

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年12月29日(29.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/150873 A1

(51) 国際特許分類:

C22B 9/10 (2006.01) C22B 23/00 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01) C22B 25/06 (2006.01)
C22B 9/02 (2006.01) C22B 34/20 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01) C22B 34/30 (2006.01)
C22B 19/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060840

(22) 国際出願日: 2010年6月25日(25.06.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-152515 2009年6月26日(26.06.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社(SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小野 英樹(ONO Hideki) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 山本 高郁(YAMAMOTO Takaiku) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 中本将嗣(NAKAMOTO Masashi) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 碓井 建夫(USUI Tateo) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 山口 勝弘(YAMAGUCHI Katsuhiko) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 広瀬 章一(HIROSE Shoichi); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号東山ビル Tokyo (JP).

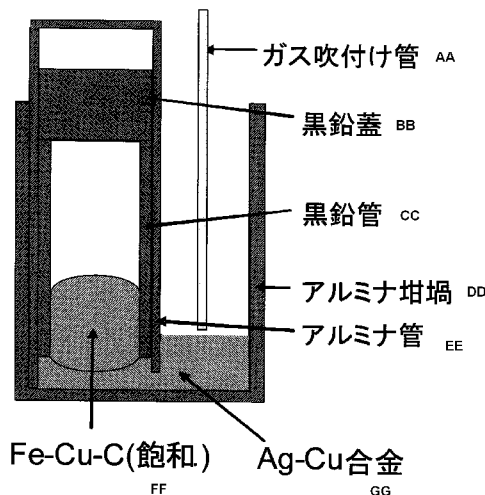
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING AND RECOVERING ELEMENTS COEXISTING IN SCRAP IRON

(54) 発明の名称: 鉄スクラップに共存する元素の分離・回収方法

[図2]



AA Gas blowing pipe
BB Graphite lid
CC Graphite pipe
DD Alumina crucible
EE Alumina pipe
FF Fe-Cu-C (saturated)
GG Ag-Cu alloy

(57) Abstract: Disclosed is a method for efficiently and economically separating and recovering elements, such as copper, that coexist in scrap iron, wherein scrap iron is melted and the molten product of scrap iron obtained is brought into contact with molten Ag. Thus elements which coexist in the scrap iron move to the molten Ag due to the partition equilibrium between the scrap iron molten product and the molten Ag and are removed by oxidation. It is preferable the scrap iron molten product contains C and more preferable said molten product is saturated with dissolved C.

(57) 要約: 本発明は、鉄スクラップに共存する銅などの元素を効率的にかつ経済的に分離・回収する方法として、鉄スクラップを溶融させ、得られた鉄スクラップの溶融物と溶融Agとを接触させることで、鉄スクラップの溶融物と溶融Agとの間における分配平衡に基づいて、鉄スクラップに共存する元素を溶融Agに移行させ、この溶融Agに移行した元素を溶融Agから酸化除去する方法を提供する。鉄スクラップの溶融物はCを含有していることが好ましく、Cが飽和溶解していることがさらに好ましい。



CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：鉄スクラップに共存する元素の分離・回収方法

技術分野

[0001] 本発明は鉄スクラップにおいて鉄と共存する元素、特にトランプエレメントなどの金属元素の分離・回収方法に関する。

背景技術

[0002] 日本国内での鉄スクラップの蓄積は年々増加しており、2020年には約18億トンに達し、年5,000万トンの鉄スクラップが発生すると予想されている。市中鉄スクラップ中には、鉄からの除去が困難であり、また、鋼材の品質あるいは製造過程に悪影響を及ぼす微少な鉄以外の不純物成分、具体的にはCu, Ni, Cr, Sn, Zn, Sb, As, Bi, PbおよびMoが例示される（以下、「トランプエレメント」という。）が含まれるものが多い。このため、我が国製鉄業が得意とする高級鋼材の原料としての使用が制約されている。

[0003] また、昨今、鉄資源以外にも有用希少金属の高騰および枯渇の問題が現出している。この観点から見た場合には、鉄スクラップには上記の銅やクロムに加えて有用な金属（W, Mo, Co, Ni, V, Nb等）が含まれている。それゆえ、鉄スクラップに含まれている微少な鉄以外の成分を効率的に分離させ、これを回収することが可能となれば、国内で発生する鉄スクラップを輸出せず、国内での活用を拡大することが可能となる。

[0004] 鉄スクラップより銅を除去する方法としては、鉄－アルカリ金属およびアルカリ土類金属系の硫化物と炭素飽和鉄との間における銅の分配を利用して、溶鉄から銅を除去する技術がある（非特許文献1）。

[0005] この方法では100kg/t-metalのフラックス原単位で65～75%の脱銅率を達成できるが、この脱銅効率は十分ではない。さらに脱銅率を向上するためにはフラックスの量を増加させる必要があるため、経済的観点から問題がある。

[0006] また、多量のアルカリ金属を含む硫化物フラックスを利用するため、脱銅処理後のフラックスの処理も問題となる。

特許文献1には、塩素ガスを用いて鉄に対して銅を選択的に反応させ、これを気体として除去する方法が報告されている。この方法は塩素ガスを用いるため、反応容器を完全密閉型にする必要がある。さらに、塩素と反応しない材質で反応容器を形成する必要がある。

