金属資源のリサイクリングの動向と リサイクルプロセスの物理化学

中 村 崇*

1. は じ め に

この数年地球環境保全の立場から新たに省エネルギー、省資源の必要性が指摘されている⁽¹⁾。現在の日本の工業生産における省エネルギー、省資源はおそらく世界のトップレベルにあると思われるが、生産の絶対量が多いため、これからの傾向である総量規制を受ける可能性もある。また、経済的発展に伴う消費拡大による廃棄物の増大があり、これら廃棄物の処理を考えると、生産ならびに消費活動においてより一層の省エネルギー、省資源を進めなければならない。

鉄鋼・非鉄製錬等の素材産業はエネルギー多消費型であり、第1次、2次オイルショックを通じ生き残りをかけて、徹底した省エネルギーを促進してきた。したがって、社会全体として現状以上の省エネルギーを進めるには、省資源を合わせリサイクル率の向上が必要である。このような観点から各金属素材のリサイクリングについて関心が高まっている。

金属資源のリサイクリングは二つの立場から検討する必要がある。一つはリサイクリングの社会システムの構築、もう一方はリサイクリングプロセスの開発である。もちろんこの両者は互いに無関係にあるのではなく密接に関わりあっている。いわゆる社会システムの構築は戦略であり、プロセスの開発は戦術である。したがって金属資源のリサイクリングについては、本質的にはリサイクリングの社会システムを完成させるのが重要であり、最近の多くの解説資料はその必要性を指摘している⁽²⁾⁽³⁾。したがって本資料ではなるべくリサイクリングの社会システムについてはふれないで、プロセス中心にまとめることにする。ただスクラップ等の発生、回収、再生がどのように行われているか

はプロセスを検討する上で重要なことなので若干の説明を行った。また、すべての金属資源について記述をすることはできないのでリサイクリング量が多いFe, Al, Cuの量産金属に限定し、現在の状況、プロセスを物理化学的見地から紹介する。

各論に入る前に、従来の天然資源を原料とした現行プロセスとリサイクリングプロセスの違いを明確にしたい。そのために天然の鉱石資源とスクラップ資源とで何が異なるかを検討しなければならない。廃棄物・スクラップを資源として捉えることは南條⁽⁴⁾によってなされ、いわゆる都市鉱物としてその特徴がまとめられている。製錬プロセスの方から天然鉱物と都市鉱物の違いを非常に単純化しまとめると表1のようになる。

一口にいうと人工資源は天然鉱石に比較すると目的金属の品位では高いが、量的に不安定で処理しなければならない不純物元素の種類、量ともに変動が激しいのが特徴といえる。品位が高いという点は大きな利点であるが、装置産業である素材製造業にとって処理すべき不純物の種類、量の変動し易く、量的に不安定というのは新プロセス開発には大きな障害となる。たとえば鉄鋼製錬で大型高炉による鉄鉄製造、転炉による製鋼を可能としているのはこれまで開発にあたった先人の努力とともに比較的安定した組成、鉱物組織を持つ鉱石が安定して供給できることも見逃せない。素材製造プロセス開発にとって大型化は非常に困難な技術ではあるが、経済的に成立することを前提にするなら処理量が少なくて処理すべき対象元素の多いプロセス開発も同様に手強い問題である。

このような考え方から見るとリサイクリングプロセスの開発は容易でないことが理解できる。実際実用化プロセスは多くない。特にどんなスクラップ原料も処理し、なおかつ高品質の素材を経済的に再生するのは非常に難しい。し

表1 天然鉱物と人口鉱物の違い。

	量	品 位	不純物
天然資源	現状では十分 将来は不安	低 い	変化が少ない
人工資源	現状では少ない 将来は増加	高 い	変化が激しい

* 九州工業大学助教授；工学部物質工学科
Trends on Recycling of Metallic Resources and Physical
Chemistry of Recycle Processes; Takashi Nakamura
(Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technol-
ogy, Kitakyushu)
Keywords: recycling, metallic resources, iron & steel,
aluminum, copper, metallurgical processes, refining
1991年6月6日受理

たがって話は元に戻り現実のリサイクリングはプロセスではなく再利用システムの構築が重要となり、実際ほとんどの場合がプロセスは再利用システムの補助手段と考えられている。しかしながら、これからはプロセスの開発によりリサイクルシステムを変えることができる新しいプロセスの開発が望まれると考えられる。本資料はその第一歩として現状のリサイクリングシステムに組み込まれている製錬プロセスを取り上げ、そのプロセスの物理化学的意味をまとめたものである。

2. 鉄

日本の場合、大型一環製鉄所による生産力が大きいので、全鋼材に対するスクラップ再生鋼材の割合はそれほど大きくなかった。しかしながら、最近スクラップ処理技術の進歩とともにその量も増加している⁽⁵⁾。鉄スクラップに関しては古くから回収システムが確立されており、いわゆる社会システムとしての問題は少ない。

一方スクラップ処理量の増加は、従来处理されてきたスクラップの質的变化をもたらすことにもなり、これまでの鉄鋼製錬ではあまり対象とされなかったCu, Sn, Zn, As, Sb, Bi等のいわゆるトランプエレメントを処理する必要が生じている。これらのトランプエレメントの処理については種々の提案がなされているが^{(6)~(8)}、決定的なプロセスの開発は行われていない。この分野における最近のレビューとしてはスクラップの発生から処理まで鈴木らの報告⁽⁵⁾があり、その中でZn, Pb, Biは真空溶解によって除去可能としている。As, Sb, BiのV族元素については佐野らが提案しているCa系フラックスによる還元除去⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、As, Sbのみならソーダフラックスによる酸化除去の可能性も

