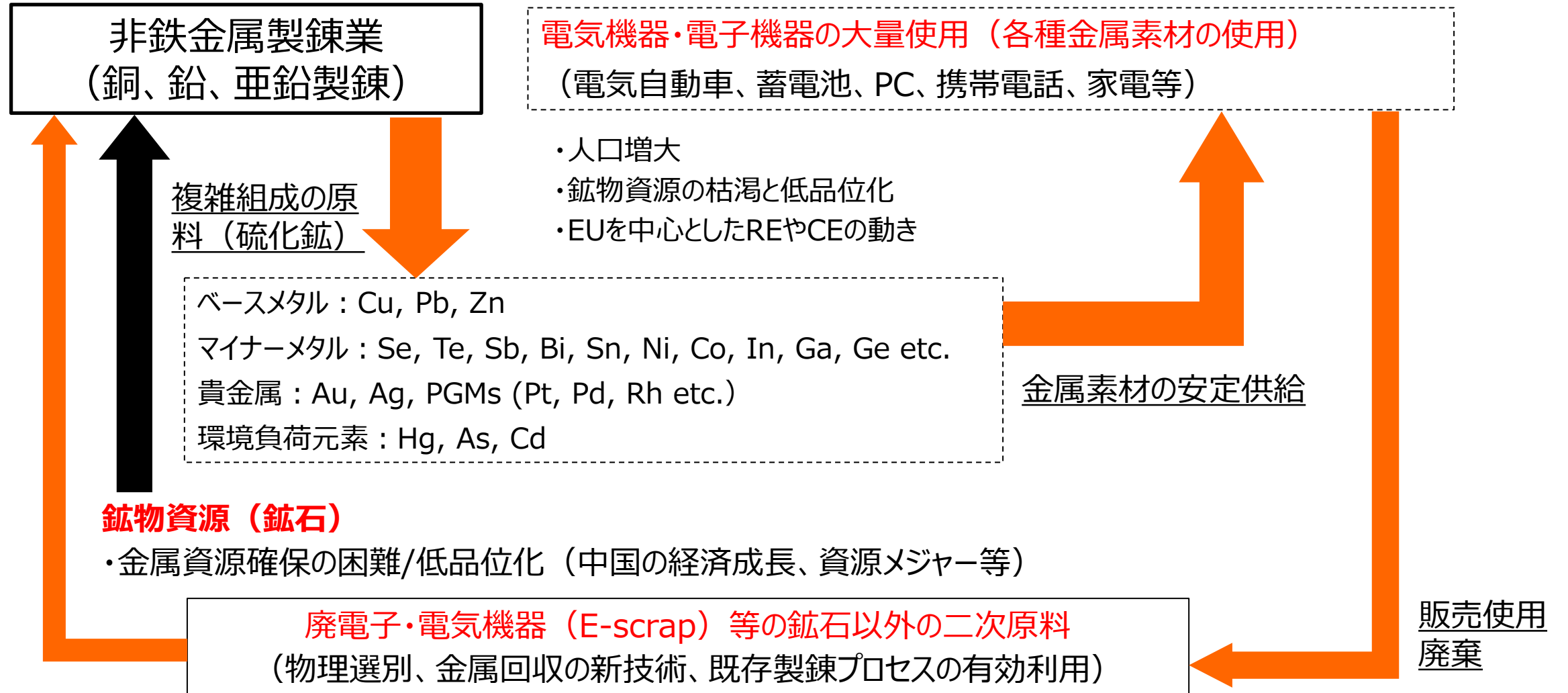


非鉄製錬業における金属資源 循環利用技術

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

非鉄製錬：不純物制御（鉄、硫黄）

非鉄製錬（銅、鉛、亜鉛） 鉱石原料

硫化鉱が主な原料（黒鉱に代表されるように、複雑組成の原料が多い）

基本的な製錬技術：主要な不純物である**鉄**と**硫黄**をいかに効率良く、かつ再生利用可能な形で除去するかが重要（低コストかつ低環境負荷の処理）

熱源は基本的に硫黄の酸化反応熱を利用（一次製錬）

銅製錬：鉄 → 銅スラグ（セメント鉄源、コンクリート骨材など）、硫黄 → 濃硫酸

鉛製錬：鉄 → 鉛スラグ（フューミング処理により再利用可能）、硫黄 → 濃硫酸

※鉛製錬の原料は国内外ともに、廃鉛バッテリー等の二次原料が50%以上

亜鉛製錬：鉄 → 沈殿残渣（湿式製錬：セメント鉄源など）、鉛スラグ（ISP）

硫黄 → 濃硫酸、元素硫黄（海外直接浸出）

非鉄製錬：不純物制御（マイナーメタルなど）

非鉄製錬（銅、鉛、亜鉛） 鉱石原料

硫化鉱が主な原料（黒鉱に代表されるように、複雑組成の原料が多い）

副産物（製錬残渣）：複雑組成原料を処理する非鉄製錬

→ 高温乾式処理（焙焼、溶錬など）、湿式処理（浸出、晶析など）、電解製錬（高純度金属電析）、溶媒抽出（元素相互分離）など、多くの技術を効率的に組み合わせてシステム化することが必要

