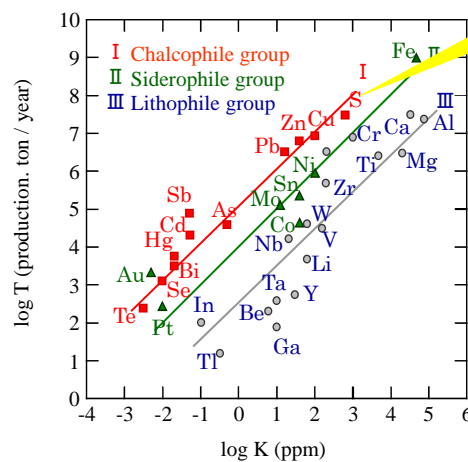


# 非鉄製錬技術の課題と展望

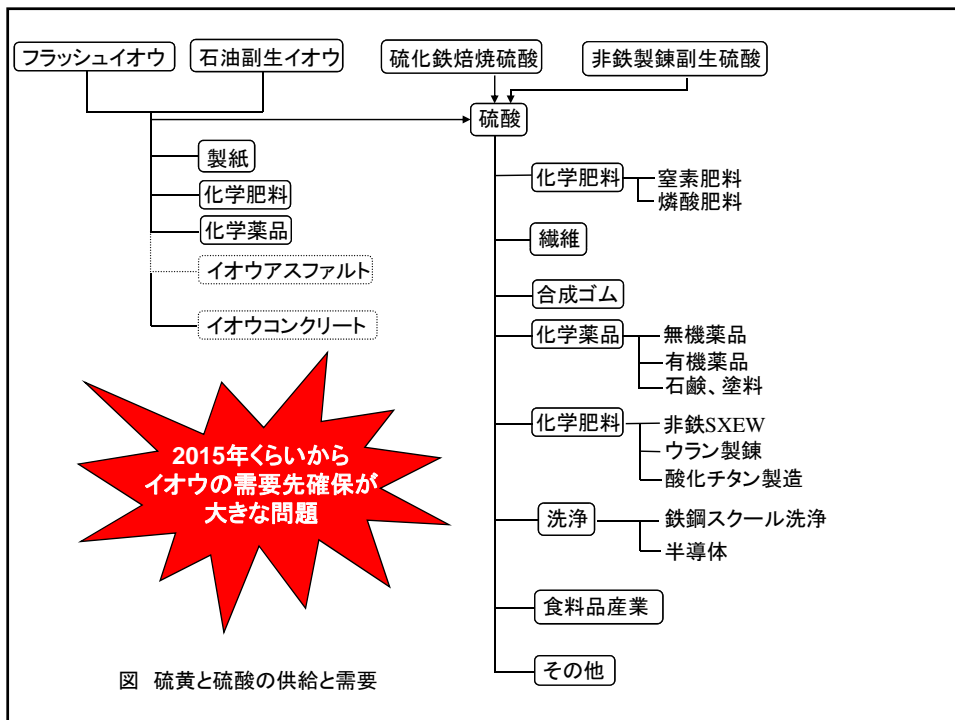
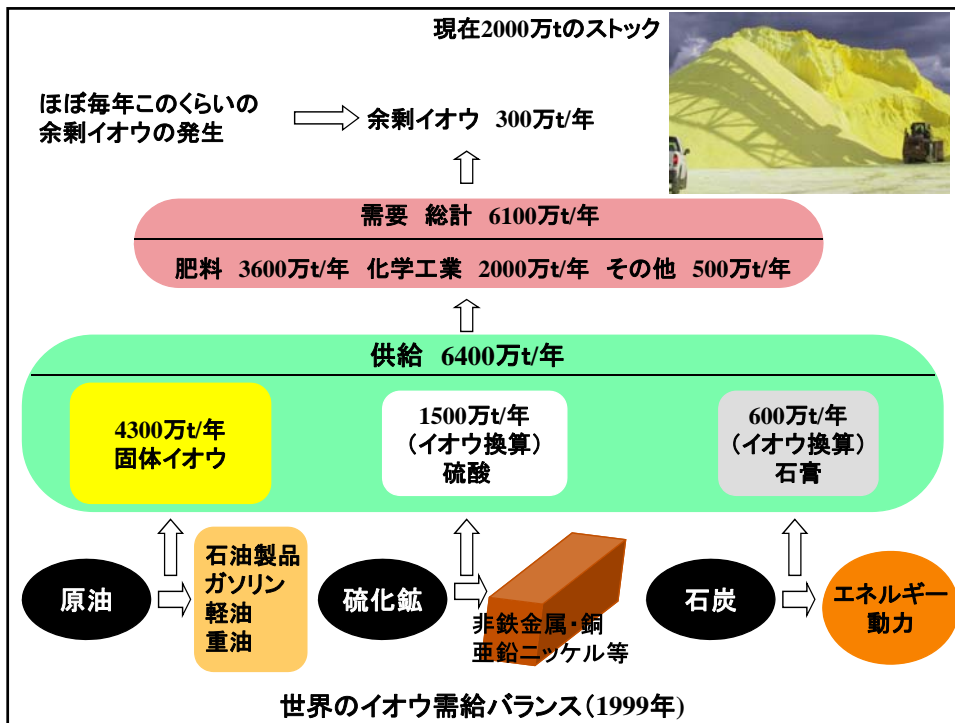
東北大学 多元物質科学研究所  
中村 崇

