

マイクロ波高速還元による CO₂ 排出量低減型重金属回収法に関する研究

林 哲郎、山口貴嗣

Recycling of Heavy Metal with Emission-Reduction by Microwave Heating

Tetsuro Hayashi and Takashi Yamaguchi

マイクロ波還元手法は製鉄だけでなく、産業廃棄物からの重金属回収への適用が期待される。酸洗スラッジ、めっきスラッジからのニッケル回収を目的として、酸化ニッケルのマイクロ波加熱・還元実験を行った。実験は 2.45GHz のマルチモードタイプのマグネトロンを使用し、最大出力 2.5kW、窒素雰囲気下において行った。マイクロ波による加熱特性は試料形態で異なり、酸化ニッケルは粉末がスラリ試料より温度上昇が速く、黒鉛、酸化鉄と異なる特性をもつ。黒鉛は粒径が細かい方がマイクロ波加熱特性が良い。還元実験では酸化ニッケルに黒鉛を重量比 8.3、20 (%) の割合で混合して試料を作製した。黒鉛の重量比が 20% 試料では、376 秒で 1400°C に到達し、10(min) 保持し、還元したとき、塊状で回収できるニッケルの還元率は 10% であり、残りはすべて黒鉛とニッケルの混合粉末として得られた。一方、8.3% の試料では 1400°C に 778 秒で達し、1(min) 保持で 98% のニッケルを塊状で回収することができる。

1. はじめに

世界的な景気収縮がいつ収束するのかについては、圧倒的な人口とその大多数を占める貧民層の台頭を駆動力とする新興国の隆盛と、少子化を背景として生産はおろか消費も衰退を余儀なくするごく少数の富裕層の搾取を制動力とする欧米の凋落とが天秤にかけられており、その趨勢は予断を許さない。新興国の隆盛を間近に見ながら搾取に自ら甘んじる日本の閉塞感を打破する術はないように思われる。欧州で始まった高炉の歴史は400年以上続き、改良を重ね日産1万トンを生産するまでになった¹⁾が、根本的な原理は何ら変革されることはなかった。しかし、マイクロ波製鉄は熱供給の点で従来の高炉の概念をまったく打破しようとするものである。高炉では炭素燃焼と、それによって発生する高温CO₂ガスがエネルギーを供給するが、マイクロ波炉においてはマイクロ波電力によって与えられ²⁾、主として素材の自己発熱によって還元が進む。従って、高炉では必要不可欠である試料中を通過する還元ガスの流路がいないことから粉炭材を使用でき高効率の還元が可能となる。勿論、基本概念は変わっても、長い年月の間に洗練されてきた高炉の優れた基本構造はマイクロ波炉にも取り入れられ、現在試作機が製作されつつある^{3) 4)}。

マイクロ波炉による還元は製鉄だけでなく、各種スラッグからの重金属回収にも適用できる。マイクロ波低温・高酸素ポテンシャル迅速高純度製鉄法^{5) 6) 7) 8)}は、1350°C と現代の高炉より数百°C 低い温度で、かつ高炉では反応時間が8時間かかるものを、15分程度加熱することで高純度鉄を得ることができ、二酸化炭素の排出量が従来の2/3に抑制できる製鉄法で、鉄鉱石と炭素の自己発熱を利用することを特徴とする。従って、マイクロ波による素材の自己発熱で到達しうる温度域で炭素によって

還元可能な金属酸化物であれば製錬を可能とする。

めっき業において排出される産業廃棄物汚泥は重金属やその酸化物を含有しており、県内では環境規制の存在によって、廃棄ができない。現状では他県で処理しているが、将来的には県内で廃棄物から鉄、クロム、ニッケル、銅などを回収し、無害かつ軽量のアルミナやシリカなどのスラグと分別・処理されるべきである。特に、戦略物資 3 1 鉱種、備蓄 7 鉱種に指定されているニッケルは 40 年後には枯渇するといわれているが、様々な分野で需要が高く、価格も高いことからリサイクルの主要ターゲットとする。めっき汚泥はニッケルの重量比が 20—40% と含有量も多く、またニッケルは炭素で容易に還元可能である⁹⁾。