高温乾式処理：スラグ（酸化鉄など）、ダスト（揮発性元素、微粉キャリアオーバーなど）

湿式処理：浸出残渣（未溶解残渣）、中和殿物（水酸化鉄、水酸化アルミ、石膏など）、
晶析物（置換浄液など）

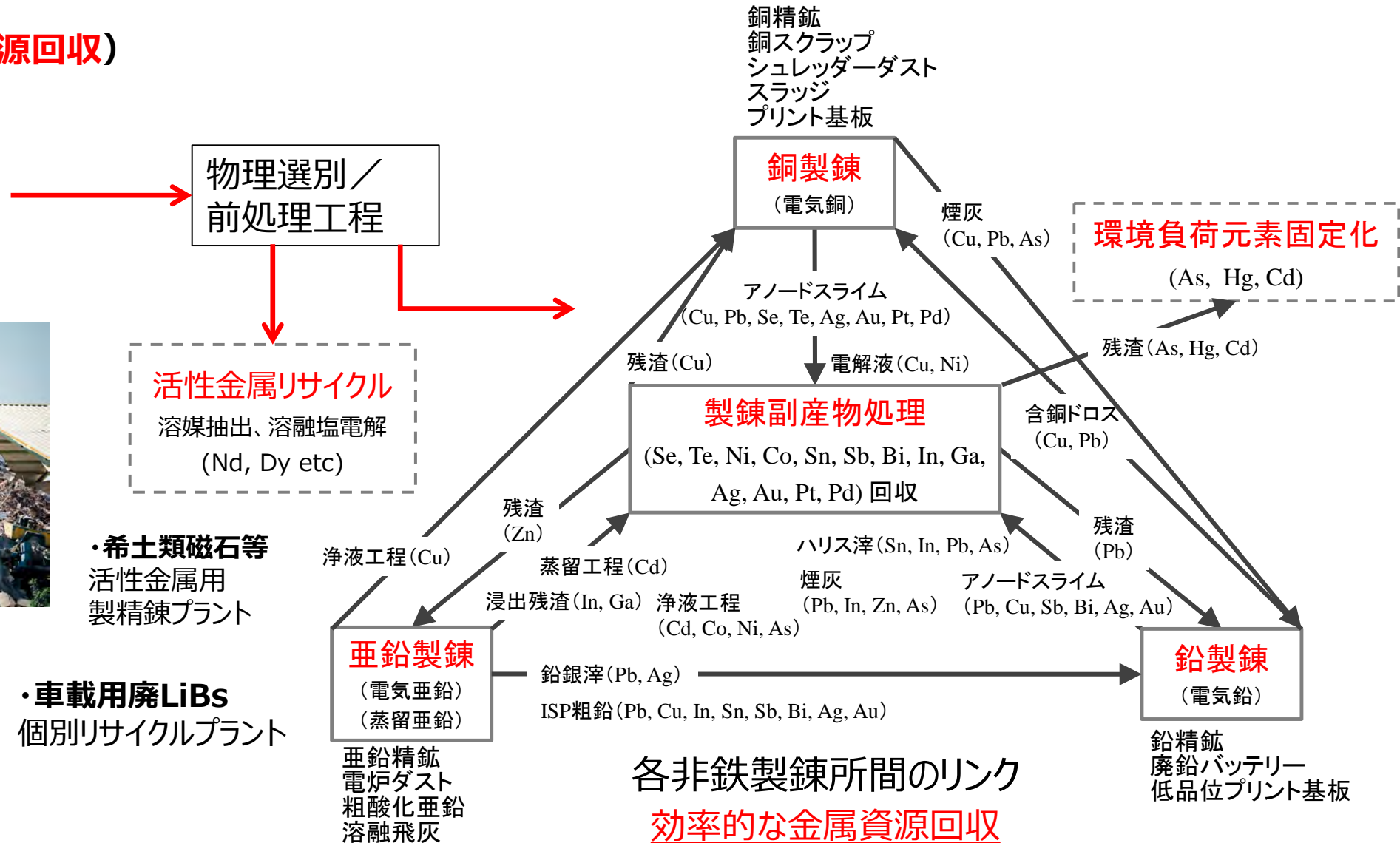
電解製錬：アノードスライム（貴金属原料、その他マイナーメタル）

※それぞれの元素の物理化学的性質により、各副産物中に分配・濃縮

非鉄製錬を中心とした金属資源循環システム

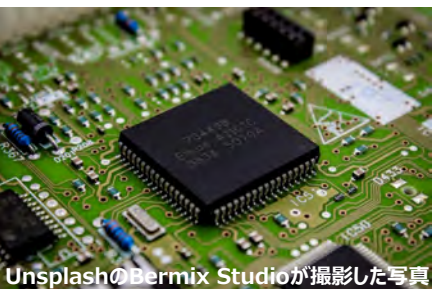
※Multi-metal Recycling System: 各非鉄製錬所間の有機的なリンクが必要

多様な二次原料（金属資源回収）



多様な二次原料（非鉄製錬での資源化）

多様な二次原料



廃ハイブリッドカー/電気自動車（ガソリン車：エンジン（Al）、車体（Fe, Zn））

- ・**モーター**：希土類磁石、銅線コイル（電磁鋼板）→ 物理選別による資源化処理
- ・**ワイヤーハーネス**：被覆銅線 Cu (Al)
- ・**電装部品**：プリント基板の回収
- ・**シュレッダーダスト**：樹脂燃焼（熱源回収）→ 銅製錬原料化（ダスト中1~2%Cu)
- ・**リチウムイオン電池**：前処理（ブラックマスの回収）→ 専用の製錬設備（Ni, Co, Li)

廃小型電気/電子機器

- ・**プリント基板**：主に焙焼による前処理（樹脂分解、臭素の処理）
→ 銅製錬原料（高品位の金、不純物の高濃度化：Sb, Ni etc.)

金属製錬ダスト

- ・**製鋼ダスト（電炉ダスト）**：亜鉛二次製錬（粗酸化亜鉛回収）→ ISP製錬
- ・**非鉄製錬ダスト**：銅製錬ダスト（Cu, Pb, Sn, As etc.）湿式処理 → 鉛製錬の利用

その他廃棄物

都市ごみ溶融飛灰：亜鉛二次製錬（粗酸化亜鉛回収、水銀回収）

重金属含有スラッジ：めっきスラッジ等 乾式処理 → 非鉄原料化

銅製錬所でのE-scrap処理

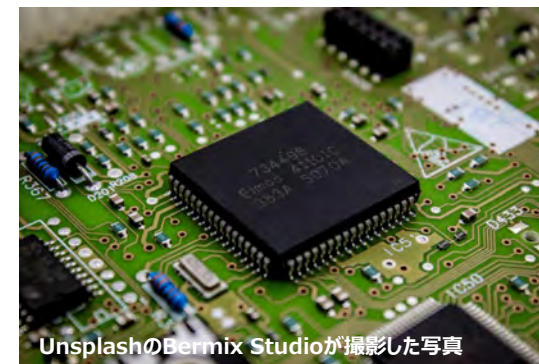
廃プリント基板 (E-Scrap)

成分組成例 (高品位金含有) : Cu 15%, Au 500g/t, Ag 2000g/t, Pd 50g/t,

Zn 2%, Pb 2%, Sn 2%, Ta 0.3%, Bi 0.04%, Ni 2%, Co 0.2%, Ba 0.4%

引用 : 白鳥寿一、中村崇、Journal of MMIJ, Vol 123, p.171-178 (2007)

※金ならびに銅資源として国際的に金属資源として活発に取引



・臭素化エポキシ樹脂 : 焼却処理による熱分解除去 (臭素等ハロゲンガスの処理)

→ 金属含有灰 → 銅溶錬工程 (マット溶錬、転炉) への装入

・貴金属の分配 : 粗銅中に溶解 → 電解精製 → アノードスライム → 貴金属回収工程 (乾式、湿式、溶媒抽出等)

・E-Scrap不純物 : ガラス繊維/コンデンサ (Al) → 高 Al_2O_3 スラグ (高粘度による銅ロス) 、

難燃助剤 (Sb_2O_3) → 電解液中に濃縮 (キレート樹脂) 、合金 (Ni) → 電解液中に濃縮 (硫酸ニッケル晶析回収) 、

はんだ (Sn) → 溶錬ダスト中に濃縮 (湿式処理 → 鉛製錬原料)

廃プリント基板 (E-Scrap) の物理選別の可能性 (銅製錬工程の不純物負荷低減)

・アルミコンデンサー、ハンダ、ニッケル合金等の物理選別 : サンプル分析用の破碎との整合性? 貴金属の分配制御?

