

Nonferrous Pyrometallurgy in Recycling of Metals

山口勉功 ^{岩刊} _{マデ} Katsunori Yamaguchi 教授

岩手大学工学部 マテリアル工学科 hi 教授

し はじめに

近年、鉄鋼、非鉄製錬や貴金属の分野では二次原料からの 有価金属の回収が進められている。特に非鉄製錬では銅、鉛、 亜鉛製錬を巧みに活用することで、一次と二次原料の組み合 わせから銅、鉛、亜鉛、金、銀、白金族金属(以下PGM)、セ レン、テルル、ニッケル、コバルト、錫、ビスマス、アンチモ ンなど20種を越える金属が回収されている^{1,2)}。

連 携 記 事

表1には例として基板の定量分析値を銅鉱石の組成と共に 示した³⁾。表に示されるように各種基板の銅濃度は鉱石に近 い値であり、金、銀などの貴金属は銅鉱石よりも高い。貴金 属と銅、鉛などの有価金属を回収する目的で、廃基板はプラ スチックなどの有機物を焼却した焼却灰ないしは焼却を行わ ず廃基板を粉砕したかたちで、既存の銅製錬や鉛製錬で処理 されている。自溶炉を用いた銅製錬、鉛製錬、亜鉛製錬の概 略を図1に示す⁴⁾。銅製錬の原料は黄銅鉱 (FeCuS₂) であり、 鉄と硫黄を酸化して粗銅を得るマット熔錬と製銅熔錬の乾式 製錬と粗銅を湿式法により電気銅を得る電解精製からなる。 これらの乾式、湿式工程では鉛、アンチモン、ビスマスを含 む煙灰や亜鉛の湿式残渣が発生し、これらは鉛製錬や亜鉛製



図1 銅、鉛、亜鉛製錬の概要4)

	Au	Ag	Pd	Cu	Pb	Bi	Sn
ビデオカメラ	0.07	0.39	0.15	22.5	3.1	0.18	3.8
オーディオ	0.03	0.26	<0.01	17.5	0.16	<0.01	2.8
デジタルカメラ	0.03	0.32	0.01	29.2	1.6	0.03	3.0
液晶テレビ	0.02	0.06	<0.01	17.7	1.7	<0.01	6.4
プラズマディスプレイ	0.03	0.04	<0.01	21.8	1.1	0.01	2.1
カーナビ	0.01	0.19	<0.01	33.0	0.04	<0.01	2.7
ゲーム機	0.02	0.08	<0.01	19.2	1.6	0.03	2.9
携帯電話	0.16	0.51	0.02	34.6	1.3	<0.01	3.7
Cu 精鉱	0.001	0.01	-	30	0.3	<0.1	-

表1基板の定量分析 (mass%)³⁾



錬で処理される。また、鉛製錬では硫化鉱である鉛精鉱を焼結して酸化鉛を得た後に還元熔錬を経て粗鉛を得る場合と、 廃鉛蓄電池や廃基板類などの二次原料を還元熔錬して粗鉛を 製造する方法がある。粗鉛は湿式法の電解精製を経て高純度 の電気鉛が製造される。還元熔錬では銅や貴金属を含むドロ スなどが生成するため、ドロスは銅製錬で処理されることに なる。亜鉛製錬は亜鉛精鉱、鉄鋼ダストや銅製錬などで発生 する亜鉛の湿式残渣が、乾式法と湿式法で処理さている。乾 式法のISF法は鉛・亜鉛の同時製錬であり蒸留により高純度 亜鉛が製造される。また粗鉛から含銅ドロスが発生し銅製錬 で処理される。このように既存の銅、鉛、亜鉛製錬のプロセ ス間のリンクを活用することにより、リサイクルのためのコ ストを抑制しながら一次原料と共に二次原料が処理されてい る¹²。

