

■ シリーズ特集 ■

明日を支える資源 (45)

セレン資源の現状と将来

Present Status and Prospects of Selenium Resources

阿 島 俊 一*

Shunichi Ajima

1. 緒 言

セレンは原子番号34, 原子量78.96の元素で乾式複写機の感光体, 顔料, ガラスの着色・消色, 金属の快削剤等の用途が知られている。又, セレンは毒物である一方生体にとっての必須元素であり, 飼料, 土壌改良剤としての用途もある。

世界のセレン消費量は, 1984年から1989年まで年間1600~2100トンで推移している。1989年では乾式複写機用が33%, 顔料, ガラス用がそれぞれ19%, 20%の消費を占めているが, 乾式複写機用については感光ドラムの小型化や有機感光体への移行により, 又顔料用については化合物として使用されるカドミウムの毒性のため, その比率は減少する傾向にある。

全世界のセレン埋蔵量は1985年で12万トンと推定されるが, セレン単独の鉱床はまれであり大部分は銅鉱床に伴われて産出する。通常は銅電解のアノードスライム中に濃縮され, 貴金属製錬の過程で回収される。したがってセレンの生産量は, 銅製錬における硫酸と同様にその消費量にかかわらず銅や貴金属の生産量によって左右される。このため最近の需給バランスは若干供給過剰気味となっている。

2. 資 源

地殻中におけるセレンの平均存在量は0.05ppmであり, 主に charcopyrite, bornite, pyrite 等の銅鉱物中に含まれる。推定埋蔵量は12万トンでその内訳は表1のようになっている¹⁾が, これは銅鉱石の埋蔵量から計算したものである。但し, これは現状において採算のとれる銅鉱床を対象とした数字であり, 未開発の鉱床中にはこの2.5倍のセレンが存在するという説もある。

表1 セレン埋蔵量

	埋蔵量, トン
アメリカ	19,000
カナダ	15,000
チリ	21,000
ペルー	7,000
ヨーロッパ	15,000
ザイール	6,000
ザンビア	7,000
フィリピン	4,000
オーストラリア	3,000
パプアニューギニア	3,000
その他	20,000
計	120,000

Source : Mineral Facts and Problems (USBM, 1985)

銅鉱石中のセレン含有量は産出地によって相当なばらつきが見られるが, アメリカ北部やカナダ中央部の鉱床は特にセレンが高いと言われており²⁾, これら地域の鉱石から産出されるアノードスライム中のセレン濃度は30~50%に達する。

又, 石炭中にも平均1.5ppmのセレンが含有されているが, これは石炭の燃焼の際大気中に放出される。但し石炭埋蔵量が膨大なため石炭鉱床中のセレン量は銅鉱床中セレン量の約8倍あると推定される¹⁾。

尚, リサイクル原料としては主に複写機用感光ドラムの蒸着釜スクラップが挙げられる。これはセレン合金をドラムに蒸着する際釜に附着するもので, テルルあるいは砒素との合金の形になっており, 蒸着原料の約50%がスクラップとなる。国内においては生産量の約20%がスクラップを原料としたものとなっている。

3. 生 産

3.1 生産量

表2に世界のセレン生産量の推移を示す¹⁾。自由世

*三菱マテリアル㈱取締役直島製錬所長
〒761-31 香川県香川郡直島町4049-1

表2 セレン生産量の推移

(単位: トン)

	ベルギー	カナダ	日本	アメリカ	その他	計
1979	150	512	510	266	279	1,717
1980	108	377	471	141	231	1,328
1981	110	350	428	252	200	1,340
1982	103	222	410	243	198	1,176
1983	145	266	433	354	226	1,424
1984	180	354	465	254	308	1,561
1985	230	361	497	195	300	1,583
1986	250	345	427	161	306	1,489
1987	230	300	481	227	296	1,534
1988	250	321	471	286	271	1,599
1989	275	363	471	253	271	1,633

界の1989年のセレン生産量は1630トンで北米、ベルギー、日本で80%以上を占めている。またHoboken (Metallurgie Hoboken-Overpelt, ベルギー), Noranda (Noranda Inc., カナダ), 三菱マテリアル (日本) の3社で60%のシェアを有しており、集約化が相当進んでいるとすることができる。

3.2 各社の生産能力

Hoboken :

3つの製錬所を有しており、原料は世界各地から手当てしている。セレン生産能力は従来260T/Yであったが、1988年に360T/Yに増強されている。

Noranda :

CCR (Canadian Copper Refiners) においてHorneやFalconbridge Ltd. Kidd Creekからのアノードスライムを処理してセレンを回収している。さらに複写機等のスクラップからのセレン回収も行っている。スライムから325T/Y, 加えてスクラップから165T/Yの生産能力を有している。

三菱マテリアル :

セレン生産場所は1989年に大阪から直島に移転、当初は204T/Yの生産能力であったが、1991年に設備の一部を増強し276T/Yとなっている。原料は直島製錬所、小名浜製錬所のアノードスライムの他に一部は輸入している。

日鉱金属 :

日立製錬所において日立及び佐賀関のアノードスライムを原料としてセレン回収を行なっている。生産能力は120T/Yである。

住友金属鉱山 :

