

## 解説 3

## 都市鉱山からの貴金属・レアメタルのリサイクル



JX日鉱日石リサーチ(株) 金属調査部 日野 順三

## 1. はじめに

未来社会を考える上で、エネルギーと地球環境がキーワードとなっており、地球温暖化の対策として低炭素化社会の構築に向けた活動が既に始まっている。このような社会動向の中で太陽光発電、燃料電池及び電気自動車などが話題となっているが、これらの製品には貴金属やレアメタルが使用されている。また、近年の自動制御装置や情報機器の発達によって、工場だけでなく家庭の中でも多くの電子機器類が利用されている。これらの電子機器にも各種の貴金属やレアメタルが使用されており、その消費量も近年急増している。

しかし、採掘可能な国内鉱山のレアメタル資源は既に枯渇しており、電子機器類の生産に必要なレアメタルは輸入に頼っているのが現状である。最近、中国によるレアアースの日本への輸出禁止措置によって供給不足が懸念される事態となり、レアアースの価格が高騰して、国内産業への安定供給のための資源政策が話題となった。

一方、電子機器類は製品寿命が比較的短く、数年後には廃棄物として排出されている。それぞれの電子機器に含まれる貴金属やレアメタル量は少量ではあるが、日本国内では莫大な数の機器が廃棄されることから、レアメタル資

源の観点では大規模鉱山にも匹敵し、都市鉱山とも云える。しかし、銅・貴金属を除いて都市鉱山からのリサイクルは実施されていないのが現状である。

JX日鉱日石リサーチ(株)は2010年10月に(株)新日鉱研と新日鉱テクノリサーチ(株)が合併して発足した。JX日鉱日石リサーチ(株)の金属調査部では非鉄金属に関する調査を担当している。石油エネルギー部門でも、近年太陽電池、燃料電池、二次電池等に係わる機会が増加していることから、今回「都市鉱山からの貴金属・レアメタルのリサイクル」の現状について解説する。

## 2. 資源の現状

## 2.1 レアメタル資源

レアメタルには学術的な定義はなく、銅や亜鉛などのベースメタル以外の日常生活の上で稀にしか見ることができない多くの非鉄金属の総称である。経済産業省では産業政策の視点から、31種類の金属元素をレアメタルとして定義している。代表的なレアメタルの国別資源生産実績<sup>1)</sup>を表1に示す。資源生産実績とはレアメタル鉱山より産出される鉱石中のレアメタル量を示す資源統計データである。

表1 レアメタルの国別資源生産実績 上位5国

順位	ニッケル			コバルト			リチウム		
	国名	千t	%	国名	t	%	国名	t	%
1位	ロシア	266.0	18.6	コンゴ	25,000	40.3	チリ	7,400	41.1
2位	インドネシア	189.0	13.2	豪州	6,300	10.2	豪州	4,400	24.4
3位	カナダ	181.0	12.7	ロシア	6,200	10.0	中国	2,300	12.8
4位	豪州	167.0	11.7	カナダ	5,000	8.1	アルゼンチン	2,200	12.2
5位	ニューカレドニア	107.0	7.5	ザンビア	2,500	4.0	ポルトガル	490	2.7
	その他	520	36.4	その他	17,000	27.4	その他	1,210	6.7
	世界計	1,430.0	100.0		62,000	100.0		18,000	100.0

順位	白金			マンガン			レアアース		
	国名	t	%	国名	千t	%	国名	t	%
1位	南アフリカ	140.0	78.7%	中国	2,400	25.0	中国	120,000	96.8
2位	ロシア	20.0	11.2%	豪州	1,600	16.7	インド	2,700	2.2
3位	ジンバブエ	6.0	3.4%	南アフリカ	1,300	13.5	ブラジル	650	0.5
4位	カナダ	5.0	2.8%	ブラジル	990	10.3	マレーシア	380	0.3
5位	米国	3.8	2.1%	インド	960	10.0	-	-	-
	その他	3.2	1.8%	その他	2,350	24.5	その他	270	0.2
	世界計	178.0	100.0%	世界計	9,600	100.0		124,000	100.0