既存の銅、鉛、亜鉛製錬を用いない専用の金属リサイクル としては、自動車排ガス触媒からのPGMの回収方法の一例 としてローズ法と呼ばれるプロセスがあり、その概略を図2 に示す⁵⁾。排ガス触媒を粉砕した後、銅および酸化銅と還元 剤、フラックスを還元炉で溶融し、PGMが担持されたセラ ミックスをスラグにし、PGMを金属溶媒である溶銅中に吸 収する。次いでPGMを含む溶銅を酸化炉で酸化し、溶銅中 のPGM濃度をさらに濃縮する。得られたPGM含有銅合金 は湿式法により処理され、白金、パラジウム、ロジウムが回 収される。

金属リサイクルの多くは前述したように乾式法と湿式法を 組み合わせにより行われており、各種金属毎のリサイクルプ ロセスの詳細についての報告は多い⁶⁹⁾。本稿では乾式リサイ クル技術の基本として熱力学と状態図を用いた平衡論によ り、リサイクリング処理における非鉄乾式製錬の基本である 異相間の分配を主に、蒸留法、溶離法などの粗金属の精製に ついて解説したい。



図3 銅および貴金属の酸化物の標準自由エネルギー・温度図¹⁰⁾

2 エリンガム図

金属の酸化還元反応を理解するうえでは、最も基礎となる 図として自由エネルギー・温度図 (エリンガム図) がある。 エリンガム図は反応式 (1) で示される各種の金属Mの酸化 反応について、酸化物の標準生成エネルギームG⁰と温度Tの 関係を一枚の図上に図示したもので、グラフ化することで反 応の熱力学的諸性質の直感的理解や各金属の酸化反応の傾 向を比較しやすいという特徴がある。各元素の酸化反応を比 較するうえでは、共通となる物質を一定にすることが不可欠 で、ここでは1モルのO₂で反応式をつくり比較する。

(2m/n) M + O₂(g) = (2/n) M_mO_n.....(1)

一例として貴金属の酸化物の*ΔG⁰とT*の関係を図3に示 す¹⁰⁾。図に示される様にレニウム以外の貴金属の酸化物の*ΔG⁰* はCu₂Oの値より正の値を示し、貴金属は銅より酸化し難い ことが分かる。このことから銅製錬や銅を金属溶媒として用 いるローズプロセスでは、貴金属はスラグへ酸化損失される ことなく、溶銅相に濃縮されることが予想される。

3 異相間の分配

3.1 溶融金属相間における分配

鉛製錬で得られる粗鉛を乾式精製のみで製品に仕上げる 場合や、二次原料の処理量の増加に伴い粗鉛の銀濃度が高く なると、後工程の電解精製で鉛アノードが不動態化しやすく なる。粗鉛に含まれる銀を回収する目的で粗鉛に亜鉛を添加 し、銀を溶融亜鉛相に濃縮する方法としてParks法が行われ る場合がある。原理は二液相に分離する溶融亜鉛と鉛間の銀 の分配比を利用するもので、次の反応で示される。 Ag in Zn = Ag in Pb(2)

平衡する溶融亜鉛と鉛相中の銀の活量*a*_{Ag}は等しいので次式 が得られる。

 $(a_{Ag})_{in Zn} = [a_{Ag}]_{in Pb}$ (3)

ここで、()、[]はそれぞれ亜鉛と鉛相の諸量を表す。活量aは活量係数 γ とモル分率Xの積で書き表すことができ、 モル分率は相中のmass%と相100g当たりの構成成分のモル 数の総和 $n_{\rm T}$ 、式量Mを用いると、(3)式は(4),(5)式で書き 表せる。

 $(a_{Ag}) = (\gamma_{Ag}) (X_{Ag}) = (\gamma_{Ag}) (mass Ag) / \{M_{Ag} (n_T)\}$(4)

$$[a_{Ag}] = [\gamma_{Ag}] [X_{Ag}] = [\gamma_{Ag}] [mass\%Ag] / \{M_{Ag} [n_{T}] \cdots \cdots \cdots (5)\}$$

