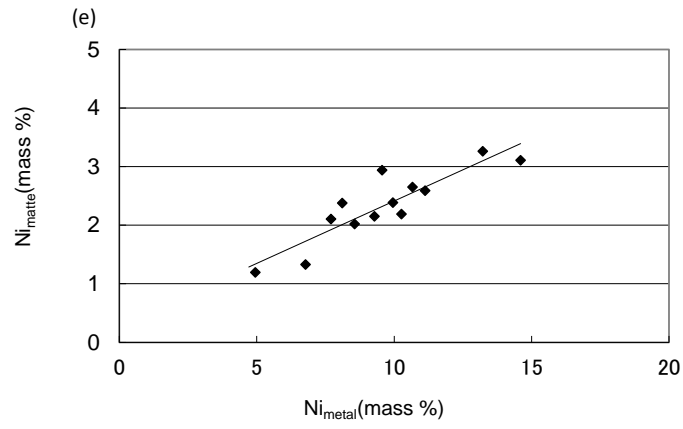
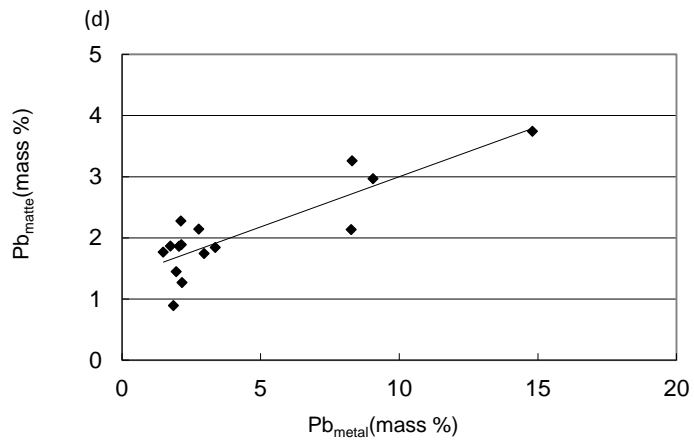
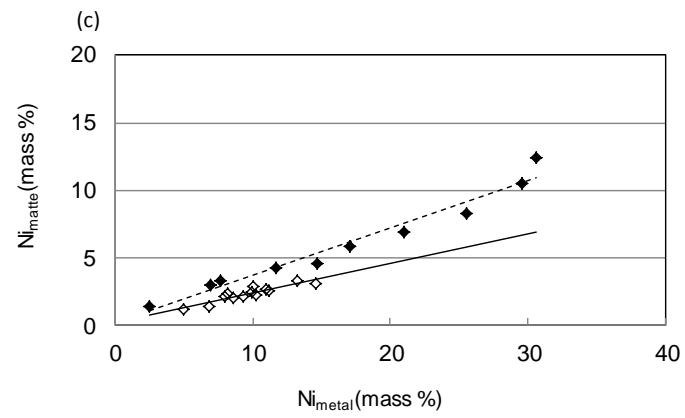
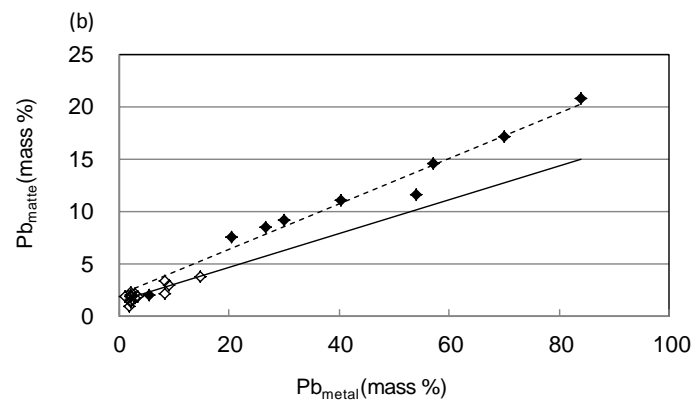
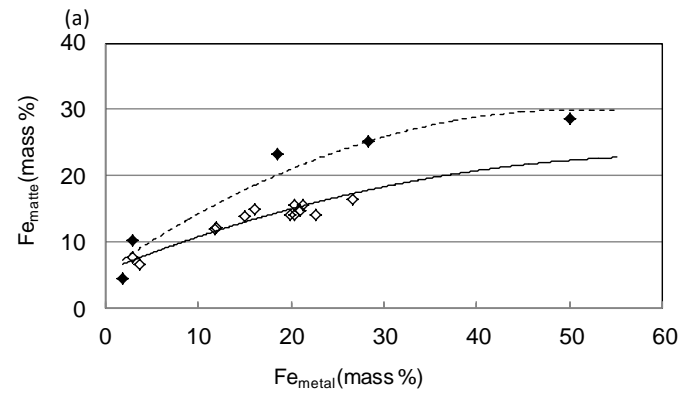


Fig.4-3 マット中とスラグ中の濃度の散布図
(a) Cu,(b) Fe,(c) S,(d) Pb,(e) Ni,(f) Co



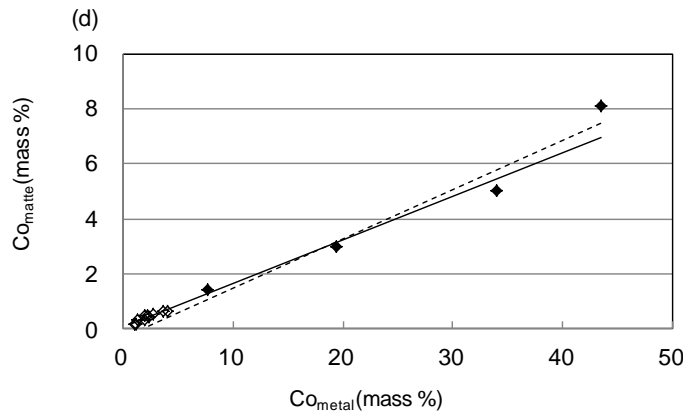


Fig.4-4 Cu-X-S系とCu-β-S系の分配挙動の比較

◆ ; Cu-X-S系、◇ ; Cu-β-S系
(a) Fe, (b) Pb, (c) Ni, (d) Co

ルギーは正であるものの、その絶対値は小さい¹⁰⁾ので、Feとの共存の影響がほとんど現れなかったのであろう。

第3章において、マット中のNa₂SはCu₂Sの活量を大きくし、FeSの活量を下げることの効果があることを述べた。低品位二次原料の硫化製錬で得られる高品位銅マットには、不可避免的にNa₂Sが含まれ、このNa₂Sの作用によって、マット内でFeSが安定化され、メタル相へのFeの分配が減少することが期待できる。新たに第3元素を添加し、活量を調整することも可能であるが、その場合加えた第3元素の分離除去の工程が新たに必要になる。不可避免的に含まれるNa₂Sにより分配比が改善できればその意義は大きい。

4.4.4 乾式溶媒抽出による高濃度Ni-Co濃縮相の抽出分離

前述のOrfordプロセスはCu-Ni系の1液相にNa₂Sを溶媒として投入することで、Pb中のAgの分離に用いられるParkesプロセス¹¹⁾はPb-Ag系の1液相にZnを溶媒として投入することで、いずれも組成の偏った2液相を生成させるプロセスである。これらのプロセスは高温融体を溶媒とした乾式製錬における溶媒抽出に相当する。本研究のCu-β-S系においても、高品位銅マットとCuとの混合物の組成を、共軛組成が $\beta_{\text{metal}} > \beta_{\text{matte}}$ なる領域に設定することで、1液相中より少ない β を含むマット相と1液相中より多くの β を含むメタル相が生成し、 β の濃縮が生じていることを実験的に確かめた。本プロセスはOrfordプロセスやParkesプロセスと同様に、Cu₂Sを溶媒とした乾式溶媒抽出としてとらえることができる。しかしながら、Ni, Co, Pbの分配比($M_{\text{metal}}/M_{\text{matte}}$)は5程度と小さく、NiおよびCoを回収するにはさらなる濃縮が必要である。Parkesプロセスのように抽出剤との反応で金属間化合物を作って濃縮する場合や、Orfordプロセスのように濃縮幅が小さく抽出剤を水洗除去する場合には回分抽出となるが、本系のように濃縮度を上げるために抽出剤を繰り返し通過させる場合には、向流多段溶媒抽出¹²⁾とすることで、逐次的に濃縮度を上げることができる。Fig.4-5に示した向流3段階溶媒抽出の場合、3対の攪拌槽と分離槽が配置さ

れる。原料である高品位マットは第 3 段目の攪拌槽に装入し、抽出剤の金属銅は第 1 段目の攪拌槽に装入する。途中の攪拌槽には前段の分離槽から排出されたメタル相と後段の分離槽から排出されたマット相を装入し、混合し、分離槽でメタル相とマット相に分離する。メタル相は後段の攪拌槽へ、マット相は前段の攪拌槽に送る。この操作を繰り返す、十分に Ni-Co が濃縮されたメタル相(以後、濃縮メタルという。)は第 3 段目の分離槽から、

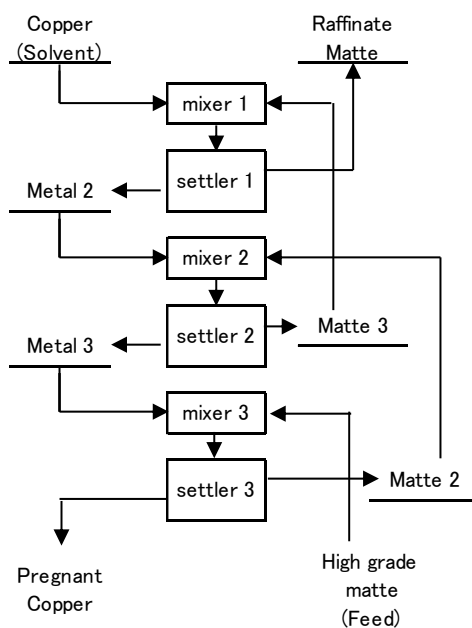


Fig.4-5 向流 3 段溶媒抽出の概念図

Ni-Co が十分に希薄となったマット相(以後、分離マットという。)は第 1 段目の分離槽から排出される。本項ではこのような向流多段溶媒抽出による、Ni、Co の濃縮の可能性について議論する。

4.4.4.1 Cu-6-S 擬 3 元系の 2 液相分離したメタル相、マット相中の金属成分濃度

向流多段溶媒抽出による濃縮過程のシミュレーションを行うには、高品位銅マットに溶媒となる Cu を添加した組成から、各元素 M についての M_{metal} 、 M_{matte} を導出しなければならない。そのために、Fig.4-3 から求めた(4-4)~(4-9)式の M_{metal} と M_{matte} に関する回帰式と、2 液相に分離した後のマット相およびメタル相の質量百分率(それぞれ W_{matte} 、 W_{metal}) および元素 M の初期濃度(2 液相分離前の濃度) M_{init} と物質バランスから導かれる次の(4-10)、(4-11)式を用いて、 W_{metal} から M_{metal} を算出する次の(4-12)~(4-17)式を導いた。

$$W_{metal} + W_{matte} = 100 \quad (4-10)$$

$$M_{metal} \times W_{metal} + M_{matte} \times W_{matte} = M_{init} \times 100 \quad (4-11)$$

$$Cu_{metal} = [100 \times Cu_{init} - 43 \times (100 - W_{metal})] / [W_{metal} + 0.31 \times (100 - W_{metal})] \quad (4-12)$$

$$S_{metal} = [100 \times S_{init} - 20 \times (100 - W_{metal})] / [W_{metal} - 0.093 \times (100 - W_{metal})] \quad (4-13)$$

$$Fe_{metal} = \langle -[0.78 \times (100 - W_{metal}) + W_{metal}] + \{0.78 \times (100 - W_{metal}) + W_{metal}\}^2 + 4 \times 0.014(100 - W_{metal}) \times [5 \times (100 - W_{metal}) - 100 \times Fe_{init}]^{0.5} \rangle / [-2 \times 0.014 \times (100 - W_{metal})] \quad (4-14)$$

$$Pb_{metal} = [100 \times Pb_{init} - 1.4 \times (100 - W_{metal})] / [W_{metal} + 0.16 \times (100 - W_{metal})] \quad (4-15)$$

$$Ni_{metal} = [100 \times Ni_{init} - 0.29 \times (100 - W_{metal})] / [W_{metal} + 0.21 \times (100 - W_{metal})] \quad (4-16)$$

$$Co_{metal} = [100 \times Co_{init} - 0.07 \times (100 - W_{metal})] / [W_{metal} + 0.16(100 - W_{metal})] \quad (4-17)$$

上の各式において、 M_{metal} はメタル相中の金属 M の濃度であるから、次の(4-18)式が成立する。

$$\Sigma M_{metal} = Cu_{metal} + S_{metal} + Fe_{metal} + Pb_{metal} + Ni_{metal} + Co_{metal} = 100 \quad (4-18)$$

(4-18)式に(4-12)～(4-17)式を代入すると W_{metal} のみの高次方程式が得られるが、高次方程式ゆえに代数解は求められない。そこで、原料である高品位マットと抽出剤の金属銅のそれぞれの組成と量から M_{init} を設定した上で、計算機を使用した数値計算により(4-12)～(4-17)式を代入した(4-18)式を満足する W_{metal} を決定し、これを(4-12)～(4-17)式に代入して M_{metal} 、 M_{matte} を求めた。

4.4.4.2 向流多段溶媒抽出のシミュレーション

1,623K での Cu-β-S 擬 3 元系の 2 液相分離を利用して、第 3 章のマット品位と他の元素の濃度の関係から求めた組成 Cu 65%、S 19%、Fe 9%、Pb 3.8%、Ni 2.95%、Co 0.48% の高品位マット(以下 65%銅マットという。)を出発原料とし、その質量 1 に対して純銅 0.3 を抽出剤とした向流 1 段溶媒抽出のメタル相およびマット相の組成と質量を求める。高品位銅マットおよび純銅の量と組成から M_{init} を求め、(4-12)～(4-17)式を代入した(4-18)式を満足する W_{metal} を求めると、メタル相およびマット相の組成と質量は(4-12)～(4-17)式から Fig.4-6(a)に示した値となる。

1 段抽出では Ni、Co の十分な抽出が得られないので、2 段目を追加する。すなわち、Fig. 4-6 (a)の第 2 マット相に、新たに純銅 0.3 を加えて抽出する。その結果生成する第 2 メタル相と第 3 マット相の組成と質量は、同様の方法によって Fig.4-6 (b) に示した値となる。向流 2 段抽出の場合、第 2 メタル相は第 1 段目の抽出剤となるので、第 1 抽出剤の組成、量を第 2 メタル相の組成、量に置換える。その結果、濃縮メタルおよび第 2 マット相の組成、量はそれぞれ新たなものとなる。その組成、量を第 2 段の抽出に反映する。そして生成物の組成、量の変化が微少になるまで同様の計算を繰返すことによって、向流 2 段抽出によ

って得られる組成と質量が確定できる。

2段で十分な Ni、Co の抽出が行えない場合は、第3段目を追加し、同様の計算を繰り返す。

前述の 65%銅マツトを出発原料とした向流多段溶媒抽出をシミュレーションした結果を、Fig.4-7(a)に示す。Fig.4-7 (a)によれば、向流3段溶媒抽出によって、濃縮メタル(Fig.4-7 (a))

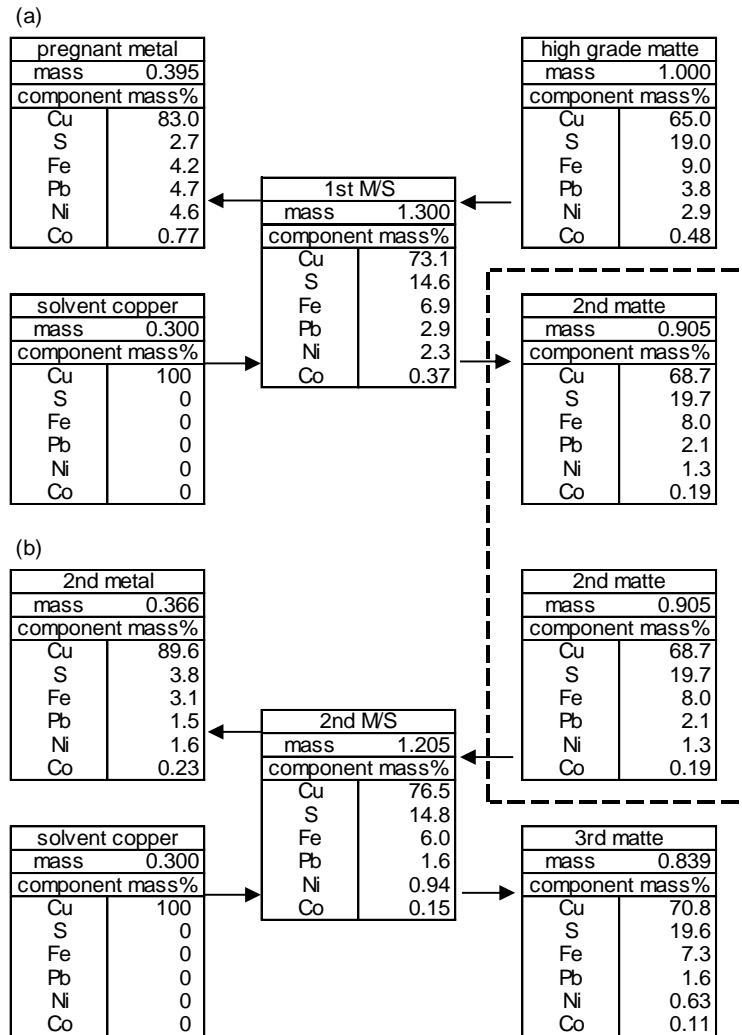


Fig.4-6 Cu-β-X系の2液相分離を用いた高品位マツトの乾式溶媒抽出のシミュレーション結果

の中央欄の pregnant metal)中の Ni、Co 濃度は、出発原料の高品位銅マツト(Fig.4-7 (a)の high grade matte)中の濃度に比べていずれも約2倍に濃縮されているが、4.2節で述べたように、後の分離抽出プロセスで妨害元素として作用する Fe の濃度は十分には減少しない。

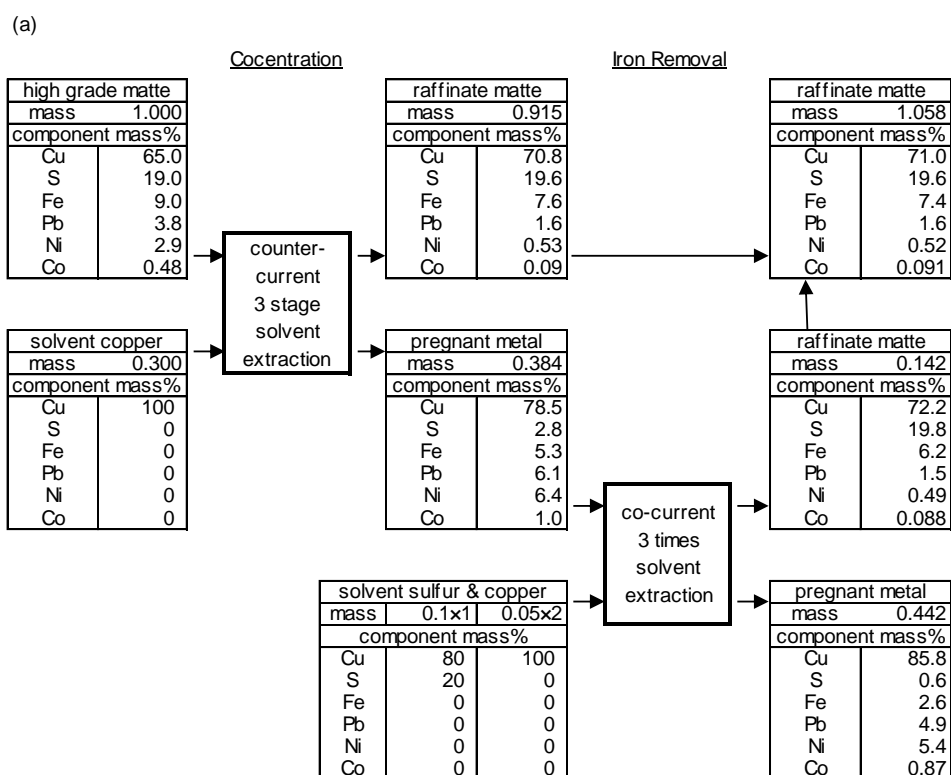
そこで脱鉄工程として、向流3段溶媒抽出で得られた濃縮メタル 0.384 を、製油所で多量に生成し安価に調達することが可能な S を金属銅に混合した Cu-S 合金 0.1 を抽出剤として抽出し、そして、そこで発生するマツト相を、金属銅 0.05 を抽出剤として並流2回抽

出を行う。すなわち合計 3 回の抽出で、発生する濃縮メタル(Fig.4-7 (a)の右欄の pregnant metal)中の Fe/Ni、Fe/Co の質量比は 65%銅マットのその 1/6 程度まで削減できる。

このように、Cu-Fe-S 擬 3 元系の 2 液相分離を利用した 3 段階程度の向流多段階溶媒抽出と 3 程度の Fe の並流抽出によって、Ni を 5%程度、Co を 1 %程度含有し、Fe 濃度を 2.5 %程度にまで低減した濃縮メタルと、Ni を 0.5 %程度、Co を 0.1 %程度含有する分離マットをそれぞれ製造できることが見いだされた。これにより、高温での向流多段階溶媒抽出が高濃度 Ni-Co 濃縮相の製造に有効な手法であることが示された。

4.4.4.3 並流多回溶媒抽出のシミュレーション

65%銅マットよりも銅品位が高いマットでは、Fig.4-7 (a)の脱鉄工程に似た並流多回溶媒抽出によって、Fe、S の濃度が低い Ni-Co 濃縮相が得られる。第 3 章のマット品位と他の元素の濃度の関係から求めた組成 Cu 70%、S 18.1%、Fe 4.1%、Pb 4.2%、Ni 3.17%、Co 0.51 %の高品位マット(以下 70%銅マットという。)を出発原料とし、その質量 1 に対して金属銅 2 を抽出剤として抽出し、そして、そこで発生するマット相を金属銅 0.2 を抽出剤として抽出する並流 2 回溶媒抽出のシミュレーションの結果を Fig.4-7 (b)に示す。すなわち合計 2 回の抽出で発生する濃縮メタル中の Fe の濃度は非常に小さくなり、S の濃度は 1 %以下となる。分離マット中の Ni、Co の濃度はそれぞれ約 0.4 および約 0.08 %であり、Fig.4-7 (a) に示す向流 3 段階溶媒抽出の値よりも小さい。つまり、Fig.4-3 からわかるように、一般



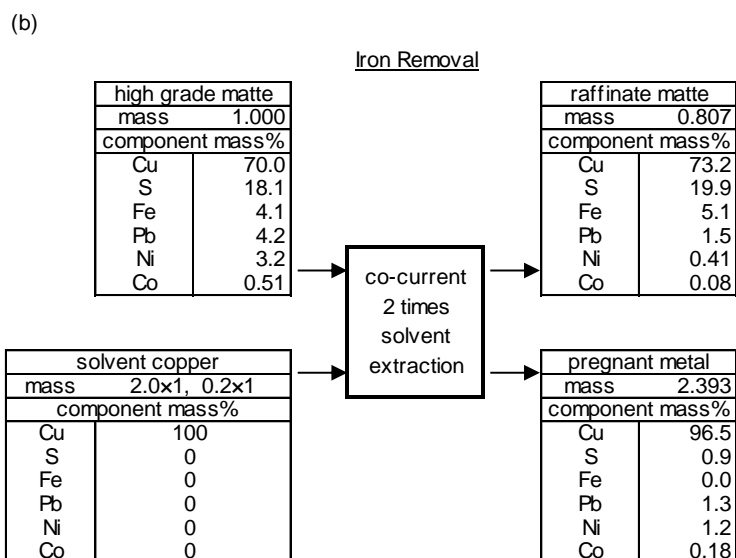


Fig.4-7 Ni-Co 濃縮相を得るための乾式溶媒抽出のシュミレーション結果
(a)向流 3 溶媒抽出、(b) 並流 2 回溶媒抽出

的には 2 液相分離によって β のメタル相への濃縮が起こるが、 F_{emetal} が約 12% 以下となるような条件下では $F_{ematte} > F_{emetal}$ となる。一方、Ni と Co は、メタル相中の濃度が非常に低くならない限りメタル相への濃縮が起こる。高品位銅マットに Cu を添加して 2 液相分離を行うと、高品位銅マットは低品位銅マットに比べて Fe 濃度が低く、さらに Cu の添加によって希釈され Fe 濃度が下がるので、Fig.4-3 (b) から F_{emetal} は非常に小さい値となることがわかる。一方、Ni と Co 濃度は、Cu 添加によって希釈されるが、低品位銅マットに比べてマット中の濃度が高いために Fig.4-3 (e)、(f) の $M_{metal} > M_{matte}$ となる条件が保たれ、Ni と Co のメタル相への濃縮が起こる。したがって、第 3 章に示した Na の活用や珪酸度の低い組成のスラグの選択により溶製した Ni や Co を高濃度に含む高品位銅マットに並流多回溶媒抽出を適用することは、高濃度 Ni-Co 濃縮相の製造に有効である。

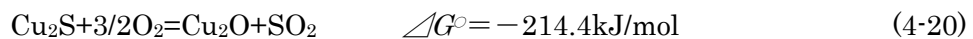
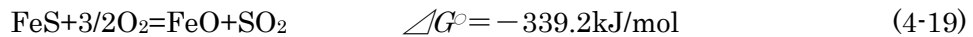
4.4.5 濃縮メタルと分離マットの後続プロセスへの適用性

4.4.4 項で述べた濃縮メタルからの Ni、Co の精製は、酸化吹錬によって Ni、Co を酸化物として Cu 相と分離し、これを浸出して得た硫酸塩に既存の溶媒抽出法を適用して行えばよい。この際、4.2 節で述べた②および③の理由により、濃縮メタル中の Fe 含有量はできるだけ低減されなければならない。一方、分離マットは銅製錬の転炉で処理できるが、分離マット中の Ni および Co を、転炉プロセスによる Ni、Co のスラグロスが殆ど生じない程度まで低濃度に抑えることが望ましい。

本項では、乾式溶媒抽出で得られる濃縮メタルと分離マットが、酸化吹錬、既存の溶媒抽出、転炉プロセスなど後の工程で望まれる組成であるかを議論する。

4.4.5.1 濃縮メタル

これまでの報告^{13,14,15)}によれば、濃縮メタルの酸化吹錬において、酸化物相(スラグ)中の SiO₂ 濃度が低い場合には、スラグに Cu が相当量混入し、大きなロスとなる(Fig.4-8)。これは、スラグ中の Fe 濃度が高くなると FeO の活量が急激に高くなる¹⁶⁾ため、(4-19)および(4-20)式に示す反応の $\Delta G^\circ(T=1,623K)$ ³⁾は、Cu の酸化反応の方が Fe の酸化反応のそれよりもかなり大きい(絶対値が小さい負の値)にもかかわらず、Cu の酸化も進行するためである。



スラグに Cu が混入した場合には、Ni、Co の酸化物を浸出した浸出液から Cu を回収する硫化プロセスを加えざるを得ない。従って、酸化吹錬時にスラグ中の SiO₂ は常に約 40 % を超えるように調整し、スラグ中の Cu 濃度の上昇を抑制する。

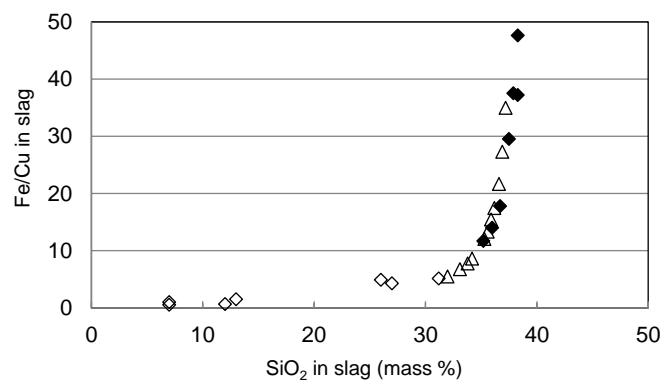


Fig.4-8 スラグ中の Fe と Cu の濃度比への SiO₂ の影響
△, ◆および◇はそれぞれ文献 5.4.5.1~3 に基づき作図

上述の理由から、濃縮メタル中の Fe 濃度が高いと、投入しなければならない SiO₂ 量が増大し、この結果、浸出に供するスラグ量、浸出液からの Fe 除去量の増大を招く。現在では、Ni:1.3%、Co:0.09%、Fe:22%、SiO₂:42%のような高い Fe 濃度のラテライト鉱を原料とした HPAL 法による Ni の抽出が商業稼働している¹⁷⁾ことを考慮すると、前述の乾式溶媒抽出で得られる濃縮メタルの Fe 濃度は高くても約 2.6 %であり(Fig.4-7 (a)、(b))、後に続く Ni および Co を抽出するプロセスに支障をきたす心配はない。

一方で、乾式向流多段溶媒抽出によって得た濃縮メタルを Ni および Co の抽出に供すると、65%銅マットを供する場合と比較して抽出に供する材料の質量は 0.442 へと減少し、含まれる Fe 濃度も 9 %から 2.6 %へと減じられるため、酸化吹錬時に投入する SiO₂ 使用量、浸出に供する材料の量、最終的に除去すべき Fe の量は、いずれも 65%銅マットを供する場合の約 1/8(浸出 Ni、Co 量に対しては約 1/6)となる。70%銅マットを出発原料とする並流多回抽出で得られる濃縮メタルでは、Fe の除去は不要である。これらのことから、4.4.4

項で示した向流多段溶媒抽出、並流多回抽出は、高品位銅マット中に濃縮した二次原料中の Ni および Co の抽出・回収に効果的なプロセスであることがわかる。

4.4.5.2 分離マット

現在、二次原料の硫化製錬により製造される銅マットは、銅製錬の転炉へと装入し、主に Cu を抽出・回収するプロセスへと供されている。前述の乾式溶媒抽出により得られる分離マットも同様に転炉へと装入するのが、経済合理性に最も適うと思われる。分離マット中の Ni および Co の濃度はそれぞれ 0.5 および 0.1 % 程度であり (Fig.4-7 (a),(b))、精鉱を原料として製造される銅マット¹⁵⁾に比べると Ni の濃度は高い方に属する。一方、Co は、アノード中の数少ない実操業データ 0.0004 または 0.0055 %¹⁸⁾に比べると非常に高い。

銅マット中の Ni および Co は転炉において酸化雰囲気さらされ、その濃度が高いほどスラグロスも多くなる。Toscano ら¹⁹⁾の、酸素濃度 21~95%、送风量 1.5~3l/min で行った Cu+Ni マットの転炉反応の実験結果の値を整理した Fig.4-9 によると、Ni と Co のマッ トー スラ グ 間 の 分 配 比 $Ni_{(M/S)}$ と $Co_{(M/S)}$ は、マッ ト 中 の Fe 濃 度 $Fe_{(M)}$ の 一 次 式 として それ ぞ れ

$$Ni_{(M/S)} = 3.0Fe_{(M)} + 15.9 \quad (4-21)$$

$$Co_{(M/S)} = 0.15Fe_{(M)} + 0.35 \quad (4-22)$$

で表せる。

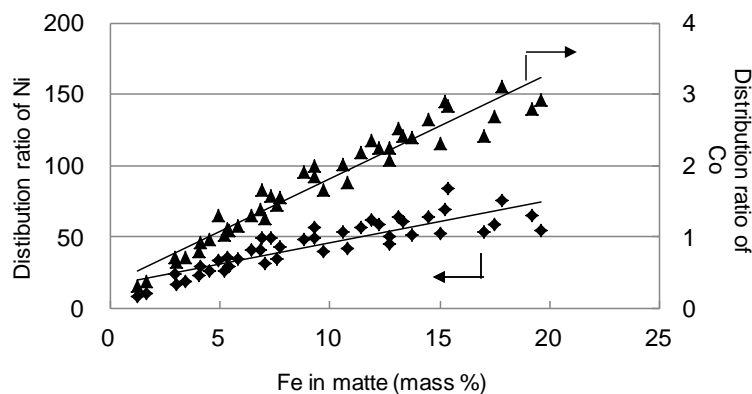


Fig.4-9 マット中の Fe 濃度とマッ トー スラ グ 間 の Ni、Co の分配比の散布図： ◆; Ni、 ▲; Co.

4.4.4 の乾式溶媒抽出を用いた時の分離マット (Fig.4-7) が転炉での酸化吹錬によって、マットは FeS に相当する量のみが減量し、Fe が FeO となり当モルの SiO₂ が溶剤として添加されてスラグを構成するとして、造鍍期 (脱鉄期) 終了時点すなわち $Fe_{(M)}=0$ に対して (4-21)、(4-22) 式から求めた分配比を適用すると、Ni、Co のスラグロスは、原料の 65% 銅マットに含まれていた量のそれぞれ約 0.2 および約 7%、原料に 70% 銅マットを用いた場合はそれぞれ 0.09 および 3.5% であり、スラグロスはそれほど大きくない。

この転炉処理から得られるアノード中の Ni、Co の濃度は、原料に 65%銅マットを用いた場合それぞれ約 0.7 および約 0.08 %、原料に 70%銅マットを用いた場合それぞれ約 0.5 および約 0.08 %と推定される。転炉に続く銅電解では、通常 Ni 濃度が 0.2 %以下²⁰⁾のアノードが使われるが、2.75、0.9 または 0.6 %^{20,21)}と高い Ni 濃度のアノードを用いた銅電解工場稼働しているため、Ni が 0.7 %程度のアノードならばアノードの不動態化を起こすことなく電解ができ、電解液中の Ni 濃度を管理基準値以下にすれば電気銅の品質も確保できるであろう。このように、分離マットから製造した Ni 濃度 0.7 %程度のアノードでも処理に支障はなさそうである。

アノード中の Co 濃度の報告例は少なく、その上限濃度に関する報告は認められないので、転炉での反応によって銅電解で受け入れ可能な濃度にまで下がるものと推察できる。分離マットを転炉で酸化吹錬して得られるアノードの Co 濃度は約 0.08 %であるが、硫酸酸性溶液中の Co の溶解度は Ni のそれと同程度²²⁾であり、十分な溶解度を持つので析出することはない。そして、Co の標準電極電位は Ni よりも卑である³⁾から、Ni よりも析出しにくい。したがって、電解液中の Ni 濃度を適正な値に管理すれば、Co も同時に除去され、電気銅に混入する心配はないので、このように分離マットから製造した 0.08 %程度の Co を含むアノードでも、銅電解に支障はなさそうである。

4.4.5.3 後続プロセスへの適用性の評価

4.4.4 項の 65%銅マットから乾式向流多段溶媒抽出により製造される濃縮メタルは、投入材料や不要物の除去の量を 65%銅マットを直接供する場合の約 1/8 にすることができ、70%銅マットから並流多回溶媒抽出で製造される濃縮メタルではこれらを不要に出来る。

一方、乾式溶媒抽出により製造される分離マット中の Ni および Co は、その多くをアノード中に固定することができ、また銅電解でも受け入れ可能な濃度である。

以上のように、乾式溶媒抽出により製造される濃縮メタルおよび分離マットの双方からの回収により、当初に高品位銅マット中に回収した二次原料中の Ni のほぼ全量、Co の約 95%が抽出され、経済合理性の観点からも有効である。

分離マットは、既存の銅製錬の転炉へ溶体のまま供される。濃縮メタルは溶体のまま酸化吹錬し、酸化された Ni、Co は Cu 相から分離して精製工程に供し、残った Cu 相は溶媒抽出工程に抽出剤として供される。高品位銅マットは硫化製錬から溶体のまま乾式溶媒抽出に供給され、抽出材である Cu 相も酸化吹錬工程から溶体のまま乾式溶媒抽出に供給されるので、本研究で示した乾式溶媒抽出は溶解工程を全く伴わない。したがって、エネルギーの観点からも経済合理性がある。

4.5 まとめ

二次原料の硫化製錬により製造した高品位銅マットに、Cu₂O とグラファイト粉、または Cu を添加し 1,623 K で熔融することで、Ni および Co を濃縮した Ni-Co 濃縮相を高品位

銅マットから抽出分離するプロセスについて研究した。Cu-β-S 擬3元系 (β=Fe+Pb+Ni+Co) での2液相分離が生じる領域を、これまでに報告のある Cu-X-S 3元系 (X=Fe,Pb,Ni,Co) との比較から議論した。得られた知見を以下にまとめる。

- (i) 高品位銅マットに適量の Cu を添加し熔融すると、Ni および Co が濃縮された S 濃度の小さい液相すなわちメタル相と、それらが希薄な S 濃度の大きい液相すなわちマット相との2液相に分離し、Ni-Co 濃縮相をメタル相として分離抽出することが可能である。
- (ii) 2液相分離は、β を Fe,Pb,Ni,Co の合計とした Cu-β-S 擬3元系で記すと、Cu-X-S 3元系 (X=Fe,Pb,Co,Ni) と類似の組成域で生じるが、Fe と Ni のメタル相への分配は、共存元素の効果により3元系よりも擬3元系のほうが大きくなっていた。
- (iii) マット相とメタル相に含まれる各元素の濃度の関係は、Fe については2次の、Cu、S、Pb,Ni,Co については1次の回帰式で表される。それらを用いることで、2液相分離領域にある任意の組成に対して、生成するメタル相とマット相の組成が計算できる。
- (iv) 高品位銅マットに Cu、S 等を添加して2液相分離を繰り返す乾式向流多段溶媒抽出により、Ni および Co の濃度がさらに高く、乾式並流多回溶媒抽出により Fe 濃度の低い Ni-Co 濃縮相を製造できる。
- (v) このプロセスにより製造される Ni-Co 濃縮相、および Ni および Co が希薄な銅マット相は、既存の酸化吹錬とそれに続く浸出および溶媒抽出、転炉プロセスとそれに続く電解プロセスに適用可能であり、経済合理性を満たす Ni および Co 原料である。

著者らがこれまでに行ってきた低品位二次原料からの Ni や Co を高濃度に含む高品位銅マットの製造と、本章における Ni と Co をさらに濃縮した Ni-Co 濃縮相の高品位銅マットからの分離抽出法を組み合わせると、その後続く分離抽出プロセスに既存の商業プロセスを用いることができ、二次原料中の濃度が極めて低い Ni や Co のリサイクルプロセスが完成する。

参考文献

- 1) 非鉄金属製錬：(日本金属学会, 仙台, 1964), p.84.
- 2) M.C.Bronson and H.Y.Sohn: Met. Trans.B, 14B(1983), 605-615.
- 3) 日本金属学会編：金属製錬工学,(日本金属学会、仙台、2006), pp.175-190.
- 4) M. Hansen and K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, 2nd. ed., (McGraw-Hill, New York, 1958), pp. 490, 695, 1029.
- 5) Y.A.Chang J.P.Neumann, A.Mikula and D.Goldberg: Phase diagrams and thermodynamic properties of ternary copper-metal systems, (Univ. of Wisconsin-Milwaukee, Milwaukee, 1979), p. 427.
- 6) 大塚伸也、田辺治良、幸塚善作：日本金属学会誌, 41(1977), 117-123.
- 7) Y.A.Chang, J.P.Neumann and U.V.Choudary: Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Ternary Copper-Sulfur-Metal Systems, (National Bureau of

- Standards, Washington, 1979), pp. 51, 73, 114, 128.
- 8) W. A. Krivsky and R. Schumann Jr.: *Trans. AIME, J Metals*, July(1957), 981-988.
 - 9) G. R. Zellars et al.: *Trans. Met. Soc. AIME*, 215(1959), 181-185.
 - 10) R. Hultgren et al.: *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*, (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973), pp. 661, 852.
 - 11) 日本金属学会編：金属製錬工学, (日本金属学会, 仙台, 2006), p.94.
 - 12) (社)化学工学協会：化学工学便覧, (丸善, 東京, 1972), p.699.
 - 13) R. Altman and H. H. Kellogg: *Trans. Inst. Min. Met. Sec. C, Min. Proc. Ext. Met.*, 81C (1972), pp.163-175.
 - 14) T.Oishi, M.Kamuo, K.Ono and J.Moriyama: *Met. Tran. B*, 14B(1983), 101-104.
 - 15) J. D. McCain and J. M. Floyd: *Converting, Fire Refining and Casting*, (The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, 1993), pp.1-58.
 - 16) 吾妻他：冶金物理化学と製錬基礎論, (朝倉, 東京, 1968), p.284.
 - 17) A. D. Dalvi, W. G. Bacon and R. C. Osborne: *The prospectors and Developers Association of Canada (PDAC) 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange. March 7-10, 2004.*
 - 18) A. Butts, Ed.: *Copper*, (Reinhold, New York, 1954), pp. 214-219.
 - 19) P.Toscano & T.A.Utigard: *Met. Mat. Trans. B*, 34B(2003), 121-125.
 - 20) G. E. Houlachi et al.: *Proc. 6th Int. Copper-COBRE conference, Vol. 5 Copper Electrorefining and Electrowinning*, (Hydrometallurgy Section of Met. Soc. of CIM, Toronto, Aug. 25-30, 2007) pp. 202-241.
 - 21) T. T. Chen and J. E. Dutrizac: *Met. Trans. B*, 21B(1990), 229-238.
 - 22) A. Seidell: *Solubilities of inorganic and metal organic compounds*, (D. Van Nostrand, New York, 1940), pp. 434, 1349.