[0007] 真空下での銅を選択的に蒸発させる蒸発精錬法も提案されている。しかしながら、蒸発速度を高めるためには1873 K以上の高温および少なくとも100 Paの高真空が必要である。また、蒸発速度から試算した実用化に足る反応界面積は多大であるため、実プロセスへの展開は困難である（非特許文献2）。

[0008] 特許文献2には鉄スクラップ中の銅を一旦鉛合金へ移行した後、鉛合金中の銅をアルミニウムを含む金属融体へ移行させることにより銅を除去する技術が提案されている。

しかし、この技術では溶融鉄に対して鉄スクラップ中から鉛合金への銅の移行と鉛合金中からアルミニウムを含む金属融体への銅の移行とを別々に実施する必要がある。このため、銅の除去を連続的に進行させることができない。

[0009] また、鉄スクラップからの鉛合金への銅の移行において、鉄に対する鉛合金への銅の分配（銅の平衡分配比＝ $\frac{[\text{質量}\% \text{Cu}]_{\text{in Pb}}}{[\text{質量}\% \text{Cu}]_{\text{in Fe-C}}}$ 、ここで、 $[\text{質量}\% \text{Cu}]_{\text{in Pb}}$ は鉛中の銅濃度を、 $[\text{質量}\% \text{Cu}]_{\text{in Fe-C}}$ は鉄中の銅濃度を意味する。）は2：1程度と小さい。このため、鉄中から銅を除去するためには多量の鉛合金が必要となる。

[0010] 以上のように、従来提案されてきた鉄スクラップからの銅の除去方法は、その効率や経済的観点から問題があり、実用化には至っていない。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開平6－248364号公報

特許文献2：特開平10-110224号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：王潮、長坂徹也、日野光、萬谷志郎：鉄と鋼、77（1991）、644-651.

非特許文献2：H. Ono-Nakazato, K. Taguchi, Y. Seike and T. Usui: ISIJ International, 43（2003）, 1691-1697.

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、鉄スクラップに共存する銅などの元素を効率的にかつ経済的に分離・回収する方法を提案し、鉄スクラップの利用を拡大することを目的とする。

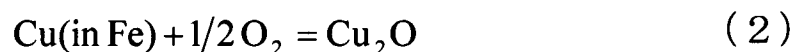
課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らが検討した結果、鉄スクラップに共存する元素のうち、通常の酸化精錬では溶鉄から分離することが困難な元素であっても、鉄スクラップの溶融物に対する溶解度が特に低い溶融A_gを媒体として間接的に酸化除去することにより、上記課題を解決することが可能であるとの知見を得た。

[0015] Feよりも酸化しにくく従来の酸化製錬では溶鉄から分離することが困難な元素の例としてCuがある。以下、このCuを具体例として用いて、この知見を詳しく説明する。鉄スクラップの溶融物に対する溶解度が特に低い溶融A_gを介し、鉄スクラップの溶融物と接していない溶融A_g表面に酸素を吹き付けることで、Cuを酸化除去して回収することが可能となる。

[0016] Fe相にCuが含有している場合には、FeはCuに対して優先的に酸化されてしまう。このため、下記式（2）の反応を通常は進めることができない。

[0017] [数1]



[0018] そこで鉄スクラップの溶融物に対する溶解度が特に低いA_gを用いて、鉄スクラップの溶融物と溶融A_gとの間のC_uの分配（下記式（3））と溶融A_g中のC_uの酸化（下記式（4））を連続的に進めることにより、式（3）+式（4）=式（2）の反応、つまり、鉄スクラップの溶融物中のC_uの酸化精錬を実現可能とする。

[0019] [数2]

$$\underline{\text{Cu}}(\text{in Fe}) = \underline{\text{Cu}}(\text{in Ag}) \quad (3)$$



[0020] 上記の原理で分離しうる元素は、A_gよりも酸化しやすい元素であって、鉄スクラップの溶融物および溶融A_gに対して溶解しうる、すなわち鉄スクラップの溶融物と溶融A_gとの界面において分配される元素である。

[0021] また、鉄スクラップの溶融物がCを含有していると、より効率的に上記の元素を回収することが可能となる。

以上の知見に基づき提供される本発明は、その一態様において、鉄スクラップに共存する元素の分離・回収方法であって、鉄スクラップを溶融させるステップ、得られた鉄スクラップの溶融物と溶融A_gとを接触させることで前記鉄スクラップに共存する元素を溶融A_gに移行させるステップ、およびこの溶融A_gに移行した元素を溶融A_gから酸化除去するステップを備えることを特徴とする分離・回収方法である。

[0022] 鉄スクラップを溶融させ、得られた鉄スクラップの溶融物と溶融A_gとを接触させると、鉄スクラップの溶融物と溶融A_gとの間における分配平衡に基づいて、鉄スクラップの溶融物から溶融A_gへと、鉄スクラップにおいて鉄と共存する元素（以下、「共存元素」ともいう。）が移行する。

[0023] また、「酸化除去」とは、酸素を吹付けるなどの手段を用いて溶融A_gの表面近傍の雰囲気做强酸化性雰囲気とすることにより、溶融A_gに含まれる元素のうちA_gよりも酸化されやすい元素を酸化し、結果として溶融A_gに不溶な酸化物として溶融A_g相から除去することをいう。

[0024] 鉄スクラップの溶融および鉄スクラップの溶融物と溶融 A g との接触を非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。

