

平成 21 年 5 月 18 日現在

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18686074

研究課題名 (和文) シュレッダーダストからの鉄、銅資源回収プロセスの構築

研究課題名 (英文) Development of elemental technology on recovery of iron and copper resource from shredder-dust

研究代表者

中里 英樹 (NAKAZATO HIDEKI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30283716

研究成果の概要：シュレッダーダストから鉄、銅資源を分離回収するために必要となる要素技術の開発を行った。溶鉄中に溶解すると有害である Cu について、2 液相分離を利用した効果的な除去方法について検討した。希土類元素 Nd を添加することで溶鉄中に溶解する Cu を固定・無害化できることを見出した。また、円筒型容器中に円柱状の物体を置くことにより、気柱渦の生成を抑制できることを見出し、2 液相液体を高速かつ完全分離できる排出方法を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2007年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	19,500,000	5,850,000	25,350,000

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：再資源化

1. 研究開始当初の背景

シュレッダーダスト処理方法の一つとして、直接溶融プロセスを利用したリサイクルが提案されている。溶融後のメタルは約 Fe 70%、Cu 20%の組成を有し、資源リサイクルの観点から、鉄および銅資源として回収し有効利用できることが望ましい。Fe-Cu 2 元系は全組成にわたって均一液相を有するが、C、Si、Bなどを添加することによって Fe-rich 相と Cu-rich 相に 2 液相分離し、廃棄物からの鉄および銅資源の効率的な回収法として期待できる。そこで、本研究では、Fe-Cu 2 液

相分離を利用して、シュレッダーダストから鉄および銅を回収し、再資源化するプロセスを実現するために必要な要素技術として、「液体排出時の自由渦の発生防止方法および 2 液相を効率的に分離回収する方法」、ならびに「鋼中で安定な銅化合物を生成させ、鋼中の Cu を化合物として固定化することにより無害化する方法」について検討する。

2. 研究の目的

- (1) Nd を用いた鉄中銅の固定化・無害化
他の元素に対する還元力が強い希土類元

素を用いて Cu-Nd の化合物を形成することによって、Fe 中に微量含まれている Cu を溶鉄中に固定することを目的とする。

(2) 2相分離を利用した Fe 中 Cu の除去

①Fe-Cu-B 系 2相分離の詳細調査

過去に当研究室で行われた Fe-Cu-B 系における 2液相分離現象について詳細に検討するため、Fe 中 B 濃度の低い領域(1 mass%以下)に着目し実験を行い、過去の文献と合わせて Fe-Cu-B 3元系における、広い濃度範囲において高精度で利用できる相互作用係数の算出を行うことを目的とする。

②Fe-Ag 間の 2相分離を利用した Cu の除去

Fe-Ag 間は相互溶解度が非常に小さく、Fe-Cu-Ag 3元系において広範囲に渡り Cu が Fe-rich 相と Ag-rich 相に分配されることに着目し、Fe-Cu 2元系の 2液相分離に最も効果的であると思われる B を用いて Fe-B 合金と Ag 間における Cu の分配平衡実験を行い、Fe-rich 相中 Cu 濃度の低減可能性を検討した。

(3) 円筒型容器からの液体の排出における気柱渦生成抑制

2相分離後の Cu-rich 相 (Ag-rich 相) を Fe-rich 相から分離、排出する際、その末期に大気が Fe-rich 相を貫通する自由渦が発生し、排出速度の低下ならびに Fe-rich 相の巻き込みが生じる。渦の発生を抑制できれば 2相の完全な分離が可能となり、排出後の溶鋼の歩留り改善が期待できる。本研究では、水モデル実験により、円筒型容器から水を排出する過程で生じる自由渦を抑制する方法について検討した。

3. 研究の方法

(1) Nd を用いた鉄中銅の固定化・無害化

電解鉄、Cu、Al をアルミナるつぼ (外径 38 mm、深さ 45 mm、容量 30 cm³) に入れ、これをアルミナホルダーに入れた。これを Ar-H₂ 雰囲気の高周波誘導炉内で熔融し Fe-1 mass%Cu-2 mass%Al 合金を作製した。この試料を再び Ar-5 vol%H₂ 雰囲気の高周波誘導炉内で加熱融解し、上から Nd を添加した。炉内は 1873 (±5) K、Ar-5 vol%H₂ 雰囲気です 10-30 min 保持し、炉内で急冷した。作製した試料を切断し SEM、EPMA で試料断面を観察した。

(2) 2相分離を利用した Fe 中 Cu の除去

①Fe-Cu-B 系 2相分離の詳細調査

電解鉄、試薬 B をアルミナるつぼ (外径 38 mm、深さ 45 mm、容量 30 cm³) に入れ、高周波誘導炉を用いて Ar-H₂ 雰囲気中で試料を

熔融し、あらかじめ Fe-1 mass%B 合金を作製した。Fe-Cu-B 系平衡実験は、あらかじめ作製した Fe-B 合金と電解鉄をあわせて 10 g と、試薬 Cu 10 g をそれぞれ秤量し、アルミナるつぼ (外径 15 mm、内径 12 mm、長さ 100 mm) に入れた。このアルミナるつぼを、黒鉛るつぼ (外径 42 mm、内径 34 mm、長さ 125 mm) に入れ、1873 K、Ar (99.99 %) の炉に装入し、5 h 以上保持し、試料を平衡させた。平衡後、炉から取り出し、氷水で急冷した。得られた試料の Fe-rich 相の B、Cu 濃度、Cu-rich 相の B、Fe 濃度を、ICP 発光分光分析装置を用いて分析を行った。

②Fe-Ag 間の 2相分離を利用した Cu の除去

予め作製した Fe-5.0 mass%B 合金と電解鉄をあわせて約 10 g と試薬 Ag 約 20 g、試薬 Cu 約 1 g を秤量し、アルミナるつぼに入れた。B 濃度は Fe-5.0 mass%B 合金と電解鉄の質量比により変化させた。そのアルミナるつぼを黒鉛るつぼに入れ、1873 K または 1523 K、Ar 雰囲気の高周波炉内に装入し、5 h 以上保持して平衡させた。平衡後、Fe-rich 相中 B、Cu、Ag 濃度および Ag-rich 相中 B、Cu、Fe 濃度の分析を行った。なお、ここでも 1523 K における実験では Fe-B 合金が液相になるように Fe-rich 相中 B 濃度を約 3 mass% 以上とした。次に Fe-B 合金、電解鉄、Ag の質量比一定のもとで、Cu を 0.1-1 g の間で変化させて同様の実験を行った。

(3) 円筒型容器からの液体の排出における気柱渦生成抑制

水モデル実験装置の概要を図 1 に示す。図のように、排出口付近に円柱状の物体を配置している。ノズル先端にゴム栓をつけ、水槽に高さ $h_w=100\text{mm}$ まで水を入れ、攪拌棒を使用して水全体を反時計回りに回転させた後、水表面の初期角速度 ω_0 (rad/s) を測定した。その直後にゴム栓を取り外し、水を排出させた。大気が水を貫通する気柱渦が発生した時の水位 h_s 及び水位 h_w が 100mm から 15mm になるまでに要した時間 $t_{100\rightarrow 15}$ (s) を計測した。円柱の形状及び個数を変化させ、最適条件を探索した。

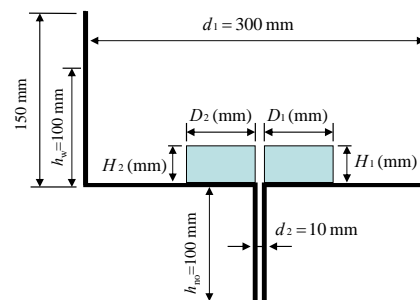


図 1 水モデル実験装置

4. 研究成果

(1) Nd を用いた鉄中銅の固定化・無害化

図 2 に試料断面の EPMA マップを示す。Cu の存在する部分に Nd が必ず存在しており、Cu と Nd が合金を形成していることが示唆される。また、Cu は Fe 中に微細に分散しており、このことから Nd を添加することによって、Cu を Fe 中に固定できることが明らかとなった。

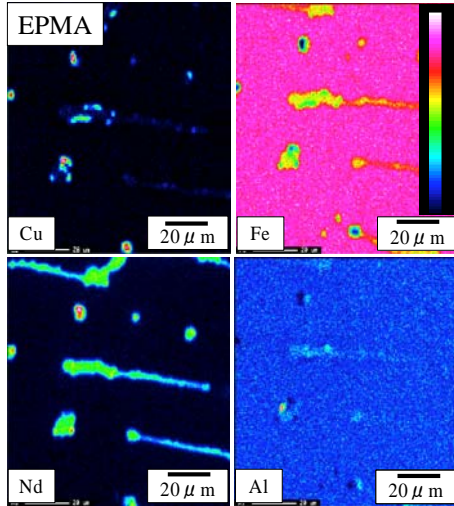


図 2 Nd 添加による Fe 中 Cu の固定

(2) 2 相分離を利用した Fe 中 Cu の除去

① Fe-Cu-B 系 2 相分離の詳細調査

図 3 に実験結果を過去の当研究室の結果と共に mol% 表示で示す。この結果より、Fe 中 B 濃度が 0.006 mass% という低濃度であっても 2 相に分離することが明らかとなった。

また、溶質元素の活量係数を表示する方法として Darken の 2 乗形式と Wagner の Taylor 級数展開式が知られているが、これらの式の係数比較を行うことにより(1)式を得、実験値を代入した結果を図 4 に示す。

$$\ln(\gamma_{\text{Cu(in Fe)}} / \gamma_{\text{Cu(in Fe)}}^{\circ}) - \epsilon_{\text{Cu(in Fe)}}^{\text{Cu}} N_{\text{Cu(in Fe)}} - \rho_{\text{Cu(in Fe)}}^{\text{Cu}} N_{\text{Cu(in Fe)}}^2$$

$$= \frac{1 - N_{\text{Cu(in Fe)}}}{N_{\text{B(in Fe)}}} \epsilon_{\text{Cu(in Fe)}}^{\text{B}} + \rho_{\text{Cu(in Fe)}}^{\text{B}} \quad (1)$$

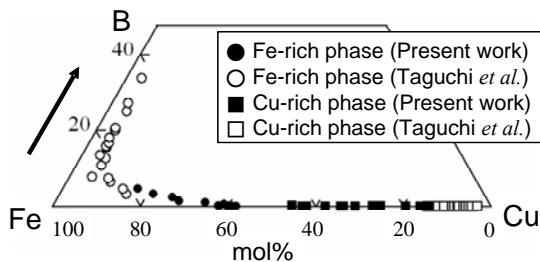


図 3 Fe-Cu-B 系平衡実験結果プロットを直線近似した傾きと切片から、従来より Fe 中 Cu, B 濃度の高い範囲まで

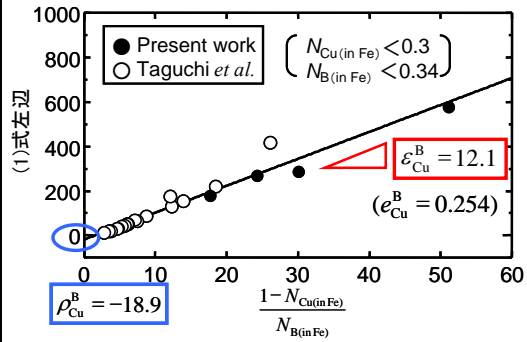


図 4 Fe 中 Cu に対する B の相互作用係数の決定

適用できる Cu に対する B の 1, 2 次の相互作用係数が導出された。

② Fe-Ag 間の 2 相分離を利用した Cu の除去

1873 K および 1523 K において、初期 Fe-B 合金、Cu, Ag 添加量を固定して、Cu 分配比に及ぼす Fe-rich 相中 B 濃度の影響を調べた。ここで、全量に対する Cu 濃度は 3.2 mass% である。

図 5 に分配実験結果を示す。ここで、Cu 分配比 L_{Cu} は(2)式で表される。

$$L_{\text{Cu}} = [\text{mass\%Cu}]_{(\text{in Ag})} / [\text{mass\%Cu}]_{(\text{in Fe})} \quad (2)$$

図 5 より Cu 分配比は Fe-rich 相中 B 濃度の増加とともに増大し、また 1523 K における Cu 分配比は 1873 K での実験結果より大きいことがわかる。このことから、低温かつ Fe 中 B 濃度を大きくすることで、分配比が上昇し、Fe 中 Cu 濃度を低減できることが明らかとなった。

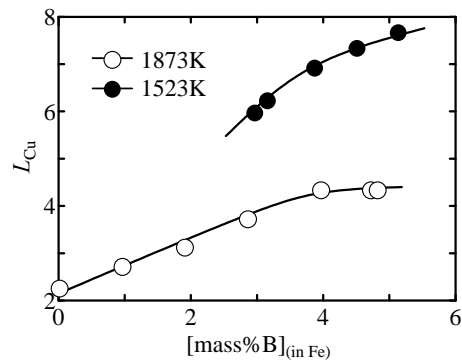


図 5 Fe-B 合金-Ag 間の Cu 分配比測定結果 ([mass%Cu]_{(initial)} = 3.2).

(3) 円筒型容器からの液体の排出における気柱渦生成抑制

設置する円柱物体(高さ 20mm, 直径 40 mm)の個数を変化させた際の気柱の発生水位 h_s を図 6 に示す。円柱物体を設置しなかった場合、

気柱の発生水位は大きな値となり、 ω_0 が大きくなるほど大きくなった。円柱物体を設置するとその発生水位は非常に低減され、物体の数は1個より2個の場合が効果的であることが明らかとなった。

次に、円柱物体を2個置いた場合の物体高さを変化させた実験結果を図7に示す。本実験で使用した装置の場合、気柱の発生高さが約20mm以下に抑えられ、その高さは円柱物体の高さで大きな変化はなかった。

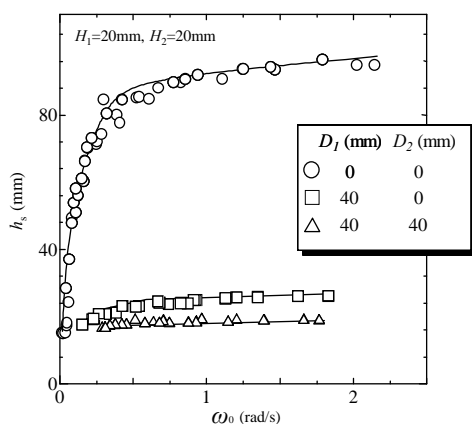


図6 物体の個数と自由渦発生高さの関係

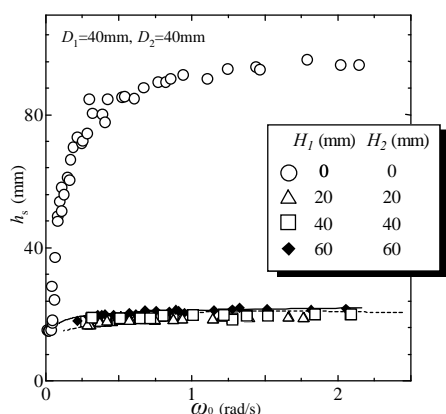


図7 物体の高さと自由渦発生高さの関係

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17件)

- ① 中里英樹、山口勝弘、阿川真吾、田口謙治、確井建夫：“1873、1523KにおけるFe-Cu-BおよびFe-Cu-Ag-B系の2液相分離”，*高温学会誌*，Vol. 35，pp. 40-44，(2009)，査読有。
- ② Hideki Ono-Nakazato，Kenji Osawa，Kenji Taguchi and Tateo Usui：“Formation Mechanism of Stable Swirling Flow Accompanied with Air-Core in Discharging Liquid through

a Nozzle Settled at the Bottom of Container”，*Proc. of 3rd International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics*，Tainan，Taiwan，CD-ROM，(2008)，査読無。

- ③ Kenji Taguchi，Hideki Ono-Nakazato，Katsuhiro Yamaguchi and Tateo Usui：“Liquid Immiscibility in Fe-Cu-B-C System”，*Proc. of The 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking (ICS 2008)*，Gifu，Japan，pp.678-681，(2008)，査読無。
- ④ Tateo Usui，Hideki Ono-Nakazato，Kenji Taguchi and Kenji Osawa：“Prevention of Stable Swirling Flow Formation Accompanied with Air-Core in Discharging Liquid in the Reactor through a Nozzle”，*Proc. of The 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking (ICS 2008)*，Gifu，Japan，pp.375-378，(2008)，査読無。
- ⑤ Hideki Ono-Nakazato，Shingo Agawa，Katsuhiro Yamaguchi，Kenji Taguchi and Tateo Usui：“Recovery of Iron and Copper by Two Liquid Phases Separation between Fe-B and Ag Phases”，*Proc. of 7th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing - Energy - Environment in Metallurgical Industries*，Sao Paulo，Brazil，CD-ROM，(2008)，査読無。
- ⑥ Hideki Ono-Nakazato，Kenji Taguchi and Tateo Usui：“Prevention Method of Swirling Flow Generation in Discharging Liquid in the Reactor Vessel through a Nozzle”，*Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics*，Vol.8，pp.147-151，(2008)，査読有。
- ⑦ Hideki Ono-Nakazato，Kenji OSAWA，Kenji TAGUCHI and Tateo USUI：“Formation Condition of Stable Swirling Flow Accompanied with Air-Core in Discharging Liquid in the Reactor Vessel from a Nozzle”，*Proc. of 2nd International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics*，Osaka，Japan，CD-ROM，(2007)，査読無。
- ⑧ Hideki Ono-Nakazato，Kenji Taguchi，Tateo Usui and Katsukiyo Marukawa：“Prevention Method of Swirling Flow Generation in Discharging Liquid in the Reactor Vessel”，*Journal of the Japanese Society for Experimental*

