

# 非鉄金属の精錬, 精製, リサイクル (抜粋)

関西大学 化学生命工学部  
竹中 俊英

## 金属の製錬とリサイクル

**製錬**：鉱石から金属を抽出する …… **化学的分離**が主

- ・「脈石」と呼ばれる不純物を含む
- ・多くの場合, 金属は化合物状態で存在する  
→ 酸素や硫黄と分離が必要

**リサイクル**：廃棄工業製品から金属を抽出する …… **物理的分離**が主

- ・雑多な金属, 非金属からなる
- ・多くの場合, 金属は金属状態で存在する  
→ 状態を変えずに利用することが望ましい

**都市鉱山**：工業製品(廃棄物)を鉱石にみたてた概念

- ・かなりの量が存在

多元素体から特定元素を**分離**・抽出することでは同じ

## 「分離」は本質的に エネルギー消費プロセス

$$\Delta S^M = -R \sum N_i \{ T (\partial \ln a_i / \partial T)_{P, n_i} + \ln a_i \}$$

$$\Delta S^M_{ideal} = -R \sum N_i \ln N_i \quad \bullet \bullet \text{理想溶液}$$

$$N_i: \text{モル分率} \quad < 1$$

混ぜること → 本質的に エントロピー は増える

**自発的に進む**

分けること → 本質的には自発的に進まない

$$\text{分離仕事: } W = -RT \ln N \quad > 0$$

3

## 金属の製造

	主な鉱石とその成分		主な製造法
鉄	鉄鉱石	$Fe_2O_3$ + 脈石	高炉+転炉
アルミ	ボーキサイト	$Al_2O_3 + Fe-Si-O$ + 脈石	<b>Bayer法 + Héroult法</b>
銅	黄銅鉱	$CuFeS_2$ + 脈石	酸化製錬 + 電解精製
マンガン	酸化鉱	$Mn-O$ + 脈石	(フェロマンガン製造)
チタン	イルメナイト	$FeTiO_3$ + 脈石	<b>Kroll法</b>
マグネシウム	ドロマイト 鹼水	$MgCO_3 + CaCO_3$ + 脈石 $MgCl_2 + NaCl$ + 水	熱還元 ( <b>Pidgeon法</b> ) 熔融塩電解法

## コモンメタルの世界年間生産量 (おおよそ)

Fe	Al	Cu	Pb	Zn	Sn
> 16億 t	~6000万 t	~ 2000万 t	~ 1000万 t	~ 1300万 t	> 30万 t

## 代表的レアメタルの世界年間生産量 (おおよそ)

Cr	Ni	Co	W	RE	Pt
~ 2300万 t 鉍石ベース	> 100 万t 鉍石ベース	~ 5万 t 鉍石ベース	~ 10万 t ?	> 10万 t 酸化物換算	~ 200 t 金属
Li	Ti	Mg	$\frac{2M_{Nd}}{M_{Nd2O3}} = 0.86$ 統計年が必ずしも統一されていません		
>4万t 金属換算	20万t 金属	80万t 金属			

$$\frac{M_{Li_2CO_3}}{2M_{Li}} = 5.3$$

マグネシウムはもっと利用されてもいい

Al, プラスチックの代替に使えれば軽量性を活かせる

5

## 金属製錬のステップ

鉍石から、金属化合物を抽出する



① 還元しやすい状態に整える



② 金属化合物を還元する

..この工程が中心ではある

**化学還元 (還元剤)**

炭素(CO), 水素, 活性金属

**電解還元**

**熱分解・不均化反応**



③ 得られた金属と副成物・溶媒を分離する

..工業的に重要



④ 得られた金属の状態を整える(塊, 板, 線, 粉, ...)

## 金属のリサイクル

	工程(内)スクラップ	市中スクラップ
品位	高いものが多い (管理されていれば)	低いものが多い
発生場所	集中・・・工場	分散
発生時期	予測しやすい (生産量・工程により決まる)	予測できない



現状	広くリサイクルされている	一定の条件を満たすもののみ リサイクルされている
----	--------------	-----------------------------