鉄スクラップの溶融物が C を含有し、その濃度 N_c (単位: 質量%) が下記式 (1) を満たすことが好ましい:

$$N_c \leq 10^{12.728 / T + 0.7271 \times \log T - 3.049} \quad (1)$$

ここで、T は鉄スクラップの溶融物の温度であり、1426 K 超 1873 K 未満である。

[0025] 鉄スクラップを炭素源とともに溶融させることにより、上記の C を含有する鉄スクラップの溶融物を得てもよい。

鉄スクラップの溶融および鉄スクラップの溶融物と溶融 A g との接触を黒鉛坩堝内で行い、鉄スクラップの溶融物に C が飽和溶解していることが好ましい。

[0026] 分離・回収される元素がトランプエレメントを含んでいてもよい。

分離・回収される元素が W, Mo, Co, V および Nb からなる群から選ばれる一種または二種以上を含んでもよい。

発明の効果

[0027] 本発明では、鉄スクラップに共存する元素を、鉄スクラップの溶融物に対する溶解度が特に低い溶融 A g を媒体とすることで酸化除去可能とする。このため、鉄スクラップからトランプエレメントや有用な希少元素を効率的に回収することが実現される。したがって、本発明に係る方法を採用することで鉄スクラップの利用拡大を実現できる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1] 本発明に係る共存元素の分離・回収方法を実施するための反応容器の一例の構造を概念的に示す図である。

[図2] 本実施例において使用した共存元素の分離・回収装置を概念的に示す図である。

[図3] 本実施例の試験終了後の固体 A g 相における回収領域側の表面の一部を X 線回折 (XRD) 測定した結果である。

発明を実施するための形態

[0029] 以下に、本発明に係る、鉄スクラップにおいて鉄と共存する元素（共存元素）の分離・回収方法について詳しく説明する。

1. 分離・回収原理

本発明におけるA_gを利用した鉄スクラップ中の共存元素の分離・回収方法は、鉄スクラップが溶融して得られる溶融物からなる溶融F_e相と溶融A_g相とが2液相分離し、互いにほとんど溶解度をもたず溶け合わない性質、すなわち、相溶性が特に低い性質、および媒体相である溶融A_g相が貴金属であるため酸素と反応しにくい性質を利用する。

[0030] 図1は、本発明に係る共存元素の分離・回収方法を実施するための反応容器の一例の構造を概念的に示す図である。

溶融A_g相は溶融F_e相よりも比重が大きい。そこで、本発明に係る方法を実施する反応容器として、図1に示されるような、溶融A_g相が下層に存在し、一部溶融A_g相に浸入するかたちで仕切りが設けられている構造が考えられる。この構造では、仕切りで区切られた一方の領域において溶融F_e相と溶融A_g相とが接触し、他方の領域において溶融A_gの表面に酸素が供給される。以下、上記の一方の領域を「分離領域」、上記の他方の領域を「回収領域」という。

[0031] F_eとA_gとはお互いに溶解度をほとんどもたない、すなわち相溶性が特に低いため、分離領域において溶融F_e相と溶融A_g相とが2液相分離する。それゆえ、鉄スクラップ中の共存元素は2液相分離した溶融F_e相と溶融A_g相とに分配される。

[0032] 溶融A_g相内に分配された共存元素は、仕切りを越えて回収領域へと拡散し、回収領域の溶融A_gの表面近傍に到達する。回収領域の溶融A_gの表面には酸素が供給されているため、回収領域は強酸化性雰囲気となっている。このため、回収領域の溶融A_gの表面近傍に到達した共存元素は速やかに酸化される。ここで、媒体である溶融A_gは貴金属であるために酸化されにくい。したがって、共存元素は優先的に酸化され、酸化物となって溶融A_g相

から除去される。

[0033] こうして溶融 A g 相中の共存元素が酸化除去されると、溶融 A g 相の回収領域における共存元素の濃度が低下する。この影響により分離領域から回収領域へと共存元素の拡散が促進される。このため、分離領域における共存元素の濃度も低下する。すると、溶融 F e 相と溶融 A g 相との間の共存元素の分配平衡に基づき、分離領域において溶融 F e 相から溶融 A g 相へ共存元素が移動する。この共存元素の相間移動が生じている間も、回収領域では酸化除去に基づく共存元素の濃度低下が生じているため、分離領域において溶融 A g 相中へ移動した共存元素は拡散により回収領域へとさらに移動し、回収領域の強酸化性雰囲気中で酸化除去される。

[0034] このような原理で、鉄スクラップの溶融物からなる溶融 F e 相に含まれる共存元素が連続的に減少し、この共存元素は溶融 A g 相側において酸化物として回収される。

2. 対象元素

以上の原理（以下、「本原理」という。）に基づき元素の分離・回収を行うため、本発明において分離・回収される元素は、媒体である A g よりも酸化されやすい元素となる。これらの元素には、C u, N i, C r, S n, Z n などのいわゆるトランプエレメントが含まれ、また、W, M o, C o, N i, V, N b 等の有用な希少金属も含まれる。特に、鉄よりも酸化されにくい元素（C u など）は、従来の酸化精錬では除去されないが、本原理に基づく本発明の方法では、効率的に分離・回収されることになる。つまり、鉄スクラップに含有される非鉄金属元素のうち、A g よりも酸化されやすく F e よりも酸化されにくい元素を対象とする場合に、本発明の分離・回収方法による利益を最も享受できる。

[0035] もちろん、鉄よりも酸化されやすい、すなわち従来の酸化精錬によっても除去されうる金属（例えば S m などの R E M）も本原理により回収領域において回収可能である。ただし、そのような元素を回収領域において効率的に回収されるようにするためには、分離領域において従来の酸化精錬が進行し

