非鉄製錬におけるスラグ処理の現状

平 山 英 男* 森 田 正 夫**

1. ま え が き

非鉄金属製錬に携わる者にとって、スラグは非常に大切な問題であることは昔も今も変わらない。良い品質の金属を効率よく得るためには、良いスラグをつくらねばならないからである。良いスラグとは(1)適度な融点を持ち、(2)比重が小さく、(3)溶融時の粘度が小さく、そして(4)目的金属の溶解度が小さい、という性質を持つものである。鉱石を溶かし、その中の有価金属を収率よく回収するためには、回収目的金属にとって不用品のもの、(不純物や、脈石類)を手際よく分離除去する必要がある。製錬炉の中でこの分離除去されるべきものが、融剤(溶剤)と結合して目的物と分離し、上層をなすとき、この上層のものがスラグである。

非鉄金属製錬の分野ではこのスラグのことを一般にカラミ(緩†)と呼ぶが、この呼び方は製錬時に生じる滓(かす)を空身(からみ)とも呼んだことが起源のようである。まさにこのカラミという呼び名のように、スラグは金属をとったあとの滓(かす)であり、それゆえに明らかに棄却の対象となっていた。目的金属の生産量の少なかった時代においては、この滓の発生量も少なく、これの棄却も適当な場所に容易に行なうことができたが、産業が高度に発達した今日においては、金属の生産量も莫大な量となり、これに伴って、金属とほぼ同量の発生量であるスラグの処理の仕方が問題となってきた。

金属については日常生活の中で、容易に見ることができ、また触れることもできる。しかしながらこれらの金属をつくる過程で発生しているスラグについては、一体どのようなものか、どのようにしてでき、どのように処理されているかは、製錬を職業としている人達を除いては、ほとんど知られていない。鉄鋼のスラグ⁽¹⁾についてはここ数年パンフレットや新聞で大々的に紹介され、かなり知られるようになってはきているが、鉄以外の金

属、つまり非鉄金属の製錬スラグについてはほとんど知られていないのが実状であろう。よってここに非鉄金属製錬スラグについて、その発生と処理の仕方および今後の方向を簡単に紹介する。

2. 非鉄金属製錬のスラグについて

ここでは、多々ある非鉄金属のうちから最も一般的な銅、鉛、亜鉛そしてニッケルの4種類を選びだし、これらの金属の乾式製錬工程から発生するスラグについてその発生仕方、特性および発生量について述べる。

(1) スラグの種類と発生仕方

一概に非鉄金属製錬のスラグといっても、その種類は数多くあり、この種類についても製錬対象となる金属、その製錬方法そしてスラグの製造法等に分けることができる。製錬対象となる金属としては、上述した4種類、つまり銅、鉛、亜鉛そしてニッケルがある。ただしここでのニッケルとは、フェロニッケルのことを意味する。なぜならば現在では、国内のニッケル製錬で大量のスラグの発生を伴っているものはフェロニッケル製錬の外には無いからである。一方、各金属の製錬法については、それを乾式製錬法に限ったとしても、その製錬炉として何を用いているかにより、そこから発生するスラグも随分異なったものになる。例えば日本国内だけであっても、銅の製錬法としては、自溶炉法、反射炉法そして溶鉱炉法があり、鉛の製錬法としては、溶鉱炉法、電気炉法、回転炉法があり、亜鉛には、溶鉱炉法、蒸留炉法、電気炉法、そしてフェロニッケルの製錬法としては、電気炉法、溶鉱炉法および回転炉法がある。さらにこれらの同一製錬法であっても、炉から発生するスラグの処理の仕方が水砕法であったりあるいは乾砕法であったりする。この乾砕法にも風砕、畑流しそしてモールドコンベヤー方式がある。これらを図式化すると図1となる。以上のように非鉄金属製錬のスラグは、その発生源、プロセスそして処理法により非常に多くの種類に分けること

* 日本鉱業株式会社金属事業本部金属技術部製錬担当部長

** 日本鉱業株式会社金属事業本部金属技術部技師長
Properties and Utilization of Non-ferrous Metallurgical Slag ; Hideo Hirayama, Masao Morita (Nippon Mining Co. Ltd, Tokyo)
1980年8月4日受理

† 緩という字は中国の周代での貨幣のめかたを表わす文字であり、字源としては緩がカラミあるいはスラグと結びつくものは見あたらない。

図1 非鉄製錬スラグの分類。

ができるが、以下に銅、鉛、亜鉛そしてフェロニッケルの各金属について、それぞれ代表的なプロセスを例としてスラグの発生の仕方につき説明する。

(i) 銅 スラグ

銅製錬法として、現在最も多く採用されている、自溶炉法について、そのプロセスのフローシートを図2に示す。スラグの原料ともいべき銅精鉱は少量の溶剤(珪石等)と混合され、この混合された原料は、付着水分を除去すべく十分に乾燥してから自溶炉に装入される。この装入原料のおもな組成はCuが27~28%、Feが23~25%、Sが23~25%そしてSiO₂が15%であって、この外Zn、Pb、Ag、Au等が極く少量であるが含まれている。炉内ではこの原料中のSの約60%が酸化され、SO₂ガスとして硫酸工場へと送られる。またFeも約60%は酸化されてFeOとなり装入物中のSiO₂と結合してスラグを形成する。そして銅(Cu)のほぼ全量とFe、Sの残りとは、鉋(かわ：マット)を形成し、次工程の転炉に送られる。自溶炉内で生じたFeOとSiO₂を主成分としたスラグは、多くのCuを巻き込んでいるため、これを錬鋸(かん)炉に入れ、ここで静置(沈降)時間を与えてCu分を回収する。Cu分が少なくなったスラグは、錬鋸炉から排出され、鋸樋(からみとい)を經由して水流の激しい流鋸樋(りゅうかんとい)に流れ込み、ここでいわゆる水砕される。水砕されたスラグは流鋸樋を流れてスラグビットに流れ込み、ここに沈積する。これをドラッグコンベヤー、あるいはバケットクレーンで引き揚げ、水切りしたものが一般に銅鋸(どうがらみ)と呼ばれている銅スラグである。

