

金属二次資源の再溶融リサイクルプロセスにおける不純物除去性の熱力学解析

盧 鑫*

1. はじめに

金属生産は社会・経済の発展と深く結び付いている。図1に各金属の世界生産量の歴史的な変化を示す。生産規模は何十億トン(鉄鋼)から数万トン(コバルト)まで大きく異なるが、生産量は、いずれも急激に増加している⁽¹⁾。特に、2000年以降の経済発展の加速に伴って、10年間で各金属の生産量はおよそ倍に増加した。その中で、ニッケルとコバルトは、耐熱材料として航空機のジェットエンジンや発電機の高圧タービン等に使用されている。また、リチウムイオン電

池(LiBs)の正極に不可欠な材料として、ニッケルとコバルトのエネルギー産業、電気自動車等の分野への需要が増加している。シリコンは、太陽光発電システムにとって不可欠な材料として、近年需要量が継続的に伸びている。

従来、これらの金属は天然鉱石を原料とし抽出、製錬(一次製錬)されている。しかし、鉱石を原料とした一次製錬は、下記のような環境問題や資源問題等を有し、金属素材の持続的な供給が懸念されている。

- エネルギー多消費及び温室効果ガスの排出⁽²⁾⁻⁽⁴⁾
- 鉱石品位の低下⁽⁵⁾
- 資源の偏在、供給の寡占(特にコバルト等)⁽⁶⁾
- 鉱山開発、採鉱等を含む一次製錬プロセスの生物多様性への負荷⁽⁷⁾

そこで、都市鉱山に蓄積されている使用済み金属製品である金属二次資源の効率的なリサイクルが、資源の持続的な供給問題や、天然資源からの金属抽出に伴う環境問題の解決に重要である⁽⁸⁾。図2に、金属二次資源のリサイクルフローのイメージを示す。金属二次資源は、一般的に様々な元素が添加された合金として存在しており、一次資源の鉱石とは異なる物理化学的特徴を有する。合金元素は回収目的金属のリサイクルに対して不純物となることが多く、再溶融プロセスによりスラグ相や、ガス相、溶媒金属等へ除去することが重要である。この課題に対して、著者は熱力学解析に基づき、再溶融プロセスにおける各不純物元素の除去限界あるいは回収目的金属の精製限界を定量的に評価した。本稿では、代表例として、ニッケル、コバルト、及びシリコンなどの二次資源の再溶融リサイクルにおける合金元素の除去限界を系統的に評価した研究成果を報告する。

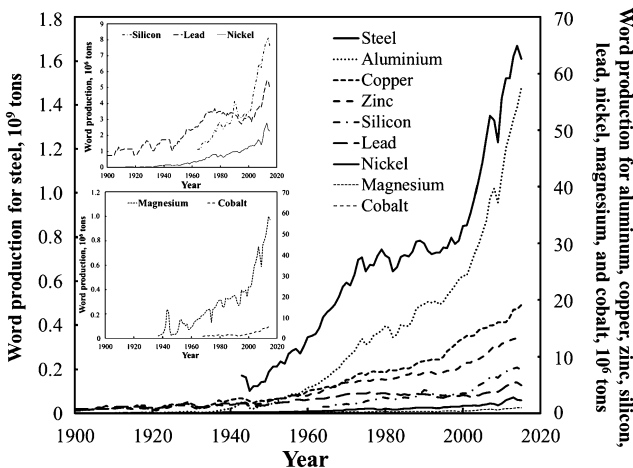


図1 1900年以降の鉄鋼、アルミニウム、銅、亜鉛、シリコン、鉛、ニッケル、マグネシウム、コバルトなどの世界生産量変化。

* 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻; 助教(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02-304)
Thermodynamic Evaluation on the Removability of Impurity Elements during the Recycling of Secondary Metal-resources by Re-melting;
Lu Xin (Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: thermodynamic evaluation, distribution tendency, rare-metal recycling, re-melting, impurity removal
2020年3月30日受理[doi:10.2320/materia.59.495]