ニッケルの主要資源生産国はロシア、インドネシア、カナダなどで、ニッケル資源は比較的分散して存在している。一方、コバルトの資源は中央アフリカのコンゴ、ザンビアに偏在しており、コンゴは世界全体の40%を産出している。近年、中国が国家資源戦略としてアフリカへの鉱山投資を積極的に展開しており、コバルト資源も中国が多量に確保し、世界最大のコバルト生産国となっている。そのため、アフリカ中央部の政情不安に加えて、中国の資源政策としてのコバルトの輸出制限や課税によるコバルトの供給不足や価格の高騰などの不安要素も想定される。

リチウム資源は南米のチリが世界の41%を供給し、最大の資源生産国となっている。リチウムの生産はSQR Solar、Chemetall及びFMCの3社に集約されており、安定供給には不安が残る。近い将来電動自動車用のリチウムイオン電池の生産が急増すると、リチウム資源の供給不足が生じる可能性もあり、新たなリチウム資源開発が期待されている。

レアアースは磁石、ガラス、蛍光体などに多くの用途があり、工業生産に必要不可欠な資源の一つとなっている。レアアースの資源生産はほとんどを中国が実施している。最近中国が日本への輸出制限を行ったことから、供給不安が広がり、価格が高騰している。このため、レアアースの資源確保のために、オーストラリア、ベトナムなどで新規鉱山開発の動きが始まっている。

代表的なレアメタル資源の現状を説明したが、その他のレアメタルについても資源が偏在しており、国内資源は既に枯渇している。用途毎のレアメタル需要量は小さいが、工業生産に必要不可欠な金属である。レアメタルの市場規模は小さいために、投機資金などの影響を受けて価格が変動し易く、資源保有国の政策や操業トラブルによって供給不安が生じることから、確実な資源政策が必要となっている。

## 2.2 都市鉱山

都市鉱山とは1980年代に東北大学選鉱製錬研究所の南條教授<sup>2)</sup>らによって提唱された「都市で多量に排出される使用済み廃棄物を鉱山に見立てたりサイクル概念」であるが、日本のように鉱山資源が枯渇した国にとっては、廃棄物は貴重な人工資源であり、正しく都市鉱山と云える。

近年、日本国内で生産、消費される電子機器は増加しているが、廃電子機器には鉄、アルミニウム、銅のほかに様々なレアメタルや貴金属が使用されている。廃電子機器類の例として表2に携帯電話の分析例<sup>3)</sup>を示す。低濃度ではあるが、数多くのレアメタルが使用されていることが分かる。

物質・材料研究機構が発表した都市鉱山蓄積量と世界の埋蔵量と比較した資料<sup>4)</sup>を表3に示す。廃電子機器類などの廃棄物に含有する金属量を都市鉱山蓄積量として試算したもので、都市鉱山の蓄積量は2006年度可採埋蔵量の数%~数十%に相当し、大型鉱山に匹敵すること

が分かる。また、金属製造時の二酸化炭素の発生量は、鉱石よりも廃棄物を原料とする方が少なく、銅の場合には3分の1程度と推定されており<sup>5)</sup>、都市鉱山からのリサイクルは低炭素社会にも有効である。従って、都市鉱山から金属資源をリサイクルする社会システムを構築することは、現代における資源開発であり、将来の資源循環型社会の形成には必要不可欠である。

表2 携帯電話の成分例

成分	(%)	成分	(%)	成分	(%)
有機物	66.5	ニッケル	0.89	マグネシウム	0.20
ケイ素	9.2	クロム	0.78	コバルト	0.13
銅	5.5	バリウム	0.71	タンタル	0.09
鉄	5.4	鉛	0.69	マンガン	0.07
アルミニウム	1.8	スズ	0.62	カリウム	0.05
カルシウム	1.7	ジルコニウム	0.40	アンチモン	0.03
ネオジム	1.5	タングステン	0.39	金	0.02
チタン	1.4	銀	0.30	サマリウム	0.02
ナトリウム	0.9	ビスマス	0.24	その他	0.04