レアメタル還元は環境保護、資源リサイクルに対応し、中小企業の産廃処理費対策でもあることから、マイクロ波高炉の実現が見えてきた今、めっき汚泥やステンレススラッジにもマイクロ波還元を適用し、ニッケルを回収するために、その基礎的データの収集を行う。今年度は特に酸化ニッケルのマイクロ波加熱・還元技術について検討を行った。

2. 実験

2. 1 マイクロ波による還元実験

2.45GHz、最大出力 5kW のマルチモードタイプのマグネトロンを用いて、酸化ニッケルの加熱実験および酸化ニッケルと黒鉛の混合試料の還元実験を行う。

2. 1. 1 実験試料

実験に使用した粉末は NiO(7 μm) と還元材となる黒鉛で、黒鉛については粒径の影響を検討するため 5 μm と 75~105 μm の 2 種類を用いた。加熱実験に関しては、これらの粉末と、粉末に 20~25cc の蒸留水を加えスラ

リ状にしたものを実験に供する。マイクロ波エネルギーを素材自体が熱エネルギーに変換するが、マイクロ波吸収特性が良い粉末の場合、マイクロ波の負荷をかけた瞬間に温度の急激な上昇のみならず、粉末が炉内中に噴出するエネルギーも与えてしまう。そこでマイクロ波による鉄鉱石還元では粉末のスラリ化を行うことによって飛散を抑制できたことから本実験でも採用している。また、活性炭(2~5mm)についても加熱実験を行った。活性炭は粒径が粗いため、スラリ試料は作製しない。

さらに、酸化ニッケルの還元実験に関して、混合試料は還元材の黒鉛を $5\mu\text{m}$ のものに固定し、その重量比が酸化ニッケルに対して 8.3、20(%)となるよう秤量し、試料中の黒鉛が均一に分散するよう混合した。1回の実験に用いる酸化ニッケルの重量は 10g とした。

2. 2. 2 実験方法

実験には、多孔質のアルミナるつぼ(内径 32mm)を使用した。試料をるつぼに入れ、炉内中央に設置し、マイクロ波吸収が少ないアルミナの多孔質断熱材で囲んだ。真空引きした後に、高純度窒素ガスを大気圧まで充填する。マイクロ波の出力上限を 2.5kW とし、加熱開始から 60s で出力を 0 から 2.5kW まであげ、試料温度が目標温度に到達するまで 2.5kW を維持し、目標温度に到達後、マイクロ波加熱をただちに停止するか、またはマイクロ波出力を自動でコントロールして目標温度で設定時間分の維持を行う。酸化ニッケルは炭素によって、 $\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$ 反応において 440°C 以上であれば還元が進行する⁹⁾。しかし、酸洗スラッジ、めっきスラッジともに酸化鉄を多く含有することから、目標温度は酸化鉄のマイクロ波還元温度 1360°C 以上に設定する。

温度測定はレーザー赤外線放射温度計を用い、るつぼ内の試料表面をサンプリング間隔 1s で測定する。

実験後は、重量測定後、試料状況を撮影、試料の一部を採取し、電子顕微鏡観察(SEM)、EDS 分析を行い、また適宜 X 線回折試験を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 酸化ニッケル粉末

図 1 に酸化ニッケル(NiO)粉末の乾燥度合いによるマイクロ波加熱プロファイルを示す。

当所では以前より様々な金属粉末やセラミックス粉末のマイクロ波加熱実験を行ってきた^{10) 11)}。NiO 粉末の加熱実験においては、温度上昇が見られなかったり、温度は上昇するが到達温度の再現性がないなど、不安定なものであった。加熱実験は目標温度を 1360°C に設定し、NiO 粉末の水分をとばすため熱風循環式恒温機器によって、 100°C 、2 時間乾燥し、マイクロ波加熱をおこなった。図 1 に 910°C まで温度が上昇するがそれ以上の温度上昇が見られず加熱中断した試料や、 450°C まで温度上昇し、その後温度が下降してしまう試料、温度測定可能