 $L_{Ag}^{Zn/Pb} = (mass%Ag) / [mass%Ag] で定義される溶融亜 鉛と溶融鉛間の銀の分配比<math>L_{Ag}^{Zn/Pb}$ は、溶融亜鉛と鉛相中の 銀濃度が低い場合、 $(n_{T}) = 100/M_{Zn}$ 、 $[n_{T}] = 100/M_{Pb}$ と見な せるので、(6) 式で書き表すことができる。

700Kにおいて (γ_{Ag}) = 0.1¹¹⁾、[γ_{Ag}] = 3.6¹¹⁾ となるので、 $L_{Ag}^{Zn/Pb}$ は110となり、銀は亜鉛相中に濃縮される。このよう に、活量係数が分かると分配を求めることが可能になる。さ らに溶融亜鉛と鉛相の質量をそれぞれ W_{Zn} 、 W_{Pb} とすると銀 の回収率Rは次式で求めることができる。

3.2 溶融金属ースラグ間の分配

目的金属の溶融金属へ濃縮や溶融金属中の不純物のスラグ への除去を考えるうえで、微量元素の溶融金属-スラグ間の 分配が重要になる。スラグ中で微量元素Mが酸化物として存 在すると考える場合、Mの酸化反応は次式で書き表される。

 $M + n/2 O_2 (g) = MO_n$ (8)

ここで、酸化物の形態は金属1原子を基準として表示し、多 元原子分子の形をとらないことが特徴である。武田らはス ラグ中の酸化物の活量係数を単金属分子MO_nと多原子分子 M_mO_nの活量係数の組成依存性を比較し、MO_nで表した場合 は組成依存性が小さく、ほぼ一定を示し、ヘンリー則を満足 すると共に、スラグ中の微量元素の濃度に関係なくいつも同 じ値を使用できるということを報告している¹²⁾。これは理論 と実用の両面で都合が良く、本稿でも酸化物を単金属分子と MO_nとして取り扱うこととする。

反応式 (8) の反応の標準生成自由エネルギー変化 ΔG^0 と 平衡定数Kの間には (9) 式が成り立ち、平衡定数Kと成分活 量aおよび酸素分圧 p_{0_2} (ここで p_{0_2} は標準圧力 1×10^5 Paで酸 素分圧を除算した無次元数) 間には (10) 式の関係がある。

$$\Delta G^0 = -\mathbf{R} T \ln K = -2.303 T \log K \tag{9}$$

$$K = a_{MOn} / (aM \cdot p_{O_2}^{n/2}) = \exp \{-\Delta G^0 / (RT)\}$$
(10)

ここで、Rは気体定数 (J/mol·K)、Tは絶対温度 (K) を表 す。活量aは前述したように活量係数 γ と相中のmass%と相 100g当たりの構成成分のモル数の総和 $n_{\rm T}$ 、式量Mを用いる ことで (11)、(12) 式で書き表せる。

$$a_{\mathrm{M}} = [\gamma_{\mathrm{M}}] [X_{\mathrm{M}}] = [\gamma_{\mathrm{M}}] [\mathrm{mass\%M}] / \{M_{\mathrm{M}} [n_{\mathrm{T}}]\} \dots (11)$$

$$a_{MO} = (\gamma_{MO}) (X_{MO}) = (\gamma_{MO}) (mass%M) / \{M_M (n_T) \}$$
.....(12)

ここで、()、[]はそれぞれスラグ相と金属相の諸量を 表す。(10),(11),(12)式に基づき、スラグと金属相間の金 属Mの分配は(13)式で書き表すことができる。

$$L_{\rm M}^{\rm sM} = ({\rm mass}\%{\rm M}) / [{\rm mass}\%{\rm M}] = K_1 p_{{\rm O}_2}^{n/2} [\gamma_{\rm M}] (n_{\rm T}) / \{(\gamma_{{\rm MO}_n})[n_{\rm T}]\}$$
(13)