※今後の課題例 (物理選別後の不純物含有物の鉛製錬での処理)

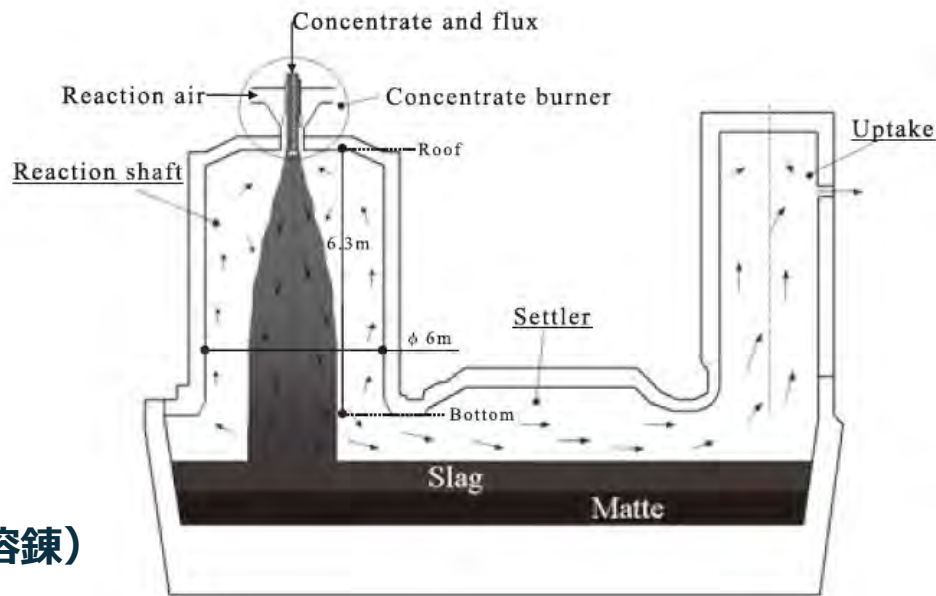
銅製錬（二次原料処理）の国内拠点

佐賀関製錬所

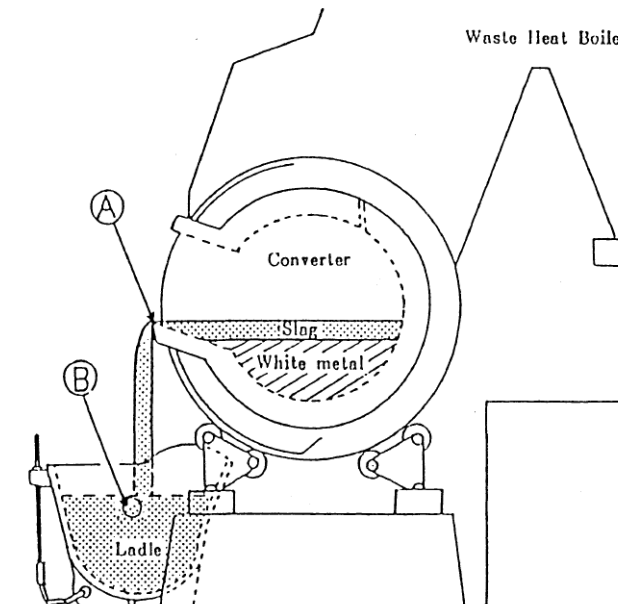
- ・大規模な破碎・サンプリング施設（E-Scrap）：国内外からのE-scrapの大量集荷
- ・大型キルン焼却炉：プリント基板（E-scrap）の焼却 → 排ガス処理（除塵、脱ハロゲン等） → 金属含有灰の回収
- ・自溶炉 - 転炉法：
銅精鉱（自溶炉 マット溶錬）とともに金属含有灰の処理、塊状原料は銅スクラップとともに転炉（バススメルティング）に装入

※粗銅の大量生産が可能な自溶炉 - 転炉法を利用して、E-scrap等の二次原料処理を最大化

自溶炉（マット溶錬）



引用：佐々木之仁、森 芳秋、Journal of MMIJ, Vol 125, p.121-128 (2009)



PS転炉
（粗銅製造）

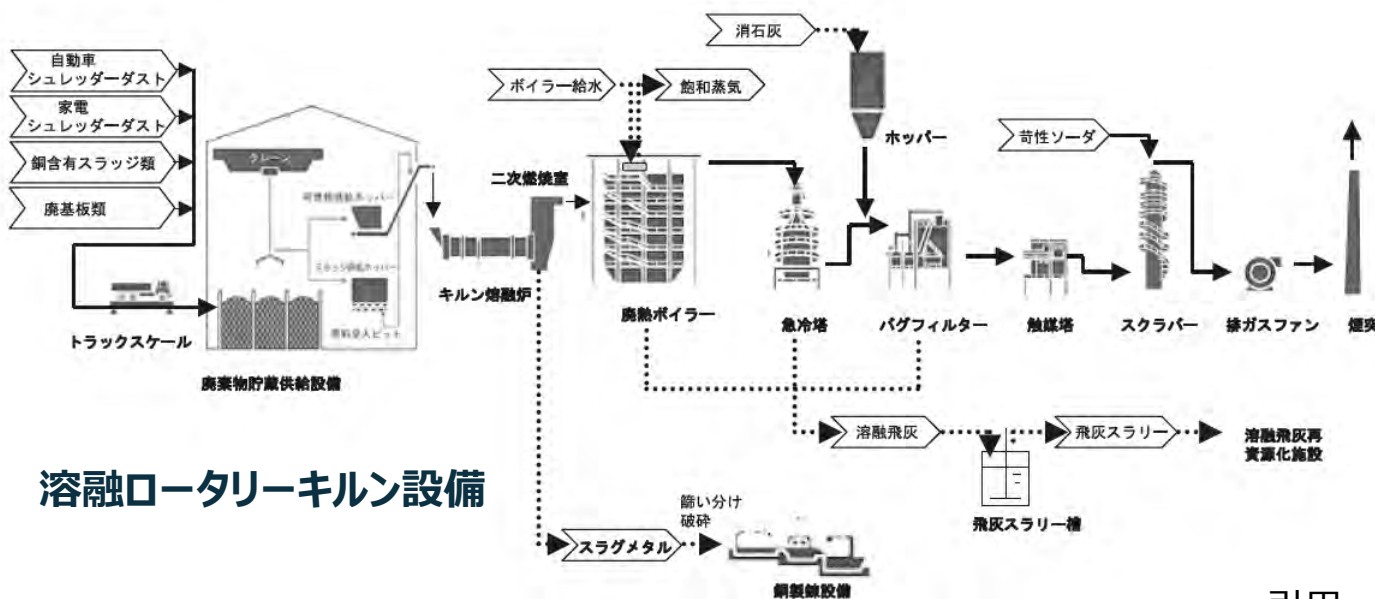
引用：家守伸正ら、Journal of MMIJ, Vol 108, p.879-884 (1992)

