

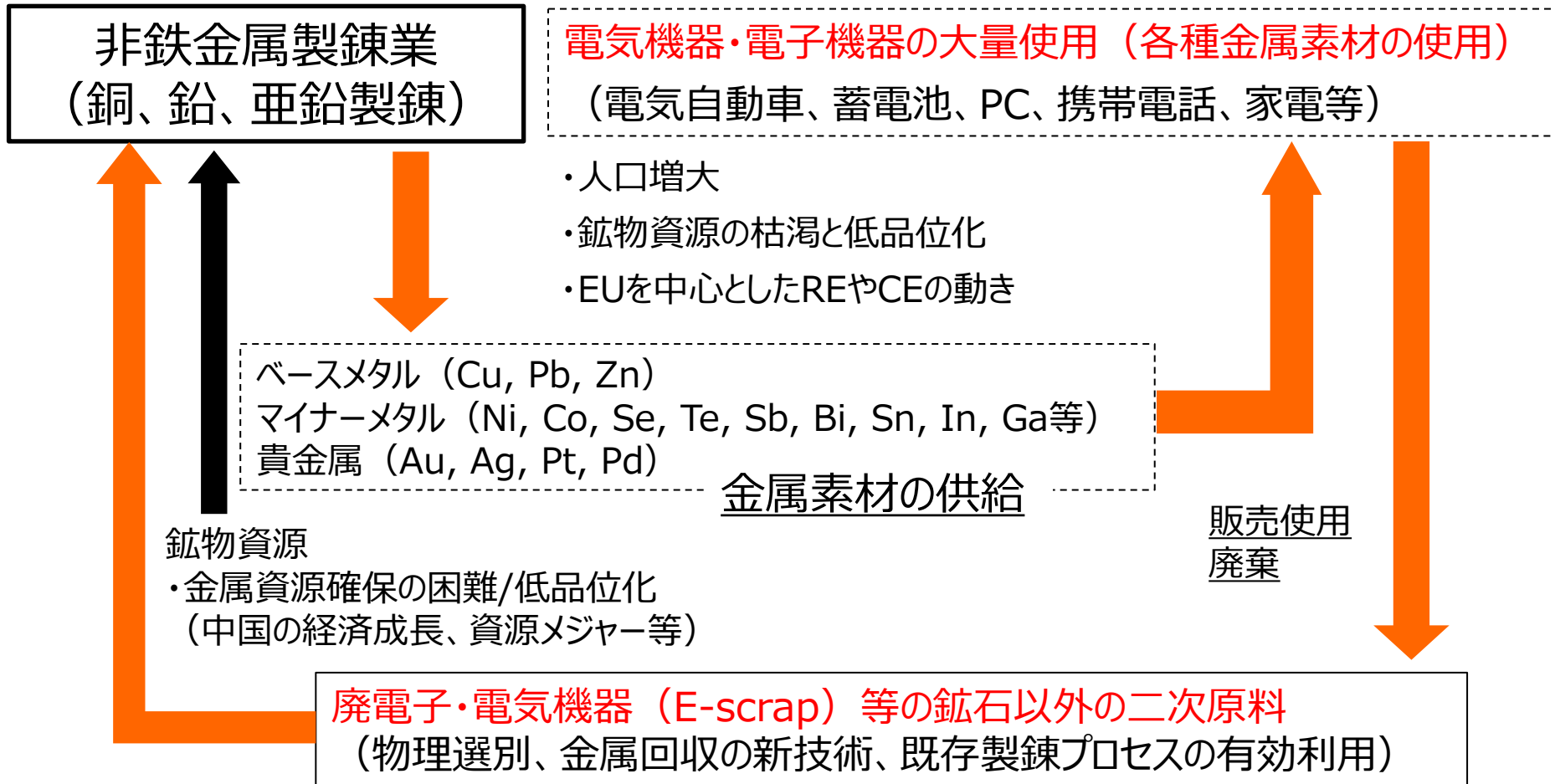
非鉄製錬プロセスにおけるスラグ 等の副産物の発生と処理

東北大学多元物質科学研究所

柴田悦郎

金属資源循環システムの構築

(持続的な資源循環型社会の実現)



非鉄金属製錬業を中心とした金属資源の効率的循環が重要

非鉄製錬業の現状と社会的役割

非鉄製錬業の社会的役割

(低品位精鉱の使用と環境規制の強まり)

✓非鉄製錬業 → 元来、多種多様な元素を制御する技術を

有する産業 (※社会状況に合わせた要素技術開発が必要)

- ・廃棄物やリサイクル原料 (二次原料) 中の有価資源回収
- ・同時に環境負荷元素を管理制御 (安定固定化)