ISO14001

7

### 市中スクラップからのリサイクル対象金属

経済的に見合う金属                      ... *Fe, Al, Cu, 貴金属, Co, In, Pb etc*

- ・量が多い
- ・処理が比較的容易
- ・単価が高い
- ・回収システムが整備されている **etc**

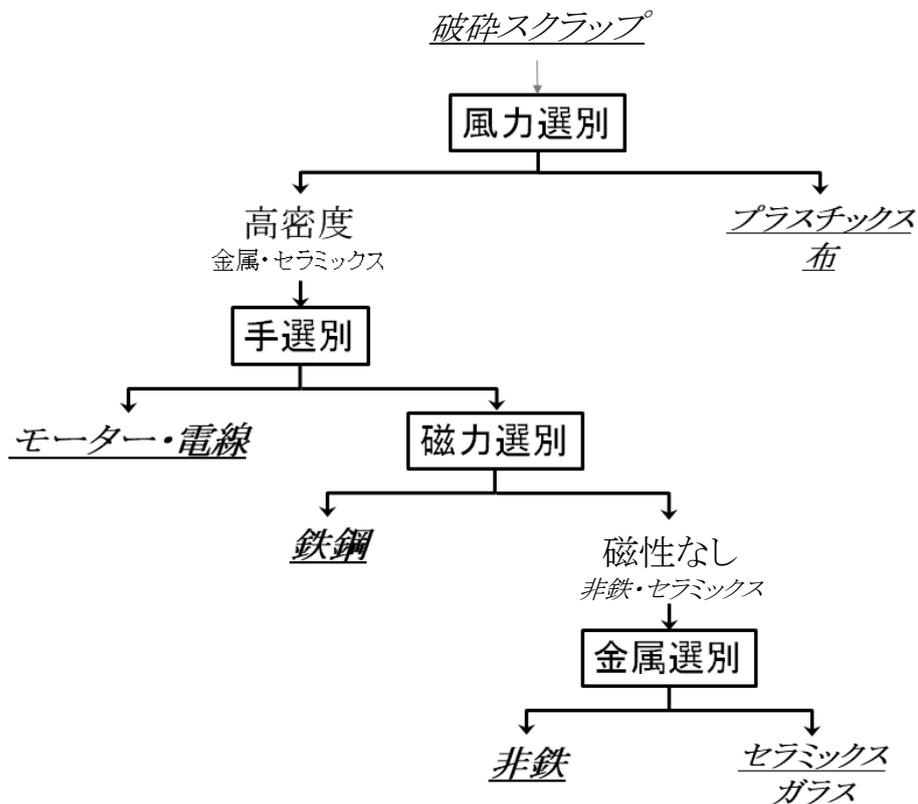
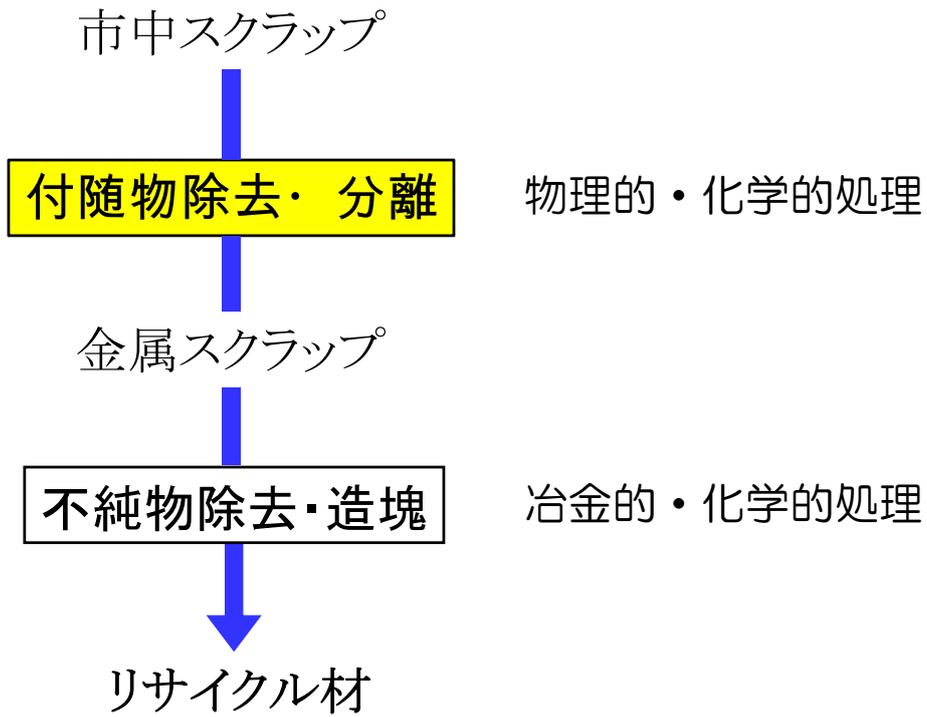
環境対策上必要な金属                      ... *Hg, Pb etc*