ないように、分離領域の雰囲気为非酸化性雰囲気とすることが好ましい。

[0036] なお、後述するように、C, Si, B, PなどのFeに対して熱力学的親和力が働く元素は、鉄スクラップの溶融物から溶融Agに移動しにくいため、本原理によって効率的に分離することは困難である。

[0037] 3. 分離領域の雰囲気

溶融Fe相と溶融Ag相とが接触する分離領域における雰囲気は非酸化性雰囲気であることが好ましい。

[0038] 溶融Fe相と溶融Ag相との間で元素の分配が行われることを利用して溶融Fe相から溶融Ag相へと共存元素を移動させるため、本原理に基づく分離・回収方法の対象元素は溶融Fe相に溶解していることが求められる。

[0039] 分離領域の雰囲気、すなわち溶融Fe相と溶融Ag相との界面近傍の雰囲気の酸素分圧が高い場合には、溶融Fe相に溶解する元素には酸化物となってしまうものもありうる。そのように溶融Fe相内で酸化物になってしまうと、溶融Fe相と溶融Ag相との界面を通じて溶融Ag相に移動することが困難となる。このため、そのような元素は回収領域において回収されにくくなってしまう。

[0040] これに対し、溶融Fe相と溶融Ag相とが接触する分離領域における雰囲気が非酸化性雰囲気である場合には、溶融Fe相に溶解する元素が酸化物となる可能性は低くなる。このため、酸化しやすい元素が回収領域において回収されにくくなる事態が生じにくい。

[0041] 4. 鉄スクラップの溶融物の組成

上記のように、鉄スクラップの溶融物が溶融Fe相である場合には、溶融Ag相と2液相分離させることが実現されるが、次に説明するように、鉄スクラップの溶融物は溶融Fe-C相であることが好ましく、この溶融Fe-C相に含有されるCは飽和溶解していることが特に好ましい。

[0042] 炭素を含まないFe-Ag系で2液相に分離する場合には、共存元素の種類や濃度にも依存するが鉄の融点近傍の温度、すなわち1800K程度は必要とされる。しかしながら、系全体の温度を高めると、溶融Fe相に対する

A g の溶解度が増加する。このため、本発明に係る分離・回収方法を実施したあとの鉄スクラップにおける A g 濃度が、系全体の温度を高めない場合に比べて相対的に高くなりやすい。このことは、本発明の実施後における媒体である A g が相対的に多く減少することを意味し、プロセスロスの増加を招く。

[0043] これに対し、鉄スクラップを溶融させるにあたり炭素源を存在させると、C は F e と熱力学的親和力が働くため、鉄スクラップの溶融物は溶融 F e 相から溶融 F e - C 相になる。このため、溶融物の融点は、共存元素の種類や濃度にも依存するが 1500 K 以下程度に低下し、相対的に低温での 2 液相分離が可能となる。このことがプロセス後の鉄スクラップの品質向上（鉄スクラップ中の鉄純度の向上）およびプロセスロスの低下（媒体 A g の損失量の低下）をもたらすことは上記のとおりである。

[0044] また、C が含まれていることにより、鉄スクラップの溶融物中への A g の溶解度がさらに減少する。このため、単に融点が低下したこと以上に、プロセス後の鉄スクラップの品質向上およびプロセスロスの低下がもたらされる。

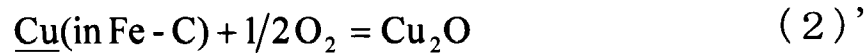
[0045] さらに、溶融 F e - C 相中の共存元素の活量係数が大きくなる。このため、共存元素の溶融 F e - C 相および溶融 A g 相間の分配において、溶融 A g 相へと分配される共存元素の濃度が高くなることが熱力学的に期待される、つまり、溶融 F e - C 相中から溶融 A g 相中への共存元素の移動が促進される。

[0046] そのうえ、C が含まれていることで、鉄スクラップの溶融物における F e と酸素との反応が抑制される。このため、鉄スクラップから回収される鉄量が増加する。

鉄スクラップの溶融物を溶融 F e - C 相とした場合における上記式（2）から（4）に対応する反応は、次の式（2）' から（4）' に示されるとおりである。

[0047]

[数3]



[0048] 表1は $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ 制御下において溶融Ag相と接触させた場合の溶融Fe-C相（C濃度は4.4質量%）中の共存元素濃度の低減限界値の計算結果を示している。

[0049] [表1]

	共存元素低減限界値						
<i>i</i>	Cu	W	Mo	Co	Ni	V	Nb
[質量% <i>i</i>] in Fe-C	0.26	7.1×10^{-10}	5.3×10^{-10}	0.0029	0.011	7.8×10^{-12}	2.5×10^{-18}

[0050] 表1は、Cu、Niなどのトランプエレメントの溶融Fe-C相中濃度を低減させることが可能であることを示している。また、W、Mo、Co、V、Nbなどの金属元素は溶融Fe-C相中に残留する量は極めて少なくなる可能性があることも表1は示している。このように、本原理に基づくことにより、効率的に溶融Fe-C相中から共存元素を抽出し、分離・回収できることを、表1は示している。