あると考えられる。Snについては硫化し、SnSとして揮発するプロセスが提案されている^{(11)~(13)}。いずれも経済的にすぐに成立するかどうかは疑問であるが、一応の処理法といえる。

トランプエレメントの中で最もやっかいなのがCuと考えられる。Feスクラップからの脱CuプロセスについてはJimboらのレビューがあり⁽¹⁴⁾、その後、岩瀬により行われている⁽¹⁵⁾。金属抽出法による脱Cuの可能性について岩瀬がまとめた結果を表2に示す。彼はその中でAlやMgによる金属溶媒による固体スクラップからの選択溶出プロセスを提案し、その後Alを使い可能なことを実験的に確認した⁽¹⁶⁾。模擬スクラップからのCuの溶出速度を図1に示す。Cuの溶出速度はAl-Cu合金組成により影響を受けるが、Cu60質量%組成までは十分な速度を保てる

図1 銅-アルミ合金を使用した金属抽出法による脱銅速度⁽¹⁶⁾。

表2 金属抽出法による脱銅の可能性⁽¹⁵⁾。

金属元素 X	融点 (K)	沸点 (K)	処理温度 (K)	溶解度 (質量%-Fe)	Cuの活量係数	問 題 点	対 策
Li	453	1600	983	0.11	?(<1)	ハンドリング, 酸化, 蒸気圧大	Ar シール, 合金化
Na	370	1156	723	tr	?(<1)	同上	同上
K	336	1031	553	? (tr)	?(<1)	同上	同上
Mg	932	1376	923	0.05	0.149 (1100K)	酸化, 蒸気圧大	同上
Ca	1116	1765	993	? (tr)	?(<1)	同上	同上
Sr	1041	1623	993	? (tr)	?(<1)	同上	同上
Ba	983	1910	1263	? (tr)	?(<1)	同上	同上
Al	932	2740	1073	3~5	0.042 (1373K) 0.017 (1073K)	Fe 歩留(?)	合金化
Pb	600	2028	1473	tr	4.872 (1473K)	分配比小	Li 添加, 合金化
Bi	544	1833	1200	tr	3.236 (1200K)	分配比小, 原単位大	同上

としている。ほかに物理化学反応を伴わない処理法ではあるが、固体 Fe スクラップからの脱 Cu 法として、融点差利用分離もあり⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、プロセスとしては簡単なことから、実用化に対し検討の余地があると思われる。しかしながら、以上の脱 Cu 処理は固体 Fe スクラップからの脱 Cu であり、溶融合金化した Cu に対しての効果はない。

岩瀬⁽¹⁵⁾が指摘したように Cu は活量 1 の状態で除去するのが望ましいが、必ずしもそのような処理が可能ではない場合もある。合金化した Cu を溶鉄、溶鋼から除去する方法は熱力学的に非常に困難である。これまでに提案されている方法は、S を使う方法⁽⁶⁾、真空精製⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、ハロゲ

ン化⁽²¹⁾⁽²²⁾であるが、いずれも十分な方法とはいえない。Na₂S-FeS-Cu₂S 系マットを使い、炭素飽和鉄を処理するのが最も熱力学的に良いことが知られている⁽¹⁴⁾が、それでも $L_{Cu}=20$ 程度である。これらの熱力学的取扱い、特に他の元素の影響などについては今井⁽²³⁾、王⁽²⁴⁾の報告がある。ハロゲン化処理として具体的に検討されたのは塩化である⁽²¹⁾⁽²²⁾。ただし硫化処理と異なり、この場合は熱力学的に容易ではないことが図 2 に示す塩化物の生成自由エネルギー変化-温度図⁽²⁵⁾を見るだけで容易に理解できる。したがってこのプロセスでは溶鉄中に吹き込む塩化鉄 FeCl₂ と反応し、僅かに生ずる CuCl (実際にガス体では

図 2 塩化物の標準生成自由エネルギー・温度図⁽²⁵⁾。

Cu_3Cl_3) を FeCl_2 から分離し、 FeCl_2 を媒体として循環利用することになる⁽²²⁾。決して能率の良い方法ではないが、スクラップは必ず溶解されることを考慮すると熱エネルギー的にはそれほど問題はない。ただし実際には塩化鉄 FeCl_2 を循環させることができる材料と環境保全を含んだエンジニアリングが困難であり、スクラップ処理プロセスとしては難しいと考えられる。

以上鉄中のトランプエレメント除去に関する冶金プロセスを中心に紹介したが、いずれのプロセスも除去しなければならないすべての元素を一度の処理で除去可能なものはなく、1次資源である鉄鉱石からの鉄鋼製品レベルまで品質を上げるにはいくつかのプロセスの併用をしなければならず、スクラップの価格を考慮すれば実用プロセスの実現は容易ではないと予想される。

3. アルミニウム

Al は 1 次地金と再生地金ではまったく消費するエネルギーが異なり、再溶解のみで精製をしなければボーキサイトから作るエネルギーの 3~5% で良いといわれている⁽²⁶⁾。つまりリサイクリング効果が大きいといえる⁽²⁷⁾。したがって Al については材料として大量に使用され始めた当初からリサイクリングシステムが検討され、他の金属資源に比べると社会システムが整備されている。このように Al はリサイクリングを義務付けられている金属といえるので、リサイクリングに関する報告、解説が多く⁽²⁸⁾、中でも津村により精力的に報告されている⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。