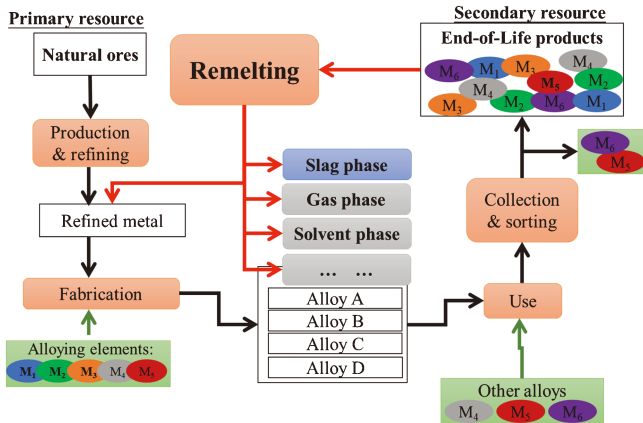


図2 金属二次資源のリサイクルフロー。
(オンラインカラー)

2. 金属リサイクルにおける不純物の除去及びその熱力学

金属二次資源は、一次資源の鉱石と異なる物理化学的特徴を有する。金属製品を製造する際、性能を最大化するため様々な合金元素を添加する。そのため、使用済金属製品における元素の組み合わせは天然資源よりも遥かに複雑になる。一例として、図3にNi基とCo基スーパーアロイ(超合金)の組成を示す。スーパーアロイは最も重要なニッケル、コバルト系合金であり、耐腐食性や耐酸化性、高温強度といった特性を担保するために、Ni, Coを基材としつつ、添加される合金元素の組成には非常に大きな幅がある。図3に示すように、典型的なNi基スーパーアロイは、Niの他、Fe, Cr, Mo, W, Ti, Al, Co, Mnなどの合金元素を含む。特に、代表的な合金元素であるCr, Fe, Moなどを10 mass%以上を混入した合金も存在する。使用済みNi基スーパーアロイからNiをリサイクルする際、それらの合金元素は不純物として取り扱われ、回収目的金属であるNiからの除去可能性はNiのリサイクルの資源効率にとって極めて重要である。

使用済み金属製品などの金属二次資源のリサイクルにとって、回収目的金属元素を他の合金元素と効率的に分離すること、いわゆる回収目的金属の精錬性が肝心である。再溶融プロセスを利用した目的金属のリサイクルについて、合金元素の除去限界はその合金元素の目的金属溶媒相と他の相への平衡分配率によって決定される。図4に典型的な合金元素除去法として、酸化、蒸発、溶媒抽出及び一方向凝固の概念図を示す。一般的に、アルミニウムや鉄、マグネシウム、チタン、ニッケルなどの金属の再溶融プロセスにおいて、合金元素はスラグ相(あるいはフラックス相)、あるいはガス相へ除去される。その場合、合金元素の除去限界はその合金元素の目的金属溶媒相とスラグ相(あるいはフラックス相)、及び目的金属溶媒相とガス相への平衡分配率に依存する。一方、他の溶媒金属を使って、シリコン二次資源を抽出・精錬する際、合金元素の除去限界はその合金元素の溶媒金属とシリコンへの分配率で決められる。また、一方向凝固法でシリコン

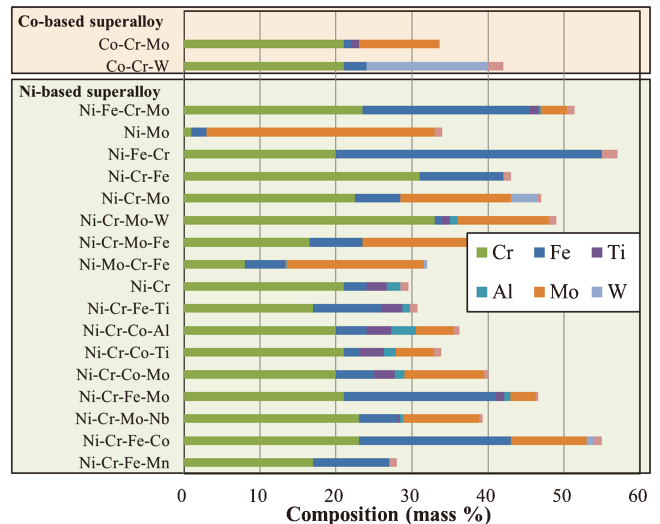


図3 典型的なニッケルおよびコバルト基スーパーアロイの組成(ASTM標準; C, P, S及び他の微量元素は含まない)⁽⁹⁾。(オンラインカラー)