第5章

低品位二次原料からニッケル・コバルトを回収する 新たなプロセスの提案

5.1 はじめに

第2章、第3章において、夾雑不要物等の低品位二次原料から、Cu, Ni および Co のスラグロスを抑えつつ、高品位銅マットの溶製が行えることを明らかにした。第4章においては、高品位銅マットから Ni-Co 濃縮相の分離・抽出が可能であることを示した。Fig.1-6 に示す低品位二次原料からのニッケル・コバルトの回収・精製プロセスを完成させるには、Ni-Co 濃縮相の酸化吹錬によって得られる Ni-Co 酸化物含有相が、既存の Ni-Co 精製プロセスへの装入に適合するか否かを検証しなければならない。

Ni-Co 酸化物含有相は、Ni-Co 精製プロセスへと装入可能な水溶液とするために浸出処理を施される。浸出処理を十分な速度で進行するには、Ni-Co 酸化物含有相は十分に細かい粉状とする必要があり、通常それには水砕処理が適用される。水砕処理を行うには、非鉄製錬の通常の操業温度で融体でなければならない。また、浸出液は Ni-Co 精製プロセスで受け入れ可能な性状であり、浸出残渣も次工程で効率的に処理されるものでなければならない。

本章では、低融点の Ni-Co 酸化物含有相の調整方法および次工程で受け入れ可能な溶銅、浸出液、浸出残渣の調整方法を研究し、低品位二次原料からニッケルおよびコバルトを回収する一連の新たなプロセスを完成することを第一の目的とした。

5.2 低融点の Ni-Co 酸化物含有相の調整

溶銅の酸化吹錬では、不純物酸化物と結合して、それらをスラグ相として溶銅から分離するためのフラックスとして SiO₂ が用いられる¹⁾。本節では、酸化吹錬により生成する SiO₂ 飽和の Ni-Co 酸化物含有相を酸化銅で希釈することにより、非鉄製錬の通常の操業温度で融体となりうる低融点の Ni-Co 酸化物含有相の調整方法を研究した。

溶銅中の Pb または Ni をスラグ相へ移動させる酸化吹錬における、スラグ中の Cu 濃度と SiO₂ の濃度の関係を、Das らの実験結果²⁾から整理すると Fig.5-1 のようになる。●印は Pb を酸化吹錬した時の、△および▲は Ni を酸化吹錬した時の濃度関係であるが、スラグ中の Ni 濃度が 15%以上である▲印を除いて、スラグ中の Cu 濃度と SiO₂ 濃度とは一次関数で表される強い相関関係があり、Pb 吹錬の場合も、Ni 吹錬の場合も同一の回帰直線で表すことができる。本研究の Ni-Co 濃縮相中の Ni および Co の濃度の合計はおおむね 1.5mass% であり、その酸化吹錬においてスラグ中の Ni 濃度が 15%を超えることはない。したがって、スラグ中の Cu 濃度と SiO₂ 濃度の関係を、Pb 吹錬と Ni 吹錬いずれの場合も次の(5-1)式で表される回帰式(Fig.5-1 中の実線)で扱うこととする。

$$\text{SiO}_2 \text{ mass\%} = 75.179 - 0.7462 \times \text{Cu mass\% in slag} \quad (5-1)$$

そして、溶銅中の Pb 濃度または Ni 濃度とスラグ中の Pb 濃度または Ni 濃度との間には、それぞれ Fig.5-2、 Fig.5-3 の関係があることを Das らの実験結果は示している。図中に示した実線は、それぞれ次の(5-2)、(5-3)の回帰式で表される関数である。

$$\text{Pb in slag (mass\%)} = 33.431 \times (\text{Pb mass\% in Cu melt})^{0.6094} \quad (5-2)$$

$$\text{Ni in slag (mass\%)} = 0.8385 \exp(5.3993 \times (\text{Ni mass\% in Cu melt})) \quad (5-3)$$

これら(5-1)～(5-3)式と物量バランスに基づけば、次のような方法により、SiO₂ 飽和の Ni-Co 酸化物含有相の組成を求めることができる。本研究で想定した Ni-Co 濃縮相の組成は、第 4 章で示した Pb ; 1.3%、Ni ; 1.2%、Co;0.18%、S;0.9%、Cu;96.42%であるが、S は酸化吹錬初期に SO₂ として系外へ排出される。Ni-Co 酸化物含有相の組成の推定においては、Ni-Co 濃縮相中のは Cu,Pb,Ni,Co のみを考慮すればよい。

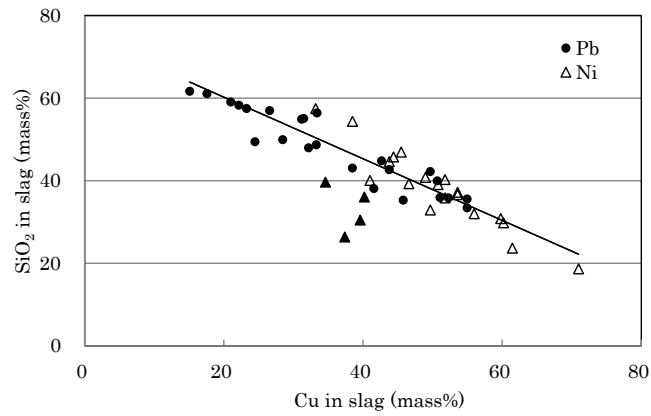


Fig.5-1 スラグ中の Cu 濃度と SiO₂ 濃度の散布図

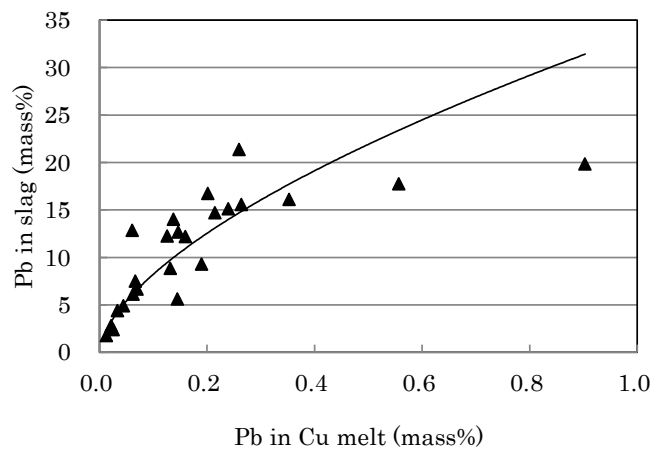


Fig.5-2 溶銅中とスラグ中の Pb の濃度の散布図

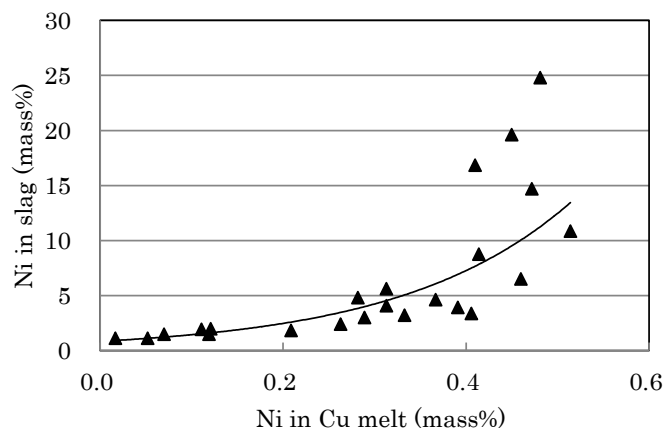


Fig.5-3 溶銅中とスラグ中の Ni の濃度の散布図

Mm , Ms : それぞれ Ni-Co 濃縮相の酸化吹錬により生成するメタル中の M の濃度
およびスラグ中の M の濃度(mass%)

Wi , Wm , Ws : 酸化吹錬への Ni-Co 濃縮相の供給量、酸化吹錬後のメタル相
およびスラグ層の重量 (kg)

とすると、スラグ中の各成分は $SiO_2, Cu_2O, PbO, NiO, CoO$ として存在し、その濃度の合計は 100%(mass%)である、すなわち

$$SiO_2s + Cu_2Os + PbOs + NiOs + CoOs = 100 \quad (5-4)$$

であり、(5-1)から、

$$SiO_2s = 75.179 - 0.7462 Cus \quad (5-5)$$

であるから、

$$(75.179 - 0.7462 Cus) + Cus \times (63.54 \times 2 + 16) / (63.54 \times 2) + Pbs \times (207.21 + 16) / 207.21 + Nis \times (58.69 + 16) / 58.69 + Cos \times (58.93 + 16) / 58.93 = 100 \quad (5-6)$$

酸化吹錬の条件下では酸化されやすい Co は、すべて CoO としてスラグ中に存在するとの仮定が置けるので、

ここで、酸化物 $MxOy$ の、メタル濃度を酸化物濃度に変換する係数

$$= (M \text{ の原子量} \times x + \text{酸素の原子量} \times 16 \times y) / (M \text{ の原子量} \times x)$$

$$Cu: (63.54 \times 2 + 16) / (63.54 \times 2) = 1.1259、$$

$$Pb: (207.21 + 16) / 207.21 = 1.0772、$$

$$Ni: (58.69 + 16) / 58.69 = 1.2726、$$

$$Co: (58.93 + 16) / 58.93 = 1.2715$$

を用いると、

$$(1.1259 - 0.7462) \times Cus + 1.0772 \times Pbs + 1.2726 \times Nis + Coi \times Wi / Ws \times 1.2715 = 100 - 75.179 \quad (5-7)$$

両辺に Ws を掛けると、

$$(1.1259 - 0.7462) \times Cus \times Ws + 1.0772 \times Pbs \times Ws + 1.2726 \times Nis \times Ws + Coi \times Wi \times 1.2715$$

$$=(100-75.179) \times W_s \quad (5-8)$$

Pb の物量バランスと(5-2)から、

$$Pbi/100 \times Wi = W_s \times Pbs/100 + W_m \times Pbm/100 \quad (5-9)$$

Ni の物量バランスと(5-3)から、

$$Nii/100 \times Wi = W_s \times Nis/100 + W_m \times Nim/100 \quad (5-10)$$

$$Cui + Pbi + Nii + Coi = 100,$$

$$Cum + Pbm + Nim = 100$$

であり、

Cu の物量バランスから、

$$Wi \times (100 - Pbi - Nii - Coi) / 100 = W_s \times Cus / 100 + W_m \times (100 - Pbm - Nm) / 100 \quad (5-11)$$

(5-9)から、

$$W_s \times Pbs = Pbi \times Wi - W_m \times Pbm \quad (5-12)$$

(5-12)に(5-2)を代入して整理すると、

$$W_s = (Pbi \times Wi - W_m \times Pbm) / (33.431 \times Pbm^{0.6094}) \quad (5-13)$$

(5-10)から、

$$W_s \times Nis = Nii \times Wi - W_m \times Nim \quad (5-14)$$

(5-11)から、

$$W_s \times Cus = (100 - Pbi - Nii - Coi) \times Wi - W_m \times (100 - Pbm - Nm) \quad (5-15)$$

(5-8)に(5-12)、(5-13)、(5-14)、(5-15)を代入すると、

$$\begin{aligned} & (1.1259 - 0.7462) \times \{ (100 - Pbi - Nii - Coi) \times Wi - W_m \times (100 - Pbm - Nm) \} \\ & + 1.0772 \times (Pbi \times Wi - W_m \times Pbm) + 1.2726 \times (Nii \times Wi - W_m \times Nim) + Coi \times Wi \times 1.2715 \\ & = (100 - 75.179) \times (Pbi \times Wi - W_m \times Pbm) / (33.431 \times Pbm^{0.6094}) \end{aligned} \quad (5-16)$$

$Nim \times W_m$ で整理すると、

$$\begin{aligned} & \{ 1.2726 - (1.1259 - 0.7462) \} Nim \times W_m \\ & = (1.1259 - 0.7462) \times \{ (100 - Pbi - Nii - Coi) \times Wi - W_m \times (100 - Pbm) \} + \{ 1.0772 - (100 \\ & \quad - 75.179) / (33.431 \times Pbm^{0.6094}) \} \times (Pbi \times Wi - W_m \times Pbm) + 1.2726 \times Nii \times Wi \\ & \quad + Coi \times Wi \times 1.2715 \end{aligned} \quad (5-17)$$

よって、

$$\begin{aligned} Nim = & [(1.1259 - 0.7462) \times \{ (100 - Pbi - Nii - Coi) \times Wi - W_m \times (100 - Pbm) \} + \{ 1.0772 \\ & \quad - (100 - 75.179) / (33.431 \times Pbm^{0.6094}) \} \times (Pbi \times Wi - W_m \times Pbm) + 1.2726 \times Nii \times Wi \\ & \quad + Coi \times Wi \times 1.2715] / [\{ 1.2726 - (1.1259 - 0.7462) \} \times W_m] \end{aligned} \quad (5-18)$$

(5-18)に Pbm (Pb 除去目標値)を設定し、 W_m を仮置きし、仮の Nim を求める。そして、計算器を使った数値計算によって、(5-14)に(5-13)と(5-3)を代入して誘導される(5-19)を満足する Nim になるように、 W_m を設定する。

$$(0.8385 \exp (5.3993 \times Nim) \times (Pbi \times Wi - W_m \times Pbm) / (33.431 \times Pbm^{0.6094}) + W_m \times Nim$$

$$-N_{ii} \times W_i = 0 \quad (5-19)$$

この計算により N_{im} 、 W_m が定まる。

P_{bm} 、 W_m を(5-13)に代入して W_s を求める。

求まった W_s を(5-15)に代入して C_{us} が求まる。

P_{bm} を(5-2)に代入して P_{bs} が求まる。

N_{im} を(5-3)に代入して N_{is} が求まる。

Pb の除去目標値、すなわち $P_{bm}=0.1$ (mass%)の時のこの計算方法による酸化吹錬の物量と組成は、Table 5-1 のとおりとなる。Table 5-1 中の酸化吹錬後のスラグすなわち Ni-Co 酸化物含有相の熔融温度(均一な融体となる温度)は、熱力学平衡計算ソフトウェア FactSage によれば 1,773K 以上となった。

Table 5-1 Ni-Co 濃縮相の酸化吹錬時の物量とメタルおよびスラグの組成

	供給量/ 生成量(kg)	組成(mass%)				
		Pb/PbO	Ni/NiO	Co/CoO	Cu/Cu ₂ O	SiO ₂
Ni-Co濃縮相	1,000.0	1.3	1.2	0.18	97.32	
吹錬後メタル	950.7	0.10	0.36	0	99.54	
吹錬後スラグ	146.6	8.9	7.4	1.6	20.6	61.5

このような高温を既存の銅製錬で採用することは事実上ありえないので、固体の Ni-Co 酸化物含有相を溶銅と分離した後、低融点化处理を施す。固体の Ni-Co 酸化物含有相を炉内に残し溶銅を炉外へ排出する作業³⁾では、Ni-Co 酸化物含有相とほぼ同量の溶銅の随伴が生じる⁴⁾。この随伴溶銅を酸化して、Table 5-1 に示す吹錬後スラグ 146.6Kg に Cu₂O 78.8Kg (Cu 換算 70.0Kg)を添加すると、添加後のスラグすなわち希釈スラグ組成は Table 5-2 のようになる。この希釈スラグの熔融温度は、FACTSage の推定では 1,533K であり、融体としての取り扱いが可能となる。Cu₂O の添加量 78.8Kg の銅量は、随伴溶銅量を大きく下回るので、添加用 Cu₂O は随伴溶銅で十分まかなえる。

Table 5-2 希釈スラグ組成

	生成量 (kg)	組成(mass%)				
		PbO	NiO	CoO	Cu ₂ O	SiO ₂
希釈スラグ	225.4	5.8	4.8	1.0	48.4	40.0

5.3 次工程で処理可能な溶銅の調整

酸化吹錬によって Ni-Co 酸化物含有相を取出した後の溶銅には、多量の酸素が溶解しているため、これを除去しなければならない。溶銅の脱酸材には水素系のもので炭素系のものであるが、著者らの研究⁵⁾によれば、水素による脱酸速度は、CO による脱酸速度⁶⁾に比べて 5 倍程度大きい。このため、省資源の観点からは、脱酸材として水素が推奨され、又

水素の使用によって、温室効果ガスの発生が抑制される。

5.4 次工程で処理可能な浸出液および浸出残渣の調整

5.2 節で述べたプロセスで得られる Ni-Co 酸化物含有相(希釈スラグ)は、既存の Ni-Co 製錬プロセスで用いられる次の方法により Ni および Co の精製を行うことを想定する。

- (1) 酸化ニッケル鉱の湿式製錬で用いられる HPAL 法(High Pressure Acid Leaching、高圧硫酸浸出法)⁷⁾による Ni-Co 酸化物含有相の浸出処理
- (2) CCD 法(Counter Current Decantation、向流残差洗浄濃縮)⁷⁾による固液分離により、Ni,Co を含む浸出液の調整
- (3) 硫酸浸出溶媒抽出法⁸⁾による(Fig.5-4)による、前期方法により調整した Ni,Co を含む硫酸ベースの浸出液からの Ni および Co の抽出
- (4)抽出液からの Ni および Co の電解採取

本節では、これら一連のプロセスに前節で得た Ni-Co 酸化物含有相の投入が可能か否かを議論する。

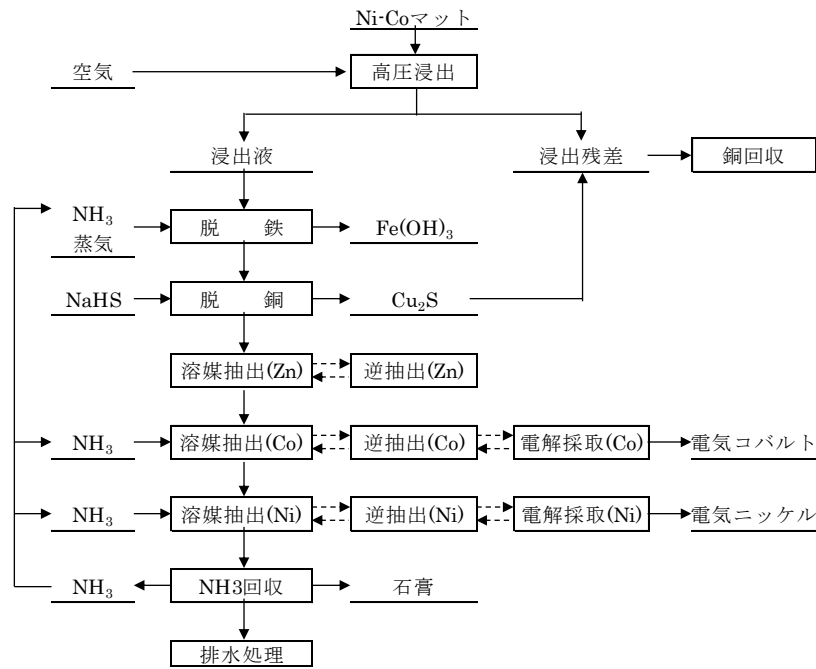


Fig.5-4 硫酸浸出溶媒抽出法のフローシート

HPAL 法の、 SiO_2 を含有する鉱石(珪酸塩)からの Ni と Co の浸出率は 95%以上と高い^{7,9)}。本研究における Ni-Co 酸化物含有相は SiO_2 を含む人工珪酸塩であるが、同様な人工珪酸塩に対しても Ni と Co は 95%以上が浸出されることは既に報告されており¹⁰⁾、Ni と Co の浸出には特段の支障は生じないと推察される。

珪酸塩中の Pb の浸出に関しては、梅津の報告¹¹⁾によれば、鉛を含む硫化銅亜鉛精鉱の高温高圧硫酸浸出での銅、亜鉛の浸出率は、固溶体が存在する中で、それぞれ 90%以上、95%

以上と高率であるので、浸出操作によって各成分はすべて一旦分解され、溶解度の大きい銅および亜鉛は液相に、溶解度の小さい珪酸分と PbSO_4 は固相に分配すると推定される。したがって、珪酸塩中の Pb は PbSO_4 を生成して残渣の一部を構成するものの、 SiO_2 とは異なる相を形成するものと考えられる。浸出残渣中の SiO_2 と Pb 化合物の比重差は大きいので、たとえば、金鉱石から金精鉱を分離に用いられる Knelson 選鉱機を用いた比重選鉱により¹²⁾、Pb の分離は可能であろう。分離後の SiO_2 は酸化吹錬のフラックスとして採用できる。

Ni-Co 酸化物含有相には 50% 近くの Cu_2O が含まれるが、HPAL 法では 200°C 近くの高圧高温処理であり、 Cu_2O は完全に浸出されると考えてよい。ただし、目的金属の Ni および Co の濃度は Cu_2O の 1/10 と低いので、浸出液中の Cu 濃度を溶解度近くに設定することで効率的な操業が行えるであろう。

HPAL 法で得られた浸出液と浸出残渣は、複数のシクナをシリーズに繋いだ CCD で浸出残渣の洗浄と浸出液との分離を同時に行う⁸⁾。浸出液は HPAL 法から排出された後熱交換器で冷却されて大気解放される。この時点での液温は 100°C 近くであるが、CCD での固液分離には長時間を要するので液温が低下し、浸出液中に含まれる Cu の大半が $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ として析出し他の残渣との混合物となる。したがって、浸出残渣を温水で洗浄する脱銅工程を新たに加える必要がある。この脱銅工程で生じた洗浄液中の Cu は後の電解採取により電着銅として回収し、同時に生じる硫酸は HPAL で再び使用できる。

CCD から排出される浸出液は硫酸浸出溶媒抽出プロセスへと移されるが、概ね 100g/l の Cu と少量の Fe が含まれると考えられるので、既存の脱鉄工程に入れることになる。

5.5 まとめ

以上のように、酸化吹錬で得られる SiO_2 飽和の Ni-Co 酸化物含有相は、酸化銅で希釈することで非鉄製錬の通常の操業温度で融体となりうることを示された。この方法で製造される Ni-Co 酸化物含有相は、浸出残渣からの脱銅と Pb の比重選鉱といった小規模設備を新たに付加することで、既存の HPAL 法、CCD 法、硫酸浸出溶媒抽出プロセスによるニッケルおよびコバルトの抽出・精製が可能であることが示された。

参考文献

- 1) 日本伸銅協会銅および銅合金の基礎と工業技術(改訂版)編集委員会：銅および銅合金基礎と工業技術(改訂版),(日本伸銅協会,東京,1994),p40
- 2) Radhanath P. Das & George W. Healy:Met.Trans.B,7B(1976),529-536.
- 3) 幸俊竝；日本鉱業協会第 13 回全国鉱山・製錬所現場担当者会議製錬講演集「脱鉛を主体とした銅精製アノードの仕上げについて」昭和 38 年 5 月.
- 4) 日野順三,板垣乙未生,矢澤彬：Journal of MMIJ 105(1989),315-320.
- 5) 門前兼廣,八十島亮,新田和夫,幸塚善作: Journal of MMIJ,87(1971),1059-1064.

- 6) 大塚伸也、田辺治良、幸塚善作：日本金属学会誌, 41(1977), 117-123.
- 7) 尾崎佳智、岡部徹、香川豊：Journal of MMIJ ,130(2014),93-103.
- 8) 笠井忠彦：J of MMIJ 102(1986),451-455.
- 9) Joseph R. Boldt. Jr. : The winning of nickel ; its geology, mining and extractive metallurgy, (Longmans Canada,Toronto,1967),pp.391,437-453

- 10) S.I.Sobol:Extractive Metallurgy of Copper,Nickel and Cobalt, volume I :
Fundamental Aspects ed.by R.G.Reddy and R.N.Weizenbach,(TMS,Warrendale,
1993),pp.813-826.
- 11) 梅津良之：Journal of MMIJ,80(1964),989-993.
- 12) 阿部一郎：Journal of MMIJ 126(2010),477-481.

第6章

低品位二次原料からニッケル・コバルトを回収する 新たなプロセスフローの提案とその評価

6.1 はじめに

第5章の操業条件と新たなプロセスを、既存の硫化製錬とそれに続くプロセスに組み込んだ、低品位二次原料からニッケルおよびコバルトを回収する一連の新たなプロセスフローを提案するとともに、このプロセスフローによるニッケルおよびコバルトの採集率と、このプロセスフローが処理可能な夾雑不要物中のニッケルおよびコバルトの含有量を推定し、本論文で提案する低品位二次原料からのニッケル・コバルトの回収プロセスフローの有用性を評価した。

6.2 本研究が提案する新たな回収プロセスフロー

以上の研究結果から本研究が提案する、低品位二次原料から Ni および Co を回収する新たなプロセスのフローを Fig.6-1 に示す。プロセスの概要は次のようである。

① 低品位二次原料に FeS などの硫化材を添加し、珪酸度の低い組成のスラグを用いて硫化製錬を行うことにより、高品位の銅マット(70%Cu)を溶製する。

②高品位銅マットに銅を添加し、高品位マットの組成を Cu-β-S 擬三元系(β=Fe+Pb+Ni+Co)の二液相分離領域の組成にする。Cu-β-S 擬三元系の二液相分離を使った乾式溶媒抽出によって、Fe を含有しない Ni および Co の濃縮相 (Ni-Co 濃縮相)と Ni および Co の濃度が低い分離マットに分ける。溶媒としての Cu は、次段の酸化吹錬で生じる溶銅、後段の電解採取工程で発生する電析銅を用いる。

Ni-Co 濃縮相は次工程の酸化吹錬工程に送る。分離マットは銅製錬所で電気銅にする。分離マットに含まれる少量の Ni および Co は銅電解液から、これらの硫酸塩の混合物として抽出される。

③酸化吹錬工程では、融体である Ni-Co 濃縮相に送風し、Ni および Co をスラグ化する。凝縮相として溶銅表面に浮いたスラグすなわち Ni-Co 含有酸化物を掻き出し、溶銅と分離する。Ni-Co 含有酸化物は固相であるので、随伴溶銅を酸化して酸化銅とし、Ni-Co 含有酸化物を希釈して融体化する。

希釈された Ni-Co 含有酸化物は水砕し、さらにミル等で微粉に粉碎した後、HPAL に送る。

分離した溶銅は、脱酸の後、そのほとんどを乾式溶媒抽出の抽出剤として使う。

④微粉の Ni-Co 含有酸化物は、HPAL、CCD により、Ni-Co 浸出液と浸出残渣に分離する。Ni-Co 浸出液は、銅電解液から抽出された Ni-Co 混合硫酸塩と共に、Ni-Co マット硫酸浸出溶媒抽出プロセスの脱鉄工程に入れ、以後はこのプロセスに沿って処理し、電気コバル

ト、電気ニッケルを得る。

⑤HPALは硫酸浸出を高温・高圧で行い、CCDは長時間を要するので液温は降下し、浸出された銅が硫酸銅として浸出残渣に混入する。このため、浸出残渣を温水洗浄し、この硫酸銅を溶かし出す。溶液となった硫酸銅を電解採取にかけ、硫酸と電析銅を得る。硫酸はHPALの浸出剤として、電析銅は乾式溶媒抽出の抽出剤として使う。

洗浄残渣は、比重選鉱を行いSiO₂成分とPb成分に分離する。SiO₂成分は、酸化吹錬の溶剤として使う。Pb成分は鉛製錬で、電気鉛とする。

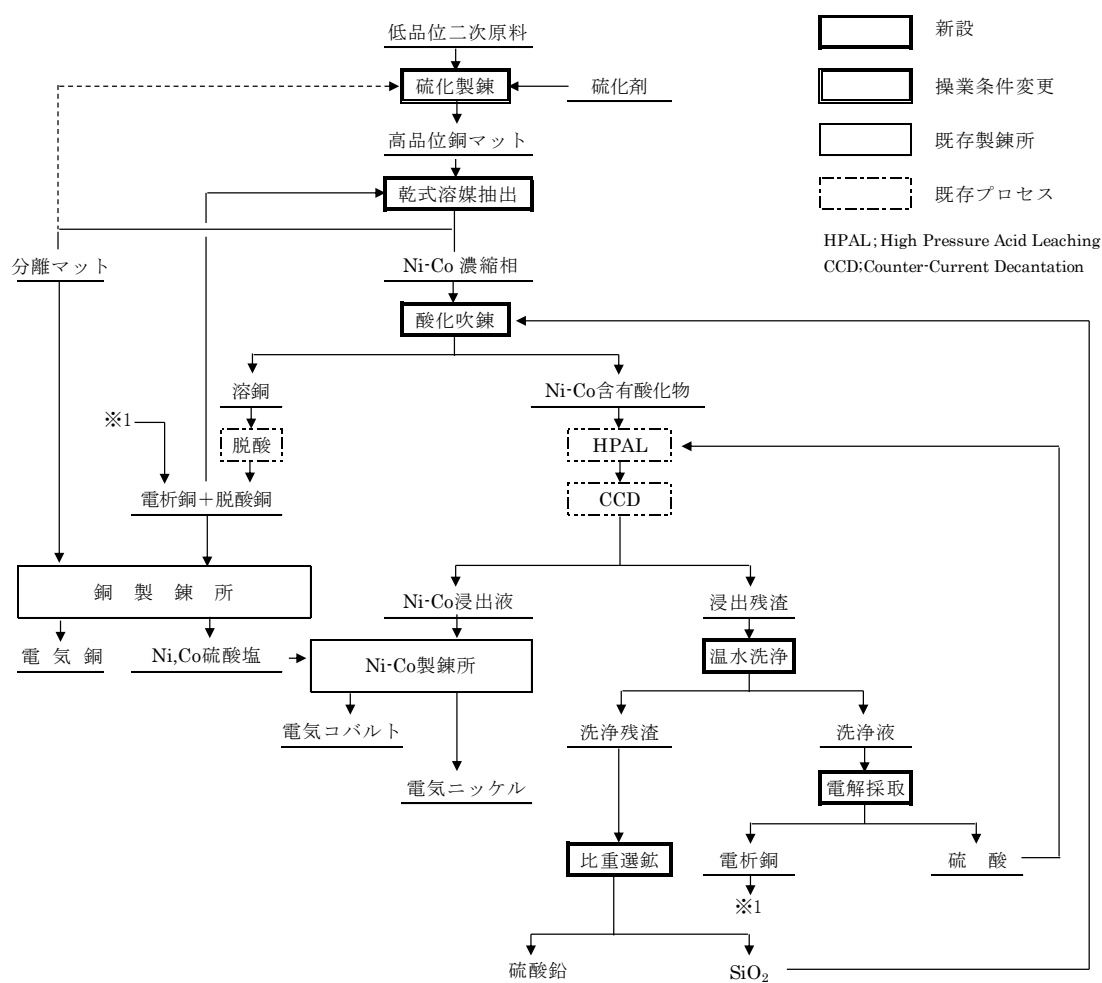


Fig.6-1 低品位二次原料から Ni および Co を回収する新たなプロセスフロー

6.3 提案プロセスのオペレーションフロー

提案プロセスで新設となる乾式溶媒抽出と酸化吹錬、および既存プロセスの脱酸工程のオペレーションフローを Fig.6-2 に示す。

乾式溶媒抽出では融体の攪拌が必要であるので、るつぼ型誘導炉が適当である。溶媒抽出は2段階からなるが、1段目と2段目の融体量の比は3:1であるので、エネルギー効率からみて、別個の誘導炉とすることが得策であろう。1段目の溶媒抽出操作が終了後、溶

銅は次段の酸化工程へ、分離マットは2段目の溶媒抽出に供する。

酸化吹錬では、銅製錬の転炉と同じPS転炉を用いることができる。用いる炉は1基である。第1段階でNi-Co濃縮相を酸化し、固体のNi-Co酸化物含有相を作り、これを炉内に残し、溶銅を還元工程に送る。第2段階でNi-Co酸化物含有相に随伴する溶銅を酸化し、酸化銅により固体のNi-Co酸化物含有相を希釈して低融点化する。第1段階でスラグが酸化銅で希釈され融体になるまで酸化を続ける方法もあるが、溶銅全量を過酸化にする必要があり、その結果還元工程での必要還元量を増やすことになるので、合理的な方法とは言えない。

還元工程は、銅製錬の精製炉と全く同じ操作である。

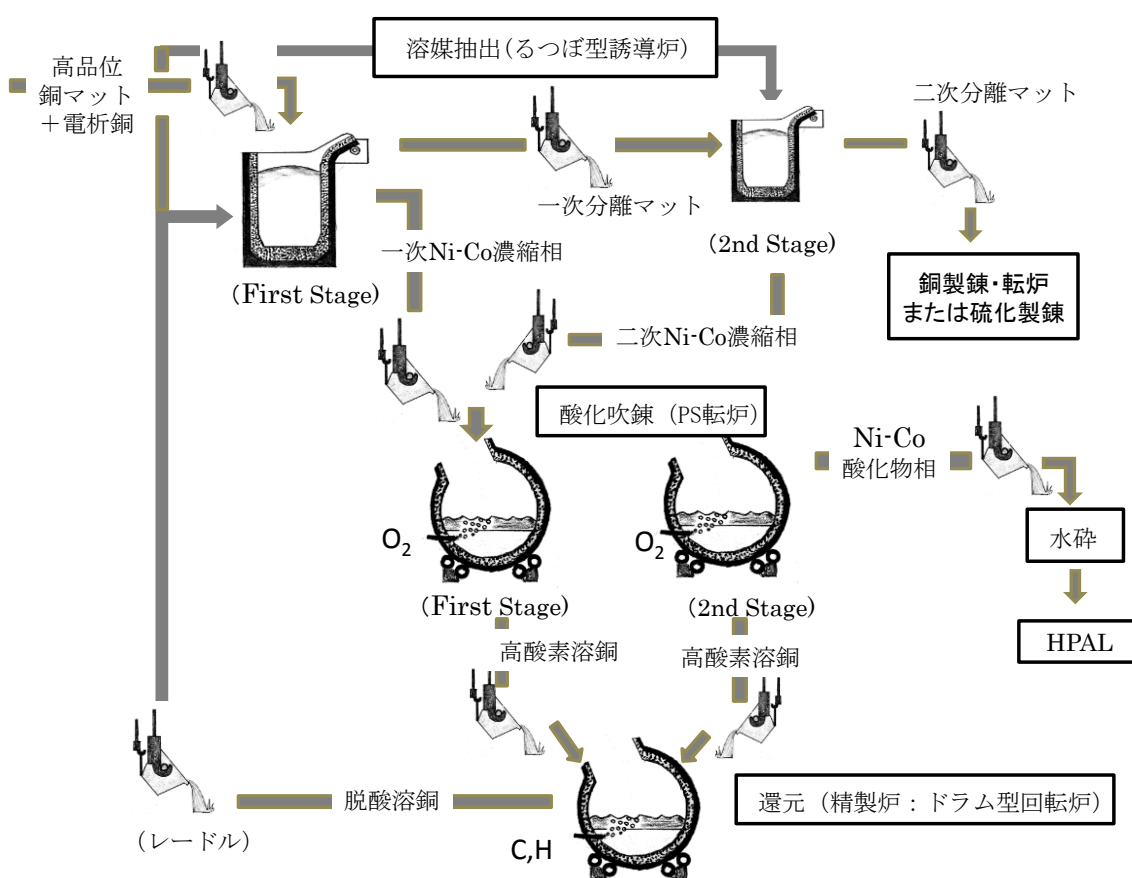


Fig.6-2 提案プロセスのオペレーションフロー

6.4 提案プロセスの採取率の推定

①硫化製錬における採取率

Ni および Co は硫化製錬において、マット相にもスラグ相にも分配する。第3章で述べたように、Ni のマツト-スラグ間の分配比 $Ni_{(MS)}$ はマツト品位が高くなると大きくなり、Co のそれ $Co_{(MS)}$ は小さくなる。これらの関係は次式で表される。

$$Ni_{(MS)} = 4.5146 \times \text{Cu mass\% in matte} - 37.296 \quad (6-1)$$

$$Co_{(MS)} = -0.5476 \times Cu \text{ mass\% in matte} + 42.212 \quad (6-2)$$

マット品位 70% の時、 $Ni_{(MS)}$ は 278、 $Co_{(MS)}$ は 3.9 である。すなわち Ni はスラグ中に 1 存在すればマット中には 278 存在し、Co はスラグ中に 1 存在すればマット中には 3.9 存在する。

第 2 章の研究で解析した実操業では、硫化剤を除いた装入物すなわち原料中の銅品位の平均は約 20% であるので、原料 1 トン中の Cu_2O の硫化により 113kg の FeO が生成する。原料中の Cu_2O 以外のものは 775 kg あり、これらはすべてスラグになると仮定すると、生成するスラグ量は、 Cu_2O の硫化により生成する FeO と合わせて 887.9 kg である。一方、1 トンの原料から生成するマット量は、マット品位が 70% のときは 285.7kg である。したがって、硫化製錬における採集率は次のようになる。

$$Ni \text{ 採集率} = (285.7 \times 278) / (285.7 \times 278 + 887.9 \times 1) = 0.989 \quad (6-3)$$

$$Co \text{ 採集率} = (285.7 \times 3.9) / (285.7 \times 3.9 + 887.9 \times 1) = 0.557 \quad (6-4)$$

② 乾式溶媒抽出における採取率

乾式溶媒抽出によって、高品位銅マットを Ni-Co 含有相と分離マットに分離するが、分離マットは次工程の銅製錬転炉工程において強酸化を受ける。このとき分離マットに混入した Ni および Co の一部はスラグロスする。第 4 章で示した次の分配関係式を用いて、転炉工程における Ni および採集率を推定する。

$$Ni_{(MS)} = 3.0 \times Fe \text{ mass\% in matte} + 15.9 \quad (6-5)$$

$$Co_{(MS)} = 0.15 \times Fe \text{ mass\% in matte} + 0.35 \quad (6-6)$$

よって、マット中の Fe が消滅する、すなわちマットが白鍍となった時、 $Ni_{(MS)}$ は 15.9、 $Co_{(MS)}$ は 0.35 である。

高品位銅マット 1,000kg から 807kg の分離マットが生成し、これには Fe : 5.1mass%、Ni : 0.41mass%、Co : 0.08mass% を含んでいる。分離マットの酸化吹錬では FeS のみがスラグオフすると仮定すると白鍍発生量は 742kg である。一方、発生するスラグ量は、酸化によって生成する FeO とフラックスとして加える SiO_2 は当モル (42 mass% Fe in slag) になるようにすると、スラグ量は 98kg になる。

したがって、分離マットからの採集ロス率は次のようになる。

$$Ni \text{ ロス率} = (98 \times 1) / (742 \times 15.9 + 98 \times 1) = 0.00824 \quad (6-7)$$

$$Co \text{ ロス率} = (98 \times 1) / (742 \times 0.35 + 98 \times 1) = 0.27397 \quad (6-8)$$

高品位銅マットには、Ni : 3.17mass%、Co : 0.51mass% を含んでいるので、高品位銅マットを基準としたロス率は、

$$Ni \text{ ロス率} = 0.00824 \times (0.41 \times 807) / (3.17 \times 1000) = 0.0009 \quad (6-9)$$

$$Co \text{ ロス率} = 0.27397 \times (0.08 \times 807) / (0.51 \times 1000) = 0.035 \quad (6-10)$$

したがって、乾式溶媒抽出における採集率は、次のようになる。

$$Ni \text{ 採集率} = 1 - 0.0009 = 0.9991 \quad (6-11)$$

$$Co \text{ 採集率} = 1 - 0.035 = 0.965 \quad (6-12)$$

③Ni-Co 濃縮相からの採集率

Ni-Co 濃縮相の酸化吹錬で生成する溶銅、および Ni-Co 含有酸化物の酸浸出残渣から生成する電析銅はアノードとなり、これに含まれる Ni および Co はすべて電解液に溶解する。そして、電解液は閉鎖系で運転されるので、すべて硫酸塩として回収される。浸出残渣から生成する硫酸、SiO₂ にも Ni および Co が含まれるが、再使用されるので閉鎖系となり、ロスが発生しない。

浸出液の溶媒抽出工程では、浸出液中の Ni および Co を完全に回収することができない。ここにおける採集率は次のようである⁷⁾。

$$\text{Ni 採集率} = (\text{前液 } 17\text{g/l} - \text{後液 } 0.001\text{ g/l}) / (\text{前液 } 17\text{g/l}) = 0.9999 \quad (6-13)$$

$$\text{Co 採集率} = (\text{前液 } 9.4\text{g/l} - \text{後液 } 0.002\text{ g/l}) / (\text{前液 } 17\text{g/l}) = 0.9998 \quad (6-14)$$

Ni-Co 濃縮相からのロスはこの溶媒抽出工程のみで発生するので、溶媒抽出工程の採集率が Ni-Co 濃縮相からの採集率となるが、工業的には採集率 100% と言える。

④総合採集率

総合採集率は、①～③の採集率の積となるので、

$$\text{Ni 採集率} = 0.989 \times 0.991 \times 0.9999 = 0.988 \quad (6-15)$$

$$\text{Co 採集率} = 0.557 \times 0.965 \times 0.9998 = 0.537 \quad (6-16)$$

である。

以上のように、Co の採集率は Ni の採集率に比べて低い。両者の差は、硫化製錬の段階のマット・スラグ間の分配比の差により生じている。本研究における Co のマット・スラグ間の分配比(式(6-2))は、従来の実験結果(式(6-6))に比べて 3 倍程度あり、従来に比べてかなり改善されているが、まだ十分ではない。

採集率を決定する因子は、分配比と、マットとスラグの量比である。硫化製錬の実操業におけるマット中の Cu, Ni, Co の現状の濃度比は、おおよそ 24 : 1 : 0.4 であり、次節で述べるように夾雑不要物の Ni と Co の存在量の比おおよそ 20 : 1 であるので、硫化製錬のマット中の Ni と Co の濃度比は、将来は大きくなると考えられるが、Choi¹⁾らの報告によれば、Co のマット・スラグ間の分配比へのマット中の Ni 濃度の影響はほとんどないので、Ni 濃度の上昇による Co 分配比の改善は期待できない。低品位二次原料であるので、マット量に対してスラグ量が多くなるのは必然であり、高品位銅マットになればその傾向は一層強まる。結果としてスラグへの分配が大きい Co の採集率は低下する。

本研究の提案プロセスでは、高品位銅マットの乾式溶媒抽出において、高品位銅マットよりも Ni および Co のみが非常に低く、他の成分には大きな差がない分離マットが生成する。これを硫化製錬へと戻すことで、マット品位に大きな変化を与えずにマット量が増大させることができる。硫化製錬でのマット量が増えると Co のマット・スラグ間の分配比に変化がなくとも、硫化製錬での Co 採集率を向上させることができる。

分離マットを硫化製錬工程へ戻し見かけ上のマット発生量を 3 倍にした場合の物量を Fig.6-3 に示す。①で述べたように、銅品位 20% の低品位二次原料 1,000kg からは、70%

銅マットが 285.7kg と 887.9kg のスラグが生成する。したがって、高品位銅マット 1,000kg に対しては、3,108kg のスラグが生成し、その中の Co 濃度は、分配比が 3.9 であるから高品位銅マット (Fig.6-3 中では original matte)中の Co 0.51mass%の 1/3.9 の 0.13mass%である。分離マットを硫化製錬工程へ戻した場合の産出マット (Fig.6-3 中では Co condensed matte)には、戻した分離マットに起因する Co も含まれるので、採集率の算出においてはこれを除外しなければならない。したがって、分離マットを硫化製錬工程へ戻した場合の硫化製錬における Co の採集率は、

$$\text{Co 採集率} = (3,000 \times 0.28\% - 2,000 \times 0.08) / (1,000 \times 0.51 + 3,108 \times 0.13) = 0.74 \quad (6-17)$$

となり、分離マットの硫化製錬への戻しは Co の硫化製錬における採集率を約 20%向上させる効果がある。

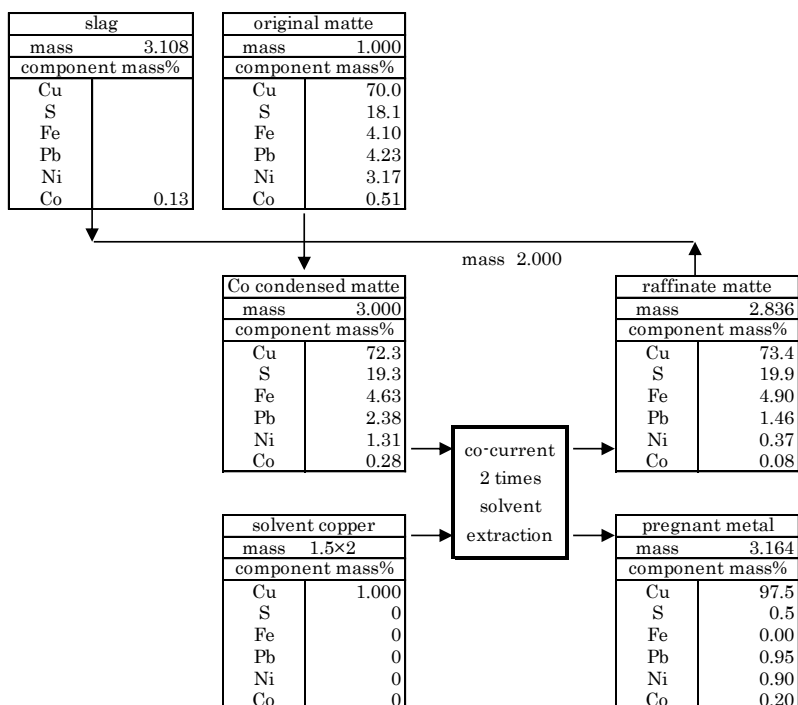


Fig.6-3 分離マットを硫化製錬工程に繰返した場合の物量と組成

6.4 提案プロセスの処理対象量の推定

本研究の提案プロセスで Ni および Co を回収することが適切な二次原料は、夾雑不要物などの低品位二次原料である。素材や製品として輸出されるものの中に含まれる Ni や Co は回収の対象とすることは難しく、またリサイクルしやすい物すなわち構造材や自動車用バッテリーのように一連続体の重量は大きいもの、一連続体の重量は小さいけれども含まれる金属価格が高いもの、使用済み品を取出さないと経済活動が継続できないものは提案プロセスの処理対象にはならない。そこで、Ni および Co の用途別需要 (Table 6-1,6-2) から前述の輸血量、リサイクルされるであろうものの量を差し引いて、提案プロセスの処理対

象物すなわち夾雑不要物中の Ni および Co の数量を推定する。

①夾雑不要物中の Ni の数量

Table 6-1 の Ni の用途別需要において、ステンレス鋼用 Ni 162 千 t の 40% は輸出であり、国内需要のうち国内地金くず 47 千 t に相当するステンレスが構造体等のくずとしてリサイクルされ、残りは夾雑不要物になると考えられるので、ステンレスのうち夾雑不要物となる可能性があるのは 50.7 千 t ($=162.7 \times 0.6 - 46.9$) である。ニッケル・水素電池(Ni-MH)のうち、リサイクルシステムが確立しつつある電気自動車用 Ni-MH 以外の Ni-MH が対象となり、その他用の Ni-MH は 11,452t、Ni 含有率 42% であるので、4.8 千 t が夾雑不要物となる可能性がある。リチウムイオン電池(LIB)にも電気自動車用 LIB がある。生産動態統計 2) の機械統計および後継の機械統計編で LIB の生産量推移をみると、Fig.6-4 のように 2000 年代前半に LIB の生産容量と個数の増大に乖離が生じているので、この時点までの生産量が一般向けであり、それ以上の生産量は電気自動車用 LIB であると考えられる。したがって、LIB 用の Ni の約半分の 0.8 千 t が夾雑不要物となる可能性がある。Table 6-1 のイ〜キの合計は 41.6 千 t であるが、日本の工業製品の 22% は輸出される^{3,4,5)}ので、これらも同様の比率で輸出されると仮定すると、32.4 千 t が国内で夾雑不要物となる可能性がある。以上から、本研究が提案するプロセスの対象となる Ni 量は、約 89 千 t と推定される。

Table 6-1 Ni の国内用途別需要

投入量		用途別需要		2012年 単位：純分t 輸出	
品名	数量	用途	数量	品名	数量
①国産地金	41,947	ア.ステンレス鋼	162,660	a. 地金	13,819
②輸入地金	40,691	イ.特殊鋼	33,423		
③国内地金くず	46,884	ウ.磁性材料	1,825		
④輸入地金くず	4,053	エ.めっき	2,022		
⑤国産Fe-Ni	66,944	オ.触媒	518	b.Fe-Ni	38,075
⑥輸入Fe-Ni	10,448	カ.蓄電池	1,091		
⑦国産酸化物	60,691	キ.その他	2,738	c.酸化物	271
⑧輸入酸化物	491	ク.Ni-MH	19,516	d.化成品	2,200
⑨輸入化成品	3,500	ケ.LIB	1,583		
⑩その他	5,575				
合計	281,224		225,376		54,365

②夾雑不要物中 Co の数量

Table 6-2 のコバルトの物量バランスにおいて、LIB は半分が電気自動車用 LIB で、現在リサイクルシステムが確立されつつあるので、残りの 3.2 千 t が夾雑不要物となる可能性が

Table 6-2 Co の国内用途別需要

2012年 単位：純分t

投入量		用途別需要		輸出	
品名	数量	用途	数量	品名	数量
①国産地金	2,541	ア. 特殊鋼	781	a. 地金	1,784
②輸入地金	10,250	イ. 磁性材料	185	b. 地金くず	374
③輸入地金くず	31	ウ. 超硬工具	248	c. 酸化物	302
④輸入酸化物	823	エ. 触媒	201	e. 塩化物	641
⑤輸入水酸化物	256	オ. 管板棒線	258		
⑥輸入塩化物	8	カ. その他	372		
		キ. LIB	6,331		
		ク. Ni-MH	1,673		
合計	13,908		10,049		3,102

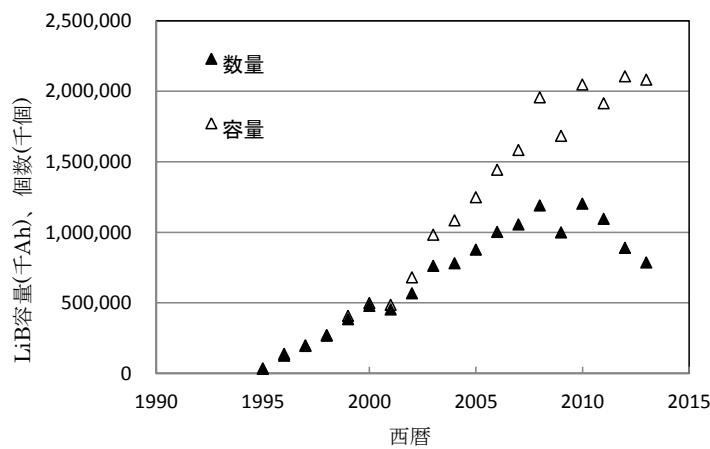


Fig.6-4 LIB の生産量推移

ある。Ni-MH は約 75%が電気自動車用 Ni-MH であるので、残りの 0.4 千 t が夾雑不要物となる可能性がある。Table 6-2 のア～カの合計 2.0 千 t あるが、Ni と同様に 22%は輸出されると仮定すると、1.6 千 t が国内で雑不要物となる可能性がある。以上から、本研究が提案するプロセスの対象となる Co 量は、約 5 千 t と推定される。

6.5 今後の検討課題

本研究の提案プロセスを具現化するための検討課題、および具現化後の更なる進化のための検討課題を整理した。

(i) 乾式溶媒抽出の反応速度

本研究の 2 液相分離の実験は、静止系で行ったものである。誘導炉の仕様決定には、電磁誘導を用いた流動系における反応速度が必要である。

(ii) 低珪酸度スラグの特性

現在硫化製錬から排出されるスラグは土木建築資材として利用され、珪酸度の低い鉄鋼スラグも同様に利用されているが、低珪酸度組成のスラグの特性については確認しておく必要がある。

(iii) マット品位 70%以上での分配挙動

本研究においては、マット品位 70%までの Cu,Pb,Co の分配挙動を研究したが、それ以上のマット品位における分配挙動は不明である。高品位銅マットから Ni-Co 濃縮相を抽出する溶媒抽出は、マット品位が高い方が効率的であるので、マット品位 70%以上での分配挙動を研究する必要がある。

スラグ中の Cu_2S を低減するために、低品位二次原料中の Na の活用を提案したが、高品位マットと共存するスラグ中の Cu_2S は少ない。このため、高品位銅マットにおける Na の効果を確認する必要がある。

また、製造業における省資源の観点から、中和剤としての Na の使用の減少、つまり二次原料中の Na 濃度が低下することが考えられる。このため、スラグへ溶解する非鉄金属硫化物を抑制する Na の下限濃度を研究する必要がある。

(iv) 既存設備と整合するプロセス設計

本研究における提案プロセスは、既存設備の状況に左右されることなく成立するプロセスを提案したが、大規模銅製錬所を持ちかつ Ni-Co 濃縮相の生成量が少量の場合には、転炉粗銅で Ni と Co を希釈して混合処理することが可能であるし、前田⁶⁾が示すような銅電解工場の浄液設備を保有する場合には、HPAL 浸出液中の銅を低濃度にまで硫酸銅として取り出せるので硫酸分をより有効に活用できかつ Ni と Co を同時に粗硫酸塩として取り出すことも可能である。したがって、既存設備の状況に即したプロセス設計をしなければならない。

(v) 共存元素間の相互作用

本研究の提案は、現状の硫化製錬の実操業を基礎においている。本研究の提案プロセスが具現化されると、処理される夾雑不要物の対象も広がる、つまり、低品位二次原料の組成は変化する。たとえば、電気銅の投入量は約 100 万トンであり、夾雑不要物中の Ni と Co の含有量はそれぞれ約 10 万トンおよび 5 千トンであるので、現状のマット中の Cu,Ni,Co の濃度比のおおよそ 24 : 1 : 0.4 にならないことは明らかである。また新たな元素が混入する可能性もある。このため、成分・組成変化による共存元素間の相互作用を注意深く追跡していく必要がある。

6.6 まとめ

本研究で提案された条件での硫化製錬の操業、ニッケルおよびコバルトを濃縮したメタル相の製造とその酸化と、既存の銅およびニッケル・コバルト製錬プロセスとからなる、一連のニッケルおよびコバルト回収プロセスフローを提案した。このプロセスの適用により、二次原料中のニッケルの 99%、コバルトの 71%を回収できることから、国内消費量の 35~40%のニッケルおよびコバルトが新たに回収可能となることを示した。

参考文献

- 1) N.Choi & W.D.Cho: Met.Mat.Trans.B,28B(1997),429-438.
- 2) 通商産業省生産動態統計
(<http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/archives/index.html>)
(http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08_seidou.html)
(http://www.enecho.meti.go.jp/statistics/coal_and_minerals/cm002/results.html#headline2)
- 3) 工業製品生産額(2012年)(<http://www.meti.go.jp/statistics/toppage/topics/kids/industry/comparison2.html>)
- 4) 工業製品輸出額：総務省統計局 世界の統計 2014,p.205.
- 5) 為替レート：三菱 UFJ HP(<http://www.muruc-kawasesouba.jp/fx/yearend/index.php?id=2012>)
- 6) 前田美紹：Journal of MMIJ, 123(2007),605-607.