 $L_{M}^{s/M}$ を大きくして金属中の微量成分をスラグへ除去する ためには、 $K, p_{O_2}, [\gamma_M]$ が大きく、 (γ_{MO}) が小さいことが望 ましく、微量元素を金属相に濃縮するためには、その逆が求 められる。

今、(13) 式の両辺を対数でとり、K=logK+log $[\gamma_M]$ +log (n_T) -log (γ_{MOn}) -log $[n_T]$ とすると、次式が得られる。

K、 $n_{\rm T}$ は既知であり、金属、スラグ相中の微量元素の活量 係数を一定と見なすと、 $\log L_{\rm M}^{\rm s/M} \ge \log p_{\rm O_2}$ の間には直線関 係が得られ、その傾きn/2からスラグ中のMの溶存形態が 分かる。FeO_x-SiO₂系、FeO_x-CaO系 およびFeO_x-CaO-SiO₂ 系スラグと溶銅間の微量元素の分配比を図4に、Al₂O₃-CaO-SiO₂系スラグと溶銅間の白金の分配比を図5にそれぞれ示 す^{12,13}。ここで図5のQは、Q= (mass%CaO+mass%MgO) / (mass%CaO+mass%MgO+massSiO₂)で定義される塩基度を 表わす。図4に示されるようにスラグ中の錫は酸素分圧が高 くなると傾きが大きくなり、スラグ中で酸化物の溶存形態が



図4スラグ-溶銅間の分配比12)

変化していることが分かる。また、図5では酸素分圧が低く なると分配比の傾きがn=0になり、スラグ中で白金は酸化 物から金属的な溶解に変化していることが予想される。

目的金属の金属相への濃縮とスラグへの不純物の除去を考 える上で、スラグの塩基度も重要である。図4に示されるよ うに、酸素分圧が一定の場合、鉛の分配比はFeO_x-CaO系と FeO_x-CaO-SiO₂系スラグに比べ、FeO_xSiO₂系スラグで大き な値をとる。PbOは塩基性酸化物として知られており、酸塩 基の中和反応によりPbOは酸性スラグであるFeO_x-SiO₂系ス ラグでは(γ_{PbO})が小さくなりスラグへ分配されやすく、塩 基性のFeO_x-CaO系とFeO_x-CaO-SiO₂系スラグでは(γ_{PbO}) が大きくなりスラグへ分配されにくくなる。このようにスラ グ中の酸化物の活量係数の挙動を理解し、銅製錬では鉛をス ラグ中へ除去する目的でFeO_x-SiO₂系スラグが利用されるこ とが多く、鉛製錬では鉛を金属相に濃縮し、鉛がスラグへ損 失されないようにFeO_x-CaO-SiO₂系スラグが利用される。

3.3 スラグ-マット間の分配

銅製錬ではマット熔錬が行われ、鉛製錬においても鉛バッ テリーなど PbSO₄など硫黄を含む二次原料を処理すると マットが生成する場合がある。マットとスラグの反応は次式 で示される。

 $MS_m(l) + 1/nO_2(g) = MO_n(l) + 1/mS_2(g)$ (15)



図5 1723 Kの Al₂O₃-CaO-SiO₂-Cu₂O系スラグと溶銅間の白金の分配比¹³⁾



図6 FeO-SiO₂系スラグとFeS-Cu₂S系マット間の白金と パラジウムの分配比¹⁴⁾

$$K = a_{\rm MO} \cdot p_{\rm S_2}^{1/m} / a_{\rm MS} \cdot p_{\rm O_2}^{1/n} = \exp\{-\Delta G^0 / (RT)\} \dots (16)$$

前述したように、K、各相の活量係数、mass%、 $n_{\rm T}$ を用いることにより、最終的にスラグとマット間の分配比 $L_{\rm M}^{\rm s/m}$ は (17)式で表すことができる。

$$L_{\rm M}^{\rm s/m} = ({\rm mass}\%{\rm M}) / \{{\rm mass}\%{\rm M}\} \\ = K \{\gamma_{\rm MSm}\} p_{\rm O_a}^{-1/n} (n_{\rm T}) / [(\gamma_{\rm MO_a}) p_{\rm S_a}^{-1/m} \{n_{\rm T}\}] \cdots (17)$$