上記の処理で付加的に処理できる金属                      ... *Zn etc*

### 十分にリサイクルされていない金属も多い

- ex) ・他金属への合金元素とし利用 *Mg?*  
 ・廃棄物として処分 *Li?*

# 市中スクラップからの金属回収



並べ方や組み合わせ方(複数実施を含む)はいろいろ

# 市中スクラップからの金属回収

市中スクラップ

付随物除去・分離

物理的・化学的处理

Mgスクラップ

不純物除去・造塊

冶金的・化学的处理

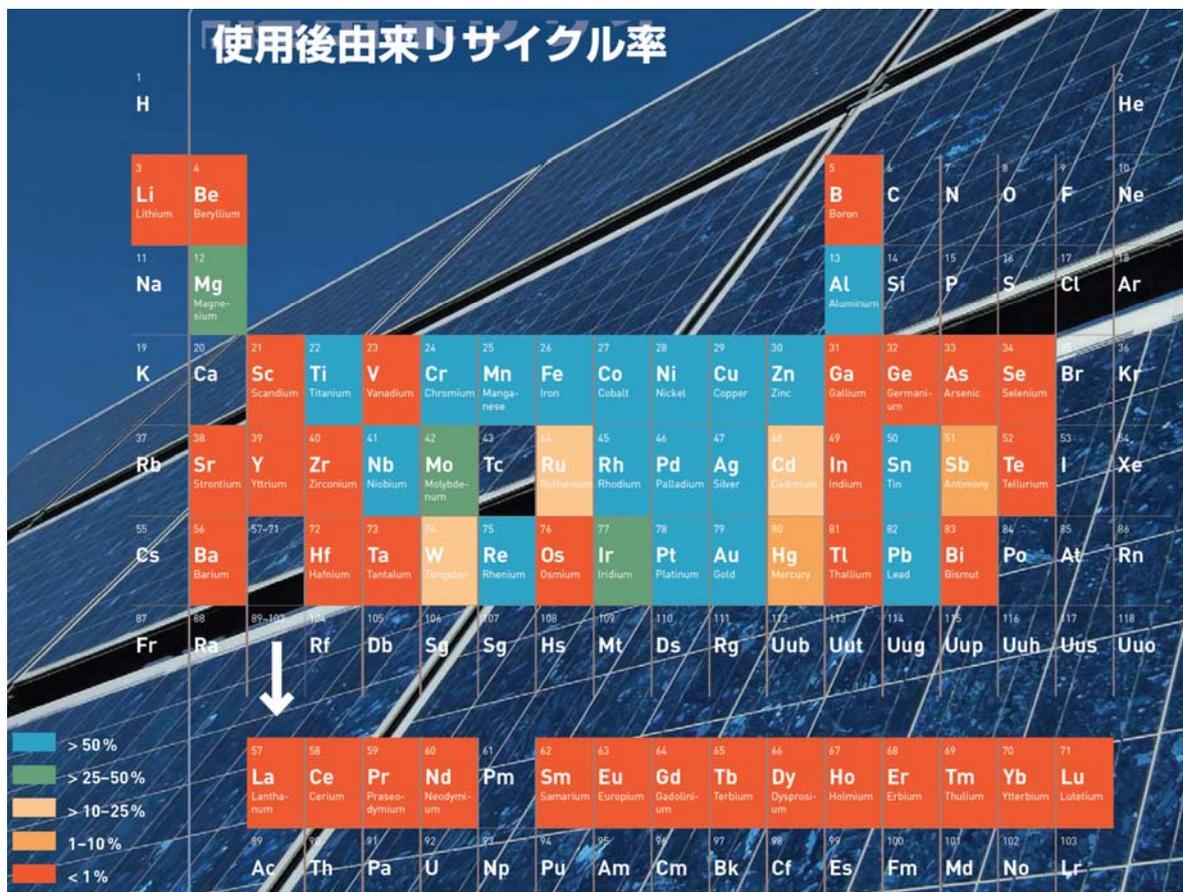
リサイクル材

## 鉄、アルミ二次地金工場

分別 → 溶解  
ブレンド → 成分調整 → 鑄込  
部分酸化  
合金元素添加  
希釈（一次地金）

---