第7章

総括

社会状況の変化にともない、近年ニッケル、コバルトをはじめとするいわゆるレアメタルもリサイクル対象に加わり、二次原料中の濃度が極めて低い非鉄金属を効率よく回収する技術が求められている。しかしながら、低品位二次原料の硫化製錬では、ニッケルやコバルトがマットに濃縮されているにもかかわらず、このマットは銅製錬の転炉で処理されるので、マット中のニッケルとコバルトはスラグロスしている。このため、本研究は、硫化製錬と既存のニッケル・コバルト精製プロセスを活用して、低品位二次原料からニッケルおよびコバルトを抽出分離する新たなプロセスを提案することを目的に行った。

第1章では、金属リサイクルの社会的背景と金属リサイクルプロセスの特質並びに現状を俯瞰し、本研究の目的を述べた。

第2章では、二次原料の硫化製錬の実操業データから、各種非鉄金属のマトースラグ間の分配に及ぼす操業中の酸素ポテンシャルの影響を、鉄のスラグーマット間の分配比(マット中の鉄濃度に対するスラグ中の鉄濃度の比)を酸素ポテンシャルの指標として解析した。

硫化製錬の基本反応から、マット品位が上がると非鉄金属のスラグロスが増えるので分配比は減少すると理解しがちであるが、Cu や Pb などの、硫化物から酸化物が生成する反応($2MS + O_2 = 2MO + S_2$)の標準ギブスエネルギー変化 ΔG から見て酸化物よりも硫化物が安定な上方元素の分配比(スラグ中 M の濃度に対するマット中の M の濃度の比)はマット品位が高いほど大きくなることが示された。このことからスラグロスを抑制しつつ、有用な上方元素を高濃度に含む高品位銅マットの溶製が可能である、すなわち二次原料にわずかしか含まれない上方元素の回収が可能であることが示唆された。

廃棄物等の二次原料において Na は不可避であり、その硫化物の安定性は Cu に近いが、酸化物の活量係数が小さいので、Cu との分離が容易であることが明らかとなった。

マット中およびスラグ中へのハロゲン、アルカリ金属の混入やその濃度のばらつきは、マット中の Pb や Ca、スラグ中の Cu や S の濃度に影響することがわかった。ダスト洗浄処理は、マットやスラグの主要構成成分の濃度ばらつきの防止に有用であることが示された。

第3章では、非鉄金属とスラグ成分からなる Cu-Pb-Ni-Co-Fe-Si-Ca-Al 系とこれに Na を添加した Cu-Pb-Ni-Co-Fe-Si-Ca-Al-Na 系について、非鉄金属および Na のマット-スラグ間の分配について研究した。

酸化物よりも硫化物が安定な Cu、Pb、Ni の分配比は、マット品位の上昇とともに増大し、Co の分配比はマット品位の上昇に伴い減少することが示された。Na は硫化物が安定であるが、Na 酸化物のスラグ中の活量係数小さいので酸化物になりやすく、Na の分配比はマット品位の上昇に伴い減少することが示された。すなわち、マット品位の上昇とともに上方元素の分配比は増大し、下方元素の分配比は減少することが明らかとなった。

Na の共存には、スラグ中の Cu、Pb、Ni の濃度を低減する効果、マット中の Pb の揮発を抑制する効果があることが見いだされた。結果として、Cu、Ni、Pb の分配比は Na が含まれない場合に比べて大きくなった。

スラグの珪酸度が低いと、スラグ中への Cu、Pb、Ni、Co の酸化物の溶解が抑制されることが見いだされた。このうち Cu と Ni のスラグ中の濃度はマット品位の上昇に伴い減少することが明らかとなった。

第 4 章では、高品位銅マットに、Cu₂O とグラファイト粉、または Cu を添加し溶融することで、Ni および Co を濃縮した Ni-Co 濃縮相を高品位銅マットから抽出分離するプロセスについて研究した。

高品位銅マットに適量の Cu を添加し溶融すると、Ni および Co が濃縮された S 濃度の小さいメタル相と、それらが希薄な S 濃度の大きいマット相との 2 液相に分離し、Ni-Co 濃縮相をメタル相として分離抽出できることが示された。

Cu-β-S 擬 3 元系(β=Fe+Pb+Ni+Co)の 2 液相分離は、Cu-X-S 3 元系(X=Fe、Pb、Co、Ni)と類似の組成域で生じるが、Fe と Ni のメタル相への分配は、共存元素の効果により 3 元系よりも擬 3 元系のほうが大きくなることが明らかとなった。

マット相とメタル相に含まれる各元素の濃度の関係は、Fe については 2 次の、Cu、S、Pb、Ni、Co については 1 次の回帰式で表され、それらを用いると、2 液相分離領域にある任意の組成に対して、生成するメタル相とマット相の組成が計算できることが見いだされた。

高品位銅マットに Cu、S 等を添加して 2 液相分離を繰り返す乾式向流多段溶媒抽出により、Ni および Co の濃度がさらに高く、乾式並流多回溶媒抽出により Fe 濃度の低い Ni-Co 濃縮相を製造できることが見いだされた。

このプロセスにより既存の酸化吹錬とそれに続く浸出および溶媒抽出、転炉プロセスとそれに続く電解プロセスに適用可能な Ni-Co 濃縮相、および Ni および Co が希薄な銅マット相が製造できることが示された。

第 5 章では、低融点の Ni-Co 酸化物含有相の調整方法および次工程で受け入れ可能な溶銅、浸出液、浸出残渣の調整方法を研究した。

酸化吹錬で得られる SiO₂ 飽和の Ni-Co 酸化物含有相は、酸化銅で希釈することで非鉄製錬の通常の操業温度で融体となりうることが示された。この方法で製造される Ni-Co 酸化物含有相は、浸出残渣からの脱銅と Pb の比重選鉱といった小規模設備を新たに付加することで、既存の HPAL 法、CCD 法、硫酸浸出溶媒抽出プロセスによるニッケルおよびコバルトの抽出・精製が可能であることが示された。

第 6 章では、本研究で提案された条件での硫化製錬の操業、ニッケルおよびコバルトを濃縮したメタル相の製造とその酸化、および、既存の銅およびニッケル・コバルト製錬プロセスからなる、一連のニッケルおよびコバルト回収プロセスを提案した。高品位マットから Ni-Co 濃縮相を取出した後の分離マットを硫化製錬へ戻し操業中のマット量を増やす

ことで、硫化製錬におけるコバルトの採集率を改善できることを明らかにした。これら一連のプロセスを適用することで、二次原料中のニッケルの 99%、コバルトの 71%を回収できることから、国内消費量の 35~40%のニッケルおよびコバルトが新たに回収可能となることを示すとともに、その実現に向けた課題を整理した。

以上から、硫化製錬において低品位の二次原料に含まれることが多い Na の活用と珪酸度の低い組成のスラグの使用により、Cu、Ni や Co のスラグロスを抑えつつ、Ni や Co を高濃度に含む高品位銅マットを溶製できること、およびこの高品位マットに Cu を添加、溶解することでマット相に比べて Fe 濃度が低く、Ni と Co の濃度は高いメタル相が得られること、このメタル相の酸化吹錬で製造した Ni-Co 酸化物相は、小規模の新たな設備を付加することによって、既存の Ni-Co 精製プロセスで処理可能であることを明らかにした。これらの操業条件と新たなプロセスを既存の硫化製錬とそれに続くプロセスに組み込んだ、低品位二次原料からニッケルおよびコバルトを回収する一連の新たなプロセスを提案した。この一連のプロセスの Ni および Co の回収率は、それぞれ約 99% および 71% と非常に高い。処理対象となる夾雑不要物中の Ni と Co 量はそれぞれ国内消費量の 40~50% に相当するので、今後、このプロセスを実機へと展開することで、国内のニッケルおよびコバルトのリサイクル率は大幅に向上し、資源確保の観点でも大いに貢献するものと期待される。

謝辞

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 松尾伸也教授(現名誉教授)には、博士課程への入学をお誘いいただき、居住空間と実験装置、実験費用、研究指導と若い現役学生と全く同じ研究環境を与えて戴いたことに感謝いたします。

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 小俣孝久准教授には、論文の構成、論理の展開の仕方から、「てにをは」に至るまで、古希を過ぎた筆者に懇切丁寧に、根気よく、粘り強くご指導いただいた。心よりお礼申し上げます。

本研究は、実操業データの統計解析を起点としており、解析結果の公表をご快諾いただいた日鉱金属株式会社(現 JX 日鉱日石金属株式会社)殿、研究費の支援等研究環境へのご支援をいただいた新日鉱ホールディング株式会社(現 JX ホールディング株式会社)取締役専務役員 大木和夫氏、技術開発部主席技師 山本道晴氏に感謝いたします。

若い現役の学生諸君には、パソコンの操作をご教示願った。雲形定規と烏口で卒論を書いた時代の筆者にとっては有難いお力添えであった。また、昔の仲間や知人には、種々お教えを乞うた。ここに記し感謝の意を表します。

最後に、技術屋としての総括と反省を促し、博士課程に入ることを後押ししてくれ、ゆとりの時間であるのに毎日机に向かっている筆者に、一言の不満も言わずに付き合ってくれた君にお礼が言いたい。これで、技術屋としての幕引きができそうである。ありがとう。

研究業績リスト

・本研究に関する投稿論文

1. 門前兼廣,松尾伸也,小俣孝久：“廃棄物の硫化製錬における非鉄金属元素のマット、スラグ間の分配—実操業データの統計解析”，*Journal of MMIJ*, 130(2014), 115-124.(<http://doi.org/10.2473/journalofmmij.130.115>),
2. 門前兼廣,松尾伸也,小俣孝久：“硫化製錬における非鉄金属と Na のマット-スラグ間の分配”，*Journal of MMIJ*, 131(2015), 65-73.
(<http://doi.org/10.2473/journalofmmij.131.65>)
3. 門前兼廣,松尾伸也,小俣孝久：“高品位銅マットからの Ni,Co 濃縮相の抽出分離”，*Journal of MMIJ*, 131(2015), 487-496.
(<http://doi.org/10.2473/journalofmmij.131.487>)

・その他の投稿論文

1. 門前 兼広, 八十島 亮, 新田 和夫, 幸塚 善作：“溶銅の水素による脱酸機構について”，*日本鋳業会誌*, 87 (1971) , 1059 -1064.
2. 門前兼廣：“非鉄製錬業界の環境事業について”，*資源処理技術*, 49(2002), 23-31.
3. 川端輝満,門前兼廣,渡辺武,本間友二：“佐賀関製錬所の新電解工場について”，*日本鋳業会誌*, 99(1983), 326-328.

・図書

1. 門前兼廣（分担執筆）：“7.環境・リサイクル技術②リサイクル技術”，*金属材料活用事典編集委員会編, 金属材料活用事典, (株)産業調査会 事典出版センター 東京(2000), pp962-969*
2. 門前兼廣（分担執筆）：“第2編廃棄物処理・リサイクル技術第2章産業廃棄物とリサイクル⑬非鉄金属くず”，*「環境技術・装置大事典」編集委員会編, 環境技術・装置大事典, (株)産業調査会 事典出版センター 東京(2003), pp401-406*

・本研究に関する学会発表

1. 門前兼廣,山本道晴,日野順三,青木威尚：“廃棄物の硫化製錬における鉄と非鉄金属元素の分配について”，*資源・素材学会平成20年度春季大会*, 1211(2008).
2. 門前兼廣,小俣孝久,松尾伸也：“マット溶錬における銅,鉛等のマット-スラグ間の分配について”，*資源・素材学会平成23年度春季大会*, 1510(2011).

・その他の発表、講演

1. 門前兼廣：“非鉄金属製錬業の現状について”，大阪大学工学部冶金工学科 特別講義，(1990)
2. 門前兼廣：“非鉄金属製錬業の現状と課題について”，大阪大学工学部冶金工学科 特別講義，(1991)
3. 門前兼廣：“非鉄製錬における二次資源処理の現状と課題”，素材工学研究会第5回 難処理希少資源研究センター研究懇談会，「二次資源処理の現状と展望」，(1994).
4. 門前兼廣：“非鉄金属リサイクルから見た粉碎技術への期待”，資源処理学会・日本粉体工業技術協会粉碎分科会合同シンポジウム第5回リサイクル設計と分離精製技術，「資源リサイクルにおける粉碎技術」，(2002).
5. 門前兼廣：“非鉄金属リサイクルにおける，これからの技術開発課題”，日本学術振興会素材プロセッシング第69委員会，030731 (2003)，50-55.
6. 門前兼廣：“非鉄金属地金の LCI データの概要”，LCA 日本フォーラム第2回 LCA データベース活用セミナー，(2003).
7. 門前兼廣：“非鉄金属リサイクル工程における臭素の挙動について”，日本難燃剤協会難燃プラスチックセミナー2003，「難燃プラスチックのリサイクルに関するワークショップと臭素系難燃剤のリスクアセスメント規制に関する最新動向」，(2003).
8. 門前兼廣：“ASR リサイクルの現状 - 冶金的処理を中心として”，環境資源工学会シンポジウム第11回リサイクル設計と分離精製技術，「自動車リサイクル促進のための廃自動車シュレッダーダスト(ASR)の分離性瀧技術」，(2005).

あとがき

まさに六十の手習いであった。通学定期で研究室に通うこと幾星霜であった。脱稿した時には、大阪大学工学部冶金学科に入学してから半世紀が経っていた。思案の中で、仮設がなかなか立たず、仮設が出来てもその立証がままならず、苦しむことが多々あった。若い学生にとっては、学位は“ねばならない”であろうが、手習い学生にとっては“あればうれし”である。“苦しむ”を”楽しむ“ことにした。

本研究を可能にしたのは、パソコンと実験装置の進歩よるところが大きい。膨大な実作業データの回帰分析は、そろばんと計算尺では不可能である。化学分析装置も進歩した。ICPの到来で、素人でも何元素もの分析が瞬時のうちに完了する。化学分析が実験の多くを占める本研究にとっては、ICPは強い味方であった。また実験に用いる溶解炉の予熱時間が格段に短縮されている。半世紀前は手動で12時間程度かかっていたと記憶している。実験は徹夜作業となったものだ。筆者には到底耐えられる仕事ではなかったろう。

著者がリサイクルに関心を持ったのは、入社後まもなくである。非鉄製錬業は、需要の増大、環境保全気運の高まり、労務単価の上昇、地金の自由化などに対応するため、また戦中の技術的空白を埋めるために海外技術を積極的に導入し、老朽設備の再建、合理化等が完了した直後であった。そこへ日本円の変動相場化・第一次石油危機の到来で、国内需要は減少し、それを補うべく輸出は貿易摩擦が原因で自主規制せざるを得ず、円高で加工収入が目減りする、八方塞の状況であった。一方、スクラップは国内物が主であるので、地金は国際価格ではあるが、その改鑄・精製の加工収入は為替の影響を受けることが少なく、高品位から低品位までのスクラップの改鑄・精製⇒地金販売⇒スクラップの引き取り⇒改鑄・精製の環、すなわちリサイクル・サーキットの中に身を置くことは意義があると感じ、関心が興味へと遷っていった。「都市鉱山」なる言葉を初めて耳にし、旧クリーン・ジャパン・センターが市原で「家電リサイクルセンター」を動かし始めたころであり、製錬所が低品位二次原料、いわゆる廃棄物の処理に着手したころである。社内の転属によって、リサイクルからは遠ざかっていたが、会社人生の後半に再びリサイクルに戻った。低品位二次原料の硫化製錬であり、リサイクル技術開発プロジェクトであり、非鉄金属二次製錬業のプロモーションである。

非鉄金属二次製錬業のプロモーションの一環として、1999年、事務方を務めた前述の「資源産業技術戦略」で、リサイクル技術を非鉄製錬業の「資源循環社会への貢献」、「環境負荷の極小化」「資源セキュリティ」の手段と位置付け、これを具現化するために、学界の先生方にご指導をいただいて「提案書 究極の資源循環に向けて - MUST プロジェクト - Materials' Ultimate Security Technology for Sustainable Society」(名付け親は東京大学助教授(当時) 岡部徹先生、未公表)、さらにリサイクル技術開発のプロジェクト化を目論んで、2003年に前述の経済産業省調査報告書「非鉄金属製錬の・・・・活用策等の検討」を事務方として取りまとめた。技術開発は、製錬業界としては産・学・官の人材育成をも目的とし

ているが、誠に僭越ながら筆者としては学の人材育成に力点があった。ハイテク化が進む中で、製錬というロウテクに絶滅の危惧を抱いたからである。まさしく人的資源の Sustainable を求めたのである。しかしながら、リサイクル技術開発への産業界の関心は低く、一人相撲の徒労に終わった。この無念さが、博士課程入学に際し、報告書の中からテーマを選ばせた。誰もやらないなら自分でやる、である。そして、硫化製錬担当時に課題として認識していたニッケル・コバルトの回収をテーマに選んだ。思い起こせば、ウナギの産卵場所を特定した海洋生命科学者の塚本勝巳先生のインタビュー記事の中に「性に従い、業として研究するものだ。」(朝日新聞、2013年5月18日付)という一文がある。この一文をパロディー化すれば、文言はいささか不穏当ではあるが、「怨念に従い執念として」である。とは言え、人間万事塞翁が馬でもある。製錬業界がリサイクル技術開発に関心を示していたならば、筆者は、本研究の成果を自己の成果として公表できる恩恵にあずかることができなかつたであろうからある。

本研究を進める中で、今更ながら、いろんなことを学んだ。前述の経済産業省調査報告書の参考資料 pp.64-69 の中に、東北大学教授(当時)梅酢良昭先生の「製錬は酸化ポテンシャルの制御による元素の分離が技術の根幹を成している。(中略)複雑な組成を持つ多用な材料の処理のためには、これまでの酸化ポテンシャル制御によるプロセスに加えて異なるポテンシャルの差に基づく元素分離プロセスの組み合わせが効果的になると期待される。」という提言がある。本研究を進める中で、この提言を念頭に置いたし、本研究の結果は、提言通りの酸化ポテンシャルの制御と異なるポテンシャルの組み合わせとなったが、酸化ポテンシャル制御の範疇にもまだ研究課題が残っているであろう。活量を単純化して得られる式(2-14)からは、Cu のマット-スラグ間の分配比は Fe のスラグ-マット間の分配比に反比例するが、実験結果は比例する。Fig.2-2 からすれば、Na はマットの方に多く分配するはずであるが、実験結果はスラグの方に多く分配する。すなわち、エリンガム図を使い、活量係数を 1 として判断する方法は迅速ではあるが、判断を誤ることがある。両刃の刃である。系の熱力学的特性を用いて精査することが必要である。Na はマット中には存在しにくい、FeS の活量に大きく影響し、延いては Cu、Pb、Ni のマット-スラグ間の分配比を大きくする。Cu-β-S 擬三元系の 2 液相分離を利用した乾式溶媒抽出では Fe の存在によって Ni はメタル相に入りやすくなる。この二つは共存元素の活量への影響によるものであり、特に多成分系プロセスの設計では、共存元素のプラスの影響にもマイナスの影響にも注意を払わなければならないし、また共存元素をうまく活用したプロセス設計も可能である。本研究においては、目的金属のスラグへの溶解度が、酸化物の相互作用エネルギーや珪酸度が関係する事が判った。非鉄製錬においては、珪酸度とスラグロスとの関係があまり論じられていないが、今後酸化物の相互作用エネルギーの基礎データが整備されれば、主眼とする元素のスラグへの移行の程度がより容易に推定できるであろう。

筆者は入社以来定年退職まで、いかに効率的に作るか、いかに安く作るか、すなわち tonne/hour と ¥en/tonne が思考の大部分を占めていた。本研究は、久々の学術的思考であ

った。技術屋と称しながら、真の技術屋からは遠い場所で暮らしていた。本研究を終えた今、ある纏まりを感じ、少しは技術屋の端くれの責務を果たせたという思いもする。

付 録

目次

付録 1 金属リサイクルの現状と不要物の性状	1
付 1.1 金属リサイクルの現状	1
付 1.1.1 鉄のリサイクル	1
付 1.1.2 アルミニウムのリサイクル	3
付 1.1.3 銅のリサイクル	5
付 1.1.4 亜鉛のリサイクル	8
付 1.1.5 鉛のリサイクル	10
付 1.1.6 貴金属のリサイクル	12
付 1.1.7 レアメタル等のリサイクル	16
付 1.1.8 金属リサイクル率の総括	21
付 1.2 リサイクルが必要な金属	23
付 1.2.1 対象金属種の抽出	23
付 1.2.2 対象金属種の用途とリサイクルの状況	24
付 1.2.3 リサイクルが必要な不要物の性状	28
参考文献	28
付録 2 アルミ系地金の消費量の推定	31
付 2.1 アルミ系地金のマテリアルフロー	31
付 2.2 アルミ系地金のリサイクル量	34
参考文献	35
付録 3 Au、Ag の物量バランスの推定	37
付 3.1 輸入銀鉱中の Au、Ag 量の推定	37
付 3.2 輸入その他貴金属鉱中の Au、Ag 量の推定	38
付 3.3 輸入貴金属滓中の Au、Ag 量の推定	39
付 3.4 輸出貴金属滓中の Au、Ag 量の推定	42
付 3.5 国内滓類からの Au、Ag 回収量の推定	43
付 3.6 Au・Ag の物量バランスの推定	44
付 3.7 Au・Ag 生産における一次・二次製錬業の寄与率	48
参考文献	49
付録 4 Si、Ni、Co、Sn の用途別消費量の推定	51
付 4.1 Si の用途別消費量の推定	51
付 4.2 Ni の用途別消費量の推定	54
付 4.3 Co の用途別消費量の推定	59
付 4.4 Sn の用途別消費量の推定	62
参考文献	70

付録 1 金属リサイクルの現状と不要物の性状

付 1.1 金属リサイクルの現状

金属材料は、構造材、機能材として各種の構築物・機械装置・一般消費財に組み込まれ、これが廃棄された後、解体・選別され金属屑となる。また構造材、機能材への加工過程、各種の構築物・機械装置・一般消費財の製造工程においても金属屑は発生する。これらの金属屑は冶金的処理を経て、再び構造材や機能材としてリサイクルされる。

ここでは、現在どのような金属がどのようなプロセスで、どの程度リサイクルされているかを、著者が執筆または分担執筆した資料^{1,2,3)}を基礎に俯瞰する。

付 1.1.1 鉄のリサイクル

製鉄(鋼)所のフロー・シートを Fig 付 1-1 に示す。鉄鉱石を主原料として高炉で銑鉄を作り、その銑鉄から転炉で普通鋼を作る高炉メーカー、屑を原料として普通鋼を作る電炉メーカー、屑・銑鉄を主原料としてステンレスなどの特殊鋼を作る特殊鋼メーカーに大別される。

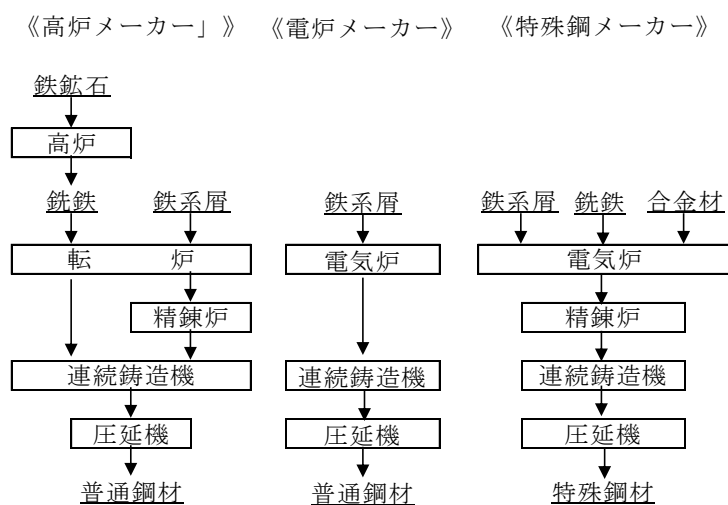
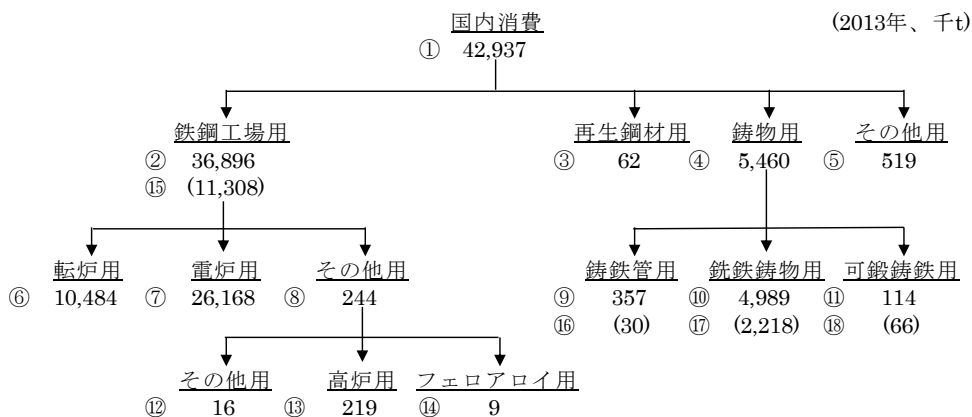


Fig.付 1-1 製鉄(鋼)所のフロー・シート

高炉メーカーでは主として転炉で普通鋼屑を処理する。転炉では、銑鉄中の炭素等の不純物を酸化反応で除去するが、この時発生する反応熱を使って屑を溶解するので、新たなエネルギーを必要としない。電炉メーカーでは普通鋼屑を電気炉で溶解し、特殊鋼メーカーでは特殊鋼屑も電気炉で溶解する。

鉄系屑は、製鉄所以外でも铸件原料として、あるいは再生品(たとえば、厚鋼板の屑を細く切断し、これを熱間圧延して棒鋼を作る)の原料として使用される。2013年の鉄系屑の使用状況を Fig.付 1-2⁴⁾に示す。鉄系屑の約 85%が鋼の生産に使われている。鉄鋼工場内屑発生量は、銑くずおよび鋼くずで 11,307 千 t⁴⁾あるので、実質的な屑消費量は 25,589 千 t で



出典： 経済産業省生産動態統計年報 鉄鋼・非鉄金属・金属製品編(2013年)
pp.217、219、22、226、241
日本鉄源協会 わが国の鉄スクラップ国内需要(2012年度)(http://www.tetsugen.gov.com/kiso/scr_jpn_s6d.htm)を下敷き作成

- ① ②～⑤
- ② p.217 銑鉄等原材料受払 銑くず・消費+鋼くず・消費
- ③ p.221 普通鋼熱間圧延再生鋼材原材料
鋼くず(再生用)・消費+発生品(ミスロールを含む)・消費
- ④ ⑨+⑩+⑪
- ⑤ p.217 銑鉄等原材料受払 銑くず・消費のその他+鋼くず・消費のその他
p.226 鋳鉄管用原材料 銑くず・消費のその他+鉄くず・消費のその他
の合計
- ⑥ p.219 銑鉄等原材料消費内訳 銑くず・製鋼用転炉+鋼くず・製鋼用転炉
- ⑦ p.219 銑鉄等原材料消費内訳 銑くず・製鋼用電気炉+鋼くず・製鋼用電気炉
- ⑧ ②-⑥-⑦
- ⑨ p.226 鋳鉄管用原材料 銑くず・消費+鉄くず・消費
- ⑩ p.241 銑鉄鋳物用 銑鉄・消費+銑くず・消費+鋼くず・消費+返りくず・消費
- ⑪ p.241 可鍛鋳鉄用 銑鉄・消費+銑くず・消費+返りくず・消費
- ⑫ ⑧-⑬-⑭
- ⑬ p.219 銑鉄等原材料消費内訳 銑くず・製鉄用高炉+鋼くず・焼結用+鋼くず・製鉄用高炉
- ⑭ p.219 銑鉄等原材料消費内訳 銑くず・フェロアロイ用+鋼くず・フェロアロイ用
- ⑮ p.217 銑鉄等原材料受払 銑くず・生産又は発生+鋼くず・生産又は発生
- ⑯ p.226 鋳鉄管用原材料 銑くず・発生+鉄くず・発生
- ⑰ p.241 銑鉄鋳物用 返りくず・消費
- ⑱ p.241 可鍛鋳鉄用 返りくず・消費

Fig.1-2 国内鉄系層の使用状況(2013年)

ある。もう一つの鉄源である 2013 年の銑鉄生産量は 83,849 千 t⁴⁾であるので、鉄源に占める鉄系層の比率は 23%(=25,589/(25,589+83,849))となる。しかしながら、一次地金(註)に相当する銑鉄のうち 0.26%(=219/83,849、×100)が層由来であり、層の寄与率は小さい。

(註)

地金とは、金属を製錬し、取引・使用に便利のように一定の型に鋳造したものを言う。ただし、電気銅は例外で、電解精製した状態のものを言う。

付 1.1.2 アルミニウムのリサイクル

1970 年ごろは日本においてもアルミニウム製錬が盛んに行われていたが、1973 年のオイルショック以降電力費が高騰し、アルミ製錬所の閉鎖が相次ぎ、少量ながらも生産を続けていた唯一の工場も 2014 年 3 月末をもって停止した。

アルミニウム系屑の処理フローを Fig.付 1-3 に示す²⁾。屑には水分、油、塗料(金属元素を含むことが多い)、樹脂、泥などが付着しているが、これらは、屑を溶解してできた溶湯の、水素、不純物濃度を増大させるので、溶解に先立ち乾燥・焙焼を行なう必要がある。溶解には重油焚きの反射炉、電気誘導炉などを用い、ここでは溶解と、新地金添加による不純物の希釈、不純物の除去、必要な合金元素の添加を行なう。溶湯表面には、溶解原料中の酸化物、溶解雰囲気との反応生成物、不要元素除去剤との反応生成物が比重差によりドロスとして浮上する。このドロスにはかなりのアルミが含まれるので、灰搾りという操作を行ない、溶融アルミを回収する。

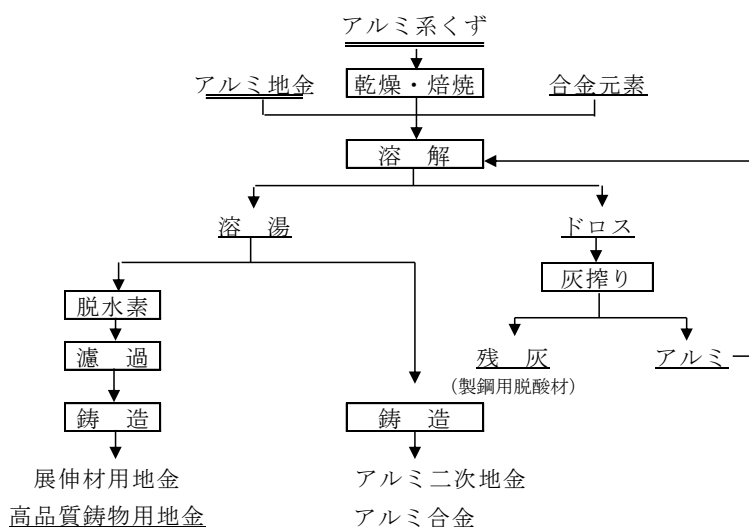


Fig.付 1-3 アルミニウム系屑の処理フロー

Table 付 1-1 国内のアルミ系地金の使用状況

(2013年,単位:千t)

新規投入	二次地金	Alくず	Al滓	合計
国産Al地金	3			
輸入Al地金	1,466			
輸入Al合金地金	1,014			
輸入Alくず	9			
輸入Al合金くず	46			
合計	2,538	26	104	3,745

高靱性あるいは極薄肉厚を要求される展伸材、高品質鋳物用溶湯は、塩素、窒素、アルゴンなどのガスを吹き込んで脱ガス(主として水素)し、ガラスクロスあるいはセラミックフィルターで濾過して微粒の介在物(主に酸化物)を除去する。

2002 年以降アルミ地金の品目別需給統計が廃止になったので、「付録 2 アルミ系地金の消費

Table1-2 金属の故・くず・滓の定義

地金等の名称	定義
アルミニウム地金	「アルミニウム月報」のアルミニウム地金の原材料で、電気分解によって製造されたアルミニウム地金で、アルミニウムの含有量が99%以上の新地金。 「非鉄金属製品月報(アルミニウム圧延製品)」の原材料で、電気分解によって製造されたアルミニウム地金で、アルミニウムの含有量が97%以上の新地金。アルミニウムスラブ・ピレットを含む。
アルミニウム二次地金	「アルミニウム月報」のアルミニウム地金の原材料で、アルミニウム又はアルミニウム合金の故・くず、またはアルミニウムの滓を流し替えた、アルミニウムの含有量が50%以上のもの。 「非鉄金属製品月報(アルミニウム圧延製品)」の原材料で、アルミニウム又はアルミニウム合金の故・くず、またはアルミニウムの滓を流し替えた、アルミニウムの含有量が50%以上のもの。アルミニウム二次合金地金も含む。
アルミニウム合金地金	「非鉄金属製品月報(アルミニウム圧延製品)」の原材料で、アルミニウムを主体とし金属を添加溶解し鑄塊としたもの。アルミニウムスラブ・ピレット(合金)を含む。
アルミニウムくず	「アルミニウム月報」のアルミニウム地金の原材料で、アルミニウムの含有量が99.0%以上のもの。 「非鉄金属製品月報(アルミニウム圧延製品)」の原材料で、アルミニウムおよびアルミニウムの合金の故、屑、滓でアルミニウムの含有量が50%以上のもの。
アルミニウム滓(ドロス・灰)	「アルミニウム月報」のアルミニウム地金の原材料で、溶解時に溶湯上部に浮上した“浮きかす”を回収したもの。
精製アルミニウム地金	「アルミニウム月報」のアルミニウム地金の製品で、普通アルミニウムを精製するプロセスによって得られる高純度地金。
アルミニウム二次合金地金鑄物・ダイカスト用	「アルミニウム月報」のアルミニウム地金の製品で、99.5%以上のアルミニウム地金に金属珪素、銅、マグネシウムなどを添加して成分調整された地金でアルミニウム含有量が50%以上のもの。
アルミニウム合金地金その他用	「アルミニウム月報」のアルミニウム地金の製品で、アルミニウム合金地金鑄物・ダイカスト用以外のアルミニウム合金地金(スラブ、ピレット)でアルミニウム含有量が50%以上のもの。
アルミニウム二次地金脱酸用	「アルミニウム月報」のアルミニウム地金の製品で、アルミニウムおよび合金の故またはくずを成分未調整で流し替えた地金及びショット(粒)でアルミニウム含有量が50%以上のもの。
アルミニウム二次地金その他用	「アルミニウム月報」のアルミニウム地金の製品で、アルミニウムおよび合金の故またはくずを成分未調整で流し替えた地金及びショット(粒)でアルミニウム含有量が50%以上のもの。
アルミニウム二次合金地金鑄物・ダイカスト用	「アルミニウム月報」のアルミニウム地金の製品で、アルミニウムの地金及びスクラップなどに金属珪素、銅、マグネシウムなどを添加して成分調整された地金でアルミニウム含有量が50%以上のもの。
アルミニウム二次合金地金その他用	「アルミニウム月報」のアルミニウム地金の製品で、「アルミニウム二次合金地金鑄物・ダイカスト用」以外のアルミニウム二次合金地金。
アルミニウム粉	「アルミニウム月報」のアルミニウム地金の製品で、アトマイズ法又はスタンプ法に類似した方法により生産されるアルミペーストを含む。
電気銅	電気分解によって製造された、銅の含有量が99.90%以上の新地金。さお銅、銅ケーク及び銅ピレットを含む。
銅の故又はくず	銅の故・くず又はこれらを流し替えたもので、銅の含有量が97%以上のもの。
銅合金の故又はくず	銅合金の故・くず又はこれらを流し替えたもので、銅の含有量が50%以上のもの。
電気鉛	電気分解またはその他の製錬法によって製造された、主として鉱石から製造された鉛の含有量が99.95%以上の新地金。
再生鉛	鉛又は鉛合金の故、くずまたは滓を再生し、または流し替えたもので、鉛の含有量が90%以上の地金。
鉛の故又はくず	鉛または鉛合金の故・くず・滓を流し替えたもので、鉛の含有量が50%以上のもの。
電気亜鉛または蒸留亜鉛	亜鉛の含有量が98%以上の、電気分解又は蒸留法によって製造された地金。
再生亜鉛	亜鉛又は亜鉛合金の故・くずを再生し、又は流し替えたもので、亜鉛の含有量が90%以上の地金。
亜鉛の故又はくず	亜鉛又は亜鉛合金の故・くず・滓又はこれらを流し替えたもので、亜鉛の含有量が50%以上90%未満のもの。

(「経済産業省「非鉄金属関係月報記入要領」
http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/gaiyou/chosahyo/H26kinuyoryo/6_2hitetu.pdf,
 経済産業省「非鉄金属等需給動態統計調査」の「用語の解説」
http://www.enecho.meti.go.jp/statistics/coal_and_minerals/cm002/results.html,
 「非鉄金属等需給動態統計調査規則」(法令))

(注) 用語の定義

「故」とは非鉄金属の圧延工場などで発生する、比較的大きな塊のくず。「くず」とは非鉄金属の二次加工工場などで発生する、打抜きくず、切削くずなどの比較的形の小さなくず。鉛、亜鉛の「故又はくず」には、滓(非鉄金属を溶解した際の、溶融体の表面の浮き滓)も含む。

「発生」とは、①製造加工を行う工程中に発生した非鉄金属のくず、②再生地金生産を専業とする事業所以外で非鉄金属の故、くず、若しくは滓類等を原料として副業的に生産したもの。

「回収」とは、①「故又はくず」以外の品目については、還元剤又は触媒として投入されたものを設備から回収したもの、②「故又はくず」については非鉄金属消費者の国内回収分。

量推定」で、国内の2013年のアルミ系地金の使用状況を集計した。結果をTable 1-1に示す。二次地金は新地金とアルミくずから作るの、アルミ系地金の物量から除外する必要があ

る。アルミくず・滓の合計は 1,181(=1,077+104)千 t であるので、使用されるアルミ系地金の 32%(=1,181/(3,745-27)×100)が屑由来である。故・くず・滓の定義はおおむね Table1-2 に示すとおりである。

アルミ屑を一次地金に再生することは手間がかかり、日本ではアルミ製錬所がないので、一次地金に再生されることなく廃圧延品は鋳物に、廃鋳物はダイカストにカスケード・リサイクル(資源は再利用を繰り返すうちに劣化し、良質の原料としては利用しにくくなる。劣化したものを、劣化したなりに使用のグレードを落として再利用すること。)される。

付 1.1.3 銅のリサイクル

銅の製錬・圧延のフローシートを Fig.1-4²⁾に示す。主たる原料は、鉱石ではなく、鉱石を選鉱し目的金属の含有率を高めた精鉱、すなわち銅精鉱である。2,3 の例を除いて、銅精鉱(概略組成：銅 30%、硫黄 30%、鉄 25%)⁵⁾から電気銅までを銅製錬所が、電気銅の溶解から圧延までを電線メーカーあるいは板・管の製造者である伸銅メーカーが行なう。一般的に、汚れや異物の混入が少ない純銅あるいは純合金に近いくず(高品位くず)は圧延加工に使えるので溶解炉で処理し、その他のもの(低品位くず)は銅製錬所で処理する。

溶解炉は、液化石油ガスを燃料とするシャフト炉(溶鉱炉のような竪型炉)、電気誘導炉を用いるのが一般的であり、スクラップと電気銅を混合して溶解することが多い。電線素材には矩形断面の長尺物を連続的に鋳造し、かつ同時に連続的に直径 8 ミリまで圧延する。管素材は円柱(ビレット)に、板素材は角柱(ケーキ)に連続的に鋳造しながら、常温で所定の寸法に間欠的に切断の後、再度過熱し圧延する。

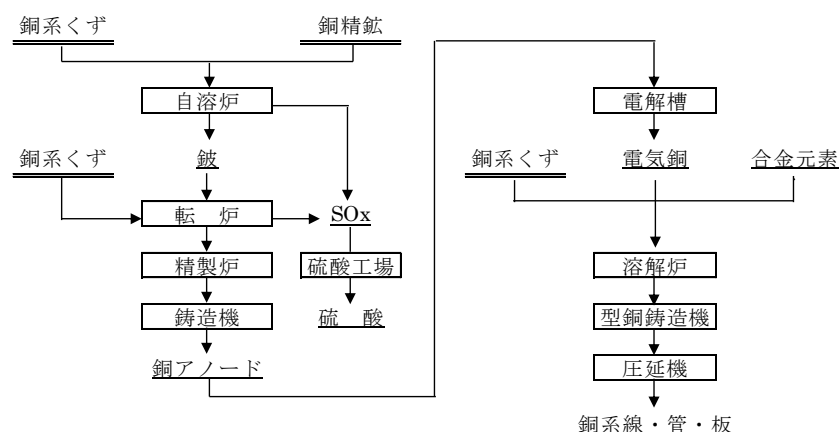


Fig.付 1-4 銅の製錬・圧延のフロー・シート

銅製錬所では、粉状のものは自溶炉に装入し、塊状のものは転炉に装入する。転炉では銅(銅 60%、硫黄 20%、鉄 10%程度⁵⁾を含む硫化物混合体。銅マット又は単にマットとも言う。)中の鉄、硫黄を酸化するために反応熱が発生するので、くずを溶解するための新たな熱源を必要としない。このように溶解されたくずは、主原料である銅精鉱からの銅と合体して製錬される。製錬所で製造される電気銅の純度は 99.99%以上である。

銅製錬では、原料である銅精鉱には鉛、亜鉛、貴金属、セレン、テルルなどを含んでおり、またスクラップにはニッケルを含むことが多いので、これらの元素を地金として、あるいは非鉄金属原料として回収することが可能である。

国内の2013年の銅系地金の使用状況をTable.付1-3⁶⁾を示す。くずの中には自家発生くずが含まれるので、リサイクルの観点からは除外しなければならない。2013年においては

Table 付 1-3 国内の銅系地金の使用状況

(2013年,単位:千t)

用途	電気銅	銅の故又くず	銅合金の故又くず	合計
電線	559	144		703
伸銅品	334	351	472	1,157
製錬			427	427
その他	18	77	48	143
合計	911	572	947	2,430

Table 付 1-4 国内の銅系地金の供給状況

(2013年、単位：千t)

	銅の故又はくず	銅合金の故又はくず
回収	171	652
輸入	69	64
小計	240	716
発生	273	166
合計	513	882

Table 付 1-4⁶⁾のとおりであるので、回収(輸入も含める)の比率は銅が0.47、銅合金が0.81となる。つまり、Table.付 1-3 の値にこれらの比率を乗じた値が真のリサイクル品の数量である。

銅の故又はくずの銅品位は高いが、銅合金故又はくずは伸銅品の黄銅くずと考えられるので、銅品位は70%程度(註)考えられる。

これらの点を加味し、電気銅の一部は製錬向け屑由来であるので、製錬向け屑を投入量から除外して、リサイクル率を計算し直すと銅のリサイクル率は、 $(572 \times 0.47 + 947 \times 0.81 \times 0.7) / \{(911 + 572 \times 0.47 + (947 - 427) \times 0.81 \times 0.7)\} \approx 55\%$ となる。

(註)黄銅の銅品位

2013年の伸銅品の生産構成は、銅系393千t、黄銅系331千t、その他51千t、合計776千t⁷⁾であるので、銅系(その他は青銅、白銅が中心であろうから銅品位は高いので、銅系に加える)の比率は、0.57となる。伸銅品用の電気銅の消費量はTable.付1-3から334千t、電気亜鉛の消費量はTable.付1-5から49千tである。両者の合計383千t、すなわち新地金から作られる伸銅品量に0.57を乗じると、銅系伸銅品に消費された新規の電気銅量が218.3千tと求まる。よって、黄銅系伸銅品に消費された電気銅量は115.7千t、電気亜鉛量は49千tとなり、黄銅の銅品位は $115.7 / (115.7 + 49) \approx 70\%$ となる。これは七三黄銅の組成に相当する。

電気銅は電線製造に 61%、伸銅品製造に 37%が使用される。使用済みになった電線、伸銅品は回収され、銅の故又はくず、銅合金の故又はくずとなる。これらもまた、加工され、使用され、使用済みとなった後再び「故又はくず」として回収される。銅の故又はくずは伸銅品の製造に 61%、電線の製造に 25%が使われる。銅合金の故又はくずは伸銅品製造に 50%、製錬原料として 45%が使用される。このように地金およびくずの流れを見てみると、高純度のうち主として電線製造に、繰り返し使用していく中で純度が低下し、伸銅品製造、製錬原料へとカスケード・リサイクルされていることが理解できる。アルミニウムと異なり国内に製錬所が存在するので、汚れや異物混入が多い銅合金の故又はくずの 45%は製錬所で一次地金に再生される。2013 年にスクラップから再生される銅量は 172 千 t⁸⁾であるので、電気銅の国内消費量の 19%の銅量に相当する。

(註)

通商産業省資源統計年報(2001 年 p.136)では、

「スクラップ出」とは、銅、鉛、亜鉛及びそれらの金属スクラップ(故およびくず)及び金属加工工程中に発生した銅滓、鉛滓、亜鉛滓等を原料として生産された製品を、

「その他出」とは製錬または精錬工程中に発生した鉍滓、鍍、残渣、ドロス、煙灰及び副産物銅マット、副産物粗鉛等を原料として生産された製品で、国内鉍、海外鉍、スクラップ以外の原料によって生産された製品をいう。

統計年報の元データとなる非鉄金属月報では、「スクラップ」とは、銅、鉛、およびそれらの金属の合金の故およびくずをいい、金属加工工程中に発生した銅滓、鉛滓を含め製錬の原料とするもの(経済産業省生産動態統計 鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計 非鉄金属関係月報記入要領 p26 http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/gaiyo/chosahyo/H27kinyuoryo/6_2hitetsu.pdf)を指す。

また、経済産業省資源エネルギー庁の非鉄金属需給等動態統計調査では、Table 付 1-2 に示すように「銅の故又はくず」、「銅合金の故又はくず」が定義されている(経済産業省資源エネルギー庁 非鉄金属需給等動態統計調査 用語の解説 http://www.enecho.meti.go.jp/statistics/coal_and_minerals/cm002/results.html#headline5)。

各統計の定義に多少の差はあるが、鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報の粗銅生産用に消費した「スクラップ」量と非鉄金属需給等動態統計の「銅合金の故又はくず」の「製錬」用途の数値は同じであるので留意が必要である。

なお、統計年報(旧鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報、現生産動態統計年報鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計編)の地金の原料別生産量は 2002 年以降廃止され、現在は日本鉍業協会の非鉄金属需給実績表に記載されている。

現在の製錬原料として年間使用されるスクラップ量は、著者が以前に調査した 1990 年代の使用量 100~150 千 t¹⁾に比べて 3 倍以上に増大している。経済産業省の生産動態統計⁹⁾の資源統計年報(以下、「資源統計」と略す。)、統計年報、経済産業省資源エネルギー庁資源燃料部鉍物資源課非鉄金属等需給動態統計(以下、「需給統計」と略す。)の需給からスク

ラップの使用状況の推移と銅価格の推移¹⁰⁾を Fig.付 1-5 に示す。屑の発生量は意図的に決められるものではなく、自然発生的なものである。屑の回収業者は、事業の拡大を目指して集荷量の増大に努力するのは当然ではあるが、その集荷量は自然発生的な発生量に大きく左右される。集荷されたくずは各々の用途の需要を満たした後、残ったものが製錬用とし

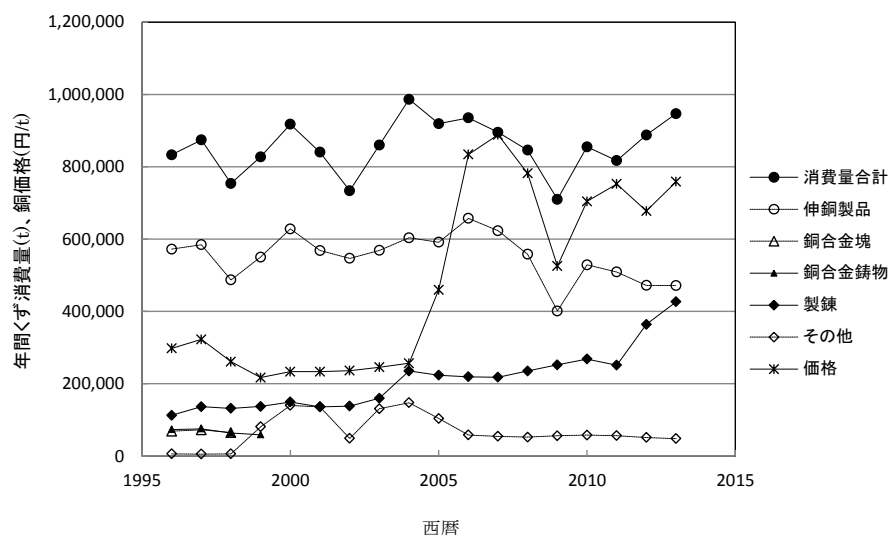


Fig.2-6 スクラップの使用状況と銅価格の推移

て使用される。統計上、銅合金塊用・銅合金鋳物用は2000年ごろに「その他」に統合されたので「その他」の用途が急激に増えたように見えるが、銅合金塊・銅合金鋳物の需要が2005年ごろから落ち込み、「その他」の需要は少なくなった。また、これよりも少し遅れて伸銅製品の需要も減少し始めている。したがって、製錬用の使用量の増大は、伸銅製品、銅合金塊、銅合金鋳物の需要減少によって行き場を失った屑が製錬に集まったといえる。しかしながら、2005年ごろ以降で、銅合金の故又はくずの全消費量の経時変化と銅価格の経時変化の傾向が似たところがあり、著者が以前に指摘した¹⁾ように、「価格の下落とともに集荷される屑の品位は上昇傾向にある」、換言すれば「金属価格が上がれば、品位の低いものまで集荷されるので、集荷量は増える」という銅価格の影響も否定することはできない。

付 1.1.4 亜鉛のリサイクル

国内の鉛・亜鉛製錬のフローシートを Fig 付 1-6²⁾に示す。電解法は純度が高い(99.99%以上)亜鉛地金を作ることが出来るが、電力費がかさむ。ISP 法はエネルギー費が安く、鉛と亜鉛(蒸留亜鉛で純度は、98%以上)を同時に製錬できるが、鉛と亜鉛の生産量比率に制限があり、電解法と同じ純度とするためには再蒸留が必要である。

亜鉛くずのリサイクル技術には、高品位の亜鉛系くずを融解し浮滓を取るなどの軽微な精製をし、一定の型に鋳込んで再生亜鉛として回収する方法と、低品位のくずを製錬して新地金として回収する方法とがある。再生亜鉛の回収方法は単純なものであり、再生専門

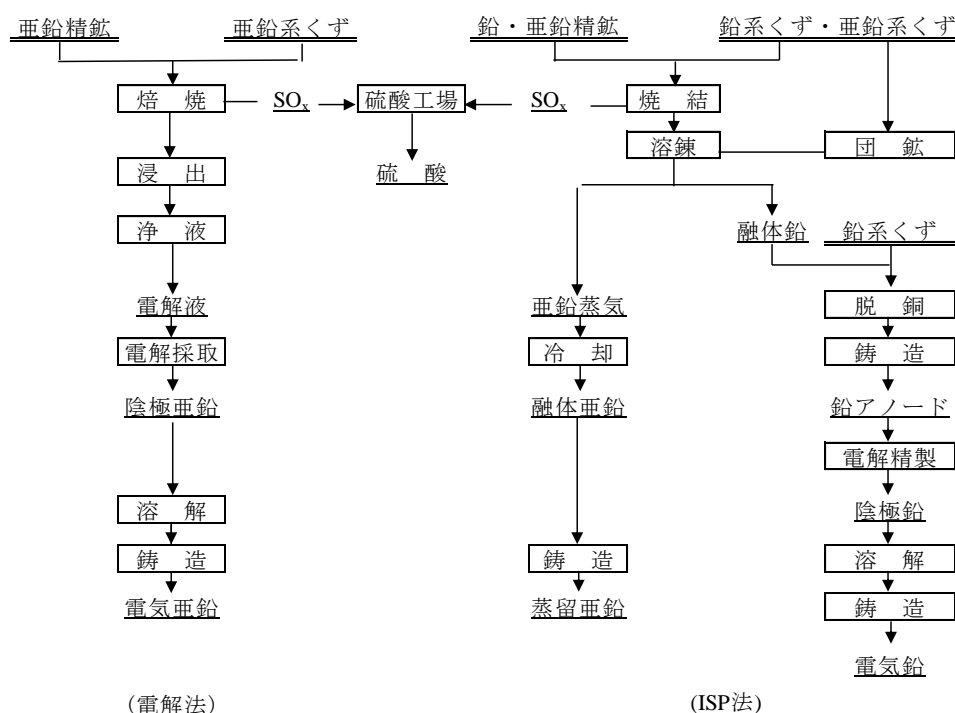


Fig.付 1-6 国内の鉛・亜鉛製錬のフロー・シート

の業者が存在する。一方、新地金として回収する場合は Fig 付 1-6 に示すように、くずは亜鉛精鉱(概略組成：亜鉛 50%、硫黄 30%)¹⁾と同じようにフローの最上流に装入する。亜鉛製錬では、原料である亜鉛精鉱にカドミウムを含んでいるので、これを回収することは可能であるが、亜鉛製錬の不純物に対する適応力は銅・鉛製錬に比べると多少劣る。

2013 年の亜鉛系地金の使用状況を Table.付 1-5 ⁶⁾を示す。くずの中には自家発生くずが含まれるのでリサイクルの観点からは除外しなければならない。2013 年の亜鉛の故又はくずの回収量 64 千 t、輸入 2 千 t、発生 42 千 t であり、消費は 57 千 t ⁶⁾である。消費が供給を大きく下回っている。亜鉛の故又はくずの「発生」は溶解時の浮き滓と考えられるので、亜鉛品位は低い。このため発生品は、亜鉛地金としては扱われず、回収品のみが亜鉛地金と

Table 付 1-5 国内の亜鉛系地金の使用状況

(2013年、単位:千t)

	電気亜鉛 又は 蒸留亜鉛	再生亜鉛	亜鉛の故 又は くず
亜鉛めっき鋼板	192	8	-
その他めっき	58	2	3
無機薬品	28	9	10
亜鉛ダイカスト	43	1	-
亜鉛板	2	-	-
伸銅品	49	7	-
製錬	-	-	2
その他	12	3	42
合計	384	30	57

して消費されたものと考えられる。

再生亜鉛は蒸留亜鉛又は電気亜鉛と亜鉛の故又はくずから作るから、亜鉛系地金に対する亜鉛系屑の比率すなわちリサイクル率の計算には、亜鉛地金の物量から除外しなければならない。蒸留亜鉛又は電気亜鉛の一部は製錬向け屑由来であるので、製錬向け屑を投入量から除外して計算すると、亜鉛系地金に対する亜鉛系屑の比率は、 $13\% (= 57 / (384 + 57 - 2))$ となり、アルミ、銅よりもかなり低い。生産動態統計⁹⁾の資源統計では、再生亜鉛原料用の亜鉛の故又はくずは、2000年からは「その他」に含まれ、2000年以前の例をみると「その他」の80~90%を占める。

製錬で一次地金に再生される量は非常に少ない。これは、亜鉛の主たる用途は鋼材のめっき用であり、腐食減耗型の用途であるからである。もう一つの理由は、使用済み防食用亜鉛からの亜鉛の回収がスクラップからの回収として取り扱われていないためである。すなわち、防食用亜鉛が次のようなフローで回収されているためである。廃鋼材が製鉄所の電気炉で再生される際、亜鉛は揮発してダスト(一般には電炉ダストとよばれる)となる。このダストは不純物が多く、亜鉛品位も高くないので、揮発炉で粗酸化亜鉛にし、その後亜鉛製錬設備で亜鉛地金に再生される。電炉ダストは年間400~500千t発生し、200~300千t亜鉛製錬所で処理される^{1,12)}。電炉ダストの亜鉛含有率は約25%であり、粗酸化亜鉛への亜鉛の移行率は約85%であり、再資源化処理されるのは発生量の60%ある^{12,13,14)}ので、電炉ダストからは、 $400 \sim 500 \text{ 千 t} \times 25\% \times 85\% \times 60\% \approx 50 \sim 60 \text{ 千 t}$ の亜鉛地金が回収されると考えられる。粗酸化亜鉛は製錬工程における中間製品との考えから、亜鉛の原料としての「スクラップ」ではなく「その他」に分類され、リサイクルとはみなされない。「その他」には粗酸化亜鉛以外のものも含まれるので電炉ダストからの亜鉛回収量は明確ではないが、「その他」出の亜鉛地金量112,386t⁸⁾の一部をなす。電炉ダストから再生される亜鉛量は、亜鉛地金消費量の約13%に相当する。

Table.付1-3に示すように、銅合金の故又はくずの472千tが伸銅品として再生されているので、自家発生を除くと実質 $472 \text{ 千 t} \times 0.81 = 382 \text{ 千 t}$ が再生されていることになる。付1.1.3で述べたように銅合金の故又はくずには30%の亜鉛が含まれるから、115千tの亜鉛がリサイクルされることになる。これは亜鉛地金消費量の約26%($= 115 / (384 + 57 - 1)$)に相当する。

付1.1.5 鉛のリサイクル

鉛製錬のフローは、Fig付1-6に示すISP法、ISP法の鉛側の系統を用いる溶鋳炉法と、溶鋳炉に代えて電気炉を用いる方法がある。

鉛くずのリサイクル技術には、亜鉛と同様、高品位の鉛系くずを融解し浮滓を取るなどの軽微な精製をし、一定の型に鑄込んで再生鉛として回収する方法と、低品位のくずを製錬して新地金として回収する方法とがある。再生鉛の回収は、亜鉛の回収と同様に、再生専門の業者が存在する。一方、新地金として回収する場合はFig付1-6に示すように、くず

は鉛精鉱(概略組成：鉛 60%、硫黄 20%)¹¹⁾と同じようにフローの最上流に装入する。その他高品位で特定の不純物が多くない塊状のくずは脱銅工程に装入される。鉛製錬所で製造される電気鉛の純度は 99.99%以上である。鉛製錬では、原料である鉛精鉱には銅、亜鉛、貴金属、アンチモン、ビスマス等を含んでいるので、これらの元素を地金として、あるいは非鉄金属原料として回収することが可能である。

国内の 2013 年の鉛系地金の使用状況を Table.付 1-6⁶⁾に示す。電気鉛はその 90%近くが蓄電池製造に使われる。使用済みになった蓄電池などは鉛の故又はくずとして回収され、鉛製錬や再生鉛の原料、あるいは製品製造の原料となる。再生鉛はその 85%が蓄電池製造に使われる。鉛の故又はくずはその 75%が鉛製錬原料に、20%が再生鉛の原料となる。

くずの中には自家発生くずが含まれるのでリサイクルの観点からは除外しなければならない。2013 年の鉛の故又はくずの回収量 41 千 t、発生 17 千 t⁶⁾であり、消費は 173 千 t と需要が供給を大きく上回っている。供給量が十分捕捉されていない(使用済み鉛バッテリー

Table 付 1-6 国内の鉛系地金の使用状況

(2013年、単位:千t)

	電気鉛	再生鉛	鉛の故 またはくず
蓄電池	186	49	6
無機薬品	4	-	-
再生	1	7	38
鉛管板	10	0	0
はんだ・銅合金塊	1	0	0
製錬	-	-	129
その他	7	2	0
合計	209	58	173

一の処理スキームが廃棄物処理法の適用を受ける¹⁵⁾ため、従来の非鉄金属の流通システムには含まれないことが原因であろう。)が、発生品の量が少ないので、全量回収品とみなして構わないであろう。

再生鉛は電気鉛と鉛の故又はくずから作るから、鉛系地金に対する鉛系屑の比率すなわちリサイクル率の計算には、鉛地金の物量から除外しなければならない。電気鉛の一部は製錬向け屑由来であるので、製錬向け屑を投入量から除外して計算すると、68%(=173/(209+173-129))となり、他の金属に比べて格段に高い。これはスクラップから再生される電気鉛量が多いためである。スクラップから再生される鉛量は 70 千 t⁸⁾であるので、鉛新地金の国内消費量の 33%に相当する。

鉛の再生は、使用済み蓄電池からのものが典型的な例である。鉛スクラップの大半が製錬向け屑となる理由として、生産動態統計⁹⁾の資源統計、統計年報、需給統計から作成した Fig 付 1-7 に示すように、再生鉛(▲)、鉛の故又はくず(△)の需要が年々減少していることから考えると、鉛蓄電池の要求品質を満たすためには電気鉛の使用比率を上げることが必要であり、そのためには山送りのスクラップ量を増やさざるを得ないものと考えられる。電池の材料がアンチモン合金からカルシウム合金に変わり、アンチモンを除去するために鉛

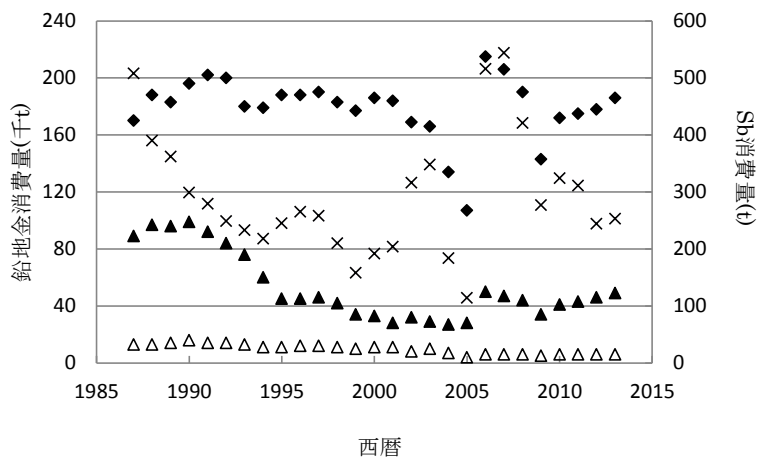


Fig.付 1-7 鉛蓄電池用鉛系地金とアンチモンの消費量推移

製錬所で再生するとの推論もあるが、アンチモン合金からカルシウム合金への移行の途中であるならば、鉛蓄電池用の電気鉛の消費量(◆)とアンチモンの消費量(×)の比が年々小さくなるはずであるが、両者の消費量の増減の推移は同じような傾向を示しているのので、この推定は否定される。

(註)

山送りとは、スクラップを新地金に再生するために製錬所に送ること、すなわちスクラップを製錬原料とすることを言う。新地金とは鉱石由来の精製地金、またはそれと同等の品質を持つスクラップを精製した地金を言う。

付 1.1.6 貴金属のリサイクル

鉱石中の貴金属は、銅アノードか鉛アノードに濃縮される。亜鉛鉱石中の貴金属も最終的にはどちらかのアノードに濃縮される。アノードを電解精製して電気銅や電気鉛ができるが、電解精製において貴金属等はスライムとして電解槽の底に沈殿する。このスライムから Fig.付 1-8 に示すフロー¹⁶⁾に従って、貴金属地金が精製される。非鉄製錬で処理されるくず中の貴金属も同様な工程を経て精製される。

貴金属二次製錬業では、加工工程や使用済み製品からの電子部品、宝飾材、歯科用材料、触媒等のくずを原料としている。非鉄製錬が取り扱うくずに比べて、貴金属含有量が高いため、濃縮操作を行うことなく、均質化・易溶化のための溶融、あるいは破碎を行っただけで酸による貴金属の剥離を行う。Fig.付 1-9 ¹⁷⁾にプロセスフローの一例を示す。主たる取扱い物が何であるかによってフローは多少異なるが、剥離の後、銀の中に他の貴金属を取り込み、電解精製、溶媒抽出等によって順次精製するプロセスを基本としている。

金のリサイクル量については、独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)の「鉱物資源マテリアルフロー」(以下、「マテリアルフロー」と略す。)¹⁸⁾と、経済産業省

資源エネルギー庁の「貴金属流通統計調査」¹⁹⁾(以下、「貴金属統計」と略す。)から知ることが出来る。しかしながら、貴金属統計の2013年の金地金生産量は約67tであり、統計年報の電気金の生産量約94t⁷⁾を大きく下回るので信用できない。金のマテリアルフローも貴金属統計を基礎としているので、これまた信用できない。

銀のリサイクル量については、マテリアルフローから知ることが出来るが、しかしながら、電気銀の生産量を銀地金とし、銀地金の消費者が副業的に回収した銀地金を再生地金と記述している。電気銀といえども、当然二次原料から生産されるものがあるので、リサイクル量が小さく見積もられている。

電気金、電気銀は、国内唯一の一次原料である菱刈鉱、銅・鉛・亜鉛の輸入精鉱、輸入金銀鉱、国外二次原料、国内二次原料を起源として作られるが、国内二次原料以外の原料中の金銀量は推定可能であり、電気金、電気銀の生産量は明確であるので、これらの差引から国内二次原料から生産される地金量、すなわちリサイクル量を推定することが出来る。推定は「付録3 Au、Agのリサイクル量の推定」において行ったが、推定結果をTable付1-7に示す。

電気金の起源は大半が銅鉱であり、次いで多いのが輸入滓である。財務省貿易統計(以下、「貿易統計」と略す。)²⁰⁾の統計品目番号2620.90 000、7112.90 000(～2001年)、2620.99 000、7112.30 090、7112.91 000、7112.99 000(2002年～)から、金地金の輸入単価(△)と貴金属滓の輸入量(▲)、貴金属滓の輸入単価(○)の関係を求めてFig.付1-11に示す。2005年ごろから、輸入金価格の上昇とともに輸入貴金属滓量も増えている。一方、輸入貴金属滓の単価はある時点から小さくなっているため、金価格の高騰によって滓中の貴金属品位は低下している、すなわち低品位のものも輸入されていると考えられる。

電気金生産量と一次原料中の金量の差は国内の二次原料と考えられるので、リサイクル率、ここでは電気金生産量に占める国内滓から供給される金量の割合は、約23%と推定される。輸入滓は国内への新規投入になるが、輸出した部材・部品・製品のくず等が日本へ里帰りしたものと考えれば、広義なリサイクル率((輸入滓－輸出滓＋国内滓)/地金生産量)は、約36%である。

電気銀の起源は鉛鉱が最大で、銅鉱、亜鉛鉱と続くが、国外二次原料の寄与は非常に大きい。生産される銀地金には、銀地金の消費者が副業的に再生した発生地金があるので、地金生産量は(電気銀＋発生地金量)、回収量は(電気銀＋発生地金量－一次原料)となり、銀地金生産量に占める国内二次原料から供給される銀量の割合は、約27%と推定される。また、広義のリサイクル率は、約46%である。

PGM(白金、パラジウム、ロジウム)のリサイクル量については、上述の貴金属統計(ただし、白金とパラジウムのみ)とマテリアルフローから知ることが出来る。しかしながら、貴金属統計はすべてを補足できていない危うさがあるので、マテリアルフロー¹⁸⁾の2013年版(2012年の実績)を用いる。PGMのリサイクル量をTable付1-8に示す。国内製錬は新産地金として扱われているが、大半は二次原料をソースにするものであろう。白金、パラジウ

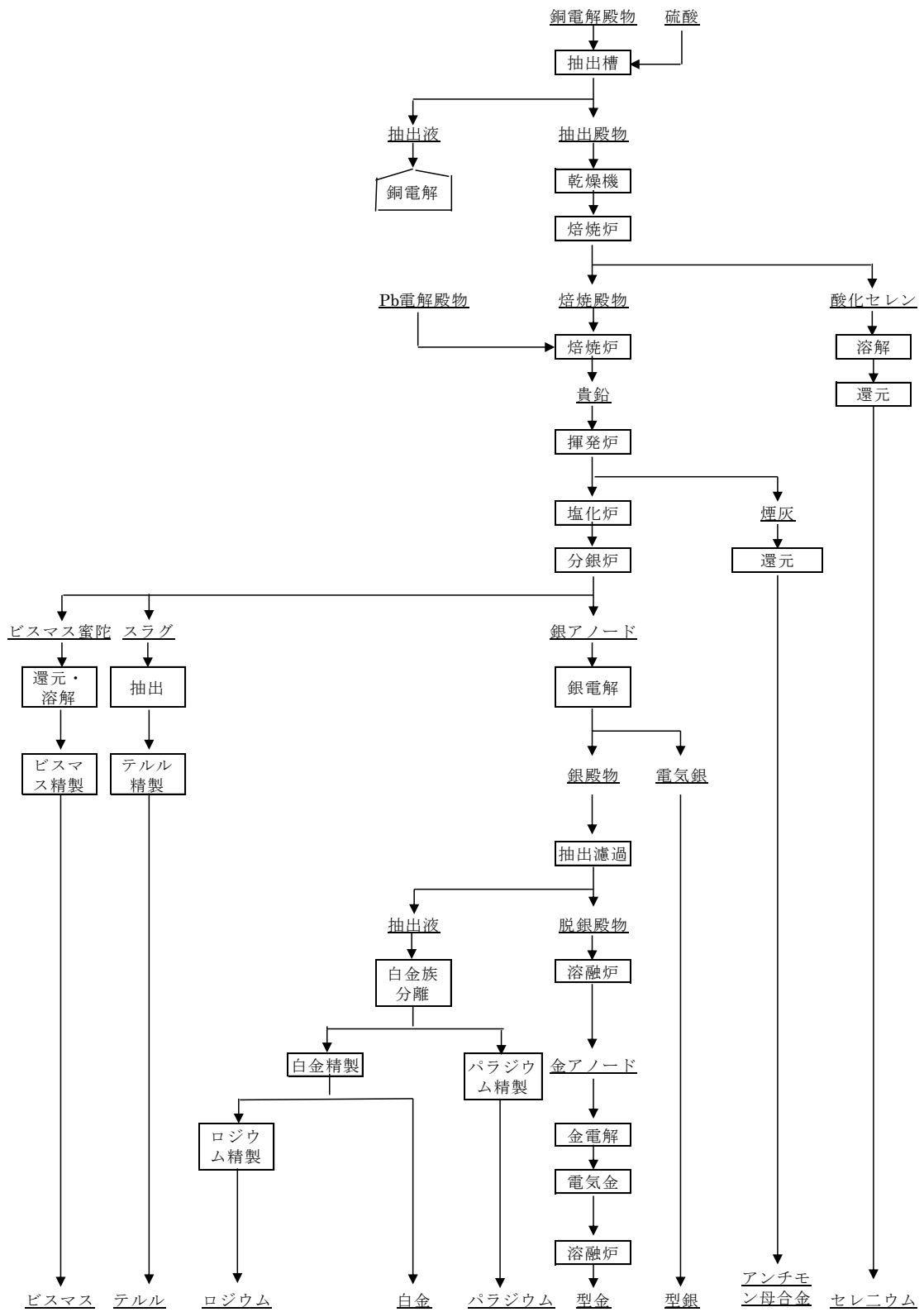


Fig.付 1-8 一次製錬における電解スライムの処理フロー・シート

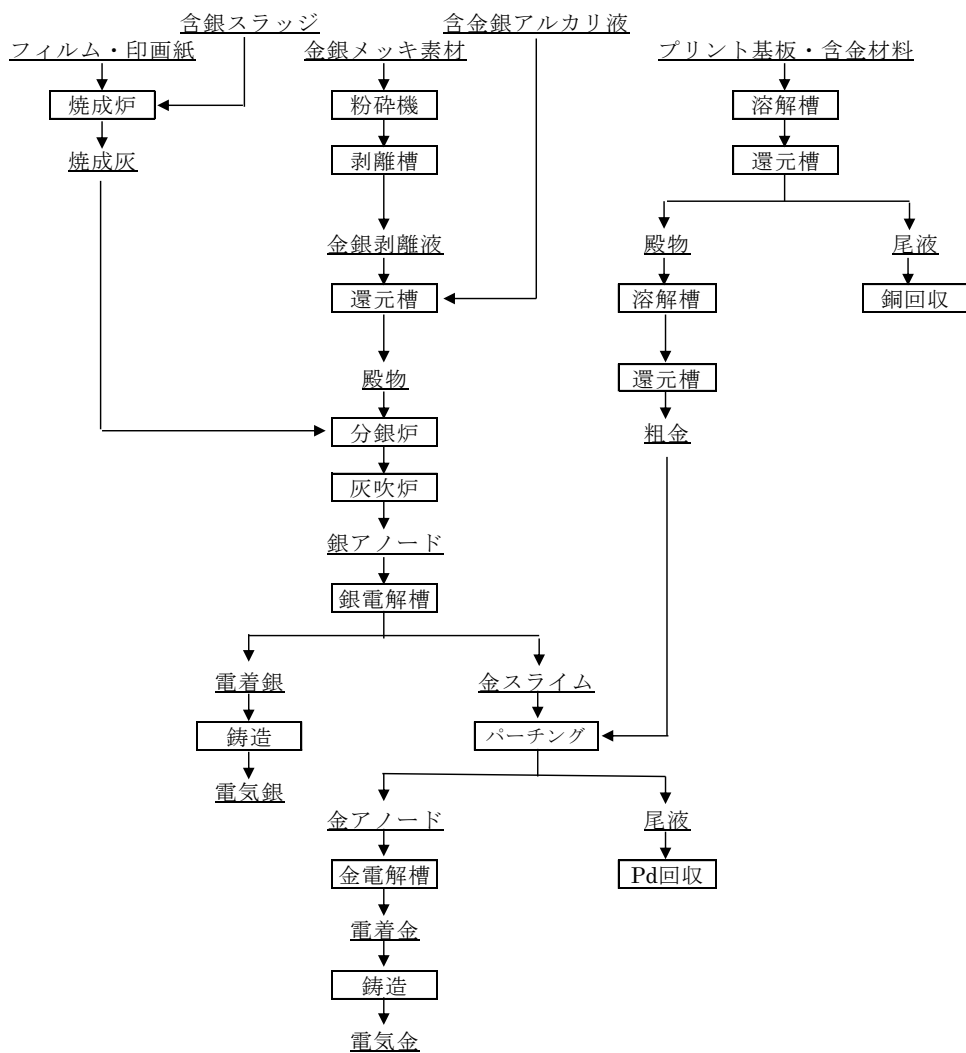


Fig.付 1-9 貴金属二次製錬業におけるフロー・シート

Table 付 1-7 金・銀の国内リサイクル量の推定値

(2013年 単位:t)

		Au	A g
地金生産量		93.8	1,999.5
原料内訳 (純分)	銅鋳	49.521	355.024
	亜鉛鋳	0.380	260.951
	鉛鋳	0.107	375.290
	銀鋳	2.104	63.141
	他貴金属鋳	1.062	20.183
	菱刈鋳	7.000	4.875
	輸入滓	22.575	722.410
	輸出滓	-10.212	-336.771
	一次原料合計	72.538	1,465.105
	国内滓	21.231	534.350
原料合計		93.769	1,999.455
リサイクル率(%)		22.6	26.7
リサイクル率(%) (広義)		35.8	46.0

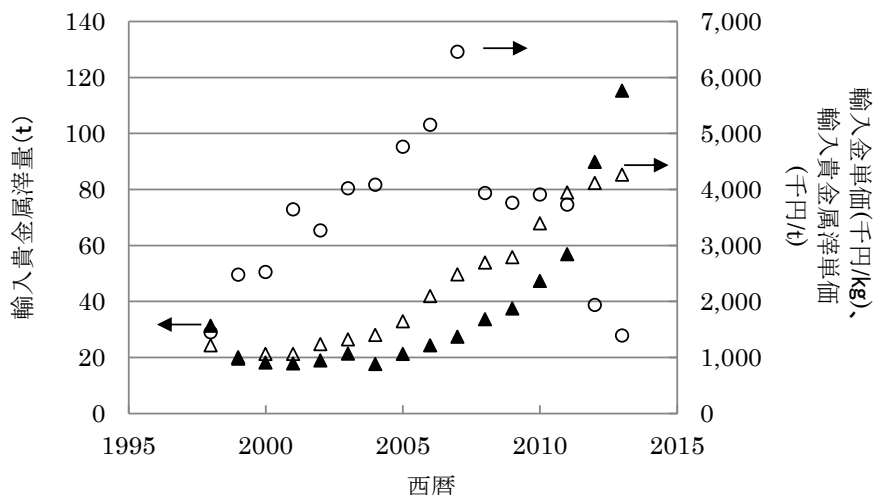


Fig.付 1-10 貴金属滓の輸入量と輸入価格及び輸入金価格の推移

Table 付 1-8 国内における PGM のリサイクル量

(2012年 単位:t)

		Pt	Pd	Rh
見掛消費量	国内製錬	1.0	3.5	0.0
	国内回収	18.1	30.7	0.6
	輸入	29.3	38.4	4.8
	合計	48.4	72.6	5.4
リサイクル量		18.1	30.7	0.6
リサイクル率(%)		37.4	42.3	11.1

「輸入」とは地金・中間製品等の輸入量と輸出量の差

「リサイクル率」はリサイクル量/見掛消費量で算出

ムのリサイクル率は 40%前後であるが、ロジウムのそれは低い。これは、ロジウムの使用量が少ないこと、回収実績がまだ十分に把握できないことによるものと考えられる。

付 1.1.7 レアメタル等のリサイクル

上述の鉄、アルミ、銅、亜鉛、鉛、貴金属以外では、ニッケル、コバルト、インジウム、錫、クロム、モリブデン、バナジウム、タングステンのリサイクル率がマテリアルフロー(2013)(2012年実績)に示されている。ここでは、マテリアルフローでリサイクル量の把握が可能なニッケル、コバルト、インジウム、錫、クロム、モリブデン、バナジウム、タングステンのリサイクルについて述べる。

金属のリサイクルは、資源確保の観点から、環境保全の観点から、あるいは企業の社会的責任を果たすため等多岐にわたる理由によって行われるが、ここに示す多くの金属のリサイクルは、どこに力点を置くかの差はあるものの、金属の循環の環を作るということでは共通している。

Fig.付 1-11 は、使用済触媒からのニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウムのリサイ

クルフロー^{21,22,23)}を示す。金属精製業者⇒触媒製造業者⇒石油精製業者⇒金属精製業者という物質循環のループを作るのに必要なプロセスである。

Fig 付 1-12 は、ITO ターゲットの工程スクラップからインジウムを回収するフロー^{24,25)} である。インジウムの主たる用途はフラットパネル・ディスプレイを製造するための ITO ター

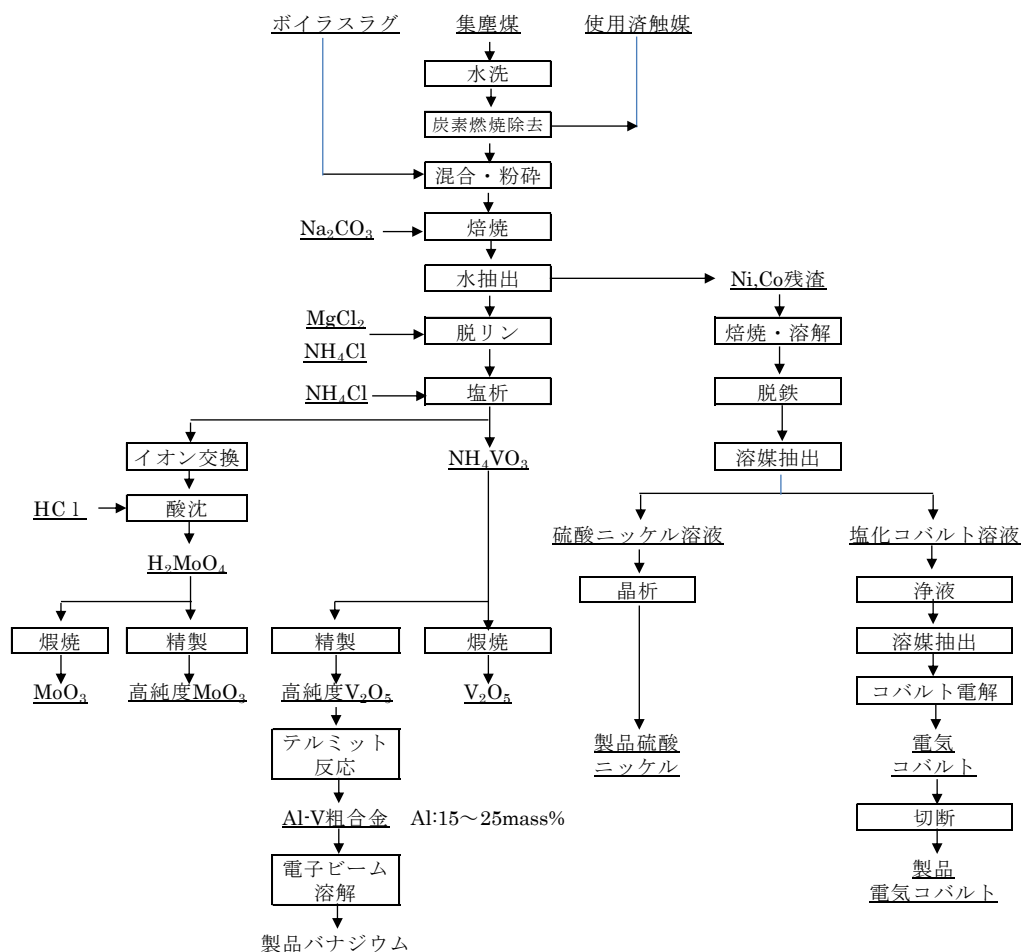


Fig.付 1-11 使用済触媒からのニッケル・コバルト・モリブデン・バナジウムのリサイクルフロー

ゲットであり、スパッタリング工程での歩留まりが非常に低い²⁶⁾。このため金属精製業者は大量の ITO を出荷し、大量の ITO が返却され、そして大量のインジウム地金を再生している。

Fig 付 1-13 は、超硬工具鋼からのタングステンまたはタングステンカーバイト粉の回収フロー²⁷⁾である。再生粉は品質上などの制約があるために、多くはタングステン酸カルシウムとして再生される。このプロセスにより金属精製業者⇒工具製造業者⇒工具ユーザー⇒金属精製業者の物質循環の環が形成できる。

使用済みリチウムイオン電池のリサイクルフローは、2010 年ごろまでは Fig 付 1-14(a)²⁸⁾ のようであったが、2012 年以降²⁹⁾は、Fig 付 1-14(b)^{30,31)}のように、用途が限定されない汎

用的特性を持った金属や化成品として回収されるようになり、回収の対象とする金属種も増えている。

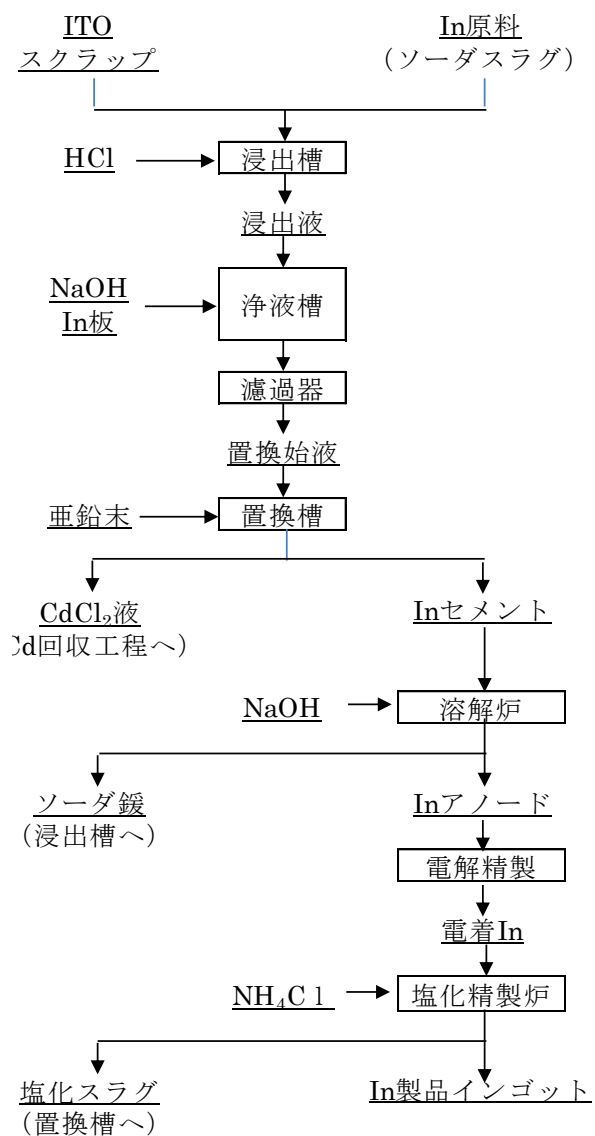


Fig.付 1-12 ITO スクラップからのインジウムのリサイクルフロー

Fig 付 1-15 は、クロム廃液のリサイクルフロー³²⁾である。メッキ業者からすれば、排水中のクロムは工程内スクラップである。これを回収し、製品酸化クロムとして再度メッキ業者に供給する資源循環の輪である。

Fig 付 1-16 は、錫のリサイクルフロー³³⁾である。鉛製錬に入った錫は粗鉛に濃縮する。銅製錬に入った錫は煙灰に入り、この煙灰は鉛を含むので鉛製錬に送られ、錫は粗鉛に濃縮する。鉛電解から見れば錫は不純物であるので、粗鉛からスカムとして錫を除去する。このスカムが錫原料となる。すなわち、間接的なリサイクルの環である。錫の副産地金は、銅・鉛・亜鉛等の鉱石やくず等、非鉄金属の原料由来の錫であり、非鉄金属製錬の過程で非意図的に濃縮した錫分を原料としている。

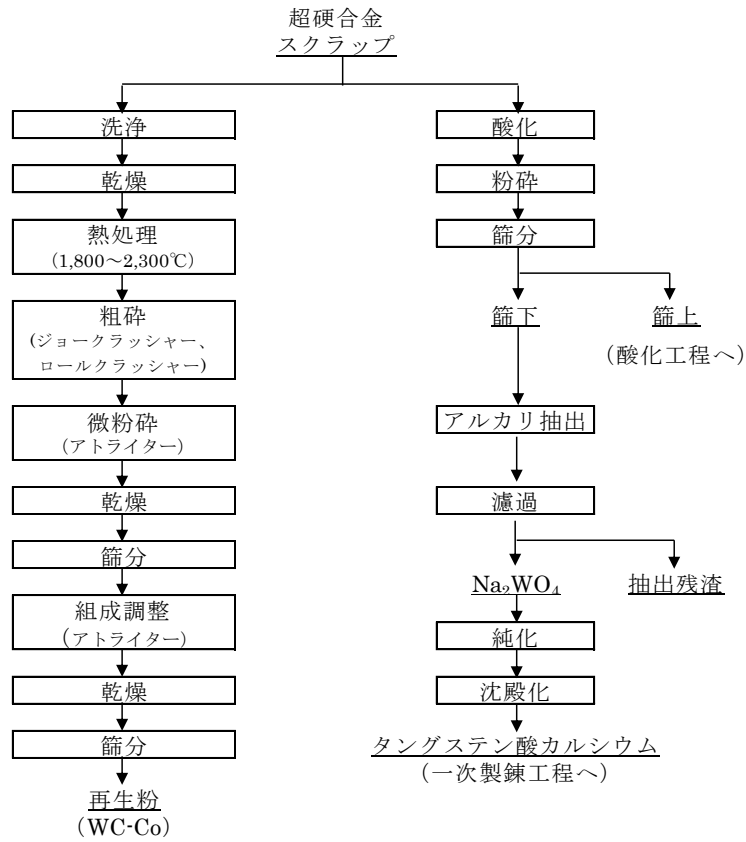
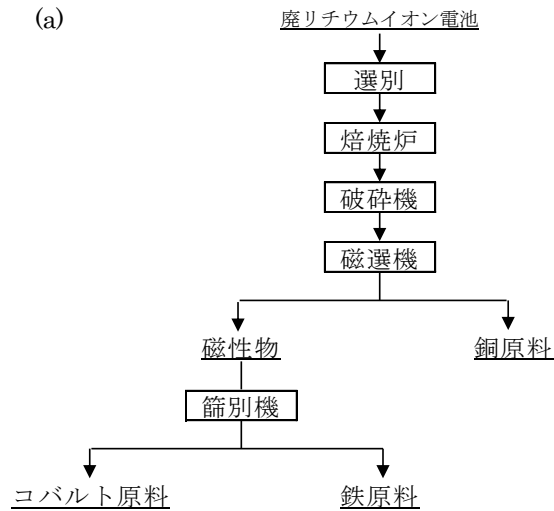


