アルミニウムドロスのテルミット反応を利用した めっきスラッジからの金属回収

大西 忠一* · 原田 浩希** · 久米 正一***
中川 英之*** · 宮武 和孝**** · 宮南 啓*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 51, No. 3 (2001), pp. 188-194

Metal recovery from electroplating sludge by using thermit reaction with aluminum in aluminum dross wastes

Tadakazu OHNISHI*, Hiroki HARADA**, Shoichi KUME***
Hideyuki NAKAGAWA***, Kazutaka MIYATAKE**** and Kei MIYANAMI*

For the present, both electroplating sludge and aluminum dross are treated as waste substances. In this work, metallic nickel recovery from the nickel electroplating sludge was investigated by applying the thermit reaction between NiO in the sludge and Al in the aluminum dross. For industrial application, a coke-bed type blast furnace was used, and the briquettes made from the burned sludge powder and the dross powder were thrown in the furnace. Metallic nickel could be efficiently recovered by the thermit reaction. Continuous utilization of thermit reaction in the blast furnace was ascertained to be possible by the operation control to keep the constant temperature in the furnace from overheating owing to the exothermic reaction. Environmental safeties for slag and exhaust gas were also ascertained by the elution test and the gas analysis.

(Received August 2, 2000)

Keywords: metal recovery, thermit reaction, aluminum dross, electroplating sludge, blast furnace

1. 緒 言

各種廃棄物のリサイクルや再資源化が重要であることはいうまでもないが、現実には種々の制約があつて必ずしも容易でない場合も多い。めっきスラッジやアルミニウムドロス(以下、ドロスと記す)もそうした廃棄物の一種で、多くが埋立等によって処分されている。めっきスラッジには希少な金属、たとえばニッケルやクロムが水酸化物等の形態で多く含まれ、ドロス中には相当量の金属アルミニウムが残留している。しかし、めっきスラッジ中には各種有害化学物質の残留していることが多く、ドロス中には水と反応してアンモニアガスを発生する窒化アルミニウムが含まれる等の事情から、手軽で経済的な再資源化原料とはなり得ていないのが現状である。

ところで、古くから知られた化学反応の一種でテルミット反応と称されるものがある。酸化物の標準生成自由エネルギーの低い金属と高い金属酸化物を反応させると、前者が酸化し、後者が還元されて金属に戻る反応である。通常、この種の反応は大きな発熱を伴う固相接触反応であり、反応熱によ

って自触媒的に急速進展する過激な反応である。したがって、反応熱が外部に放散する時間的余裕が少なく、反応系に蓄熱されて容易に数千度といった高温に達する。こうした高温に耐える耐火材は限られており、このため、テルミット反応は有用な一面を持つにもかかわらず、今のところ限られたバッチ式の利用か、副次的な反応としてしか利用されていない。この弱点が克服され、反応が連続的に利用できるようになれば、各種化合物形態となった金属成分含有廃棄物等から金属を回収する有効な手段となりうる。

そこで本研究では、ニッケルめっきスラッジ(以下、単にスラッジと記す)中に含まれる酸化ニッケル(初期状態は水酸化物)とドロス中の金属Alとのテルミット反応を利用し、金属Niの回収を試みた。この種の試みはすでに一部で実用化されているが、そこで利用されているテルミット反応は反応容器の使い捨てを前提としたバッチ式で、作業効率の悪い利用法になっている。本研究では小型のコークスベッド式溶融炉を用い、炉内燃焼ガス中に反応熱を吸収させることで雰囲気温度の上昇を抑え、テルミット反応を継続的に起こさせて連続利用することを目的とした。

* 大阪府立大学大学院工学研究科 (〒599-8531 大阪府堺市学園町 1-1)。Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University (1-1 Gakuencho, Sakai-shi, Osaka 599-8531).

** 大阪府立大学総合科学部大学院生 (堺市)。Graduate student, Faculty of Integrated Arts and Sciences, Osaka Prefecture University (Sakai-shi, Osaka).

*** (株)還元溶融技術研究所 (木更津市)。Institute for Reduction and Smelting Technology '22, Co., Ltd. (Kisaradu-shi, Chiba).

**** 大阪府立大学大学院農学生命科学研究科 (堺市)。Graduate School of Agriculture, Osaka Prefecture University (Sakai-shi, Osaka).

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental system.