## ● 年間生産量とクラーク数の関係



最大の不純物はいおう。現在需要と供給がバランスとれず保管されている。

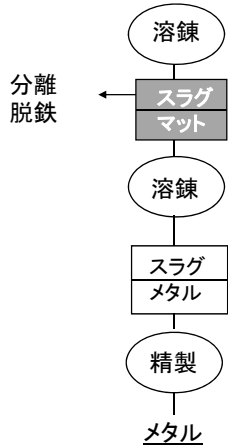
非鉄鉱石は、鉄含有硫化物である。鉄と環境規制がかかっている元素をいかに処理するかが非鉄製錬のポイントの一つ



## 非鉄製錬工程における脱鉄

### 乾式製錬

精鉱(X-Fe-S)

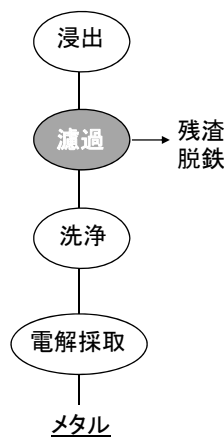


スラグか？  
有効利用が課題

他の不純物も大きな影響

### 湿式製錬

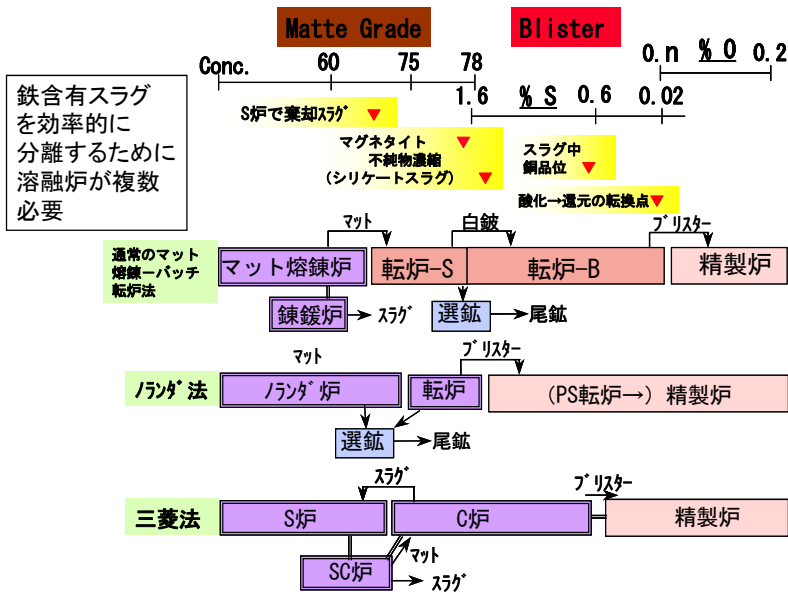
精鉱(X-Fe-S)