ここで Al スクラップの流通機構を図 3 に示す。実際の流れはもっと複雑であるが⁽²⁸⁾、概略はこれで十分と考えられる。このような流れに乗った我が国の Al 総需要に対する Al 2 次地金・合金の割合の変化を図 4 に示す。これから 88 年では総需要の約 1/3 が 2 次地金ということになり、その割合は年々増加する傾向にある。またこのような統計には含まれてこないが、実際には加工メーカー内リターン分がかなり存在すると考えられる。社会的注目を集めている Al 缶の回収をみると、図 5 に示すように若干では

図 3 アルミスクラップの流通機構。
(出所：資源統計等)

図 4 アルミ総需要に対するアルミ 2 次地金・合金の割合。
(出所：資源統計等)

図 5 アルミ缶の総販売量と回収率の推移。
(出所：資源統計等)

あるが年々回収率が上昇し、1989年で42.5%となっている。しかしながら、日本よりエネルギーコストが安い欧米よりも回収率が悪い。緒言でも述べたように、回収率の問題は人件費や個人の社会意識にかかわるのでここではこれ以上ふれない。

システムとしての Al リサイクリングは後述する銅よりはるかに進んでいると思われるが、その主体はいわゆる分別使用であり⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾、回収 Al を精製し、1 次製錬 Al と同等の品質を得るシステムが開発されているわけではない。つまり、ほとんどの場合が回収→分析→合金組成の調整→溶解という経路で処理されるか、多少の不純物が問題とならないところで使用されるかのどちらかである。後者の例としては一部の鋳物用原料や鉄鋼製錬における脱酸材

等がある。このような考え方はこれから益々徹底し、なるべくそのまま溶解して使えるものは、手を加えず使うのがコスト面からみて正しく、回収コストに人件費がかかる人工資源処理法として適切である。

つぎに具体的な精製プロセスであるが、これまで提案されている有効な方法はほとんど溶解前の予備処理の手法であり、これについては前述の津村⁽²⁹⁾の解説がなされている。しかしながら、金属製錬を学ぶ者としては物理化学的手法を用いた精製プロセスの開発を考えたいところである。

熱力学的に考えると Al は非常に卑な金属で反応性が高く、精製が困難である。リサイクリングにこだわらず、Al の精製プロセスを挙げると、三層電解と偏析凝固法がある⁽³¹⁾。いずれも高純度 Al の製造プロセスとして開発されたもので、いわゆるリサイクリングプロセスとしてはコストが高すぎるとの指摘がなされている⁽²⁹⁾。現状の 1 次地金とスクラップ間の価格差ではスクラップ処理プロセスとしての可能性はないが、両者ともこれまで実際にスクラップに対しどの程度の能力を発揮するのか試された例がなく、スクラップから高純度アルミを製造するプロセスとして考えるのもおもしろいと思われる。特に 3 層電解法は、原理的に偏析法よりは不純物元素の種類、量を問わないと考えられ、電解というエネルギーコストの高い方法ではあるが、ボーキサイトからアルミナを作り、酸化物を還元するエネルギー分は通常のホールエルー法より少ないわけであるから検討の価値はあると思われる。一方偏析法は生産性の悪さが問題となっているので、連続処理できるプロセスを開発することが必要となる。実際の Al スクラップで問題となる主な元素は Fe, Cu, Si, Mg, Zn である。参考のためにこれらの元素に Pb も加え、Al-X 2 元系合金の無限希釈活量係数をまとめて表 3 に示す⁽³²⁾。Pb, Zn 以外は活量係数的にも除去が期待しにくいことがわかる。

熔融アルミの精製を上記 2 法の他に求めようと酸化物を始め他の化合物のエリンガム図を見てもアルミはほとんどの化合物で不純物元素の化合物より非常に安定であることがつくづく思い知らされる。たとえば図 2 に示した塩化物の生成自由エネルギー変化-温度図を見ても、単純に塩化により熱力学的に除去可能なのはアルカリ、アルカリ土類金属のみである。その中で除去が必要なのは特に Mg で、これについては実験、実用プラントも含め報告が多く⁽³³⁾⁽³⁴⁾、同様な効果は沸化でも可能である⁽³⁵⁾。ただしこの場合でも AlCl₃, AlF₃ の揮発性が大きいため、ある

程度の Al ロスは覚悟しなければならない。ハロゲンガスを利用した場合、どの程度まで Al ロスを認めるかで除去できる不純物種とそのレベルが決まる。

実際、塩化による脱 Mg には Cl₂, AlCl₃, フロン(CFCl₃, CF₂Cl₂), SOCl₂ 等ガスが使用され、いかに能率よく塩素系ガスとアルミニウムを接触させ、ガスを有効に使うかが技術のポイントである⁽³⁵⁾。実際には熔融法と吹き込み法に工夫を行い、実用化されており、たとえば Neff は⁽³⁶⁾プロペラの剪断応力とポーラスプラグを組み合わせた「Gas Injection Pump」法を開発し、ガス利用効率が上昇したと報告している。南條ら⁽³⁷⁾はガス吹き込みでは塩化ガス利用効率も悪く、環境的にも問題があるので、ZnCl₂-NaCl-KCl 系熔融塩との反応で脱 Mg を進める提案を行った。実際に小型実験を行い、脱 Mg は十分に進むことを示したが、処理によって Zn の混入が避けられず、高純度化には新たに Zn 除去をする必要があるなど、問題点もあるとの報告をしている。このほか脱 Mg では、シリカを添加し、マグネシア珪酸塩の形で除去する方法も提案されている⁽³⁴⁾。