銅製錬（二次原料処理）の国内拠点

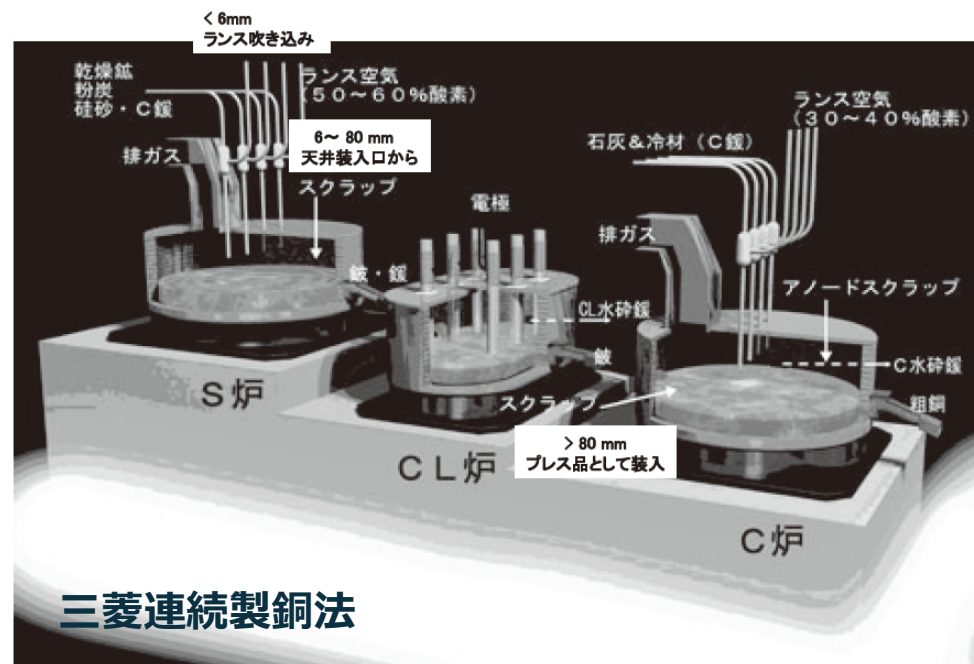
直島製錬所

- ・大規模な破碎・サンプリング施設（E-Scrap）：国内外からのE-scrapの大量集荷
- ・溶融キルンによる二次原料の焼却／溶融処理：E-scrap、シュレッダーダスト、スラッジ類等の焼却／溶融処理（溶融ロータリーキルン 1300℃）→ 排ガス処理（除塵、脱ハロゲン等）→ **スラグ／合金回収**（有価金属含有）
- ・三菱連続製銅法：S炉 - CL炉 - C炉の構成 **バスメルティング方式**（マット／スラグ強攪拌）
銅精鉱等の粉末原料のみならず塊状原料の処理に有利（マット溶錬工程への塊状原料装入）

※スラグ／マット合金粉砕物だけでなく、E-scrapの直装入も可能



溶融ロータリーキルン設備



三菱連続製銅法

銅製錬（二次原料処理）の国内拠点

小名浜製錬所

- 銅精鉱のマット溶錬：反射炉からS炉でのマット溶錬に変更

(O-SRプロセス：反射炉を鍊かん炉へ変更)

反射炉：化石燃料による炉内加熱（還元雰囲気：銅精鉱の酸化低）

S炉：吹き付けランスによるバススメルティング

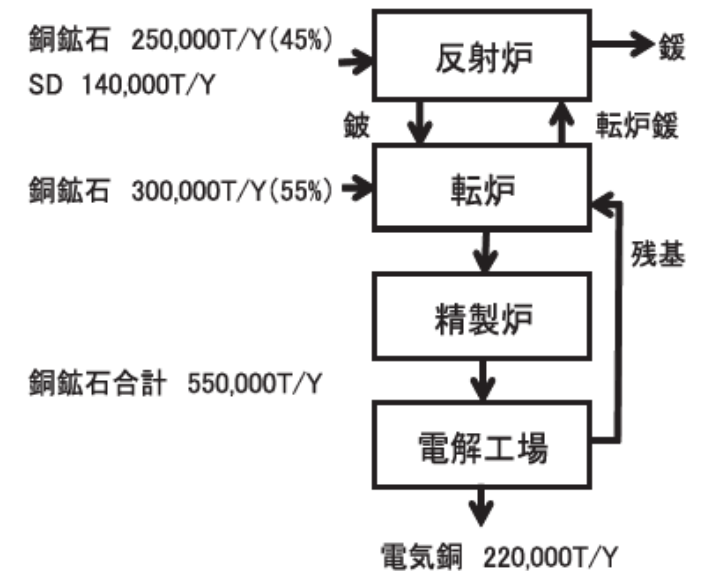
(銅精鉱の効率的な処理 → スラグ／マット分離の鍊かん炉が必要)

- 反射炉によるシュレッダーダスト大量処理：反射炉でのスラグ／マット比重分離

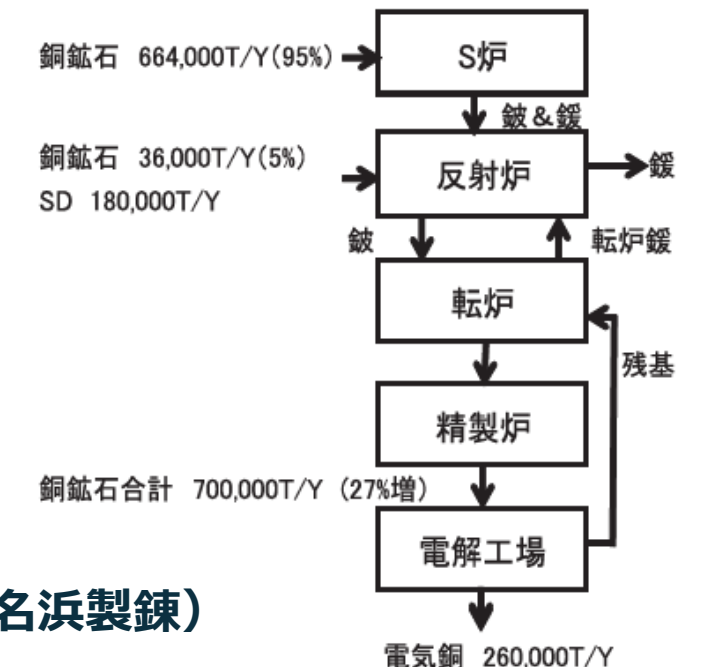
→ シュレッダーダストを同時焼却することで化石燃料の一部代替

(ダスト中の金属銅のマットへの回収)

→ E-scrap処理への転用可能（反射炉での焼却と銅・貴金属の回収）



Original process



O-SR process

O-SRプロセス（小名浜製錬）

銅製錬（二次原料処理）の国内拠点

小坂製錬所（二次製錬所）

- ・TSL（Top Submerged Lance）炉：破碎・サンプリング分析後のE-scrapを直接溶錬、強攪拌条件（バスメルティング）、粗銅（高不純物）製造

※酸化・還元・スラグヒューミングの三溶錬工程による、製錬操業の最適化

- ・粗銅（高不純物）の精製：

粗銅の硫酸浸出 → 未溶解残渣（貴金属含有）

→ 電解採取（電気銅製造）

- ・ダスト湿式処理設備：TSL炉のダストから湿式処理による、硫酸鉛、

銅回収、ヒ酸鉄除去、水酸化亜鉛回収

- ・鉛製錬（電気炉）：硫酸鉛残渣などの鉛含有副産物の処理

→ 粗鉛 → 電解精製（電気鉛）

その他、独自技術によるアンチモンやスズ、ビスマスの回収

※銅製錬と鉛製錬を組み合わせたMulti-metal Smelter



TSL炉

Fig.9 Image of a new furnace called “Top Submerged Lance (TSL)”.
(Source : Ausmelt Limited, 2005)