Fig2-14 超硬工具鋼からのタングステンのリサイクルフロー



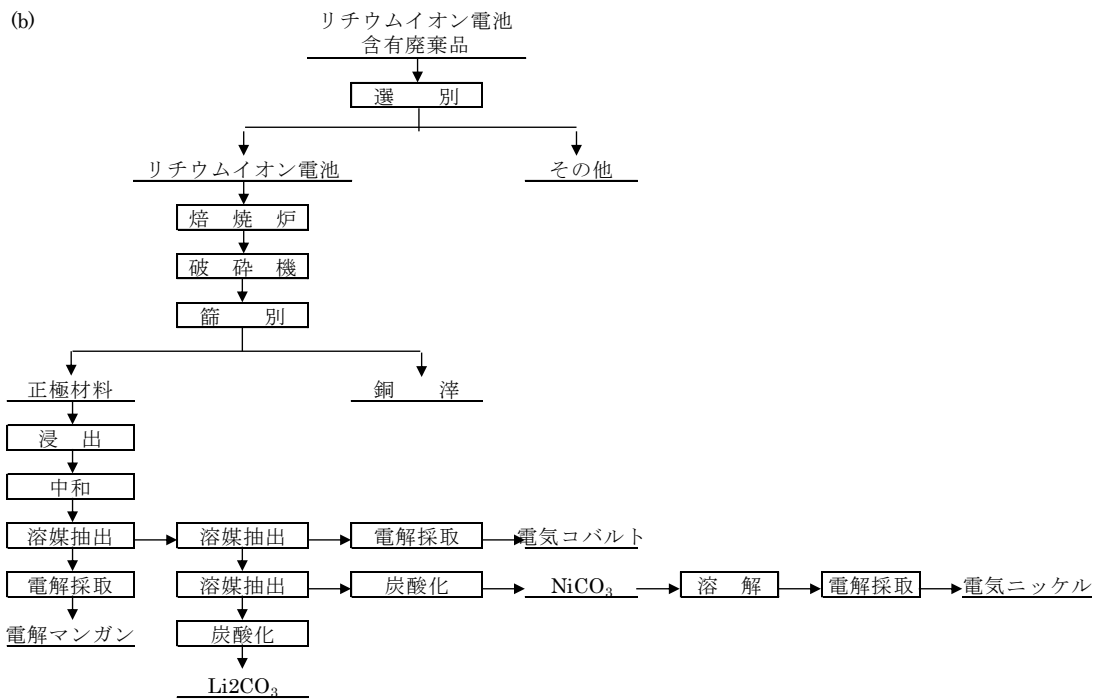


Fig2-15 使用済みリチウムイオン電池のリサイクルフロー

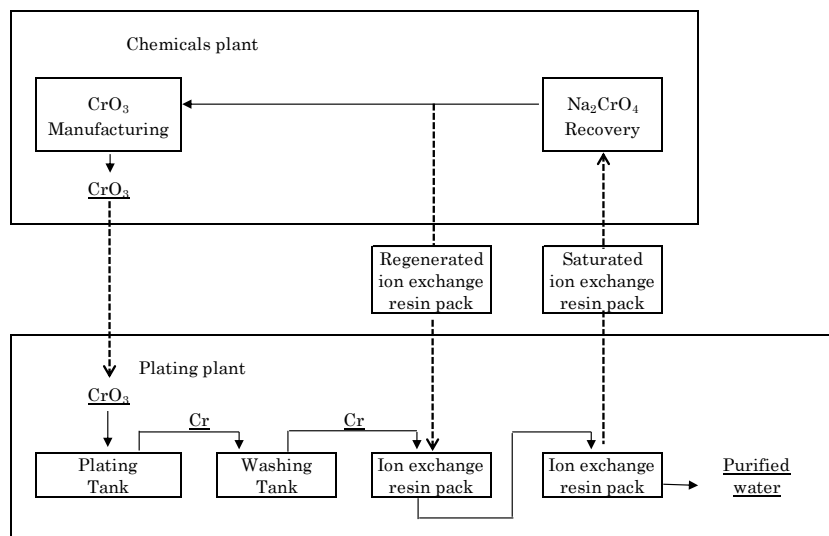


Fig2-16 クロム廃液のリサイクルフロー

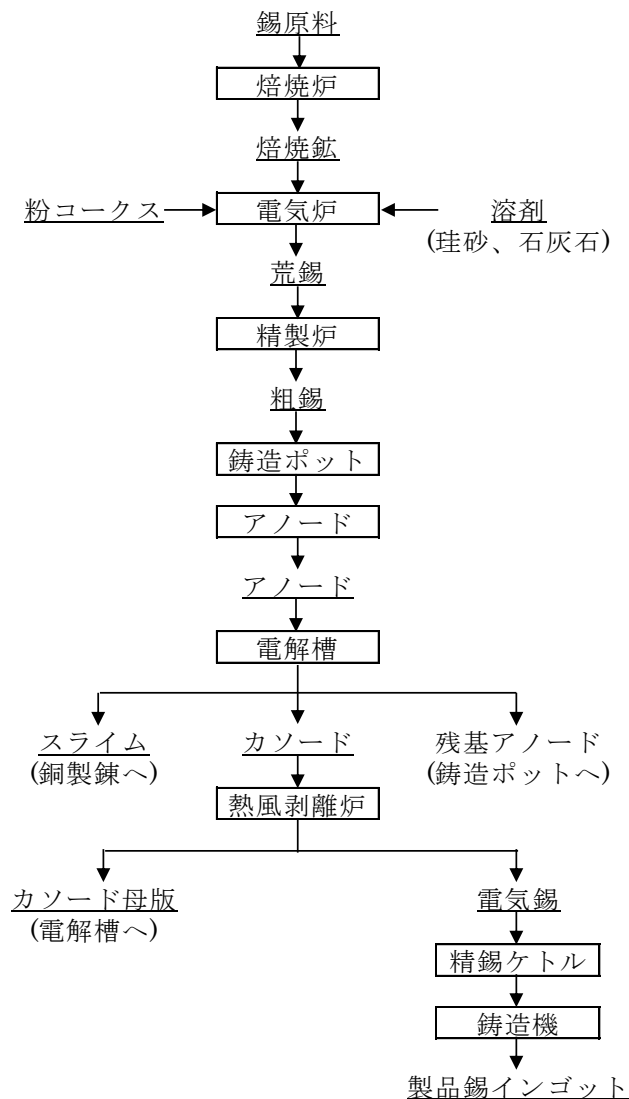


Fig2-17 錫のリサイクルフロー

付 1.1.8 金属リサイクル率の総括

これらレアメタル等のリサイクル率を Table 付 1-9 にまとめた。

インジウムの主たる用途は ITO ターゲット材である。錫の用途ははんだ・ブリキ・伸銅品で需要の約 80%(生産動態統計⁹⁾の資源統計(1999 年)の数値)であるが、2000 年以降データは公表されていない。2010 年頃のはんだ生産量は 1999 年当時の約 65%に減少しているが、鉛フリー化により錫含有率が増えているので、はんだ用の錫使用量は増えている(付録 4.4 参照)。コバルトの主たる用途はリチウムイオン電池の正極材料であるので、これらの金属は電気機器等に部品として組み込まれ、広い空間に拡散する。これらのことから推測すれば、インジウム、錫、コバルトのリサイクル率は低いと考えられるが、インジウムのリサイクル率は 85%と異常なほど高い。これは前述の ITO の大量出荷・大量返却による見かけ上のリサイクル率であり、工程スクラップのリサイクルを除外したリサイクル率は小さい

Table 付 1-9 レアメタル等のリサイクル率

(2012年 単位：純分t)

		In	Sn	Co	W	V	Ni	Cr	Mo
見掛消費量	新地金			2,541	3,025	3,082	169,583	13,574	3,923
	副産地金	70	1,133			624			
	再生地金	875		46	990		46,884	94	488
	輸出入	171	23,176	7,858	2,818	1,170	10,392	454,268	22,886
	合計	1,116	24,309	10,445	6,833	4,876	226,859	467,936	27,297
リサイクル量		945	1,133	46	990	624	46,884	94	488
リサイクル率(%)		85	4.7	0.44	14	13	21	0.02	1.8

「輸入」とは地金・中間製品等の輸入量と輸出量の差である。

「リサイクル率」はリサイクル量／見掛消費量で算出した。

出典 Ni、Sn:本研究による推計(付録3参照)

Co、Cr、In、Mo、V、W:JOGMEC 鉱物資源マテリアルフロー 2013 pp.115.125,137,144,151.214

Crの新地金量は、低炭素フェロクロム生産量19,392t(経済産業省鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報2012年 p.38)にCr品位70%を乗じて求めた。

と考えられる。錫の副産地金は、鉱石由来のものもあるが、多くは銅滓や鉛滓中錫由来と考えられる。非意図的に濃縮した錫分を原料としているが、非鉄製錬業が持つ合理的なリサイクル能力と言える。

コバルトのリサイクル量は、JBRC(註)が収集した使用済みニッケル水素電池・リチウムイオン電池を処理したものであるが、その収集量は2012年度でそれぞれ220および161t³⁴⁾であり、2012年の、付4.2(3)クおよび付4.3(3)キで求めたHV用ニッケル水素電池生産量35,014t、その他用ニッケル水素電池生産量11,452t、リチウムイオン電池生産量37,243tに比べれば、現段階ではこれらの電池の多くが現在使用中の電気自動車に搭載されているとはいえ、その回収量は非常に少ない。リサイクル量は、この収集量に依存するが、収集量は消費者のリサイクルへの関心度に左右される。つまり、現在は多くが、付1.2.3で述べる「夾雑廃棄物」となっていると思われる。

(註)

小形充電式電池のリサイクル活動を共同で行う団体として、2001年に施行された「資源の有効な利用の促進に関する法律」に基づき、小形充電式電池の回収・再資源化が義務づけられた小形充電式電池メーカーや同電池の使用機器メーカー、それらの輸入事業者などを会員とし、会員の小形充電式電池の回収・リサイクル活動を共同で行う、2001年4月設立の団体(http://www.jbrc.com/whats_jbrc/)

また、JBRCは回収した使用済み電池の再生処理を委託し、焙焼でプラスチック等を除去した後、コバルト・鉄・アルミニウム・銅混合滓として売却している。その用途は「磁石など」となっている³⁵⁾ので、用途が限定されない汎用的特性を持った金属や化成品として回収することができる素材でありながら、カスケード・リサイクルによって、より分離抽出が困難となる合金にしまっている。JBRCは、「密閉形蓄電池の製造等の事業を行う者及び密閉形蓄電池使用製品の製造等の事業を行う者の使用済密閉形蓄電池の自主回収及び再資源化に関する判断の基準となるべき事項を定める省令(平成十三年三月二十八日厚生労働省・経済産業省・環境省令第一号)」に基づいて、使用済電池を無償で回収し、所定の再資源化率

を達成しなければならないとはいえ、あるべき循環型社会にとっては看過できない次善の策である。

タングステンの主たる用途は超硬工具であり、バナジウムの主たる用途は高抗張力鋼、工具鋼や耐熱鋼の添加元素である³⁶⁾。用途も似ているが、リサイクル率も似通っている。しかしながら、その内容は大きく異なる。タングステンの再生地金の多くは超硬工具の加工工程スクラップや使用済み超硬工具由来のもの³⁷⁾である。超硬工具協会は、原料であるレアメタルの産出国の政治的輸出規制による供給障害を懸念し、2012年4月にリサイクルガイドライン³⁸⁾を策定し、それまでも行っていた使用済み超硬工具のリサイクルを加速させた。このため2012年のリサイクル率は前年の2倍になった³⁹⁾。しかしながら、リサイクル量は集荷量の半分以下である³⁷⁾。一方、バナジウムの再生地金は主として使用済み脱硫触媒中のモリブデンを回収する際に副産的に回収された⁴⁰⁾ものであり、原油中に含まれていて触媒に付着したバナジウムが起源である⁴¹⁾。またバナジウムは鉄のリサイクルルートに乗っても回収されるが、その含有率が低く、鉄よりも酸化されやすい⁴²⁾ので、リサイクル率は小さいと考えられる。

ニッケル、クロム、モリブデンの主たる用途は、ステンレス鋼の合金元素である。付4.2(2)③に示したように、2012年にニッケルくずは純分で47千t回収されるので、クロムやモリブデンよりもリサイクル率が高くなっている。しかしながら、ニッケルくずの消費量は928千tで、そのうち920千tが特殊鋼向けである⁴³⁾ことから、ニッケルくずはステンレス鋼くずであると考えられる。鉄スクラップ中の合金元素はほとんど管理されていないが、ニッケルが構成元素であるオーステナイト系ステンレスは分別が容易である⁴⁴⁾ために、特殊鋼メーカーからの要請⁴⁵⁾に応じて分別回収した結果であろう。2012年のステンレス鋼用のニッケルの消費は163千tであるので、くず由来のニッケルは消費量の約30%に相当する。同様にステンレス鋼中のクロムとモリブデンも回収されるはずであるから、回収されるクロムとモリブデンの量を推定すると、クロムの用途は大部分がステンレス鋼であり、モリブデンの用途は45%がステンレス鋼用であるので、ステンレス鋼くずの回収によって、クロムの $100\% \times 30\% \doteq 30\%$ 、モリブデンの $45\% \times 30\% \doteq 15\%$ は付随的にリサイクルされていることになる。

合金元素は鉄のリサイクルフローに乗って回収されることになり、鋼屑リサイクル量350百万t(自家発生分を含む)のうち、合金鋼屑も2.5百万tが鉄原料として消費されている⁴⁶⁾。これは、あくまでも鉄分としてのリサイクルに力点があるので、ニッケル以外の個々の合金元素のリサイクルとしては把握できていない。したがって、Table付1-9においては、ニッケル以外の合金元素の随伴的なリサイクルは加味されていない。

付1.2 リサイクルが必要な金属

付1.2.1 対象金属種の抽出

短期的な供給障害への対応を目的とするならば、供給障害によって蒙る経済的不利益、

すなわち国内における最終製品の販売額減少の大きな金属種を選ぶことになるが、中長期的な観点からの資源確保、あるいは環境保全を目的とする場合には、国内への金属の投入金額による選別が妥当であると考えられる。単に金属の投入量でなく、投入金額で評価すると、廃棄による経済的損失も評価要素に加えることが出来る。ここでいう金属種とは、本研究の対象分野は金属製錬であるので、金属の形態で使用される金属種または金属をスタート物質とし金属化合物の形態で使用される金属種であって、同一金属種であっても、金属という形態を経ないで鉱石や金属化合物から直接生産する金属化合物の形態で使用される金属は含めない。

主たる金属の、2012年(Au,Agは2010年)の国内への年間投入金額を主としてマテリアルフロー(2013)からTable付1-10にまとめた。Table付1-10に上げた金属種から、第一次スクリーニングとしてリサイクル対象を年間投入金額100億円以上とすると、メジャーメタルは鉄、アルミ、銅、亜鉛、鉛、貴金属は金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、レアメタルではニッケル、コバルト、クロム、マンガン、モリブデン、バナジウム、タングステン、チタン、ニオブ、タンタル、けい素、すずが選択される。これら22種の金属で主たる金属の全投入金額の99%強を占める。

付1.2.2 対象金属種の用途とリサイクルの状況

各種金属の用途をFig.付1-17にまとめた。また1.1に述べた金属のリサイクル率をTable付1-11にまとめた。

鉄、アルミ、銅、亜鉛、鉛、いわゆるベースメタルは、鑄造、圧延、伸線などの中間加工を経て、構造物、電気・信号の伝達材として使用され、また部品・製品に加工されるが、一連続体の重量は大きい。このため、リサイクル率は23~68%である。鉄のリサイクル率が非鉄金属に比べて低いのは、非鉄金属に比べて腐食減耗性であること、Table付1-12に示すように、鉄鋼製品の内需比率が非鉄金属のそれに比べて低いことが、その理由として考えられる。非鉄金属の中で亜鉛のリサイクル率が最も低いのは、亜鉛の用途が「自らは溶出して鉄を守る」という腐食減耗型用途であること、亜鉛めっき鋼板の多くが輸出されること、が影響しているものと考えられる。

一方、貴金属は、膜や粒・粉などへの中間加工を経て、電子部品、宝飾材、歯科用材料、触媒等に組み込まれるので、一連続体の重量は非常に小さい。しかしながら、貴金属のリサイクル率は、ロジウムを除いて、ベースメタルのそれと大差がない。これは、偏に金属単価に因るものであり、貴金属の価格は、微細なものを収集し再生するための費用を賄えるということである。貴金属の中でも白金とロジウムのリサイクル率が高いのは、使用済品が取り出しやすい触媒がその主たる用途であることがその理由であると思われる。

けい素とマンガンは、大部分が製鋼用脱酸材である^{2.1-48)}ので、そのリサイクルの経済

金属種	国内金属投入量 (千t/年)					単価 (千\$/t、Au,Agは千円/kg)					国内投入金額 (億円/年、1\$=80.82円)						
	総量	地金	フエロ	合金	その他	地金	フエロ	フエロ	合金	その他	総量	地金	フエロ	フエロ	合金	くず	その他
Al	2,806	1,652		1,104	50	2.1			2.2	2.0	4,847	2,804		1,963	80		
Au	0.11	0.11				3,477					3,894	3,894					
Ag	4.1	4.1				59.0					2,445	2,445					
Co	13.4	12.7			0.7	32				39	350	329					21
Cr	471	3.0	411	46	3	14.0	1.4	3.0	1.8	3.7	625	34	452	111	4		23
Cu	1,680	1,552			128	8.0				8	10,862	10,035					828
Fe	81,827	81,602			225	0.46				1	30,387	30,139					248
Ga	0.17	0.17				214					29	29					
Ge	0.005	0.005				1,460					6	5.9					
In	0.24	0.24				500					97	97					
Li	0.11	0.11				78.6					7	7.05					
Mg	36.3	10.5			25.8	3.2				3.3	96	27					69
Mn	685	46	329	115	195	3.2	1.2	1.8	1.2		773	117	307	163	185		
Mo	27.3	2.0	4.2		0.9	40.3	21.0			21	564	66	71			15	412
Nb	5.6		5.6			28					128		128				
Ni	237	83	80		5	17.9	17.9			13.6	3,346	1,201	1,155		55	936	
Pb	238	238				2.2					418	418					
Pd	0.09	0.088				18,680					1,329	1,329					
Pt	0.07	0.071				44,850					2,566	2,566			0		
Rh	0.01	0.006				37,809					189	189					
Sb	6.4	6.4				13.2					68	68					
Sn	28.3	28.3				21.4					489	489					
Si	611	204	361	45		8.2	2.1	2.1		2.1	2,034	1,351	608	76			0
Ta	0.40	0.40				551					178	178					
Ti	63.0	63.0				13.5					688	688					
V	6.9	0.78	6.09			33	17				105	21	84				
W	9.3	3.5	3.4	1.7	0.7	56.9	40.3		57.8	0.4	351	161	112	77			0.3
Zn	595	595				2.0					982	982					
Zr	0.05	0.046				66.3					2	2.5					

出典 Au,Ag 量 JOGMEC 鉱物資源マテリアルフロー2011 (2010実績)
 単価 田中貴金属HP (<http://gold.tanaka.co.jp/commodity/souba/y-gold.php>), <http://gold.tanaka.co.jp/commodity/souba/y-gold.php>, <http://gold.tanaka.co.jp/commodity/souba/y-gold.php>
 その他 JOGMEC 鉱物資源マテリアルフロー2013 (2012実績)
 為替 80.82円/\$ TTS 三菱UFJ HP (<http://www.muruc-kawasesouba.jp/fx/yearend/index.php?;id=2012>)

Table付1-10 主要金属の国内年間投入金額

Table 付 1-11 主要金属のリサイクル率

	ベースメタル					貴金属				
	Fe	Al	Cu	Zn	Pb	Au	Ag	Pt	Pd	Rh
リサイクル率	23	32	55	26	68	23	27	37	42	11

	レアメタル等						
	Cr	Ni	Mo	Co	V	W	Sn
リサイクル率	0.02	21	1.8	0.44	13	14	4.7

リサイクル率の計算方法
 ベースメタル、Ni : 屑消費量/(地金消費量+屑消費量)
 貴金属 : 再生地金量/地金供給量
 Niを除くレアメタル : 副産・再生地金量/地金消費量

Table 付 1-12 主要金属の内需比率

	鉄鋼(千t)			アルミ一次製品(千t)	銅電線(千t)	伸銅品(千t)	亜鉛めっき鋼板(千t)	鉛蓄電池(億円)
	普通鋼	特殊鋼	合計					
内需(輸出)	45,940	11,653	57,593	3,728	683	639	8,185	106
全需要	72,598	18,423	91,021	3,925	700	774	11,544	6,401
内需比率(%)	63.3	63.3	63.3	95.0	97.5	82.6	70.9	98.3

(註)「内需(輸出)」欄のうち、「鉛蓄電池」が輸出
 出典

日本鉄鋼連盟,統計分析,受注統計(<http://www.jisf.or.jp/data/jikeiretsu/jyuchu.html>)
 日本アルミニウム協会,統計月報,用途別受注総括表(http://www.aluminium.or.jp/statistics/monthly_report.html)
 日本電線工業会,統計データ,出荷実績推移(銅電線)(<http://www.jcma.2.jp/toukei.html>)
 日本伸銅協会,伸銅品データベース,統計,伸銅品出荷推移(<http://www.copper-brass.gr.jp/database/statistics.html>)
 日本鉄鋼連盟,統計分析,鉄鋼受注統計月報(抜粋),亜鉛めっき鋼板(<http://www.jisf.or.jp/data/toukei/index.html>)
 電池工業会,統計データ,電池輸出入5年間推移(<http://baj.or.jp/statistics/09.html>)

性は非常に低く、リサイクルされることはないといつてよい。

ニッケル、クロム、モリブデンの主たる用途は、ステンレス鋼の合金元素であり、ステンレス鋼のリサイクルに伴う随伴的リサイクルを除いたリサイクル率は非常に小さい。バナジウムとニオブはともに鉄鋼の合金元素が主たる用途である。バナジウムのリサイクル率は副産地金を含むものであるが、使用済み品のリサイクルを考えればバナジウムもニオブもリサイクルされていない。これらは鉄のリサイクルルートに乗って回収されるが、鉄よりも酸化されやすい⁴²⁾のでリサイクル率は小さいと考えられる。

コバルトの主たる用途は二次電池であり、タングステンの用途は超硬工具である。これらは共に使用済み品の回収システムを構築しているが、使用済みの超硬工具の回収率は高く³⁶⁾、二次電池の回収率は低い(付 1.1.7)。二次電池は主に民生用であり回収に関する啓蒙が行き届けにくく、廃棄に際して二次電池を取出さなくとも所有者に直接の不都合は生じない、一方超硬工具は産業用であり、回収に関する啓蒙がしやすく、工具による加工作業を継続するためには必ず使用済み品を取り外さなければならない、ということが両者に差を生じさせているものと考えられる。

(註)

使用済み製品の回収システムとしては、使用済み自動車用バッテリーの回収システムも構築されている⁴⁷⁾が、そこでの2013年の電池処理量は13,731t⁴⁸⁾で、使用済み鉛蓄電池由来の故鉛が大半を占める製錬用鉛量(Table.付 1-6)に比べると非常に小さい。自動車用バッテリーのリサイクルシステムは、

鉛の価格が下がると使用済みバッテリーが「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」上の廃棄物に当たるため、この処理を適切に行うために作られた制度である。2013年当時、鉛価格は高かったので、使用済みバッテリーは廃棄物ではなく有価の鉛スクラップとして取引されたために、このシステムの電池取扱量が少なかったものと推測される。

チタンは鉄よりも酸化されやすい⁴²⁾鉄鋼の合金元素であり、小さな部材として製品に組み込まれる。タンタルも小さな部材として製品に組み込まれる。したがって、これらが含まれる部分を取り出してリサイクルされることはない。

すずの主たる用途ははんだやブリキであり、最終的には粒や膜として製品に組み込まれるので、銅滓や鉛滓に付随して回収工程に入るので、そのリサイクル率は小さい。

付 1.2.3 リサイクルが必要な不要物の性状

以上見てきたように、使用済みの部材・部品・製品がリサイクルされるか否かは、端的に言えばそれらの持っている価値がリサイクル費用を賄えるか否かで決まる。費用を賄えないものはリサイクルされない。

一連続体の重量は大きいもの、一連続体の重量は小さいけれども含まれる金属価格が高いもの、使用済み品を取出さないと経済活動が継続できないものはリサイクルされるが、これ以外のもは適宜最終処分されることになる。逆に言えば、多種多様の組成、形状のものが混在する使用済みの部材・部品・製品やリサイクルをするものを取出した後の残渣すなわち分別残渣はリサイクルされない。

したがって、多種多様の組成、形状のものが混在する使用済みの部材・部品・製品や分別残渣から金属を回収することが、金属リサイクルの課題となる。このような不要物は、従来のリサイクル処理プロセスからはじき出される、リサイクルしたいものの中に混じっている余計な不要物ということから、『夾雑不要物』と呼ぶことにする。

参考文献

- 1) 門前兼廣：資源処理技術, 49(1) (2002),23-31.
- 2) 門前兼廣(共著)：金属材料活用事典, (㈱産業調査会, 東京, 2000),pp.962-969,
- 3) 門前兼廣(共著)：環境技術・装置大事典 I, (産業調査会事典出版センター, 東京, 2003),pp.401-406.
- 4) 経済産業省大臣官房調査統計グループ編：経済産業省生産動態統計年報(2013) 鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計編, pp.1,217,219,221,226,241.
- 5) 木村隆義、黒川晴正：Journal of MMIJ, 109 (1993) ,964-970.
- 6) 経済産業省資源エネルギー庁資源燃料部鉱物資源課編：非鉄金属需給動態統計(2013),①電気銅, ②銅の故又はくず, ③銅合金の故又はくず, ④電気鉛, ⑤再生鉛, ⑥鉛の故又はくず,⑦電気亜鉛又は蒸留亜鉛, ⑧再生亜鉛, ⑨亜鉛の故又はくず, 頁付けなし.
- 7) 経済産業省大臣官房調査統計グループ編：経済産業省生産動態統計年報(2013) 鉄鋼・

- 非鉄金属・金属製品統計編, pp.11,12.
- 8) 日本鋳業協会(金属鋳山会)需給実績表 <http://www.mmf.or.jp/members/>
 - 9) 通商産業省生産動態統計
(<http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/archives/index.html>)
(http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08_seidou.html)
(http://www.enecho.meti.go.jp/statistics/coal_and_minerals/cm002/results.html#headline2)
 - 10) 日刊市況通信社：銅建値(月平均)の推移(www.mrj.jp/data/price/nonferrousmetals/copper.pdf)
 - 11) 川中一哲ら：Journal of MMIJ, 116 (2000), 867-872.
 - 12) 中山俊孝ら：新日鉄エンジニアリング技報, 2 (2011),25-29)
 - 13) 平山義己：Journal of MMIJ,109 (1993),1118-1120.
 - 14) 永井克彦ら：Journal of MMIJ, 123 (2007), 726-729.
 - 15) 鉛蓄電池再資源化協会 リサイクルの仕組み, (<http://www.sbra.or.jp/recycle/Recycle01.html>)
 - 16) 森山健一：Journal of MMIJ, 109 (1993), 1052-1056.
 - 17) 今野進：Journal of MMIJ, 123 (2007), 741-743.
 - 18) JOGMEC 鋳物資源マテリアルフロー(<http://mric.jogmec.go.jp/>)
 - 19) 経済産業省資源エネルギー庁 貴金属流通統計
 - 20) 財務省貿易統計：統計品別表(<http://www.customs.go.jp/toukei/info/tsdl.htm>)
 - 21) 新興化学工業(株)：Journal of MMIJ, 113 (1997), 1161-1162.
 - 22) 吉永英雄：Journal of MMIJ, 123 (2007),768-771.
 - 23) 黒川晴正, 高石和幸：Journal of MMIJ, 123(2007),678-681.
 - 24) 福島孝一：Journal of MMIJ, 109(1993),1018-1023.
 - 25) 露口誠一：Journal of MMIJ, 123(2007),666-671.
 - 26) 村彰大ら：日本金属学会誌, 75(2011),493-501.
 - 27) 森田進ら：Journal of MMIJ, 123 (2007),707-710.
 - 28) 米田 寿一：資源・素材, 2001 (秋季大会) C1-22.
 - 29) JX 日鋳日石金属 プレスリリース (http://www.nmm.jx-group.co.jp/news/2012/post_8.html)
 - 30) 第2回京都市廃棄物減量等推進審議会ごみ減量施策検討部会資料 2-3②「二次電池のリサイクルについて」平成26年7月31日.
 - 31) 日野順三：廃棄物資源循環学会, リサイクルシステム・技術研究会第5回講演会, 見学会特別講演資料, 2010, p.82.
 - 32) 本保圭蔵ら：日本化学会誌(5)(1992),464-469.
 - 33) 高階浩二、中尾山利行：Journal of MMIJ, 123 (2007),751-753.

- 34) JBRC 年度報告 2012 年(http://www.jbrc.com/whats_jbrc/index7.html)
- 35) JBRC 再資源化(<http://www.jbrc.com/project/index5.html>)
- 36) 宮内彰彦, 岡部徹: 日本金属学会誌, 74 (2010),701-711.
- 37) 超硬工具協会 3R システム化可能性調査事業(超硬工具スクラップの回収促進事業)報告書, 平成成 24 年 3 月, (<http://www.jctma.jp/3R2012.3.pdf>, 2014.10.29 採取.)
- 38) 超硬工具協会リサイクルガイドライン (<http://www.jctma.jp/recycleguidelines.pdf>), 2014.10.29 採取
- 39) JOGMEC 鉱物資源マテリアルフロー2014, p.134.
- 40) 使用済触媒資源化協会: 使用済触媒資源化実績報告書, 2005 年, p.12.
- 41) 太陽鉱工 Website (<http://taiyokoko.co.jp/product/prod02.html> 2014.10.29 採取.)
- 42) 日本金属学会: 新制金属講座新版製錬篇非鉄金属製錬, (日本金属学会 仙台, 1964) p.292.
- 43) 経済産業省大臣官房調査統計グループ: 鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報(2012), p.282.
- 44) 松八重(横山)一代ら: 廃棄物資源循環学会誌, 20 (2009),227-236.
- 45) 大同特殊鋼: 調達品目, 特殊スクラップ(<http://www.daido.co.jp/about/procurement/special.html>)
- 46) 経済産業省大臣官房調査統計グループ: 鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報(2012), pp.218,220.
- 47) 鉛蓄電池再資源化協会 Website(<http://www.sbra.or.jp/>)
- 48) 鉛蓄電池再資源化協会 リサイクル実績(http://www.sbra.or.jp/pdf/sbra05/fy2013_2h.pdf)

付録2 アルミ系地金の消費量の推定

2001年までは、資源統計の「非鉄金属の需給—一品目別需給」から Table 付 2-1¹⁾が容易に作成でき、アルミ系屑の需要が把握できた。しかしながら、省庁再編に伴う事務の見直しから、非鉄金属の需給は統計年報の「参考資料—非鉄金属需給統計—一品目別需給」に移ったが、アルミ系地金の統計は廃止された。そこで、統計年報(2013)²⁾と日本アルミニウム協会のアルミニウム統計月報(2013)³⁾を組み合わせ、アルミ系地金のマテリアルフローを作成し、アルミ系地金・屑の使用量を推定する。

Table 付 2-1 アルミ系地金・くずの使用量

	2001年 (単位:千トン)		
	アルミ地金	アルミ二次地金	アルミの故又はくず
アルミ圧延品	1,609	317	1,633
アルミ鋳物	94	255	25
アルミダイカスト	22	578	42
アルミ電線	38	0	3
鉄鋼脱酸	31	101	18
アルミ二次地金	60	284	1,262
その他	66	24	22
合計	1,920	1,559	3,004

付 2.1 アルミ系地金のマテリアルフロー

日本におけるアルミ電解は、2014年3月末にすべて停止した。2013年は国内産のアルミ新地金は、少しではあるが存在した。国内へのアルミ系地金の新規投入は、このわずかな国産地金と輸入地金である。アルミくずやアルミ滓は鋳直しによって二次地金として流通するので、ここでは輸入のアルミくず、アルミ滓もアルミ系地金として扱う。

現在のアルミ系地金の消費は、直接アルミニウム加工品の原料として使われる場合(以下、直接投入原料という。)と、アルミニウム加工品の原料となる合金地金や二次地金等の地金原料の原料として使われる場合(以後、改鋳原料という。)とに分かれている。後者の場合、アルミ地金、アルミ二次地金、アルミくず、アルミ滓がアルミ地金製造工程に投入され、精製アルミ地金、鋳物・ダイカスト用アルミ合金地金、その他(鋳塊)用アルミ合金地金、脱酸用アルミ二次地金、その他用アルミ二次地金、鋳物ダイカスト用アルミ二次合金地金、その他用アルミ二次合金地金、アルミ粉が作られる。

改鋳原料のアルミ系地金の種類毎の量およびアルミ地金製造工程で作られるアルミ系地金(以下、改鋳製品という。)の種類毎の量は、統計年報の 原材料統計と製品統計の欄に示されている。改鋳原料は、直接投入原料とともに、圧延品、鋳物、ダイカスト等の製造工程に投入される。鋳物、ダイカスト製造に供されるアルミ系地金量は原材料統計に示されるが、改鋳製品の量を超えるので、差分は直接投入原料で賄われることになる。

原材料統計のアルミニウム圧延品の原材料の消費量には、地金の他にアルミニウムスラブ・ビレット(以下、インゴットという。)を生産するために消費した地金も含まれるので、

アルミニウム統計月報も参照して、アルミニウム圧延品に用いられるアルミ系地金の正味量を明らかにする。

Table 付 2-2 にアルミニウム圧延製品の原材料の統計数量(2013 年)を示す。(a)は統計年報に示されているアルミニウム圧延製品の生産に用いられたアルミ系地金数量、(b)はアルミニウム圧延製品の生産に用いられたアルミ系地金の、アルミニウム統計月報に示された月々の数量の 1 年分を積算したもの、(c)は同様に積算した生産又は調達したインゴットの数量である。アルミニウム統計月報では、原料の受入(購入)、原料の受入(その他)となっているは、ここでは単に購入、委託とした。(a)の生産(発生)の数量は、(c)の生産(発生)と委託(国内)合計値に近いので、インゴットの自家または委託生産の数量である。(a)の消費の中には、生産したインゴットの数量も含まれるので、消費と生産の差が実質のアルミ地金の消費量となるが、(b)のアルミ地金の消費量とは約 40 千トンの差があり、この差は委託生産量に近い。すなわち(a)の数量には一部欠落があったと推定されるので、圧延品用のアルミ地金の消費量としては、(b)の 961 千トンが正しいと考えられる。(a)のアルミ合金インゴット 2,144 千トンは、(b)のアルミ系地金の消費量 2,697 千トンからアルミインゴットの生産に供した 356 千トンを差し引いた 2,341 千トンのアルミ系地金から作られたことになるが、インゴット製造の歩留まりから考えて、これは妥当な数量である。この数量を使って求めた(a)のアルミ合金地金の消費と生産の差 445 千 t は、(b)の購入アルミ合金インゴット 411 千 t と委託合金インゴットの輸入分 46 千 t の合算値 457 千 t に近いので、差は外部調達のインゴット量と考えられ、圧延品の生産に供されたアルミ合金地

Table 付 2-2 アルミニウム圧延製品の原材料使用量

(a) 2013年 (単位: 千t)

	アルミ地金	アルミ合金地金	アルミ二次地金	アルミくず
生産 (発生)	356	2,144	9	1,422
消費	1,278	2,589	185	1,579
消費-生産	922	445	176	157

(b)

	アルミ地金	アルミ合金地金	アルミ二次地金	アルミくず	合計
消費	961	4	185	1,547	2,697

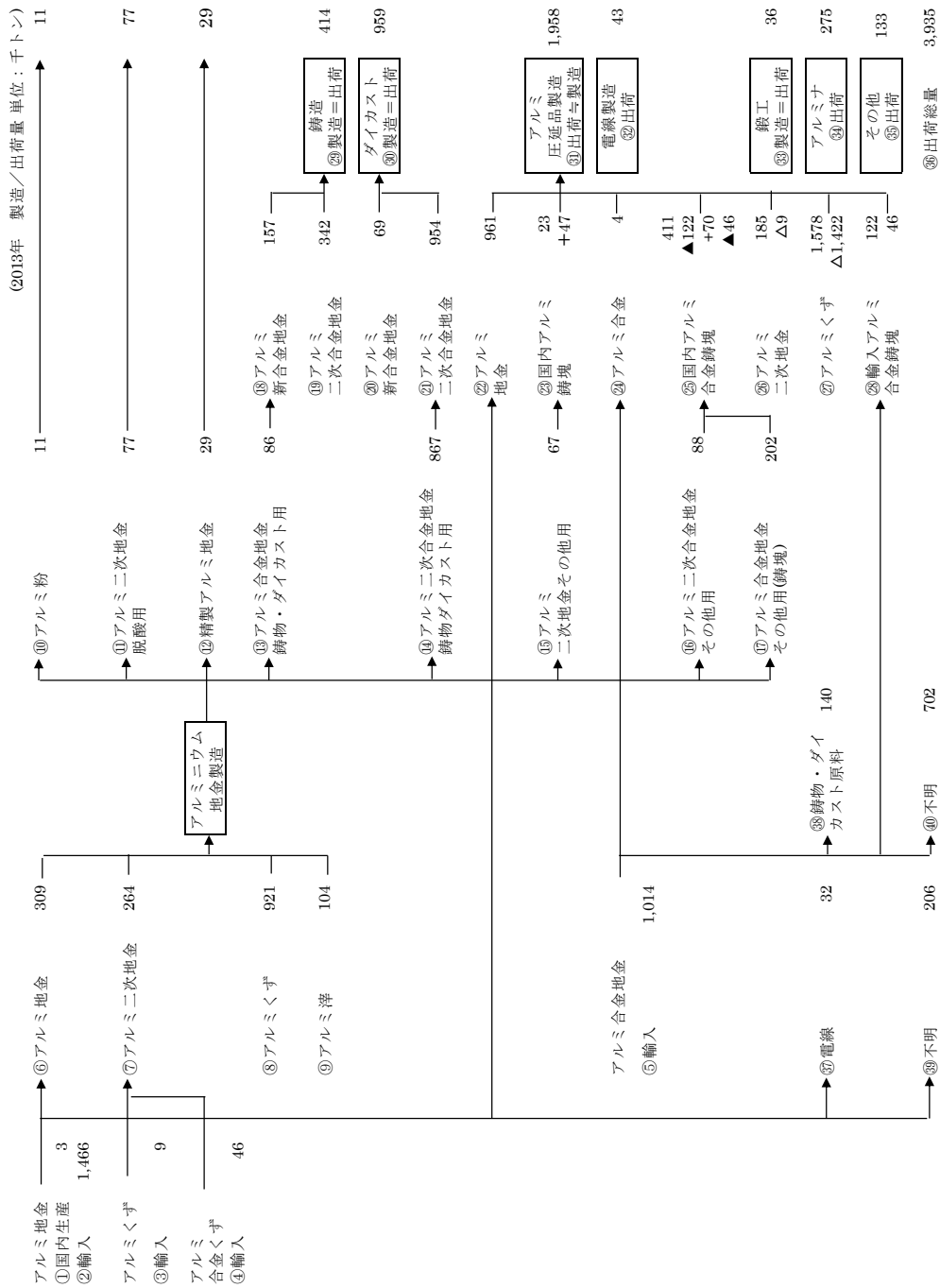
(c)

	アルミスラブ・ピレット		
	アルミ	アルミ合金	合計
生産 (発生)	309	2,113	2,422
購入	23	411	434
(うち国内)	23	289	312
(うち輸入)	0	122	122
委託	47	70	117
(うち国内)	47	24	71
(うち輸入)	0	46	46
合計	379	2,594	2,973

金は、(b)のアルミ合金地金 4 千トンのみと考えるのが妥当である。

(a)のアルミ二次地金の消費量 185 千 t、アルミくずの消費量 1,579 千 t は、(b)の値と近いので、そのまま物量バランスの作成に利用できる。なお、購入及び委託における輸入分は、新規投入地金として取り扱う必要がある。

これらの考察を踏まえて、Fig.付2-1のように物量バランスを作成した。



△：自家製造インゴット、自家発生くず、▲：輸入量で購入量・委託量のうち数、+：委託生産

Fig.付2-1 アルミニウム系地金のマテリアルフロー

具体的には次のように統計値を採取した。

統計年報(2013)	原材料	pp.237-239	⑥、⑦、⑧、⑨、⑫、⑭、⑯、⑰
	原材料	p.242	⑱、⑲、⑳、㉑
	製品	pp.133-138	⑩、⑪、⑬、⑮、⑳、㉒、㉓、㉔
アルミニウム統計月報(2013)	輸出入総括表(p.4)		②、③、④、⑤
	製品生産総括表(p.2)		①、㉖、㉗、㉘、㉙、㉚、㉛

用途別需要総括表(p.5) ③⑥

製品出荷・在庫総括表(p.3) ③①、③②

アルミニウム圧延製品原材料 ②③、②⑤、②⑧(月々値の集計値)

なお、不明分については、以下のように計算した。

$$\text{③⑤} = \text{③⑥} - (\text{⑩} + \text{⑪} + \text{⑫} + \text{⑲} + \text{⑳} + \text{㉑} + \text{㉒} + \text{㉓} + \text{㉔})$$

$$\text{③⑧} = (\text{⑱} + \text{㉔}) - \text{⑬}$$

$$\text{③⑨} = (\text{①} + \text{②}) - (\text{⑥} + \text{⑳} + \text{㉑})$$

$$\text{④①} = \text{⑤} - (\text{㉔} + \text{②⑧} + \text{③⑧})$$

付 2.2 アルミ系地金のリサイクル量

Fig.付 2-1 から、2013 年のアルミ系地金新規投入量、アルミ二次地金・アルミくず・アルミ滓の消費量を集計すると Table 付 2-3 のようになる。

国内へのアルミ系地金の新規投入は、ほとんどが輸入地金である。アルミくずやアルミ滓は鋳直しによって二次地金として流通するので、ここでは輸入のアルミくず、アルミ滓

Table 付 2-3 国内のアルミ系地金・くずの消費量

(2013年、単位：千t)

新規投入			二次地金			Alくず			Al滓	
品名	消費量	発生量	品名	消費量	発生量	品名	消費量	発生量	品名	消費量
国産Al地金	3		地金用 Al二次地金	264		地金用Alくず	921		地金用Al滓	104
輸入Al地金	1,466		鋳物用 Al二次合金地金	342		圧延用Alくず	1,578	△1,422		
輸入Al合金地金	1,014		ダイカスト用 Al二次合金地金	954						
輸入Alくず	9		鋳物ダイカスト用 Al二次合金地金		▲867					
輸入Al合金くず	46		圧延品用 Al二次地金	185	△9					
			圧延品用 国産Al鋳塊	70						
			その他用 Al二次地金		▲67					
			圧延品用 国産Al合金鋳塊	313						
			その他用 Al二次合金地金		▲88					
			その他(鋳塊)用 Al合金地金		▲202					
			不明分 輸入Al地金		▲167					
			不明分 輸入Al合金地金		▲702					
合計		2,538			26			1,077		104

もアルミ系地金と考える。

アルミニウム加工品の原料は、直接投入原料と改鋳原料から成るが、改鋳原料が消費するアルミ系地金量は、すでにアルミニウム地金製造用の原料として計上されているので、アルミニウム加工品の原料消費量から差し引いた値が真の消費量である。

圧延品製造時などに発生する自社の二次地金やくずの消費は、社会のリサイクルを促進するものではないので、これらも消費量から差し引いたものが真の消費量となる。

輸入アルミ地金や合金地金には、計算上使途不明分が存在する。これは二次地金製造に

供せられながら統計上捕捉できなかつたものと考えられるので、この量を差し引いた数量を二次地金消費量とする。集計の結果は、二次地金消費量は非常に小さいが、二次地金は本来、屑・滓と一次地金から生産されるものであるので、二次地金の消費量はゼロである。したがって、二次地金の消費量が少ないというこの推計の精度は高いものと思料する。

この集計値からアルミ系屑のリサイクル量は、1,207 千トンとなり、リサイクル率は $1,207(=26+1,077+104) / 3,745(=2,538+26+1,077+104) = 32\%$ となる。

参考文献

- 1) 経済産業省経済産業政策局調査統計部編：経済産業省資源統計年報(2001),pp.160-162.
- 2) 経済産業省生産動態統計年報鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計編 (2013),pp.133-138,237-239,242.
- 3) 日本アルミニウム協会：アルミニウム統計月報(2013),pp.2-5, 月々号.