な 250°C まで温度上昇しない試料などを示した。そこで熱風循環式恒温機器によって、 200°C 、4 時間乾燥して加熱実験をおこなったところ、2 分程度で 1360°C に到達するという再現性ある結果が得られたことから、図に 2 例を示す。

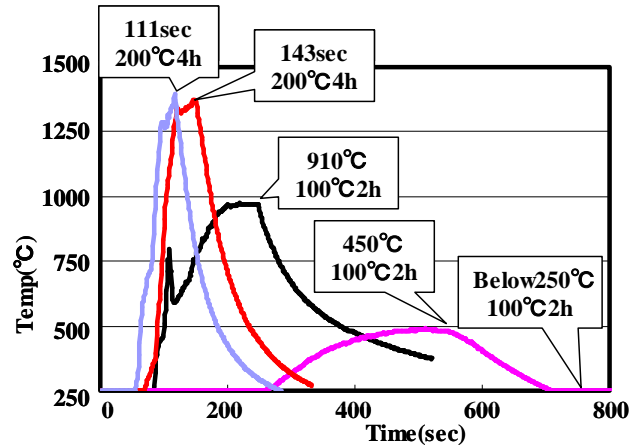


図 1 : NiO 粉末加熱実験プロファイル

原因は不明だがマイクロ波加熱影響を及ぼす要因として吸着水等¹²⁾があげられる。炭素や酸化鉄の粉末では乾燥温度による明確な差はなかったが、粉末・スラリ試料は、すべて熱風循環式恒温機器によって 200°C 、4 時間乾燥したのちにマイクロ波実験を行うものとした。

めっきスラッジではニッケル成分が水酸化ニッケルの形態で存在することが多いが、水酸化ニッケルはマイクロ波吸収特性が悪い。しかし、 230°C 以上の加熱で酸化ニッケルに変化¹³⁾するため、マイクロ波加熱が可能であった。よって、実用上は、めっきスラッジの効率的な加熱・還元のため 230°C 以上の乾燥という前処理かまたは乾燥炉とのハイブリッドタイプの還元炉が必要となる。

3. 2 酸化ニッケル加熱実験

図 2 に NiO の粉末とスラリ試料のマイクロ波加熱プロファイルを示す。比較のために Fe_3O_4 及び Fe_2O_3 の粉末とスラリ試料のマイクロ波加熱プロファイルも図中に示した。図から粉末、スラリ試料ともに測定可能な 250°C に到達するのに 80(sec)程度の時間を要し、NiO 粉末では加熱初期に急激に温度上昇し、143(sec)で 1370°C に到達する。図 1 にも示したが、別の実験では 111(sec)で 1370°C に到達した。スラリ化試料の温度上昇は 300(sec)程度で 1000°C に達するが、その後著しく温度上昇速度が緩慢になり、 1370°C に到達するのに 966(sec)を要した。

一方、 Fe_3O_4 は粉末、スラリともにマイクロ波加熱をはじめるとともにキュリー点をはるかに超える温度まで急激な温度上昇が見られる。NiO の場合と異なり、粉末よりスラリの温度上昇が早く、87(sec)で 1370°C を越え

ため加熱を停止している。粉末は急激な温度上昇の後に温度が停滞した。Fe₂O₃ は粉末、スラリーともにマイクロ波によって加熱されない。

素材によって、マイクロ波吸収特性が変わるばかりでなく、試料の状態によって加熱特性が変化する。よって、取り扱うスラッジの種類や組成によって効率的なマイクロ波還元をおこなうために、基礎的なデータ収集が重要である。