表3 都市鉱山備蓄量と世界の埋蔵量

金属	世界の埋蔵量 A (t)	都市鉱山備蓄量 B (t)	比率 B/A (%)
金	42,000	6,800	16.2
銀	270,000	60,000	22.2
銅	470,000,000	38,000,000	8.1
コバルト	7,000,000	130,000	1.9
インジウム	2,800	1,700	60.7
リチウム	4,100,000	150,000	3.7
モリブデン	8,600,000	230,000	2.7
ニッケル	64,000,000	1,700,000	2.7
鉛	57,000,000	5,600,000	9.8
白金	71,000	2,500	3.5
レアアース	88,000,000	300,000	0.3
スズ	6,100,000	660,000	10.8
アンチモン	1,800,000	340,000	18.9
タンタル	43,000	4,400	10.2
バナジウム	13,000,000	140,000	1.1
タングステン	2,900,000	57,000	2.0

## 3. レアメタルのリサイクル

レアメタル資源として都市鉱山からレアメタルをリサイクルする社会ニーズは増大しているが、現実には生産工程で発生するスクラップ以外はほとんどリサイクルされていない。経済的にレアメタルをリサイクルするためには高濃度のレアメタル含有物が必要であるが、前述の通り廃棄物中のレアメタル含有濃度は極めて低く、白金族元素を含む貴金属や銅を除いてほとんどリサイクルされていないのが実態である。

### 3.1 電子機器類のリサイクル

廃電子機器からの銅・貴金属の回収については、Xstrata 社 Horne 銅製錬所や Umicore 社 Hoboken 製錬所が有名で、世界中から集荷して実施しているが、近年国内の銅製錬所でも貴金属スクラップを積極的にリサイクルするようになってきている。

JX日鉱日石金属(株)グループでは廃電子機器等に含有されている貴金属に着目して、1960年代より貴金属のリサイクルに取り組んできた。現在、貴金属スクラップは国内だけでなく、米国、ヨーロッパ、東南アジアからも集荷しており、そのリサイクル量も東アジア最大となっている。貴金属スクラップのリサイクル量の推移を図1に示す。貴金属スクラップのリサイクル量は2001年度に比べて2009年度には倍増し、月間5,000tを超えている。

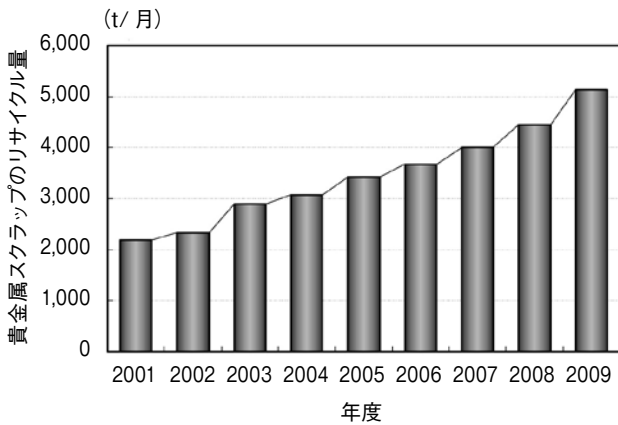


図1 貴金属スクラップリサイクル量推移

JX日鉱日石金属(株)グループの銅製錬を活用した貴金属リサイクルプロセスを図2に示す。経済的に貴金属をリサイクルするためには高濃度の貴金属含有物が必要であるが、前述の通り廃棄物中の貴金属濃度は極めて低い。そのため、廃電子機器を解体し、貴金属を含有する基板などの部品を分別して、粉碎・選別工程を経て貴金属スクラップを回収している。貴金属スクラップには廃プラスチックが付着・混入していることが多い。そのまま貴金属スクラップを銅製錬工程で溶融すると設備の腐食や着色硫酸などの操業トラブルの原因となるため、事前に有機物を焼却除去した後、銅製錬原料として処理している。