付録3 Au、Ag の物量バランスの推定

統計年報では、電気金、電気銀の生産量は明示されているが、金銀鋳や含金銀輸入滓・輸出滓の使用量や Au・Ag 量は明示されていないので、統計年報の前身である資源統計や、貿易統計の統計値を用いて、2013 年、Au・Ag の生産に寄与した原料中の Au・Ag 量を推定し、国内の金銀滓からの Au・Ag リサイクル量を推定し、そして Au・Ag の物量バランスを推定する。

付 3.1 輸入銀鋳中の Au、Ag 量の推定

(1) Au、Ag、Cu の含有比

鉛製錬用金銀鋳の方が銅製錬用のそれよりも Ag に富むと考えられるから、輸入銀鋳中の Ag と Au の含有比、Ag/Au は、鉛製錬用の金銀鋳の Ag/Au と同じであるとする。

資源統計には鉛製錬用金銀鋳の消費量と Au、Ag の含有量の統計が 2001 年まではあったが、現在は廃止されている。経済産業省生産動態統計¹⁾の Website で入手可能な 1987 年から 2001 年までの資源統計を整理すると、Ag/Au は Fig. 付 3-1 のようになる。経年変化に一定の傾向がないので、この間の Ag/Au の平均値 30 を 2013 年の Ag/Au の値とする。Pb 製錬にとって Cu は少ない方が処理しやすく、資源統計には銅含有量の記録がないので、Cu/Au は 0 とする。

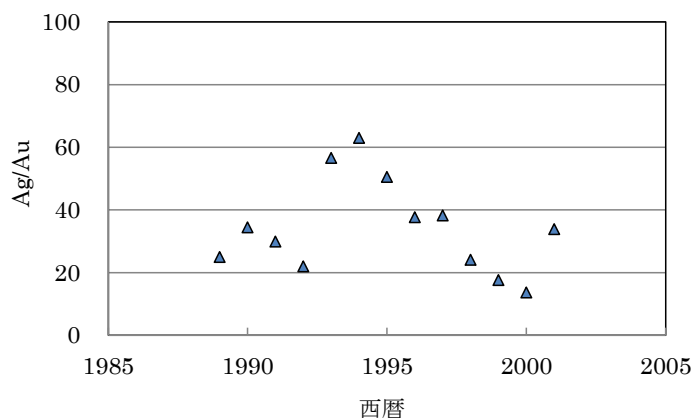


Fig. 付 3-1 鉛製錬用金銀鋳中の Ag と Au の濃度比の推移

(2) 金属価格

統計年報²⁾から求める。

Au: 電気金販売額/販売量=405,786 百万円/95,061,381 g=4,269 円/g \div 4,300 円/g

Ag: 電気銀販売額/販売量=130,606 百万円/1,742,276 kg=75,400 円/kg \div 75 円/g

Cu: 電気銅販売額/販売量=1,033,477 百万円/1,399,339 t=73,900 円/t \div 0.74 円/g

(3) 輸入量及び金額

貿易統計³⁾の 2013 年の銀鋳(統計品目番号番 261610000)から求める。

銀鋳輸入量 12,690 t、
銀鋳輸入額 14,072,276 千円、
よって平均単価は 1,108.9 千円/t となる。

(4) Au、Ag 含有率の算定

Au の含有率を {Au} g/t、Ag の含有率を {Ag} g/t、他に有価なものは含まないとし、条件採集率を 100% とし、

1t 当たり金属輸入価格 = 1t 当たり金属販売価格と仮定すると、

$$4,300 \times \{Au\} + 75 \times \{Ag\} = 1,108,900$$

{Ag} / {Au} = 30 であるから、

$$4,300 \times \{Au\} + 75 \times 30 \times \{Au\} = 1,108,900$$

よって、

$$6,550 \times \{Au\} = 1,108,900$$

したがって、

$$\{Au\} = 169.3 \text{ g/t、}$$

$$\{Ag\} = 5,079 \text{ g/t}$$

(5) Au、Ag 含有量の算定

入荷即製錬と考えて大きな誤差は出ないであろうから、輸入量 = 消費量とすると、

$$\text{Au 量: } 169.3 \text{ g/t} \times 12,690 \text{ t (輸入量)} = 2.148 \text{ t}$$

$$\text{Ag 量: } 5,079 \text{ g/t} \times 12,690 \text{ t (輸入量)} = 64.453 \text{ t}$$

付 3.2 輸入その他貴金属鋳中の Au、Ag 量の推定

(1) Au、Ag、Cu の含有比

銅製錬用金銀鋳の方が Pb 製錬用のそれよりも Ag が少ないと考えられるので、輸入貴金属鋳中の含有比、Ag/Au および Cu/Au 比は、銅製錬用の金銀鋳の Ag/Au、Cu/Au 比と同じであるとする。

付 3.1 と同じ理由があるので、付 3.1 と同様に生産動態統計¹⁾の Website で入手可能な 1987 年から 2001 年までの資源統計から Ag/Au、Cu/Au は、Fig.付 3-2 のようになる。金銀鋳の Ag/Au や Cu/Au は年々上昇している。そこで、これらの回帰直線から

$$Ag/Au = 0.50 \times \text{西暦} - 987.3 = 0.50 \times 2013 - 987.3 = 19.2 \approx 19$$

$$Cu/Au = 27.7 \times \text{西暦} - 543.7 = 27.7 \times 2013 - 543.7 = 1387 \approx 1,400$$

2013 年の Ag/Au と Cu/Au を推定すると、それぞれ 19 および 1,400 となる。

(2) 金属価格

付 3.1(2) 金属価格と同じ。

(3) 輸入量及び金額

貿易統計³⁾の 2013 年の貴金属鋳(その他)(統計品目番号番 261690000)から求める。

貴金属鋳輸入量 12,986 t、

貴金属鉱輸入額 7,329,221 千円、
 よって平均単価 564.4 千円/t となる。

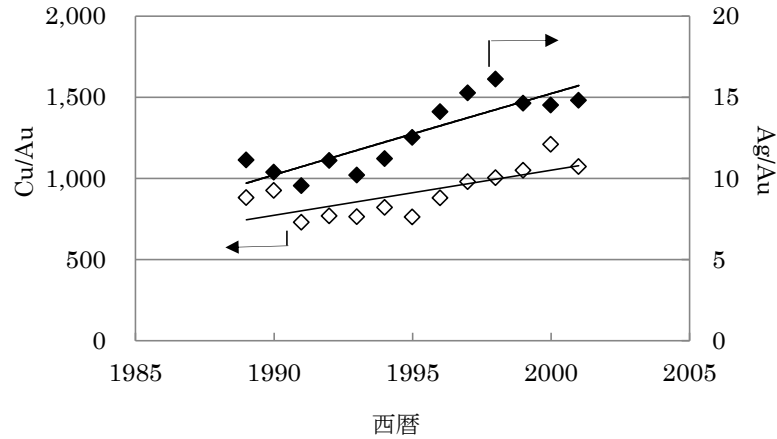


Fig. 付 3-2 銅製錬用金銀鉱中の Au 濃度に対する
 Ag および Cu 濃度の比の推移

(4) Au、Ag 含有率の算定

Au の含有率を {Au} g/t、Ag の含有率を {Ag} g/t、Cu の含有率を {Cu} g/t、他に有価なものは含まないとし、
 条件採集率を 100%とし、

1t 当たり金属輸入価格 = 1t 当たり金属販売価格と仮定すると

$$4,300 \times \{Au\} + 75 \times \{Ag\} + 0.74 \times \{Cu\} = 564,400$$

{Ag} / {Au} = 19、{Cu} / {Au} = 1,400 であるから、

$$4,300 \times \{Au\} + 75 \times 19 \times \{Au\} + 0.74 \times 1,400 \times \{Au\} = 564,400$$

よって、

$$6,761 \times \{Au\} = 564,400$$

したがって、

$$\{Au\} = 83.5 \text{ g/t}, \{Ag\} = 1,586.5 \text{ g/t}, Cu = 116,900 \text{ g/t}$$

(5) Au、Ag 含有量の算定

入荷即製錬と考えて大きな誤差は出ないであろうから、輸入量 = 消費量とする。

$$\text{Au 量: } 83.5 \text{ g/t} \times 12,986 \text{ t (輸入量)} = 1.084 \text{ t}$$

$$\text{Ag 量: } 1,586.5 \text{ g/t} \times 12,986 \text{ t (輸入量)} = 20.602 \text{ t}$$

付 3.3 輸入貴金属滓中の Au、Ag 量の推定

(1) Au、Ag、Cu の含有比

生産動態統計¹⁾の資源統計および統計年報中の粗銅用原料の「スクラップ」は、年報の定義では銅品位が 50%以上のものを指すが、金、銀の含有量が高いことから推測すると、現実

は銅が主体の故銅と、銅の含有量は低いがかなりの貴金属を含有する銅滓の混合物となっている。滓類の Ag/Au、Cu/Au は、国内物も輸入物も同じであると考えて、輸入貴金属滓の Ag/Au、Cu/Au は「スクラップ」のそれらと同じであると仮定する。

生産動態統計¹⁾の資源統計、統計年報から求めたスクラップの Ag/Au および Cu/Au とスクラップ中の銅品位の関係を Fig.付 3-3、Fig.付 3-4 に示す。スクラップ中の Cu 品位が 0.7 mass fraction 以下では、すなわち銅滓が相当量混合されている場合には Ag/Au、Cu/Au の変動は小さい。2003 年以降のスクラップ中の銅品位は、0.7 以下であるので、Ag/Au および Cu/Au は、それぞれの 2003 年以降の平均値の Ag/Au=32、Cu/Au=13×10³ とする。

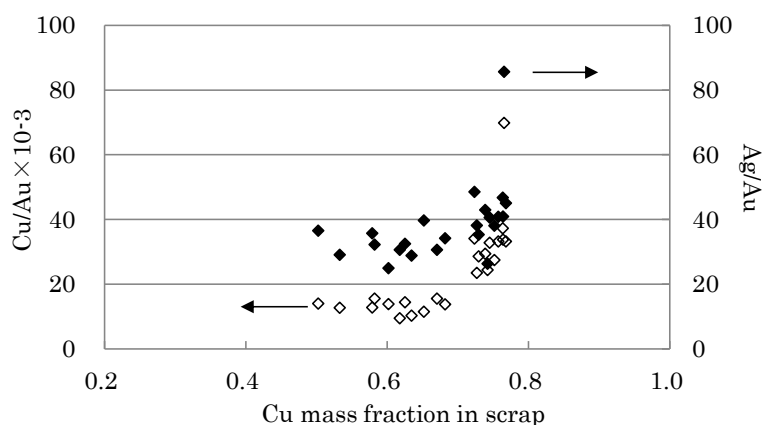


Fig.付 3-3 スクラップ中の銅濃度と Au に対する Cu,Ag 濃度比に対する散布図

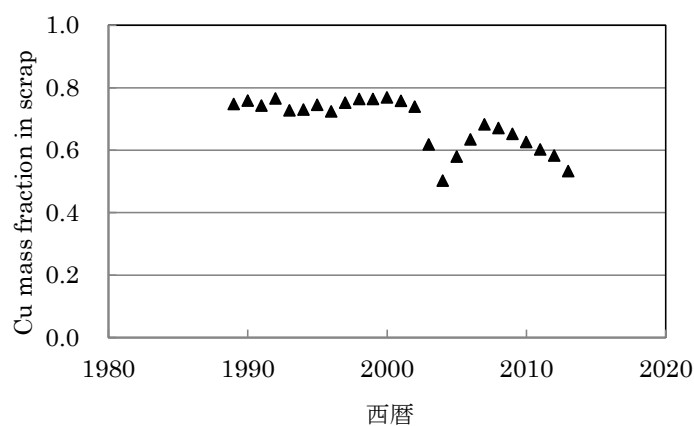


Fig.付 3-4 スクラップ中の銅品位の推移

(2)金属価格

付 3.1(2)金属価格と同じ。

(3) 輸入量及び金額

貿易統計³⁾(2013 年)から求める。

統計品目番号	品名		
262099000	灰、残留物（その他）	10,189t	78,602,889 千円
711230090	回収用貴金属灰（Pt 以外）	201t	1,041,231 千円
711291000	回収用貴金属屑（Au 主体）	4,830t	20,095,994 千円
711299000	回収用貴金属屑（Pt,Au 除き）	100,000t	60,159,151 千円
合計		115,220t	159,899,265 千円
平均単価			1,387.8 千円/t

(4) Au、Ag 含有率の算定

銅滓の混合比率を W_1 、故銅の混合率を W_2 、ただし $W_1+W_2=1$ とする。

銅滓中の Au の含有率を $\{Au\}$ g/t、Ag の含有率を $\{Ag\}$ g/t、Cu の含有率を $\{Cu_1\}$ g/t、他に有価なものは含まないとし、

故銅中の Cu の含有率を $\{Cu_2\}$ g/t、他に有価なものは含まないとし、

スクラップ中の Cu の含有率を $\{Cu\}$ g/t とし、条件採集率を 100% とし、

1t 当たり金属輸入価格 = 1t 当たり金属販売価格すると、

$$4,300 \times \{Au\} + 75 \times \{Ag\} + 0.74 \times \{Cu_1\} = 1,387,800$$

$\{Ag\} / \{Au\} = 32$ であるから、

$$4,300 \times \{Au\} + 75 \times 32 \times \{Au\} + 0.74 \times \{Cu_1\} = 1,387,800$$

よって、

$$\{Cu_1\} = (1,387,800 - 6,700 \times \{Au\}) / 0.74$$

スクラップ中の Au の含有率は $\{Au\} \times W_1$ であるから、

$$\{Cu\} / (\{Au\} \times W_1) = 13,000$$

したがって、

$$\{Cu_1\} \times W_1 + \{Cu_2\} \times W_2 = \{Cu\} = \{Au\} \times W_1 \times 13,000$$

よって、

$$\{Cu_2\} = (\{Au\} \times W_1 \times 13,000 - \{Cu_1\} \times W_1) / (1 - W_1)$$

2013 年のスクラップ中の Cu 品位、 $\{Cu\} = 0.533$ (Fig. 付 3-4) であるから、 $\{Au\}$ を設定すると $\{Cu_1\}$ と W_1 が求まり、つづいて $\{Cu_2\}$ が求まり、Table 付 3-1 ができる。

Table 付 3-1 銅滓中の Au 濃度と、銅滓混合率・銅滓中および故銅中の Cu 濃度の関係

{Au}	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210
W_1	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
$\{Cu_1\} / 10^4$	11.0	10.1	9.18	8.27	7.36	6.46	5.55	4.65	3.74	2.84	1.93	1.03	0.12	△ 0.8	△ 1.7	△ 2.6
$\{Cu_2\} / 10^4$	64.6	64.7	64.9	65.1	65.2	65.4	65.5	65.7	65.8	66.0	66.1	66.3	66.4	66.6	66.7	66.9

一般的な銅滓中の銅分はおおよそ 15% 以下である⁴⁾ので、ここでは、 $\{Au\} = 200$ g/t と考えるのが妥当であろう。

よって、

$$\{Au\} = 200\text{g/t},$$

$$\{Ag\} = 200 \times 32 = 6,400 \text{ g/t},$$

となる。

(5) Au、Ag 含有量の算定

入荷即製錬と考えて大きな誤差は出ないであろうから、輸入量=消費量とする。

$$\text{Au 量: } 200 \text{ g/t} \times 115,220\text{t (輸入量)} = 23.044 \text{ t}$$

$$\text{Ag 量: } 6,400 \text{ g/t} \times 115,220\text{t (輸入量)} = 737.408 \text{ t}$$

付 3.4 輸出貴金属滓中の Au、Ag 量の推定

(1) Au、Ag、Cu の含有比

輸出金銀滓の組成は、前述の輸入貴金属滓の含有率と同じとする。すなわち、 $\{Ag\} / \{Au\} = 32$ 、 $\{Cu_1\} / \{Au\} = 6.46 \times 10^4 / 200 = 323$ である。

(2) 金属価格

付 3.1(2) 金属価格と同じ。

(3) 輸出量及び金額

貿易統計³⁾(2013年)から求める。

統計品目番号	品名			
261610000	銀鉍	21t	90,958 千円	少量のため無視
261690000	貴金属鉍 (その他)	42t	43,088 千円	少量のため無視
262099000	灰、残留物 (その他)	611,018t	2,176,167 千円	スラグのため無視
711230000	回収用貴金属灰	72t	999,864 千円	
711291000	回収用貴金属屑 (Au 主体)	17,124t	59,573,140 千円	
711299000	回収用貴金属屑 (Pt,Au 除き)	2,985t	10,284,927 千円	
	合計	20,181t	70,857,931 千円	
	平均単価		3,511.1 千円/t	

(4) Au、Ag 含有率の算定

Au の含有率を $\{Au\}$ g/t、Ag の含有率を $\{Ag\}$ g/t、 $\{Cu_1\}$ g/t とし、他に有価なものは含まないとし、条件採集率を 100% とし、

1t 当たり金属輸出価格 = 1t 当たり金属販売価格すると、

$$4,300 \times \{Au\} + 75 \times \{Ag\} + 0.74 \times \{Cu_1\} = 3,511,100$$

$\{Ag\} / \{Au\} = 32$ 、 $\{Cu_1\} / \{Au\} = 323$ であるから、

$$4,300 \times \{Au\} + 75 \times 32 \times \{Au\} + 0.74 \times 323 \times \{Au\} = 3,511,100$$

よって、

$$6,939 \times \{Au\} = 3,511,100$$

したがって、

{Au} =506 g/t、

{Ag} =16,192 g/t

(5) Au、Ag 含有量の算定

Au 量: 506g/t×20,181t (輸出量)=10.212 t

Ag 量: 16,192 g/t×20,181t (輸出量)=336.771 t

付 3.5 国内滓類からの Au、Ag 回収量の推定

(1) 国内の Au、Ag 地金生産量

統計年報²⁾から、Au(電気金)生産量は 93.769t であり、Ag(電気銀)生産量は 1731.478t である。Ag には、このほか、生産動態統計¹⁾の需給統計(2013 年)には消費者が自ら再生した「発生地金量」267.977t が存在するので、Ag 地金生産量は合計 1,999.455t となる。

よって、

Au(電気金)生産量: 93.769t

Ag(電気銀)生産量: 1,999.455t

(2) 原料投入量(純分)

Au、Ag の国内への新規原料投入量を Table 付 3-2 にまとめた。

Table 付 3-2 Au、Ag 原料の国内への新規投入量

(2013年)

		Au			Ag		
		製錬量 (t)	消費率	精製量 (t)	製錬量 (t)	消費率	精製量 (t)
銅製錬	①銅鉱	50.549		49.521	362.395		355.024
	②亜鉛鉱	0.388		0.380	266.369		260.951
	③銀鉱	2.148		2.104	64.452		63.141
	④その他 貴金属鉱	1.084	1,778,027 /1,814,940	1.062	20.602	1,778,027 /1,814,940	20.183
	⑤輸入滓	23.044		22.575	737.408		722.410
	⑥輸出滓			-10.212			-336.771
	⑦菱刈鉱			7.000			4.875
鉛製錬	⑧鉛鉱	0.119	196,880 /218,042	0.107	415.629	196,880 /218,042	375.290
新規原料投入量合計				72.538			1,465.105

①銅鉱、②亜鉛鉱、⑦鉛鉱から製錬工程に供された Au、Ag 量(製錬量)を、統計年報⁵⁾から採った。

③銀鉱、④その他貴金属鉱は、「その他」の原料に、⑤輸入滓は「スクラップ」に分類されるので、その数量、Au・Ag 含有量は統計年報では明らかとならない。そこで、付 3.1～付 3.3 においてこれらからの Au・Ag 製錬量を求めた。

①～⑤は粗銅(銅アノード)を作るために供された数量であり、⑦は粗鉛(鉛アノード)を作るために供された数量である。2013 年は 1,814,940t の粗銅を作り、そのうち 1,778,027t

を、そして 218,042t の粗鉛を作り、そのうち 196,880t を電解精製に供した。したがって、原料投入量にこの比率を乗じたものが、Au、Ag の精製量となる。電解精製には 1～2 週間を要するが、ここでは電解精製工程での滞留時間は 0 とし、貴金属の製錬・電解工程での採集率は高いので、ここでは採集率は 100%とし、Au・Ag の精製量＝生産量とする。

⑥菱刈鉱は、2013 年度の菱刈鉱山から Au の生産量⁶⁾を採った。Ag 量は、Au 量に鉱石中の Ag/Au 比率 0.696⁷⁾を乗じて求めた。

(3)国内滓類からの Au、Ag 回収量およびリサイクル率

Au・Ag 生産量と Au・Ag 原料供給量との差が国内滓類からの Au・Ag 回収量であるので、

$$\text{Au 回収量} = \text{Au 生産量 } 93.769\text{t} - \text{Au 原料供給量 } 72.538\text{t} = 21.231\text{t}$$

$$\text{Ag 回収量} = \text{Ag 生産量 } 1,999.455\text{t} - \text{Ag 原料供給量 } 1,465.105\text{t} = 534.350\text{t}$$

となる。

したがって、Au・Ag のリサイクル率(国内地金生産量に対する国内滓類由来の地金量の比率)は、

$$\text{Au リサイクル率} = \text{国内滓類由来 Au 量 } 21.231\text{t} \div \text{Au 生産量 } 93.769\text{t} = 23\%$$

$$\text{Ag リサイクル率} = \text{国内滓類由来 Ag 量 } 534.350\text{t} \div \text{Ag 生産量 } 1,999.455\text{t} = 27\%$$

となる。

付 3.6 Au・Ag の物量バランスの推定

(1)Au の物量バランス

Au の物量バランスは、Table 付 3-3 のように推定される。

Table 付 3-3 Au の物量バランス

(2013年 単位：純分t)

投入量		用途別消費量		輸出品	
品名	数量	用途	数量	品名	数量
①国産地金	93.769	ア.電気・機械部品	28.466	a. 輸出地金	74.410
②輸入地金	23.770	イ.歯科・医療	7.982		
③私的保有取出	-1.546	ウ.メッキ	2.305		
④流通業者取出	51.432	エ.その他(消耗品)	9.355		
		オ.宝飾	9.036		
		カ.美術工芸品	0.841		
		キ.メダル	0.029		
		ク.その他(準退職)	8.566		
合計	167.425		66.580		74.410

①国産地金

統計年報²⁾の電気金の生産量を採った。

②輸入地金

貿易統計³⁾の 2013 年輸入の、粉ではなく加工してない金 (統計品目番号 710812000)の輸

入量を採用した。粉の金（統計品目番号 710811000）は前者に比べて単価が約 1/2 であるので、グレードの低い Au の加工品と判断した。

③私的保有取出

Au は工業的材料のみではなく、金融商品として取り扱われることが多い。すなわち蓄財の手段であったり、投機の対象であったりする。財務省貿易統計³⁾の Website で入手可能な 1998 年～2013 年の Au の輸入単価と Au の輸入・輸出数量の推移は、Fig.-付 3-5 のようになる。

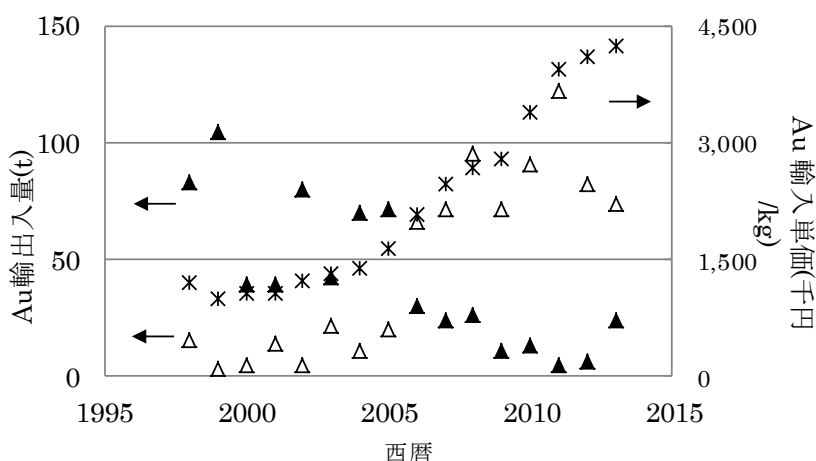


Fig.-付 3-5 Au の輸入単価と輸入・輸出数量の推移

地金価格(*)が上昇すると、輸入量(▲)は減少し、輸出量(△)は増大している。すなわち安い時に買い込み、高くなれば売るということが行われている。したがって、通常の金属の場合は地金新規投入量と消費量はおおむね等しいとして物量バランスを考察できるが、Au の場合には、意図的に行われる在庫増減を加味しなければならない。

貴金属統計の金の私的保有の受入－払出の差を金地金の投入と考えた。

④流通業者取出

前項と同様の考え方で、貴金属統計の金の国内流通の受入－払出の差を金地金の投入と考えた。

ア. ～ク. 電気・機械部品～その他(準退蔵)

Au の物量バランスを提示している貴金属統計⁸⁾の Au 地金生産量は 2013 年において約 67t であり、電気金の全生産者を対象とした調査である統計年報²⁾の電気金の生産量約 94t を大きく下回っており、生産量延いては消費量を完全に捕捉しているとは考えにくい。金のマテリアルフローも貴金属統計を基礎としているので、これまた利用できない。

近年の在庫増減を加味した投入量と貴金属統計と貿易統計から求めた消費量との間には、Table 付 3-4 に示すように大きな開きはないので、貴金属統計に示される用途別消費量は、金属リサイクルの方向性を検討するための基礎資料には充分成り得ると考え、用途別消費量として、貴金属統計⁸⁾の金の消費部門への払出の数量を採用した。

a. 輸出地金

貿易統計³⁾の輸出の統計品目番号710812000の輸出量を採用した。統計品目番号710811000は前者に比べて単価が1/6であるので、グレードの低いAuの加工品と判断した。

Table 付3-4 Auの国内投入量と消費量の推移

		2008	2009	2010	2011	2012	2013
投入	Au地金生産量	124.8	133.3	135.8	131.9	104.3	93.8
	Au地金輸入量	26.5	10.8	13.0	4.6	6.2	23.8
	私的保有取出量	50.6	27.5	36.4	52.2	7.4	-1.5
	流通業者取出量	60.1	17.8	11.0	23.7	51.6	51.4
	合計投入量	262.0	189.4	196.2	212.4	169.5	167.4
消費	Au地金消費量	166.0	109.3	120.5	109.7	91.8	66.6
	Au地金輸出量	95.5	71.9	91.4	122.5	82.3	74.4
	合計消費量	261.5	181.2	211.9	232.2	174.1	141.0
投入・消費差		0.5	8.2	-15.7	-19.8	-4.6	26.4

(2)Agの物量バランス

Agの物量バランスは、Table 付3-5のように推定される。

Table 付3-5 Agの物量バランス

投入量		用途別消費量		輸出量	
品名	数量	用途	数量	品名	数量
①国産地金	1,731.5	ア.写真感光用硝酸銀	224.0	a. 輸出地金	1,528.4
②発生地金	268.0	イ.その他の硝酸銀	33.0		
③輸入地金	1,778.1	ウ.接点	121.0		
		エ.展伸材	170.4		
		オ.銀ろう	60.8		
		カ.鉛フリーはんだ	326.0		
		キ.その他	431.4		
合計	3,777.5		1,366.6		1,528.4

①国産地金

統計年報²⁾の電気銀の生産量を採用した。

②発生地金

需給統計⁹⁾の発生量を採用した。

③輸入地金

貿易統計³⁾の輸入の、粉の銀(統計品目番号710610000)とその他の形状であって加工していない銀(統計品目番号710691000)の輸入量の合計である。

ア.～オ. キ. 写真感光用硝酸銀～銀ろう、その他

需給統計⁹⁾の用途別需要の値を採用した。

カ. 鉛フリーはんだ

Agの用途「その他」の消費量は、生産動態統計¹⁾の資源統計(～2000年)、統計年報(2001

～2012年)、需給統計(2013年)の品目別需給で見ると Fig.付 3-6 に示すとおり、概ね年々減少傾向にあるので、2000年以降増大する鉛フリーはんだ用の Ag は、「その他」には含まれないと考えられる。

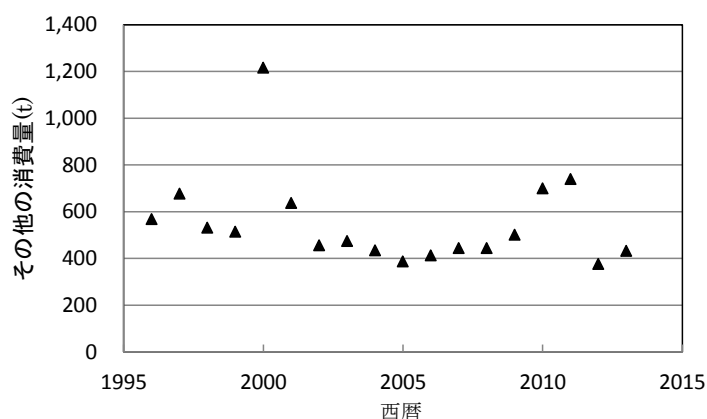


Fig.付 3-6 Ag の用途「その他」の消費量の推移

そこで、統計年報¹⁰⁾のはんだ生産量 15,122t、消費鉛量 1,915 t を用い、付 4.4(3)エに示す方法で鉛フリーはんだ量を求めた。それに Ag 含有率を乗じた。鉛フリーはんだは Sn-3Ag-0.5Cu¹¹⁾とし、JISZ3282 : 2006 の Ag 濃度 3%を引用した。

a. 輸出地金

粉以外の形状であって加工していない銀(統計品目番号 710691000)の輸出量と、粉の銀(統計品目番号 710610000)の輸出額を統計品目番号 710691000 の単価で除した値を加算した。統計品目番号 710610000 は前者に比べて単価が 1/2.5 であるので、前者の純 Ag の単価で除することにより純分量に補正した。

貿易統計³⁾の Website で入手可能な 1998年～2013年の粉の銀(統計品目番号 710610000)の輸出量を見ると(Fig.付 3-7、▲)、年々増加している。近年のデジタルカメラ

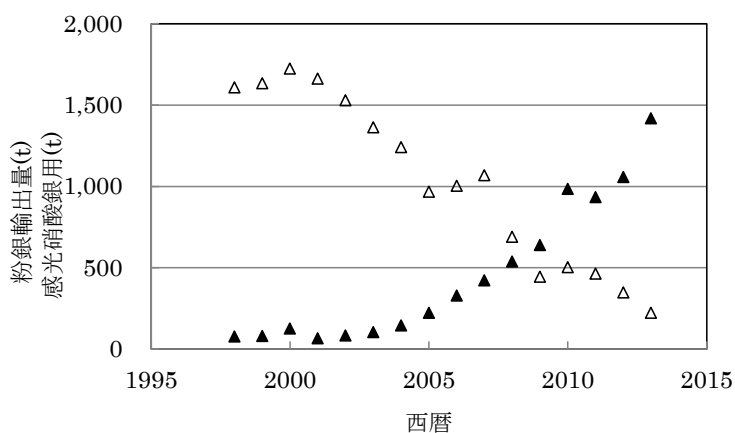


Fig.付 3-7 粉銀の輸出量と感光材用銀の消費量の推移

の普及により感光材用の Ag 需要が減少し、国内で販路を失った Ag が輸出されているとの推定も成り立つが、生産動態統計¹⁾の資源統計(~2000年)、統計年報(2001~2012年)、需給統計(2013年)の Ag の需要を見ると、感光材用 Ag の消費量(Fig.付 3-7、△)は 2000 年ごろから減少しているため、この推定はあてはまらない。粉の銀の輸出量の増大は 2005 年ごろから起こっており、RoHS 規制の施行時期(2006 年 7 月)と一致しているため、粉の銀は鉛フリーはんだ用の母合金と考えられる。

なお、2006~2010 年間の粉以外の形状であって加工していない銀(統計品目番号 710691000)の輸出単価が、その輸入単価に比べて著しく小さいため、粉の銀(統計品目番号 710610000)の輸出量の純分量への補正には、統計品目番号 710691000 の輸入単価を用いた。

付 3.7 Au・Ag 生産における一次・二次製錬業の寄与率

貴金属地金の供給者には、一次原料たる鉱石を主たる原料として銅、亜鉛、鉛などを製錬する非鉄金属一次製錬業者いわゆる非鉄製錬業者と、貴金属の加工・販売を主業務としながら二次原料から貴金属を回収する貴金属二次製錬業とがある。2013 年の両者の Au・Ag 生産・再生状況は、Table 付 3-6 のように推定される。

- ①銅電解要素は、統計年報⁵⁾の銅電解に供された粗銅中の Au 量 77.163t、Ag 量 793.322t に、銅電解における粗銅の分解率(≒1-鋳返率) 0.83(著者経験値)を乗じて求めた。
- ②金銀殿物要素は、銅電解を経ることなく直接 Au・Ag 生産に供される Au・Ag の中間製品と考えられるため、統計年報⁵⁾の金銀殿物等中の Au 量 3.0t、Ag 量 39.4t とした。
- ③鉛電解要素は、鉛電解での粗鉛残基は電解工程で流し替えが行われ製錬工程に戻ることはないため、統計年報⁵⁾の粗鉛中の Au 量 1.1t、Ag 量 673.2t とした。
- ④(絞出し)は合計生産量と一次製錬業の生産量の差で、二次製錬業の生産量に相当する。

したがって、一次製錬業において生産される Au 量は 68.1t、Ag 量は 1,371 t、二次製錬業において生産される Au 量は 25.7 t、Ag 量は 628.4 t となり、総生産への一次製錬業の寄

Table 付 3-6 一次・二次製錬業の貴金属生産状況

		生 産		(2013年)			
		生産量(t)	寄与率(%)	再生率	再生量(t)	寄与率(%)	
Au	合計	93.8	100		33.6	100	
	一次製錬	①銅電解要素	64.0	73	0.18	11.5	36
		②金銀殿物要素	3.0		0	0.0	
		③鉛電解要素	1.1		0.53	0.6	
		小 計	68.1			12.1	
	二次製錬	④(絞出し)	25.7	27		21.5	64
Ag	合計	1,999.5	100		920	100	
	一次製錬	①銅電解要素	658.5	69	0.39	256.8	32
		②金銀殿物要素	39.4		0	0.0	
		③鉛電解要素	673.2		0.06	40.4	
		小 計	1,371			297.2	
	二次製錬	④(絞出し)	628.4	31		622.8	68

与率は約 70%である。①銅電解要素には、スクラップ起源のものが含まれ、粗銅用に供された Au 量 97.2t、Ag 量 1,335.3t のうち、統計年報⁵⁾からそれぞれ 17.9t、519.4t がスクラップ起源であるので、これら比率すなわち再生率 $17.9/97.2=0.18$ 、 $519.4/1,335.3=0.39$ を生産量に乗じたものが再生量となる。

②金銀殿物要素は、すべて新規原料であるので再生率は 0 である。

③鉛電解要素は、粗鉛用に供された Au 量 1.7t、Ag 量 493.4t のうち、統計年報^{付 3-4)}それぞれ 0.9t、29.3t(がスクラップ起源であるので、再生率はそれぞれ 0.53、0.069 となる。

したがって、一次製錬業において再生される Au 量は 12.1 t、Ag 量は 297.2 t となる。スクラップを起源として生産される Au・Ag は、輸入滓および国内滓類に含まれる Au・Ag である。Table 付 3-2 および付 3.5(3)から、

$$\text{スクラップから供される Au 量} = 22.575t - 10.212t + 21.231t = 33.594t$$

$$\text{スクラップから供される Ag 量} = 722.410t - 336.771t + 534.350t = 919.989t$$

であり、これらの値と一次製錬業の再生量との差が二次製錬業の再生量である。すなわち、二次製錬業において再生される Au 量は 21.5 t、Ag 量は 622.8t となり、貴金属再生の二次製錬業の寄与率は 60%台である。

二次製錬業は一次原料を用いないので生産量と再生量とは同じになるはずである。Table 付 3-6 において、これらは非常に近い値を示しているので、この推定結果の精度は高いと考えられる。

参考文献

1) 通商産業省生産動態統計

(<http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/archives/index.html>)

(http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08_seidou.html)

(http://www.enecho.meti.go.jp/statistics/coal_and_minerals/cm002/results.html#headline2)

2) 経済産業省大臣官房調査統計グループ編：経済産業省生産動態統計年報(2013) 鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計編，pp.11,12.

3) 財務省貿易統計：統計品別表(<http://www.customs.go.jp/toukei/info/tsdl.htm>)

4) 矢尾板勝彦：Journal of MMIJ,109(1993),1136-1139.

5) 経済産業省生産動態統計鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計品編(2013) p.227,228,230, 231,232,235.

6) 住友金属鉱山 セグメント別情報：(<http://www.smm.co.jp/ir/financial/segment/>)

7) 中村建一ら：Journal of MMIJ,103(1987),216-222

8) 経済産業省資源エネルギー庁 貴金属流通統計

9) 経済産業省資源エネルギー庁資源燃料部鉱物資源課編：非鉄金属需給動態統計(2013),①

電気銅，②銅の故又はくず，③銅合金の故又はくず，④電気鉛，⑤再生鉛，⑥鉛の故又はくず，⑦電気亜鉛又は蒸留亜鉛，⑧再生亜鉛，⑨亜鉛の故又はくず，頁付けなし。

10) 経済産業省生産動態統計鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計品編(2013) p.168,240.

11) 野村重夫ら：沖テクニカルレビュー、68(4)(2001)52-55

付録4 Si, Ni, Co, Sn の用途別消費量の推定

Ni, Co の用途別消費量は統計年報から把握できるが、これらの供給量に対して、消費量の合計値は小さく、使途不明分が多くなっている。Sn の用途別消費量は、2001 年までは経資源統計の非鉄金属の需給一品目別需給から把握できたが、2002 年からは用途消費量の統計はなくなった。Si の消費量についての統計値は以前から存在しない。マテリアルフローもこれらの統計値を基礎としているため、これらの金属については、用途別数量があいまいになっている。

そこで、他の種々の統計値や、文献値を組み合わせ、インジウム、クロム等他のレア・メタルのリサイクル率がマテリアルフローに示されている 2012 年の、Si, Ni, Co, Sn の用途別消費量を推定する。

付 4.1 Si の用途別消費量の推定

(1) 金属 Si の物量バランス

2012 年の Si の物量バランスは、Table 付 4-1 のように推定される。

Table 付 4-1 Si の物量バランス

投入量		用途別消費量		2012年 単位：純分t 輸出量	
品名	数量	用途	数量	品名	数量
①輸入地金	203,781	ア.シリコンウエハ	21,928	a. 地金	13,535
		イ.冷延電気鋼帯	47,818		
		ウ.シリコン	84,875		
		エ. Al合金用	45,228		
		(小計)	199,849		
②国産 Fe-Si-Mn	7,843	オ. 製鋼脱酸・合金	292,517		
③輸入 Fe-Si-Mn	37,249	カ. 鋳物(球状黒鉛)	37,878	b. Fe-Si-Mn	8
④輸入 Fe-Si	356,152	キ. 鋳物(その他)	44,186	c. Fe-Si	5,197
⑤その他	1,677			d. その他	2
合計	606,702		574,430		18,741

(2) 金属 Si の投入量の推定

Si は、主として金属、フェロアロイとして供給される。

① 輸入地金

国内での金属シリコンの生産は 1982 年に休止となった¹⁾ので、金属シリコンは全量輸入に頼っている。輸入地金は、貿易統計²⁾の Si : 99.99%以上の単結晶(統計品目番号 280461100) 2,980t と多結晶(同 280461200) 17,996t、およびそれ以下の純度のけい素(同 280469000) 182,805t の合計値である。

② 国産 Fe-Si-Mn

統計年報³⁾の生産業者分のシリコマンガンの生産量 52,287t に Si 品位 15%⁴⁾を乗じた。

③輸入 Fe-Si-Mn

貿易統計²⁾(2012)のシリコマンガ(同 720230000)の輸入量 248,326t に上述の Si 品位 15%を乗じた。

④輸入 Fe-Si

貿易統計²⁾(2012)によると Si 品位 55%以上の Fe-Si(同 720221000) 460,876t を 58,247,360 千円(126 千円/t)で、その他 Fe-Si(同 720229000) 20,991t を 2,588,893 千円(123 千円/t)で輸入している。Si 品位が 55%以上(同 720221000)のものにはマテリアルフロー⁴⁾の Si 品位 75%を適用し、それ以外の Fe-Si(同 720229000)の Si 品位は 50%と仮定して Si 量を求めた。

⑤その他

貿易統計²⁾(2012)の輸入のその他フェロアロイ(同 720250000) 7,664t と(同 720291000) 3,517t の Si 品位を 15%と仮定して求めた。

(3)金属 Si の用途別消費量の推定

ア. シリコンウエハ

(i)単結晶シリコンのインゴット量

シリコンウエハ生産量は、統計年報⁵⁾から 2,625,212 m²である。ウエハ厚みは 0.775mm⁶⁾、切断代は 0.35mm⁷⁾、切断後の除去しなければならない切断面のダメージは片面 0.03mm⁷⁾、Si 比重は 2.33⁸⁾であるので、単結晶ウエハを作るのに必要な単結晶シリコンインゴットの量は 7,248 t となる。

(ii)多結晶シリコンインゴット量

太陽電池セル生産量は、経済産業省機械統計年報⁹⁾から、403,786 千個である。太陽電池基板サイズを 243 cm²/個¹⁰⁾と基板成形しろ 5%と仮定すると、ウエハ厚み 0.2mm¹¹⁾、切断代 0.35mm⁷⁾、ダメージは片面 0.03mm⁷⁾、Si 比重 2.33⁸⁾であるから、多結晶ウエハを作るのに必要な多結晶シリコンインゴットの量は 14,680t となる。

(iii)シリコンウエハ用インゴットの必要量

よって、ウエハ用インゴットの必要量は 21,928t(=7,248 t+14,680t)となる。

イ. 冷延電気磁鋼帯

統計年報³⁾の冷延電気鋼帯の生産量 1,593,946t に、けい素鋼鉄の Si 品位 3%¹²⁾を乗じた。

ウ. シリコーン

シリコーン(シロキサン)の生産統計は 2000 年以降廃止されたので、それ以前に実績から現代の生産量を推計する。シリコーンの生産量は、生産動態統計¹³⁾の化学統計年報では、1986~2000 年の間、Fig.付 4-1 のように増大しており、生産量(千 t)=8.04×西暦-15,944 (R²=0.98)で表されるので、2012 年の生産量は 232 千 t と推定される。

一方、シロキサン中の Si 濃度は 35%¹⁴⁾であるので、シリコーン生産で消費する Si は 84,875 t と推定される。

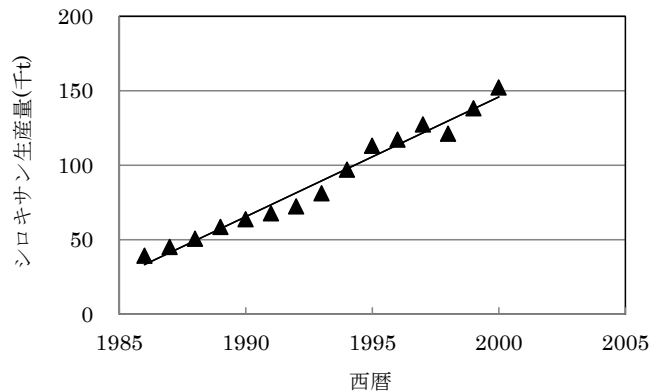


Fig.付 4-1 シリコン(シロキサン)の生産量の推移

エ. Al 合金

アルミニウム統計月報¹⁵⁾にあるアルミニウム二次地金・合金地金の原材料の金属珪素の月々の購入量を積算した。

オ. 製鋼脱酸・合金元素

統計年報³⁾の製鋼業者分の受入量、シリコマンガ 254,528t、フェロシリコン 339,117t に、それぞれの Si 品位 15%、75%⁴⁾を乗じて合算した。

カ. 鋳物(球状黒鉛)

銑鉄中の Si は低く^{16,17)}、電炉鋼中の Si も低い¹⁸⁾ので、銑鉄鋳物への Si の添加は、所定 Si 濃度まで新規に投入が必要であるとする。そこで、統計年報¹⁹⁾の銑鉄鋳物の球状黒鉛鋳鉄の生産量 1,377,385t に、球状黒鉛鋳鉄の Si 濃度 2.75%²⁰⁾を乗じて求めた。

なお、銑鉄鋳物は製鋼業者に属さないもので、銑鉄鋳物の消費する Si はホの消費量には含まれない。

キ. 鋳物(その他)

鋳物(球状黒鉛)と同じ考え方で、統計年報¹⁹⁾の銑鉄鋳物の銑鉄鋳物(除く、球状黒鉛鋳鉄)の生産量 2,209,307t に、ねずみ鋳鉄の Si 濃度 2%²⁰⁾を乗じて求めた。

(4)Si 地金輸出

a. 地金

貿易統計²⁾(2012)の輸出の Si : 99.99%以上の Si(統計品目番号 280461000) 12,782 とそれ以外の純度のけい素(同 280469000) 753t の合計値である。

b. Fe-Si-Mn

貿易統計²⁾(2012)のシリコマンガ(同 720230000)の輸入量 50t に、Si 品位 15%⁴⁾を乗じた。

c. Fe-Si

貿易統計²⁾(2012)のフェロシリコン(同 720221000、720229000)の輸出量 3,157t と

5,658t に、(2)④で述べたそれぞれの Si 品位 75%、50%を乗じて合算した。

d.その他

貿易統計²⁾(2012)のフェロチタンおよびフェロシリコチタン(同 720291000)の Si 品位を 15%と仮定し、輸出量 10t を乗じた。

(5)推定の評価

金属 Si の投入量(「輸入地金量」204 千 t と、金属 Si でないと製品品質を維持できないイ～ロの用途の消費量と地金輸出量の合計量 213 千 t はほぼ近い値となっており、またフェロアロイの投入量 403 千 t と、金属 Si よりもフェロアロイの方が使い勝手のいい鉄鋼関係の消費量とフェロアロイ輸出量の合計 379 千 t とは近い値となっているので、Si の用途別消費比率を求めるための基礎数値として十分使えるものと考えられる。

付 4.2 Ni の用途別消費量の推定

(1)金属 Ni の物量バランス

2012 年の Ni の物量バランスは、Table 付 4-2 のように推定される。

Table 付 4-2 Ni の物量バランス

投入量		用途別需要		輸出	
品名	数量	用途	数量	品名	数量
①国産地金	41,947	ア.ステンレス鋼	162,660	a. 地金	13,819
②輸入地金	40,691	イ.特殊鋼	33,423		
③国内地金くず	46,884	ウ.磁性材料	1,825		
④輸入地金くず	4,053	エ.めっき	2,022		
⑤国産Fe-Ni	66,944	オ.触媒	518	b. Fe-Ni	38,075
⑥輸入Fe-Ni	10,448	カ.蓄電池	1,091		
⑦国産酸化物	60,691	キ.その他	2,738	c.酸化物	271
⑧輸入酸化物	491	ク. Ni-MH	19,516	d.化成品	2,200
⑨輸入化成品	3,500	ケ. LIB	1,583		
⑩その他	5,575				
合計	281,224		225,376		54,365