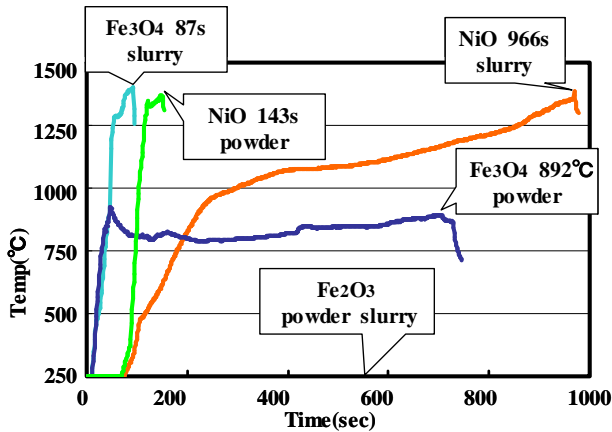


図 2 : NiO, Fe₃O₄ 及び Fe₂O₃ 加熱実験プロファイル

3. 3 黒鉛及び活性炭加熱実験

図 3 に黒鉛と活性炭のマイクロ波加熱プロファイルを示す。黒鉛(5 μm)を C5、黒鉛(75~105 μm)を C75 と表示するものとする。

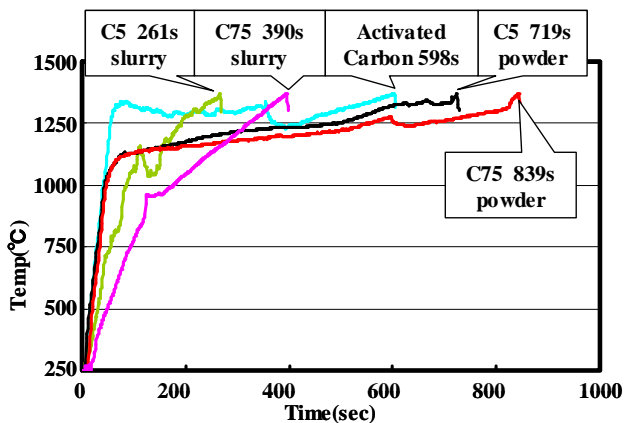


図 3 : 炭素及び活性炭加熱実験プロファイル

黒鉛粉末の加熱初期の温度上昇は粒径に関わらず、活性炭も含めほぼ同程度の速度で急速に立ち上がり、60(sec)程度で 1100°C を越える。その後、黒鉛の温度上昇速度は著しく鈍化し、1370°C まで達するのに粒径のより細かい C5 で 719(sec)、粗い C75 で 839(sec)の時間を要した。活性炭は 1300°C 近傍まで温度上昇速度は鈍らず 65(sec)で達するが、その後はほとんど温度上昇せず、ほぼ一定の温度を維持し続けるため、1370°C まで 598(sec)の時間を要している。

一方、スラリー試料は加熱初期の温度上昇は粉末ほど急

速ではないが、100(sec)程度で 1000°C 近傍の温度に達し、温度上昇速度が鈍化するが、1370°C に到達する時間は粒径の細かい C5 で 261(sec)、粒径の粗い C75 は 390(sec)で到達し、またどちらの粒径の場合もそれぞれ粉末の半分程度の時間で達している。粒径の細かい黒鉛が粉末、スラリーともに温度上昇が速いことから、混合試料実験では 5 μm の黒鉛を使用するものとした。

3. 4 酸化ニッケル還元実験

図 4 に酸化ニッケルと黒鉛(5 μm)の重量比が 20(%)の混合スラリー試料のマイクロ波還元実験プロファイルを示す。NiO をすべて還元し、Ni に C が固溶する量を考慮すると、必要な C は 8.3(%)であるが、酸化鉄のマイクロ波還元の場合、黒鉛の重量比は 20%程度が適切であり¹⁴⁾、かつ酸洗スラッジは鉄とニッケルの重量比が 95:5(%)と酸化鉄が主成分となることから、酸化ニッケル還元においても還元材 20%について検討した。図 2 より NiO は試料形態として粉末がスラリーよりマイクロ波による温度上昇特性が良いが、還元時の試料飛散を抑制し、還元率をできるだけ正確に検討するためスラリー混合試料を用いた。