資源循環型社会の実現に向けた必要不可欠の産業



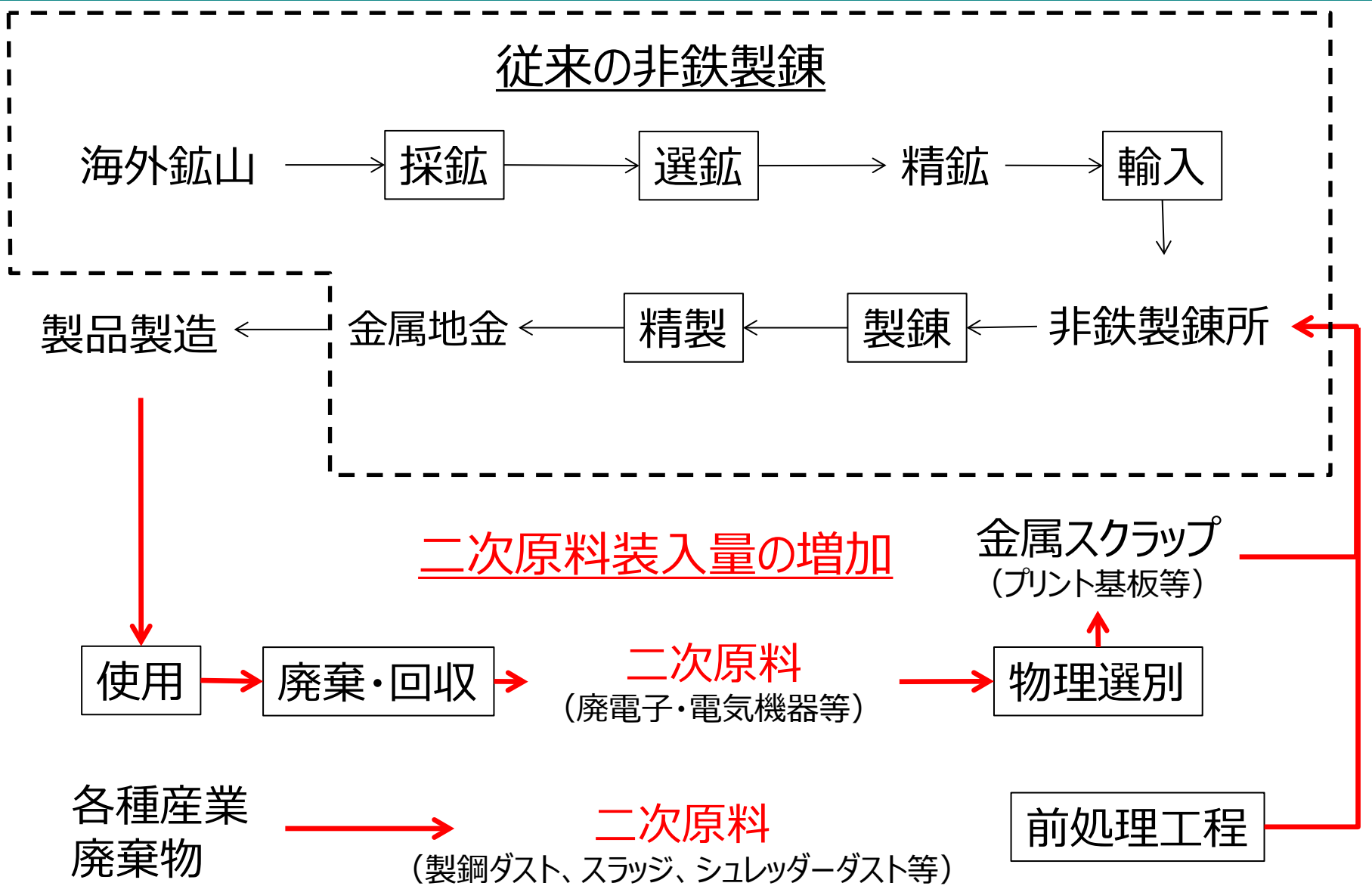
金属資源循環の中心を担うことで成長産業へ

鉍石以外の多様な金属含有の二次原料

- ・廃電気自動車
(モーター、蓄電池、ワイヤーハーネス、電装部品等)
- ・廃小型電気/電子機器 (プリント基板)
- ・金属製錬ダスト (製鋼ダスト、非鉄製錬ダスト等)
- ・廃水スラッジ (Cu, Pb, Zn 等の重金属原料)
- ・シュレッダーダスト (熱源、銅原料)
- ・都市ごみ溶融飛灰 (Zn原料)
- ・その他 スクラップ、産業廃棄物