新居浜製錬所において新居浜及び東予のアノードスライムを原料としてセレン回収を行なっている。生産能力は70T/Yである。

表3 銅アノードスライムの代表的組成

	%
Cu	1 ~20
Au	0.1~ 1
Ag	1 ~30
e	2 ~50
Te	0.1~10
Pb	1 ~50

3.3 製錬

セレン製錬の大部分が銅のアノードスライムを原料として行なわれることは既に述べた通りである。スライムの代表的組成を表3に示すが、セレンは Ag_2Se , Cu_2Se , $CuAgSe$ 及びelemental Seとして存在している。一般的にスライムはまず焙焼され、セレンは酸化セレンあるいはセレン酸ソーダとして揮発・回収されるが、焙焼方法は各社によって異なり、ソーダ焙焼、硫酸化焙焼、直接焙焼等の方法がとられる。いずれの方法においてもセレンは一旦溶液の形で回収され浄液工程を経た後、亜硫酸ガス等によって還元されパウダー状メタルとなる。

各社の製錬方法の特徴を簡単に記すと以下のようなになる。

日鉱・日立³⁾ :

移動床型加熱炉を用いてスライムを酸化焙焼する。プロセスガスは捕集塔に導き SeO_2 (固体) を捕集。捕集した SeO_2 は次に昇華精製して弱酸スクラビングにより捕集し、イオン交換精製後 SO_2 還元して3Nセレンを得る。3Nセレンを連続真空蒸留して5Nセレンとする。

住友・新居浜⁴⁾ :

スライムと濃硫酸を180°Cに外部加熱したバッグミルで混和し、次に間接加熱のロータリーキルンで硫酸

化焙焼する。プロセスガスは捕集塔に導き粗 SeO_2 を捕集する。これを水浸出しイオン交換精製後、高温で SO_2 還元し一気に5Nセレンを得る。

三菱・直島：

単一のSRF (Short Rotary Furnace) ではじめにスライムを焙焼し、引き続きフラックス、還元剤を投入、昇温して熔錬も行なう。プロセスガス中の SeO_2 は NaOH スクラビングにより捕集。浄液後 SO_2 還元して3Nセレンを得る。

Noranda・CCR：

高温酸化焙焼による原料スライムの融着を防止するためベントナイトを15%添加してスライムをペレット化した後、移動床型加熱炉で焙焼する。セレンの30%はプロセスガスへ移行するが、70%はカルサインへ移行し、熔錬工程でプロセスガスへ移行する。これらプロセスガス中 SeO_2 は水スクラビングにより捕集し、セレン回収工程に送られる。

Boliden (Boliden Metall AB)：

ソーダ灰を混合して多段焙焼炉で焙焼、カルサインを水浸出する。

Kennecott⁵⁾ (Kennecott Corporation)：

芒硝を加えてSRFで熔融し、生成したソーダスラグを水浸出する。

4. 消費動向

セレンの用途別、地域別の消費量については出典により大きく異なるため数字を出すのは差し控えるが、最近の傾向としては次のような大きな特色がある。一つは中国の消費量が特に大幅に伸びていることで、輸入量は1984年の25トンから1989年には200トンに増えており、アメリカ、ヨーロッパ、日本に次ぐ4番目の消費国となっている¹⁾。次に用途別に見ると乾式複写機用の消費量が特に日本において減少傾向にあり、これは感光ドラムの小型化や感光体そのものをセレンから有機物その他に変更するメーカーが増えてきたためである。又、セレンはカドミウム、硫黄などの化合物の形で顔料として用いられるが、カドミウム使用に対するECの規制や環境問題への配慮から顔料向けセレン量は年率10%程度減少している。

5. セレン資源及び需給の将来展望

セレン資源の大部分は銅鉱石中に含まれることから将来的な資源についても銅資源と同じ傾向になると予想される。埋蔵量12万トンは年間2000トンの生産量と

しても60年間の消費に耐えられることになり当面の心配はないと言えよう。

前述したようにセレンは銅製錬の副産物として回収されるため生産調整が困難であり、一方において複写機、顔料という既存の用途の消費量は減少傾向にあるため現状では供給不足の心配はないと考えられる。しかしながらセレンの生産は3社で60%のシェアを占めており、現在の価格低迷が長引けばさらに集約化が進むことも予想され、操業トラブル、ストライキ等によって1社の供給がストップした場合たちまち供給不足に陥る危険性をはらんでいる。さらに中国をはじめとする共産圏諸国の需要が大幅に伸びた場合や新しい用途が開発された場合も副産物としての性格上需要に即応した増産は困難であり、今後の需給状況に注意を払う必要がある。

6. 結 言

セレンはその消費量に対して資源的には十分な賦存状況であるが、原料の大部分が銅鉱石であること及びアノードスライムからの貴金属回収の際必ずセレンの回収も伴うことから、需要に対する生産の自由度は低く安定資源とは言い難い。

現状においては供給不足の心配はないが、銅及びセレン価格の推移や需要動向によっては需給バランスが逆転する可能性もある。したがってセレンの安定供給のためには生産者、消費者双方にとっての適正価格の維持が必要であり、生産コストの一層の削減や生産調整可能な体制づくりが必要となってきている。

参 考 文 献

- 1) Roskill Information Services Ltd : The Economics of Selenium Seventh Edition 1990.
- 2) Metals Minerals Annual Review-1991, pp.91-92.
- 3) 加藤 紀他 3名 ; 銅電解廢物処理の日立統合について、日本鉱業会誌 Vol.98, 1982, pp.368-371.
- 4) 臼杵邦夫 他 2名 ; セレン沈殿操業の合理化、日本鉱業会誌 Vol.88, 1972, pp.309-310.
- 5) Leigh, H : Precious Metals Refining Practice, International Symposium on Hydrometallurgy, The Met. Soc. of AIME, 1973.