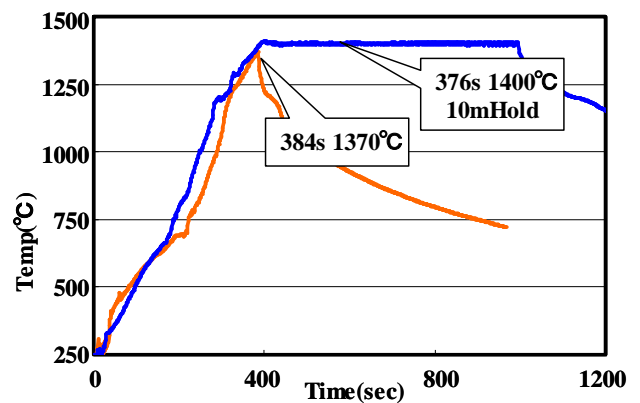
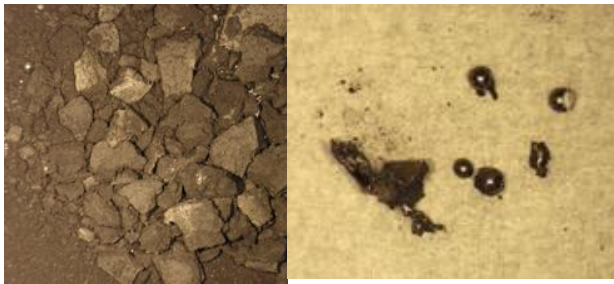


図 4 : NiO-C(20wt%)還元実験プロファイル

図に示すように、384(sec)で 1370°C に到達し、加熱をただちに停止した。還元は吸熱反応であるにもかかわらず、NiO スラリー試料の加熱に要する時間より混合試料の還元速度は加速されているが、これは C が還元消費される量より多いため、C によって加熱されることによる。実験後、坩堝から取り出した回収ニッケルと粉末を図 5 に示す。回収された塊状のニッケルの還元率は 5%であった。回収された粉末について X 線回折試験を行った結果、粉末は C と Ni のみが同定された。従って、NiO はすべて還元されているものの、還元された Ni は大部分が粉末状であり、回収は磁選が必要となるなど容易ではない。

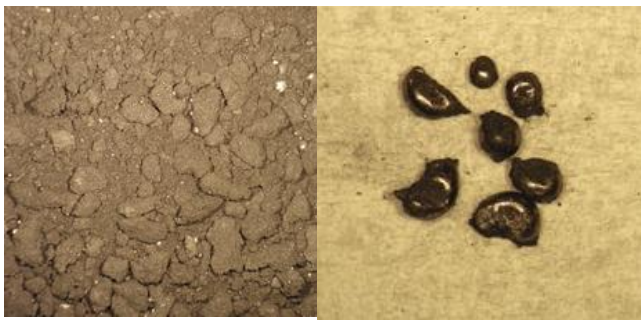
Ni の融点は 1455°C であるが、C が 1.8wt% 固溶することによって 1326°C に低下することから、還元温度では液相であろう。そこで溶融 Ni を集約し、塊状の Ni として

回収率をあげるために、図4に示すように 1400℃で 10(min)保持する実験を行った。



(a) 回収粉末 (b) 回収還元 Ni
図5：回収粉末と還元ニッケル(1370℃)

図6に実験後に坩堝から取り出した回収ニッケルと粉末を示す。回収された塊状のニッケルの還元率は 10%と保持時間による改善は顕著ではなかった。回収された粉末の X線回折試験では、C と Ni のみが同定された。よって、還元された熔融 Ni は、非常に粘性が高いなど何らかの理由で集約できないと考えられる。



(a) 回収粉末 (b) 回収還元 Ni
図6：回収粉末と還元ニッケル(1400℃、10min 保持)

図7に酸化ニッケルと黒鉛(5 μm)の重量比が 8.3(%)の混合スラリ試料のマイクロ波還元実験プロファイルを示す。1370℃に到達するのに 1335(sec)要した試料と、1400℃に到達するのに 778(sec)要し、1(min)保持を行った試料の2例を示す。