いずれにしても能率よく熔融 Al を精製する方法は、熱力学的にはほとんど不可能に近い。特に問題となるのは Fe, Si の除去法であり、これらの除去が開発されれば Al スクラップの流れは大きく変わることになる。

スクラップ溶解の場合、化学的に溶解している不純物のみならず、異物としての介在物の除去も重要で、Al 溶湯に中性ガスの吹き込みを行うプロセスも多く提案されている⁽³⁸⁾。多くは SNIF 法⁽³⁹⁾に見られるように溶湯に吹き込んだガスを剪断力で細かくし、溶湯の攪拌とガスの微細化により介在物の浮上分離を促進するものである。当然のことながら介在物の分離には微細気泡の吹き込みは効果的である。向井ら⁽⁴⁰⁾は熔融金属中に微細気泡を吹き込むには吹き込みノズルと熔融金属との濡れが重要で、両者がよく濡れると微細気泡が発生することを示している。そこで Al 溶湯とよく濡れる材料でポーラスプラグを作製するのも一つのアイデアと考えられる。

最後に真空精製法について簡単に紹介する。真空精製は Al に限らず熔融金属の精製法として一般的な方法である。熱力学的に真空精製が可能かどうかは式(1)に示す蒸発係数 α の大きさによって判定され、理論的には 1 桁以上、実用的には 2 桁以上あることが望ましい。

$$\alpha = \frac{\gamma_i^{\circ} \cdot P_i^{\circ}}{P_M^{\circ}} \left(\frac{M_b}{M_i} \right)^{1/2} \quad (1)$$

γ_i° : 不純物の元素活量係数

P_i° : 不純物の蒸気圧

P_M° : バルク金属の蒸気圧

M_i : 不純物元素の分子量

M_b : バルク金属の分子量

ここで表の結果と、各元素の蒸気圧⁽⁴¹⁾を元に Al 中の Fe, Si, Pb, Cu, Zn, Mg の α を計算すると表 4 のようになる。

表 3 アルミの精製で問題となる不純物元素の無限希釈活量係数⁽³²⁾。

元素	Si	Mg	Fe	Cu	Zn	Pb
γ°	0.04	0.168	0.027	0.042	2.161	78.52
温度(K)	1100	1073	1873	1373	1000	1200

表 4 アルミの真空精製における不純物元素の蒸発係数.

元素	Si	Mg	Fe	Cu	Zn	Pb
α	9.54×10^{-8}	4.17×10^7	2.27×10^{-7}	2.53×10^{-3}	3.44×10^9	2.19×10^7

温度は 1000 K で、ただし γ_i^0 は表 3 の活量係数を元に矢沢ら⁽⁴²⁾が行ったように $T \ln \gamma_i^0$ 一定とし、算出した。これからみると真空精製の可能性があるのは Pb, Zn, Mg ということになる。Herbertson らは実際に熔融アルミ中の Pb, Zn, Mg に対し、彼らが提案している Lift-Spray 法により真空精製を試み、十分に除去効果があると報告している⁽⁴³⁾。彼らの結果の一例を図 6 に示す。しかしながら実用プロセスとして稼動するには至っていない。

4. 銅

Cu は Fe, Al につぐ量産金属で、1 次資源である鉱石は偏在しており、リサイクリングは重要な意味を持つ。実際、リサイクルについては手選別にたよりながら、かなり行われている。表 5 に 1983～1989 年 7 年間の伸銅業界で消費された原料の割合を示す⁽⁴⁴⁾が、全体として原料の

図 6 アルミの真空精製における Zn, Pb, Mg の除去速度.

(初期不純物濃度 1～2 質量%, 温度 1000～1300 K, 真空度 20～50 Pa)⁽⁴³⁾

図 7 1989年度電気銅, 銅屑, 銅合金屑の需要状況⁽⁴⁴⁾. (単位: トン)表 5 伸銅工業で消費された各原料割合の推移⁽⁴⁴⁾. (単位: トン)

		電気銅	亜鉛	その他 新地金	銅くず	銅合金 くず	その他 くず	計	伸銅品 生産量
消 費	1983年度 (%)	435043 (43.2)	97746 (9.7)	6156 (0.6)	164396 (16.4)	283928 (28.2)	19459 (1.9)	1006728 (100)	921163
	1984年度 (%)	467534 (42.9)	100423 (9.2)	6044 (0.5)	185186 (17.0)	308876 (28.3)	22404 (2.1)	1090467 (100)	996183
	1985年度 (%)	415840 (40.0)	102829 (9.9)	5087 (0.5)	197217 (19.0)	296609 (28.5)	22121 (2.1)	1039703 (100)	956352
	1986年度 (%)	427863 (41.6)	97060 (9.4)	5468 (0.5)	201416 (19.6)	276850 (26.9)	20748 (2.0)	1029405 (100)	968322
	1987年度 (%)	474429 (40.5)	103926 (8.9)	5587 (0.5)	229675 (19.6)	334704 (28.5)	23699 (2.0)	1172020 (100)	1066583
	1988年度 (%)	447636 (38.0)	100944 (8.6)	5495 (0.5)	219819 (18.7)	380935 (32.3)	22226 (1.9)	1177055 (100)	1106021
	1989年度 (%)	466720 (37.7)	105091 (8.5)	6522 (0.5)	242593 (19.6)	397168 (32.0)	21200 (1.7)	1239294 (100)	1153520
	前年度比(%)	104.3	104.1	118.7	110.4	104.3	95.4	105.3	104.3