[0051] 溶融Fe-C相中のC濃度 N_c （単位：質量%）は特に限定されないが、溶融Fe-C相の温度によって飽和溶解モル分率が決定されるため、下記式（1）に示される範囲となる。

$$N_c \leq 10^{12.728 / T + 0.7271 \times \log T - 3.049} \quad (1)$$

ここで、Tは鉄スクラップの溶融物の温度であり、 $1426 \text{ K} < T < 1873 \text{ K}$ を満たす。

[0053] 鉄スクラップ溶融物の温度Tが 1426 K 以下の場合には、Fe-C相は液相として存在することが困難となる。このため、本原理に基づく分離・回

収方法を実施することが実質的に不可能となる。

[0054] 鉄スクラップ溶融物の温度 T が 1873 K 以上の場合には、本原理に基づく分離・回収方法を実施するために投入するエネルギーが過大となる。このため、この方法を実施する利益が実質的になくなってしまう。

[0055] C 濃度 N_c が高いほど溶融 $Fe-C$ 相に Ag は移動しにくくなり、共存元素は溶融 Ag 相側に移動しやすくなるため、溶融 $Fe-C$ 相において C は飽和していることが好ましい。また、 C 濃度 N_c が高いと、回収領域から溶融 Ag 相に供給された酸素が拡散などの理由により分離領域に到達しても、溶融 Ag 相と接触する溶融 $Fe-C$ 相に含有される C によって速やかに系外に除去される。このため、分離領域を非酸化性雰囲気に維持することが安定的にかつ容易に実現される。炭素を含有させたことの利益が明確になる C 濃度 N_c は、鉄スクラップ溶融物の組成などにより変化する。

[0056] 鉄スクラップの溶融物への C の供給方法は特に限定されない。図 1 に示されるように、石炭などの炭素源を鉄スクラップと共存させた状態で溶融させてもよい。図 2 に示されるように、鉄スクラップを溶融させる坩堝を黒鉛坩堝とすることが好ましい。黒鉛坩堝から炭素が供給されるとともに、鉄スクラップの溶融物の近傍の雰囲気を非酸化性雰囲気とすることが容易に実現される。

[0057] C と同様に Fe と熱力学的親和力が働く元素、例えば B , Si , P などを鉄スクラップの溶融物に含有させた場合も、 C の場合に得られる有利な効果と同様の効果が得られる。このことを別の観点から説明すれば、共存元素として B , Si および P が鉄スクラップに含まれている場合には、これらの元素を本原理によって分離・回収することは困難である。

[0058] 5. 媒体相の材料

本発明においては、鉄スクラップに含まれる共存元素の移動媒体相として溶融 Ag 相を使用する。溶融 Ag 相は鉄スクラップの溶融物と酸素を含む気相との間に介在する媒体相であって、それ自体は酸素とほとんど反応しない。このように溶融 Ag 相を介在させることで、鉄スクラップの溶融物におけ

る溶鉄が直接酸化反応を起こすことが抑制される。また、媒体である溶融 A g 相を通じて鉄スクラップの溶融物から回収領域に移動してきた C u などの共存元素は、回収領域の酸化性雰囲気において酸化し、溶融 A g 相に不溶なものとなって回収可能となる。このため、溶融 A g 相は継続的に使用することが可能である。

[0059] なお、A g 以外の他の貴金属も原理的には媒体相として使用可能であるが、A g 以外の貴金属（A u, P t など）はきわめて高価であるから、いかに継続的に利用可能とはいえ、共存元素を移動させる媒体相の材料としてこれらを使用することは現実的でない。また、C u は回収対象元素となる場合が多いため、媒体相の材料として使用しないことが好ましい。

[0060] 鉄スクラップに含まれる共存元素を分離領域において分配・分離する観点のみからは P b を使用することが可能であるが、回収領域における酸化精錬で媒体自らが揮発したり酸化されたりしてしまう。しかも、P b は環境負荷の大きな金属である。こうした理由により、本発明に係る分離・回収方法では P b を媒体として使用しない。

[0061] 6. 分離領域と回収領域とが一体化している場合について

以上の説明では、本原理の理解を促進するために分離領域と回収領域とを仕切りにより分けた場合について説明したが、この構成は本原理において必須ではない。

[0062] 雰囲気全体を酸化性雰囲気として、鉄スクラップの溶融物と溶融 A g とを接触させてもよい。この場合には、F e および F e よりも酸化されやすい元素は、鉄スクラップの溶融物の表面において酸化が進行することで鉄スクラップの溶融物から除去される。また、F e よりも酸化されにくく A g よりも酸化されやすい元素は、溶融 A g の表面において酸化が進行して、結果的に鉄スクラップの溶融物から除去されることになる。

[0063] このような構成において、鉄スクラップの溶融物が C を含有し、溶融 F e - C 相となっている場合には、C を含有させない場合には鉄スクラップの溶融物の表面で酸化していた元素のうちその雰囲気において C よりも酸化され

にくい元素は、鉄スクラップの溶融物から溶融A_gへと移動することが可能となる。その結果、溶融A_gの表面において酸化されることとなる。もちろん、本発明に係る分離・回収方法がより効率的に実施されることは上記のとおりである。さらに、鉄スクラップの溶融物における溶鉄の酸化が含有Cにより抑制される。このため、共存元素の含有量が低下したF_e-C相をより高収率で回収することが実現される。