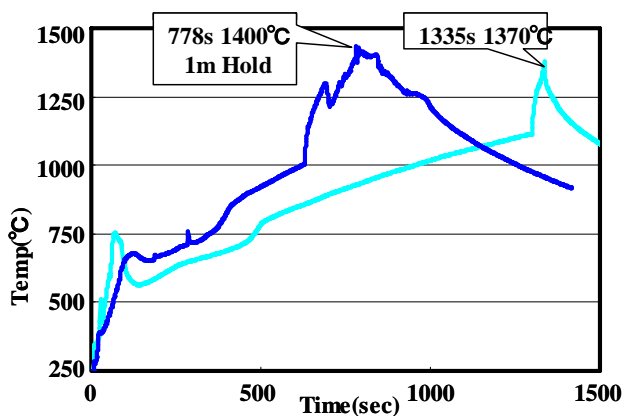
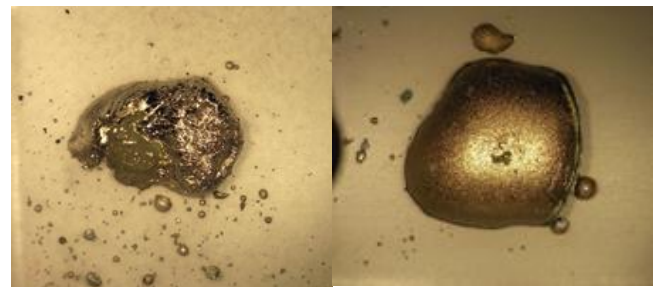


図7：NiO-C(8.3wt%)還元実験プロファイル

マイクロ波加熱初期の急騰の後、温度上昇が鈍化する。その上昇速度が緩慢であるため、上昇率に大きな差がなく、到達温度に大きな差がないにもかかわらず、所要時間に大きな差が見られる。到達温度直前の温度急騰は NiO が金属 Ni へ還元されて、温度測定部の反射率が変化したためであろう。実験後、坩堝から取り出した回収ニッケルを図8に示す。図8(a)に 1370℃還元によって回収された塊状のニッケルを示す。回収率は 95%であるが、EDS による局所分析によれば、部分的に NiO が残存していた。図8(b)には 1400℃、1(min)保持還元によって回収された塊状のニッケルを示す。回収率は 98%であり、すべて Ni であった。1400℃で大きな塊状 Ni が得られることから 20%試料においても、還元 Ni は溶融しているが、何らかの要因で集約されなかったと考えられる。

これらの結果から NiO のマイクロ波還元は C の重量比 8.3%、還元温度 1400℃、1(min)保持という条件により、ほぼ 100%の還元率で金属 Ni の塊が回収できる。さらに、実際のスラッジに適用する場合、塊状であればスラグと分別・回収できる可能性が期待される。



(a) 1370℃ (b) 1400℃, 1min 保持
図8：回収還元ニッケル

昨年度は実際の熱間精密型打ち鍛造スラッジのマイクロ波還元を行い、酸化鉄還元についてリサイクルを行った¹⁴⁾。今年度は NiO のマイクロ波還元について検討したが、実際の酸洗スラッジは酸化鉄を主成分として Ni や Cr、P、S、Al、Si 等を含んでおり、Fe、Ni、Cr を回収し、残りの成分は排除する手法が必要である。めっきスラッジはめっきする部品によって異なるが、Ni を主成分として、Fe、Cu、Zn、Ti、S、P、Si 等の成分を含んでいる。複数の重金属成分をどのような形で回収し、スラグと分別していくかが重要であるが、マイクロ波還元の特性である反応近傍で高い酸素分圧を維持し SiO₂ などのスラグである不純物の還元を防ぎ、Ni、Cr を含有する還元鉄の固体炭素による高速浸炭で低温溶融を促進し、塊状の重金属を回収する手法は最適である。しかし、P については酸化物の標準生成自由エネルギーが Fe と同程度であるため¹⁵⁾還元時に Fe、Ni に混入しやすく、除去しにくい。除去率が売却価格に影響するため、次年度は特に P の除去について検討したい。また、スラッジの主成分である Fe と Ni の混合試料の還元を中心として、他の金属成分の挙動についても検討していく。