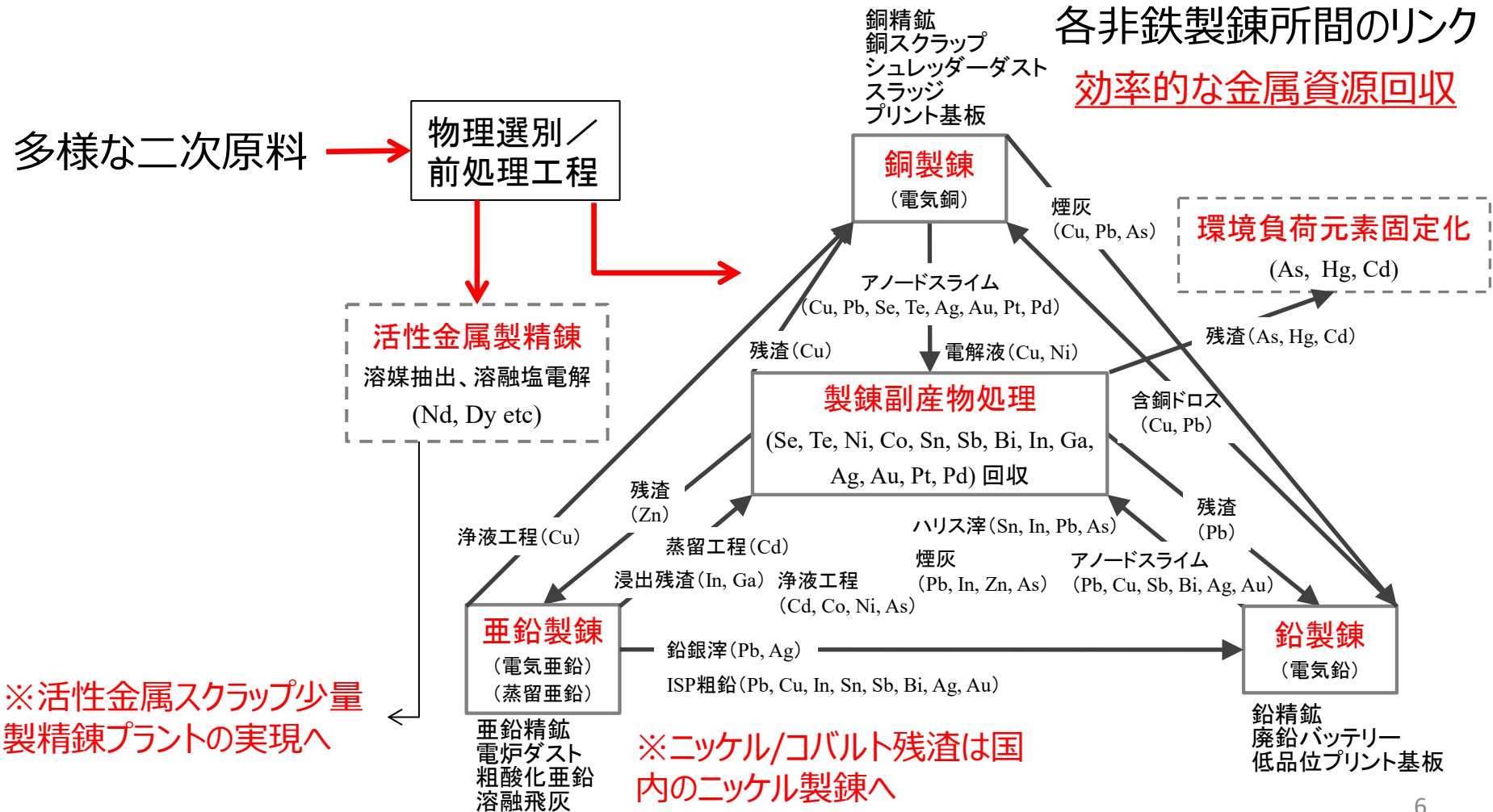
非鉄製錬における二次原料処理フロー

従来の非鉄製錬



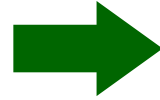
非鉄製錬を中心とした金属資源循環システム

※課題解決に向けた要素技術開発とともに金属資源循環システムの中心となる各非鉄製錬所間の有機的なリンクが必要



非鉄製錬での二次原料処理の現状と課題

※二次原料装入量の増加による課題



・鉍石の選鉍とは異なる二次原料の前処理技術

＜廃電子・電気機器（E-scrap）等の破碎・物理選別技術、産業廃棄物の資源化处理（有価金属の濃縮）等＞

・不純物種類の変化と増加による新たな製錬技術の必要性

＜主要製錬技術の改良による不純物除去、新規プロセスの開発等＞

・多様な中間生成物（製錬副産物）の発生とその効率的な処理技術

＜製錬副産物からの有価金属回収技術、環境負荷元素の抽出と安定固定化等＞

非鉄製錬での二次原料処理の現状と課題

【銅製錬】

- AuやCuを高品位に含有するプリント基板（廃電子機器）が重要な二次原料（基本的には焼却して金属含有灰化）
 - 高不純物の問題（Ni, Sb, Bi, Sn等）
- 銅製錬施設を活用したシュレッダーダスト等の産業廃棄物の焼却処理
 - ハロゲンによる腐食問題（Br, Cl, (F)）
- 重金属含有のスラッジ等の産業廃棄物を溶融処理して銅製錬用に原料化
 - 二次原料（廃棄物）への硫化製錬の適用
- Au、Ag、PGMの貴金属や、Se、Te等をアノードスライムから回収
- プリント基板等の二次原料のみの銅製錬所の操業。→ 今後、増加傾向
- 二次原料の装入量増大に対応するために、鉛製錬の活用が再認識
- 選鉱段階でのヒ素除去と共に、製錬工程でのヒ素の制御
 - ヒ素の分離除去と安定化処理（保管・最終処分）の実現へ

非鉄製錬での二次原料処理の課題と現状

【鉛製錬】

- ・国内での鉛地金生産量は、生産量の約45～50%が廃鉛バッテリーをはじめとする二次原料から生産。
- ・重金属含有の多様な廃棄物の処理が可能。例えば、ブラウン管テレビのCRTガラスをフラックスの代替として処理。
 - 廃棄物処理炉としての位置付け
- ・今後は廃太陽光パネルの受入れ先としても重要
- ・熔融鉛、スパイス、マット、スラグの多相/多成分の制御
 - 熔鋳炉で多種類の金属成分の分離が可能（二次原料処理の中心）
- ・銅製錬との併用による多様な二次原料への対応。
 - 例えば、Umicoreや小坂製錬など。
- ・フューミング技術によるスラグからの重金属除去。
- ・Au、Ag、PGMの貴金属や、Sb、Bi、Snをドロスやアノードスライムから回収。