金属類や金属酸化物類を含む廃棄物は数多くあり、組合せを選ぶことでテルミット反応を利用できる場合も少なくない。したがって、反応の効率的な利用法が見出せれば、省エネルギー型の再資源化法として工業的意義は大きいと考えられる。また、テルミット反応の連続的利用は経済性の向上にも役立つであろう。

2. Al と NiO との間のテルミット反応

テルミット反応とは酸化第二鉄と金属 Al との間の酸化還元反応に付けられた名称であるが、多くの組合せで起こる同種の反応も一般的にはテルミット反応と称している。この反応が起きるかどうかは酸化物の標準生成自由エネルギーを比較すればわかり、著名なエリンガム図¹⁾を見るまでもなく、Al と NiO との間では容易にテルミット反応が起こりうると推定される。この反応は室温反応として(1)式で表せる²⁾。

反応熱が非常に大きく、このためいったん反応が始まると急速に進行する。進行が速いために熱の放散が追いつかず、蓄熱されて反応系は非常な高温に達する。純粋な Al と NiO の反応では、反応熱がすべて反応系内に蓄熱されると仮定し、固相 Ni 比熱：34 J/mol·K、液相 Ni 比熱：39 J/mol·K、融点：1453°C、潜熱：17.5 kJ/mol、固相 Al₂O₃ 比熱：105 J/mol·K、液相 Al₂O₃ 比熱：115 J/mol·K、融点：2030°C、潜熱：109 kJ/mol とすれば^{2)~4)}、計算上は室温で反応させた場合で約3500°Cの温度上昇を引起す。このような超高温に耐える容器材料は極めて特殊で高価につき、これが実用上の大きな障害となってきた。

3. コークスベッド式溶融炉の利用

本研究では、テルミット反応熱が直接容器材料に伝わることを防ぐためにコークスベッド式溶融炉を用い、コークス燃焼ガスに反応熱を吸収させ、燃焼ガスに熱緩衝材の役割を持たせることにした。炉内の燃焼熱によってテルミット反応を開始させるとともに、発生した反応熱を燃焼ガスとともに排出することで炉内温度を耐火物の耐熱限界以下に保つことができれば、テルミット反応を連続的に利用できる。

Table 1 Chemical compositions of materials (mass%)

Aluminum dross	Metallic-Al									AlN	Al ₂ O ₃	Al ₄ C ₃	Si	Cu	Fe	Mg
	59.5									5.3	17.7	0.49	4.6	1.3	1.4	2.1
	Zn	Mn	Cr	Pb	Na	K	Ca	Cl	F							
	0.37	0.26	0.07	0.04	0.31	0.34	0.47	1.0	0.08							
Ni-sludge	S	Cl	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu									
	0.84	0.22	0.00	0.00	7.68	70.45	9.41									
Burned Ni-sludge	NiO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO												
	73.4	0.0	12.0	5.7												

用いた設備の概要と外観を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。コークス充填層容積約0.4 m³で、上部に大きな燃焼層空間を持つ流動床タイプの小型コークスベッド式溶融炉である。原料とコークスおよび副資材は上部ホッパーより投入する。溶融物は下部の出銑口より排出される。排ガスはガス急冷塔、バグフィルタを経由して排出される (Fig. 1)。コークスベッド式溶融炉を用いることは炉内温度が高温均一である利点とともに、コークス充填層が存在するために、投入した原料を耐火容器に接触させることなく充填層内で反応させることのできる利点もある。

なお、素材としてニッケルめっきスラッジを用いた場合には、含まれる NiO の還元はコークスのみによっても可能であるが、テルミット反応の利用、エネルギーの効率化、廃棄物の無害化、および多種素材への応用拡張なども考慮に入れて検討することとした。

4. 実験方法

実験に供したのは工業規模で排出されたスラッジとドロスである。スラッジはニッケルめっき作業時のもので、分別収集され、中和脱水処理された含水率約70%のものである。ドロスは金属分回収工程を経たものであるが、本実験ではテルミット反応効率を考慮してメタル残留率約60%のものを主として用いた。スラッジとドロスの化学組成例を Table 1 に示すが、これらは通常いずれも廃棄物として扱われているもので、組成のばらつきは非常に大きい。本実験では入手した

Fig. 2 The coke-bed type blast furnace (mini-blast furnace).

Fig. 3 Briquettes of materials.

Fig. 4 The appearance of thermit reaction of the mixed powder in the open system (a), and the outside appearance of materials after reaction (b).

