

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 7 月 30 日現在

機関番号：31502

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560988

研究課題名(和文) 廃自動車シュレッダーダスト油化残差からの貴金属・レアメタルの分離回収

研究課題名(英文) RECOVERY OF PRECIOUS METAL AND RARE METAL FROM LIQUEFATION RESIDUES OF AUTOMOBILE SHREDDER RESIDUES

研究代表者

古山 隆 (FURUYAMA, TAKASHI)

東北公益文科大学・公私立大学の部局等・准教授

研究者番号：90284546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：軽質ASRに含まれるプラスチックは主にウレタン、ポリプロピレン、ABS樹脂などの軽質プラスチックである。本研究では、これらのプラスチックに対して有機溶媒を用いた油化実験を行った。実験装置にはポータブルリアクター(容器サイズ：120ml)を用いた。実験は有機溶剤(エンジンオイル)49.75gとプラスチック試料0.25gを混合し、攪拌羽根の回転数を600rpmに設定してバッチ式で行った。その結果、ウレタンとポリプロピレンはエンジンオイルの中で250℃で10分間加熱すると全て溶解することが分かった。なお、ABS樹脂は300℃で10分間加熱してもほとんど溶解しなかった。

研究成果の概要(英文)：Automobile Shredder Residue (ASR) is the industrial waste generated after the processing of end-of-vehicles. Urethane foam, polypropylene and ABS resin are plastics mainly in light ASR. In this study the experiments on the liquefaction of these plastics were carried out using portable reactor (vessel volume : 120 ml). 49.75 g of organic solvent (engine oil) and 0.25 g of plastics samples were mixed in the vessel at the agitator rotation of 600 rpm. Then all of urethane foam and polypropylene were melted at the temperature of 250 degrees for 10 minutes although most of ABS resin was not melted at the temperature of 300 degrees for 10 minutes.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：ASR ウレタン ポリプロピレン 油化 貴金属 浮遊選別

1. 研究開始当初の背景

2005年1月より自動車リサイクル法が施行され、本法では自動車メーカーにASRを適正に処理を行なうことが義務付けられている。ASRは廃自動車から鉄や非鉄金属等の有価物を回収した後に残る残渣であり、1990年頃には不法投棄等の社会問題となった廃棄物である。2009年度の自動車メーカーの廃車の引取台数は4,813,085台であり、そのうちの3,752,612台をシュレッダー処理し、発生したASRのうち519,020トンASRリサイクル施設により適正にリサイクルしたと報告している。

日本におけるASRリサイクルの研究は1990年後半から2000年頃にかけて行なわれ、主に乾留ガス化や溶融を行なう技術が開発された。一方、EUではシュレッダーダストが年間約230万トン発生していると推定されており、約60% (138万トン) が廃自動車由来のものであると考えられている。EUでもASRのリサイクルについてはEU指令により数値目標が設定されているため、EU各地でASRリサイクルの研究が行なわれ、例えば、SVZ社(ドイツ)では固定床ガス化炉による処理、IGEA-Reshment社(スイス)では溶融ガラス固化などの研究が行なわれた。しかしながら、EUでは埋立処理のコストが安いことから操業コストが高い熱処理によるASRリサイクルの研究は積極的には行なわれていない。

2. 研究の目的

現在、ASRは自動車リサイクル法においてガス化溶融や焼却・熱回収などのサーマルリサイクルによって適正処理されているが、ASRに残留している貴金属やレアメタルは回収されずに溶融スラグや焼却灰に含まれたままになっている。本研究ではASRの可燃分を有機溶媒で油化し、その油化残渣から貴金属とレアメタルを回収することを目的とした。本報では、ASRの可燃分の分析、ASRに含まれるプラスチックの油化実験、ASR中の貴金属の調査、および浮遊選別による軽質ASR中の銀の回収の結果について報告する。

3. 研究の方法

(1) 実験試料

ASRは九州メタル産業株式会社(北九州市)の廃自動車処理工場から発生しているものを使用する。同社ではASRを立型ジグザグ空気選別機で軽質ASR(浮上物)と重質ASR(沈下物)とに分離し、重質ASRから箱型空気選別機、渦電流選別機、高磁力選別機によりアルミニウムおよびステンレスを回収している。表1に各産物の重量割合(%)、表2に