一方自溶炉で生成するマットには、CuのほかにもS、Feの残留成分が含まれており、これの除去を目的として、転炉(通常はP.S転炉)において更に酸化製錬が行なわれる。ここではFeSの酸化を行ない、Feのスラグオフをするために溶剤としてSiO₂を添加する。この生成したスラグは転炉鋸(てんろからみ)と呼ばれ、その主成分はFeとSiO₂であるが、Cuも5%前後含まれているため鋸選鉱場へ送り、ここでCuを精鉱として回収する。このCuを回収した残りのスラグは、その高Fe組成ゆえに鋸鉄精鉱と呼ばれている。

図2 自溶炉法による銅製錬工程。

(ii) 鉛 スラグ

鉛製錬の代表的なものとして溶鉱炉法について説明する。図3にそのフローシートを示してある。まず鉛精鉱は、溶剤(石灰石等)および工程繰返品(返鉱、煙灰等)とよく混合され造粒されてから焼結機にかけられ焼結される。この焼結工程では原料中のSの約80%以上が脱硫される。焼結鉱のおおよその組成はPb40%、Fe12%、Zn10%、SiO₂10%、CaO8%、Cu1%、S3%である。この焼結された原料は燃料ならびに還元剤としてのコークスとともに溶鉱炉に装入される。炉内ではPbOが還元され粗鉛が生成するほかCu、Pbを主成分としたマットと焼結鉱中のSiO₂、CaOを主成分とするスラグ(SiO₂-CaO-FeO系)が生成する(Znは大部分スラグに入るように操業される)。これらの生成物は炉床部に溜り比重差によって三層に分かれるが溶鉱炉の炉床部からはスラグとマットが一緒に抜き出され錬鋸炉で分離される。マットを分離しおえたスラグは錬鋸炉から抜き出され水砕されて水砕鋸となる。これがいわゆる鉛製錬スラグである。

(iii) 亜鉛スラグ

亜鉛の製錬法で溶鉱炉法は鉛の製錬を同時に行なっており、溶錬工程から発生するスラグは鉛製錬のスラグでもあるので、ここでは亜鉛精鉱だけを処理している亜鉛製錬プロセス(図4)について述べる。

図 3 溶鉱炉法による鉛製錬工程.

図 4 蒸留炉法による亜鉛製錬工程.

亜鉛の原料である亜鉛精鉱は硫化物であり、焙焼炉においてSを酸化除去される。焙焼炉としては、流動焙焼炉が使用されている。ここで発生する SO_2 ガスは除塵後硫酸工場に送られ硫酸の原料となる。焙焼された原料(焼鉛と呼ばれる)は、次いで溶剤(珪石等)、粉コークスそして工程内の繰返鉛等と混合され焼結機で焼結され

る。この焼結鉛が破碎整粒後蒸留炉である電気炉にコークスと共に装入される、焼結鉛中の ZnO は強還元雰囲気のもとで還元され、高温のために蒸気となって上部から Zn 蒸気として取り出される。この蒸気はコンデンサーで凝縮され液状亜鉛となり、脱鉛処理をしてから鋳型に鑄造される。 Zn が蒸気となって出ていった後の滓は排鉛として電気炉の下部より排出される。この排鉛物中にはコークスや若干の Zn が含まれているため、選別工場に送り、ここで繰返物を回収し、その残りを廃滓とする。この廃滓が亜鉛製錬スラグである。

(iv) ニッケルスラグ

フェロニッケルは非鉄金属というよりはむしろ鉄に近い金属ではあるが、その合金成分がニッケルであり、ニッケル源として使用され、国内でのニッケル生産量の7割、消費量の6割を占めていることもあって、フェロニッケルはニッケルとされ、非鉄金属と見なされる場合が多い。さらに現在では国内での乾式ニッケル製錬はなく、ニッケル地金の生産は輸入マットやコバルトとの混合澱物等を原料とした湿式処理によっていて、スラグを発生するいわゆる乾式製錬はフェロニッケル製錬だけである。よってここではフェロニッケルの製錬工程から発生するスラグについてその発生の仕方を説明する。図5にそのフローシートを示してあるが、この電気炉法は現在フェロニッケルの製錬法として、最も一般的なものである。

フェロニッケルの原料鉱石は前述の銅、鉛あるいは、亜鉛の原料鉱石とは異なり、酸化鉱であって、選鉱も困難なため、精鉱の形ではなく、鉱山から掘り出したままのものである。それゆえにニッケル品位も低く(せいぜい2.5%)、付着水分も高く(約30%)またスラグとなる脈

図 5 電気炉法によるフェロニッケル製錬工程.