Fig. 5 The appearance of progressing of thermit reaction in the blast furnace. (a) initial stage, (b) immediately after loading the briquettes, (c) starting the thermit reaction of briquettes (about 2 min after loading), and (d) ending of the reaction (about 5 min after loading).

Fig. 8 Recovered metals. (a) before fractionating, and (b), (c) after remelting.

Table 2 Particle diameters and apparent densities of materials

	Particle diameter (μm)			Apparent density (kg/m^3)	
	D_{10}	D_{50}	D_{100}	loose	tapping
Aluminum dross	19.6	100.6	202.7	1177	1531
Burned Ni-sludge	—	120	298	753	1124

ものをあらかじめ混合均質化して用いたが、Table 1 の組成は供試材の一組成例として認識されたい。

入手時点でのスラッジは含水率が高く、水酸化物を主成分としているため、このままではテルミット反応を起こさない。そこでまず、 150°C 、1 h 大気雰囲気乾燥処理し、次いで 500°C 、0.5 h 大気雰囲気下で酸化焼成処理した。この条件で完全に酸化物に転換できることは予備実験により確認した。酸化焼成したスラッジの組成例も Table 1 に併せ示している。

ドロスは金属 Al 含有率約60%のものをを用いた。テルミット反応を起こす Al と NiO 以外の成分を Al_2O_3 類似の物性を持つものと仮定し、スラッジ中の NiO 含有率を約75%、反応開始までに約 1000°C に予熱される（実際にもこの程度の温度で反応が始まる）として、先と同様の仮定の下に到達温度を計算すると、生成物が完全に熔融するには（ Al_2O_3 の融点 2030°C を超えるには）ドロス中の金属含有率が約30%以上必要であると計算される。熔融炉を用いて再資源化を図るには生成物を熔融流出させる必要があるので、本実験では余裕を持った60%含有率のドロスを用いることとした。

ドロスおよび酸化焼成したスラッジはいずれも粉体状である。これらの粉体物性を Table 2 に示す。熔融炉に粉体をそのまま投入すると散逸して Al と NiO の固相接触が実現しない恐れがある。また、燃焼ガスとともに排出されて飛散する可能性もある。そこで、Table 1 の組成を基準に化学量論的比率で混合し、少量の水とセメントを粘結剤として固化成形した。成形条件の予備的な検討結果に基づき、10%のセメントと17.5%の水を添加し、 $30 \times 25 \times 17 \text{ mm}$ の成形孔を持つブリケットマシンを使って100 MPa の成形圧で成形することで、圧縮強度約40 MPa の成形体を得た。この強度は炉内における強度部材として利用するには小さい。しかし、成形体は炉頂より投入されてコークス層表面に落下し、そこで加熱されてテルミット反応を起こし、熔融液体化してコークス層内を流下するという経過をたどる。したがって、この間に崩壊しなければよく、そのための必要強度としては十分である。成形体（ブリケット）の外観を Fig. 3 に示す。

所定量のブリケット、およびコークスと副資材を熔融炉に投入し、テルミット反応を起こさせ、還元された金属と熔融スラグを出鉄口より流出させた。本研究に用いた装置では熔融した金属とスラグは混合して流出するので、水冷後、磁気選別することで金属分を分離した。

生成する熔融スラグの塩基度を調整して出鉄を容易にするため、石灰および高炉バラス（実操業高炉の低粘性スラグ）をスラグ調整用の副資材として必要量投入した。副資材の利用は生成物の分離や粘性に影響するほか、炉内反応にも多少の影響を与えるが、基本的には反応形態には影響しないと考

Fig. 6 Changes of the surface temperature of coke-bed observed from the top window of the blast furnace.

えて、その影響は考慮していない。

5. 実験結果および考察

5.1 混合粉体のテルミット反応

スラッジとドロスを用いてテルミット反応が起こるかどうを確認するため、混合粉体約200 gを小型黒鉛のつぼに入れ、マグネシウムリボンを使って着火した。結果は Fig. 4 に示す。激しい白光と白煙を上げてテルミット反応を起こした (Fig. 4(a))。反応は急速に進み、約10 s 程度で完了した。冷却後、容器を破碎して内部を観察すると上部に反応残渣（スラグ）が、下部に金属塊が凝集凝固していた (Fig. 4(b))。この金属塊は組成を分析した結果 Ni 基合金（約80% Ni）であり、スラッジとドロスの間でテルミット反応が起きてスラッジ中の NiO が還元され、金属 Ni の得られたことが確認された。