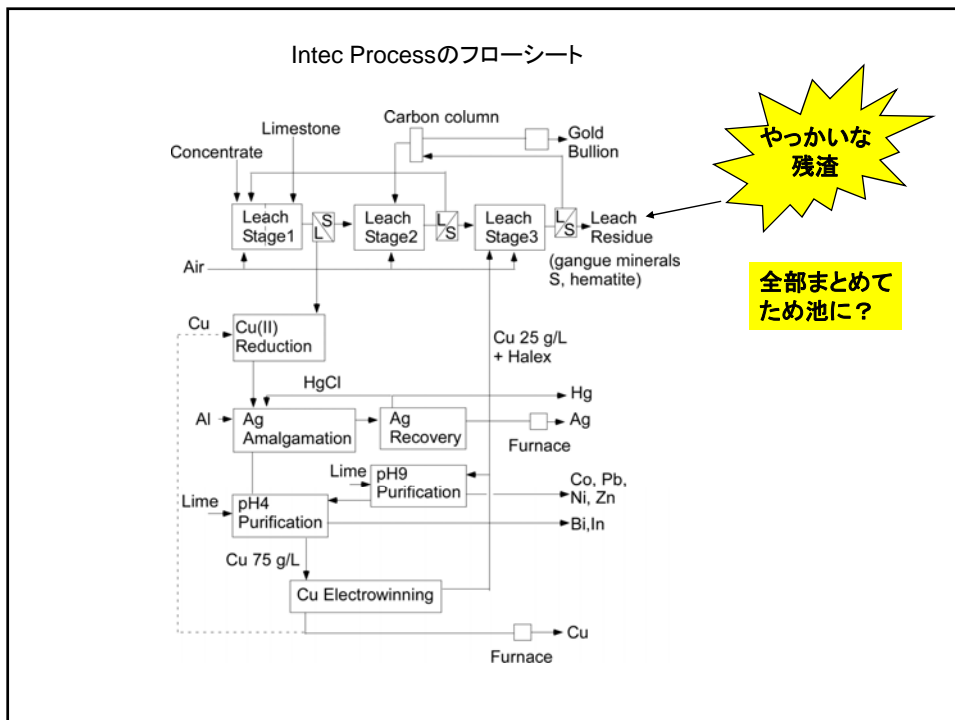
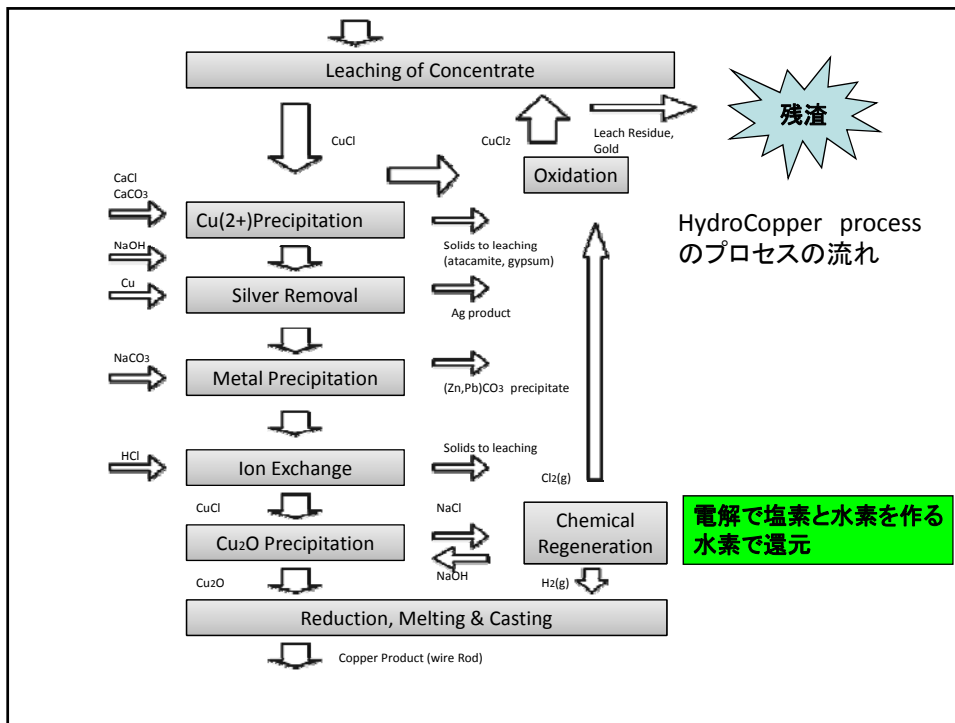
水酸化鉄か？  
濾過とため池が課題