2012年 単位：純分t

(2)金属 Ni の投入量の推定

①国産地金

統計年報²¹⁾のニッケル生産の 41,947t。

②輸入地金

統計年報²¹⁾のニッケル輸入の 40,691 t。

貿易統計²⁾(2012)のニッケルの塊(統計品目番号 750210000)と合金ではない粉およびフレーク(同 750400100、750400210)の合計値に合致する。

③国内地金くず

統計年報²¹⁾のニッケル又はニッケル合金の故またはくず(Ni 含有量が 2%以上のもの：経

済産業省非鉄金属等需給動態統計調査規則による)の回収量 710,366 t に推定品位 6.6% を乗じた。

推定品位 6.6% は、2005 年に Ni くず回収量 825,431 t²²⁾ と Ni くず輸入量 7,054 t²²⁾ から 55,000 t の Ni を回収している²³⁾ ことから求めた。

④ 輸入地金くず

統計年報²²⁾ ニッケル又はニッケル合金の故またはくずの輸入量 5,408 t に、屑のくずの品位を乗じた。

地金くずの価格は Ni の品位によってほぼ決まる。すなわち Ni 品位は、おおよそくずの単価と Ni 地金の単価の比である。そこで、貿易統計²⁾ (2012) から求めたくず(統計品目番号 750300000)の単価 1,096 千円/t の Ni 地金(同 750210000)の単価 1,444 千円/t に対する比とした。

⑤ 国産 Fe-Ni

統計年報³⁾ のフェロニッケルの生産量 371,913 に国産 Fe-Ni の Ni 品位 18%^{付 79)} を乗じた。

⑥ 輸入 Fe-Ni

マテリアルフロー²⁴⁾ では Fe-Ni の Ni 品位を産出国別に設定している。貿易統計では Ni33% 以下として輸入されているのに、JOGMEC の設定品位がこの基準を超えている産出国があるので、JOGMEC の品位は使えない。

本来 Fe-Ni の価格は Ni 含有量によって決まる。そこで、貿易統計²⁾ (2012) の Fe-Ni (統計品目番号 720260010 と 720260090) の輸入総額 15,091,298 千円を輸入 Ni 地金(同 750210000)の単価 1,444 千円/t で除した商を Ni 純分量とした。

⑦ 国産酸化物

Ni 酸化物は、輸入 Ni マットを焙焼し、鉄鋼向けの酸化材+合金材として作られる。輸入 Ni マット中の Ni 量は、貿易統計²⁾ (2012) の Ni マット(統計品目番号 7501.1000090) の輸入量 105,485 t に Ni 品位 78.0%²⁵⁾ を乗じた値と焼結した Ni 酸化物(同 7501.20290) の輸入量 47,155 t に Ni 品位 55.0%²⁵⁾ を乗じた値の合計値 108,213 t とした。

Ni 酸化物(同 7501.20290)は、1990 年代産出国の国内情勢により輸入が途絶したが、国内企業の現地生産により 2005 年に輸入が再開した²⁵⁾。国内企業のミックスサルファイドの処理も 2005 年に再開され、貿易統計²⁾ による再開時の輸入量とミックスサルファイドの処理量²⁵⁾ が非常に近い値であるので、貿易統計上は酸化物であるが、実態はサルファイドであると考えられる。

ミックスサルファイドからは、Ni 酸化物以外に Ni 地金と硫酸ニッケルが生産される。Ni 地金は、①で述べた 41,947 t である。国内の Ni プロデューサーのウェブサイトによれば、硫酸ニッケルの生産量は 25,000 t²⁶⁾ であるので、Ni の品位 22.3%²⁵⁾ を乗じるとニッケル量は 5,575 t となる。塩化ニッケル生産量は硫酸ニッケル生産量のおおよそ 1/10²⁵⁾ であるので無視する。

輸入マット中の Ni 量 108,213 t から、Ni 地金量 41,947 t、硫酸ニッケルの Ni 量 5,575 t

を減じて、Ni 酸化物中の Ni 量を求めた。

⑧輸入酸化物

貿易統計²⁾(2012)の Ni 酸化物(Ni.<88%、Co<1.5%、統計品目番号 7501.20210) の 637 t に酸化ニッケルの Ni 品位 77%²⁷⁾を乗じた。

⑨輸入化成品

マテリアルフロー²⁴⁾から取った。

⑩その他

国内ニッケルプロデューサーが輸入マットから生産した硫酸ニッケル中の Ni 量。硫酸ニッケル生産量については⑦に示した。

(3)金属 Ni の用途別消費量の推定

ア. ステンレス鋼

Cr-Ni 系ステンレスおよび Cr-Ni-Mo 系ステンレスのそれぞれの生産量 1,151,428 t、および 278,567t²⁸⁾に、Ni 品位 10.9%および 13.4 %を乗じて合算した。

Cr-Ni 系ステンレスの Ni 品位は、Cr-Ni 系の主力製品は鋼帯であるから、JIS 規格で板材の規定がある鋼種の Ni 濃度の中央値²⁹⁾の平均を取った。

Cr-Ni-Mo 系については、棒・板の双方に使われるので、JIS 規格で棒・板材双方の規定がある鋼種の Ni 濃度の中央値²⁹⁾の平均を取った。

イ. 特殊鋼

統計年報²¹⁾による。

ウ. 磁性材料

統計年報²¹⁾による。

エ. めっき

統計年報²¹⁾による。

オ. 触媒

統計年報²¹⁾による。

カ. 蓄電池

統計年報²¹⁾による。

生産動態統計³⁾の資源統計(~2000年)、統計年報(2001~2012年)を見ると、蓄電池用 Ni の消費量は、Fig.付 4-2 に示すように 2000 年ごろにピークに達し、その後減少の一途を辿っている。一方、生産動態統計³⁾の機械統計年報を見ると、Ni を多量に消費するニッケル水素電池(Ni-MH 電池)の生産量は Fig.付 4-3 のように、2000 年ごろに生産量が一時減少したが、その後太宗として増加を続けているので、統計年報の蓄電池はニッカド電池を意味するものと考えられる。

キ. その他

統計年報²¹⁾による。

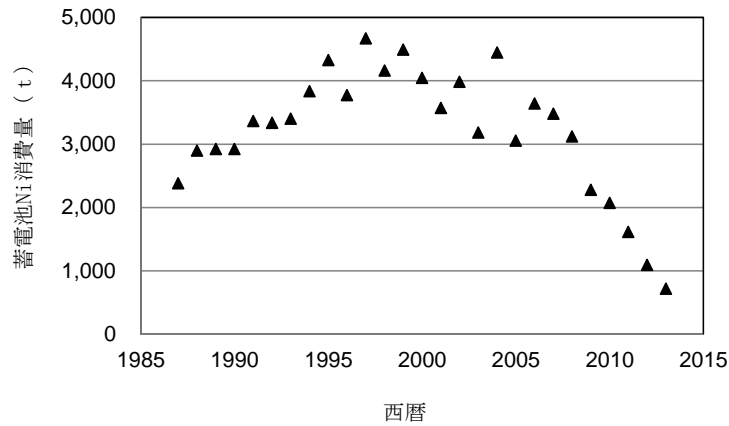


Fig.付 4-2 需要統計における蓄電池用 Ni 消費量の推移

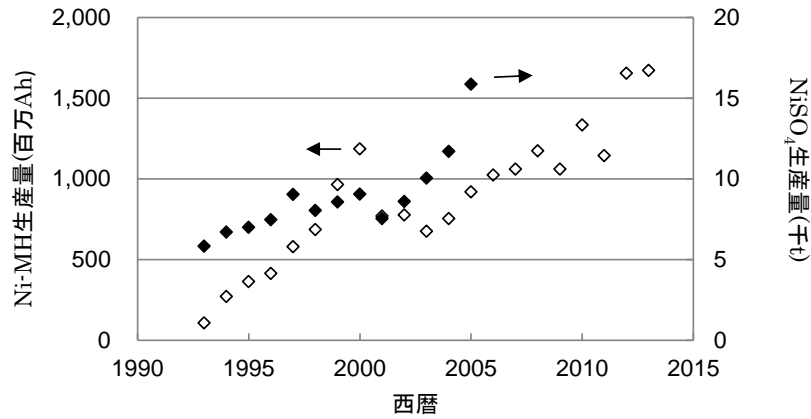


Fig.付 4-3 Ni-MH 電池の生産量推移

ク. Ni-MH 電池

生産動態統計³⁾の資源統計(~2000年)、統計年報(2001~2012年)、需給統計(2013年)を見ると、Ni地金の供給量は需要量を上回り、その差は年々増加している。すなわち、最近の新たな用途(消費)が調査から漏れている可能性がある。

新たな用途として考えられるのがNi-MH電池である。生産動態統計³⁾の機械統計年報のNi-MH電池の生産量とNi地金の需給差との関係はFig.付4-4となり、強い相関関係があるので、Ni-MH電池用Niが統計上捕捉できていないと考えられる。

ニッケル水素電池の大容量化の技術開発は2005年ごろ終了したとされる³⁰⁾ので、HV車用Ni-MHの諸元をそれ以降の文献から引用し、2010年のHV車用Ni-MHの電池容量、電池重量をNi-MH電池の全容量、全重量から差引き、その他用のNi-MH電池の重量原単位を求めた。これらの基本数値を用いて、Table付4-3に示すように2012年のNi-MH電池の重量を産出した。Ni-MH電池のNi消費量は、この値にNi-MH電池のNi品位42%³⁷⁾を乗じて求めた。

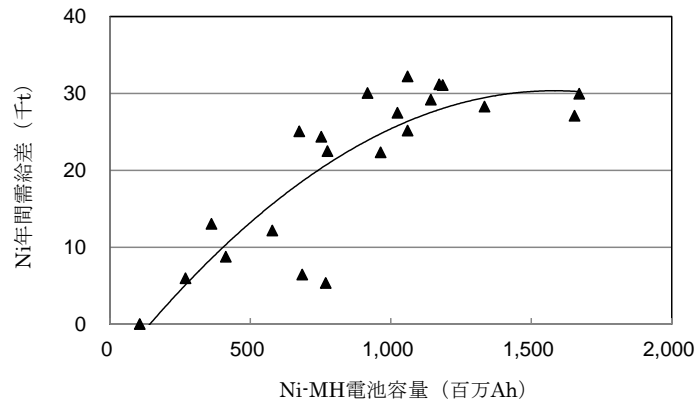


Fig.付 4-4 Ni-MH 電池の生産量と Ni 地金の需給差との関係

Table 付 4-3 Ni-MH の Ni 消費量

		2010年					2012年				
		数量	No.	計算式	単位	出典	数量	No.	計算式	単位	出典
全体	Ni-MH重量	41,500	①		t	31)	46,466	⑳	㉑ + ㉓	t	
	Ni-MH生産量	1,334,132	②		kAh	32)	1,655,055	㉒		kAh	36)
HV車用	HV車生産量	731,667	③		台	33)	1,248,012	㉔		台	33)
	電池配列 個・直列	6	④			34)		㉕			
	モジュール	28	⑤			34)		㉖			
	電池単容量	6.5	⑥		Ah/個	35)		㉗			
	電池単重量	167	⑦		g/個	35)		㉘			
	電池容量	798,980	⑧	③×④×⑤×⑥ /1000	kAh		1,362,829	㉙	㉔×④×⑤×⑥ /1000	kAh	
	電池重量	20,528	⑨	③×④×⑤×⑦ /1,000,000	t		35,014	㉚	㉔×④×⑤×⑦ /1,000,000	t	
その他用	電池容量	535,152	⑩	② - ⑧	kAh		292,226	㉛	㉒ - ㉙	kAh	
	電池重量	20,972	⑪	① - ⑨	t		11,452	㉜	㉑ - ㉚	t	
	重量原単位	25.517	⑫	⑩ ÷ ⑪	kAh/t			㉝	㉛ ÷ ㉜		

ケ. リチウムイオン電池(LIB)

LIB 中にも Ni は、Ni:Co=4.2:16.8 の割合で含有する³⁸⁾。付 4.3(3)キで述べるように LIB 用 Co の消費量 6,331 t に Ni/Co 比 0.25 を乗じた。

(4) Ni 地金輸出

a. Ni 地金

貿易統計²⁾(2012)の Ni の塊(統計品目番号 750210000)と粉およびフレーク(同 統計品目番号 750400000)の合計値。

b. Fe-Ni

貿易統計²⁾(2012)の Fe-Ni(同 720260000)の輸出量 211,526 t に国産 Fe-Ni の Ni 品位 18%²⁴⁾を乗じた。

c. 酸化物

貿易統計²⁾(2012)の焼結酸化物(同 750120000)の輸出量 352 t に酸化物の Ni 品位 77%²⁷⁾

を乗じた。

d. 化成品

JOGMEC のマテリアルフロー²⁴⁾による。

(5)推定の評価

Fe-Ni、酸化物、くずの投入量の合計(190 千 t)は、ステンレス鋼で消費する Ni 量と Fe-Ni の輸出量の合計(200 千 t)とよい一致を見せている。これは、Fe-Ni や酸化物および屑は、都合よくステンレス製造に供されていると考えられる。

一方、金属 Ni の投入量は約 83 千 t で、ステンレス鋼以外の消費量と地金輸出量の合計は 77 千 t であり、両者はほぼ一致している。特殊鋼用の Ni は Fe-Ni ではなく金属 Ni が供されていることが窺える。

Ni マットから生産される硫酸ニッケルは、Fig.付 4-3 に示すように国内のニッケルプロデューサーの硫酸ニッケル生産量の増加傾向と国内の Ni-MH 電池の生産量の増加傾向は非常に似ており、ここで生産された硫酸ニッケルの多くが Ni-MH 生産に供され、Ni-MH 用途の一部をなしているものと考えられる。

全 Ni の投入量 281 千 t に対して用途不明分は 12 千 t と、用途不明分が投入量の 5%以下であるので、用途別消費比率を求めるための基礎数値として十分使えるものと考えられる。

付 4.3 Co の用途別消費量の推定

(1)金属 Co の物量バランス

2012 年の Co の物量バランスは、Table 付 4-4 のように推定される。

(2)金属 Co の投入量の推定

①国産地金

統計年報²¹⁾の Co の生産量による。

②輸入地金

貿易統計²²⁾によると、2012 年の Co 地金関係の輸出入量は Table 付 4-5 のとおりである。輸入地金は、Co の塊、粉(統計品目番号 810520000) 10,127 t と他の金属 Co(同 810590000) 123 t の合計値である。

③輸入地金くず

Table 付 4-5 の Co のくず(同 810530000) 77 t に Co 品位を乗じた。屑の価格はほぼ品位に比例するので、品位は単価 No.③に対する単価 No.④の比とした。

④輸入酸化物

Table 付 4-5 の Co 酸化物(同 282200010) の量 1,042 t に品位 79%を乗じた。

品位は、Table 付 4-5 の単価 No.③に対する単価 No.①の比は 0.82 であり、CoO の化学式から計算される品位の 79%に近いので、品位は 79%とした。

Table 付 4-4 Co の物量バランス

2012年 単位：純分t

投入量		用途別需要		輸出	
品名	数量	用途	数量	品名	数量
①国産地金	2,541	ア. 特殊鋼	781	a. 地金	1,784
②輸入地金	10,250	イ. 磁性材料	185	b. 地金くず	374
③輸入地金くず	31	ウ. 超硬工具	248	c. 酸化物	302
④輸入酸化物	823	エ. 触媒	201	e. 塩化物	641
⑤輸入水酸化物	256	オ. 管板棒線	258		
⑥輸入塩化物	8	カ. その他	372		
		キ. LIB	6,331		
		ク. Ni-MH	1,673		
合計	13,908		10,049		3,102

Table 付 4-5 Co 系地金の輸出入量

2012年

	統計品目番号	品名	t	千円	千円/t	No.	
輸入	1,041,877	282200010	Co酸化物	1,042	2,201,483	2,113	①
	405,770	282200090	Co水酸化物	406	717,081	1,767	②
	30,000	282739920	Co塩素化合物	30	20,378	679	⑩
	10,126,975	810520000	Coの塊、粉	10,127	26,066,747	2,574	③
	76,917	810530000	Coのくず	77	81,777	1,063	④
122,990	810590000	他の金属Co	123	1,382,654	11,242	⑤	
輸出	479,675	282200000	Coの酸化物,水酸化物	480	712,777	1,486	⑥
	1,472,746	810520000	Coの塊、粉	1,473	3,536,331	2,401	⑦
	1,495,616	810530000	Coのくず	1,496	856,445	573	⑧
	311,667	810590000	他の金属Co	312	2,343,206	7,518	⑨
	2,564,316	282739000	Co塩素化合物	2,564	2,063,242	805	⑪

⑤輸入水酸化物

Table 付 4-5 の Co 水酸化物(同 282200090)の量 406 t に品位 63%を乗じた。

品位は、単価 No.③に対する単価 No. ②の比、0.68 であり、Co(OH)₂ の化学式から計算される品位の 63%に近いので、品位は 63%とする。

⑥輸入塩化物

Table 付 4-5 の Co 塩化物(同 282739920)の量 30 t に品位 25%を乗じた。Co 塩素化合物は、単価 No.③に対する単価 No. ⑩の比はあり、CoCl₂・6H₂O の化学式から計算される品位の 25%に近いので、品位は 25%とする。

(3)金属 Co の用途別消費量の推定

ア. 特殊鋼

統計年報²¹⁾の⑩コバルトによる。

イ. 磁性材料

統計年報²¹⁾の⑩コバルトによる。

ウ. 超硬工具

統計年報²¹⁾の⑩コバルトによる。

エ. 触媒

統計年²¹⁾の⑩コバルトによる。

オ. 管板棒線

統計年報²¹⁾の⑩コバルトによる。

カ. その他

統計年報²¹⁾の⑩コバルトによる。

キ. LIB

生産動態統計¹³⁾の資源統計(～2000年)、統計年報(2001～2012年)、需給統計(2013年)を見ると、Co地金の供給量は需要量を上回り、その差は年々増加している。すなわち、最近の新たな用途(消費)が調査から漏れている可能性がある。

新たな用途として考えられるのがLIBである。生産動態統計¹³⁾の1995年から統計値がある機械統計年報のLIBの生産量とCo地金の需給差との関係はFig.付4-5となり、強い相関関係があるので、LIB用Coが統計上捕捉できていないと考えられる。

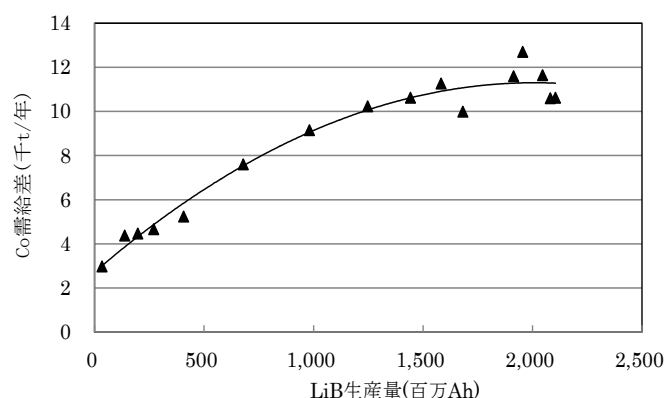


Fig.付4-5 LIBの生産量とCo地金の需給差との関係

LIBには17%³⁷⁾のCoを含む。LIB容量2.6Ah³⁹⁾、単重量46g³⁹⁾、LIB生産量は2,105,035kAh³⁶⁾であるので、

$$\text{LIB Co\%消費量} = 2,105,035\text{kAh} \div 2.6\text{Ah} \times 46\text{g} \times 17\% = 6,331\text{ t}$$

となる。

ク. Ni-MH

Ni-MHの中にも、Co: Ni=3.6: 42の割合でCoを含む^{付85)}。Ni-MH中Coは、付4.3(3)クで述べたNi-MH電池中のNi量19,516tにNi-MH電池中CoとNiの品位比3.6%/42%³⁷⁾を乗じて求めた。

$$\text{Ni-MH Co消費量} = 19,516\text{t} \times 3.6/42 = 1,673\text{t}$$

(4) Co地金輸出

a. 地金

貿易統計²⁾の2012年のCoの塊、粉(統計品目番号810520000)の1,473 t と他の金属(同810590000) 312 t の合計値。

b. 地金くず

貿易統計²⁾の2012年のCoのくず(同10530000) 1,496 t にCo品位を乗じた。Co品位は、Table 付4-5のNo. ⑦に対するNo.⑧の比が0.238であるので、Co品位を25%とした。

c. 酸化物

貿易統計²⁾の2012年のCoの酸化物、水酸化物(同282200000)の輸出量480 t にCo品位を乗じた。Table 付4-5のNo.⑦に対するNo. ⑥比が0.62であり、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の化学式から計算される品位の63%に近いので、品位は63%とする。

e. 塩化物

貿易統計²⁾の2012年のCo塩素化合物(同282739000)の輸出量2,564 t に品位25%を乗じた。Table 付4-5のNo. ⑦に対するNo.⑩の比が0.33であり、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の化学式から計算される品位の25%に近いので、Co品位は25%とした。

(5)推定の評価

Coの投入量13千tに対して用途不明分は0.75千t以下と、用途不明分が投入量の約5%であるので、用途別消費比率を求めるための基礎数値として十分使えるものと考えられる。

付4.4 Snの用途別消費量の推定

(1)金属Snの物量バランス

2012年のSnの物量バランスは、Table 付4-6のように推定される。

(2)金属Snの投入量の推定

①国産地金

統計年報²¹⁾⑩すずによる。

②輸入地金

貿易統計²⁾の2012年のすずの塊(統計品目番号800110000)の輸入量。

Table 付4-6 Snの物量バランス

2012年 単位：純分t

投入量		用途別需要		輸出	
品名	数量	用途	数量	品名	数量
①国産地金	1,133	ア. ブリキ	3,562	a. 地金	514
②輸入地金	27,096	イ. 伸銅品(青銅)	1,514	b. 合金	499
③輸入合金	111	ウ. 銅合金塊	177	c. 地金くず	18
④輸入地金くず	4	エ. はんだ	13,807	e. 酸化物	1,926
⑤輸入酸化物	363	オ. 塩ビ安定剤	1,199	f. 形材	2,221
⑥輸入形材	778	カ. その他	2,945		
合計	29,486		23,204		5,177

③輸入合金

貿易統計²⁾の2012年のすずの合金(同 800120000)の輸入量。

④輸入地金くず

貿易統計²⁾の2012年のすずのくず(同 800200000)の輸入量10tにくずのSn品位40%を乗じた。くずの品位は、Table付4-7のNo. ②に対するNo.④の比が0.395であるから、品位40%とした。

Table付4-7 すず系地金の輸出入量

2012年						
	統計品目番号	品名	t	千円	千円/t	No.
輸 入	282590100	すず酸化物	413	711,780	1,724	①
	800110000	すずの塊	27,096	46,120,674	1,702	②
	800120000	すず合金	111	255,310	2,292	③
	800200000	すずのくず	10	6,927	673	④
	800300000	すずの棒 etc	520	970,668	1,865	⑨
	800700100	すずの板	10	16,707	1,715	⑩
	800700200	すずのはく	3	8,549	3,289	⑪
	800700900	他すず製品	245	572,185	2,338	⑫
輸 出	282590000	すず酸化物	2,438	3454161	1,417	⑤
	800110000	すずの塊	514	1,033,093	2,011	⑥
	800120000	すず合金	499	1,173,691	2,353	⑦
	800200000	すずのくず	40	35,902	906	⑧
	800300000	すずの棒 etc	1,209	2,815,231	2,329	⑬
	800700100	すずの板	668	1,613,472	2,416	⑭
	800700900	他すず製品	344	1,462,050	4,245	⑮

⑤輸入酸化物

貿易統計²⁾の2012年のすず酸化物(同 282590100)の輸入量413tに酸化物の品位88%を乗じた。酸化物の品位は、Table付4-7のNo. ②に対するNo.①の比が約1であるので酸素が少ない酸化物SnOと考えられ、その化学式から88%とした。

⑥輸入形材

貿易統計²⁾の2012年のすずの棒 etc(同 800300000)の輸入量520t、すずの板(同 800700100)の輸入量10t、すずのはく(同 800700200)の輸入量3t、他すず製品(同 800700900)の輸入量245tの合計値。

(3)金属Snの用途別消費量の推定

ア. ブリキ

統計年報では、Sn の用途別消費量の用途分類項目が減少し、2002 年には「国内需要」一項目に統合された。そこで、過去のブリキ生産量と Sn の消費量の関係からブリキ用 Sn 消費量を推定する。

生産動態統計²⁾の資源統計と鉄鋼統計年報を見ると、1987 年以降 1999 年までのブリキ生産量とブリキ用 Sn の消費量の関係は Fig.付 4-6 のようになる。この期間の後半(▲)の目付量は前半(○)のそれと比較すると大きく減少(目付量の減少と考えられる。)しているため、後半に対する回帰式

$$\text{Sn 消費量} = 0.0038 \times \text{ブリキ生産量}(t)$$

からブリキ用 Sn の消費量を求める。2012 年のブリキの生産量は 937,472t⁴⁰⁾であるため、ブリキ用 Sn の消費量は、3562t と推定される。

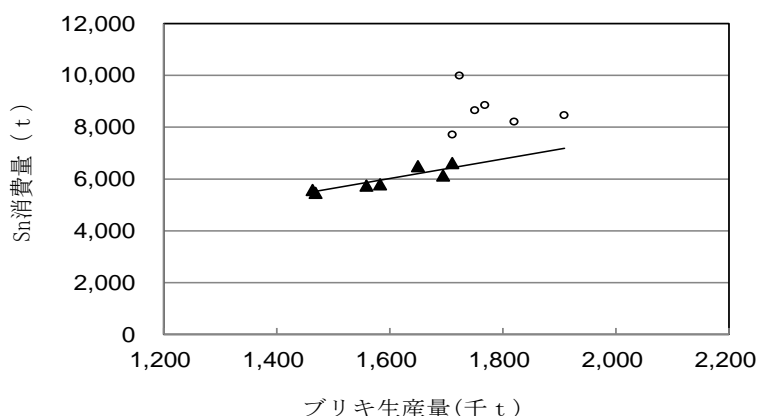


Fig.付 4-6 ブリキ生産量と Sn の消費量の関係

イ. 伸銅品(青銅)

伸銅品(青銅)用 Sn の消費量の統計値もないので、過去の青銅生産量と伸銅用 Sn の消費量の関係から伸銅用 Sn 消費量を推定する。

生産動態統計¹³⁾の資源統計と伸銅データベース⁴¹⁾を見ると、1987 年以降 2001 年までの青銅・その他の生産量と伸銅用 Sn の消費量の関係は Fig.付 4-7 のようになる。

回帰式は、Sn 消費量=0.0387×青銅生産量(t)であり、2012 年の青銅の生産量は 39,115t⁴¹⁾であるため、伸銅品(青銅)用の Sn の消費量は 1,514t と推定される。

ウ. 銅合金塊

銅合金塊用 Sn の消費量の統計値はないので、過去の銅合金塊生産量とそれ Sn の消費量の関係から銅合金塊用 Sn 消費量を推定する。

生産動態統計¹³⁾の資源統計の 1987 年から 1999 年までの銅合金塊の生産量とそれ用の Sn の消費量の関係は Fig.付 4-8 のようになる。回帰式は、Sn 消費量=0.0025×銅合金塊生産量(t)-22 であり、銅合金塊の生産量は 79,573 t⁴²⁾であるため、伸銅品(青銅)用の Sn の消費量は 177t と推定される。

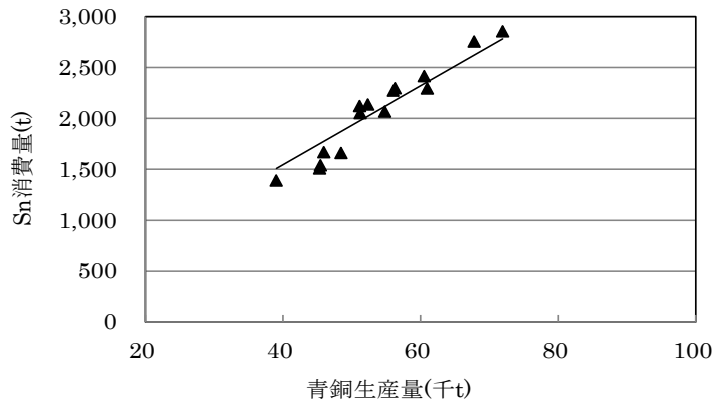


Fig.付 4-7 青銅生産量と Sn の消費量の関係

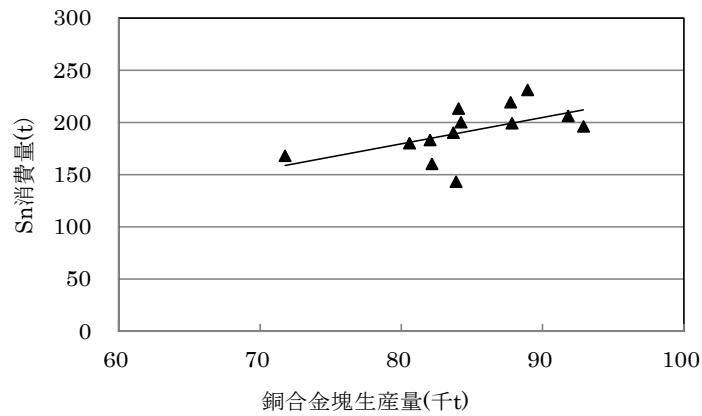


Fig.付 4-8 銅合金塊の生産量と Sn の消費量の関係

エ. はんだ

2012 年のはんだ生産量は、鉛フリーはんだの生産量と鉛はんだ生産量の合計値である。鉛はんだの組成がわかれば、その構成量を求めることができ、はんだ中の Sn 量を推定することができる。

1999 年ごろから鉛フリーの導入が開始された⁴³⁾と考えられるので、生産動態統計¹³⁾の 1987 年から 1999 年まで資源統計から、鉛はんだの組成を推定する。一般的なはんだの組成は Sn63%Pb37%と言われる⁴³⁾が、資源統計から消費比率=地金等消費量/はんだ生産量は Fig.付 4-9 のようになる。1980 年代は鉛の方が多。そして Pb の消費比率は年を追うごとに小さくなり、一方 Sn の方は年を追うごとに大きくなり、1990 年代後半では逆転している。

Pb の消費比率の方が Sn のそれと比べて大きくなる原因として、故鉛の品位やスラグロスが考えられるが、1987 年を例にとってその原因を考察する。この年には、電気鉛 13,453t、

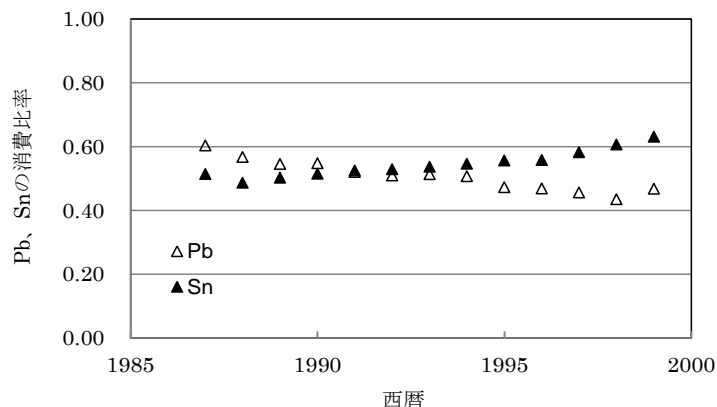
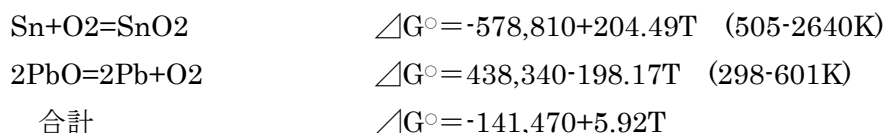


Fig.付 4-9 はんだ用 Pb と Sn の消費量比率の推移

再生鉛 3,833t、故鉛 1,986t、鉛系地金合計 19,272t、すず 13,779t、故すず 2,639 t、すず系地金合計 16,418t を消費し、31,940t のはんだを生産している⁴⁴⁾。はんだの組成が Sn63%Pb37%であるならば、Sn の含有量は 20,122t、Pb の含有量は、11,817t となり、Sn の消費量は大きく不足しており、Pb の消費量は過大すぎる。この過大の程度は、再生鉛および故鉛の純度や Pb のスラグロスで説明できる大きさではないので、1980 年代後半のはんだ中の Pb 濃度は一般的な組成の 37%よりも高く、一方 Sn は一般的な組成 63%よりも低かったと考えるのが妥当であろう。

1990 年代後半の消費比率は、Pb 0.45、Sn 0.61 であり、一般的なはんだの組成に近い。しかしながら、両者の和は 1 を超えるので、スラグロスが発生しているものと考えられる。スラグロスの原因として、反応 $\text{Sn}+2\text{PbO}=\text{SnO}_2+2\text{Pb}$ を考える。この反応の標準ギブスエネルギー変化⁴⁵⁾は、下式の合計である。



Sn-Pb 合金の共晶温度よりも少し高い 505Kでは $\Delta G^\circ=-138,480 \text{ J/mol}$ で、すなわち Sn の酸化が非常に優勢であり、メタルロスは Sn の酸化によって起こっていると考えられる。

熱力学からすれば鉛のスラグロスは非常に小さく、スラグロスは Sn にのみ起こると考えられるので、1997~1999 年の 3 年間の Sn のスラグロス⁴⁶⁾は、

$$\text{Sn および Pb 原料の消費量 } 81,918\text{t} - \text{はんだ生産量 } 77,426\text{t} = 4,492\text{t}$$

であり、はんだ中 Sn 濃度は、

$$\begin{aligned} \text{はんだ中 Sn 濃度} &= (\text{Sn 装入量 } 46,837\text{t} - \text{スラグロス } 4,492\text{t}) / \text{はんだ生産量 } 77,426\text{t} \\ &= 0.546 \approx 55\% \end{aligned}$$

一方、Pb 濃度は、

$$\text{はんだ中 Pb 濃度} = 100\% - 55\% = 45\%$$

と推定される。

次に 2012 年のはんだ用 Sn 消費量を推定する⁴²⁾。

はんだ用鉛系地金の消費量は、電気鉛 1,402 t、再生鉛 209 t、故鉛 458t、合計 2,069 t である。これはすべて鉛はんだ中の Pb であるので、これと鉛はんだ中の Pb 含有率 45% から鉛はんだの量は、 $2,069 \text{ t} \div 45\% = 4,598 \text{ t}$ と計算される。そしてこの中に含まれる Sn 量は、 $4,598 \text{ t} \times 55\% = 2,529 \text{ t}$ となる。

一方、鉛フリーはんだの生産量は、はんだ生産量 16,285t - 鉛はんだ量 4,598t = 11,687t であるので、これと鉛フリーはんだの Sn 濃度 96.5% から鉛はんだ中 Sn 量は、鉛フリーはんだ生産量 $11,687 \text{ t} \times 96.5\% = 11,278 \text{ t}$ となる。鉛フリーはんだは Sn-3Ag-0.5Cu⁴³⁾ とし、JISZ3282 : 2006 の Sn 濃度を引用した。

よって、はんだ中の Sn 量は、 $2,529 \text{ t} + 11,278 \text{ t} = 13,807 \text{ t}$ と推定される。

(註)

はんだ用 Sn の消費量として、はんだ製造時に発生する Sn のスラグロス分を含めていないが、それは以下の理由による。

スラグに溶解した Sn は再生され、再びはんだの原料となる。Fig.付 4-9 のように Sn の消費比率が上がるとはんだ中の Sn の濃度も上がるので、Sn のスラグロス率は上昇する。Fig.付 4-10 のように Sn 消費比率と Sn 原料中の Sn くずの比率との間には強い相関があるので、Sn くずの中には自家発生のかずが含まれると考えられる。

上述のように熱力学からすれば鉛のスラグロスは非常に小さいと考えられるので、Pb 消費比率 = はんだ中 Pb 濃度と考えることができ、はんだ中の Sn 濃度 = $(1 - \text{はんだ中 Pb 濃度})$ と想定される。生産動態統計¹³⁾の 1987 年から 2001 年まで資源統計から、はんだ中の想定 Sn 濃度と Sn 消費率の関係は Fig.付 4-11 のようになり、 $\text{Sn 消費比率} = 1.15 \times (\text{はんだ中想定 Sn 分率}) - 0.0213$ なる関係が成り立つ。

この回帰式は、溶解によって消費した Sn の 0.15 がスラグロスすることを意味する。生産動態統計¹³⁾の 1987 年から 2001 年まで資源統計から、くずの比率すなわち $\text{故すず} \div (\text{すず} + \text{故すず})$ および

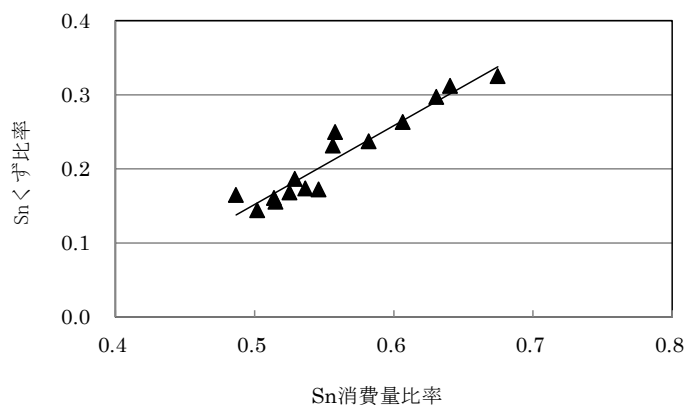


Fig.付 4-10 はんだ用 Sn 消費比率と Sn 原料中の Sn くずの比率の関係

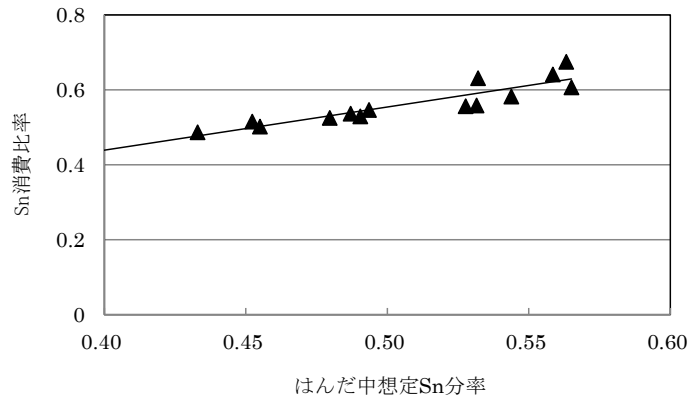


Fig.付 4-11 はんだ中の想定 Sn 濃度と Sn 消費率との関係

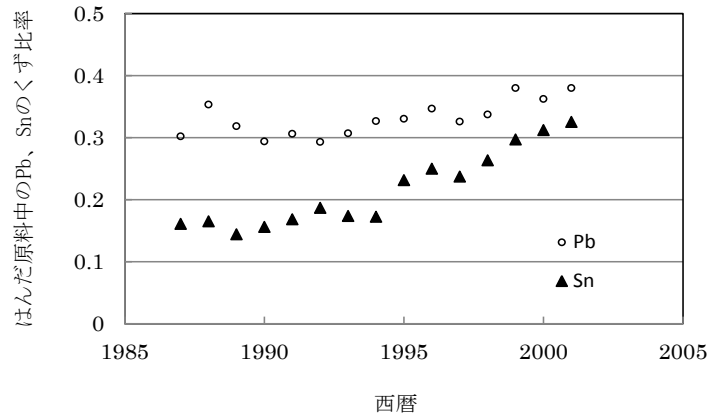


Fig.付 4-12 はんだ原料中の Pb、Sn のくずの比率の推移

(再生鉛+故鉛)÷(電気鉛+再生鉛+故鉛)を求めると Fig.付 4-12 のようになり、実績の半分程度すなわち前半の実績はこの値に近い。後半はこの値よりも大きいので、原料単価の比季座下を目的として自家発生以外のくずの投入が考えられる。

Sn の用途は、ブリキ、電線、伸銅品、はんだ、銅合金塊、減摩合金、チューブ、はく、粉末、めっき、塩ビ安定剤であるので、一旦製品として加工されてしまうと、地金として取り出すことは困難である。したがって、資源統計年報に掲載されているすずのくずの発生、回収は、所詮すず消費者の範囲のものであるので、新たなすずの供給源と考える必要はないと考えられる。

オ. 塩ビ安定剤

塩ビ安定剤用 Sn の消費量の統計値もないので、過去の塩化ビニール樹脂の生産量と Sn 消費量の関係から塩ビ安定剤用 Sn 消費量を推定する。

生産動態統計¹³⁾の化学統計年報と 1987 年から 2001 年まで資源統計から、塩化ビニール樹脂生産量と塩ビ用 Sn の消費量の関係は Fig.付 4-13 のようになる。この期間の後半(▲)の消費量は前半(○)のそれと比較すると大きく減少しているため、後半に対する回帰式

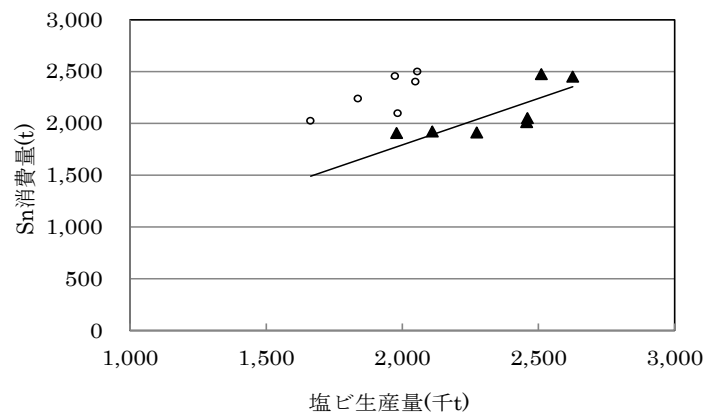


Fig.付 4-13 塩化ビニール樹脂生産量と Sn の消費量の関係

$$\text{Sn 消費量} = 0.00090 \times \text{塩ビ生産量(t)}$$

から塩ビ安定剤用 Sn の消費量を求める。2012 年の塩化ビニール樹脂の生産量は 1,331,870t⁴⁷⁾であるので、塩ビ安定剤用 Sn の消費量は、1,199t と推定される。

カ. その他

以下の用途については、生産動態統計¹³⁾の資源統計に統計値のある最終年の統計値と同じとした。()内の数字は最終年を意味する。

電線	296t (2001)
減摩合金	362t (1998)
チューブ	31 t (1999)
はく、粉末	846 t (1999)
めっき	628 t (1999)
その他	782 t (1998)

(4) Sn 地金輸出

a. 地金

Table 付 4-7 のすずの塊(統計品目番号 800110000)の 514 t である。

b. 合金

Table 付 4-7 のすず合金(同 800120000)の 499t である。

c. 地金くず

Table 付 4-7 のすずのくず(同 800200000)の 40t に品位の 45%を乗じた。品位は、Table 付 4-7 の No. ⑥に対する No. ⑧の比が 0.45 であるから、品位 45%とした。

e. 酸化物

Table 付 4-7 のすず酸化物(同 282590000)の 2,438t に品位 79%を乗じた。品位は、Table 付 4-7 の No. ⑥に対する No.⑤の比が 0.70 であるので SnO₂と考え、化学式から 79%とした。

f. 形材

Table 付 4-7 のすずの棒 etc.(同 800300000、すずの棒、形材、線)1,209t、すずの板(同 800700100) 668t、他すず製品(同号 800700900) 344t の合計値。

なお、「(3)金属 Sn の用途別消費量の推定 カ. その他」に記述したチューブは統計品目番号 800700300、はく、粉末は同 800700200 であるので、地金輸出との二重計上はないと考えられる。

(5)推定の評価

全 Sn の消費量 29 千 t に対して用途不明分は 1.1 千 t と、用途不明分が消費量の 5%以下であるので、用途別消費比率を求めるための基礎数値として十分使えるものと考えられる。

参考文献

- 1) 信越化学 Website (<http://silicone.jp/j/contact/qa/qa001.shtml>)
- 2) 財務省貿易統計：統計品別表(<http://www.customs.go.jp/toukei/info/tsdl.htm>)
- 3) 経済産業省鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報(2012),pp.36,38,42,69.
- 4) JOGMEC 鉱物資源マテリアルフロー(2013),p.338
- 5) 経済産業省鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報(2012),p.141
- 6) 山本秀和ら：応用物理,66(1997),662-672.
- 7) 岡田晃ら：電気加工学会誌,34(2000),14-21.
- 8) 日本化学会編：化学便覧基礎編,(丸善, 東京, 1973),p.40.
- 9) 経済産業省機械統計年報(2012),p.259
- 10) 中田行彦：経営情報学会全国研究発表大会要旨集 2010
- 11) 増田淳：J.Vac.Soc.Jpn,55(2012),520-528.
- 12) 高橋延幸：鉄と鋼,80(1994),N59-N64
- 13) 通商産業省生産動態統計
(<http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/archives/index.html>)
(http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08_seidou.html)
(http://www.enecho.meti.go.jp/statistics/coal_and_minerals/cm002/results.html#headline2)
- 14) 鹿目彰：有機合成化学,32(1974),64-68.
- 15) アルミニウム統計月報 2012 年 1 月～12 月各月 p8
- 16) 内藤誠章ら：鉄と鋼,100(2014),2-30.
- 17) 田村健二ら：鉄と鋼,67(1981),2635-2644.
- 18) 田口整司：軽金属,46(1996),533-536.
- 19) 経済産業省鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報(2012),pp.199,201.
- 20) 草川隆次：金属表面技術,現場パンフレット(1967),pp.15-21.