引用：森瀬崇史ら、Journal of MMIJ, Vol 123, p.758-762 (2007)

銅製錬と鉛製錬の組み合わせ (Multi-metal Smelter)

Umicore (二次製錬所)

・TSL (Top Submerged Lance) 炉 : E-scrapや貴金属含有廃触媒を直接溶錬、鉛溶鋳炉マットの処理

・粗銅 (高不純物) の精製 : 粗銅の硫酸浸出

→ 未溶解残渣 (貴金属含有)

→ 電解採取 (電気銅製造)

・鉛製錬 (溶鋳炉) :

硫酸鉛残渣などの鉛含有副産物の処理、

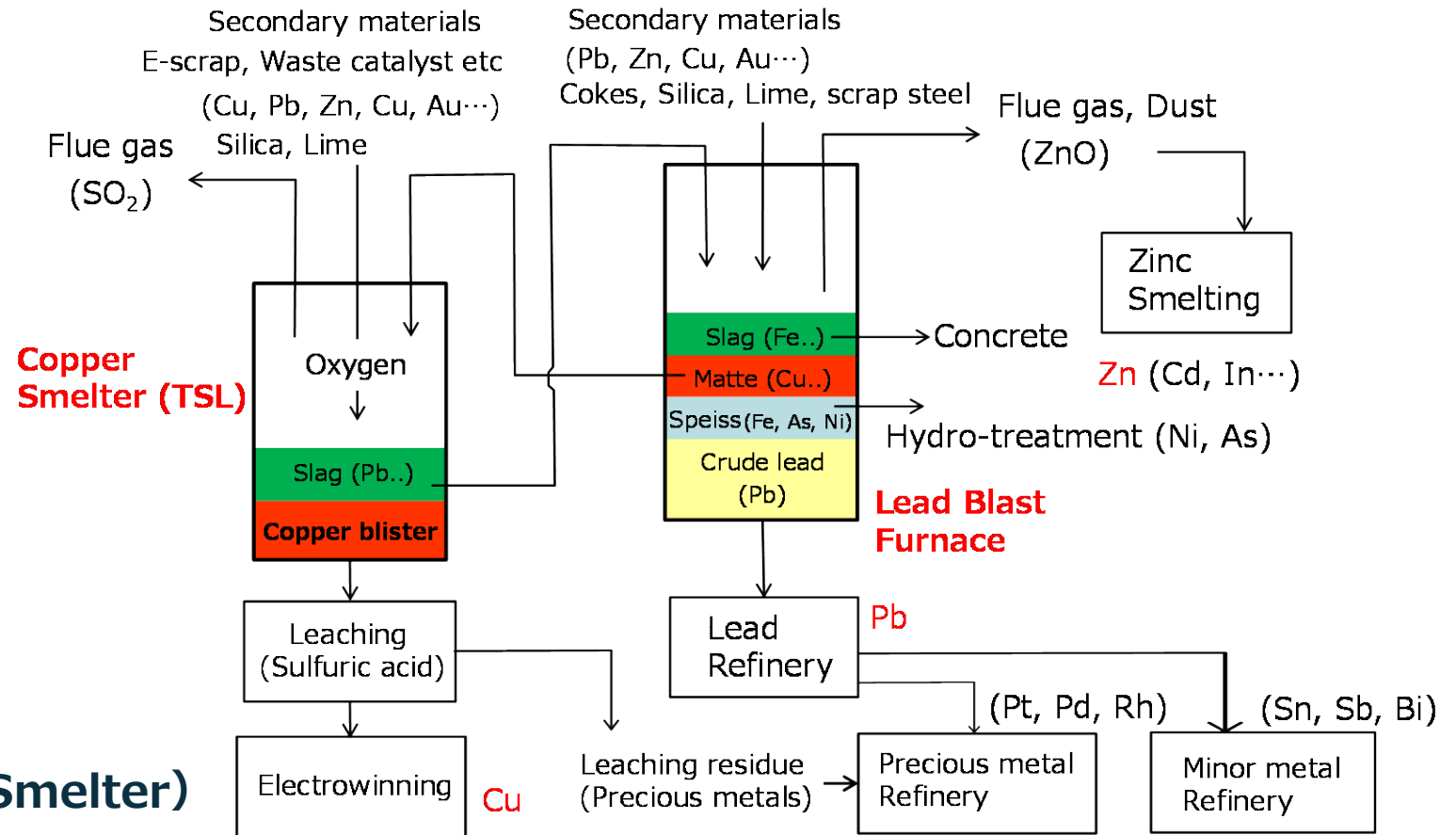
TSL銅スラグの処理 (高鉛含有)

→ 粗鉛の精製

→ 貴金属とマイナーメタルの精製回収

(スパイスの湿式処理 : Ni, As)

銅製錬と鉛製錬の併設 (Multi-metal Smelter)



亜鉛製錬での二次原料処理（粗酸化亜鉛の製造と処理）

粗酸化亜鉛の製造（電炉ダストの処理）

・鉄スクラップの処理（電炉）：Feの他、Zn、Pbやハロゲン等の揮発性元素が含有

電炉ダスト組成例：Zn 20%, Fe 34%, Pb 2.1%, Cl 3.9%, F 0.14%

引用：吉田卓司、Journal of MMIJ, Vol 113, p.967-971 (1997)

・電炉ダストの処理（粗酸化亜鉛の製造）：炭素熱還元による亜鉛の揮発回収

ウェルツキルン法、MI法、RHF、電熱蒸留炉法など → 酸化亜鉛の濃縮回収（ハロゲンやその他揮発性金属の付随）

・粗酸化亜鉛の処理：

湿式亜鉛製錬（一次製錬所） → フッ素混入の制限（事前のアルカリ洗浄や溶媒抽出）高コストの問題

熔鋳炉製錬（ISP） → 熔鋳炉での炭素熱還元（鉛やハロゲンの混入も可） → 亜鉛の蒸留回収

湿式亜鉛製錬（二次製錬） 海外でのベンチャー企業など

→ ハロゲン混入に対応した電解液（塩化アンモニウムやアルカリ溶液）

※不純物である鉄の固定化も重要：スラグ化、ヘマタイト結晶、クリンカーなど（ゲーサイトなどの含水物は最終処分が困難）

亜鉛製錬（一次製錬：ISP熔鉱炉）

ISP熔鉱炉法（八戸製錬）

・熔鉱炉による鉛／亜鉛同時製錬：

バルク精鉱（鉛／亜鉛含有）の処理として開発
酸化焼結鉱のコークス還元による粗鉛と蒸留亜鉛
の回収

・粗酸化亜鉛（二次原料）の処理：

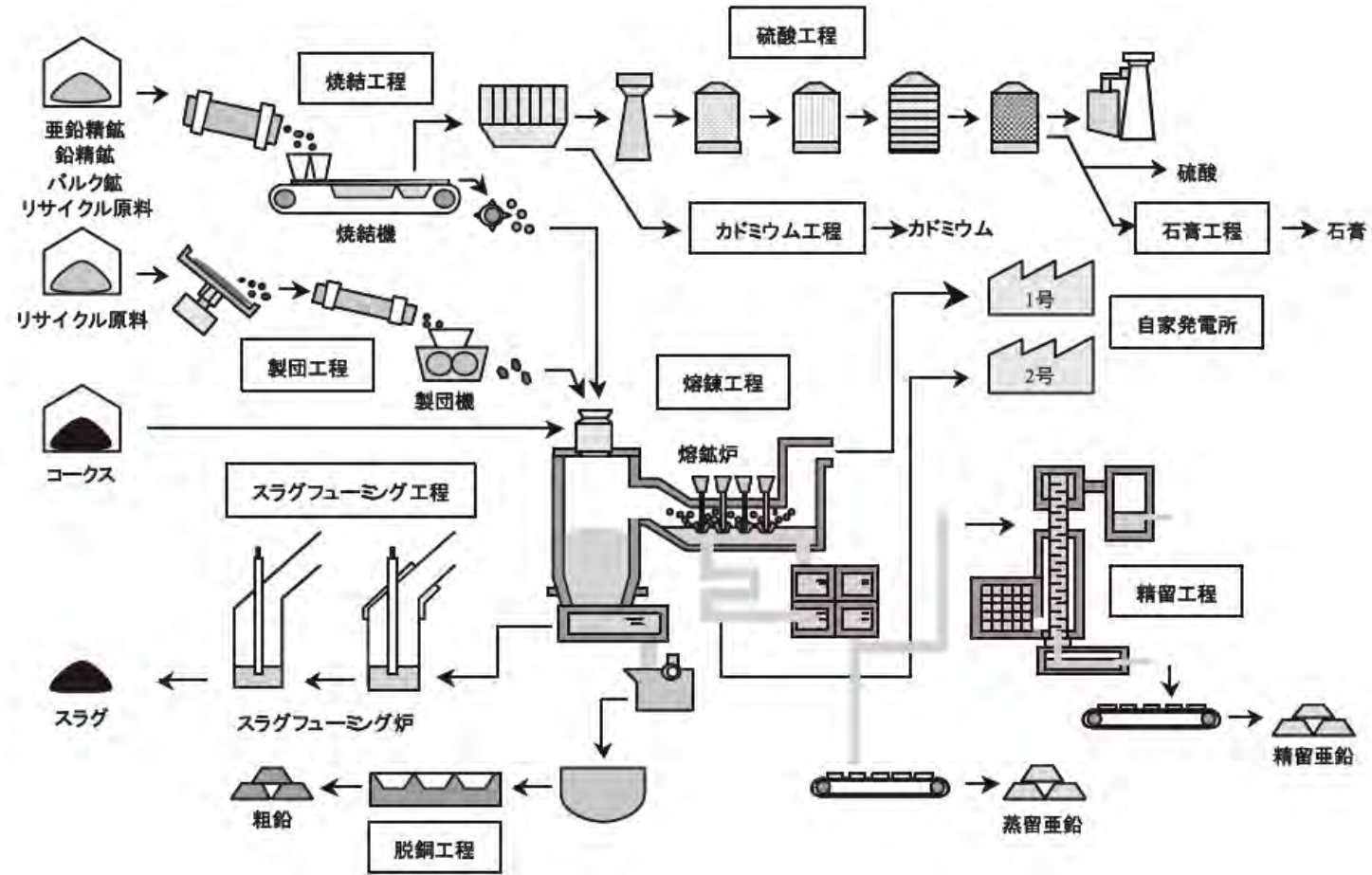
国内では**粗酸化亜鉛の処理**に活用
（高ハロゲン含有でも処理可能）

・精留処理精留亜鉛：

精留塔での処理により蒸留亜鉛の高純度化可能

・スラグフューミング：

TSL炉を用いたスラグからの重金属の揮発分離
（スラグの無害化处理）



八戸製錬（ISP）製錬フロー

亜鉛製錬（一次製錬：湿式製錬）

湿式亜鉛製錬

・亜鉛精鉱の処理：

基本的に亜鉛精鉱（一次製錬）のみの処理

・粗酸化亜鉛等の二次原料への対応：

電解液中の**フッ素不純物の制限**

電炉ダストから生産された粗酸化亜鉛

→ 事前のフッ素除去が必要（過剰なアルカリ洗浄等）

→ ハロゲン混入に対応した電解液（二次製錬技術の開発）

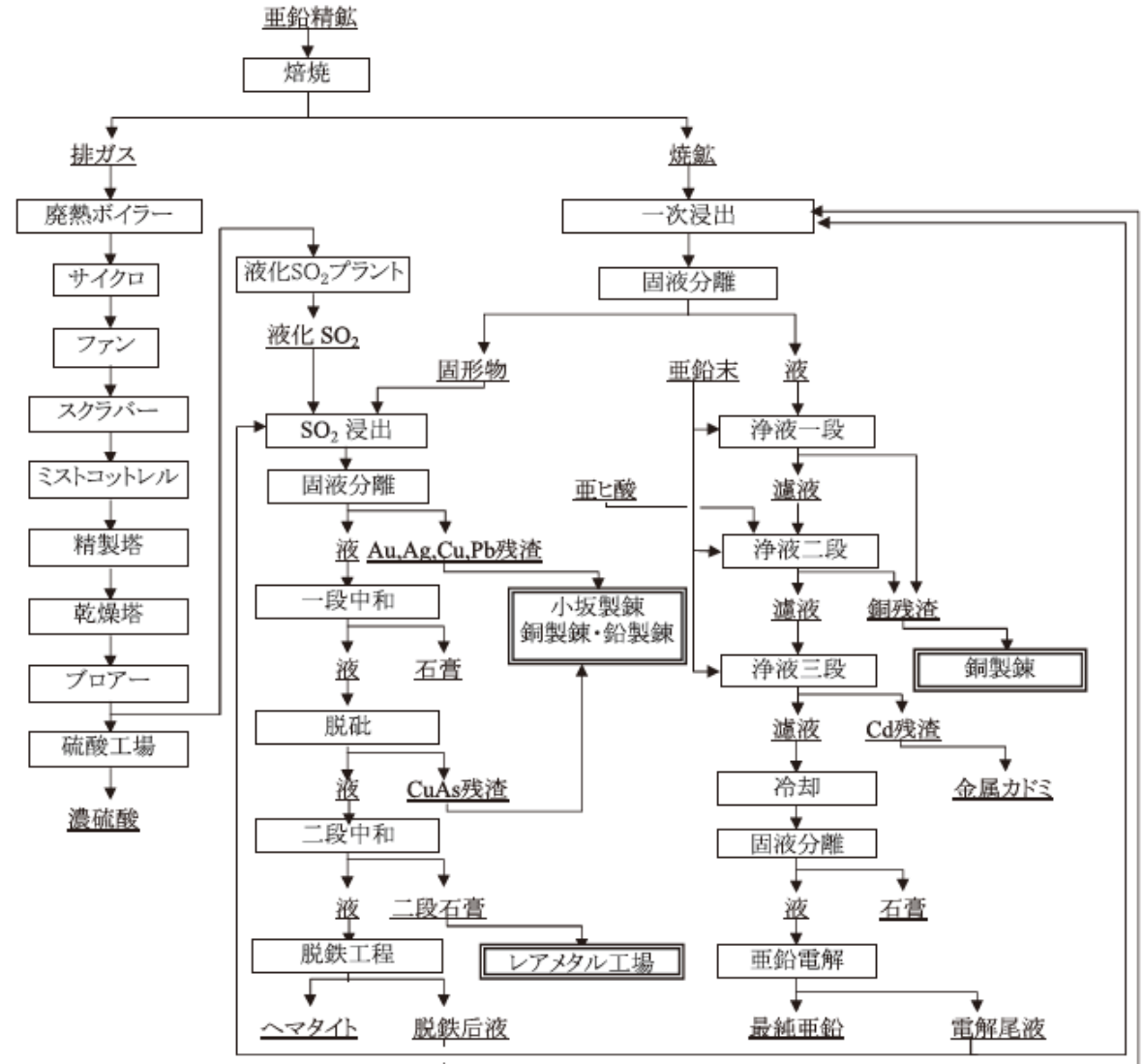
・浸出残渣からの有価金属の回収：

各製錬所での独自の残渣処理

（鉄の処理、鉛や銀、その他有価金属の回収）

例えば、秋田製錬のヘマタイト法

→ 鉄不純物のヘマタイト結晶化、インジウムやガリウム原料化



アノードスライムの処理（貴金属／マイナーメタル回収）

アノードスライム（銅電解精製残渣／貴金属含有）

アノードスライム組成例：Cu 13%, Ag 7.2%, Au 1.1%, Se 5.2%, Te 0.9%, Sb 2.8%, Bi 2.0%, Pb 18%

引用：浅野 聡、Journal of MMIJ, Vol.123, p.475-481 (2007)

・乾式法から湿式への転換：

焙焼や溶融還元の乾式法 → 強酸浸出による湿式法へ
（金の仕掛かり期間の短縮など）

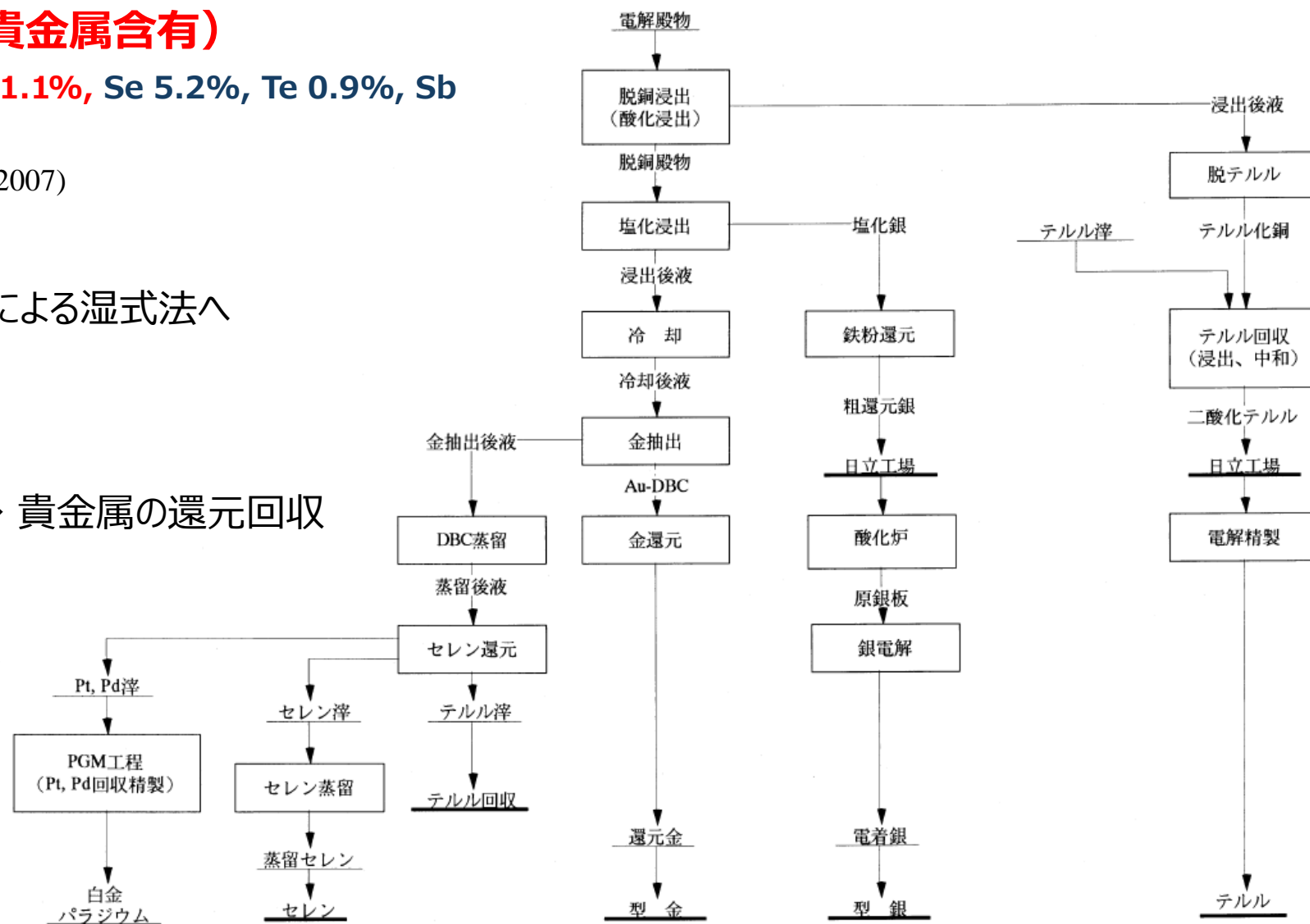
・アノードスライムの湿式処理：

塩素ガスや過酸化水素による酸化浸出 → 貴金属の還元回収
（または白金族金属の樹脂吸着など）

→ 残渣や後液からのセレンとテルルの回収
未溶解残渣からの銀の回収

・白金族金属の分離精製：

溶媒抽出処理による分離精製



アノードスライムの湿式処理（日鉍プロセス）フロー

引用：虎岩明德、安部吉史、Journal of MMIJ, Vol 116, p.484-492 (2000)

白金族金属の分離／精製プロセス（酸浸出－溶媒抽出）

白金族金属の分離精製：溶媒抽出技術を利用

※水溶液と有機相（灯油など）の二液間における溶質の分配を利用した分離・濃縮方法：
有機相に特定金属イオンと反応する**抽出剤**を溶解

Vale refinery in Acton（旧名：INCOプロセス） 多くの国内製錬所はこのプロセスを採用（改良）

1. Cl_2 ガスによるHCl溶液中への原料の酸化浸出（AgClの分離）
2. 溶液の中和による卑金属の水酸化物沈殿
3. 酸化剤の添加による OsO_4 および RuO_4 の酸化揮発
4. HCl添加後のジブチルカルビトール（**DBC**）を使用したAu抽出（シュウ酸を使用したAuの逆抽出と還元）
6. Di-n-オクチルスルフィド（**DOS**）を使用したPd抽出（アンモニア溶液中での逆抽出）
7. SO_2 ガスによるIr(IV)からIr(III)への還元
8. リン酸トリ-n-ブチル（**TBP**）を使用したPt抽出、および水への逆抽出
9. Ir(III)のIr(IV)への酸化、および NH_4Cl 添加による $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ の沈殿
10. ギ酸（ HCOOH ）添加によるRhブラックの沈殿