なお、テルミット反応は NiO と金属 Al 表面に存在する Al_2O_3 との間でまず複合酸化物スピネル (NiAl_2O_4) を形成する反応が起こり（約 1000°C ）、反応生成物層を通じた反応物質の反応界面への移行が容易になることによって開始されると考えられる。この機構は反応焼結や各種テルミット反応の進行機構として一般に考えられているプロセスと一致しているが⁵⁾、その詳細は別に報告する。

5.2 熔融炉内におけるテルミット反応

次いで、コークスベッド式熔融炉内での反応について検討した。粉体をそのまま用いることは操業上の問題を生じるので、前記した条件で成形したブリケットを用いた。

約 1500°C 程度（通常の操業温度）で燃焼しているコークス層上面に投入されたブリケットは、コークス層表面で加熱されてテルミット反応を起こす。反応の様子を炉頂に設けた観察孔より見た例を Fig. 5 に示す。投入直後はブリケットの加熱に熱が奪われるためやや表面温度が低下し (Fig. 5(b))、テルミット反応が始まると表面温度は急速に上昇する (Fig. 5(c))。反応は速やかに進行して終わり、ブリケットはすべて熔融流下して初期状態に戻る (Fig. 5(d))。観察した限りでは、粉体を燃焼させたとき (Fig. 4) ほどの激しい白煙は生じない。外部雰囲気が低温の場合には発生したガスや飛散した粒子が固体フェームとして散逸するのに対し、熔融炉内は高温雰囲気が保たれているため、ガス状のまま排出されるからと考えられる。ガスの冷却過程で固体化するが（いわゆる熔融飛灰になる）、これらはすべてフィルタで捕集

Fig. 7 Changes of the temperature of coke-bed observed from side window of the blast furnace.

される。

炉頂観察孔と炉底部側面のコークス層観察孔から放射温度計を用いて測定した炉内温度の変化を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。温度計の計測角度範囲は1度で、観察孔からコークス層表面までの距離は炉頂観察孔で約2000 mm、側面観察孔で約500 mmであったので、計測面積は前者で約 $\phi 35$ mm、後者で約 $\phi 8$ mmである。

炉頂から計測した場合 (Fig. 6)、表面層温度はブリケット投入により一時的に100~200°C程度低下するが、2 min 程度経過後にテルミット反応が開始し、200°C以上の温度上昇が認められる。反応自身は極めて短時間で終了するが、炉内温度の低下は緩やかである。これはテルミット反応熱がコークス燃焼を促進させることに起因していると考えられる。Fig. 6 の曲線#1, #3 は表面層の平均的な温度変化を測定した場合に相当するが、測定部位がブリケットのテルミット反応を直接的に捉えた場合には (Fig. 6 の曲線#2)、反応開始とともに1000°C近い急激な温度上昇が観察される。この大きな発熱が炉壁材等に悪影響を及ぼさないように投入方法や投入量を制御する必要があることは明らかである。

一方、側壁から観察した場合には初期の温度低下が認められず、反応開始に伴って徐々に温度が上昇し、200°C程度高くなる (Fig. 7)。観察部位はコークス層中央部の壁面部に当たるので、この温度変化は炉内燃焼温度の平均的な変化を示していると見なせる。したがって、ブリケットが炉体中央部に投下されて炉壁部に大きな発熱の影響が直接及ばなければ、高温で熔融した熔融物の流下による温度上昇が現れるのみで、炉壁材の耐熱限界以内に制御することは十分可能であることがわかる。

炉壁材はその種類にもよるが千数百度から二千数百度の耐熱性を持っている。本実験に使用の装置はアルミナ・スピネル質キャストブルで、1500~1800°C程度までは耐え得る。Fig. 6 および Fig. 7 で観察されたような温度上昇がこの温度以下に収まるようにブリケットの投入時間間隔あるいは投入量を調整することで、熔融炉を用いたテルミット反応の連続利用が可能である。

5.3 熔融金属とスラグの回収

テルミット反応が起こると、ブリケットはコークス燃焼熱と反応熱により熔融し、コークス層内を流下して出鉄口より流出する。本実験では熔融した金属とスラグを混合状態で流出させ、水槽内に投下して冷却し、破碎したのち磁気選別し