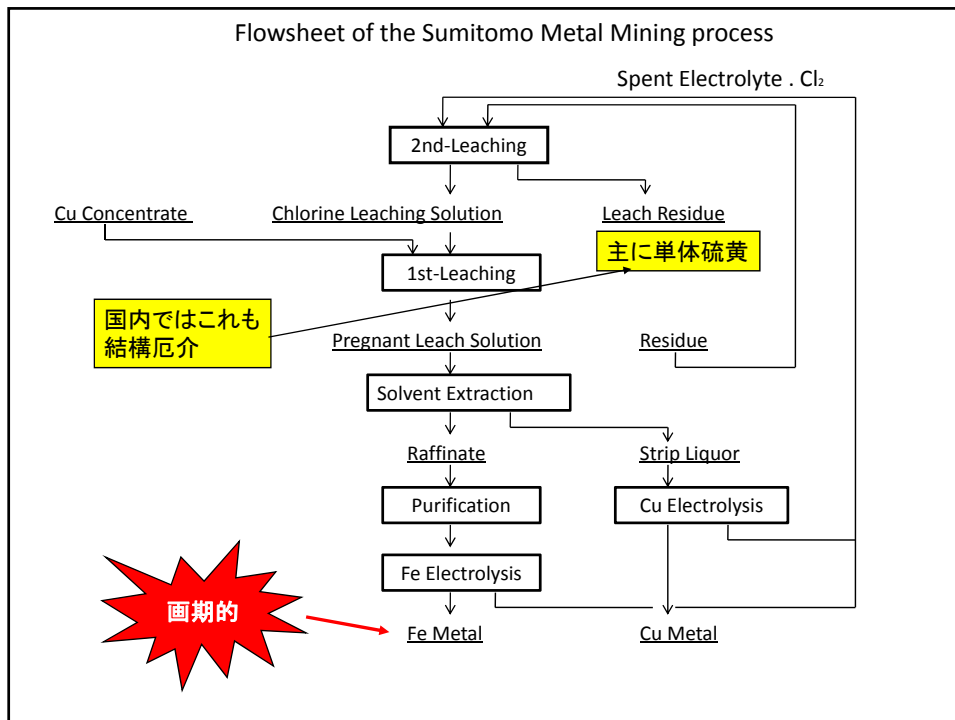
いかに鉄まで戻すか？

## 乾式Cu製錬プロセスの構成



鉄含有スラグを効率的に分離するために溶融炉が複数必要

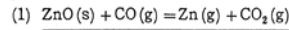
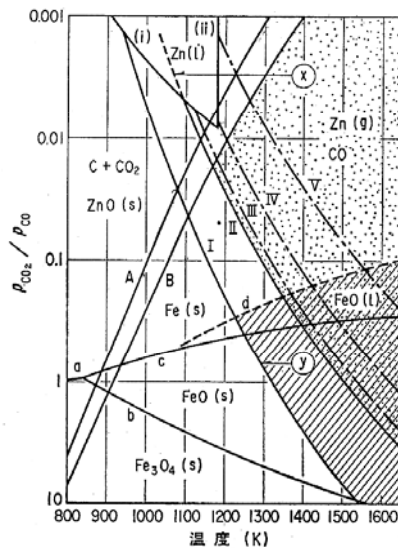




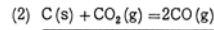
## その他非鉄製錬での鉄処理

- 乾式亜鉛製錬 (ISP) はスラグ
- 湿式亜鉛製錬は鉄澱物 ジャロサイト、ゲーサイト、ヘマタイト
- 鉛は乾式のみでスラグ
- 乾式ニッケル (フェロニッケル) はスラグ
- 湿式ニッケル製錬 (HPAL) は亜鉛と同じ

# Zn製錬プロセス ISP法



曲線	I	II	III	IV	V
$a_{ZnO}$	1.0	1.0	0.1	0.05	0.01
$p_{Zn}$	0.06	0.45	0.06	0.06	0.06