50%以上がリサイクルされた屑原料である。ただし、この統計には真鍮、青銅等も含まれている。また、図7に電気銅、Cu屑、Cu合金屑の需要先をまとめた結果を示す⁽⁴⁴⁾。当然ではあるが、電気銅は高純度が要求される電線、電子工業用伸銅品に使われている。Cu屑はおもに電線屑であり、基本的には電気銅と大差ないため、半分近く電線用に再溶解されている。Cu合金屑の場合、伸銅品といっても真鍮製品が主力で、それ以外の屑は真鍮、青銅を含めた鋳物となり、残りは製錬所で1次製錬工程の中に戻される。製品のリサイクル率を見ると正確な統計はとりにくい、加工メーカー内で発生する屑のリサイクル率は高いが、一度市販された後の廃棄製品からの回収率は低く、全体として50~60%と推定される⁽⁴⁵⁾。

Cuの場合、製品として大型のものが少なく、多品種にわたっているため、電線屑以外は回収後の取扱いが難しい。回収業者によって集められた廃Cu製品は手選別の作業により分けられる。回収されたCu屑は、再溶解以外は前述したように製錬所に戻されており、Cu屑の乾式精製による高純度化プロセスの実用化例は殆どない。製錬所に戻されたCu屑は、形によって自溶炉もしくは転炉で溶融され、鉱石を溶錬し、得られた粗銅と一緒に、電解精製工程を経て電気銅の形で再生される。したがってこのシステムは回収された廃製品中の不純物の種類、量を他の金属の場合程問題としないのが利点といえる。それでもFe、Ni等については良いが、Pb、Sn、As、Sb、Bi等は量が多いと電解精製に悪影響を及ぼす⁽⁴⁶⁾ので無制限に処理できるわけではない。Cu製錬のエネルギーコストはAl製錬に比べると大きくはないが、精製は電解なので生産性は高くない。これからの社会的要請としてさらなる省エネルギー・省資源を求められると予想されるので、屑の手選別問題と併せて、1次製錬所に返却しないリサイクルプロセスの開発が望まれる。そこで、Cuの乾式精製プロセスについて整理した。

Cuのリサイクルで除去の対象となる元素は数多くあるが、ここではFe、Zn、Sn、Pb、Ni、Biを取り上げた。これらの元素でBiを除くとすべて銅より酸化されやすいので、酸化精製が採用されている。銅の酸化精製はあまりに常識的であるので系統的な研究は多くないが、矢沢ら⁽⁴⁷⁾は不純物の酸化物生成自由エネルギーおよび銅中不純物元素の活量係数(γ)の積を指標とし、定性的にFe>Zn>Ni>Sn>Pb>Biの順で酸化除去されやすいと報告している。参考のために算出に必要な酸化物生成反応の平衡定

数⁽⁴⁸⁾と無限希釈活量係数 γ° の値⁽⁴⁹⁾を表6に示す。

このような検討を元にこれまで実際に行われた精製結果⁽⁵⁰⁾を見るとNiが除去されにくい点を除き、熱力学的に予想された結果と対応している。さらにHensgenとWuth⁽⁵¹⁾らは原理的にPbの新製錬法であるQSLプロセス⁽⁵²⁾のような炉を開発した。彼らはその炉の中の一つでは珪砂をフラックスとした酸化溶解、一方では酸化溶解された溶銅をCH₄還元するとしている。さらに操業結果としてFe、Zn、Pb、Sn、Sb、As等に対し十分な除去効果を挙げたとしている。しかしながらこのような一炉で酸化-還元を行うプロセスの操業は非常に難しく、実用プロセスとして稼動するかどうかが問題がある。

以上のように酸化精製プロセスはFe、Zn、Pb、Snには十分効果的と考えられるのでもう少し基礎的な検討を行ってみる。単純な酸化反応を考えた場合⁽⁴⁷⁾と実際に酸化反応を行った場合⁽⁵⁰⁾では若干除去される不純物元素の種類が異なる結果となっている。ここで酸化によりスラグが形成されないと考えると、除去反応は矢沢らが示した式(2)のように考えられる⁽⁵³⁾。

$\underline{X}$: 銅中の不純物元素
 ν : 不純物元素酸化物の酸化数
 (XO_ν) : スラグ中の酸化物

式(2)より

$$L_X^{S/Cu} = \frac{(\%X)}{[\%X]} = K_2 \cdot \frac{(n_T) \cdot \gamma_X \cdot p_{O_2}^{\nu/2}}{[n_T] \cdot \gamma_{(XO_\nu)}} \quad (3)$$

$L_X^{S/Cu}$: 不純物元素Xの分配係数
 K_2 : 酸化反応の平衡定数
 (n_T) : スラグ100g中の総モル量
 $[n_T]$: 溶銅100g中の総モル量
 γ_X : 銅中の不純物元素Xの活量係数
 $\gamma_{(XO_\nu)}$: スラグ中の不純物元素酸化物の活量係数
 p_{O_2} : 平衡する酸素の規格化分圧

