

## 銅製錬工程における未回収有価金属の効率的回収法の開発 Development of an Efficient Recovery Method for Unrecovered Valuable Metals in the Copper Smelting Process

石原 真吾<sup>a</sup>, 打越 雅仁<sup>a</sup>, 加納 純也<sup>a</sup>, 岡本 秀征<sup>b</sup>, 川西 咲子<sup>a</sup>, 塩沢 優大<sup>a</sup>  
Shingo Ishihara<sup>a</sup>, Masahito Uchikoshi<sup>a</sup>, Junya Kano<sup>a</sup>, Hideyuki Okamoto<sup>b</sup>, Sakiko Kawanishi<sup>a</sup>,  
Yudai Shiozawa<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 東北大学多元物質科学研究所, <sup>b</sup> 住友金属鉱山(株)

<sup>a</sup> IMRAM, Tohoku University, <sup>b</sup> Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.

銅製錬工程において排出される転炉煙灰から有価金属である錫を回収することを目的とし、転炉煙灰中での錫の化学状態を明らかにするため XAFS 測定を行った。粉碎によるメカノケミカル効果を利用した分離、回収を目指し、粉碎前後の試料の測定を行った。透過法による測定の結果、煙灰中の錫は SnO<sub>2</sub> の状態であることが明らかとなり、粉碎による錫の化学状態の変化はごくわずかであることがわかった。

**キーワード：** 銅製錬、錫、煙灰、XAFS、粉碎、メカノケミカル

### 背景と研究目的：

ガリウムやゲルマニウムなどのレアメタルは、自動車、IT 製品をはじめとする高付加価値・高機能製品に必須の素材であり、その安定供給は我が国製造業の国際競争力の強化において極めて重要である。これらの資源の消費量は近年急速に拡大しており、国際需給の逼迫や国際価格の乱高下を引き起こしている。さらに、資源国の資源ナショナリズムの台頭や一部の国による輸出規制等の国家管理が強化される現状からも、レアメタル等の鉱物資源の安定供給確保を図ることは喫緊の課題となっている。一方で、非鉄金属精錬は多種類の元素を含む鉱石から有価金属を取り出す技術であり、銅やニッケルなどの有価金属を鉱石資源から分離・精製するために行われている。

銅製錬工程においては、原料鉱石や銅精鉱中にも銅以外の不純物を多量に含んでいることが知られており、これらの成分は製錬工程で煙灰に濃縮される。特に、モリブデン、バナジウム、ガリウム、ゲルマニウムといったレアメタルが含まれていることから、銅製錬工程においてこれまで未回収であった有価金属を同時に分離・回収することができれば、銅製錬の高効率化のみならず我が国の国際的な資源競争力の強化につながると考えられる。そこで本研究では、銅製錬工程における原料鉱石や煙灰からのレアメタル回収を目的とし、粉碎に因るメカノケミカル効果を利用した物理・化学的分離法の提案を試みている。粉碎前および粉碎後の試料の XAFS スペクトルデータを取得し、粉碎が煙灰中の錫の化学状態に与える影響を明らかにするため測定を行った。

### 実験：

As-received、乾式粉碎で粉碎時間を 0.5, 2, 5 h とした計 4 種の試料の測定を行った。粉碎機は P-7(Fritsch, Germany) を使い、容積が 80 ml でジルコニア製のポットを使用した。ボール材質もジルコニアであり、Ø15 mm ボールを 7 個充填して粉碎を行った。粉碎時の回転速度は 700 rpm とした。測定対象元素は錫で、K 吸収端の測定を行った。モノクロ結晶面方位はシリコンの(111)面を使い、透過法にて測定を行った。窒化ホウ素を用いて適切に試料粉末を希釈し、13 mm 径ペレットに成形して測定を行った(図 1)。

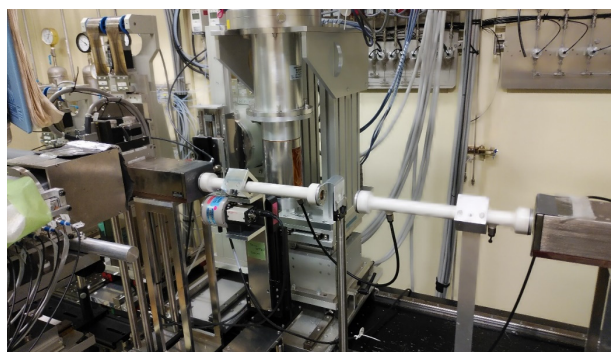


図 1. 測定時の装置レイアウト

### 結果および考察：

As-received での煙灰試料、標準試料としてメタルの錫、粉末状の SnO、SnO<sub>2</sub> について得られた XANES スペクトルを図 2 に示す。図 2 より、各試料のスペクトルのピーク位置は、Sn、SnO、SnO<sub>2</sub> の順に高エネルギー側にシフトしており、煙灰中の錫のスペクトルは SnO<sub>2</sub> に最も近いことがわかった。