曲線	A	B
$p_{CO} + p_{CO_2}$	0.20	0.55

ZnOの還元平衡図

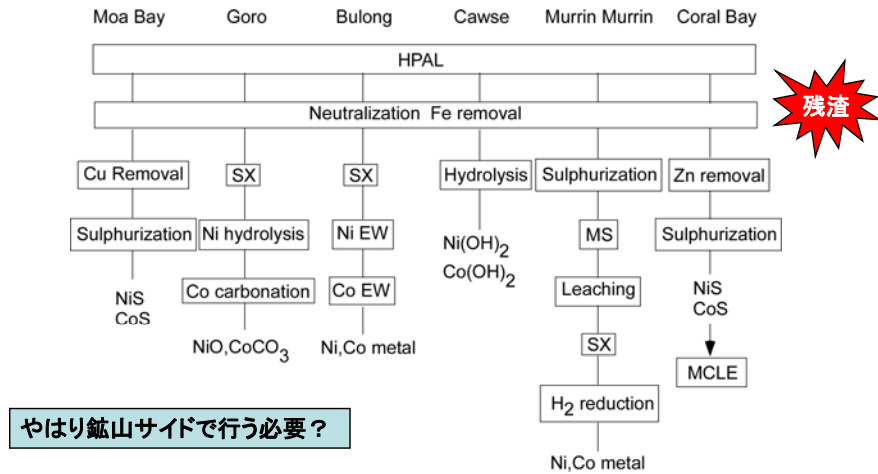
(阿座上竹四, 矢沢彬: 東北大学選研集報 第21巻, 1965)

# ラテライトNi原料の製錬プロセス

原料の種類	Ni品位(%) Co品位(%)	製錬プロセス
<b>Limonite</b> ・Goethite ・他	⇒ Ni品位、MgO品位共に低く、Co品位は高め ⇒ 湿式製錬向き  1.0 ~ 1.7 % 0.1 ~ 0.2 %	・還元ばい焼~湿式アンモニア浸出 ・ <u>新湿式製錬法: 高圧酸浸出</u> <u>Pressure acid leach (PAL)</u> ⇒ このリモナイト鉱を用いた湿式製錬が最近増加傾向
<b>Saprolite</b> ・Serpentine ・Garnierite	⇒ Ni品位、MgO品位共に高い、Co品位は低め ⇒ 乾式製錬向き  1.5 ~ 3% 0.05 ~ 0.1 %	・ <u>乾式フェロニッケル製錬</u> ・乾式マット製錬