石分が非常に多い(約70%が脈石分)。このような原料鉱石は、製錬処理がしやすいように一旦ドライヤーで乾燥されそして破碎篩別されて整粒される。この整粒鉱と還元剤としての炭材(無煙炭等)が混合されてロータリーキルンに装入される。ロータリーキルンでは鉱石中の結晶水(約10%)が除去され約1170 Kに赤熱される。この赤熱された鉱石はそのまま電気炉に装入され(ホットチャージ)炉内で溶錬される。鉱石中のFeとNiは還元されてフェロニッケルとなり、脈石は溶けてスラグとなる($\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 系)。メタルとスラグは炉床部で比重差により2層に分かれそれぞれ1定時間ごとに抜き出される。スラグは樋を経て水砕樋に落ちここで水砕されて、スラグピットに沈積する。これがニッケルスラグである。

(2) スラグの特性

銅、鉛、亜鉛そしてフェロニッケルそれぞれのスラグの特性としてその組成、比重、粒度等を各製錬方式別にまとめたのが表1(1)~(3)である。この表からもわかるようにその大半は水砕されていて細粒となり、大体1 mm前後を中心にした粒度分布を持っている。またその主成分が SiO_2 であることからわかるように、ガラス質であり、硬くてろい。色はFe含有量の高い銅スラグや鉛スラグは黒く、Fe分の低いニッケルスラグは淡い青緑色を呈している(ただし水砕スラグ)。比重の点でもこのFe含有量が影響を及ぼしており、Fe含有量の低いニッケルスラグは3.0前後であり、Fe含有量の高い銅、鉛スラグは3.5~4.0となっている。鍍鉄精鉱はその名の通りFeが高く比重も4.4を示している。

表1(1) 銅スラグの特性例。

種 類		自溶炉	反射炉	溶鉱炉	鍍鉄精鉱
固化粉碎法		水 砕	水 砕	水 砕	放冷機械粉砕
化 学 成 分 (%)	Fe	35~40	30~35	33~35	40~54
	SiO_2	32~35	32~35	36~38	15~22
	Al_2O_3	4~7	5~6	3~5	1
	CaO	1~4	3~10	6~8	0.5
	MgO	1~2	1	1~2	0.5~1
	Zn	1~2	0.5~1.5	2	3~4
	Pb	0.1~0.2	0.1	0.5	0.1~1
	S	0.6~1.2	1	0.5	0.1~0.3
	Cu	0.5~0.7	0.5~0.6	0.5	0.5
粒 度 分 布 (%)	+4 mm	3	2	8	-325 メッシュ 80%以上
	4~3 mm	3	2	6	
	3~2 mm	13	12	20	
	2~1 mm	32	38	37	
	1~0.5 mm	26	38	16	
	-0.5 mm	23	8	12	
比 重	真 比 重	3.4~3.7	3.3~3.5	3.4	4.4
	見 掛 比 重	1.5~2.9	1.5	1.7	1.9~3.0
色		黒	黒	黒	黒茶

組成面では銅スラグは FeO-SiO_2 系であり、鉛亜鉛スラグは $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ 系でありそして、ニッケルスラグは $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 系と $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$ 系となっている。

(3) スラグの発生量

日本国内での銅、鉛、亜鉛そしてフェロニッケルの製

表1(2) 鉛、亜鉛スラグの特性例。

種 類		溶 鉱 炉	I.S.P.*	蒸 留 炉
固 化 粉 碎 法		水 砕	水 砕	機 械 粉
化 学 成 分 (%)	Fe	23~35	30	28
	SiO_2	21~28	21	27
	CaO	10~20	14	13
	Al_2O_3	4~7	10	11
	Zn	2~18	7	3
	S	0.6~2.8	3	1
	Pb	0.4~2.2	0.7	0.2
	Cu	0.5~2.3	0.5	0.3
粒 度 分 布 (%)	+4 mm	2	—	—
	4~3 mm	5	2	—
	3~2 mm	12	3	—
	2~1 mm	30	30	—
	1~0.5 mm	38	35	—
	-0.5 mm	13	30	—
比 重	真 比 重	3.5~4.0	3.8	—
	見 掛 比 重	2.0	1.9	1.7
色		黒	黒	灰黒色

* I.S.P. (Imperial Smelting Process の略で、一種の溶鉱炉で鉛・亜鉛鉱を処理し、亜鉛と鉛を同時に回収する方法)

表1(3) フェロニッケルスラグの特性例。

製 錬 炉		電 気 炉	溶 鉱 炉	回 転 炉
固 化 粉 碎 法		水 砕	水 砕	水 砕
化 学 成 分 (%)	T・Fe	5.4	3.5	7.1
	SiO_2	54.4	51.2	53.0
	CaO	0.3	13.1	5.1
	MgO	36.1	27.2	29.5
	Al_2O_3	1.8	3.2	2.3
	Cr_2O_3	0.6	0.7	0.7
粒 度 分 布 (%)	+5 mm	2.2	6.0	0
	5~3 mm	6.7	14.9	0
	3~2 mm	21.0	26.9	0
	2~1 mm	44.0	29.0	15
	1~0.5 mm	18.9	-1 mm 23.2	27
	0.5~0.25 mm	5.0		26
	0.25~	1.0		16
	0.149 mm			
	-0.149 mm	1.2		16
比 重	真 比 重	3.0	2.8	3.1
	嵩 比 重	1.5	1.0	1.8
色		淡青緑色	青 緑 色	灰 緑 色