銅製錬で溶融された貴金属元素は銅と挙動を併にするため、銅マット及び金属銅に吸収される形で濃縮して、銅アノード中に移行する。図3に金、銀及びパラジウムの銅製錬時のスラグとマット間の分配挙動を示す。岩手大学山口教授らが平衡実験により得た熱力学データ<sup>6,7)</sup>と実操業の分配係数<sup>8)</sup>をプロットしているが、両者には若干の差があるものの、分配係数  $L^{S/M}$  は各貴金属とも 0.001 ~ 0.1 の間にあり、貴金属元素は銅製錬においてスラグには移行せず、銅マット中にはほぼ全量移行することが分かる。

銅マットは転炉にて酸化され、銅アノードに铸造されるが、貴金属は酸化され難いため、金属銅相に留まり、銅アノードに分配される。銅アノードは電解精製されて高純度の電気銅に精製されるが、その際に貴金属は残渣としてアノードスライムに移行する。アノードスライム中には貴金属が濃縮しており、貴金属精製工程の主原料として貴金属地金に精製している。

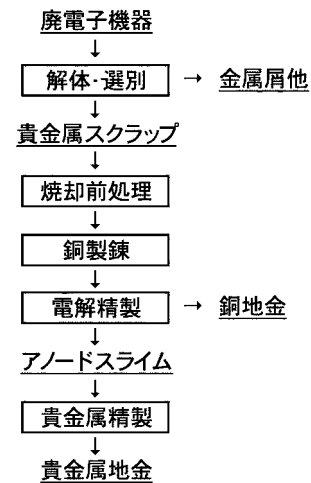


図2 貴金属リサイクルプロセス

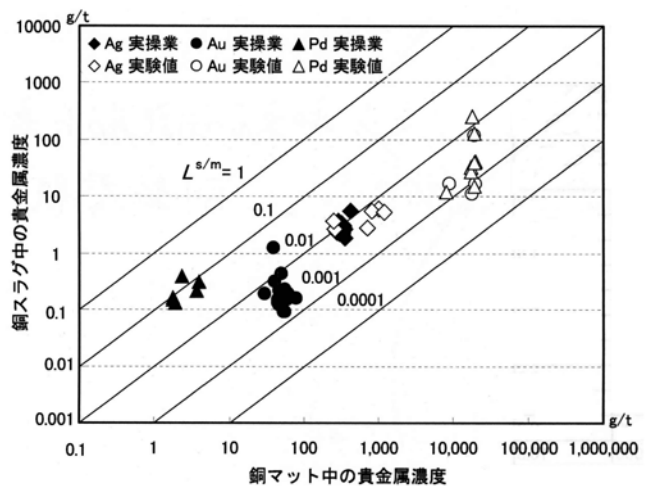


図3 銅製錬時のスラグとマット間の貴金属分配係数

また、図4にJX日鉱日石金属(株)グループの貴金属製錬におけるリサイクル原料比率を示す。金は25%がリサイクル原料であるが、銀は78%とリサイクル原料が主体である。白金族元素の白金やパラジウムの原料はほとんど全てがリサイクル原料であり、貴金属に関しては既に都市鉱山からの資源循環システムが構築されている。