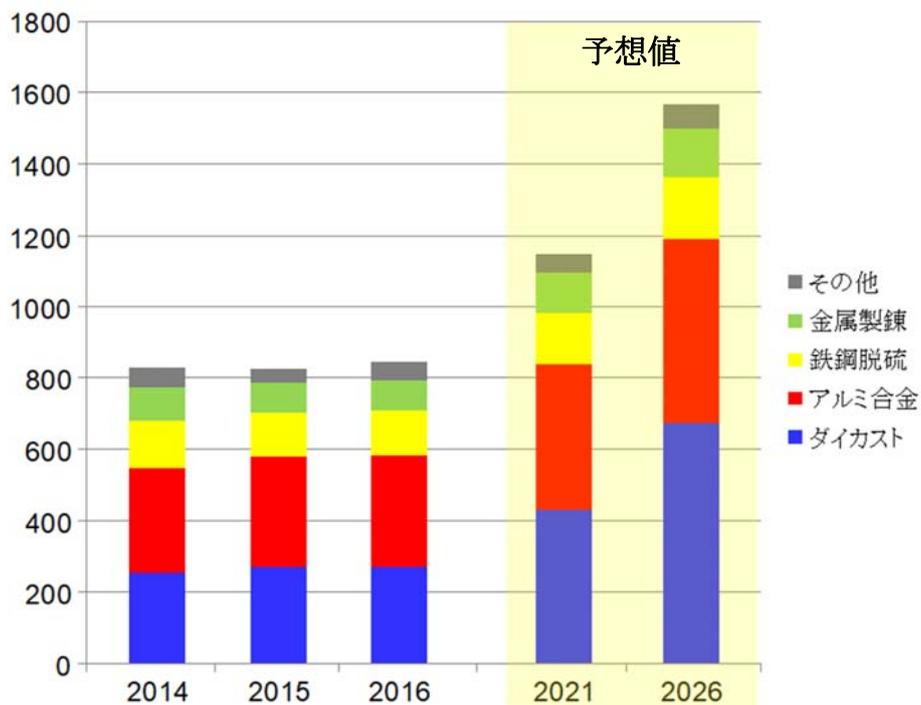
鉄鋼(電炉が主)	主な不純物: $Al, Zn$ 等	… 部分酸化で除去 $Al$ :スラグ、 $Zn$ :揮発
	$Cu$ 等	… 有害
アルミ	主な不純物: $Mg$	… 部分酸化で除去
	$Si, Mn, Cu$	… 問題なし
	$Zn$	… 鑄物材では有害



[http://www.unep.org/resourcepanel/Portals/50244/publications/Recycling%20Rates%20Summary%20\(Japanese\).pdf](http://www.unep.org/resourcepanel/Portals/50244/publications/Recycling%20Rates%20Summary%20(Japanese).pdf)