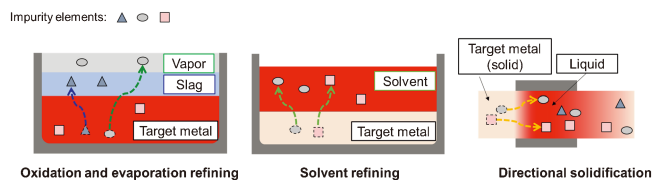


図4 酸化や蒸発、溶媒抽出、一時凝固による回収目的金属から合金元素の除去の概念図。(オンラインカラー)

をリサイクルする際、合金元素の除去限界は液体シリコンと固体シリコンへの分配率に決定される。再溶融などのリサイクルプロセスにおける合金元素の除去性は、温度、酸素分圧、真空度、スラグ組成、溶媒金属種類などに大きく影響され、熱力学的な解析に基づいて、定量的に評価できる。

典型例として、合金元素の目的金属相、スラグ相、ガス相への平衡分配率を表すパラメーターを以下の式を用いて導出した⁽⁹⁾⁻⁽¹⁷⁾。

$$M(1) \text{ (in molten metal)} = M(g) \text{ in gas} \quad (1)$$

$$L_{\text{gas/metal}} = \frac{p_M}{p_{\text{metal}}} = \frac{a_M(1)p_M^\circ}{p_{\text{metal}}} = \frac{\gamma_M(1)x_M(1)p_M^\circ}{p_{\text{metal}}} \quad (2)$$

$$M(1) \text{ (in molten metal)} + \frac{n}{2} O_2(g) = MO_n \text{ in slag} \quad (3)$$

$$K_3 = \frac{x_{MO_n} \gamma_{MO_n}}{x_M(1) \gamma_M(1) (p_{O_2}/p^\circ)^{n/2}} \quad (4)$$

$$L_{\text{slag/metal}} = \frac{x_{MO_n}}{x_M} = \frac{K_3 \gamma_M(1) (p_{O_2}/p^\circ)^{n/2}}{\gamma_{MO_n}} \quad (5)$$

ここで、 $L_{\text{gas/metal}}$ と $L_{\text{slag/metal}}$ は合金元素のガス相と目的金属相、及びスラグ相と目的金属相への分配率である。 p_M° , p_M , p_{metal} はそれぞれ純物質 M の蒸気圧(atm), 溶媒中に溶解する合金元素 M の蒸気圧(atm), 回収目的金属の蒸気圧(atm)である。 $a_M(1)$, $\gamma_M(1)$, $x_M(1)$ はそれぞれ回収目的金属中に溶解する合金元素 M の純液体基準の活量, 活量係数

及びモル分率である。 γ_{MO_n} , x_{MO_n} は酸化物 MO_n の純物質基準の活量係数及びモル分率である。 p_{O_2} , p° は酸素分圧 (Pa) 及び気圧単位の換算係数 (101325 Pa/atm) である。 K_3 は反応式 (3) の平衡定数である。 l, g はそれぞれ液体, 気体を示す。

K_3 は以下の式を用いて計算した。

$$K_3 = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_3}{RT}\right) \quad (6)$$

ΔG°_3 は反応式 (3) の標準ギブスエネルギー変化である。 R は気体定数, T は絶対温度 (K) である。

また, 他の溶媒金属を使用した溶媒抽出法によって金属二次資源 (例えば: シリコン) をリサイクルする際, 合金元素の除去限界は以下のように決められる⁽¹⁷⁾。

$$M(s) \text{ in solid metal} = M(l) \text{ in molten solvent} \quad (7)$$

$$K_7 = \frac{a_M(\text{sol.})}{a_M(s)} = \frac{\gamma_M(\text{sol.})x_M(\text{sol.})}{\gamma_M(s)x_M(s)} \quad (8)$$

$$L_{\text{solvent/metal}} = \frac{x_M(\text{sol.})}{x_M(s)} = \frac{K_7\gamma_M(s)}{\gamma_M(\text{sol.})} \quad (9)$$

ここで, $L_{\text{solvent/metal}}$ は合金元素の溶媒金属相と目的金属相への分配率である。 $a_M(\text{sol.})$, $\gamma_M(\text{sol.})$, $x_M(\text{sol.})$ は, それぞれ溶媒金属相に抽出した合金元素 M の純液体基準の活量, 純液体基準の活量係数及びモル分率である。 $a_M(s)$, $\gamma_M(s)$, $x_M(s)$ はそれぞれ回収目的金属相における合金元素 M の純固体基準の活量, 純固体基準の活量係数及びモル分率である。 K_7 は反応式 (7) の平衡定数である。 sol. は溶媒金属相, s は固体を示す。

