

山口勉功研究室

Cu₂O スラグの酸化に関する速度論的研究

1. はじめに

本研究室では、金属製錬と金属リサイクルの高温プロセスに関する研究を実施している。今年度は白金族金属 (PGMs) のリサイクルに関する研究例を紹介したい。

近年、ディーゼルエンジンの自動車には排ガス中の粒子状物質の除去と有害排ガスの浄化を目的として、PGMsの触媒を担持したSiC製のディーゼルパティキュレートフィルター (DPF) が設置されている。SiCの融点は2450℃程度と非常に高温であるため、SiC製DPFからPGMsを回収するうえで、SiCを酸化してSiO₂にすることで熔融スラグにすることが検討されている。SiC製DPFの酸化には酸化剤が必要であるが、その酸化剤としては現行のPGMsリサイクルプロセスで生成されるCu₂O系スラグを用いることが考えられているが、炉内に投入するCu₂O系スラグは常温であり、冷材として働くため、大量に炉に投入することは炉内温度の低下を引き起こす。CuOはCu₂Oに比べて1 mol Cuあたりの酸素量が多く酸化剤としては優れるため、Cu₂Oスラグよりも少ない酸化剤でSiC製DPFを酸化できる可能性がある。そこでCu₂O系スラグを酸化し、CuOにすることが考えられているが、Cu₂O系スラグの粒径は多岐にわたっているため、効率的なCu₂O系スラグの酸化のためには粒径ごとの酸化時間を明らかにすることが望まれる。そこで本研究では、TG-DTAを用いて実際のPGMsリサイクルプロセスで生成するCu₂O系スラグの酸化速度を測定すると共に、酸化反応を未反応核モデル¹⁾で整理することで粒径と反応時間の関係を明らかにすることを試みている²⁾。

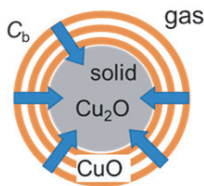
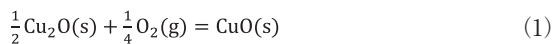


図1 Cu₂Oスラグの酸化反応の概略図

2. 未反応核モデル

本研究で用いた未反応核モデルは、図1に示すように固体と気体が接し、固体の外側から内側へと向かって反応が進行する際にこの反応を、1) 固体-気体界面における空気移動、2) 生成したCuO層中の空気の移動、3) 反応式 (1) で示されるCu₂O酸化反応、の3つの過程を考慮し、式 (2) で表するものである。



$$\frac{C_b - C_e}{r_0 d_{\text{Cu}_2\text{O}} F} - \frac{3 - 3F + F^2}{3k_f} = \frac{r_0}{6D_e} (3F - 2F^2) + \frac{1}{k_c(1 + \frac{1}{K})} \quad (2)$$

ここで、 t : 時間 (s), f : 反応率, $F = 1 - (1 - f)^{\frac{1}{3}}$, k_f : ガス境膜内物質移動係数 (m/s), D_e : 生成物層中気孔内有効ガス拡散濃度 (m²/s), k_c : 界面における化学反応定数 (m/s), C_b : O₂ バルクガス濃度 (mol/m³), C_e : O₂ の平衡濃度 (mol/m³), r_0 : 粒子の初期粒径 (m), $d_{\text{Cu}_2\text{O}}$: 見かけのCu₂O濃度 (mol/m³), K : 反応式 (1) の平衡定数をそれぞれ表す。本研究では、 K の値は熱力学データベース FactSage の標準ギブスエネルギー変化に基づき算出された式 (3) を用いた。ここで、 T : 絶対温度 (K) を示す。

$$K = \exp\left(\frac{68231}{T} - 5.9506\right) \quad (3)$$

3. 実験方法

Cu₂Oの酸化と粒径の関係を明らかにするために、TG-DTAを用いてCu₂O系スラグの酸化実験を行った。はじめにCu₂O系スラグの粒径が±10%に収まるように、ふるいを用いて100, 200, 550 μmの3種類に分別した。各粒径のスラグをICP-OESで定量分析を行い、粒径の違いによる成分濃度に違いがないことを確認している。本実験で使用したTG-DTAの概略を図2に示す。Cu₂O系スラグ試料25mgをアルミナ製の容器に装入し、Ar雰囲気で3℃/minの昇温速度で目的温度の800℃に昇温した後、Ar雰囲気から空気35mL/minに切り替えて試料を酸化させた。

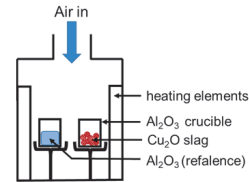


図2 TG-DTA装置の試料系概略図

表1 Cu₂Oスラグの粒径ごとの定量分析結果

Size [μm]	Cu ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO	PbO	SiO ₂
100	66.53	11.13	0.21	7.36	1.22	8.31
200	66.29	11.23	0.20	7.91	1.18	7.92
550	66.53	11.00	0.46	8.02	1.14	7.23

4. Cu₂Oスラグの酸化挙動と未反応核モデルの適用

表1にICP-OESにより決定された各粒径のCu₂Oスラグの成分濃度を示す。表よりCu₂O濃度は66~67mass%であり、Fe₂O₃, Al₂O₃, NiO, PbO, SiO₂などが含まれていることがわかる。分析の結果から粒径による成分濃度の差は小さく、Cu₂Oの酸化に及ぼす粒径の違いによる成分濃度の影響は少ないとした。

粒径100, 200, 550 μmのCu₂O系スラグ試料のTG-DTA測定を実施した。一例として粒径100と200 μmの試料の結果を図3に示す。図中、緑線は試料の質量変化のTGを、

赤線は温度、青線はDTAを示す。図よりAr雰囲気から空気雰囲気に切り換えると酸化が始まり、試料の質量が急激に増加していることがわかる。実験後のCu₂Oスラグ試料のSEMの反射電子像を図4に示す。図よりCu₂Oスラグの外側から反応が進み、試料外郭からCuOが生成していることがわかる。このことからCu₂O系スラグの酸化反応は図1に示した未反応核モデルを適用できる。実験後の試料の質量変化から酸化反応率、 f を式(4)で定義した。

$$f = \frac{\Delta m}{\Delta m_i} \quad (4)$$

ここで、 Δm はTG-DTAで測定した試料の増加質量を、 Δm_i は試料中のCu₂Oが全てCuOになった場合の増加質量を表す。

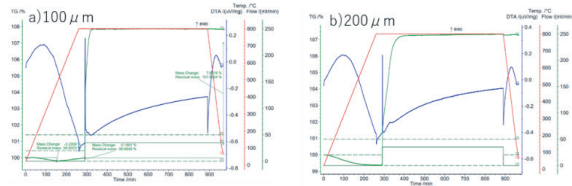


図3 粒径100, 200 μmのTG-DTA測定結果

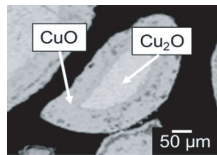


図4 Cu₂O系スラグの酸化挙動(800℃)

TG-DTAの測定に基づき決定された粒径100, 200, 550 μmのCu₂O系スラグ試料の反応率と保持時間の関係を図5に一括して示す。図に示されるように、粒径の小さい試料ほど短時間で反応率が大きいことがわかる。リサイクルプロセスで生成したスラグの粒径を制御することは処理コストの増加に繋がるが、Cu₂O系スラグの酸化を促進するためには粒径を細かくすることが有効である。

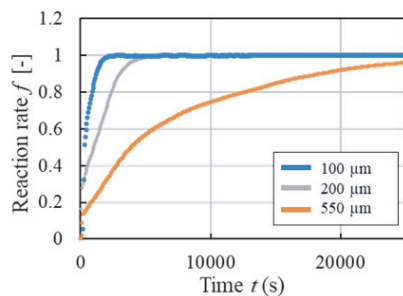


図5 反応率と時間の関係

実験によって得られた図5の反応率から、式(2)の各種パラメータの決定を試みた。式(2)の k_f は式(5)に示すRanz-Marshallの式から算出した。式中の D_{Air} は空気的气体拡散定数を表し、藤田の式から算出している。 μ は空気の粘度を示し、Sutherlandの式から、 u は反応管断面の平均ガス流速であり、図2で示したTG-DTA装置のAl₂O₃容器の断面積から算出している。

$$\frac{2r_0 k_f}{D_{\text{Air}}} = 2.0 + 0.60 \left(\frac{2r_0 u \rho}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu}{\rho D_{\text{Air}}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

また、式(2)中の D_e と k_c は図5の試料の反応率と時間の結果に基づき導出した。得られた k_f , D_e , k_c を表2に一括して掲げる。また、表に示した未反応核モデルのパラメータより算出した反応率を図6に示す。図中には実験結果も示している。図に示されるように、本実験結果に基づき決定されたパラメータより算出された反応率は、実験結果を良く再現できることがわかった。また、図7には未反応核モデルにより得られた粒径と反応率の関係を示す。粒径が大きい場合は、エネルギーコストや時間の観点から反応率を90%程度にとどめることが有効である。

表2 粒径と速度定数の関係

Size [μm]	K_f [m/s]	D_e [m ² /s]	K_c [m/s]
100	4.58	3.03×10^{-9}	4.48×10^{-4}
200	2.32	4.98×10^{-9}	6.04×10^{-4}
550	0.873	8.73×10^{-9}	5.33×10^{-4}

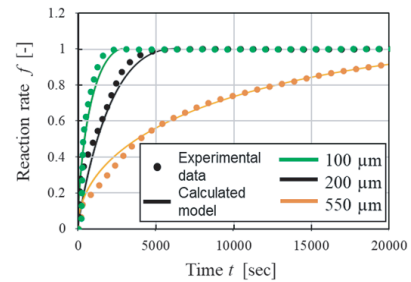


図6 未反応核モデルによるCu₂O系スラグの酸化に関する反応率

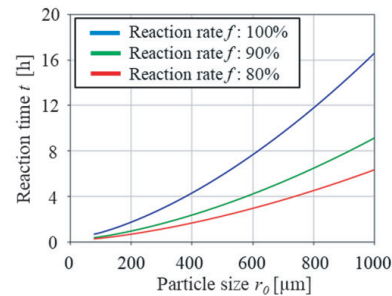


図7 モデルパラメータより得られた粒径と反応率の関係

5. おわりに

本研究ではTG-DTAを用いてCu₂Oスラグの酸化を100～550 μmの試料を粒径ごとに測定した。実験で得られた試料の反応率の結果を未反応核モデルのパラメータを決定した。得られたパラメータを用いることによりCu₂O系スラグの粒径ごとの酸化反応の時間を予測することが可能になる。

参考文献

- 1) 伊藤聡, 阿座上竹四, 日本金属学会誌, 60 (1996), pp.177-183
- 2) 水内俊貴, 村田敬, 山口勉功, 資源・素材 2023 (松山), (2023), p.3401-05-02

著書・論文

T. Takaya, S. Kuwaba, S. Tsujimura, K. Yamaguchi and C. Tokoro Chemical speciation changes of an all-solid-state lithium-ion battery caused by roasting determined by sequential acid leaching Waste Manag., 166 (2023), 122-132
T. Murata and K. Yamaguchi Effects of SiO ₂ and CaO on Distributions of Platinum Group Metals Between Cu-CuO _{0.5} and Pb-PbO-Based Slags at 1523 K Metal. Mater. Trans. B, 54 (2023), 2360-2369
T. Murata, Y. Takahashi and K. Yamaguchi Investigating the Phase Diagram of SiO ₂ -CaO-CrO _x System to Evaluate Distribution of Platinum between Slag and Molten Copper Mater. Trans., 64 (2023), 555-563
T. Murata and K. Yamaguchi Distribution behavior of platinum group metals between liquid metal and molten slag in the Cu-Cu ₂ O and Pb-PbO systems at 1523 K Proc. of Europ. Metal. Conference, EMC2023, 2 (2023), 927-937
山口勉功 フラックス法によるEVモータからのレアアース回収 日本磁気学会 第247回研究会資料（日本磁気学会，東京，2024），5-9

講演・発表

熱量・熱測定を用いた合金と酸化物系の状態図と熱力学諸量の決定 熱測定学会 熱測定オンライン講習会2023, 2023. 7. 14, 招待
銅製錬の乾式熔錬における不純物の挙動とその理解 日本銅学会 第63回講演大会, 2023. 11. 4, 招待
解体の省力化を試みた高温プロセスによる電動車モータからのレアアースの回収 レアアース（希土類）の回収・リサイクル等の最新動向と展望, 2024. 3. 21, 招待
フラックス法によるEVモータからのレアアース回収 日本磁気学会 第247回研究会, 2024. 3. 26, 招待
Distribution behavior of platinum group metals between liquid metal and molten slag in the Cu-Cu ₂ O and Pb-PbO systems at 1523 K EMC2023, 2023. 7. 14, 一般
SiC製ディーゼルパティキュレートフィルタのスラグ化と白金族金属の回収に関する基礎研究 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
Na ₂ O-SiO ₂ 系スラグを用いた溶融銀からのアンチモンの除去 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
シリコンウェーハ製造条件の最適化に向けたSi (100) 面及びSi (110) 面上での結晶エピタキシャル成長機構の解析 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
鉄飽和におけるFeO _x -SiO ₂ 系スラグと溶融Cu-Pb, Cu-Ag系合金間の酸素分圧挙動 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
シリコンウェーハ製造条件の最適化に向けたSi (100) 面及びSi (110) 面上での結晶エピタキシャル成長機構の解析 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
1250と1300℃におけるCu-Fe-S系状態図の決定 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
炭素飽和下におけるLi ₂ B ₄ O ₇ 系フラックスを用いた電動車モータからレアアース，銅，鉄の分離回収に関する基礎研究 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
1723 KにおけるBaO-Cr ₂ O ₃ -FeO三元系状態図 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
Cu ₂ Oの酸化に及ぼす粒径と温度の影響 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般
酸素原子が吸着したSi (100), Si (110) 表面上のCO ₂ 還元反応の量子化学計算によるシミュレーション 資源・素材学会 資源・素材 2023 (松山), 2023. 9. 13, 一般