熱力学的には $L_X^{S/Cu}$ が大きい程良く除去できるわけで、そのためには K_2 、 p_{O_2} 、 γ_X が大きく、 $\gamma_{(XO_\nu)}$ が小さいことが条件となる。残念ながら $\gamma_{(XO_\nu)}$ を任意のスラグ中で見積もることはできないので、最終的には分配平衡実験を行わないといけない。Cuの酸化精製ではCu₂O主体のスラグが形成されると予想されるので、表7に示したような組成で分配平衡実験を1473Kで行った⁽⁵⁴⁾。その結果を表8に示

表6 銅の乾式精製で問題となる不純物元素の無限希釈活量係数と酸化反応の平衡定数⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾。

元素	Fe	Zn	Sn	Pb	Ni	Bi
γ°	35.9	0.142	0.043	5.5	3.3	2.53
K	4.5×10^3	4.7×10^4	4.4×10^2	3.8	25	0.64

表7 分配平衡実験に用いたCu₂O系スラグの組成(質量%)⁽⁵⁴⁾。

	Cu ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃
スラグA	79.6	9.8	10.3	—
スラグB	92.0	3.3	4.5	—
スラグC	83.6	0.5	14.7	1.0

表 8 溶銅-Cu₂O 系スラグ間の不純物の分配平衡値⁽⁵⁴⁾.

	Fe	Zn	Sn	Pb	Ni	Bi
スラグ A	<500	450	143	21	4.6	2.1
スラグ B	<500	244	90	15	3.4	1.6
スラグ C	<500	238	52	22	2.6	1.9

す。これから、分配係数は $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Sn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Bi}$ となり、除去しやすさは単純に酸化のみを考えた順序とは異なる結果となった。Sn, Pb についてはスラグ中の活量係数が小さくなるために Ni との順序が逆転している。

プロセスとして実用化を考えるには熱力学的に可能なだけで十分でないのは当然で、速度が問題となる。そこで速度について実験した。まず極端に不純物濃度が高い場合の結果を図 8 に示す。この場合、不純物元素は Fe, Zn, Pb, Sn で、各元素とも初期濃度約 1 質量%となるよう調整した。温度は 1473 K で、試料質量は約 300 g である。静置浴の大気溶解で酸化を進め、特別の搅拌は行わなかった。図からわかるようにこの条件では、最初 Fe が酸化除去され 1.8 ks で 9 割が除かれた。Zn は 900 s 後から酸化され Sn と Pb は 2.7 ks 後から急速に酸化除去が進んだ。Sn については 5.4 ks 後に約 0.15 質量%に低下したが、Pb は 0.83 質量%とわずかしが除去されず、平衡実験から予想される結果となった。この時の銅中の酸素濃度は 0.7 から順次大きくなり、5.4 ks 後には約 1 質量%となっていた。また実験終了後には約 100 g 程度のスラグ層が形成した。この主成分は Cu₂O でわずかにルツボから溶解したと思われるシリカやアルミナが認められ、表に示した組成と大きな違いは認められなかった。前述の平衡実験からみると、Cu₂O 系スラグと平衡する銅の 1473 K での酸素量は約 1.5

図 8 銅中の不純物元素の酸化物除去速度⁽⁵⁴⁾. (初期不純物濃度約 1 質量%) 図 9 銅中の不純物元素の酸化物除去速度⁽⁵⁴⁾. (初期不純物濃度約 0.1 質量%)

質量%であるので当然のことながらこの実験では溶銅とスラグ相間で完全な平衡に達していないことがわかる。

図 9 に図 8 と同じ条件で不純物濃度が低く約 0.1 質量%の場合の結果を示す。ただし不純物元素として Ni と Bi を新たに加えた。酸素濃度は示していないが、図 8 の場合とほぼ同じでスラグの生成状況も大差なかった。不純物レベルが 0.1 質量%になると、 $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Sn} > \text{Pb}$ という選択性が見られず、Fe, Zn, Sn は最初のサンプリング反応開始後 900 s で急激に低下し、その後 Fe は約 0.02 質量%一定、Zn と Sn はゆるやかに除去が進行した。一方 Pb は除去速度が遅く 5.4 ks 後も 0.075 質量%にしか低下しなかった。前述の分配平衡実験時とスラグ-メタル量ならびにスラグ組成が異なるので直接比較できないが、もし約 100 g のスラグと平衡しているとする Pb は約半分の 0.05 質量%まで低下することになり、平衡値と大きな違いがあることがわかった。同様のことが Ni にも観察された。この理由の一つとして、酸化されても微少な酸化物の状態で溶銅中に浮遊していることが挙げられる。実用プロセスではこの点に注意する必要がある。

以上のような解析を基に、若干大型の炉で酸化精製を行った一例を図 10 に示す⁽⁵⁵⁾。実験は電気銅 200 kg を誘導炉で溶解し、そのとき銅中の不純物量が 0.1 質量%となるよう各元素を純粋金属もしくは銅合金の形で添加した。この結果、Fe は誘導炉で溶解が終了した段階で 0.002 質量%程度にまで低下し、Zn, Sn もランスにより空気を送り、酸化処理した段階で 0.01 質量%以下になった。Pb については酸化のみでは十分な除去効果が認められなかったため、SiO₂ フラックスを吹き込むことで、0.04 質量%までは低下、平衡実験で予想される値に達した。さらにもう一度酸化処理を行い、凝固させた場合、凝固材中の Pb は 0.01