森 芳秋 「将来開発される素材関連技術(リサイクル技術を含む)に関するワークショップ」  
平成19年2月20日、東北大学多元物質科学研究所

## HPAL Processの展開

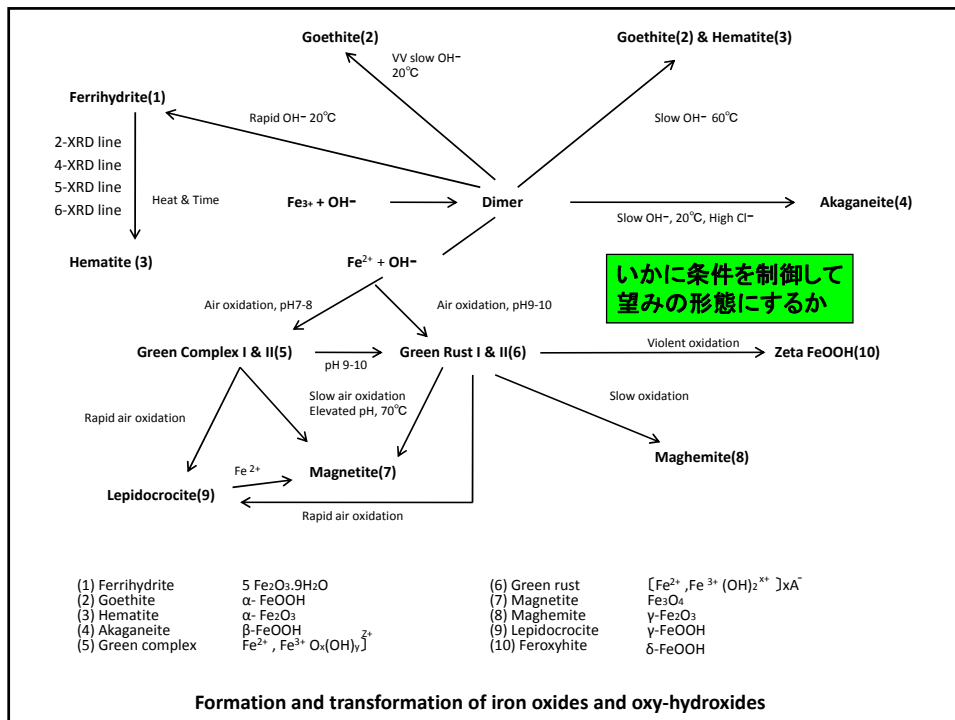


やはり鉱山サイドで行う必要？

平藤 哲司 「将来開発される素材関連技術(リサイクル技術を含む)に関するワークショップ」  
平成19年2月20日、東北大学多元物質科学研究所

## 湿式法における鉄処理のプロセスの比較

Iron Precipitation Method	Advantages	Disadvantages
Jarosite Process	<ul style="list-style-type: none"> <li>Technology widely used and tested</li> <li>Technology for Immobilization available</li> <li>Sulphate control</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High volume of residue, owing to the resulting low Fe content</li> <li>Long residence time in the precipitation tanks</li> <li>Environmentally unstable</li> <li>High cost of residue disposal</li> <li>Environmental concerns with entrained toxic contaminants in residues</li> </ul>
Goethite process	<ul style="list-style-type: none"> <li>Amount of residue lower than for the Jarosite process</li> <li>Environmentally stable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Yield of silver lower than for the jarosite process</li> <li>Environmental concerns with entrained toxic contaminants in residues</li> </ul>
Hematite process	<ul style="list-style-type: none"> <li>Residues are of commercial value if pure (gypsum and hematite)</li> <li>No landfill space required if residues can be sold</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High cost equipment</li> <li>Complex and yet uneconomical technology</li> </ul>
Pressure acid leaching	<ul style="list-style-type: none"> <li>Simplified iron removal</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High cost equipment</li> <li>Complex technology</li> </ul>
Solvent extraction	<ul style="list-style-type: none"> <li>Very pure cell house electrolyte</li> <li>Simplified neutral leaching control</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Limited ability for ferric iron control in SX (organic tolerates only low levels of ferric iron)</li> </ul>



## 環境規制の強い不純物の対応

- 砒素                      スラグと中間産物での保管
- カドミニウム          メタルでの保管
- 水銀                      メタルでの保管
- セレン                    廃水処理は問題だが、現在高値で販売可能

一例として砒素について説明



## 非鉄製錬で発生する砒素の状況

- 銅精鉱中の砒素濃度は約0.0n~1%、高い精鉱は5%以上も存在、銅、鉛、亜鉛以外Ni、金、ウラン鉱石などにも含有
- 銅だけで考えても、現在世界で年間1740万トンの銅が生産され、平均砒素含有量が1%とすると年間約55万トンの砒素が副生する。
- もちろん一部はスラグに移行するが、通常の操業では投入量の半分程度である。  
(我が国では、できるだけスラグへの移行を考えている。ただ、砒素をスラグに入れるとスラグの売却が困難)
- また、最近では湿式プロセスが多くなる傾向があり、そうになるとスラグ化できず、回収しなくてはならない。

## 世界の製錬所で行われている砒素固定法

- ・ 亜砒酸法
- ・ 水酸化鉄沈殿法
- ・ 高温砒酸鉄沈殿法
- ・ 砒酸カルシウム沈殿法
- ・ 砒酸銅法
- ・ 硫化砒素法
- ・ スパイス法(検討中)

## 日本の製錬所における砒素固定法

- 基本的に特別に砒素を固定する必要はない？



比較的砒素含有量の少ない銅鉱石を使用

公的には

- 住友金属鉱山 高純度亜砒酸製造
- 日鉱金属 硫化砒素製造(現在は中止)

が報告されている

現状は、いずれの製錬所もかなり構内に保管？

## 砒酸鉄法(スコロダイト)

- スコロダイトは大気中、酸化雰囲気かつ酸性領域でもっとも安定な砒素化合物
- 密度も比較的大きく、保管する場合に容量が小さくて済む

問題点

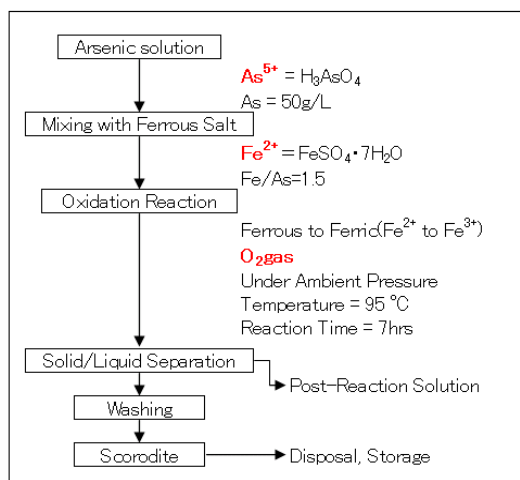
- 通常オートクレーブ処理が必要
- 作成法で安定性が異なる

## オートクレーブなしのスコロダイト生成

- McGill University  
G.P. Demopoulosらの研究  
pHの調整が重要  
過飽和度を大きくしない  
種結晶の添加  
ただし必ずしもスコロダイトでなくてもいい