錬工程から発生するスラグの量はこの4種だけで実に年間450万トンに達する。銅スラグが約200万トン、ニッケルスラグが約200万トン、そして鉛亜鉛で約50万トンという内訳であるが、これらの量はそれぞれの金属の生産量に比較して見れば、銅で約2倍、鉛で大体等量、亜鉛で約半分、そしてフェロニッケルでは実に30倍となっている。フェロニッケルの場合にはニッケル純分当りの倍数であるが、フェロニッケルの鉄分も含めたメタル量で見ても約6倍という数字になる。非鉄金属の製錬とは、実は金属をつくるのではなく、スラグを生産することであると言い換えることができるであろう。表2に示すように非鉄金属製錬の対象としている原料鉱石には目的金属が非常に少なく、選鉱工程を経た精鉱であっても銅の場合で高々30%である。つまりスラグの発生量は、製錬対象鉱石の目的金属品位により一義的に決定されると言える。

表3に銅、鉛、亜鉛そしてフェロニッケルについてそのスラグの発生量を原料処理量、産出金属量とあわせて示す。

表2 装入原料組成例。

(1) 原料鉱石

銅精鉱 (%)	鉛精鉱 (%)	亜鉛精鉱 (%)	ニッケル鉱石 (%)	鉄鉱石 (%)
Cu 26	Pb 60	Zn 54	Ni 2.4	Fe 65
Fe 21	Zn 7	Fe 7	Fe 12	SiO ₂ 5
S 24	Fe 2	Pb 1	SiO ₂ 39	Al ₂ O ₃ 2
水分 8	S 18	S 30	MgO 25	
	SiO ₂ 3	水分 8	結晶水 12	
	水分 6		付着水分30	

(2) 製錬炉装入物

銅 (%)	鉛 (%)	亜鉛 (%)	フェロニッケル (%)	鉄 (%)
Cu 28	Pb 40	Zn 60	Ni 2.6	Fe 58
Fe 25	Zn 10	Fe 10	Fe 13	CaO 8
S 25	Fe 12	Pb 1	SiO ₂ 43	SiO ₂ 6
SiO ₂ 15	S 3	SiO ₂ 7	MgO 28	Al ₂ O ₃ 2
	SiO ₂ 10	CaO 3		MgO 1
	CaO 8			
	Cu 1			

表3 非鉄金属スラグ発生量。

	銅	鉛	亜鉛	ニッケル
原料処理量 (千トン/年)	3700	380	1420	3170
金属産出量 (千トン/年)	1120	230	900	58*
スラグ発生量 (千トン/年)	2000	200	410	1700
内 訳	銅 1600 鉄精鉱 400	鉛 160 鉄精鉱 40	亜鉛 170 残渣 240	—

(* は Ni 純分量)

3. 非鉄金属製錬スラグの処理実態と新しい活用法

今から十数年前には、ほとんどの非鉄金属の製錬所、とりわけ銅製錬所は真黒な緩山に取り囲まれていた。製錬所から発生するスラグがそのゆき場もなく、うず高く積まれ、谷間は埋めつくされ、スラグの山を形づくっていたからである。そのために、遠方からであってもこの黒い緩山が見えれば、そこに銅製錬所が存在することがわかった。それが今では各製錬所とも緑豊かな草木の茂る環境となっていて、その工場が何の工場であるかを見分けることが難かしくなってしまった。あの黒いスラグの山は一体何に利用されたのだろうか。

(1) 販売されているスラグの量と用途

非鉄金属の製錬スラグは2.(2)の特性で述べたように主成分はSiO₂であり、特に銅、鉛亜鉛のスラグはFe分が高い。また比重も比較的大であり、粒度も水砕により適度な細かさになっている。さらにガラス質であり、硬く強度ももっている。よってこれらの特性に応じて種々の用途があり、現在では発生するスラグのほとんどは、色々の方面に出荷され利用されている。表4に各スラグの用途別利用量と夫々の全体に占める割合を示す。

銅スラグについては100%以上の需要があり、ストックの取り出しも行なわれている。向先はセメント原料用がほとんどで、約75%を占め外に路盤材やケーソン用がある。セメントの原料は石灰石、粘土、珪石そして鉄源であり、この鉄源としては、鉄鉱石かあるいはパイライトシンダーが使用されていた。しかし銅スラグが別名珪酸鉄とも呼ばれるように、その鉄含有量に着目され⁽²⁾、しかもSiO₂分もあり、粒度も揃い、取り扱いも便利ということで、セメントの鉄源として現在では盛んに利用されるようになっている。鍍鉄精鉱もそのほとんどはセメント原料であり、残りは埋立用、あるいは坑内充填用である。銅鍍と鉄精鉱を合わせた銅製錬スラグはほぼ全量が利用されている。

鉛、亜鉛のスラグは約50%がセメント用で、20%が埋立て他であり、残り約30%が何らかの形で貯蔵されている。

フェロニッケルのスラグはその約60%が埋立用として利用されているが、最近とみに、製鉄用の溶剤として脚光をあびだした。これはニッケルスラグ中のMgOに着目したものであり、従来のMgO源として使用されていた天然の蛇紋岩にとりかわって使用され始めたものである⁽³⁾。ニッケルスラグは天然の蛇紋岩と比べて品質が安定していること(このことは、製錬スラグであることからすれば当然のことではあるが)、水砕がされていて粉碎工程が省けること、さらに一度溶解しスラグとなっていることから、天然の岩石に比べて溶けやすく、また結

表 4 非鉄製錬スラグの利用状況.