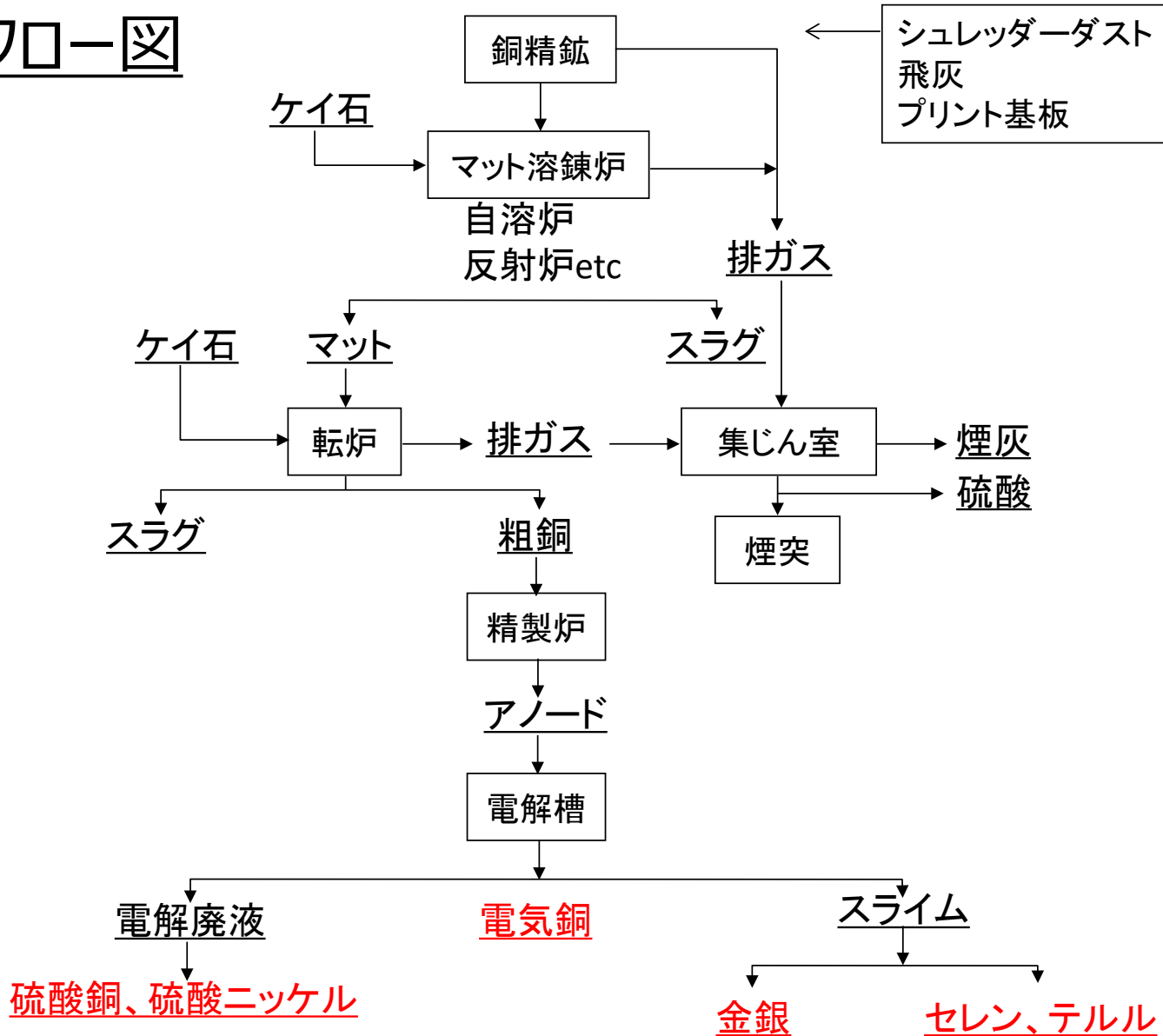
非鉄製錬での二次原料処理の課題と現状

【亜鉛製錬】

- ・製鋼ダストから製造された粗酸化亜鉛が重要な二次原料。
- ・国内では、現在も、亜鉛精鉱を中心とした湿式亜鉛製錬と、不純物を多く含む二次原料に幅広く対応できるISP（熔鉱炉方式）製錬が操業。
- ・ISPは不純物が多い多様な原料に対応可能で、国内の資源循環に欠かせないプロセス。 → 亜鉛循環を見据えた国内全体でのISPの活用
- ・自治体（都市ゴミ処理）からの溶融飛灰から亜鉛を回収して粗酸化亜鉛として原料化。 → 廃棄物処理における亜鉛二次製錬の重要性
- ・亜鉛製錬の副産物として、InやGaを回収。
- ・精鉱由来とともに、亜鉛二次製錬での水銀処理の問題。
→ 排ガス処理システムの改善が必要
- ・水銀条約によるイトムカでの水銀保管（最終処分）に向けた対応
→ 亜鉛二次製錬での廃棄物中水銀の濃縮処理の重要性