実施例

[0064] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

F_eに共存元素として含有させたC_uを、A_gを媒体として酸化除去した実施例を示す。

[0065] 図2に示されるように、切り欠きをいれたアルミナ管（外径17mm、内径12mm、高さ55mm）をアルミナるつぼ（外径30mm、内径24mm、高さ50mm）内に設置し、アルミナ管内にC_u濃度が1.8質量%になるように調製したA_gおよびC_u計約30gを入れ、Ar（純度99.9%）をガス吹付け管から100cm³/min（標準状態換算）供給してなる雰囲気中で1時間予備溶解し、アルミナるつぼ、アルミナ管内をA_g-C_u合金で満たして冷却した。

[0066] なお、媒体であるA_gにあらかじめC_uを含有させた理由は次のとおりである。

C_uを含有する溶融F_e相にA_gのみからなる溶融相を接触させると、次の2つの現象が発生する。

[0067] （1）溶融F_e相と溶融A_g相との分配で決定されるC_u濃度に至るまで、溶融F_e相中から溶融A_g相へとC_uが移動し、このため、溶融F_e相中のC_u濃度が減少する（分配のみに基づくC_u濃度減少）。

[0068] （2）溶融A_g相に酸素を吹き付けると溶融A_g相におけるC_uが酸化除去され、その影響により溶融F_e相中のC_u濃度がさらに減少する（酸化除去に基づくC_u濃度減少）。

[0069] このように、分配および酸化除去の両方の現象により溶融 F e 相中の C u 濃度が減少するため、両方の現象を独立に評価することができない。

これに対し、一方、C u を含有する溶融 F e 相に、あらかじめ溶融 F e 相と溶融 A g 相との分配で決定される濃度で C u を含有する溶融 A g - C u 相を接触させると、上記の (1) で示される分配のみに基づく溶融 F e 相における C u 濃度の減少は生じない。このため、(2) で示される酸化除去に基づく C u 濃度減少のみが生じ、本発明の原理をより明確に確認することが可能となる。

[0070] 上記のようにアルミナるつぼ、アルミナ管内を A g - C u 合金で満たした後、予備溶解しておいた F e - 4 質量% C u - C (飽和) 合金 4 g をアルミナ管内の A g - C u 合金上に配し、上記の F e - C u - C 合金の周囲を黒鉛管、黒鉛蓋で覆った。

[0071] この黒鉛管、黒鉛蓋は F e - C u - C 合金の周囲を還元雰囲気に保持するとともに、F e 中への炭素の供給の役割を果たす。

この状態で、温度を 1 5 2 3 K とし、A r を 1 0 0 c m ³ / m i n (標準状態換算) でガス吹付け管から供給する雰囲気中で 1 時間保持した後、ガス吹付け管からの供給を O ₂ (純度 9 9 . 5 %) を 1 0 0 c m ³ / m i n (標準状態換算) に切り替えて、3 あるいは 7 時間保持して空冷した。

[0072] 室温まで空冷して得られた試料の固体 F e 相中の C u , A g および C 濃度、ならびに固体 A g 相中の C u 濃度の分析を行った。表 2 にその結果を示す。

[0073] [表2]

初期Cu濃度		温度 [K]	保持時間 [h]	Fe相			Ag相
Fe中[質量%Cu]	Ag中[質量%Cu]			[質量%Cu]	[質量%C]	[質量%Ag]	[質量%Cu]
3.82	1.8	1523	3	0.32	4.76	0.09	1.50
	1.8		7	0.33	4.72	0.08	1.37

[0074] F e 中の C u は初期濃度から減少して熱力学平衡計算により得られる C u 濃度 (0 . 2 6 質量%) に近い値となっており、本発明に係る分離・回収方法を用いれば F e 相中から C u を熱力学平衡計算で予測される濃度まで選択

的に酸化除去できることが確認された。

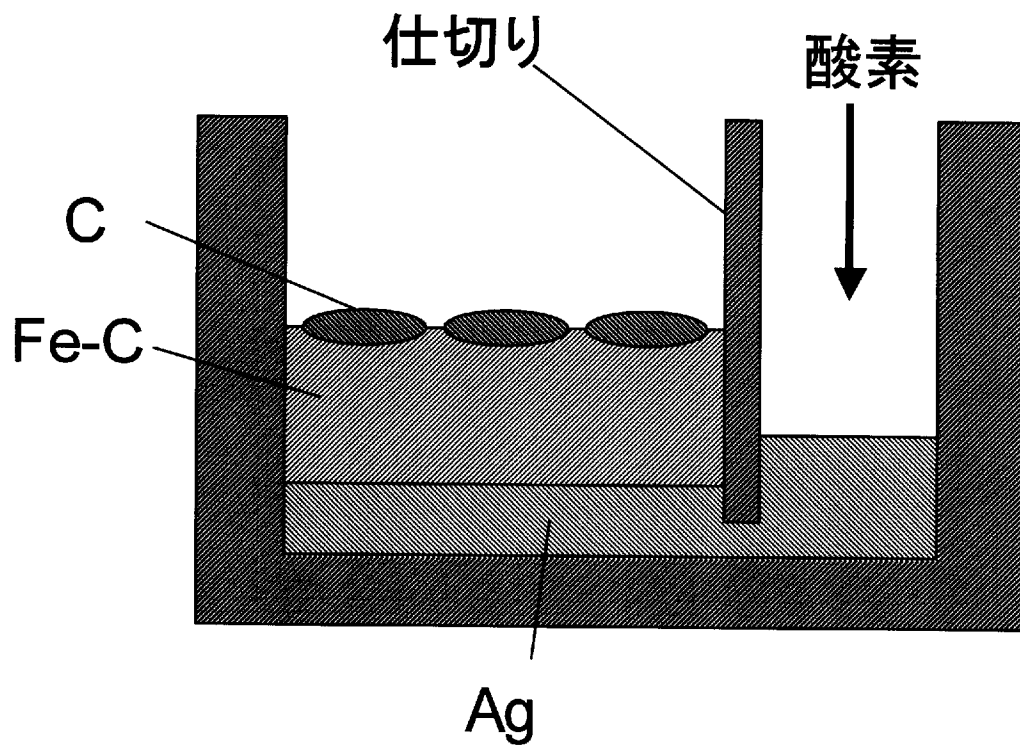
[0075] なお、試験終了後の固体 A_g 相における回収領域側の表面の一部を X 線回折 (XRD) で測定すると、図 3 に示されるように Cu₂O のピークが観察され、Cu が酸化除去されていることが確認された。