ここで、()、{} はそれぞれスラグとマットの諸量を表す。 例として筆者らのFeO-SiO₂系スラグとFeS-Cu₂S系マット間 の白金とパラジウムの分配比を図6に示す¹⁴⁾。分配係数は実 験値のバラツキはあるもののいずれも0.001~0.01程度を示 し、これらの白金族金属はスラグに比べ100倍から1000倍多 くマットに濃縮されること分かる。これら貴金属の分配係数 にはマット中の銅品位に対する依存性が見られ、60mass % Cuを超すと分配比が増大する傾向がある。これはマット品 位と*p*_{0,}, *p*₅,の関係によるもので、マット品位が60mass % Cu を越えると p_{0_2} は急激に増加し、 p_{S_2} は反対に急激に減少する ためで、(17)式に基づくように分配比が $p_{0_2} \ge p_{S_2}$ に依存して いることを表す。



目的金属と不純物の硫黄や塩素との親和力の差を利用し、 粗金属の精製が行われている。

硫化と塩化の反応は (18) 式で表すことができる。ここで、 $M_A \ge M_B$ はそれぞれが不純物と目的金属を、YはSないしは Cl_2 を示す。

 $M_A + M_B Y = M_B + M_A Y (Y : S, Cl_2)$ ------(18)

 $K = a_{\rm MB} \cdot a_{\rm MAY} / (a_{\rm MA} \cdot a_{\rm MBY}) = \exp \{-\Delta G^0 / (RT)\} \dots (19)$

今、不純物 M_Aが微量であり、粗金属が近似的に100mass%と すると *a*_{MB} = 1とみなすことができ、粗金属中の不純物濃度 [*X*_{MA}] は (20) 式で示される。



主金属と不純物の蒸気圧に大きな差がある場合、その性質 を利用して不純物を分離できる。今、A-B二元系合金を考え ると、温度*T*における各成分の分圧は次式で示される。

ここで、 P_A^0 , P_B^0 は、Tにおける純金属A, Bの蒸気圧を、 a_A , a_B は活量を表す。

大気圧下 (全圧: P_t = 1 atm) では次のようになる

 $P_{\rm A} + P_{\rm B} = P^{0}_{\ A}a_{\rm A} + P^{0}_{\ B}a_{\rm B} = 1$ (22)

溶融A-B二元系合金の活量と合金のモル分率との関係が異なる温度で求められている場合、全圧1atm下における溶融合

金成分Aのモル分率 X_A (I) と蒸気中成分Aのモル分率 (X_A (g) = $P_A / (P_A + P_B) = P_A$) との関係 (気液平衡状態図) が導出 できる。図7にZn-Cd二元系の気液平衡状態図を示す¹⁵⁾。今、 $X_{Cd} = 0.1 \sigma Zn$ -Cd二元系合金を1150Kに加熱した場合、 $X_{Cd} = 0.04 \sigma Zn$ -Cd系合金液相と、 $X_{Cd} = 0.30 \sigma$ 組成を有する気 相になり、亜鉛液体からカドミウムが除去される。この操作を 複数回繰り返すことにより、高純度の亜鉛を得る。工業的に は亜鉛の精留炉として二機のNew Jersey型の炉を組み合わ せにより、まず第1の蒸留で亜鉛をカドミウムとともに蒸留し て鉛などの難揮発性の不純物を除き、ついで第2の蒸留でカ ドミウムのみを蒸留除去して、高純度の亜鉛を得ている。

6 溶離法

主金属と不純物との融点の差を利用した乾式精製法として 溶離法があり、粗鉛の脱銅に広く利用されている。均一な融 液から凝固が始まるとき、まず異なる組成の固体を晶出する 現象を利用するもので、本法の適用の可否は、平衡状態図に 基づいて検討することができる。例えば図8に示されるよう にCu-Ag合金の場合、共晶組成の合金を凝固させても同じ組 成の固体が晶出することになり、溶離法を適用できないが、 亜共晶合金や過共晶合金には利用できる¹⁶。