参照：成田弘一ら、J. Japan Inst. Met. Mater. Vol.81, p 157-167 (2017)

F. Crundwell et al., Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, Chapter 37, 2011, Elsevier, p.516-519

個別リサイクルプロセス（例えば、廃リチウムイオン電池）

廃リチウムイオン電池の資源化リサイクル技術（各非鉄製錬所での独自技術の開発）

基本的なリサイクル工程

- ・**放電**：物理的方法（放電装置）、化学的方法（塩水浸漬など）
- ・**電池解体**：電池ユニット → モジュール回収 → セル回収
- ・**粉碎・選別**：直接／乾式前処理 → 粉碎・選別 → ブラックマス（NCM等正極活物質）回収

・乾式処理

乾式前処理：焙焼（電解液やバインダーの除去） → 粉碎・選別

※国内では焙焼（焼却）処理が主流

溶融還元処理：合金（Cu-Ni-Co）回収、スラグ（Li, Al） → 湿式処理

※ブラックマスの溶融還元や、電池セル等の直接溶融還元

- ・**湿式処理**：ブラックマス → 酸浸出 → 溶媒抽出や晶析回収（Li, Ni, Co）

※**電池用に精製（硫酸塩や水酸化物）することも課題**

低品位鉍石の利用（例えば、ヒ素処理問題）

銅需要の増大予測：リサイクルとともに新規鉍山開発（低品位鉍石の利用）

低品位銅鉍石：高不純物含有（例えば、ヒ素）→ 製錬残渣からのヒ素抽出と安定固定化の検討

スコロダイト（ $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）結晶の最終処分または保管の検討（チリや中国では実機操業）

（水銀は水俣条約のもと、すでに硫化水銀の保管を検討・推進）

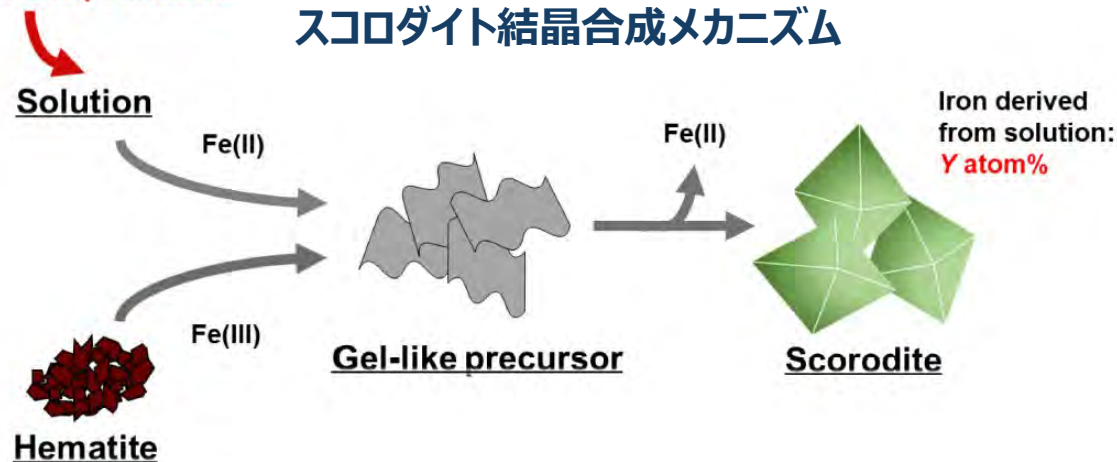
スコロダイト結晶 合成プロセスの研究例（ヘマタイト添加プロセス）：

硫酸溶液中のAs(V)と酸化鉄ヘマタイト（ Fe_2O_3 ）との反応（**Fe(II)/Fe(III) Redox反応を利用**）

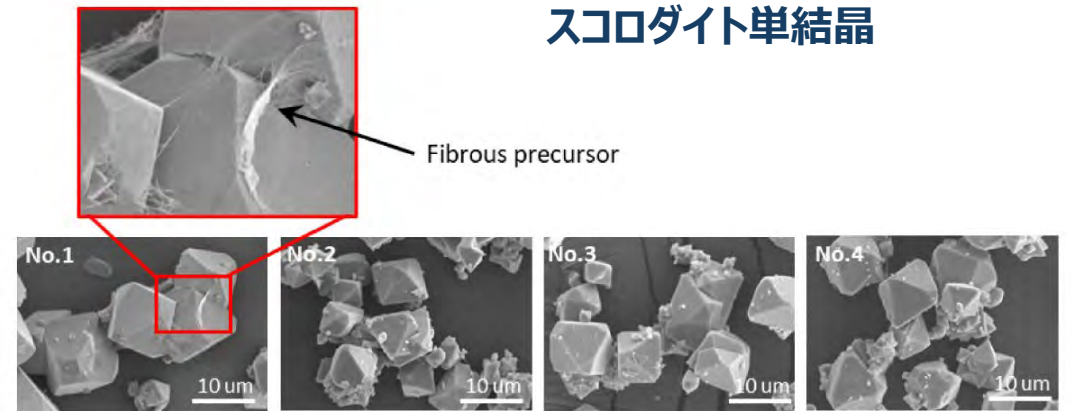
総括反応： $1/2\text{Fe(III)}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_3\text{As(V)O}_4^0(\text{aq}) + 1/2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Fe(III)AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

※ファセット状スコロダイト単結晶（難溶出性）の合成と廃液の循環利用（pH値安定）の達成

⁵⁴Fe isotope addition



スコロダイト単結晶



最後に

本講演では、金属資源循環システムの構築に向けて、銅、鉛、亜鉛の非鉄製錬産業の重要性ならびに関連する製錬技術の概説を行った。

- ・複雑組成の鉱石を製錬する非鉄製錬業では、多様な技術をシステム化することで付随するマイナーメタルや貴金属、環境負荷元素の抽出や精製に常に対応してきた歴史があり、そのため、昨今のリサイクル原料の多様化と増処理に対して技術開発や設備増強を積極的に推進している。
- ・EUを中心として、欧州電池規則など製品材料のリサイクル率の規制も進められており、金属素材を製品産業に供給するうえで、非鉄製錬業は既存設備の利用と個別リサイクルプロセスの開発も含めて、多種類の金属資源の循環利用を可能とする最重要産業の位置づけとなっている。
- ・Multi-metal smeltingの概念のもと、基礎研究も含めて工学的に、改めて銅、鉛、亜鉛、各製錬プロセスを複合的にとらえ直す必要がある。
- ・低炭素化の社会的要請に対して、特に熱源として硫化鉱を利用できない二次製錬では、ESG評価等で不利にならないように、金属資源循環利用への多大な貢献を定量的に評価する仕組みが必要になる。

ご清聴ありがとうございました。