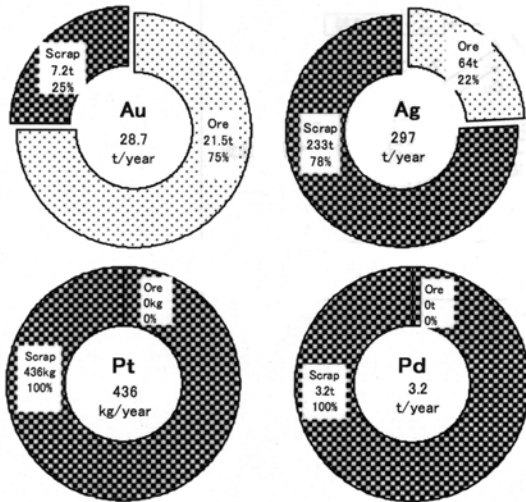


図4 貴金属製錬のリサイクル原料比率

### 3.2 レアメタルのリサイクル

#### (1) 銅製錬時のレアメタルの濃縮

電子機器類には多くの種類のレアメタルが使用されているが、いずれも小さな部品で用量も少ないため分別することは難しく、リサイクルされていない。貴金属スクラップを銅製錬で溶融処理した場合、スクラップ中に含有したレアメタルはその性状に応じて挙動する。比較的蒸気圧の高いインジウムやビスマスなどのレアメタルは鉛、亜鉛などと共に揮発し、溶錬炉ダストに濃縮する。ニッケルやアンチモンなどの揮発しにくいレアメタルは貴金属と共に金属銅中に分配し、銅の電解精製時に妨害成分として分離除去されている。ニッケルは電解液から硫酸ニッケルの形で分離回収され、アンチモンはキレート樹脂により吸着され、分離回収される。これらのダストや分離回収物にはレアメタルが濃縮しており、経済的にリサイクル可能となる。

#### (2) レアメタル精製プロセス

現在稼働しているレアメタルのリサイクルプロセスには、乾式製錬技術と湿式製錬技術が活用されている。乾式リサイクルプロセスは少なく、僅かに Umicore 社が実施している ISA-SMELT 法などが挙げられる程度である。Umicore 社では銅、貴金属、レアメタルを含有するスクラップを硫化溶錬した後、酸化溶錬して濃縮した金属を粉砕して金属粉としている。金属粉は酸浸出し、湿式精製プロセスにより金属地金や化学薬品などに精製している。また、レアメタルの湿式製錬技術は一般的で、数多くのリサイクルプロセスが存在する。現状、廃触媒、廃電池などからコバルト、ニッケル、インジウム、モリブデン、バナジウムなどのレアメタルがリサイクルされている。

#### (3) HMCプロセス

JX日鉱日石金属(株)では銅製錬や廃棄物処理によってレアメタルが濃縮した中間産物よりレアメタルを含む多数の金属を同時に回収するHMC工場(Hitachi Metal Recycling Complex Factory)を2008年度に建設し、レアメタルのリサイクルを実施している。写真1にHMC工場の

写真を示す。HMC工場では銅、鉛、亜鉛、錫などのベースメタルのほか、ニッケル、アンチモン、ビスマス、インジウム及び貴金属として金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムのリサイクルを実施している。HMC工場は図5に示すように、銅製錬、亜鉛製錬及び鉛製錬を組み合わせ、同時に多種類の金属をリサイクルするところに特徴がある。レアメタルは銅、鉛、亜鉛などのベースメタルと挙動を供にすることが多いことから、各製錬工程によって濃縮し、レアメタルを効率的にリサイクルしている。



写真1 HMC工場写真

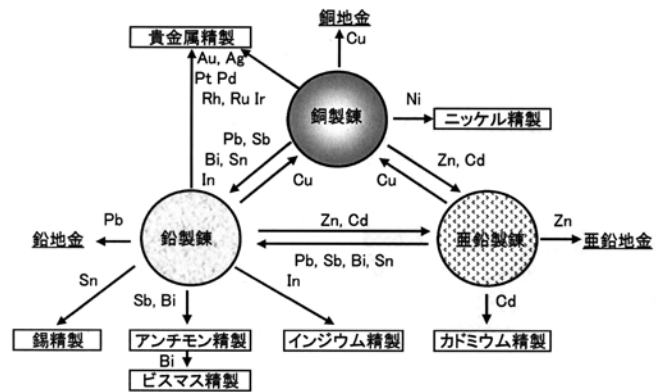


図5 HMC工場のプロセス概念

### 4. リチウムイオン電池のリサイクル

#### 4.1 コバルトのリサイクル

リチウムイオン二次電池は小型で大容量の電力を供給できる上に、充放電においてメモリー効果がないという優れた特徴のある二次電池で、携帯用の二次電池として用途が急速に拡大している。携帯電話やパソコンなどの小型電子機器用のリチウムイオン電池の正極材にはコバルト酸リチウムが使用されている。金属コバルトの価格が高いこともあって、有価物として取引されることも多く、コバルトのリサイクルは進んでいる。現状の小型リチウムイオン二次電池のリサイクルプロセスを図6に示す。廃電池を焼却