各産物中の構成物の重量割合(%)を示す。

表1 各産物の重量割合(%)

粒径区分	軽質 ASR	重質 ASR
+70mm	1.0	1.0
-70+45mm	3.3	3.6
-45+30mm	6.0	12.4
-30+20mm	7.4	13.0
-20+8mm	40.0	47.2
-8mm	42.3	22.8
計	100.0	100.0

表2 各産物中の構成物の重量割合(%)

構成物	軽ダスト	重ダスト
ウレタン類	61.2	28.8
プラスチック	27.4	36.0
ゴム	7.0	14.3
ガラス・小石	0.3	3.0
被覆電線	1.3	4.3
金属	2.0	13.6
計	100.0	100.0

(2) 実験装置

プラスチックの油化実験には本研究費購入した耐圧硝子工業(株)製のポータブルリアクターTPR-1(容器サイズ:120cm³)を用いた(図1)。貴金属の回収にはデンバー式浮遊選別機を用いた(図2)。

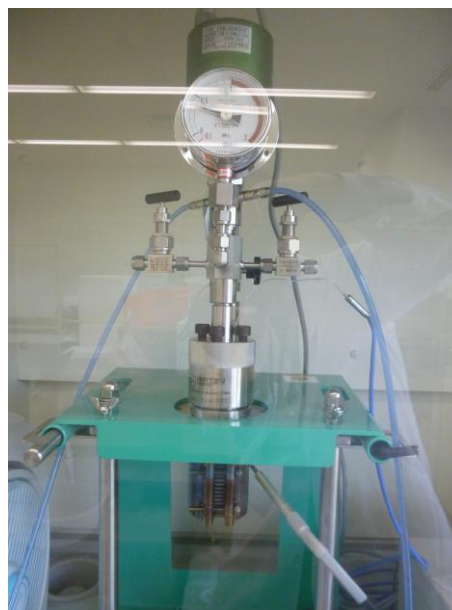


図1 耐圧硝子工業(株)製ポータブルリアクターTPR-1



図2 デンバー式浮遊選別機

4. 研究成果

(1) ASRの可燃分の分析

油化実験を行う前に、ASRの可燃分の分析を行った。軽質ASRは+20mm産物と-1mm産物を、重質ASRについては-15+6mm産物、-6+2mm産物および-2mm産物を調整した。分析の結果、軽質ASR+20mm産物と-1mm産物の可燃分はそれぞれ52.2%と29.3%であった。重質ASR-15+6mm産物、-6+2mm産物および-2mm産物の可燃分はそれぞれ22.1%、11.1%、4.5%であった。これ等の結果から、可燃分が多い軽質ASRを油化実験の試料にすることにした。

(2) ASRに含まれるプラスチックの油化実験

軽質ASRに含まれるプラスチックは主にウレタン、ポリプロピレン、ABS樹脂などの軽質プラスチックである。そこで、これらのプラスチックに対して有機溶媒を用いた油化実験を行った。実験装置には耐圧硝子工業株式会社製のポータブルリアクターTPR-1（容器サイズ：120cm³）を用いた。実験は有機溶剤（エンジンオイル）49.75gとプラスチック試料（市販のウレタン、ポリプロピレン、ABS樹脂）0.25gを混合し、攪拌羽根の回転数を600rpmに設定してバッチ式で行った。その結果、ウレタンとポリプロピレンはエンジンオイルの中で250℃で10分間加熱すると全て溶解することが分かった。なお、ABS樹脂は300℃で10分間加熱してもほとんど溶解しなかった。これらの結果から、軽質ASR中のウレタンやポリプロピレンに対しては有機溶剤によって油化が行え、また、含まれている貴金属やレアメタルの重量割合を相対的に増加させられることが分かった。

(3) ASR中の貴金属の調査

① ICP-AESによる分析

はじめにASR中の貴金属（Au、Ag）について定量分析を行った。対象とした工程産物はジグザグ空気選別機の浮上物、ジグザグ空気選別機の沈下物を箱型空気選別機に投入して得られた浮上物、重質ASRを箱型空気選別