4. まとめ

2. 45GHz のマルチモードタイプのマグネトロンを使用し、最大出力 2.5kW、窒素雰囲気下において、酸化ニッケルと黒鉛それぞれの粉末とスラリー試料の加熱実験及び酸化ニッケル 10g に対して、黒鉛の重量比 8.3、20(wt%) の混合試料を作製し、目標温度 1370°C、1400°C のマイクロ波還元実験を行い、次の結果を得た。

- ・酸化ニッケルの粉末は 143(sec) で 1370°C、スラリー試料は 966(sec) で 1370°C に到達し、粉末がスラリー試料よりマイクロ波加熱特性が良いが、黒鉛、マグネタイトとは特性が異なった。

- ・黒鉛は加熱初期において粉末の温度上昇がスラリー試料を上回るが、1370°C に到達するのはスラリー試料が速い。また、粒径の細かい方が温度上昇が速かった。

- ・マイクロ波還元では、黒鉛(20%)試料では、塊状で回収できるニッケルは 1400°C、10(min)保持の条件で還元率 10% であり、残りは黒鉛と還元ニッケルの混合粉末であった。一方、8.3% では 1400°C、1(min)保持の条件で 98% のニッケルを塊状で回収することができた。

本研究は大学利用機関法人自然科学研究機構核融合科学研究所と岐阜県機械材料研究所の共同研究である。マイクロ波焼結装置は核融合科学研究所から借用している。

【参考文献】

- 1) 鉄鋼便覧, 第 3 版, II 製鉄・製鋼, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 1979
- 2) K. Nagata et al., International Congress on Science and Technology of Steel Making, Oct. 6-8, 2008, Gifu Japan
- 3) 檜村ら, 日本金属学会講演概要, 第145回, p73, 2009
- 4) 檜村ら, 第3回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウム講演要旨集, pp114-115, 2009
- 5) K. Nagata et al., ISIJ Int., No. 11, Vol. 41, pp1316-1323, 2001
- 6) 金属鉄の製造方法および装置, 特開2001-342509
- 7) K. Ishizaki et al., ISIJ Int., No. 10, Vol. 46, pp1403-1409, 2006
- 8) 溶鋳炉及びそれを用いた銑鉄の製造方法, 特開2007-205639
- 9) 金属の高温酸化, 内田老鶴圃, 丸善, 1986
- 10) 林ら, 岐阜県機械材料研究所研究報告 No. 1, pp29-32, 2008
- 11) 林ら, 岐阜県製品技術研究所研究報告 No. 6, pp129-134, 2005
- 12) 深田ら, 日本金属学会講演概要, 第145回, p69, 2009
- 13) 理化学辞典, 第4版, 岩波書店丸善, 1987
- 14) 林ら, 岐阜県機械材料研究所研究報告 No. 2, pp21-24, 2009

Abstract

Microwave heating and reduction experiments of NiO were conducted to extract useful heavy metal such as Ni, Fe and Cr from stainless sludge or plating industry sludge with a 2.45GHz multimode microwave generator at 2.5kW power in N₂ gas. The temperature of NiO powder rose up to 1370°C faster than that of NiO slurry by microwave heating, but Fe₃O₄ and carbon had the opposite temperature characteristic. Finer carbon gives the better temperature rise.

Slurry samples for the reduction experiments were prepared from NiO and carbon. The compounding ratios of carbon in NiO were 8.3 and 20 wt%. Under the condition of holding at 1400°C between 10min, NiO sample with 20wt% carbon was reduced to Ni thoroughly, but the reduction rate of Ni as small clusters was only 10%. The Ni mass was obtained from the sample with the compounding ratio of 8.3% carbon heating at the temperature of 1400°C between 1min. The reduction rate was 98%.