一方向凝固法を用いたシリコンなどをリサイクルする際, 合金元素の除去限界は以下のように決められる⁽¹⁸⁾。

$$M(s) \text{ in solid metal} = M(l) \text{ in molten metal} \quad (10)$$

$$K_{10} = \frac{a_M(l)}{a_M(s)} = \frac{\gamma_M(l)x_M(l)}{\gamma_M(s)x_M(s)} \quad (11)$$

$$L^{\text{liquid/metal}} = \frac{x_M(l)}{x_M(s)} = \frac{K_{10}\gamma_M(s)}{\gamma_M(l)} \quad (12)$$

ここで, $L^{\text{liquid/metal}}$ は合金元素の溶融した金属部分と凝固した金属部分への分配率である。 K_{10} は反応式 (10) の平衡定数である。 特筆すべきこととして, ここで示された $L^{\text{liquid/metal}}$ はシリコンの一方凝固の一般的な解析に使われている偏析係数の逆数である。

合金元素の除去限界を解析するため, 回収目的金属融体及び固体中における合金元素の活量係数, 溶媒金属中における合金元素の活量係数, スラグ相における合金元素の酸化物の活量係数, 合金元素の標準蒸気圧, 合金元素の酸化, 蒸発, 凝固などの反応の標準ギブスエネルギー変化などの熱力学的なパラメーターを知ることが重要である。 合金元素の活量係数については, 熱力学的計算方法である CALPHAD (Calculation of PHase Diagrams) 法を用いて計算を行った。 CALPHAD 法における, 溶液の混合ギブスエネルギーを計算するため Redlich-Kister 型の式が幅広く使われている⁽¹⁹⁾。 Redlich-Kister 式に基づいて, 溶液の過剰項を示すことで, 溶液中の各成分の活量係数は相互作用係数を利用すれば計算することができる。 回収目的金属は単一金属の場合, 例えば Si 中における合金元素の活量係数は次式で計算される⁽¹⁷⁾。

$$RT \ln \gamma_M = {}^0\Omega_{Si-M}^{liq}x_{Si}^2 + {}^1\Omega_{Si-M}^{liq}x_{Si}^2(4x_{Si} - 3) + {}^2\Omega_{Si-M}^{liq}x_{Si}^2(2x_{Si} - 1)(6x_{Si} - 5) + {}^3\Omega_{Si-M}^{liq}x_{Si}^2(2x_{Si} - 1)^2(8x_{Si} - 7) \quad (13)$$

CALPHAD 法に基づいて, シリコン希釈融体中における合金元素の活量係数の解析は, 先行研究で検討したしたので, 詳細についてはそちらを参考にしてほしい⁽¹⁸⁾。

回収目的金属は合金である場合, 例えば Ni-Co 合金における合金元素の活量係数は次式で計算される⁽⁹⁾。

$$RT \ln \gamma_M = x_{Ni} \left[\begin{aligned} & x_{Co} {}^0\Omega_{M-Ni} (1 - x_M) + {}^1\Omega_{M-Ni} (-x_{Ni} + 2x_Mx_{Ni} + 2x_M - 2x_M^2) \\ & + {}^2\Omega_{M-Ni} (x_M - x_{Ni}) (-x_{Ni} + 3x_Mx_{Ni} + 3x_M - 3x_M^2) \\ & + {}^3\Omega_{M-Ni} (x_M - x_{Ni})^2 (-x_{Ni} + 4x_Mx_{Ni} + 4x_M - 4x_M^2) \end{aligned} \right] \\ + x_{Co} \left[\begin{aligned} & {}^0\Omega_{M-Co} (1 - x_M) + {}^1\Omega_{M-Co} (-x_{Co} + 2x_Mx_{Co} + 2x_M - 2x_M^2) \\ & + {}^2\Omega_{M-Co} (x_M - x_{Co}) (-x_{Co} + 3x_Mx_{Co} + 3x_M - 3x_M^2) \\ & + {}^3\Omega_{M-Co} (x_M - x_{Co})^2 (-x_{Ni} + 4x_Mx_{Co} + 4x_M - 4x_M^2) \end{aligned} \right] \\ + (-x_{Ni}x_{Co}) \{ {}^0\Omega_{Ni-Co} + 2{}^1\Omega_{Ni-Co} (x_{Ni} - x_{Co}) + 3{}^2\Omega_{Ni-Co} (x_{Ni} - x_{Co})^2 \} \\ + \Omega_{M-Ni-Co} x_{Ni}x_{Co} (1 - 2x_M) \{ {}^0\Omega_{Ni-Co} + 2{}^1\Omega_{Ni-Co} (x_{Ni} - x_{Co}) + 3{}^2\Omega_{Ni-Co} (x_{Ni} - x_{Co})^2 \} \quad (14)$$