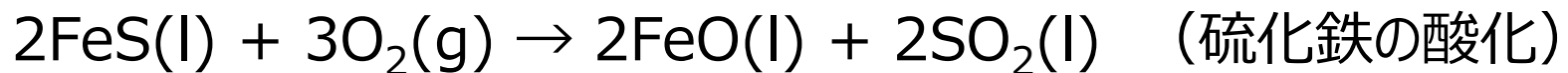
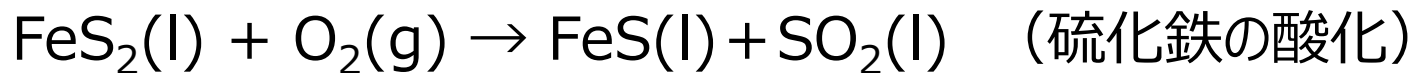
銅製錬プロセス

銅製錬フロー図



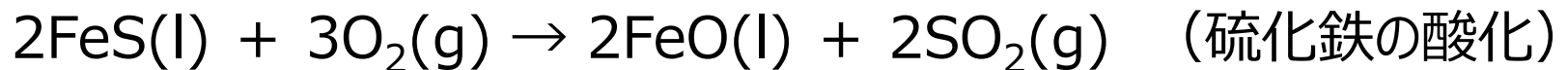
銅製錬の主要反応

マット溶錬工程



製銅工程

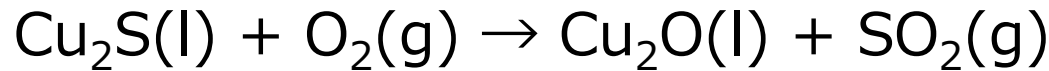
(造かん期)



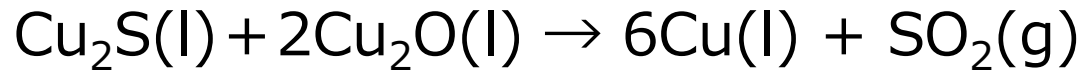
銅製錬の主要反応

製銅工程

(造銅期)



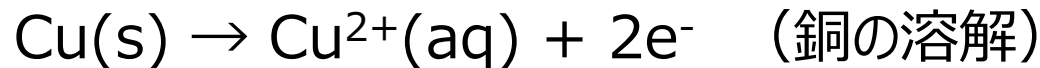
(白かわ (Cu_2S) の酸化)



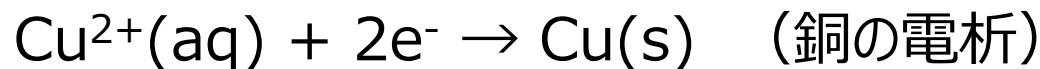
(白かわ (Cu_2S) の酸化 粗銅の生成)

電解精製 (硫酸溶液)

(アノード反応)



(カソード反応)



銅スラグ中のマグネタイト析出

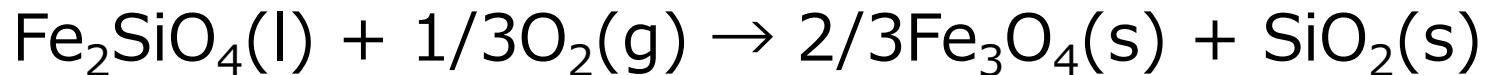
銅マット溶錬工程

- ・銅精鉱中の鉄が酸化されてフラックスであるシリカと反応してファイアライトスラグが生成
- ・一方で、銅はマット中に濃縮分離

スラグとマットの相分離

- ・スラグ中への銅ロス（スラグロス）と直接的に関係
- ・スラグ／マット分離は工学的に非常に重要な問題

溶融ファイアライトスラグの酸化によりスピネル（マグネタイト）が析出



マグネタイト析出による銅製錬への影響

マット溶錬における銅ロスの削減

- ・銅ロスの原因として、スラグ中のマット懸垂（物理的要因）とスラグ中への銅の溶解（化学的要因）
- ・銅ロスを削減するためには、物理的要因であるスラグ中のマット粒子の懸垂を低減させることが重要（スラグの粘性に大きく影響）
- ・マグネタイト析出によるスラグの流動性悪化（スラグの粘度の増大）
- ・その他、スラグ中に析出したマグネタイトにマットが付着する問題も

マット熔錬炉におけるスラグ/マット相分離

自溶炉でのマット溶錬

- ・反応シャフトの上部に精鋳バーナーが設置
- ・精鋳バーナーからは、乾燥された微粉精鋳と溶剤（珪石）、予熱空気（酸素富化空気）が同時に吹込まれて、瞬時に酸化反応が起こりその反応熱で精鋳が溶融
- ・自溶炉ではセトラ部においてマットとスラグが分離
- ・分離性の向上のためには、精鋳バーナーで吹き込まれた銅精鋳がシャフト内で良好に反応してマット粒子同士が衝突を繰り返しながら大きな粒子に成長することが必要
- ・シャフト内の酸素ポテンシャル分布の測定や反応途中の精鋳の分析等を行うことにより、精鋳バーナーや自溶炉構造の改良が行われ、より銅ロスが少ないマット溶錬操業が可能に