請求の範囲

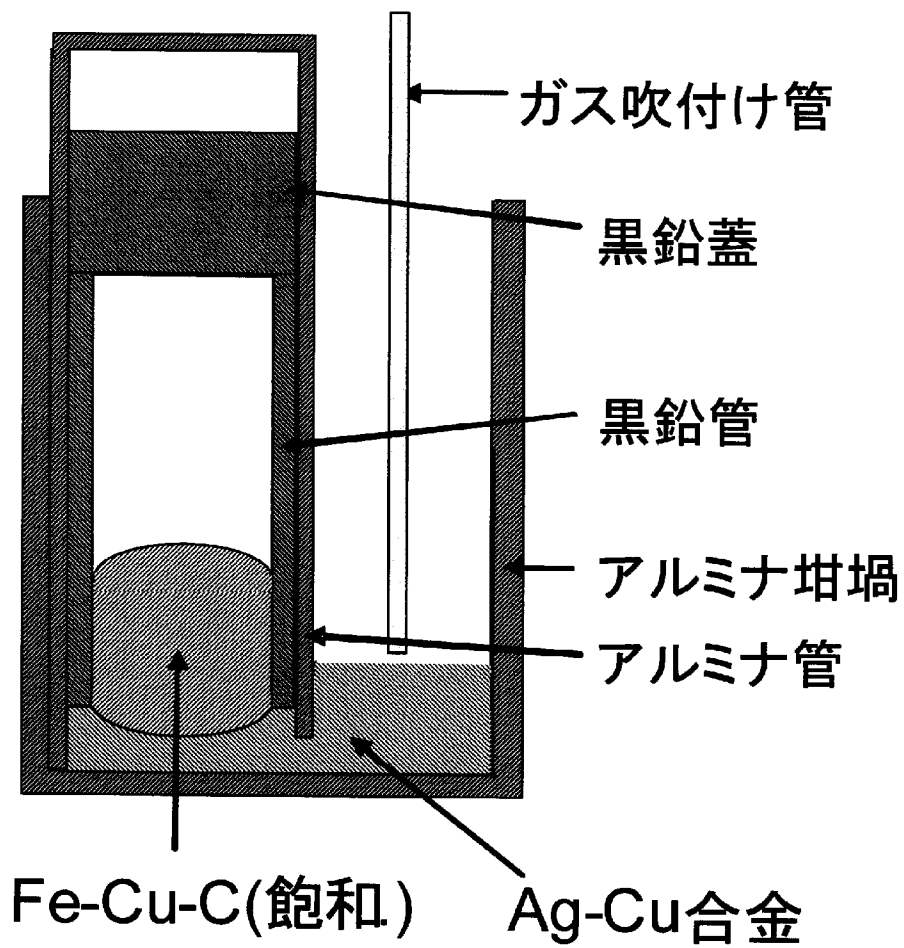
- [請求項1] 鉄スクラップに共存する元素の分離・回収方法であって、
鉄スクラップを溶融させるステップ、
得られた鉄スクラップの溶融物と溶融A_gとを接触させることで前記鉄スクラップに共存する元素を溶融A_gに移行させるステップ、および
この溶融A_gに移行した元素を溶融A_gから酸化除去するステップを備えることを特徴とする分離・回収方法。
- [請求項2] 鉄スクラップの溶融および鉄スクラップの溶融物と溶融A_gとの接触を非酸化性雰囲気で行う請求項1記載の分離・回収方法。
- [請求項3] 鉄スクラップの溶融物がCを含有し、その濃度N_C（単位：質量%）が下記式（1）を満たす請求項1記載の分離・回収方法：

$$N_C \leq 10^{12.728 / T + 0.7271 \times \log T - 3.049} \quad (1)$$
 ここで、Tは鉄スクラップの溶融物の温度であり、1426 K < T < 1873 Kを満たす。
- [請求項4] 鉄スクラップを炭素源とともに溶融させることにより、前記Cを含有する鉄スクラップの溶融物を得る請求項3記載の分離・回収方法。
- [請求項5] 鉄スクラップの溶融および鉄スクラップの溶融物と溶融A_gとの接触を黒鉛坩堝内で行い、鉄スクラップの溶融物にCが飽和溶解している請求項3記載の分離・回収方法。
- [請求項6] 分離・回収される元素がトランプエレメントを含む請求項1記載の分離・回収方法。
- [請求項7] 分離・回収される元素がW, Mo, Co, VおよびNbからなる群から選ばれる一種または二種以上を含む請求項1記載の分離・回収方法。