図 3 には、As-received、標準試料としての SnO<sub>2</sub> に加えて粉碎時間の異なる 3 種の粉碎後試料のフーリエ変換後 EXAFS スペクトルを示す。いずれの試料も約 1.5 Å の位置に第一近接の酸素原子のスペクトルが観察された。約 4 Å 以遠では、粉碎後試料のスペクトルが As-received の状態と異なっていることがわかる。これは、粉碎により Sn が異なる元素と結合し、新たな化合物が生成された可能性もあるが、スペクトル形状の変化がわずかなことから、結晶構造や対象性が乱れたことが原因による変化であると考えられる。これらの結果から、煙灰中の錫は+4 価の酸化物で SnO<sub>2</sub> の状態で存在しており、粉碎による錫の化学状態への影響は小さいことがわかった。

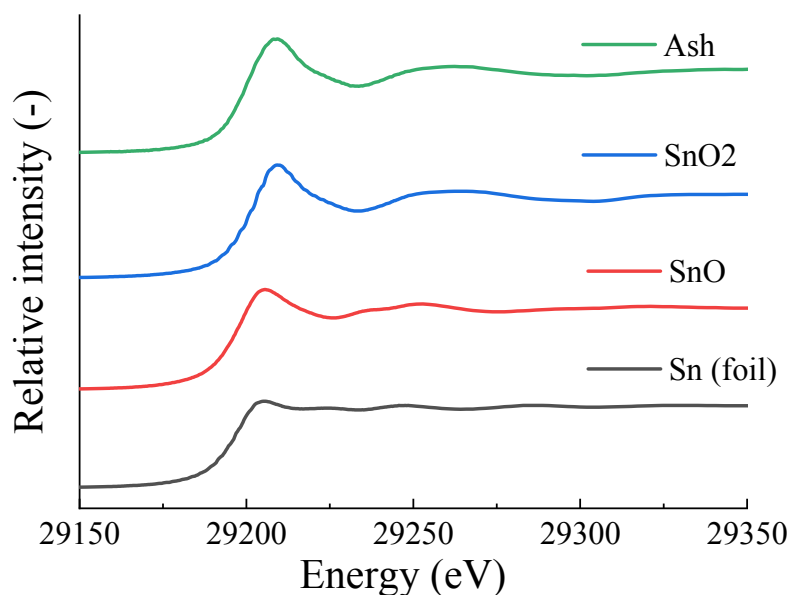


図 2. 煙灰および標準試料（メタルの Sn、粉末状の SnO、SnO<sub>2</sub>）の XANES スペクトル

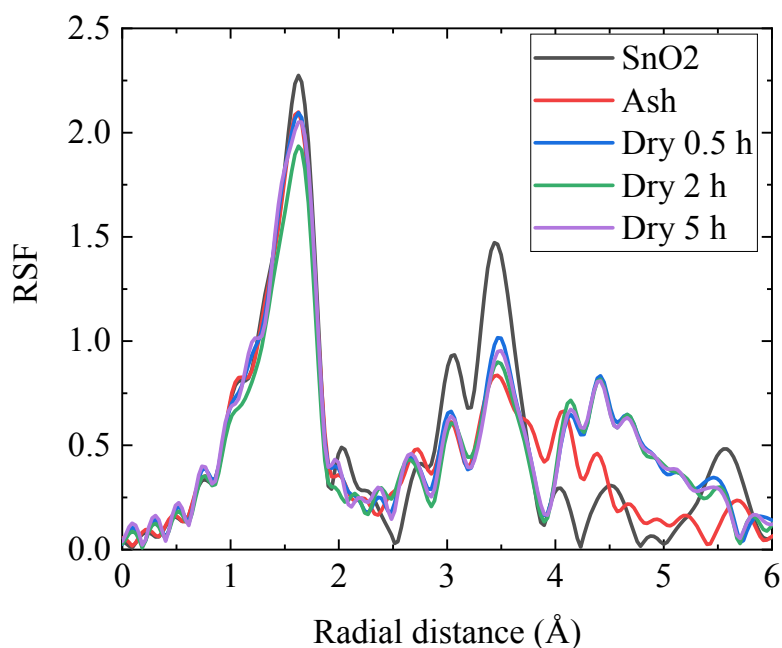


図 3. 粉碎前後の煙灰試料の EXAFS スペクトル