マット熔錬炉におけるスラグ/マット相分離

自溶炉の課題

- ・精鉱の瞬間的な過酸化のため、マグネタイト生成が大（スラグ流動性の確保のために温度を高くする必要）スラグ錬かん炉も必要
- ・銅精鉱の低品位化（硫黄過多）により、温度制御等の問題
- ・E-scrapなどの二次原料処理が困難（限定的）

(マグネタイト析出対策)

- ・セトラー部に黒鉛電極を装備してスラグ温度を保つとともにマグネタイトを還元して、銅ロス軽減の試み（過去に玉野自電炉）
- ・スラグ中マグネタイト低減やスラグ温度保持のために重油バーナーや微粉炭などの炭材供給装置を設ける対策（錬かん炉でのコークス添加も）
- ・スラグ組成制御、例えば、スラグ中のCaO濃度が3.0~5.0mass%の時に、スラグ中の銅ロスが最小、それ以外の範囲では銅ロスが増加することが報告（マグネタイト析出低減ならびにスラグ流動性確保）

マット熔錬炉におけるスラグ/マット相分離

三菱連続製銅法

- ・S炉, SC炉, C炉で構成されて、それぞれ溶体を流せるように樋で連結
- ・銅精鉱から粗銅までの製錬を連続的に行うことが可能
- ・S炉では銅精鉱や溶剤がランスを用いて酸素富化空気と共にスラグとマットが混在した溶体中に吹きこまれて、急速に溶解ならびに酸化反応が進行
- ・マットとスラグの混合溶体はオーバーフローにより樋を通してSC炉へ
- ・SC炉は電炉形式であり、ここでマットとスラグが沈降分離されてスラグはオーバーフローにより排出され、マットはサイフォン方式によりC炉へ
- ・C炉では溶融マットにランスを用いて酸素富化空気と溶剤である石灰石が吹き込まれて、連続的にマットが粗銅まで酸化

マット熔錬炉におけるスラグ/マット相分離

三菱連続製銅法の課題

- ・連続的にマットを粗銅まで酸化させる方式では、スラグが高い酸素ポテンシャルに曝されるためマグネタイト析出によるスラグ流動性の低下等の問題

(マグネタイト析出対策)

- ・C炉では溶剤として石灰石を吹き込むことで、スラグをカルシウムフェライト系スラグとしてマグネタイトのスラグへの溶解を促進

マット熔錬炉におけるスラグ/マット相分離

その他のマット溶錬法（例えば、Noranda法）

- Noranda炉は横長転炉方式の炉
- 炉体の片端から精鉱が装入されて羽口を通して酸素富化空気が溶体に吹き込まれることで酸化反応が進行

Noranda法の課題

- 元々は、酸化反応により白かわ（ Cu_2S ）を経て粗銅を生成し、粗銅を連続的に得る計画であったが、スラグが高酸素ポテンシャルに晒されることでマグネタイトが多量に生成（スラグへの銅損失の問題）
- 羽口周辺の耐火物の寿命が短く炉体の修繕周期が短くなる問題

マット熔錬炉におけるスラグ/マット相分離

(マグネタイト析出対策)

- ・実際は、Noranda炉では70%Cu程度のマット（主に白かわ）の製造
- ・炉内には常にスラグとマットが保持されており、断続的にスラグと白かわがそれぞれ排出

（三菱連続製銅法のC炉と同様のマグネタイト析出の問題）

- ・溶剤は石灰石ではなく珪石を使用 → 珪石が安価でかつ、 SiO_2 の方がスラグ生成の制御が容易
- ・マット層がある程度 Fe_3O_4 を FeO へ還元することが可能

銅製錬（二次原料処理）の国内拠点

直島製錬所

- ・銅スクラップ、シュレッダーダスト、プリント基板を焼却/溶融するロータリーキルン設備
- ・溶融して得られた金属ならびにスラグを三菱連続プロセスに装入して銅ならびに貴金属を回収

小名浜製錬所

- ・シュレッダーダストやプリント基板の処理を反射炉を用いて行っている。反射炉では、S炉で製造したマットとスラグの比重分離とともに、一部の銅精鉱を装入（O-SRプロセス）
- ・反射炉に銅精鉱とともにシュレッダーダストやプリント基板を投入してマット中に銅や貴金属を回収

銅製錬（二次原料処理）の国内拠点

JX金属環境（日立）

- ・廃プラスチックやシュレッダーダスト、各種産業廃棄物をロータリーキルンで焼却処理
- ・反射炉を用いてメッキスラッジや焼却灰、銅含有二次原料から銅マットを製造 → 銅製錬原料へ

佐賀関製錬

- ・ロータリーキルンでプリント基板を焼却処理 → 銅製錬原料へ
(銅製錬用原料化へのプリント基板の一般的な前処理)

銅製錬（二次原料処理）の国内拠点

※自溶炉-転炉法等の**一般的な銅製錬法**は精鉱主体

→ **二次原料の割合は20%(~30%?)が限界（基本的に前処理が必要）**

（一方で、鉛製錬は100 %二次原料で可能）

→ **二次原料主体の銅製錬所（プロセスの再構築が必要）**

小坂製錬所

- ・TSL（Top Submerged Lance）炉を導入し、プリント基板や二次原料を処理（自溶炉-転炉法からの変更）
- ・銅精鉱は装入せずに、プリント基板や各種リサイクル原料から直接、粗銅を回収して電解採取
- ・鉛製錬プロセスと煙灰湿式処理系統との組み合わせにより、その他の有価金属（Pb, Zn, Bi, Sb, Sn, Au, Ag等）も回収