処理により機能破壊した後、一軸破碎機などにより破碎し、破碎物から磁力選別、篩別により、コバルト滓を回収している。現状、回収したコバルト滓類は Umicore、Xstrata および韓国、中国などの海外のコバルト精製会社に輸出されており、国内で精製されるコバルト地金は少ない。

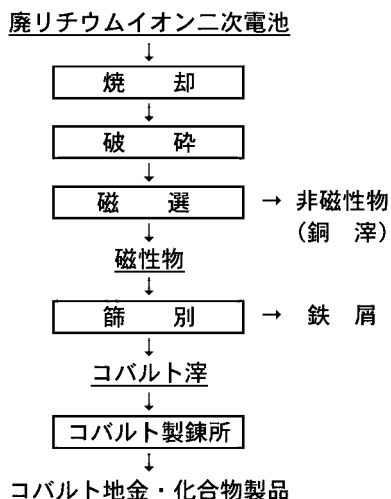


図 6 小型リチウムイオン二次電池のリサイクルプロセス

#### 4.2 電動自動車用リチウムイオン電池のリサイクル

近い将来需要の急増が期待される電動自動車用のリチウムイオン二次電池には、複合正極材の採用が見込まれている<sup>9)</sup>。複合正極材にはコバルト、ニッケルおよびマンガンがリチウム酸塩の形で使用されているため、既存のコバルト系電池のリサイクルプロセスではレアメタルの回収ができず、新たなリサイクルプロセスの開発が必要となっている。

リチウムイオン二次電池からコバルト、ニッケル、マンガン、リチウムなどのレアメタルを回収するプロセスは各種提案されてはいるが<sup>10,11)</sup>、商業規模で実施している企業はまだない。また、リチウムイオン二次電池に含まれるリチウムも貴重な都市鉱山資源であり、リチウムのリサイクルには、多くの研究者が関心を持って世界各地の大学や研究所でプロセス開発に取り組んでいる。最近、カナダの Toxco 社のプラントで、小規模ではあるがリチウムのリサイクルが開始された。Toxco 社のプロセスは廃電池を液体窒素によって冷凍破碎し、破碎物を酸浸出した後、ソーダ灰によって炭酸リチウムを生成させ、分離・回収している。また、Umicore 社は二次電池のリサイクルための実証化テストプラントをスウェーデンの Hofors に設置して技術開発に取り組んでおり、2011 年度には商業化プラントの建設を発表した。しかし、本プロセスで回収可能な金属はニッケル及びコバルトのみで、マンガンとリチウムは溶融時にスラグに移行するため回収できない。

JX 日鉱日石金属 (株) では経済産業省から技術開発事業の委託を受けて、現在廃リチウムイオン二次電池からのレアメタルのリサイクル技術開発を実施している。2009 年度に実証化試験プラントを建設し、2010 年度より複合正

極材などの廃リチウムイオン二次電池からのレアメタルのリサイクル技術開発に取り組んでいる。実証化プラントの建屋写真を写真 2 に、リサイクルプロセスを図 7 に示す。廃電池は先ず焼却し、破碎、分別工程を経て、正極材を含む粉状物を回収する。この廃正極材を原料として湿式処理によりレアメタルを回収している。廃正極材はアルカリ浸出し、アルミニウムのみを溶解・分離する。その残渣に含まれるレアメタル成分を硫酸で浸出する。浸出液にはレアメタルと銅が含まれることから、先ず銅イオンを硫化物として分離した後、溶媒抽出により、マンガン、コバルト、ニッケルの順に抽出し、それぞれ単独のレアメタルイオンの溶液とする。リチウムは溶媒抽出後の溶液中に残留することから、ソーダ灰を添加することにより、炭酸リチウムとして析出させて分離回収する。溶媒抽出されたマンガン、コバルト及びニッケル溶液はそれぞれ浄液工程で不純物成分を分離、精製した後、電解採取によって地金を回収する。