		銅 鋳		鉄 精 鉱		鉛 亜鉛 鋳		ニッケル鋳	
発 生 量		160		40		20		170	
		量	比率(%)	量	比率(%)	量	比率(%)	量	比率(%)
用 途	セメント原料	120	75	28	70	10	63	—	—
	埋路坑内	2	1	8	20	4	25	97	58
	盤 充 填 材	23	14	—	—	1	6	26	15
	肥料	9	6	4	10	—	—	—	—
	サンドブラスト	—	—	—	—	—	—	15	9
製 鉄	溶 剤	7	4	—	—	1	6	—	—
	製 鉄	—	—	—	—	—	—	30	18
計		161	100	40	100	16	100	168	100

1978年度(単位 万トン/年)

表 5 スラグの特性と用途.

特 性	要 素	用 途
化学特性	FeO, SiO ₂ (銅スラグ)	セメント原料
	MgO(ニッケルスラグ)	製鉄用溶剤
	MgO, SiO ₂ (ニッケルスラグ)	肥料
物理特性	粒度, 硬度, 比重	土木用
	粒度, 硬度, 色	建材
	粒度, 硬度	サンドブラスト

晶水も含んでいないことなどで全体として省エネルギー効果があることなどがその理由である。これらの特性はまさにスラグならではのものであって、セメントの原料用や土木用にとっても大きな利点として強調することができるであろう。フェロニッケルスラグのもう1つの用途として肥料用がある。これはスラグ中の MgO や SiO₂ が植物の育成に役立ち⁽⁴⁾、しかもフェロニッケルスラグ中には有害物質が含まれていないという特性を利用したものである。

以上のように現在では、ほぼ発生量に見合った量のスラグは何らかの用途に利用されているが、これをスラグの特性と用途の関連で見ると表 5 のようになる。

(2) 余剰スラグの処分の仕方

前項では、発生したスラグのほぼ全量が利用されていて、棄却処分されているようなスラグはほとんどなく、非鉄製錬業におけるスラグの問題はないかの如き印象を与えたかも知れないが、決してそうではないのである。もちろん、同じ棄却処分といっても、スラグ以外の一般的な産業廃棄物の棄却処分とは、随分と意味合いが異なる。スラグの場合には、特性の項でも述べたように、高温溶融処理をされており、均質な安定した物質である。産業廃棄物処理法のリサイクル炉⁽⁵⁾の原理に見られるように、むしろ有害物質を固定し無害化する機能をスラグはもっている。スラグは環境を汚染したり、人畜に害を与えることはほとんどなく、それゆえに他の産業廃

棄物には見られないような広範囲な分野に利用されているといえる。

スラグの場合、棄却処分の仕方としては二通りがある。つまり、充填材として処分するか、どこかに貯め込むかである。表 4 の用途の中の埋立てはこの前者にあてはまるであろう。表中の用途の内、スラグが有効な資源として利用されているのは、セメントや肥料の原料あるいは、製鉄の溶剤であって、埋立や坑内充填はやむなく利用されているのであり、むしろ棄却処分と見なすことができる。ニッケルスラグの約 60% をはじめ銅、鉛、亜鉛等を含めて、年間約 100 万トン以上の量である。これらの埋立てのほとんどは海の埋立てであって、日本領土の陸地を増やし、広げるのに役立っている。埋立てとよく類似したものとして、谷や沢への堆積がある。非鉄製錬所の立地は古い所が多く、その敷地も広くまた、製錬所の所有地として山や谷を擁しているところがほとんどであった。それゆえに各製錬所は、これらの谷や沢をスラグの堆積場として活用することができた。しかしながら、これらの埋立てや堆積は、経済の高度成長期が終り、埋立てが下火となったことや、半世紀以上も製錬が継続してきたことで、堆積する場所も埋めつくされてしまったことなどにより、もはや非常に難しい状況になってきた。埋立や堆積以外の方法として現在行なわれているのが、敷地内への積上げである。外国の製錬所ではよく見かけることではあるが、広い敷地を持っているところでは、その一部をスラグの堆積場とし、スラグの山脈を形づくっている。しかしながら広大な領土をもつ外国ならばいざ知らず、日本ではせいぜい数年間分が置けるだけで、すぐにこのような方法が行きづまるのは目に見えている。いずれにしても領土の狭い日本では陸地内への堆積処分は限度があり、現時点ではほぼ限界に達している。となれば海岸の埋立てがスラグ処分の唯一の方法と言うことになる。考えようによっては輸入鉱石は、どこか外国の領土の一部を削り取り、持ってきたもので