銅電解アノードスライム

アノード中の主な不純物：

Ag, As, Au, Bi, Co, Fe, Ni, O, Pb, S, Sb, Se, Te

Au and PGMs

- ・電解液に不溶（固体スライムの形成）
- ・アノード表面への付着または電解槽底部への落下
- ・スライムからのAu、PGMの回収

Ag

- ・Agは電解液にわずかに溶解（Agイオンは還元され、カソード表面に電析）
- ・電気銅には通常8～10 ppmのAgが含有

Se and Te

- ・SeとTeは主にCuとAgとの化合物としてアノード中に存在
- ・ $\text{Cu}_2(\text{Se}, \text{Te})$ 、 $\text{Ag}_2(\text{Se}, \text{Te})$ および $\text{CuAg}(\text{Se}, \text{Te})$ の不溶性化合物がスライム中に含有

銅電解アノードスライム

Pb and Sn

- ・ほとんどのPbはアノードから溶解し、 PbSO_4 として沈殿
- ・Snはアノードで SnO_2 を形成
- ・ PbSO_4 と SnO_2 は不溶性であり、スライム中へ沈殿

As, Bi, Co, Fe, Ni, S and Sb

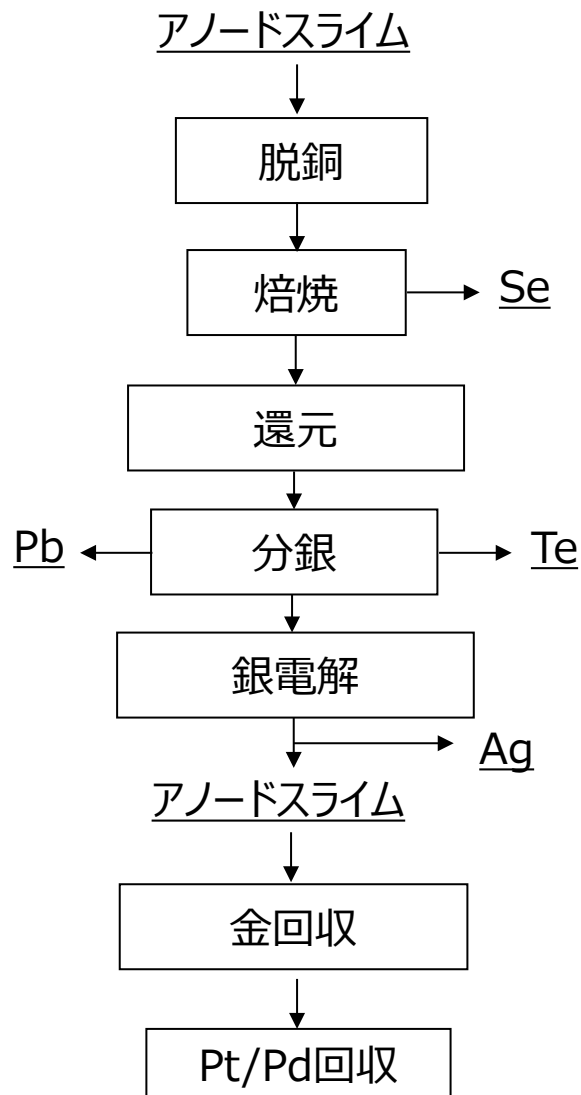
- ・通常、電解精製中に電解液に溶解
- ・カソードへの混入を防ぐため、電解液のブリードオフによる除去が必要（アンチモン除去や硫酸ニッケルの回収）
- ・As, Sb, Biはアノードの不動態化とカソードの品質に影響
- ・SbとBiは、電解液中のAsによってスライム中に沈殿
- ・アノード中のAsは不動態化と浮遊スライムの生成を抑制（ $\text{As}/(\text{Sb}+\text{Bi}) > 2$ ）のモル比を維持）
- ・SbおよびまたはSnの存在下でのKupferglimmer ($\text{Cu}_3\text{Ni}_{2-x}\text{SbO}_{6-x}$, $x = 0.1-0.2$)の生成

銅電解アノードスライム

アノードスライム中の化合物

- ・アノードスライムの化合物は原料の組成を反映
- ・スライム中の化合物は、基本的に酸化物とカルコゲナイド固溶体の混合物
- ・Pbは、ほとんどが不溶性の PbSO_4 として検出
- ・AgとAuは、主にセレン化物とテルル化物の化合物として検出
- ・Sb、As、Biは、一連の複数の酸化物として検出
- ・Cuは様々な化合物として検出

アノードスライムの処理法



アノードスライムの処理法（乾式法）

- 焙焼により、Seは SeO_2 として揮発分離
- 焙焼後の原料中の主な含有量は PbSO_4 、溶融還元により貴金属を貴鉛中に回収
- 分銀炉では、酸化処理により粗銀を回収（Pbは酸化されてスラグとして分離）
- 粗銀は、電解精製（Moebius法）により精製
- 銀電解スライムを硝酸で洗浄し（残留Agを回収）、Auを浸出後に還元回収（電解精製（Wohlwill法）で電気金の製造）
- Au回収後にPGMs回収へ