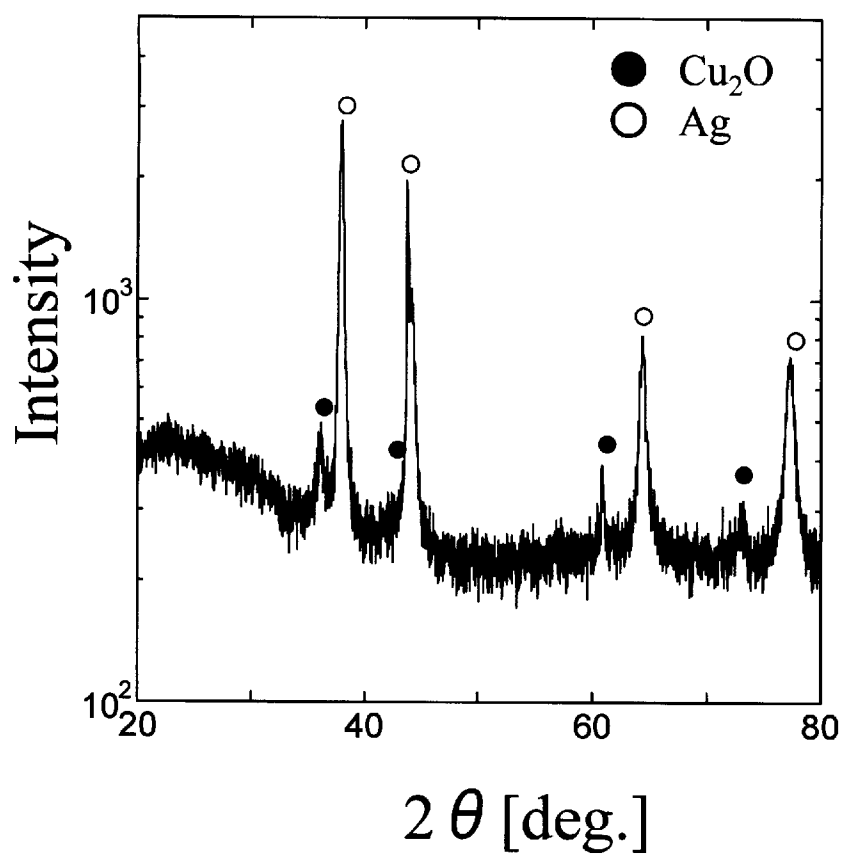
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B9/10(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i, C22B9/02(2006.01)i, C22B15/00
(2006.01)i, C22B19/30(2006.01)i, C22B23/00(2006.01)i, C22B25/06(2006.01)i,
C22B34/20(2006.01)i, C22B34/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B1/00-61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JDreamII

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-022387 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 26 January 2006 (26.01.2006), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0002], [0005], [0007], [0008], [0010] to [0012], [0015], [0017], [0019], [0020] (Family: none)	1-7
A	JP 2007-092133 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0009] to [0011], [0014], [0023] & KR 10-2007-0036650 A & CN 001940099 A	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 September, 2010 (13.09.10)

Date of mailing of the international search report
21 September, 2010 (21.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060840

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-083962 A (Japan Science and Technology Corp.), 18 March 2004 (18.03.2004), claims 1, 4 to 6; paragraphs [0001], [0007], [0008], [0010] to [0012], [0014], [0026], [0028] (Family: none)	1-7
A	Shingo AGAWA, Katsuhiko YAMAGUCHI, Hideki ONO, Tateo USUI, "Fe-B Gokin to Ag no 2-ekiso Bunri ni yoru Tecchu Do no Jokyo", Journal of High Temperature Society, vol.35, no.3, 20 May 2009 (20.05.2009), page 16, entire text	1-7
A	Hideki NAKAZATO, Kenji TAGUCHI, Tateo USUI, "Tetsu Scrap no Recycle ni Okeru Tramp Element no Shori", Current advances in materials and processes, vol.19, no.1, 01 March 2006 (01.03. 2006), pages 17 to 20	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22B9/10(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i, C22B9/02(2006.01)i, C22B15/00(2006.01)i,
C22B19/30(2006.01)i, C22B23/00(2006.01)i, C22B25/06(2006.01)i, C22B34/20(2006.01)i,
C22B34/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22B1/00-61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JDreamII

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-022387 A(同和鉱業株式会社)2006.01.26, 請求項 1, 2, 【0001】, 【0002】, 【0005】, 【0007】, 【0008】, 【0010】-【0012】, 【0015】, 【0017】, 【0019】, 【0020】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-092133 A(日鉱金属株式会社)2007.04.12, 請求項 1, 2, 【0001】, 【0009】-【0011】, 【0014】, 【0023】 & KR 10-2007-0036650 A & CN 001940099 A	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河口 展明

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

3 7 7 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-083962 A (科学技術振興事業団) 2004. 03. 18, 請求項 1, 4-6, 【0001】, 【0007】, 【0008】, 【0010】-【0012】, 【0014】, 【0026】, 【0028】 (ファミリーなし)	1-7
A	阿川真吾, 山口勝弘, 小野英樹, 碓井建夫, Fe-B 合金と Ag の 2 液相分離による鉄中銅の除去, 高温学会誌, 第 35 巻第 3 号, 2009. 05. 20, 第 16 ページ全文	1-7
A	中里英樹, 田口謙治, 碓井建夫, 鉄スクラップのリサイクルにおけるトランプエレメントの処理, 材料とプロセス, Vol. 19 No. 1, 2006. 03. 01, 第 17-20 ページ	1-7