機に沈下物を2mm幅のスリットでふるい分けたふるい下産物である。各産物についてはさらに1mmのふるいでふるい分けを行い、それぞれを試料①、試料②および試料③と命名した。各試料は500℃で1時間熱処理した後、酸で溶解し、溶解液をICP-AESで分析を行った。分析の結果、Auは試料①に10ppm、試料②に5ppm、試料③に7ppm含まれていることが分かった。また、Agは試料①に27ppm、試料②に43ppm、試料③に102ppm含まれていることが分かった。

② EPMAによる分析

九州メタル産業株式会社では重質ASRの-2mm産物についてはエアテーブル選別機に投入し、金属類の回収を行っている。そこで、回収された金属のうち、銅線、被覆線、銅板、アルミニウム粒以外の金属を19片抽出し、EPMAによる同定分析を行った。なお、エアテーブル選別は送風ファンの振動数が60Hzでテーブル振動数が52.5Hzの条件で行った。その結果、分析した上産物の19個のサンプルのうち、真鍮が1個、青銅が12個、白銅が1個、銅が1個、ステンレスが1個、金メッキされた金属が3個、あることが分かった。金メッキされた金属の顕微鏡写真を図3、EPMA画像を図4、分析結果を図5に示す。

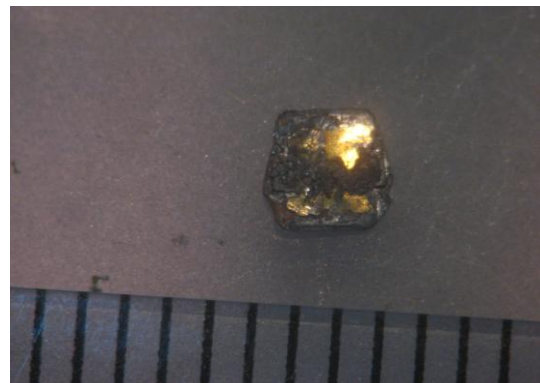


図3 金メッキされた金属の顕微鏡写真

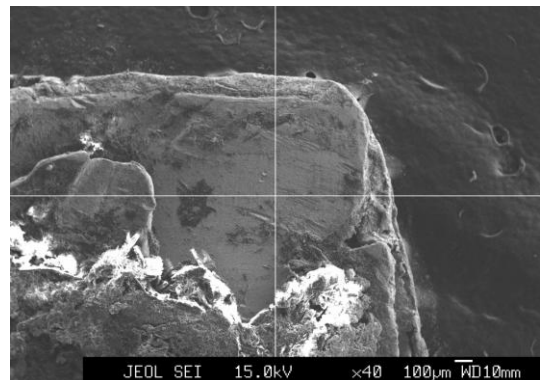


図4 金メッキされた金属のEPMA画像

(4) 浮遊選別による軽質 ASR 中の銀の回収
ジグザグ空気選別機の浮上物にはウレタン類が約 60%あり、また、その-1mm 産物には Ag が 43 ppm 含まれている。そこで、-1mm 産物に対して浮遊選別を試み、Ag の回収を行った。試料 28 g (Ag は 22.7ppm) を Elix 水に投入し、パルプ濃度 2%でスラリー調整を行った。はじめに浮選剤は添加せず、気泡のみでフロス回収を行った。その結果、17.3 g の回収物が得られ ICP-AES 分析により Ag が 21ppm 含まれていることが分かった。次に、気泡剤として 0.02%のメチルイソブチルカービノール (MIBC) を添加し、1.6g の産物をフロスとして回収した。その際の Ag 含有量は 21ppm であった。さらに、補収剤としてイソプロピルキサントゲン酸塩ナトリウム (SIPX) を 1%、水硫化ナトリウム (NaHS) を 0.5%添加して浮遊選別を行った結果、フロス産物は 0.4g で Ag は 11.3ppm 含まれていた。なお、尾鉱は 8.7g で Ag は 15ppm であった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

古山隆、大矢仁史、廃自動車シュレッダーダスト (ASR) に含まれるパラジウムの調査、東北公益文科大学総合研究論集、22 巻、p.173-193、2012 (査読無)

[学会発表] (計 1 件)

1. 古山隆、ASR 処理の現状と課題、自動車技術会春季大会フォーラム、横浜、2013 (招待講演)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古山 隆 (准教授)

研究者番号 : 90284546

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし