

	ひ の じゅん ぞう
氏 名	日 野 順 三
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学 位 授 与 年 月 日	平 成 1 5 年 3 月 1 4 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 5 2 年 3 月 大 阪 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科 冶 金 学 専 攻 博 士 前 期 課 程 修 了
学 位 論 文 題 目	シ ュ レ ッ ダ ー ダ ス ト か ら の 非 鉄 金 属 回 収 技 術 の 開 発
論 文 審 査 委 員	東 北 大 学 教 授 板 垣 乙 未 生 東 北 大 学 教 授 長 坂 徹 也 東 北 大 学 教 授 中 村 崇

論 文 内 容 要 旨

第 I 章 序 論

低濃度の金属を含有するプラスチック主体製品の廃棄物は、これまで殆どリサイクルされずに埋立処分されており、環境保全や資源有効利用の上で、これらの廃棄物をリサイクルできるシステムの確立が早急に必要とされている。このような社会的ニーズの高まりを背景に、家電リサイクル法や自動車リサイクル法が成立し、リサイクルの促進が製造業に課せられている。

廃自動車などのプラスチックを含む廃棄物から金属をリサイクルするシュレッダー処理法において、銅やアルミニウムなどの選別技術が向上しており、従来リサイクルされていなかった廃家電等の金属含有率の低い製品についても、シュレッダー処理による金属回収が実施されている。このため、廃棄物のシュレッダー処理は増加傾向にあり、今後、金属リサイクルの促進が期待される。シュレッダー処理によって金属を回収した後のプラスチック主体の残渣は、シュレッダーダストと呼ばれており、低濃度の金属を含有するが、現在その大部分は廃家電と同様に埋立処分されている。近年、廃自動車のリサイクル率向上を目的とする技術開発が積極的に進められており、シュレッダー処理におけるダストの発生率は低下する傾向がある。しかし、シュレッダー処理の技術向上だけでは、シュレッダーダストから完全に金属を分離回収することは困難であり、埋立処分の問題点は解決できない。シュレッダーダストから金属を直接回収できる無害化処理技術は、環境保全と省資源に有用であり、その開発に対する社会的ニーズが高まっている。

そこで本研究では、シュレッダーダストに含有するプラスチックの熱量を有効利用し、かつ、非鉄金属を地金の形に分離回収する技術開発を行なった。

第 II 章 シュレッダーダストの焼却処理技術

焼却法は、プラスチック類を除去する予備処理として最も手近なプロセスである。シュレッダーダストを焼却することによってプラスチック類が燃焼し、ガラスと金属屑が残存する結果、焼却残渣中に金属が濃縮される。この焼却残渣を既存の非鉄製錬プロセスで処理することにより、非鉄金属を地金として効率的に回収する技術開発に取り組んだ。

本焼却・既存製錬プロセスの開発の前提となるのが、焼却技術の開発であり、プラスチックを含有する廃棄物の焼却において、完全燃焼と排ガス処理が特に重要である。不完全燃焼の場合、焼却残渣が多くなり、ダイオキシンが焼却灰中に残る結果をもたらす。また、排ガスの温度制御を誤ると、ダイオキシンの再合成が発生する等の問題が生じる。さらに、排ガス中には塩素や揮発性の重金属も含まれることから、焼却排ガスに適した排ガス処理のプロセスを選定する必要がある。従って、シュレッダーダストの性状にあった焼却装置を工夫し、焼却排ガスおよび飛灰の処理技術を開発することが工業化における重要課題とされる。このため、本章では、遊休の亜鉛製錬炉を改造した焼却試験炉を用いてシュレッダーダストの焼却技術の開発に取り組んだ。

実機規模の焼却試験炉を用いた長期に渡る試験の結果、以下に示すように、シュレッダーダストの適正な焼却条件および課題が明らかにされ、シュレッダーダスト中の非鉄金属をリサイクルする焼却技術の開発に成功した。

- (1) 本焼却法は、燃料消費が少ない省エネルギープロセスと評価できる。
- (2) ストーカ型の本焼却炉は、投入原料の攪拌が不十分となり、不完全燃焼が発生し易いため、炉内における廃棄物の攪拌が技術課題とされる。
- (3) シュレッダーダストの焼却では、排ガス中の塩素に起因するトラブルが発生し易いため、排ガス温度のコントロールが非常に重要である。
- (4) 排ガスおよび排水処理において、ダイオキシンや重金属などの有害物は充分低いレベルまで除去されており、本焼却法は環境面でも良好なプロセスと評価できる。
- (5) 塩化物の凝縮による排ガスシステムのトラブルを防止するため、排ガス冷却とダスト洗浄を同時に行うことのできる洗浄塔を焼却炉出口に設置することが望ましい。

第三章 亜鉛および鉛製錬を利用した焼却残渣の処理技術

シュレッダーダストの焼却残渣中には、鉄、アルミニウム、珪酸の他、銅、鉛、亜鉛などの非鉄金属成分が含まれるので、焼却残渣中金属の分離回収は、金属の再資源化および環境汚染防止の上で重要な課題となっている。しかし、実用レベルでの金属回収技術に関して、これまでの研究報告は少ない。焼却残渣中の主要成分である珪酸と鉄は、容易にスラグ化するので、非鉄製錬原料と混合して処理することが可能と考えられる。珪酸は、安定したスラグを形成するための必要成分であり、溶剤である珪酸鈹に代替することが期待できる。また、既存亜鉛製錬プロセスでは亜鉛を製錬すると同時に鉛滓と銅滓を回収しているため、焼却残渣を処理することによって銅、鉛、亜鉛を同時にリサイクルすることが可能と考えられる。そこで本研究では、シュレッダーダストの焼却残渣を亜鉛原料と混合し、既存の亜鉛製錬設備において処理するリサイクルプロセスを開発した。さらに、本プロセスを工業化する上での課題を明らかにするため、本プロセスにより焼却残渣を処理し、含有する亜鉛を地金として回収すると同時に、銅、鉛を、それぞれ、銅滓、鉛滓として濃縮する処理試験を長期間にわたって実施した。また、処理試験の操業データの解析や非鉄金属成分の分配挙動、回収率の調査などを行い、焼却残渣の処理に起因する亜鉛製錬の操業上の問題点、その対策、工業化の課題などについて考察した。

既存亜鉛製錬設備における焼却残渣の処理試験の結果、以下の知見が得られた。

- (1) 既存亜鉛製錬プロセスを利用することにより、亜鉛製錬原料の2割程度は焼却残渣の処理が可能となる。
- (2) 焼却残渣中の亜鉛、銅、鉛については比較的高い回収率が得られた。亜鉛は、蒸留亜鉛として97%が回収され、高品質の蒸留亜鉛が得られた。鉛は、鉛滓として77%、粗鉛として5%が回収された。鉛滓は、鉛含有率が40%を越えることから、鉛製錬原料として良好である。銅は、銅滓として94%が回収された。銅滓は、銅含有率が20%程度と低いので銅製錬原料として良好ではないが、銅製錬での処理は可能である。
- (3) 焼却残渣に起因する操業トラブルが発生した。残渣中の金属片による運搬設備のトラブルは篩別設備を導入することによって解決されたが、塩素に起因する排ガス処理設備のダスト付着および腐食トラブルについては工業化する上での技術課題である。

つぎに、焼却残渣の亜鉛製錬処理によって濃縮した鉛滓を既存の鉛製錬設備において地金に精製する操業試験を実施した。処理試験において、鉛滓は、銅製錬ダストから回収した硫酸鉛滓と混合して電気炉にて熔融した。本操業試験結果より、既存鉛製錬における原料としての鉛滓の評価を行い、鉛地金に精製する上での技術課題を考察した。その結果、本プロセスの工業化の可能性について以下の知見が得られた。

- (1) 処理試験において特に操業上の問題は発生しない。従って、本方法は、鉛滓の処理プロセスとして適当であり、工業化についても特に問題はない。
- (2) 鉛滓は、鉛含有率が46%と高く、比較的良好な二次製錬原料である。
- (3) 鉛滓中に銅、亜鉛等の不純物が多く含まれる場合、鉛地金の回収率が低下するので、鉛滓中の不純物含有率を低減することが今後の技術課題である。

第四章 銅製錬を利用した銅のリサイクル技術

シュレッダーダストの焼却残渣を既存亜鉛製錬プロセスで処理して回収された銅滓は、銅含有率が20%程度と低く、最適な銅製錬原料ではなかった。しかし、既存銅製錬設備を用いて銅地金まで精製することが可能と考

えられるので、本研究では、既存銅製錬設備による処理試験を実施した。

銅製錬の転炉工程は、溶解に燃料を必要とせず、羽口から吹き込んだ空気によって銅以外の金属を酸化し、その反応熱で原料を溶解している。そこで、転炉の造鍍期において銅滓を溶解し、含有する金属鉄などの反応熱を利用して効率的に銅を回収することがリサイクル法として最適と考え、転炉の造鍍期において1回分当たり5トン程度の銅滓を装入する試験操業を実施した。また、銅滓は、銅製錬の妨害成分となるアンチモンなどのシュレッターダストに起因する成分を含有している。そのため、技術開発において、これらの妨害元素の影響を調査し、本方法を工業化する上での技術課題を究明した。さらに、銅滓の性状が通常の銅製錬原料である精鉱と大幅に異なることから、銅の濃縮・精製に操業上の問題が発生することが予想された。そのため、転炉造鍍期の吹錬に伴う炉内溶体の酸化挙動を究明した。溶体の温度、酸素ポテンシャルおよびスラグとマットの成分の変化を調査し、銅滓処理の有無における転炉操業を比較検討した。

既存銅製錬設備における銅滓の処理試験の結果、以下の知見が得られた。

- (1) 銅滓処理による銅転炉操業への影響は小さく、1回分当たり3～5トンの銅滓が安定して処理可能である。
- (2) 転炉造鍍期における熔融処理によって、高回収率での銅の地金化が可能である。
- (3) 銅滓中の金属屑による輸送システムの操業トラブルが工業化の技術課題である。
- (4) 銅滓中の銅含有率は通常の銅原料と比較して低く、アンチモンなどの不純物元素濃度が高いことから、1回分当たりの処理量には制約がある。
- (5) 銅製錬で発生するスラグ中に移行した不純物元素は水浸出され難く、比較的安定であることから、スラグはセメント原料や土木材料として利用が可能であり、本方法は、廃棄物の再資源化の点からも良好な処理プロセスと評価される。

第V章 シュレッターダストの熔融リサイクルプロセス

廃棄物の処理プロセスとして着目されているガス化熔融プロセスの熔融炉は、小さな反応スペースにおいて廃棄物を急激に燃焼させることによって不燃物を熔融できる高効率の廃棄物処理炉であり、本炉を用いることによってシュレッターダストの可燃分を燃料として活用することが期待される。また、本炉で発生する熔融物はスラグ成分と金属成分の混合体であるが、これを還元雰囲気曝すことによってスラグと金属との分離が可能となるものと考えられる。そこで、ガス化熔融炉と還元電気炉を連結させ、シュレッターダストを熔融処理した後、還元電気炉においてスラグと銅メタルを比重分離するプロセスを考案した。本熔融・還元プロセスによって回収される金属銅が経済的価値の高い銅転炉原料となることが期待される。

本研究では、まず、熔融処理時の相平衡を熱力学平衡計算モデルにより予測し、本熔融プロセスの可能性と課題について検討した。次いで、開発した熔融・還元プロセスでシュレッターダスト等の処理試験を実施した。さらに、本プロセスの操業データを熱力学平衡計算モデルの結果と比較して考察した。また、銅のリサイクルにおける主要成分の分配挙動および微量元素の挙動について考察し、廃棄物からの銅リサイクル技術の開発における課題と今後の改善方向について検討した。

シュレッターダストを熔融・還元処理して金属銅を回収するプロセスの操業試験の結果、以下の知見が得られた。

- (1) 廃棄物を熔融処理して還元雰囲気下で保持することにより、94%以上の高い収率で金属銅を回収することができる。
- (2) 銅の回収率と金属銅中の不純物濃度は酸素の供給量に大きく影響を受けるので、酸素供給量を適正にコントロールすることが重要である。
- (3) 湿式処理によって分離、回収したダスト中の金属成分を熔融炉で繰返し処理することにより、ダスト中の塩素をプロセスの系外に効率的に除去できる。
- (4) 廃棄物中に含有するアルミニウムはスラグに移行してスラグの融点を上昇させるので、酸化カルシウム等の溶剤成分を添加してスラグの粘性を下げ、メタルとの分離を促進させる必要がある。
- (5) 銅製錬の妨害成分であるアンチモンは金属銅中への分配が大きいので、スラグを還元し過ぎないように注意する必要がある。
- (6) 貴金属成分は銅に類似した分配挙動をするので、本プロセスによって貴金属を効率的に回収できる。

第VI章 リサイクルによって生成する銅スラグの化学熱力学的研究

鉄などの不純物成分を含むリサイクル銅を銅転炉操業の造銅期に装入して処理した場合、安定なスラグを形成するために溶剤として必要とされる珪酸が不足するため、鉄の酸化物は FeO から Fe_3O_4 に過酸化され、金垢と呼ばれる半溶融のスラグが形成される。今後のリサイクル社会において金垢の発生量が増加するものと考えられるので、金垢の溶解促進に関する技術開発が重要な課題とされるが、本スラグの相平衡に関する研究はこれまでに殆ど行なわれていない。また、シュレッダーダストの溶融・還元プロセスで発生する $FeO_n-Cu_2O-SiO_2$ 系スラグに CaO を添加することにより、金属銅との分離性が向上することが期待される。さらに、本スラグは共存する粗銅の性状に及ぼす影響が大きく、特に、スラグー粗銅間における不純物の分配挙動が重要である。しかし、本スラグ系の相関係と不純物の分配挙動に関するこれまでの研究は少ない。

このため、本章では、金垢の性状の調査と $CaO-FeO_n-Cu_2O-SiO_2$ 系の相平衡と不純物の分配挙動に関する研究を行ない、リサイクル粗銅の処理における金垢の溶解促進およびシュレッダーダストの溶融処理における最適スラグについて考察した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) $CaO-FeO_n-Cu_2O$ 系スラグの均一融体は FeO_n 側では狭い領域にしか存在しないが、 Cu_2O 側では比較的広い領域に存在する。
- (2) SiO_2 を添加した $CaO-FeO_n-Cu_2O-SiO_2$ 系スラグは、 Cu_2O 側に均一融体領域が存在し、2液共存領域も出現する。
- (3) $CaO-FeO_n-Cu_2O-7.5\%SiO_2$ 系スラグと金属銅間の不純物成分の分配係数は、 $1,200^\circ C$ 、 $P_{O_2}=4 \times 10^{-5} atm$ において、 $L^{s/c}_{As}=7$ 、 $L^{s/c}_{Sb}=8$ 、 $L^{s/c}_{Bi}=1.5$ 、 $L^{s/c}_{Pb}=4.5$ 、 $L^{s/c}_{Zn}=600$ となる。

以上の知見より、 $CaO-FeO_n-Cu_2O-SiO_2$ 系スラグの実操業への適用を想定した場合、10%程度の CaO を添加することによって金垢の溶体化が可能であると判断された。また、シュレッダーダストの溶融時のスラグとしても、 CaO を添加することにより溶体の融点が低下して粘性、流動性などの改善が期待されるので、本スラグ系の適用が有用である。さらに、スラグと粗銅間の不純物の分配係数が比較的大きいので、本スラグ系は不純物の除去にも有用であると判断される。

第VII章 結論

シュレッダーダストは低濃度の非鉄金属を含有している代表的な廃棄物であり、現在その大部分が埋立処分されている。このため、本研究では、環境汚染の防止と省資源の観点から、シュレッダーダストから非鉄金属を効率的にリサイクルするプロセス技術の開発に取り組んだ。

まず、シュレッダーダストの焼却および残渣の既存製錬処理プロセスを考案し、シュレッダーダストの焼却試験炉の運転研究による焼却技術開発と焼却残渣の既存製錬処理試験を実施した。その結果、銅、鉛、亜鉛を高収率で回収できることが分かった。しかし、本プロセスの工業化を想定した場合、処理量に制約があり、汎用技術の面で課題が残ることも明らかとなった。次に、焼却・既存製錬処理プロセスの課題を解決するため、シュレッダーダストの溶融処理によって良好な製錬原料を回収する方法を検討し、溶融・還元プロセスを開発した。本プロセスは、シュレッダーダスト中の可燃物を溶融炉内で急激に燃焼することによって難燃物を直接溶融することが可能な省エネルギー型プロセスであり、処理コストの上でも大幅な改善が見られた。本プロセスによって回収された金属銅は、砒素、ビスマスなどの妨害元素の濃度が低く、火力精製銅クラスの高品質の銅原料として評価できることが分かった。シュレッダーダストからの銅の最終的な回収率は94%と高収率であり、本方法は工業化に適した汎用性のあるプロセスであることが分かった。また、銅のリサイクルを促進するには、銅製錬の妨害成分の分配係数が大きく、均一融体領域の広いスラグが不可欠である。このため、銅転炉のスクラップ処理において操業課題となっている金垢の主成分に CaO を加えた $CaO-FeO_n-Cu_2O-SiO_2$ 系スラグの相平衡を研究した。この結果、 CaO を加えることによって均一融体領域が広がるので、金垢を容易に溶融できることが分かった。また、スラグおよび金属銅間の不純物成分の分配係数を調査した結果、妨害成分のスラグへの分配係数が大きく、本スラグはシュレッダーダストの溶融・還元プロセスのスラグとしても有用であることが分かった。

以上、本研究では、シュレッダーダストからの非鉄金属の回収技術の開発に取り組み、汎用性のある効率的な処理プロセスを開発したが、工業化する上では幾つかの課題が残されている。今後、これらの課題の解決に取り組み、より完全なリサイクル法となるようプロセス技術を改良して廃棄物の再資源化を実現していきたい。

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	日野 順三
論文題目	シュレッダーダストからの非鉄金属回収技術の開発
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授 板垣乙未生 教授 長坂徹也 教授 中村 崇 教授

論文審査結果の要旨

自動車などのリサイクル工程で発生するシュレッダーダスト中には銅、鉛、亜鉛などが含まれており、環境保全や資源の有効利用を促進するうえで、これらの金属の回収が重要な課題となっている。本研究は、シュレッダーダスト中に含有するプラスチック類の熱量を活用し、非鉄金属を地金の形で回収するシュレッダーダストの焼却技術および熔融・還元処理技術の開発経緯を取りまとめたもので、全編7章からなる。

第1章は緒論であり、本研究の意義と目的について述べている。

第2章では、燃料消費の少ないストーカ型燃焼炉を開発し、シュレッダーダストの適正な焼却条件、および、ダイオキシン発生や排ガス系統の閉そくなどの原因となる排ガス中の塩素を制御する指針を明らかにしている。

第3章では、シュレッダーダストの焼却残渣を亜鉛原料と混合して既存の亜鉛製錬施設で処理するリサイクルプロセスについて検討し、焼却残渣中の亜鉛、鉛および銅を、それぞれ、蒸留亜鉛として97%、鉛滓・粗鉛として82%および銅滓として94%回収できる高効率プロセスの開発に成功している。

第4章では、シュレッダーダストの焼却残渣から回収した銅滓を銅マットと共に銅製錬転炉工程で処理するリサイクルプロセスについて試験研究を行ない、回分操業当たり5トン程度の銅滓処理が工業化できること、および、焼却残渣中のアンチモン、スズなどの不純物は生成粗銅に顕著な影響を及ぼさないことを明らかにしている。

第5章では、シュレッダーダストのガス化熔融炉と熔融物の還元炉とからなる熔融・還元プロセスについて、熱力学計算モデルによる最適操業条件の検索、実規模装置による試験研究などを行ない、94%以上の高効率での金属銅回収および塩素の系外への除去が可能なプロセスの開発に成功している。

第6章では、シュレッダーダストの焼却残渣の処理で生成する $FeO_n \cdot SiO_2 \cdot Cu_2O$ 系スラグに溶剤としてCaOを添加した4元系スラグの高温相関係および金属銅間との不純物の分配挙動について調べ、金属銅回収率や不純物除去率の高いスラグの生成条件を明らかにしている。

第7章は、本研究の全体から得られた結果の総括である。

以上要するに本論文は、シュレッダーダスト中の銅、鉛、亜鉛などを地金として効率的に回収する焼却・既存製錬プロセスおよび熔融・還元プロセスについて考究し、実機規模の試験および熱力学的検討によってプロセスの最適稼働条件を明らかにしたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

学力確認結果の要旨

平成15年2月17日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための試問を行なった結果、本人は金属工学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。

なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。

審査結果の要旨

自動車などのリサイクル工程で発生するシュレッダーダスト中には銅、鉛、亜鉛などが含まれており、環境保全や資源の有効利用を促進するうえで、これらの金属の回収が重要な課題となっている。本研究は、シュレッダーダスト中に含有するプラスチック類の熱量を活用し、非鉄金属を地金の形で回収するシュレッダーダストの焼却技術および溶融・還元処理技術の開発経緯を取りまとめたもので、全編7章からなる。

第1章は緒論であり、本研究の意義と目的について述べている。

第2章では、燃料消費の少ないストーカ型燃焼炉を開発し、シュレッダーダストの適正な焼却条件、および、ダイオキシン発生や排ガス系統の閉そくなどの原因となる排ガス中の塩素を制御する指針を明らかにしている。

第3章では、シュレッダーダストの焼却残渣を亜鉛原料と混合して既存の亜鉛製錬施設で処理するリサイクルプロセスについて検討し、焼却残渣中の亜鉛、鉛および銅を、それぞれ、蒸留亜鉛として97%、鉛滓・粗鉛として82%および銅滓として94%回収できる高効率プロセスの開発に成功している。

第4章では、シュレッダーダストの焼却残渣から回収した銅滓を銅マットと共に銅製錬転炉工程で処理するリサイクルプロセスについて試験研究を行ない、回分操業当たり5トン程度の銅滓処理が工業化できること、および、焼却残渣中のアンチモン、スズなどの不純物は生成粗銅に顕著な影響を及ぼさないことを明らかにしている。

第5章では、シュレッダーダストのガス化溶融炉と溶融物の還元炉とからなる溶融・還元プロセスについて、熱力学計算モデルによる最適操業条件の検索、実規模装置による試験研究などを行ない、94%以上の高効率での金属銅回収および塩素の系外への除去が可能なプロセスの開発に成功している。

第6章では、シュレッダーダストの焼却残渣の処理で生成する $\text{FeO}_n\text{-SiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ 系スラグに溶剤としてCaOを添加した4元系スラグの高温相関係および金属銅間との不純物の分配挙動について調べ、金属銅回収率や不純物除去率の高いスラグの生成条件を明らかにしている。

第7章は、本研究の全体から得られた結果の総括である。

以上要するに本論文は、シュレッダーダスト中の銅、鉛、亜鉛などを地金として効率的に回収する焼却・既存製錬プロセスおよび溶融・還元プロセスについて考究し、実機規模の試験および熱力学的検討によってプロセスの最適稼働条件を明らかにしたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。