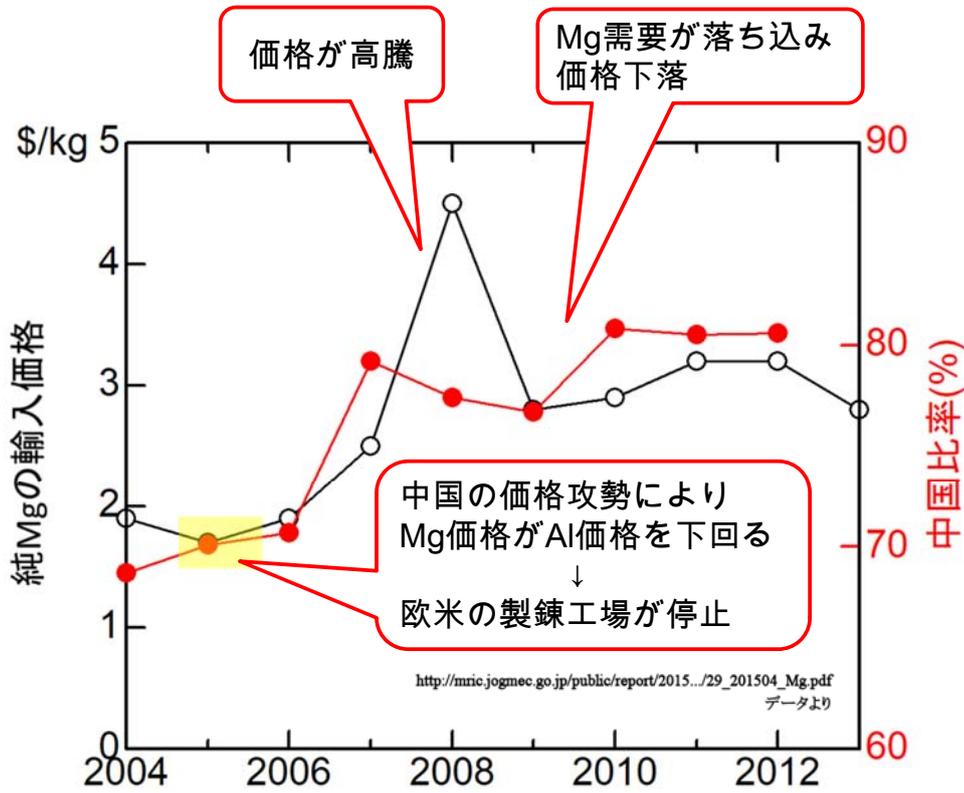
13

### マグネシウム用途別需要(世界)



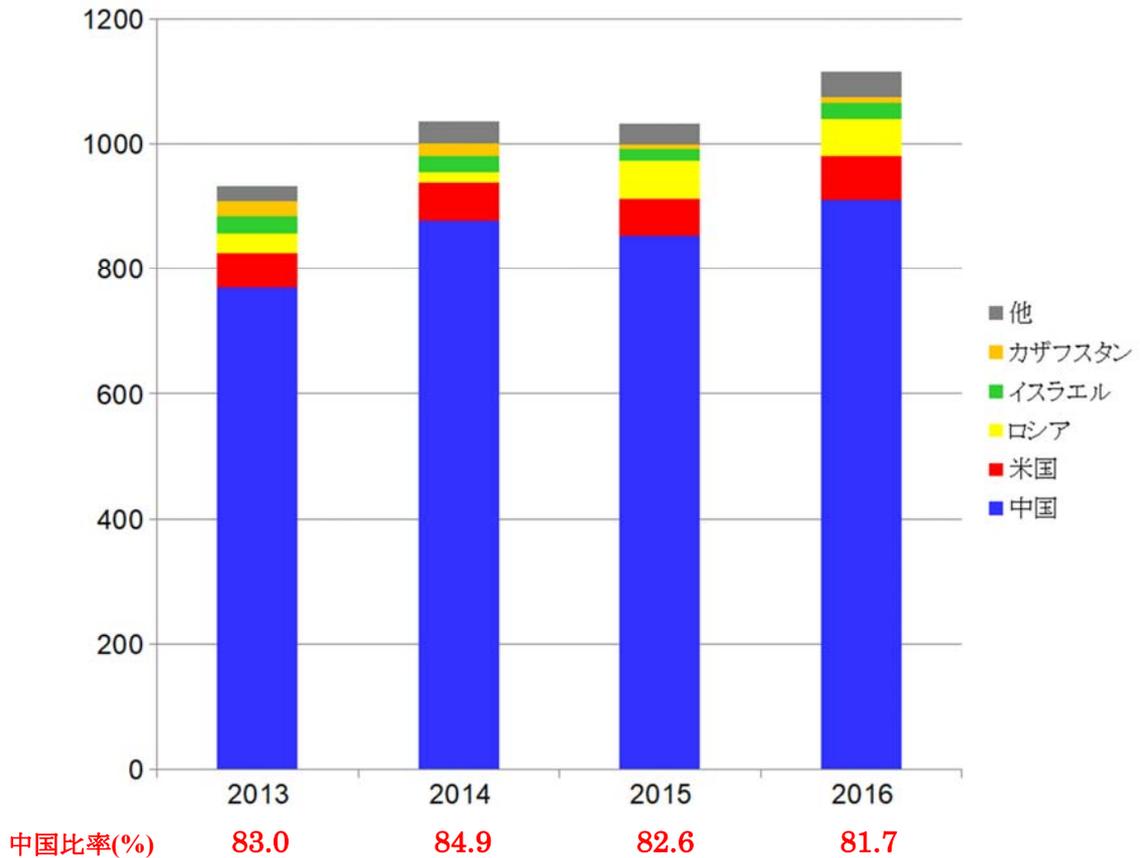
**アルミや鉄鋼添加用が半分(以上)を占める**

日本マグネシウム協会ご提供データ



### 生産(国)の寡占による供給不安

### 純マグネシウム国別生産量推移



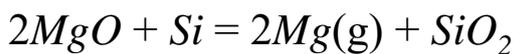
# Mg製錬法

	熱還元法	熔融塩電解法
利点	設備・操作が簡単 稼働・停止が簡単 蒸溜工程を内包 → <b>高純度</b>	連続処理 → 高生産効率 <b>低エネルギー消費</b> …還元法に較べて
欠点	<b>高エネルギー消費</b> バッチ処理 製品が不安定  生産が寡占状態	大規模設備，高度な技術 電気エネルギーの確保 24時間止めれない 電解浴純度の維持 <b>不純物の制御</b> 利用可能資源が偏在

熱還元:  $Mg(\text{蒸気}) + SiO_2(\text{固相})$   
 熔融塩電解:  $Mg(\text{液体}) + \text{熔融塩}(\text{液体}) + Cl_2$

17

## 熱還元法 Pidgeon法 etc $MgCO_3-CaCO_3$ の Fe-Si 還元



高温の真空容器内で還元  
 ~1450K, ~1Pa, 8~10hr

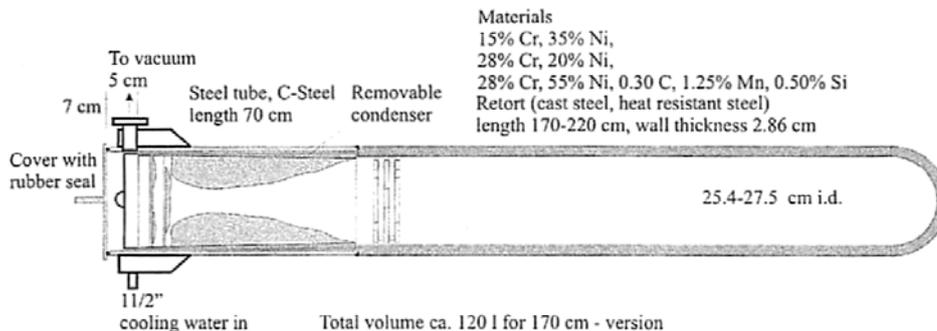


Fig. Pidgeon retort

A. Ditzel, et al., World of Metal. -ERZMETALL, vol.57, pp.251-257, 2004.

- 設備・操作が簡単  
稼働・停止が簡単  
蒸溜工程を内包
- × 高エネルギー消費  
バッチ処理  
製品が不安定

18

	MgCO <sub>3</sub> 熱分解	MgO, Si加熱	MgOの還元	計
必要エネルギー (MJ/kg-Mg)	4	3	24	> 30
CO <sub>2</sub> 発生量(kg/kg-Mg)				
石炭加熱の場合	0.6	0.5	3.5	
化学的発生量	1.8			
加算	5 CaCO <sub>3</sub> 分解考慮	0.5	3.5	9

石炭の発熱量: 25 MJ/kg

- + ドロマイト, CaO, Feの加熱エネルギー
- + 容器の加熱, 真空排気
- + Si生産
- etc

現状: 一般には **>25kg-CO<sub>2</sub>/kg-Mg**

19

## 溶融塩電解法

~MgCl<sub>2</sub>を含む溶融塩を電気分解~

溶融塩中:  $MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$

陰極(一極):  $Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$

陽極(+極):  $2Cl^- \rightarrow 2Cl_2 + 2e^-$

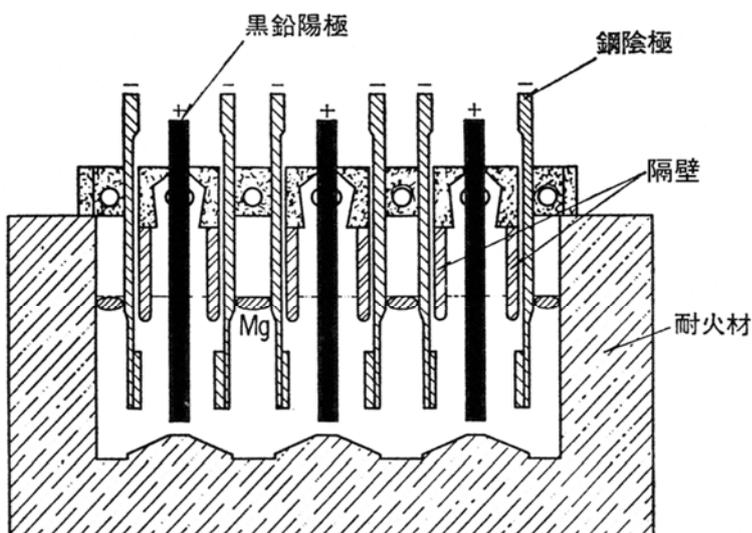


図6-22 IG 電解炉の構造



電析物(Mg金属)

## 熔融塩電解法のエネルギー、CO<sub>2</sub>排出量

反応	温度 (K)	理論値		操業値	
		分解電圧(V)	エネルギー (kWh/kg)	槽電圧(V)	電力元単位 (kWh-kg)
$MgCl_2 \rightarrow Mg + Cl_2$	~950	2.5	~6	~5	13.5

理論CO<sub>2</sub>排出量: ゼロ ← 水力, 太陽光, 原子力...