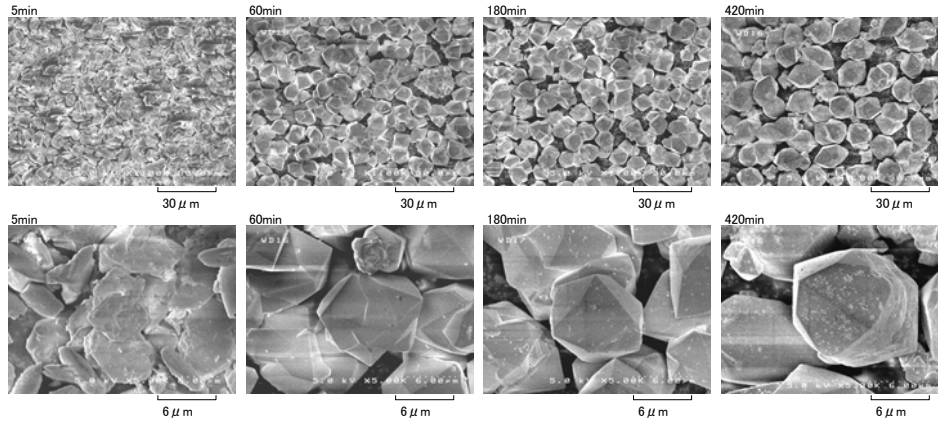
## DOWAのスコロダイト生成法

- This Scorodite( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) formation is  
$$4\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$$

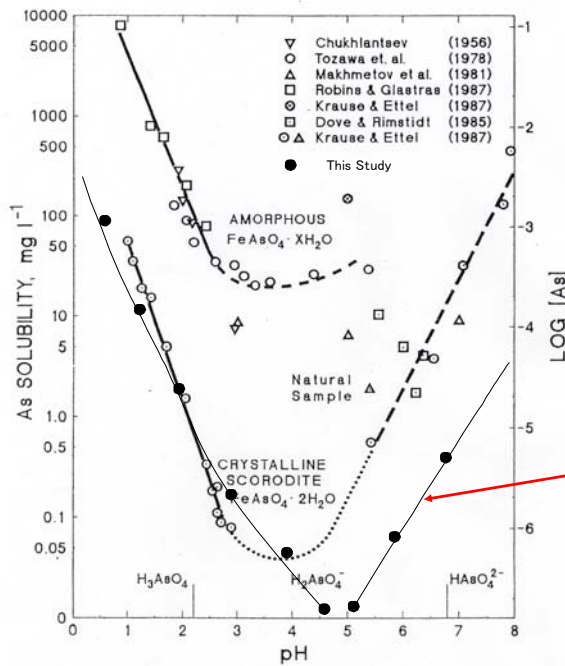


- 5価のAsイオンと2価の鉄イオンを混合させ、酸素で酸化しながら析出させる
- pHは1以下
- 生成したスコロダイトは安定で、粒が大きいため洗淨しやすい
- もっとも望ましいAs処理プロセス

同和メタルマインで開発した方法で作成したスコロダイトのSEM写真



最大の特徴は、大型であたかも単結晶の外見を持つ  
ろ過性、洗浄性、溶出安定性に優れる



作成法で化学的  
安定性が異なる

今回、同和で開発  
されたスコロダイト  
の溶解度

## スコロダイト生成法のまとめ

- ・ 他の方も地域の条件に合わせて採用されているが、砒素の固定はスコロダイトが望ましい
- ・ 100°C以下でも条件によってスコロダイト生成は可能
- ・ スコロダイト生成に種結晶の添加は効果的である
- ・ 種結晶の添加でも1時間後の試料ではまだほとんどが非晶質であった。したがって、直接結晶性スコロダイトが析出するのではないことがわかった
- ・ **DOWA法は従来の製法と比べて、安定性に優れ、経済的**