- Mechanics*, Vol. 7, pp.120-124, (2007), 査読有.
- ⑨ Hideki Ono-Nakazato, Kenji Taguchi, Kenji Osawa and Tateo Usui: “Observation of Swirling Flow Generation in Discharging Liquid through a Nozzle in the Bottom of Reactor Vessel”, Proc. of the 6th Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing, Pacific Center of Thermal-Fluids Engineering, Hawaii, USA, pp.258-262, (2007), 査読無.
- ⑩ Kenji Taguchi, Hideki Ono-Nakazato and Tateo Usui: “Separation of Iron and Copper-Tin by Using Immiscibility of Fe-Cu-Sn-B System”, Proc. of 6th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing Energy Environment in Metallurgical Industries, ISIJ, Sapporo, Japan, pp.34-38, (2006), 査読無.
- ⑪ Hideki Ono-Nakazato, Kenji Taguchi, Tateo Usui and K.Marukawa, “Prevention Method of Swirling Flow Generation at the Liquid Discharge from the Reactor Vessel”, Proc. of International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics, The Japanese Society for Experimental Mechanics, Sapporo, Japan, pp.351-354, (2006), 査読無.
- ⑫ Kenji Taguchi, Hideki Ono-Nakazato and Tateo Usui: “Liquid Immiscibility in Fe-Cu-B-C System”, *ISIJ International*, Vol.46, pp.633-636, (2006), 査読有.
- ⑬ 碓井建夫、中里英樹、田口謙治: “Fe-Cu-B-C系のFeとCuの相分離を利用したシュレッダダストからのFe, Cuの分離・回収に関する基礎的研究”, 日本学術振興会製鉄第54委員会バイオマス・ウェイト高度利用研究会最終報告書, pp.91-100, (2006), 査読無.
- ⑭ Kenji Taguchi, Hideki Ono-Nakazato and Tateo Usui: “Recovery of Iron and Copper by Two Liquid Phases Separation of Fe-Cu-B(-C) System”, Proc. of Asia Steel International Conference 2006, ISIJ, Fukuoka, Japan, pp.438-443, (2006), 査読無.
- ⑮ Hideki Ono-Nakazato, Kenji Taguchi, Daisuke Kawauchi and Tateo Usui: “Separation of Fe and Sn-Cu Phases in an Fe-Sn-Cu-B System”, *Materials Transactions*, Vol.47, pp.864-867, (2006), 査読有.
- ⑯ Kenji Taguchi, Hideki Ono-Nakazato and Tateo Usui: “Liquid Immiscibility in Fe-Cu-B System”, *ISIJ International*, Vol.46, pp.29-32, (2006), 査読有.
- ⑰ Kenji Taguchi, Hideki Ono-Nakazato and Tateo Usui: “Recovery of Iron and Copper from Shredder Dust by the Use of Fe-Cu-B System”, Proc. of 3rd Japan / Korea International Symposium on Resources Recycling and Materials Sciences, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki2006.01, Japan, pp.99-104, (2006), 査読無.
- [学会発表] (計9件)
- ① 山口勝弘、中里英樹、碓井建夫: “2乗形式を用いたFe-Cu-B系の相互作用係数の導出”, 日本鉄鋼協会第157回春季講演大会、2009.3.29, 東京工業大学.
- ② 空田裕介、大澤健仁、中里英樹、碓井建夫: “円筒容器からの液体の排出における気柱渦生成抑制”, 日本鉄鋼協会第157回春季講演大会、2009.3.29, 東京工業大学.
- ③ 空田裕介、大澤健仁、中里英樹、碓井建夫: “円筒型容器からの液体の排出における気柱渦生成抑制”, 高温学会平成20年度秋季総合学術講演会、2008.12.5, 大阪大学.
- ④ 阿川真吾、中里英樹、碓井建夫: “Fe-B合金とAg間におけるCu分配比の測定”, 日本鉄鋼協会第156回秋季講演大会、2008.9.23, 熊本大学.
- ⑤ 山口勝弘、碓井建夫、中里英樹: “Fe-Cu-B系の2液相分離に関する熱力学的考察”, 日本鉄鋼協会第156回秋季講演大会、2008.9.24, 熊本大学.
- ⑥ 中里英樹: “Fe-B合金とCu, Ag-Cu合金の2液相分離に関する研究”, 日本鉄鋼協会高温プロセス部会高温物性値フォーラム、2008.6.24, 東京工業大学.
- ⑦ 中里英樹、田口謙治、碓井建夫: “Fe-Cu(-Sn)-B系の相平衡”, 日本学術振興会製鉄第19委員会反応プロセス研究会第43回研究会、2007.6.7, 北海道大学.
- ⑧ 中里英樹、田口謙治、碓井建夫、丸川雄浄: “気柱渦生成抑制による円筒型容器内液体の高速排出”, 日本鉄鋼協会第153回春季講演大会、2007.3.29, 千葉工業大学.
- ⑨ 中里英樹、田口謙治、碓井建夫、丸川雄浄: “気柱渦生成防止による円柱型容器内液体の高速排出法”, 日本学術振興会製鉄第19委員会反応プロセス研究会第

42 回研究会、2007. 2. 2, 東京大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中里 英樹 (NAKAZATO HIDEKI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30283716

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者