エネルギー消費は 理論エネルギーの2倍強

CO<sub>2</sub>排出量:

一般には 10kg/kg-Mg

水力発電のみであれば **6kg/kg-Mg程度** → AI電解に負けていない

苦汁由来MgOを原料とする熔融塩電解も同様

13.5MWの電力があれば... 24 ton/day → 約1万トン/年

**ちょうど目指す苦汁の量**

(原発: ~1 GW/炉, 特定電力事業者: 20~500 MW/事業所)

*confidential*

21

Table 5. Estimated energy consumption and GCI of primary Mg production [3,5,15]

Process parameters	Electrolytic process	Pidgeon process
Energy consumption MJ/Kg Mg ingot	101 <sup>(a)</sup>	354 <sup>(b)</sup>
Global climate impact (GCI) Kg CO <sub>2</sub> per Kg Mg ingot	21 <sup>(c,d)</sup>	42 <sup>(b,d)</sup>

現在は  
かなり改善  
されている

*E.Aghion, et al.; Proc. 65<sup>th</sup> IMA, pp.97-104, 2008.*

## Mg一次地金製造の課題

資源戦略上の脆弱性

CO<sub>2</sub>排出量の削減(省エネにも直結)

## Mgのリサイクル

1次地金製造に対して 省エネ、CO<sub>2</sub>削減、資源戦略上の価値 あり

		理論エネルギー(MJ/kg)	実エネルギー (MJ/kg)
リサイクル法	再溶解+精製法	~ 1	?
	真空蒸留法	~ 7	?
(1次地金) 製錬法	溶融塩電解法	~ 20	~ 50

23

## マグネシウムのリサイクル

工程内スクラップ:

<現状> 積極的にリサイクルされている

市中スクラップ: Mg製品の寿命は一般に長くないため**必要性は高い**

<現状> 主として鉄鋼脱硫用やAl合金添加用等に利用  
Mg材料へのリサイクルは限定的

→ 効率的なリサイクル法も未確立

国内のMgリサイクル量に関する統計なし

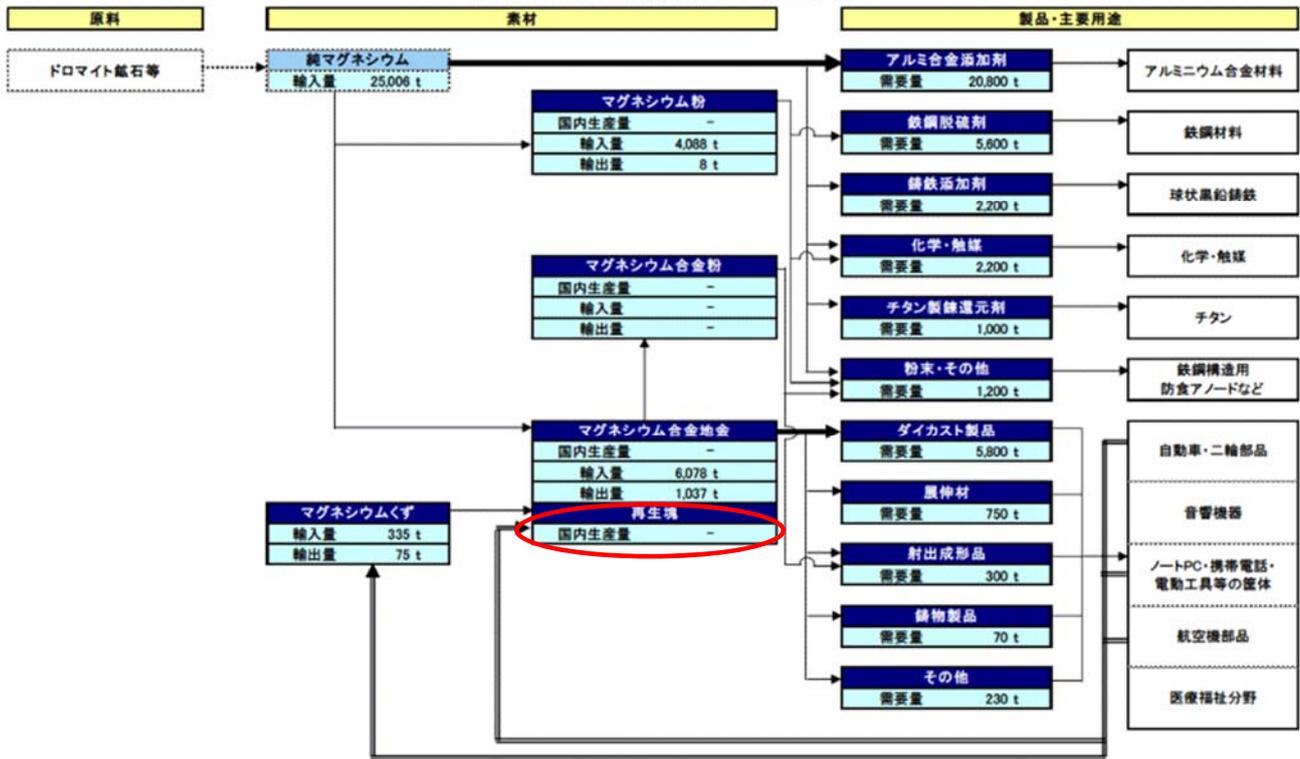
国内再生企業: 6社



海外には大手再生企業が操業中

24

マグネシウムのマテリアルフロー(2015年)



原料の輸出入なし   
  国内生産あり   
  輸出入のみ  
 → 製造フロー (国内製造あり)   
 → 製造フロー (国内製造なし)   
 → リサイクルのフロー

純分換算率: マグネシウム合金90%, その他100%

Mgリサイクルの実態は不明

[http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2017/06/29\\_201701\\_Mg.pdf](http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2017/06/29_201701_Mg.pdf)

## Mgをリサイクルする際に除去が必要な混入金属

- |     |  |   |
|-----|--|---|
| Al  | ○ 合金元素としては問題は少ない<br>× 用途が競合. 多量の混入は問題            | .. 効率的分離法: <b>未</b>                     |
| Fe  | ○ 磁力選別が使える<br>× 耐食性に大きな悪影響<br>( < 50ppm ? )      | 溶湯へのMn添加により<br>.. 晶析除去可能<br>(多量のスラッジ発生) |
| Cu  | ○ 比重差は大きい<br>× 耐食性に大きな悪影響<br>( < 100~200ppm ? )  | .. 効率的分離法: <b>未</b>                     |
| SUS | ○ 比重差は大きい<br>× Niが耐食性に大きな悪影響<br>( < 10~20ppm ? ) | .. 効率的分離法: <b>未</b>                     |

# エンドユーザーからのMgスクラップの処理

非鉄スクラップ

付随物除去・分離

物理的・化学的処理

Mgスクラップ

不純物除去・造塊

冶金的・化学的処理

リサイクル材

## 非鉄金属スクラップ → Mgスクラップ へ

非鉄スクラップ

分解・破碎

必要な場合は 人手  
シュレッダー

分離・分別

人手  
湿式比重選別  
LIBSソーター

予備処理

塗装除去・・・蒸気処理等  
洗浄

効率的なプロセスを  
検討している段階

Mgスクラップ

# エンドユーザーからのMgスクラップの処理

非鉄スクラップ

付随物除去・分離

物理的・化学的処理

Mgスクラップ

不純物除去・造塊

冶金的・化学的処理

リサイクル材

## Mgのリサイクル (王道)

Mgスクラップ

高度精製

真空蒸留法 etc.

高純度Mg

再溶解

Al等添加材

精製

Mg合金素材

固相処理

Mgは1次地金製造の3%のエネルギーでリサイクル可能

= 「再溶解」+「精製」パス

Mgの精製: 不純物の選択酸化はほぼ不可能

→ 分配除去・晶析・無害化

## Mg電池材料のためのリサイクル

- ・一般的な構造材料用とは異なる要求性能 ……Al, Fe, Cuは？

➡ 構造用材料と補完できる可能性あり

- ・必要量・発生量は

メガソーラー: 1MW × 6h/day → 1.3t-Mg/day程度

電気自動車: 30kWh → 7kg-Mg程度

31

## Mgの製錬とリサイクル

製錬: 供給国の偏在が最大のネック  
省エネルギー, 低CO<sub>2</sub>排出量の製造法の開発が急務

リサイクル: 工程内スクラップに関しては実施  
市中スクラップのリサイクル法は未確立  
→ 利用を拡大する上で必要不可欠

32