あり、これを製錬処理して発生するスラグを狭い日本の陸地拡大に利用するのも、非常に有効な方法と言えるかもしれない。

(3) スラグの新しい有効利用法

ここ数年来スラグの有効利用に関する研究が非常に多く見られるようになった。それは第1次エネルギーショック以来の省エネルギー、省資源そして活資源といった一連の活動が活発化したこととも大いに関係するものであろう。同時に一段と厳しくなった環境規制の中にあつて、スラグの堆積場があるいは貯蔵場がなくなり、これの有効な処理法を見つけない限り基幹産業である金属製錬を続けていくことが非常に難しくなってきたということも見逃すことができない。また有限の資源、原料から金属を採取するという仕事の製錬にとって、スラグの中に逃げる有価金属を如何に少なくするか、あるいは如何に効率よく回収するかは、ほとんどの原料、エネルギーを外国からの輸入に頼っている我が国では必須の課題でもある。一方、資源の有効活用という観点から、スラグの現状を見た場合、捨て場に困り、棄却同然で売却処理をされているスラグを、豊富な資源、安い原料であると思ひ、これを何とか活用し、企業化しようという考えも当然のこととして生じてくるであろう。スラグの有効利用法を研究することで、スラグを安定して利用する方法が見つかれば、それは我が国の製錬業の安定にもつながり、さらにこれが新たな産業の発展にでも結びつくことになれば非常に大きな意義を持つこととなる。

このような背景で過去5年間の非鉄金属製錬のスラグに関する研究は、その発表文献だけで286件もあり、スラグの有効利用に関する特許も88件に上っている。以下に銅、鉛、亜鉛およびフェロニッケル等のスラグの新しい利用法や特異な活用法についての例を紹介する。

(i) 銅スラグの利用法

- (a) 銅スラグから鉄を回収し、その残りでグラスファイバーをつくる⁽⁶⁾。
- (b) 銅スラグを用いて過剰硫酸の中和を行なう⁽⁷⁾。
- (c) 銅スラグを熱処理してサーミスタ材料とする⁽⁸⁾。
- (d) 銅転炉スラグからゴムおよび合成樹脂用充填材を製造⁽⁹⁾。
- (e) 銅スラグから耐摩耗性鑄造石を製造⁽¹⁰⁾。
- (f) 銅スラグを排煙脱硫剤として利用⁽¹¹⁾。
- (g) 銅スラグを魚介類養殖場の底質改良剤とする⁽¹²⁾。

(ii) 鉛スラグの利用法

- (a) 鉛スラグを計量用重量原器の充填材として利用⁽¹³⁾。
- (b) 鉛スラグを水面上や湖底の油分吸着剤とする⁽¹⁴⁾。
- (c) 鉛滓を鑄物用廃砂の中和剤として利用⁽¹⁵⁾。

- (d) 鉛滓をセメントや石膏の急結剤とする⁽¹⁵⁾。

(iii) 亜鉛・銅スラグの利用法

- (a) 亜鉛・銅スラグを銅製鋳造および銅製鋳造での還元剤として利用⁽¹⁶⁾。

- (b) 亜鉛・銅スラグを銅製鋳造での発熱源として利用⁽¹⁶⁾。

(iv) フェロニッケルスラグの利用法

- (a) ニッケルスラグを発泡体構造物の材料とする⁽¹⁷⁾。
- (b) ニッケルスラグを無機質建材の表面にホウロウ質被覆をつくる塗付材料とする⁽¹⁸⁾。
- (c) ニッケルスラグから金属封止用セラミックを製造する⁽¹⁹⁾。
- (d) ニッケルスラグを原料としてコーディエライトをつくり高品位の磁器製品を得る⁽¹⁹⁾。
- (e) ニッケルスラグを懸濁液の凝固剤あるいは凝集助剤として利用⁽²⁰⁾。
- (f) ニッケルスラグからマグネシアを抽出し、同時に含水固体珪酸を生成させる⁽²¹⁾。
- (g) ニッケルスラグとセメントなどで硬質凝石を製造する⁽²²⁾。
- (h) ニッケルスラグをコンクリート用細骨材として利用⁽²³⁾。

新しい利用法では、一部を除いてそのほとんどが各スラグの化学特性である組成に着目し、これの活用を試みている。とくにニッケルスラグではこれが顕著である。また、どういう訳か、ニッケルスラグの新しい利用法は全て特許出願となっている。企業化の可能性がこの辺りにも見ることができる。上記の利用法についての詳細はそれぞれの文献、特許等に譲ることとしても、数例について、その概要を紹介する。

- (i) (a) 銅スラグから鉄回収、スラグファイバーを

これはアメリカにおいて銅スラグの発生量が年々増加することからこれの処理について研究されたものである。従来の研究は銅スラグをガラス-セラミックにすることに主眼を置いていたが、鉄の酸化物(Fe_3O_4 , $7\text{Fe}_2\text{O}_3$, CaO-FeO-2SiO_2)の析出が問題であったので、鉄の回収をすることと鉄分の少なくなったスラグからグラスファイバーを製造することを提案したものである。スラグに石灰と石灰を混合し溶融すると、鉄酸化物が還元されて金属鉄となり底に沈み、脱鉄されたスラグは均質化された後グラスファイバーに製造される。回収金属の成分は、Fe 97.5%, Mo 1.6%, Cu 0.78% であり、銅スラググラスファイバーの特性は、ガラス遷移温度 896 K, 熱膨張係数 $61 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, 密度 3.41 Mg/m^3 (3.41 g/cm^3), ビッカース硬度 823, アルカリ抵抗度 21.6 kPa (0.22 kg/cm^2) というものである。

- (i) (c) 銅スラグをサーミスタ材に

これは、日本においてもスラグの利用について、付加

価値のより高い利用法——資源の有効利用法——の研究が必要であるとの観点から、銅製錬スラグの電気特性に着目し、サーミスタ材としての可能性を検討したものである。銅製錬スラグ(FeO 48%, SiO₂ 35%, 他, MgO, Al₂O₃ 少量)を 250~325 メッシュに粉砕し、100 MPa (10 t/cm²)で加圧成型したものを、所定温度(773~1373 K)で一定時間処理し、急冷すると、処理温度と電気伝導度との間に明かな関係があることが分り、サーミスタとしての可能性が見出されている。

(ii) (b) 鉛スラグを油分吸着剤

鉛スラグ(SiO₂ 38%, Fe₂O₃ 20%, Al₂O₃ 7%, CaO 26%, MgO 5%)を粉にしたものに、オレイン酸を少し混ぜたものと、玄武岩(SiO₂ 46%, Fe₂O₃ 14%, Al₂O₃ 17%, CaO 9%, MgO 8%)あるいは火山岩等の天然石の粉とを混合粉砕して生じた鉱物粉は、自重の約 10 倍の油を吸い上げるということが判明し、これを水面や湖底の油分分離に活用しようというものである。

(ii) (c), (d) 鉛スラグをアルカリ剤

これは、最近ますます重要度を増してきている。故鉛からの鉛再生製錬工程から発生する鉛滓の有効利用に関するものである。この鉛滓の化学組成は、FeS 29%, FeO 5%, Na₂SO₄ 29%, Na₂S 13.5%, CaSiO₃ 9%, CuPbSiO₃ 1%, C 3% であって、水に可溶でアルカリ性を呈し、加熱すると SO_x を発生する性質を持っている。この特性をそれぞれに生かし、たとえば、セメントや石膏の凝結促進剤として使われている苛性ソーダや水ガラスの代用品とすることや、鋳物砂の廃砂と混合して加熱することで、廃砂中のアルカリ分を中和できるといものである。

(iii) (a) 亜鉛スラグを還元剤

これは、電熱法による蒸留亜鉛生産工程から発生する電気炉廃滓の活用法である。電気炉廃滓は一度選別工場処理され、繰返物が回収される。この残滓には金属鉄、Si および C が含有されていて、これに着目したものであって、これを銅製錬の錬鋅炉で使用すれば、銅鋅中の Fe₃O₄ が還元され、これによってスラグの流動性が良くなり、銅鋅中の Cu 分が、錬鋅中でよく沈降し、Cu スラグロスが少なくなる。また同時に Fe, Si および C が酸化反応を起すことにより、発熱があり、この熱量が、錬鋅炉の消費電力を低減することにもなるという。

(iv) (c), (d) ニッケルスラグを磁器原料

フェロニッケルスラグの主成分は、SiO₂ と MgO であり、主な化合物はエンステタイト(MgO·SiO₂)およびフォルステライト(2MgO·SiO₂)である。一方電子材料として、金属封止セラミックや磁器の素材には、フォルステライト(2MgO·SiO₂)やコーディエライト(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)が使用されている。このことに着目し、フェロニ

ッケルスラグからこれらのフォルステライトやコーディエライトを形成することが発明された。

スラグを粉砕し、これに塩化マグネシウムを混合して圧縮成形し、コークス粉末と一緒に加熱すれば、鉄分の非常に少ないフォルステライトが得られる。このフォルステライトは、Fe-Ni 合金や Ti 金属用金属封止セラミックとして高い機械的強度と高温での優れた誘電特性を示すものであるという。また同じように、スラグを粉砕し、塩化マグネシウムとアルミニウムおよび珪石を混合し、加熱処理すれば、これもまた非常に鉄分の低いコーディエライトが得られ、これを使用すれば、熱膨張率の非常に小さい、耐熱耐衝撃性の良好な磁器製品をつくることのできるらしい。

(iv) (f) ニッケルスラグから MgO

フェロニッケルスラグは、その主成分が SiO₂ と MgO であり、これを鉱酸で処理してマグネシウムを抽出し、残渣として固体珪酸を得ようとするものである。

水砕スラグ(SiO₂ 52%, MgO 36%, FeO 7%, Al₂O₃ 2%, Ca 0.5%, Cr₂O₃ 0.5%, NiO 0.1%)を乾燥し、270 メッシュに粉砕したものを 318 K 以上、沸点以下(例えば塩酸液の場合 370 K)の温度で塩酸あるいは硫酸で反応させると 95% 以上の MgO 抽出率で、SiO₂ 溶出率は 1% 以下であり、ろ過性も良く、抽出液も澄明なものが得られる。この抽出液は pH 調整により Fe や Al 等を分離除去することで、高純度の精製マグネシウム塩となる。また、残渣は活性含水固体珪酸であり、石灰あるいは珪酸ソーダを得ることができるというものである。

4. あ と が き

いまや非鉄金属製錬の原料鉱石は、その大半を海外に依存している⁽²⁴⁾。表 6 に示すように、国内鉱山で比較的良好の鉱石が得られる鉛、亜鉛にしても、鉛で約 80%、亜鉛で約 60% であり、枯渇しつつある銅で 90% 強そしてニッケルにいたっては 100% が輸入である。表 7 と併せて見てわかることは、海外からの輸入とはいっても、これらの非鉄金属鉱石は、現在のところ、韓国、中国あるいはソビエトといった近くの国からではなく、カナダ、アメリカ合衆国の北米を始めとして、南米、東南アジア、オーストラリアそしてアフリカと、いずれも数千 km 以上も離れた遠方からはるばる運んでくるものばかりである。しかもその運搬する鉱石中には対象金属はせいぜい 30% であり、フェロニッケルの原料にいたってはニッケルは 2% にも満たない。何千 km もの海上を、対象目的金属以外の硫黄や酸素、そして脈石と水がえんえんと運ばれてくる訳で、同じように各製錬所内でもその運搬、乾燥、製錬が、この物量に対して行なわれる訳で

表6 非鉄金属鉱石の海外依存度.

	海外依存度 (%)	日本への主な輸出国
銅	92.8	カナダ, フィリピン, パプアニューギニア, チリ, オーストラリア, ザイール
鉛	77.7	カナダ, ベルー, アメリカ, オーストラリア
亜鉛	58.7	カナダ, ベルー, オーストラリア
ニッケル	100.0	ニューカレドニア, インドネシア, フィリピン, オーストラリア

(1979 年度版 鉱業便覧より)

表7 輸入鉱石運航距離(各国港～日本).

地 域	鉱石輸出国	鉱石船航行距離 (km)
北 米	カナダ, アメリカ	9000~10000
南 米	ベルー, チリ	16000~18000
東南アジア	フィリピン, インドネシア, パプアニューギニア	3000~6000
豪 州	オーストラリア, ニューカレドニア	7000~10000
アフリカ	ザイール	14000

ある。この結果として目的金属が得られ、同時にスラグも産出する。よって、この間に発生するコスト(船運賃から製錬炉のエネルギー代まで)は、目的金属だけでなく、スラグにもかかっている訳であり、逆の見方をすれば、スラグはそれだけの価値を持っていることにもなる。

また別の見方をすれば、製錬屋は、スラグをつくることに精を出しているとも言える。いかに良いスラグをつくるかが、目的金属を得るための手段となるからであるが、それゆえに、化学的性質、物理的性質そしてあるいは電気的性質等が均質なものになるように、わざわざ調合がなされ、溶剤が添加され、一定温度に保たれて製錬が行なわれる。そしてその結果としてスラグが産出し、目的金属が得られるのである。よってスラグは一定の特性をもたされた均質な製品と見ることができる。

一方、現在発生し、あるいはストックされているスラグ中の目的金属含有量は、確かに製錬所で処理をしている精鉱の品位に比べればはるかに小さなものに違いないが、精鉱の元の原鉱石と比較してみると、それほど大きな隔りはない。せいぜい一桁の違いである。有限とされ

る原鉱石を考えると、このスラグは当然に全属回収の格好の対象となり、現在、実際にスラグからの金属回収に関する多くの研究や実験がなされている。

以上の3つの観点により、つまりスラグは、コストがかかっていること、均質なものを目的として造られていること、そして有価金属を含んでいること、によりもはや、産業廃棄物との見方はあたらず、有用な、価値ある工業材料であり、資源でもあるということができよう。今後のスラグの活用に関する一層の研究開発が待たれるところである。

文 献

- (1) スラグの有効利用に関する基礎研究部会(日本鉄鋼協会特定基礎研究会):鉄と鋼, **65**(1979), No. 12.
鉄鋼のスラグ Slag:スラグ資源化委員会.
- (2) 鉄鉱石以外の鉄源の利用:日本鉱業会誌, **94**(1978), No.1079, 1.
- (3) Ni スラグの有効利用法:特開昭 49-521125.
原料条件と焼結性及び焼結鉱品質:製鉄研究, 第 272 号.
- (4) Ralph K.Iler: The Colloid Chemistry of Silica and Silicate.
- (5) 笠井俊一:クリーンジャパン 17 号.
江本碩男, 笠井俊一, 川崎清人:1978 年度日本鉱業会秋季大会分科研究会資料.
江本碩男, 笠井俊一, 大蔵隆彦:1979 年度日本鉱業会秋季大会分科研究会資料.
- (6) C. H. Chung, T. Mizuno, J.D. Mackenzie: Proceedings of the Sixth Mineral waste Utilization Symposium, May, (1978).
- (7) P. B. Rep. No. Pb 245098 (1974); PB 277948 (1975).
- (8) 安達 充, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉, 太田能生, 谷口利雄:日本鉱業会研究業績発表講演会講演要旨集, Vol.1976 (1976).
- (9) 特願昭 45-57170.
- (10) 特願昭 52-84630.
- (11) US Patents: 3809745, (May 1974).
- (12) 板倉慶次:第 25 回非鉄金属製錬研究懇談会資料.
- (13) US Patents 3997015, (Dec.1976).
- (14) US Patents: 3933632, (Jan.1976).
- (15) 義輪 晋, 岩月 曠, 林 宏:名古屋工業技術試験所報告, 第 27 卷, 第 2 号, 昭和 53 年 2 月.
- (16) 沢山浩和:鉱山 **29**(1976), No. 3.
- (17) 特開昭 51-62819.
- (18) 特開昭 51-130421.
- (19) 特開昭 51-100408.
- (20) 特開昭 49-99106.
- (21) 特開昭 49-33892.
- (22) 特開昭 49-69570.
- (23) 伽場重正, 川村満紀, 本多宗高, 助田佐右エ門:セメント・コンクリート, **348** Feb., (1976).
- (24) 鉱業便覧, 1979 年度版.