過共晶の場合の例として図のCu-Pb系状態図に基づき溶融 鉛中の銅を除去する溶離法について考える¹⁵⁾。0.06mass%以 上の銅を含んだ溶融鉛をゆっくり温度を下げて326℃の共晶 温度直上に保持すると、鉛中の銅を0.06mass%近くまで低下 することができる。晶出した銅は比重差によって鉛浴上を浮 上し、ドロスとして分離される。



図7 Zn-Cd二元系の気液平衡状態図 (Pzn+Pcd=1atm)¹⁵⁾



図8 Cu-Ag, Cu-Pb二元系の状態図¹⁶⁾

乙 おわりに

乾式製錬は高温プロセスのため融体を取り扱うことが多 く、物質の移動が速いため、熱力学や状態図を用いた平衡論 でプロセスの解析を行うことができる。実操業は平衡状態か ら離れている場合もあるが、平衡論的解析は反応の方向性や 基準となる値を示してくれるためプロセスを理解するうえで 有効な手段となる。しかしながら、解析結果は熱力学や状態 図データの信頼性に左右されるため、そのデータの測定と集 積、評価も重要である。非鉄製錬では乾式製錬で処理した後 に湿式製錬により金属の高純度化を図るため、多元系の熱力 学計算で不可欠な活量係数に及ぼす相互作用係数などのデー タも少ない。さらには本稿で紹介させていただいた貴金属な どは高温でも酸化し難いため、酸化物に関する熱力学データ が極端に少なく、貴金属の酸化物の液体に関する情報は存在 していない。そのため、活量や活量係数は固体基準として評 価せざるを得ず、状態図や各種熱力学データの整合性を考慮 して作成される熱力学データベースでは貴金属の酸化物を含 む系を取り扱うことが難しい。金属リサイクルの熱力学評価 を行ううえで、貴金属を含むスラグ系のデータベースの構築 が望まれる。

参考文献

- 1) 中村崇:原田幸明監修 レアメタル・希少金属リサイクル 技術の最先端,フロンティア出版,(2011),221.
- 2)柴田悦郎:季刊 資源と素材,1 (2016),39.
- 3) 3Rシステム化可能性調査事業 使用済みデジタル家電か らの貴金属, レアメタルリサイクルネットワーク構築可

能性調查報告書, 東北経済産業局, (2007)

- 4) TOHOKU非鉄金属 モノづくり、モノがたり、東北鉱業 会, (2008), 7.
- 5) 鈴木茂樹, 荻野正彦, 松本武: J.MMIJ, 123 (2007), 734.
- 6) ミニ特集金属材料のリサイクルプロセス, まてりあ, 35 (1996), 1281-1310.
- 7) リサイクリング大特集号, 資源と素材, 113 (1997), 884-1184.
- 8)野瀬勝弘,岡部徹,原田幸明監修:レアメタル・希少金 属リサイクル技術の最先端,フロンティア出版,(2011), 254.
- 9) 大藏隆彦:金属, 54 (2006), 1030.
- 10) O.Knacke, O.Kubaschewski and K.Hesselmann : Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1991)
- 11) R.Hultgren : Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, (1973)
- 12) 武田要一,石渡正治,矢澤彬:日本鉱業会誌,100 (1984),259.
- 13) 西嶋和貴, 山口勉功:日本金属学会誌, 78 (2014), 267.
- 山口勉功, H.M.Henao, 植田滋, 板垣乙未生:平成17年 度資源・素材学会秋期大会講演要要旨集, (2005.9.25)
- 15) 金属化学入門シリーズ第3巻 金属製錬工学,日本金属学 会,(1999), 92.
- 16) T.B.Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition Plus Updates, ASM, (1996)

(2016年2月5日受付)