図10 酸化-フラックス添加処理による溶銅からの各不純物元素の除去挙動⁽⁵⁵⁾。

質量%に低下した。したがって、Pb を十分に除去するには除滓を行い、再度酸化精製することが必要と思われる。200 kg 程度の実験も小型実験での傾向と対応した結果が得られた。Ni, Bi については殆ど効果がなかったが、Ni は本質的には酸化できるので、NiO の活量を低下し、物理的分離が良好なフラックスを開発することが重要である。

他の不純物、たとえば As, Sb についてはソーダフラックスを用いた酸化精製が非常に効果的であるのは多くの報告があるので、ここでは省略する。最後に残る Bi については、これまでも真空精製による除去が検討されている。銅の真空精製に関しては、多くの研究があり、報告も多い⁽⁵⁶⁾⁻⁽⁶¹⁾。熱力学的には、蒸発係数の大きさが問題となる。銅中の不純物元素の蒸発係数をまとめて表 9 に示す⁽³²⁾⁽⁴¹⁾。リサイクルで問題となる元素の中では Zn, Pb, Bi について除去の可能性があり、特に Zn は容易と考えられる。そこで、Pb, Bi についてはこれまで報告されている除去率と精製時の真空度を整理すると、図11のようにな

表 9 銅の真空精製における不純物元素の蒸発係数。

元素	Fe	Zn	Sn	Pb	Ni	Bi
α	6.1×10^{-1}	3.5×10^5	1.2×10^{-1}	8.6×10^3	2.5×10^{-2}	4.6×10^3

図11 真空精製プロセスにおける Pb, Bi 除去率と真空度の関係。

る。Pb, Bi を十分に除去するには最低でも 50 Pa 程度の真空度が要求される。1473 K の温度、実用規模の炉でこの条件を満足するにはかなりの経費が必要となる。真空精製は Pb, Bi 等の不純物ばかりでなく H, O, S 等ガス系不純物に対しても効果的であるので、非常に魅力的なプロセスではあるが、スクラップを処理するには高価なプロセスといえる。

以上 Cu の乾式精製プロセスについてまとめてみたが、これらのプロセスが実用化されるか否かは、これからの電気銅の価格、ならびに回収システムの確立に依存する。金属製錬技術者や製錬を研究対象としている者は、必要になったらすぐに解答が出せるよう常に精製プロセスの検討を行っている必要がある。

5. ま と め

「金属資源のリサイクル」という大きな題を挙げ、資料整理を試みたが、Fe, Al, Cu の三つの金属のみで、それも完全にカバーできなかった感が強い。ほかに Zn, Pb, Ti また希土類元素等多くの素材があるが、ここでは取りあげることができなかった。これらのリサイクリングに関する資料としては、多くの解説が出されているので、参考にしていただきたい⁽⁶²⁾⁻⁽⁶⁶⁾。

はじめに指摘したように、リサイクル問題は精製技術で解決できない方が多いが、優れた精製プロセスを開発すると回収システムまで含めリサイクル問題を解決する可能性もある。企業では、企業イメージを良くするためにもこれまでに以上にリサイクルに対する取り組みを強めなければならないと考えられる。従来の製錬・精製に携わる研究者は、リサイクル問題について積極的に考え、異分野の研究者との関わりを深めることが望ましい。

最後に、本資料をまとめるにあたり、資料収集ならびに貴重な資料を提供していただいた(株)神戸製鋼所 材料研究

所主任研究員 大隅研治氏に感謝の意を表します。

文 献

- (1) たとえば地球時代のエネルギー新潮流 エネルギー91, 通商産業省編, 電力新報社, (1991).
- (2) 松村治夫: 金属, **60**(1990), 5.
- (3) 原田種臣: 資源と素材, **107**(1991), 64.
- (4) 南條道夫: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **43**(1987), 239.
- (5) 鈴木正四郎, 福住達夫: 日本学術振興会製鋼第19委員会資料, (1990), No. 11175.
- (6) F. C. Langenberg and R. W. Lindsay: Trans. AIME, **200**(1954), 967.
- (7) H. Schenck and W. Spieker: Arch. Eisenhüttenw., **30**(1959), 641.
- (8) 片山裕之: 第122, 123回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, (1988), 91.
- (9) T. Isawa, T. Wakasugi, K. Noguchi and N. Sano: Steel Research, **58**(1987), 296.
- (10) T. Wakasugi and N. Sano: Steel Research, **60**(1989), 1.
- (11) 伊藤桂祐, 岸本 誠, 森 克巳: 材料とプロセス, **2**(1989), 1242.
- (12) 溝口庄三, 徳光直樹, 片山裕之, 平田 浩: 日本学術振興会製鋼第19委員会資料, (1990), No. 11180.
- (13) 片山 博, 桃野 正, 清水友孝: 材料とプロセス, **3**(1990), 1186.
- (14) I. Jimbo, M. S. Sulsky and R. J. Fruehan: Proceedings of W. O. Philbrook Memorial Symposium Conference, ISS/AIME, (1988), 133.
- (15) 岩瀬正則: 「金属スクラップからの不純物の除去」シンポジウム予稿, 日本金属学会, (1990), 13.
- (16) 岩瀬正則, 時乗健次: 材料とプロセス, **4**(1990), 17.
- (17) R. R. Brown and F. E. Block: U. S. Bur. Min. Rep. Invest., No. 7218, (1968), 15.
- (18) V. G. Leak, M. M. Fine and H. Dolezal: U. S. Bur. Min. Rep. Invest., No. 7809, (1973), 48.
- (19) R. Hareis and W. G. Darvenport: Met. Tran. B, **13B**(1982), 581.
- (20) 出向井 登, 池田雅宣, 杉浦三朗: 「金属スクラップからの不純物の除去」シンポジウム予稿, 日本金属学会, (1990), 25.
- (21) 永田和宏: 「金属スクラップからの不純物の除去」シンポジウム予稿, 日本金属学会, (1990), 17.
- (22) 雀部 実, 原田衛司: 日本学術振興会製鋼第19委員会資料, (1990), No. 11179.
- (23) 今井 正, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74**(1988), 640.
- (24) 王 潮, 長坂徹也, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77**(1991), 504.
- (25) H. H. Kellogg: Trans. AIME, **188**(1950), 862.
- (26) H. H. Kellogg: Eng. Mining. J., **178**(1977), 61.
- (27) 増子 昇, 原 善四郎, 石田洋一: 東京大学生産研究, **32**(1980), 61.
- (28) 山本龍太郎: 資源と素材, **107**(1991), 95.
- (29) 津村善重: 「金属スクラップからの不純物の除去」シンポジウム予稿, 日本金属学会, (1990), 1.
- (30) 津村善重: 日本学術振興会製鋼第19委員会資料, (1990), No. 11176.
- (31) 講座・現代の金属学 製錬編2「非鉄金属製錬」, 日本金属学会, (1980), 119, 254.
- (32) R. Hultgren: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM, Ohio, (1973).
- (33) M. C. Mangalick: J. Metals, **27**(1975), 6.
- (34) 永山勝久, 豊田勝三郎, 津村善重: 軽金属, **33**(1983), 243.
- (35) G. Dube and V. J. Newbery: AIME Light Metals, (1983), 991.
- (36) D. V. Neff: *Recycle and Secondary of Metals*, Ed. by P. R. Tayler, H. Y. Sohn and N. Jarrett, TMS, (1985), 73.
- (37) 南條道夫, 三村耕司: 軽金属, **33**(1983), 466.
- (38) J. Billstein and J. M. Hitcher: AIME Light Metals, (1985), 1209.
- (39) Product Bulletin Union Carbide, 0199 (1977).
- (40) 向井楠宏, 野崎博司, 有川考俊: 材料とプロセス, **3**(1990), 137.
- (41) C. B. Alcock, V. P. Itokin and M. K. Horrigen: Can. Met. Quart., **23**(1984), 309.
- (42) 李 容 根, 矢沢 彬: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **23**(1967), 14.
- (43) J. Herbertson, F. Dimayuga and R. Harris: *Recycle and Secondary of Metals*, Ed. by P. R. Tayler, H. Y. Sohn and N. Jarrett, TMS, (1985), 97.
- (44) 伸銅工業の概要, 日本伸銅協会編, (1990), 15.
- (45) 島 政雄, 川北鎮雄, 森 誠治: 資源と素材, **107**(1991), 85.
- (46) 野口文男, 中村 崇, 植田安昭: 資源・素材学会平成2年度秋季大会分科研究会資料, (1990), P-7.
- (47) 矢沢 彬, 阿座上竹四: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **23**(1967), 67.
- (48) 講座・現代の金属学製錬編2「非鉄金属製錬」, 日本金属学会, (1980), 315.
- (49) 大石敏雄, 小野勝敏: 日本金属学会会報, **25**(1986), 291.
- (50) G. Kapell and W. Lentloff: J. Metals, **37**(1984), 62.
- (51) H. Hensgen and W. Wuth: Metall, **40**(1986), 1140.
- (52) P. E. Queneau: Met. Trans. B, **8B**(1977), 357.
- (53) Y. Takeda, S. Ishiwata and A. Yazawa: Trans. JIM, **24**(1983), 518.
- (54) 尾上俊雄, 大隅研治, 中村 崇, 野口文男: 日本学術振興会製鋼第19委員会資料, (1990), No. 11177.
- (55) 大隅研治, 中村 崇, 野口文男: 未発表資料.
- (56) 亀田満雄, 矢沢 彬: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **19**(1963), 57.
- (57) R. Ohno: Met. Trans. B, **7B**(1976), 647.
- (58) L. Komorova: Hutn. Listy, **8**(1973), 577.
- (59) 亀谷 博, 山内睦文: 日本鉱業会誌, **89**(1973), 45.
- (60) E. Ozberk, R. I. L. Guthrie: Met. Trans. B, **17B**(1986), 87.
- (61) R. Harris, R. J. McClincy, E. F. Riebling: Can. Met. Quart., **24**(1987), 1.
- (62) 高橋國彦: 日本鉱業会昭和61年度秋季大会分科研究会資料, (1986), Q-4.
- (63) 阿座上竹四: 化学と工業, **42**(1989), 1982.
- (64) 西村山治, 芝田準次: 資源・素材学会平成2年度秋季大会分科研究会資料, (1990), U-4.
- (65) 浜田善久, 佐藤修彰: 資源と素材, **107**(1991), 109.
- (66) 中廣吉孝, 大和田秀二: 資源と素材, **107**(1991), 119.