Table 3 Recovery percentages in this work, and chemical compositions of recovered metals (mass%)

Recover percentage	Thrown amount of briquettes	Calculated metallic Ni in briquettes	Recovered amount of metal	Ni purity of recovered metal	Recovered percentage of Ni
#1	2.0 kg	0.72 kg	0.92 kg	79.3%	100%
#3	46.5 kg	16.8 kg	22.8 kg	57.3 kg	78%

Metal	Ni	Fe	Cu	Cr	Si	C	S	Al
#1	79.3	5.74	5.93	0.13	1.52	0.72	2.86	—
#2	55.3	9.89	3.93	0.34	6.72	0.21	0.02	—
#3	57.3	31.3	2.35	—	1.39	0.59	1.24	0.007
#4	55.6	33.8	2.30	—	1.29	0.58	1.29	0.007

(#1 and #2: laboratory works, #3 and #4: practical works with blast furnace)

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of the recovered metal.

て金属分を回収した。回収された金属塊とそれを再溶解した塊を Fig. 8 に示す。また、投入ブリケット量と回収メタル量の比較は Table 3 に示している。スラッジがすべて金属酸化物からなり、使用した副資材や操業ジグからの金属混入はないと仮定すれば、スラッジの還元回収率は約80%になり、効率的な金属回収を実現していることがわかる。実際には、副資材や操業ジグ (たとえば、出鉄補助酸素ランスの鉄パイプ) などからの金属混入があるし、逆に、本研究では混合出鉄後磁気選別しているが、選別しきれない金属分が若干スラグ中に残留している。これらの影響を加味しても、本手法による金属回収効率は非常によいといえよう。なお、実験室規模の実験では回収効率はほぼ100%に達する (Table 3 の#1)。したがって、熔融炉での分離回収法を工夫すれば、さらにより回収が図れるものと思われる。

回収された金属の化学分析組成例も Table 3 に示している。回収金属は Ni を主成分とする合金である。スラッジ組成から推測される組成よりは Fe 量がやや多くなっているが、これは出鉄補助酸素ランスからの混入などが原因と考えられる。Fig. 9 に示した X 線回折結果によれば、合金は Ni に Fe などを固溶した固溶体中にカーバイドが分散した形態となっている。これは EPMA による分析結果からも確認できた。本研究のような手法による回収金属の組成はスラグやドロスの組成を引継ぐとともに、コークス、副資材、炉材、あるいは補助ジグ等からの汚染も加わるので、金属素材として直接的に利用できるほどの純度にはならないことが多いと推測される。しかし、こうした金属塊の精製技術はすでに多

Table 4 Chemical compositions of the slag

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	S
#1	37.0	33.9	21.8	6.9	0.5	—	—	—	—	—
#2	22.4	17.8	16.8	2.1	36.6	—	—	—	—	—
#3	23.9	45.7	20.0	2.9	1.8	3.4	0.97	0.042	0.69	0.24
#4	32.4	36.1	15.3	1.3	5.4	—	—	—	—	—

Fig. 10 X-ray diffraction pattern of the slag.

く存在しており、精製原料としては十分な品位を持っているといえる。したがって、従来は廃棄されていた廃棄物から高効率で金属塊が回収できることは省資源・リサイクルの観点からその効果は大きい。

スラグの組成分析例とX線回折結果例をTable 4とFig. 10に示す。スラグ組成はCaO、SiO₂とAl₂O₃を主成分としており、水冷しているためにガラス質に結晶体の混合したものになっているが、組成および物性としては標準的である。

5.4 スラグと排ガスの安全性

テルミット反応を利用することでスラグからNi基合金を回収でき、従来は多くが埋立等で処分されていた廃棄物を資源として利用できることがわかった。また、コークスベッド式熔融炉を利用することで連続的な回収を図ることができる。しかし、こうした手法を採用する場合、特に工業的に利用しようとする場合、安全性の確保、特に環境保全性が重要になる。たとえば、Fig. 4に示したような開放的手法でテルミット反応を起こさせれば、多量の白煙（金属フュームが主体）が飛散する。したがって、最低限でもFig. 1に示したような密閉型で排ガス処理装置を持つ設備の採用が必要である。同時に、生成物や排ガスの安全性を確認することも重要である。そこで、熔融スラグの溶出試験と、バグフィルタ通過後の排ガス組成の分析を行った。