ここで, Ω は各成分の相互作用係数であり, 温度の関数である。

$${}^p\Omega = {}^pA + {}^pB \cdot T + {}^pC \cdot \ln T + {}^pD \cdot T^2 \quad (2-7)$$

ここで, pA , pB , pC 及び pD は定数である。 p は Redlich-Kister 式のパラメーターの級数を示し, 一般的に 0~3 の範囲にある。 各合金系において, CALPHAD 法に基づいた各成分間の相互作用係数のアセスメントに関する研究は既に行われている。 それらの相互作用係数を利用すれば, 各温度, 各濃度において合金元素の活量係数が計算できる。

再溶融プロセスに使用するスラグ中の合金元素の活量係数

は, スラグ組成の調整によって制御されるが, 本研究では, 実際のスラグにおける酸化物の活量係数を考慮しながら, 第一近似としてスラグ中酸化物の活量係数を 1 と仮定して, 合金元素の分配傾向の計算を行った。 また, 想定した再溶融プロセスにおける酸素分圧について, 溶融した回収目的金属とその金属の酸化物の平衡によって決めた。 例えば, 再溶融プロセスを利用して Ni 基スーパーアロイをリサイクルする時, 系の酸素分圧は純 Ni 融体と純 NiO の平衡酸素分圧として計算した。 さらに, 各反応の標準ギブスエネルギー反応及び各純物質の標準蒸気圧について, 熱力学データベースを引

用した⁽²⁰⁾.

3. 都市鉱山から金属二次資源の精錬性を表す合金元素の除去限界の地図

再溶融プロセスを用いた金属二次資源のリサイクルにおける各合金元素の除去限界に関する熱力学的解析結果の典型例として、使用済み Ni-基スーパーアロイを再溶融する際含まれる32種の合金元素の回収目的金属相(ニッケル)、スラグ相、ガス相への分配傾向を図5に示す⁽⁹⁾。スーパーアロイに含まれる代表的な合金元素は四角プロットで示す。解析の結果、銀、ビスマス、鉛、亜鉛が蒸発によるガス相へ除去され、スーパーアロイの代表的な合金元素であるアルミニウム、クロム、チタン、モリブデン、タングステンその他ニオブ、シリコン、タンタル、ジルコニウム、ウラン、ボロン、セリウム、イットリウム、ランタン、ジスプロシウム、マグネシウム、カルシウム及びマンガンなどが酸化によるスラグ相へ除去されることが可能であることを明らかにした。しかし、コバルト、レニウム、鉄、アンチモン、すず、銅、ヒ素、ゲルマニウム及び白金族元素(プラチナ、パラジウム、金)は金属相へ分配され、蒸発あるいは酸化により除去することが困難であることがわかった。これらの除去困難な元素は、再溶融プロセスの前に合金ソーティングなどによって分離することがニッケルリサイクルの資源効率にとって重要である。

先行研究で得られた結果を加えて、使用済み鉄鋼、銅、鉛、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、チタン、ニッケルおよびコバルトなどの金属二次資源の再溶融プロセスにおいて酸化及び蒸発による混入した合金元素の除去限界の熱力学的な解析結果を図6のレーダーチャートにまとめた⁽⁹⁾⁻⁽¹⁶⁾。回収目的金属相、スラグ相、ガス相は回収金属ごとにそれぞれ色で区別した。想定したリサイクルプロセスは右側に示す。スラグ相及びガス相の区域に分布された合金元素は、そ