現在、実証化プラントの運転研究中であるが、レアメタルの回収コストの低減と回収物高純度化が今後の技術開発課題となっている。



写真 2 廃電池のリサイクル工場

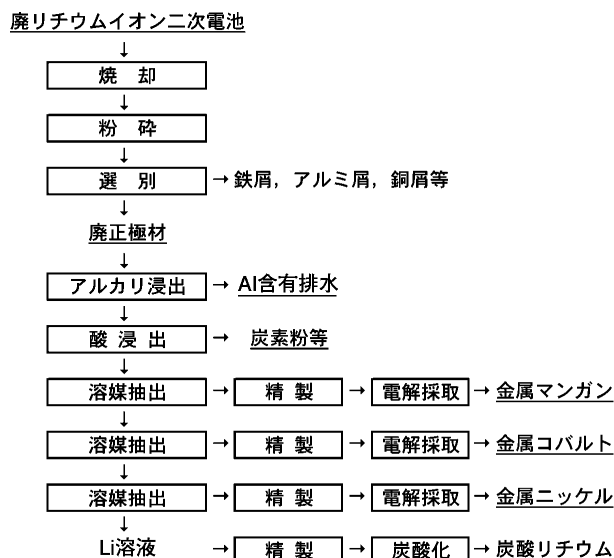


図 7 自動車用リチウムイオン二次電池のリサイクルプロセス

## 5. 今後の課題

国内にはレアメタル鉱山は既に無く、レアメタル資源は枯渇している。工業生産に必要なレアメタル原料は資源国からの輸入に頼っているのが現状である。近頃、中国の資源政策による輸出制限でレアメタルの供給不安が高まっているが、国内に蓄積された廃電子機器などの廃棄物を都市鉱山と位置付け、含有するレアメタルを資源として回収することを想定すると、日本は無尽蔵なレアメタル資源を保有しているとも云える。

貴金属などの高価な金属は比較的にリサイクルされているが、レアメタルの大部分は廃棄されており、都市鉱山からのリサイクルの社会ニーズは高まってきている。都市鉱山からの資源循環型社会システムの構築には、リサイクル資源を含む廃棄物の収集システムの構築、粉碎・選別によるレアメタルの濃縮技術、回収金属の高純度化技術などのリサイクル技術の向上が必要である。従って、リサイクル技術者は課せられた社会使命を認識して、より高度なリサイクル技術の開発に取り組み、効率的なレアメタルのリサイクルシステムの構築に努める必要がある。

### － 引用文献 －

- 1) Salazar K. et al., U.S. Geological Survey, Mineral commodity Summaries, 48, January (2010)
- 2) 南條道夫, 東北大学選研彙報, 43, 239 (1988)
- 3) 大木達也, “第16回環境資源工学会シンポジウム資料集”, 24 (2008)
- 4) 物質・材料研究機構 (NIMS), “2009. 1. 10. プレス発表資料 3”
- 5) 安達毅他, Journal of Life Cycle Assessment, Japan, 2, 238 (2006)
- 6) G. Roghani, Y. Takeda and K. Itagaki, Metall. Mater. Trans. B, 31B, 705 (2000)
- 7) 山口勉功他, 資源素材学会秋季大会予稿集, 室蘭, 247 (2005)
- 8) Hino J, Akagi S. and Sakamoto K., Proceeding of 9th international Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, Sendai, 428 (2007)
- 9) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構監修, レアメタルハンドブック, 188, 6 (2009)
- 10) Aktas S., et al., Trans. Inst. Min. Metall., 115, 2, pp.95-100 (2006)
- 11) Kumbasar A. R., Separation and Purification Technology, 64, pp.273-279 (2009)