- 21) 経済産業省鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報(2012年),pp.276,280,282.
- 22) 経済産業省鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報(2005),p.282
- 23) 経済産業省総合エネルギー調査会鉱業分科会第9回レアメタル対策部会(成19年4月27日).資料5「レアメタル17鋼種のマテリアルフローと課題について」
(<http://www.meti.go.jp/committee/materials/downloadfiles/g70515a05j.pdf>)
- 24) JOGMEC 鉱物資源マテリアルフロー(2013),p.107.
- 25) 黒川晴正, 高石和幸: Journal of MMIJ, 123(2007),678-681.
- 26) 住友金属鉱山 プレスリリース Website(http://www.smm.co.jp/uploaded_files/141020-2.pdf)
- 27) 石山晴雄: J of MMIJ 123(2007),682-685
- 28) 経済産業省鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報(2012),p.216
- 29) ステンレス協会 Website
(<http://www.jssa.gr.jp/contents/products/standards/jis/austenite/>)
(<http://www.jssa.gr.jp/contents/products/standards/jis/duplex/>)
- 30) 暖水慶孝: Annual Report No.24 June 2013,NTT Facilities Research institute, 67-72
- 31) 蓬萊賢一ら: 環境資源工学, 61(2014),177-184.
- 32) 経済産業省機械統計年報(2010),p.325.
- 33) 次世代自動車振興センター 電気自動車等生産台数統計(<http://www.cev-pc.or.jp/tokei/hanbai2.html>)
- 34) プリウスアーカイブス,プリウスの電池(<http://www.prius-arc.com/batt01.html>)
- 35) 大谷佳克ら: GS Yuasa Technical Report 4(2007),41-48.
- 36) 経済産業省機械統計年報(2010),pp.306,307.
- 37) 小口正弘ら: 環境科学会誌,17(2004),419-429.
- 38) 蓬萊賢一ら: 日本金属学会誌,78(2014),250-257.
- 39) 山本典博ら: Panasonic Technical Report,56(2)(2010),88-92.
- 40) 経済産業省鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報(2012年),p.98.
- 41) 日本伸銅協会 伸銅品データベース 統計情報 伸銅品生産推移
(<http://www.copper-brass.gr.jp/database/statistics.html>)
- 42) 経済産業省鉄鋼・非鉄金属・金属製品統計年報(2012年),pp.146,159.
- 43) 野村重夫ら: 沖テクニカルレビュー, 68(4)(2001),52-55
- 44) 通商産業省資源統計年報(1989),pp.137,159-161,169-170.
- 45) 日本金属学会編: 金属製錬工学,(日本金属学会、仙台、2006),pp.175-189.
- 46) 通商産業省資源統計年報(1999),pp.110,122,124,132,134
- 47) 経済産業省化学工業統計年報(2012), p.129.

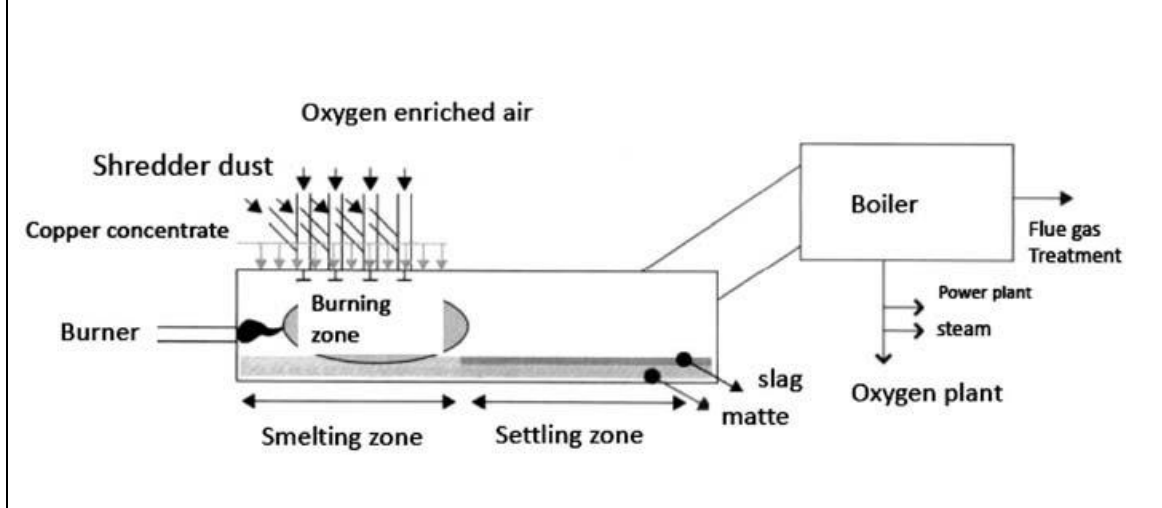
付録 5 非鉄金属製錬業界のリサイクル適用技術

経済産業省調査報告書「非鉄金属製錬の有する現状リサイクル技術情報整理及び循環型社会の更なる構築に向けた活用策等の検討」(2004.3) http://www.meti.go.jp/policy/recycle/main/data/research/151106-2_nkk.html のデータシートを、新たな情報に基づき一部修正。

No.1 小名浜製錬の反射炉によるシュレッダーダスト処理

処理対象物	<ul style="list-style-type: none"> ・ 使用済み廃棄物 タイヤ、自動車(シュレッダーダスト)、パソコン、事務機器、携帯電話、家電品 、パチンコ台、石膏ボード ・ 鉍さい(鋳物砂、脱硫スラグ) ・ 廃油 ・ 金属くず ・ 排水処理汚泥 ・ もえがら、ばいじん
生産物	電気銅、貴金属、硫酸、石膏、スラグ
技術の概要	<p>既存の銅製錬炉(反射炉)で酸素を使用してシュレッダーダストを燃焼させることにより、シュレッダーダストの持つ熱量を銅鉍石溶解熱として利用し、主燃料である石炭を減らし、省エネ、二酸化炭素削減に貢献する。また、シュレッダーダスト中の不燃分は銅製錬により金、銀、銅などの有価金属、及び建築土木材料としての銅スラグとして 100% 回収する。</p>

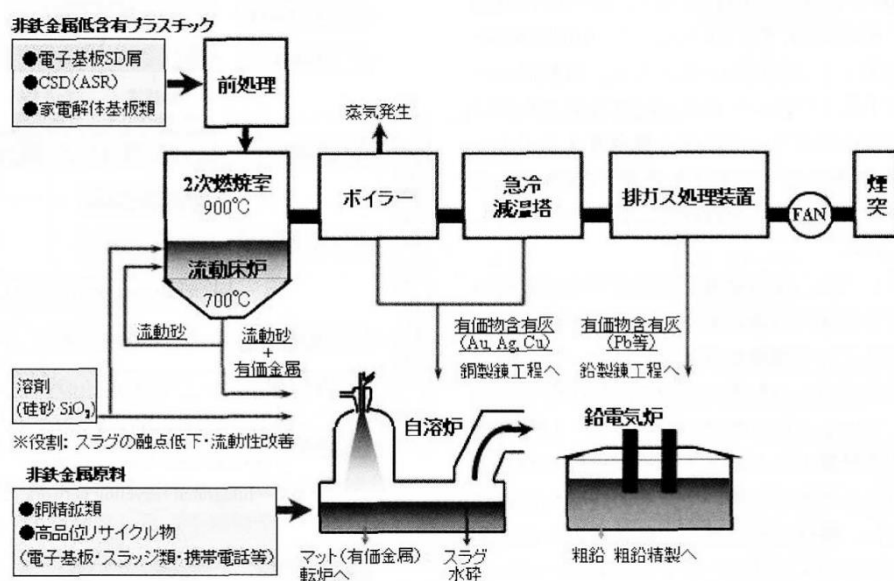
プロセスフロー (出典：中村崇,柴田悦郎：高温学会, 35(2009),21-25.)



No.2 小坂製錬の流動床炉によるシュレッターダスト処理

処理対象物	シュレッターダスト、低品位電子基板、家電解体品
生産物	銅、鉛、貴金属類
技術の概要	<p>シュレッターダストや低品位電子基板を流動層にてソーダガラスの軟化点温度以下に温度制御しながら直接燃焼し、排ガスからボイラーで蒸気としてエネルギー回収すると共に、焼却灰と飛灰を既存の銅製錬炉（自溶炉）で処理し、銅・貴金属類の回収を行う。</p> <p>飛灰のうち、低温部で回収される鉛品位の高い飛灰は、既存の鉛製錬炉（電気炉）で処理し、鉛・貴金属類の回収を行う。</p>

プロセスフロー(出典：森瀬崇史ら：J.MMIJ,123(2007),758-762.)



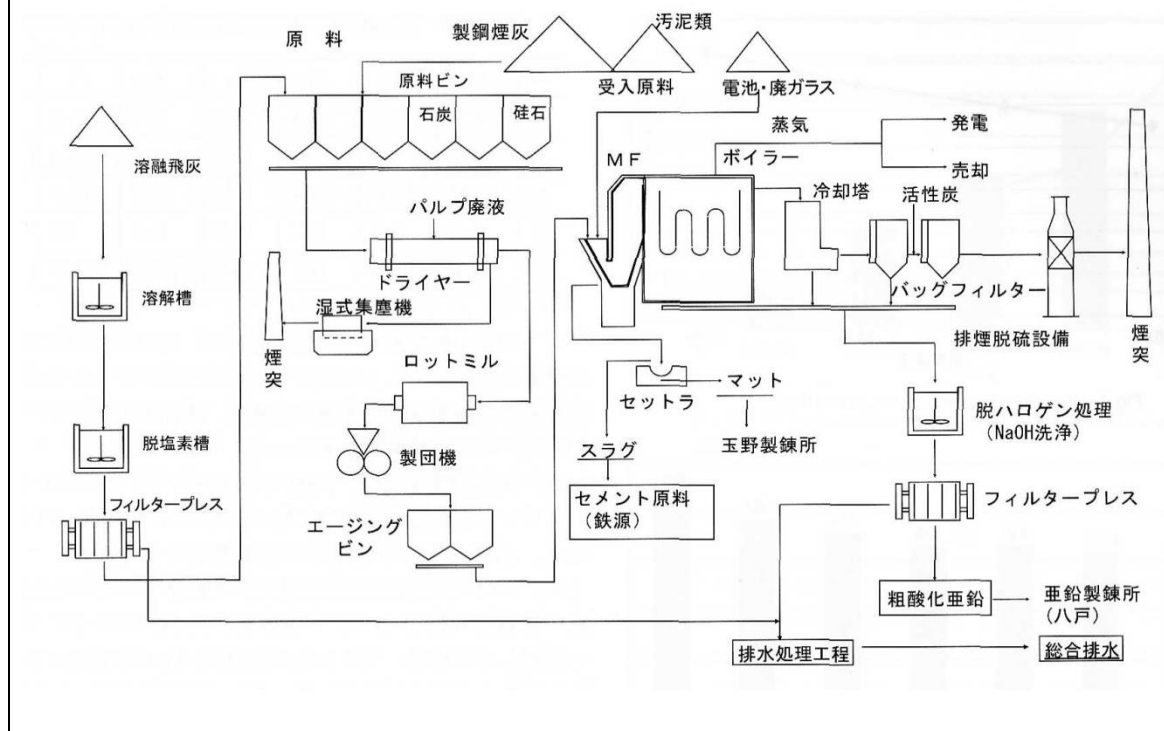
No.3 東邦亜鉛小名浜の電熱炉による製鋼ダスト処理

処理対象物	製鋼煙灰
生産物	酸化亜鉛、亜鉛原料、鉄原料
技術の概要	<p>電炉で発生する製鋼煙灰（電炉ダスト）を主体とする産業廃棄物をロータリーキルンで塩化揮発法により亜鉛とそれ以外の有価金属に分離した後焼結する。亜鉛含有焼結鉱は縦型電熱蒸留炉で処理し焼結中の亜鉛を揮発・酸化させ酸化亜鉛として回収し、残渣は鉄原料となる。</p> <p>一方、ロータリーキルンで揮発した有価金属（鉛、亜鉛主体）は、排ガス洗浄工程で捕集し亜鉛原料とする。その後の排ガスはアルカリ洗浄し無害化を図っている。また、工程水に含有する有害物質は排水処理工程で回収する。</p>
プロセスフロー	<pre> graph TD A[製鋼ダスト] --> B[貯鉱・配合] B --> C[焼成] C --> D[水洗] D --> E[焼結] E --> F[蒸留] C --> G[排ガス処理] G --> H[亜鉛原料] D --> I[排水処理] I --> J[排水] F --> K[酸化亜鉛] F --> L[鉄原料] </pre>

No.4 三池製錬のMF炉による製鋼ダスト処理

処理対象物	製鋼煙灰、亜鉛製錬滓、銅製錬煙灰、銅金銀滓、その他産廃物
生産物	粗酸化亜鉛、マット、スラグ
技術の概要	電炉で発生する製鋼煙灰（電炉ダスト）を主体とする産業廃棄物を原料とし、還元剤と溶剤を合わせて半溶鉱炉（MFプロセス）で処理し、その中に含まれている有価金属を粗酸化亜鉛（亜鉛・鉛の酸化物）とマット（銅・金・銀濃縮物）として回収することにより、それぞれ亜鉛、鉛、銅製錬の原料としている。また、処理の過程で未回収重金属類をスラグ化するとともに、排ガスの洗浄・脱硫を行い、有害物質の無害化処理を実施している。また、工程水に含有する有害物質は排水処理工程で回収する。

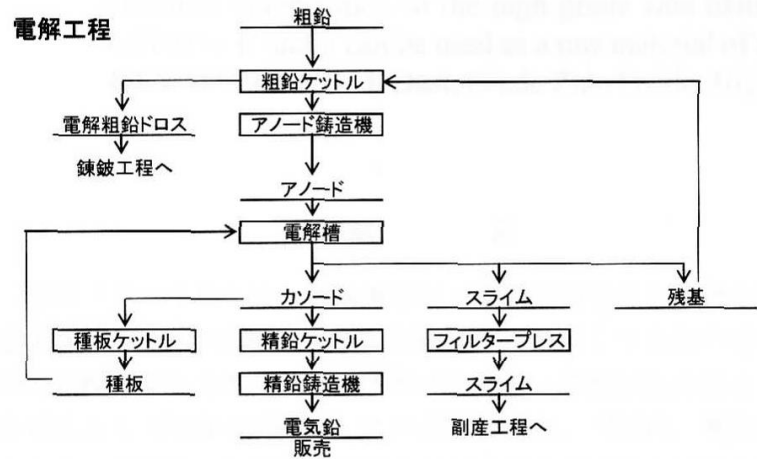
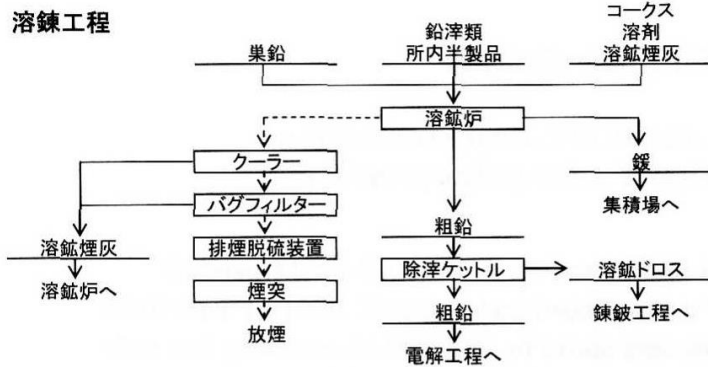
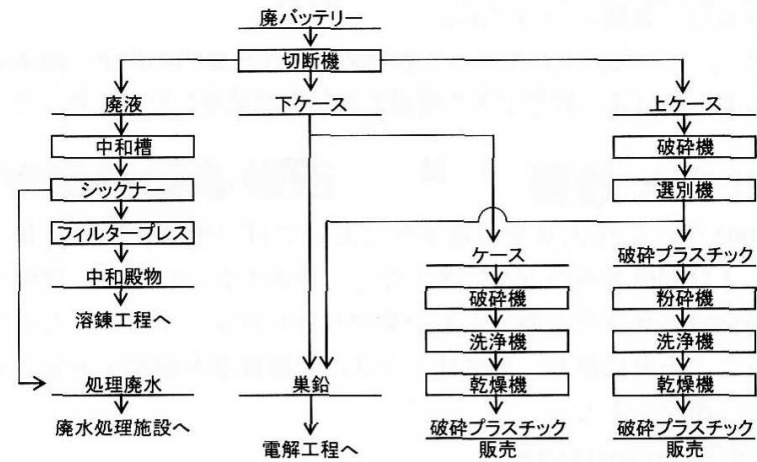
プロセスフロー(出典：野田真治：J.MMIJ,123(2007),730-733)



No.5 細倉製錬の鉛バッテリー処理

処理対象物	<p>鉛含有スクラップ：鉛バッテリー、鉛ドロス、鉛滓等 鉛含有廃棄物：鉛ガラス、鉛含有セラミックス、鉛汚染土壌等 鉄含有スクラップ：廃家電、脱亜鉛電炉ダスト等 銅含有スクラップ：ドライコ等 珪石含有廃棄物：ズリ石 その他：石灰石含有廃棄物、廃油、タール類</p>
生産物	<p>電気鉛及び加工品（各種鉛合金、鉛シート、鉛粉末）、高純度鉛、電気ビスマス、高純度ビスマス、三酸化アンチモン、粗銀、銅鍍、スラグ、廃水処理中和物</p>
技術の概要	<p><u>リサイクルバッテリー前処理工程</u> 使用済み鉛バッテリーの上部を切断しケース上蓋を取り除いた後、傾転して電解液(廃酸)を排出し、ケースから巢鉛(鉛電極)を取り出す。巢鉛は次工程の鉛製錬原料とし、ケースは破碎・洗浄・脱水後プラスチック(PP)原料とする。廃酸は、ペースト(PbSO₄)と液に分け、ペーストは鉛製錬原料とし、液は中和処理して石膏とし排水処理工程へ送る。</p> <p><u>鉛製造工程</u> 鉛製錬は溶鋳炉法を採用している。原料は、使用済みバッテリーの解体で発生する巢鉛とペーストを主体に、銅製錬工程や溶融亜鉛メッキ工程で発生する鉛含有滓類やドロス、市中鉛滓等である。また副資材として還元剤、溶剤、それに硫酸鉛として入ってくる硫黄分を固定する鉄源として鉄スクラップ(家電スクラップ、脱亜鉛電炉ダスト)等を加え、更に工程繰り返し品(塊状煙灰、スラグ&マット)を混合し、羽口より酸素富化空気を吹き込んで還元溶融し、溶融粗鉛を得る。溶融処理の過程で回収対象以外の金属類はスラグ化する。排ガスは洗浄・脱硫を行っている。</p> <p>回収された粗鉛は、粗鉛ケトルで脱銅処理を行った後、電解精製プロセスを用い電気鉛（製品鉛）を製造する。電解精製の過程で粗鉛に含有している銀、ビスマス、アンチモン等の有価物は電解スライムとなる。それら金属類は副産工場において製品或いは製錬原料として回収する。また、鉛製造工程で使用された水は排水処理工程で有害元素を除去している。</p>

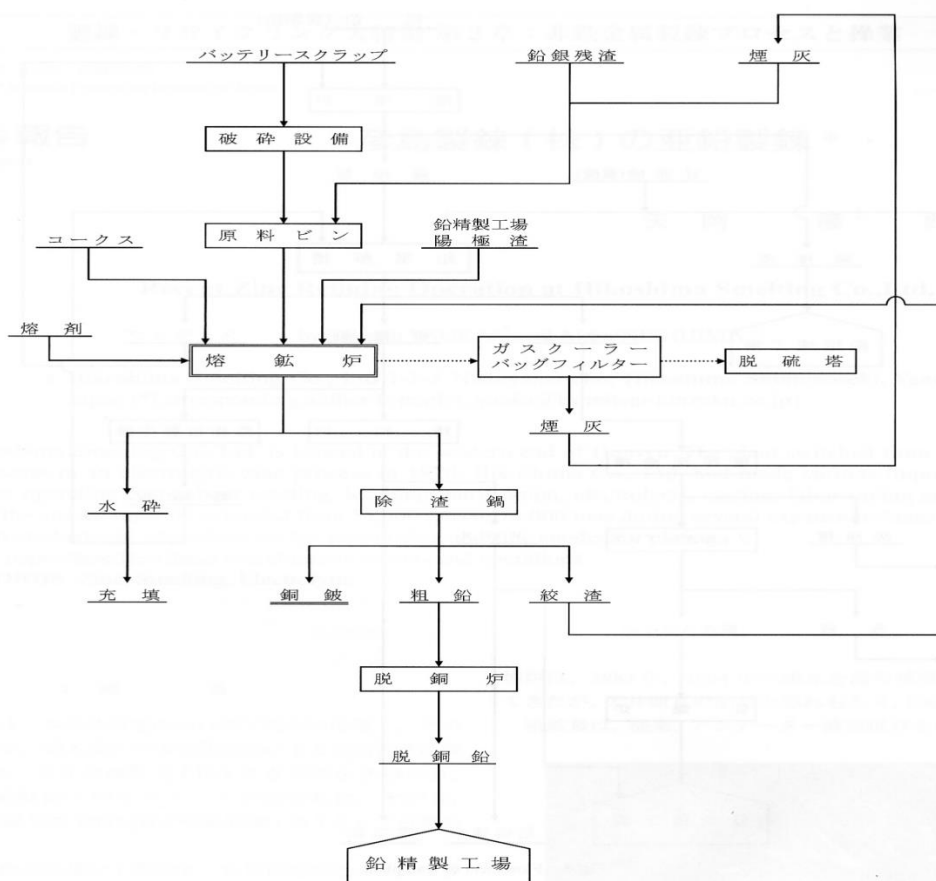
プロセスフロー(出典：高柳悟,阿部信二：J.MMIJ,123(2007),719-722)



No.6 神岡鋳業鉛リサイクル工場の鉛バッテリー処理

処理対象物	使用済み鉛蓄電池、鉛渣類、基板類、ガラス屑類、鉄屑
生産物	電気鉛（インゴット、シート）、電気銀、電気ビスマス、粗金、白金原料、パラジウム原料、粗三酸化アンチモン、マット、スラグ
技術の概要	<p>使用済み鉛バッテリーを破砕・分級し、鉛分とプラスチック分を分離回収する。回収した鉛分と亜鉛製錬出亜鉛抽出残渣、鉛含有廃棄物、廃棄 I C 基盤等を原料とし、還元剤と溶剤、硫黄固定材用鉄源として鉄スクラップを合わせて溶鉛炉で熔融処理を行い、鉛および貴金属類を粗鉛として回収する。溶鉛炉処理の過程で未回収重金属類をスラグ化するとともに、排ガスは洗浄・脱硫を行い、有害物質の無害化処理を実施している。また、工程水に含有する有害物質は排水処理工程で回収する。スラグは坑内充填材として有効活用している。</p> <p>回収された粗鉛から電解精製プロセスを用い製品鉛（電気鉛）を製造する。製品鉛製造の過程で粗鉛に含有している Cu、Au、Ag、Pt、Pd、Bi、Sb 等の有価物を製品或いは半製品(製錬原料)として回収する。</p>

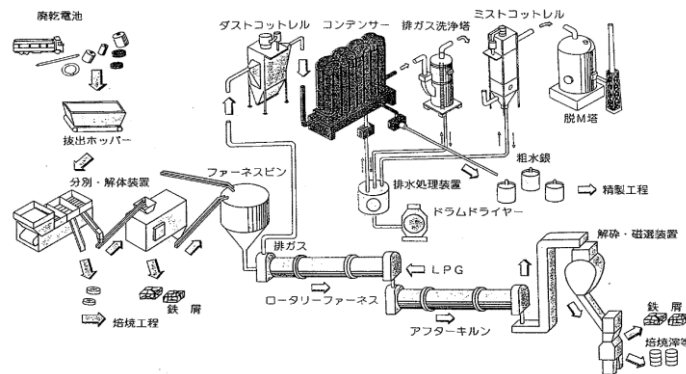
プロセスフロー(出典：柳沢寛人：J.MMIJ,123(2007),651-656)



No.7 野村興産イトムカの水銀含有廃棄物処理

処理対象物	使用済み乾電池、使用済み蛍光管、その他含水銀廃棄物
生産物	水銀、亜鉛滓、ガラスカレット、鉄スクラップ
技術の概要	<p><u>廃乾電池再資源化</u></p> <p>乾電池は、前処理工程で大まかに Pb 電池、Ni-Cd 電池、Li 電池他アルカリ電池・マンガン電池以外の異物を分別した後分解・解体を行い、ケース部分を分離し鉄スクラップとして回収する。残りはロータリーファーネスで焙焼し、水銀を揮発除去する。焼滓は解砕し磁選して鉄と亜鉛滓（亜鉛・マンガン）に分離し回収する。鉄は鉄原料として売却し、亜鉛滓は亜鉛原料として製錬所へ、更に工場内で再処理してソフトフェライトの材料になる。</p> <p><u>廃蛍光灯再資源化</u></p> <p>蛍光管は、破砕した後ガラスを選別しカレットとして回収する。水銀を含有するスラッジはヘレシヨフ炉で焙焼し、水銀を揮発除去する。焙焼滓は、構内の管理型最終処分場で管理保管する。</p> <p><u>水銀精製</u></p> <p>焙焼炉排ガス中の水銀はコンデンサーで粗水銀として回収し、酸化処理、洗浄、減圧蒸留等の精製工程を経て製品化する。</p>

プロセスフロー
廃乾電池再資源化



廃蛍光灯再資源化 (ガラス資源化工程 (カレット工場))

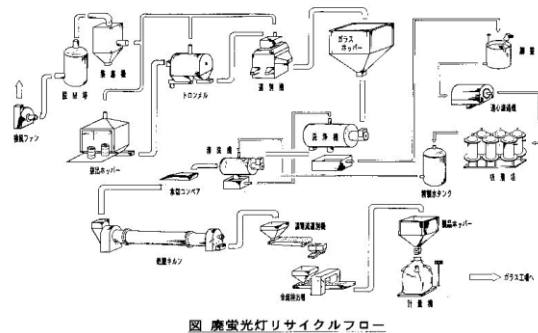
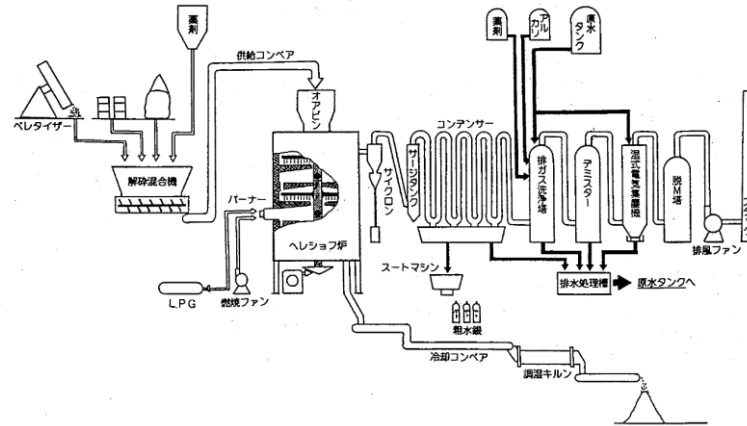


図 廃蛍光灯リサイクルフロー

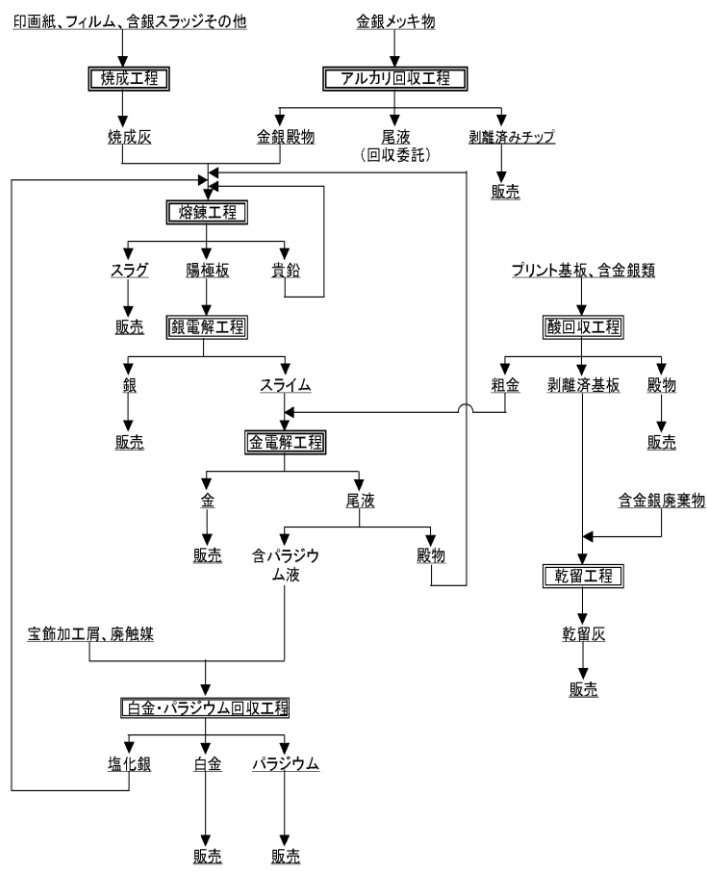
廃蛍光灯再資源化(水銀含有スラッジ処理工程)



No.8 中外鉱業の貴金属含有物処理

処理対象物	フィルム、印画紙類、スラッジ類、汚泥灰、回収金銀類、液・乳剤類、液類、メッキ素材類、基板類、粗銀類、高品位地金類他
生産物	電気銀、電気金、白金、パラジウム、銅滓、剥離済みチップ屑、乾留灰、スラグ
技術の概要	<p>貴金属含有産業廃棄物および貴金属含有スクラップの前処理工程として、その性状・品位等により焼成、アルカリ回収、酸回収各工程に振り分け処理をおこなう。</p> <p>焼成工程 フィルム、印画紙、含銀スラッジを対象にストーカ炉にて焼成し、焼成灰は熔錬工程で処理する。燃焼排ガスはボイラーで蒸気を回収するとともに、工程廃水の蒸発乾固に用いられる。</p> <p>アルカリ回収工程 鉄・ステンレス素材にした金銀メッキ物を対象に青化製錬技術を適用して金銀を抽出し、還元により殿物として回収後、熔錬工程で処理する。抽出残渣は剥離済みチップとして返却または売却する。尾液は濃縮後、回収を外部委託する。</p> <p>酸回収工程 金含有スクラップ類を対象に王水で溶解して金銅を抽出した後、還元し粗金として回収する。粗金は再溶解し、不純物を除去した後金電解工程へ送る。尾液は中和し、殿物を銅滓として売却する。</p> <p>熔錬工程 焼成工程より産出する焼成灰とアルカリ回収工程で発生する殿物を溶剤と混合して分銀炉で熔融し、粗銀を得る。粗銀は、灰吹炉で不純物を除去し陽極板に鑄込む。分銀炉のスラグとダストは分銀炉で熔解して貴鉛として銀を回収し、スラグは売却する。</p> <p>電解工程 電解により銀を品位 99.99%以上に精製するとともに、殿物を酸処理して金を濃縮した後、金陽極板とし、金電解により金を品位 99.99%以上に精製する。</p> <p>乾留工程 低品位金銀廃棄物や酸回収工程で発生する剥離済み基板等をバッチ式乾留炉で加熱処理し、灰を売却する。</p> <p>白金・パラジウム回収工程 宝飾品加工屑、廃触媒を対象に王水で溶解した後、還元して金を分離除去する。ろ液に塩化カリウムを加えて沈殿物を生成させ、焼成還元と再溶解を繰り返して高純度白金を得る。パラジウムは、白金回収後のろ液からイオン交換樹脂に吸着させ、アンモニアにより溶離し精製する。</p>

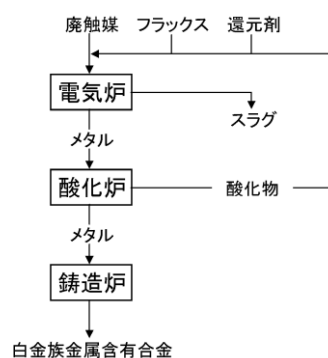
プロセスフロー



No.9 日本ピージーエムの廃触媒処理

処理対象物	廃触媒
生産物	白金族金属含有合金（含有物：白金、パラジウム、ロジウム、金）
技術の概要	<p>使用済み廃触媒とその担体成分に合わせたフラックスおよび溶媒とする金属酸化物と還元剤とを混合、電気炉で熔融して、白金族金属を溶媒金属中に吸収させる工程と、次いで溶媒金属を酸化させ金属酸化物として分離・除去していき、白金族金属を濃縮する工程から成る。</p> <p>白金族金属を濃縮した白金族金属含有合金は、既存の生成プロセスにより、金属種毎に回収する。</p>

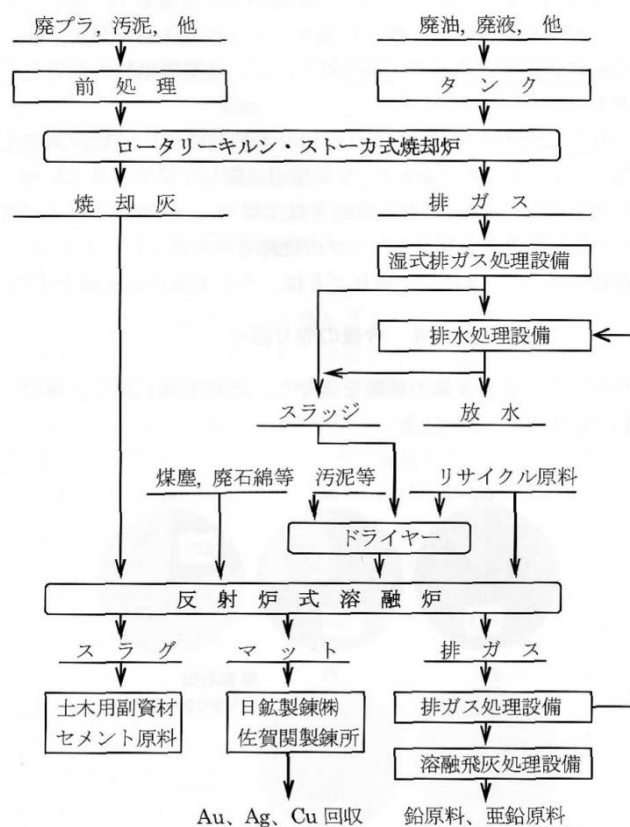
プロセスフロー



No.10 日鉱環境の廃棄物処理

処理対象物	廃油、油泥、廃液、固形物、スラッジ類、焼却灰、溶剤等
生産物	銅マット、スラグ
技術の概要	<p>廃油を始めとする各種液状産業廃棄物と固形産業廃棄物を原料とし、可燃性廃棄物はストーカ付ロータリーキルンで焼却処理し、不燃物及び焼却残渣は、その他の固形廃棄物とともに反射炉（リサイクル炉）で熔融処理を行う。熔融処理に際して硫化剤と溶剤を添加し、銅と貴金属類をマットとして回収するとともに脈石成分をスラグ化し無害化を図っている。また、排ガスは除塵、洗浄等を図ったうえで大気放出している。また、工程水に含有する有害物質は排水処理工程で除去後、河川に放水している。</p>

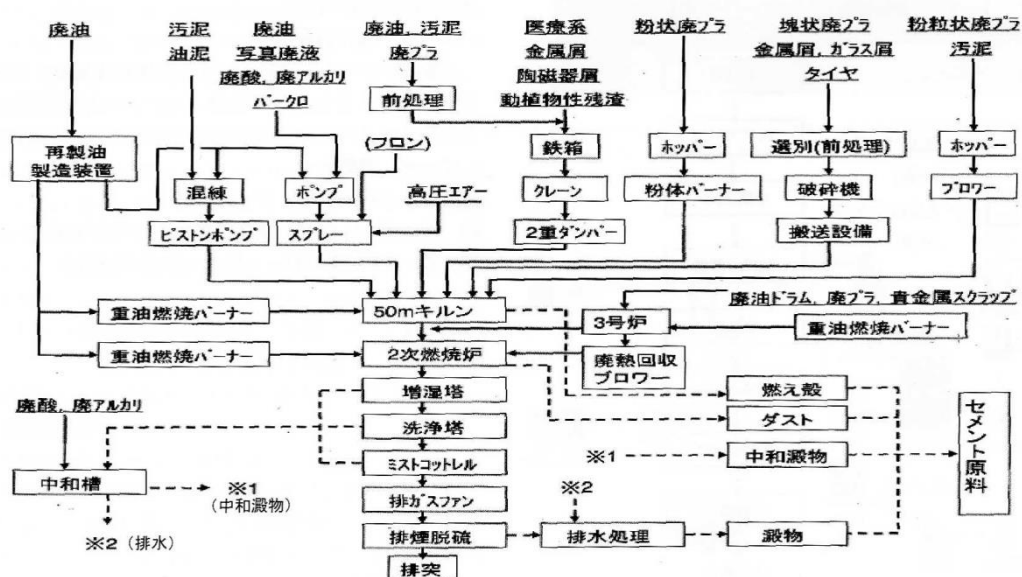
プロセスフロー(赤木進ら：J.MMJ,123(2007),763-767.)



No.11 苫小牧ケミカルの廃棄物処理

処理対象物	貴金属スクラップ、廃OA機器、リチウムイオン電池、鉛バッテリー、産業廃棄物
生産物	金銀滓、銅原料、鉄原料、コバルト原料、鉛電極、石膏、燃えがら、中和滓
技術の概要	<p><リサイクル事業> 貴金属スクラップ処理 基板屑、電子部品屑、携帯電話等の貴金属スクラップを焼却処理し、焼却灰を銅製錬所の中間原料とする。</p> <p>廃OA機器解体処理 廃OA機器を解体選別し、破碎、磁選して鉄を除去した後の廃OAスクラップを焼却処理し、焼却灰を銅製錬所の中間原料とする。</p> <p>リチウムイオン電池処理 リチウムイオン電池を焙焼し磁選により磁性物と非磁性物に分離し、銅主体の非磁性物は銅製錬所の中間原料とする。磁性物は篩分によりコバルトリッチ分と鉄リッチ分に分け、それぞれ原料として売却する。</p> <p>鉛バッテリー解体処理 鉛バッテリーを切断・解体し、電極は鉛原料として売却、ケースは粉碎して助燃剤として活用し、電解液は中和処理により石膏として売却する。</p> <p><産業廃棄物処理事業> 硫化鉄鉱の焙焼施設を活用し、再生油、廃プラスチックを燃料に医療系廃棄物、汚泥、廃液等の無害化処理を行う。燃殻、ダスト、澱物はセメント原料とするため二次廃棄物は発生しない。また一部の廃酸等は直接中和処理を行う。</p>

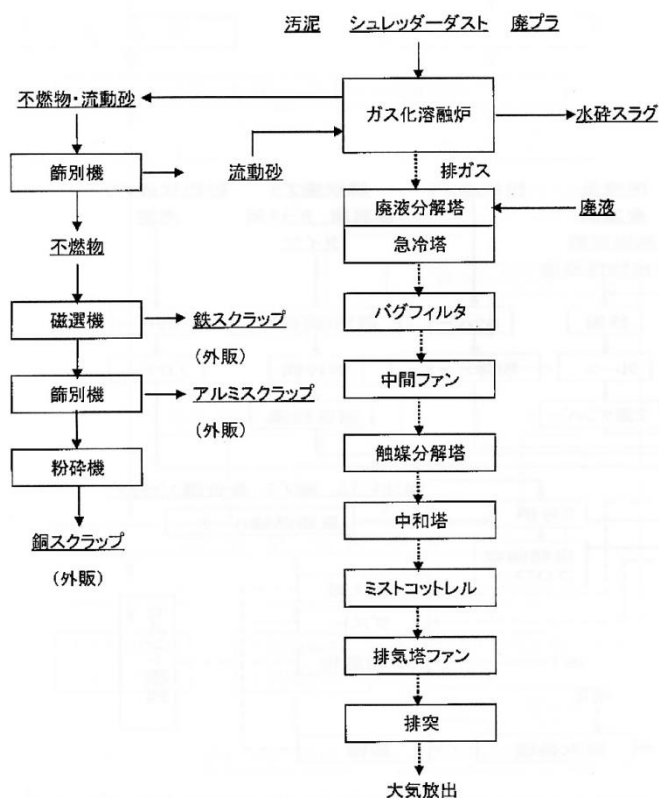
プロセスフロー(赤木進ら：J.MMJ,123(2007),763-767.)



No.12 日鉱三日市リサイクルのガス化溶融炉による廃棄物処理

処理対象物	シュレッダーダスト、廃プラ・木屑、銅滓等、ウレタン、プリント基板、ガラス屑、スラッジ・中和滓、溶剤、廃液
生産物	粗銅、鉄スクラップ、アルミスクラップ、スラグ
技術の概要	シュレッダーダスト、廃プラスチック等の可燃性産業廃棄物、汚泥等の産業廃棄物と金属スクラップ、プリント基板等の銅含有リサイクル原料を流動層式ガス化溶融炉で処理し、流動ガス化炉部分で可燃物を部分燃焼によりガス化するとともに塊状・粒状金属を分離し、篩別・磁選により鉄と非鉄金属類に分別する。更にガス化炉からキャリーオーバーしたダストは巡回溶融炉で溶融し、電気炉で還元しスラグと粗銅に分離する。燃焼ガスの熱を利用し、廃液の分解処理を行う。

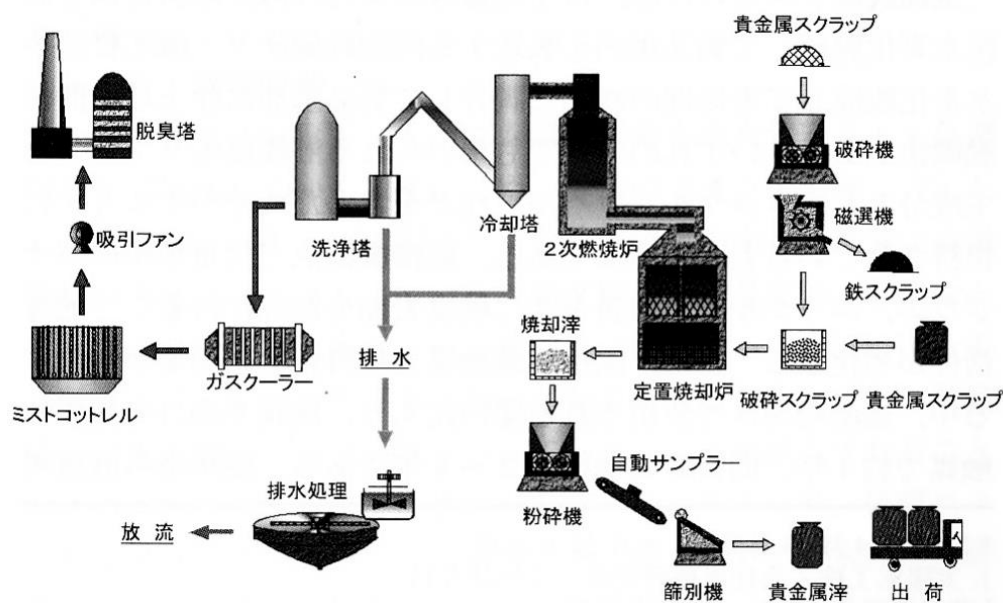
プロセスフロー(赤木進ら：J.MMJ,123(2007),763-767.)



No.13 日鉾敦賀リサイクルの廃棄物処

処理対象物	基板屑、電子部品屑、携帯電話、リチウムイオン電池等、廃OA機器、 廃液、廃油、汚泥、廃プラ等
生産物	金銀滓、銅滓、廃プラスチック類、基板類、鉄屑類、回収部品等、焼 却残渣、中和滓
技術の概要	<p><リサイクル事業> 貴金属スクラップ処理 基板屑、電子部品屑、携帯電話等の貴金属スクラップや破碎、磁選して鉄を除去した後の廃OAスクラップを焼却処理し、焼却灰を銅製錬所の中間原料とする。</p> <p>廃OA機器解体処理 廃OA機器を解体選別し、鉄等の有価物は売却、それ以外は焼却処理する。</p> <p><産業廃棄物処理事業> 亜鉛鉍石のばい焼施設を活用し、廃プラスチックを燃料に汚泥、廃液等の無害化処理を行う。焼却残渣は中和処理後、セメント原料とするため二次廃棄物は発生しない。また、廃液の一部は性状を勘案し直接中和処理を行う。</p>

プロセスフロー(赤木進ら：J.MMJ,123(2007),763-767.)



No.14 光和精鉱戸畑製造所の廃棄物処理

処理対象物	製鋼ダスト、汚泥、廃液、廃酸、廃油、汚染土壌
生産物	高炉用ペレット、銅原料、鉛原料、亜鉛原料
技術の概要	<p>塩化揮発法は酸化鉄主体の粉状物質に塩化カルシウム液を混合してペレット状にした上で高温焼成する。プロセスは造粒工程、塩化揮発焼成工程とガス洗浄工程及び液処理工程の四工程から構成されている。</p> <p><u>造粒工程</u> 鉛、亜鉛を含有する酸化鉄粉に塩化カルシウムを添加し混練、造粒、乾燥する。塩化カルシウムは塩化剤として以外に酸化鉄粒子の結合を強固にして乾燥ペレットの強度向上に寄与している。高強度ペレットはロータリーキルン内での転動に耐え、安定した焼成作業を可能にする。</p> <p><u>塩化揮発焼成工程</u> ロータリーキルンに装入されたペレットの温度は徐々に上昇し、最高1200℃～1250℃にまで達する。この間、鉛、亜鉛はペレットから塩化物ガスとして除去され炉ガスに移行する。ペレットは純化され且つ高温で焼成硬化されて製鉄用高炉の鉄原料になる。</p> <p><u>ガス洗浄工程</u> ガス洗浄工程では炉ガスとして排出される金属塩化物ガスを水で冷却、捕集、溶解する。水は塩酸、鉛、亜鉛などの塩化物を含む強酸性、強腐食性の溶液になる。</p> <p><u>液処理工程</u> 液処理工程では液中に溶解した鉛、亜鉛その他有価元素を分別しながら回収し、回収物は製錬原料として其々の山元に還元する。</p>

プロセスフロー(出典：城戸繁光：J.MMJ,123(2007),772-775.)