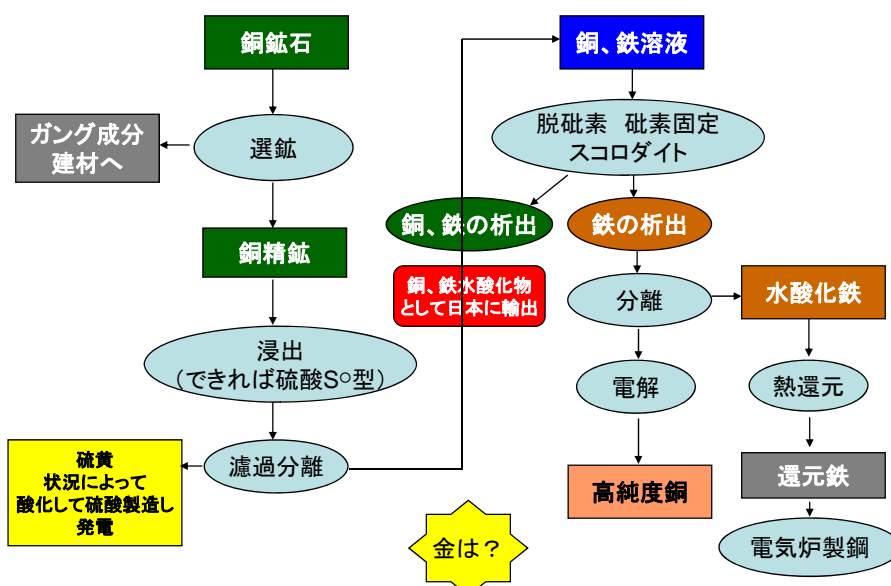
## 非鉄業界における砒素のあり方

- PRTR法ができて、業界全体でどのようにするか議論をしてもいいのではないか。
- 砒素化合物の保管を公式に表明するのにできるだけ業界の協調が望ましい。
- いろんな方法でいいから安全に保管していることを明確にする

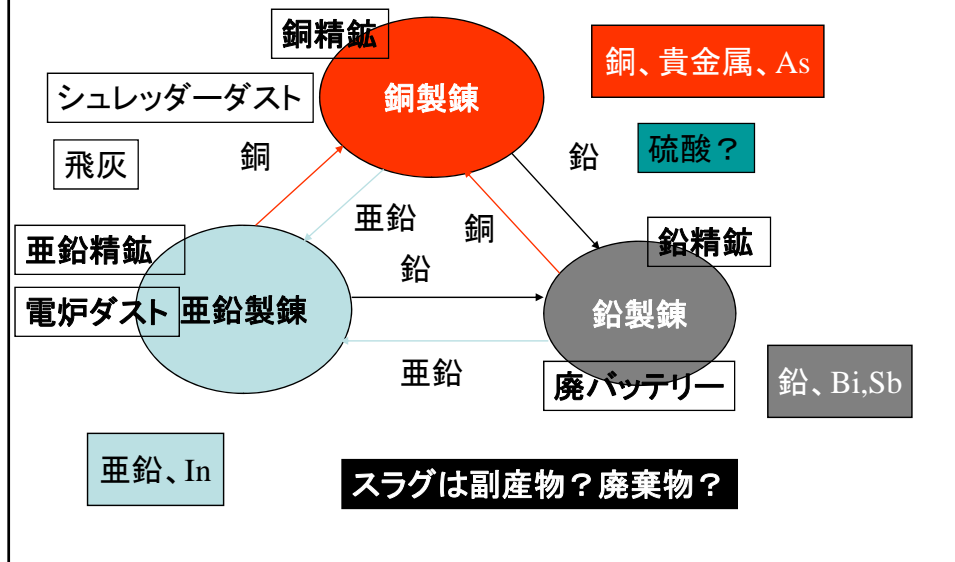
## これからの方向

- 湿式が中心？ やはり硫黄の問題が大きい？
- できるだけ鉱山サイドで行う？
- 一緒にやっかいな規制元素(Asなど)も処理
- コスト最小は、残渣をため池に でも 環境的には残渣は金属鉄に
- この高含水率水酸化鉄の乾式還元は？
- 還元のエネルギーはその場のインフラで決まる

## ゼロエミッション非鉄(銅)製錬プロセスの考え方



## 銅、亜鉛、鉛製錬における原料と各元素の流れ



## まとめ

- これからの非鉄製錬は、鉱石の確保が十分でなくなるので、難処理鉱を処理できる技術が必要
- ただし、環境規制も厳しくなるのでその対応も重要
- 分離しても製品にならない元素もありうるので保管も考えなくてはならない
- 新しく鉱山サイドでの簡易分離法の開発も必要