アノードスライムの処理法

従来法（乾式処理）の問題点

- ・スライムの脱銅中のヒ素（As）の溶出（廃水処理のコストの増加）
- ・脱銅処理：電解採取中の不溶性アノードの消耗
- ・焙焼Seの低回収効率と排ガス処理でのSe汚染（排水処理のコストの増加）
- ・排水処理から回収されたSeの繰り返し（再装入）の問題
- ・大量の分銀工程の副産物（再装入）
- ・排ガス処理施設の劣化
- ・Seの排出規制の強化

→ 国内の銅製錬所はアノードスライムの湿式処理法へ変更

銅製錬におけるヒ素問題

銅製錬におけるヒ素

- ・国内に輸入される精鉱中のヒ素品位は0.08~0.12%
- ・銅製錬業界だけでも年間4000から6000トンのヒ素を受け入れと予想
(溶錬工程でヒ素は、ダストや硫化燐物等の副産物やスラグ中に分配)

銅スラグ (マット溶錬)

- ・銅スラグはコンクリート骨材やセメント原料として利用されるが、国内発生分の約70%が海外へ輸出

JOGMEC, 第1回「低品位鉱石・難処理鉱石に対応した革新的製錬プロセス技術の研究開発」事後評価検討会 資料6「低品位鉱石・難処理鉱石に対応した革新的製錬プロセス技術の研究開発」評価用資料 (2013)

浅見 誠, 銅スラグの現状と今後の課題, 材料, 65 (2016) pp. 761-766

銅製錬におけるヒ素問題

今後、環境規制等の理由で銅スラグの海外輸出が出来なくなった場合、銅スラグ中のヒ素含有量を大幅に低下させる必要がある。

※環境安全品質を満たした国内用途の拡大

余剰ヒ素の処理

・工程内に循環させている副産物中のヒ素を抽出して化合物化することが必要

(過去には、硫化殿物や脱銅スライムから亜ヒ酸や金属ヒ素を生産*)

抽出したヒ素をスコロダイト結晶 ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 等の化学的に安定な化合物へ転換して最終処分する技術が必要

銅製錬におけるヒ素問題

※ 鉱石由来ならびに二次原料由来に関わらず、銅製錬では、常に**環境負荷元素 (As, Cd, Hg)** の処理が問題

ヒ素処理で近年注目されているのが、ヒ素のスコロダイト化

- McGill大学のDemopoulos法
- Demopoulos法をベースとしたEcoMetales（チリ）の実用技術
- DOWAによるDMSP[®]法（パイロットプラント化）
- その他、Biocrystalization法など……

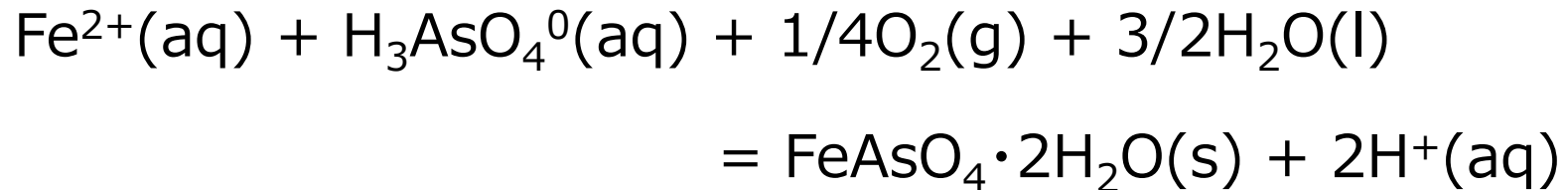
スコロダイト化技術はあるが………

重要課題：スコロダイトの最終処分場所や、その他、将来的に資源化が見込まれる製錬残渣の保管場所

スコロダイト合成法

*DMSP®法 (パイロットプラント)

- ・合成用溶液 (As(V)、Fe(II)含有の硫酸溶液) に、酸素ガスを吹込み Fe(II)をFe(III)に酸化
- ・Fe(II)含有のヒ酸鉄ゲル (前駆体) が生成し、その後ゲルが結晶へと転換することでファセット状のスコロダイト結晶粒子が合成



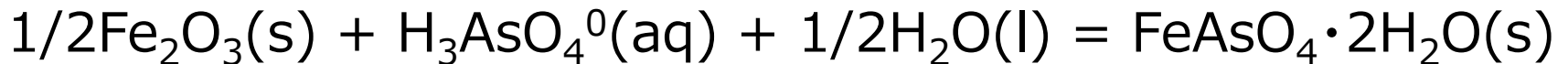
問題点 : Fe(II)の消費とpHの低下 (廃液中の比較的高いAs(V)の残存)

合成後の廃液処理が別途必要 (プラント設置等での問題点)

スコロダイト合成法

*ヘマタイト粉末添加法（基礎研究）

- ・合成用溶液（As(V)、Fe(II)含有の硫酸溶液）に、酸化鉄(III)であるヘマタイト粉末を添加
- ・Fe(II)含有のヒ酸鉄ゲル（前駆体）が生成し、その後ゲルが結晶へと転換することでファセット状のスコロダイト結晶粒子が合成



利点： Fe(II)の消費が無く、pHが低下しない

（問題点：ゲル状前駆体の残存）

廃液の循環利用の可能性（廃液組成の再調整が簡素）