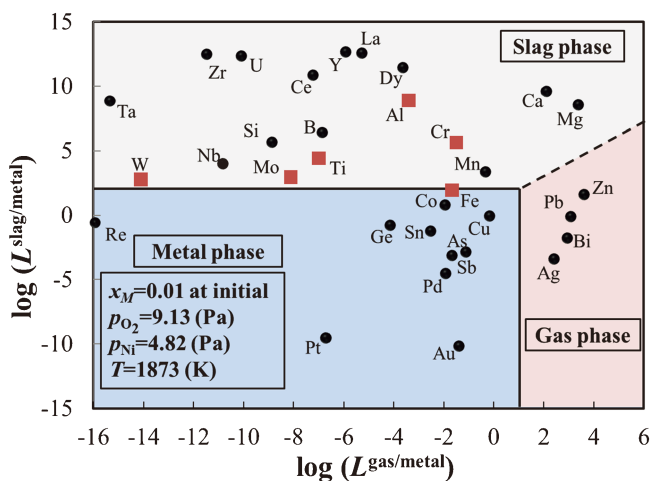


図5 再溶融を用いた使用済み Ni 基スーパーアロイのリサイクルの際酸化及び蒸発による各合金元素の除去限界⁽⁹⁾。(オンラインカラー)

れぞれ酸化及び蒸発によって除去できると示唆される一方、回収目的金属相区域に分布された合金元素は除去できない。

解析の結果、再溶融プロセスによって、軽金属であるアルミニウム、マグネシウム、チタンの二次資源をリサイクルする場合に、合金元素の除去は非常に困難であることが明らかになった。しかし、銅、鉛、亜鉛などの金属二次資源の再溶融プロセスにおいて、回収目的金属相へ分配された合金元素は銅などの二次精錬プロセスによって回収できる。こういったことにより、既存の非鉄金属製錬において、乾式法により副産物や廃棄物などの人口資源から貴金属などを回収する場合にも、銅や鉛などを吸収金属として利用して、貴金属を吸収金属相中に抽出してさらに分離する方法が一般的である。一方、鉄鋼、ニッケル、コバルト基金属二次資源の再溶融プロセスにおいて、混入した合金元素の大部分は酸化あるいは蒸発によって除去されるが、トラップエレメントとして金属相に分配される合金元素も多く存在し、再溶融プロセスによる除去は熱力学的に不可能である。従って、金属二次資源のリサイクルの資源効率を向上するため、事前処理として合金ソーティングによるトラップエレメントを含む合金の分離は重要である。混入した合金元素の熱力学的な除去限界を十分に活用することは非常に役に立つと考えられる⁽⁸⁾。

前述した熱力学的解析方法を用いて、各リサイクルプロセスにおける金属二次資源の精錬の可能性が評価、比較できる。図7に再溶融プロセスを用いて、酸化、蒸発、金属溶媒抽出による使用済みシリコンウェハのリサイクルにおける際、各合金元素の除去限界を示す⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。また、シリコン中の溶解度や溶解温度、コストなどを考慮し、金属溶媒抽出法の候補溶媒として、アルミニウム、銅、鉄、鉛、スズ及び亜鉛を選択した。図5と同じように、スラグ相、ガス相及び溶媒相の区域に分布された合金元素は、それぞれ酸化、蒸発及び溶媒抽出によって除去できると示唆される。一方、真中の溶融シリコンの区域に分布された合金元素は除去できなく、一旦収集した使用済みシリコンウェハ中に混入すると

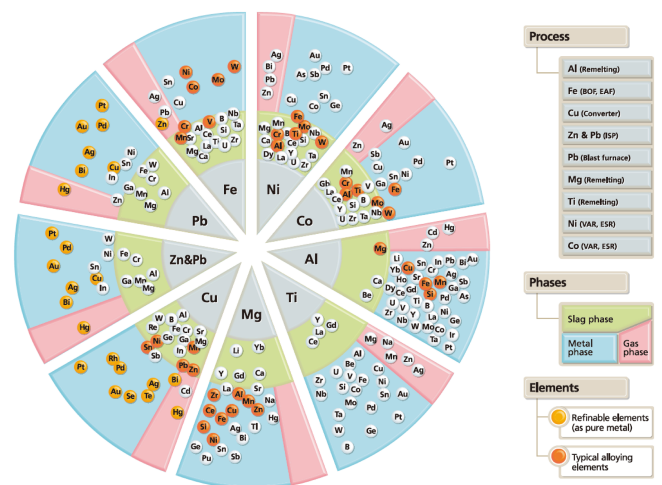


図6 再溶融プロセスを用いた金属二次資源のリサイクルにおいて酸化及び蒸発による各合金元素の除去限界⁽⁹⁾⁻⁽¹⁶⁾。(オンラインカラー)