環境基準およびJIS法に則って行ったスラグの溶出試験結果をTable 5に示す。いずれの成分についても環境基準および産業廃棄物基準を満足しており、スラグの再利用または処分に当たって環境汚染を引起こす心配はない。熔融スラグは化学的安定性に優れることが従来から知られており⁶⁾、熔融炉内でテルミット反応を起こさせた場合についても生成するスラグの安定性については問題がないと考えられる。

熔融炉からガス急冷塔（入口温度：1000～1100℃、出口温度：180～200℃）、バグフィルタを経由して排出されたガス組成の分析結果をTable 6に示す。この結果は、コークスベッド式熔融炉でテルミット反応を起こさせたときの生成ガス成分を見るために、炉上部の流動床部における完全燃焼化を図っていない場合のものであるが、いずれの成分につい

Table 5 The result of the elution test of the slag

Analysis item	Slag (mg/l)		
	#1	#2	#3
Alkyl mercury compounds	<0.0005		
Mercury and mercury compounds	<0.0005		
Cadmium and cadmium compounds	<0.01		
Chromium (VI) and chromium (VI) compounds	<0.05	0.01	non
Arsenic and arsenic compounds	<0.01		
Cyanide	<0.1		
Selenium selenide	<0.01		
Zinc and zinc compounds		0.05	0.01
Nickel and nickel compounds		non	non
Lead and lead compounds		non	non

Table 6 The chemical composition of the exhaust gas

Analysis item	Unit	Exhaust gas	
		#1	#2
Dioxin	ng-TEQ/Nm ³	0.034	0.036
Dust	g/Nm ³	0.001	0.002
Carbon monoxide	ppm	93	503
Oxygen	%	10.1	10.6
Nitrogen oxides	(measured ppm)	67	59
	(12% oxygen equivalents ppm)	55	51
Sulfur oxides	ppm	227	291
Hydrogen chloride	(measured mg/Nm ³)	3	27
	(12% oxygen equivalents mg/Nm ³)	2	23

ても基準値を下回っている。排ガス規制は設備規模や地域によって異なるが、現在のわが国における最も厳しい基準に照らしても十分に低い値であり、本研究手法による排ガスの安全性を実証していた。

なお、ガス成分のうちCO濃度はダイオキシン生成抑制の観点から完全連続炉で50 ppm以下、準連続炉で100 ppm以下とすることが推奨されている。Table 6の値はこれをやや上回っているが、コークスベッド式熔融炉の炉内雰囲気は元還元性雰囲気であることに加えて、ドロス中に含まれる金属Alの強い還元能力を利用していることに原因がある。したがって、コークス燃焼時の、

といった酸化反応が十分に進まず、場合によっては、

のような還元反応が起きてCO濃度が増す。また、温度が高い場合にはCO₂ガスよりCOガスの方が安定性が高いので、いっそうCO濃度の増す傾向がある。これは高炉ガス

Fig. 11 The change of CO gas concentration in the case of making the complete combustion by blowing the air from the shaft tuyere.

の生成として積極的に利用されている場合もあるコークスベッド式の特徴である³⁾。排ガス中で生成されるダイオキシン濃度とCO濃度には相関関係のあることが知られているため⁷⁾、比較的容易に測定できるCO濃度を目安にダイオキシン抑制を図ろうとするところにCO濃度推奨値の意味がある。しかしながら、本研究の場合にはCO濃度がやや高いもののダイオキシン濃度は極めて低く、排ガスの安全性に問題はないと考えられる。これは、ダイオキシンのデ・ノボ合成を抑制するためのガス急冷装置が有効に機能しているためであるが、さらに改善するにはシャフト羽口を利用して空気または酸素を吹込み、完全燃焼化を図ることによってCO濃度は容易に下げることができる。送風羽口の約半量の空気をシャフト羽口から吹込んで完全燃焼を図った場合のCO濃度変化をFig. 11に示した。ほぼ30 ppm以下にまで低下していることがわかる。また、使用した装置はFig. 1およびFig. 2に示したようにガス急冷塔とバグフィルタを持つだけの比較的簡略なものであるが、必要ならば簡単に他の無害化装置を付加することができる。したがって、本研究手法によって十分な安全性、環境保全性の確保が可能である。

6. 結 言

廃棄物ニッケルめっきスラッジと廃棄物アルミニウムドロスを混合し、成分として含まれるNiOとAlとの間で起こる

テルミット反応を利用して金属Niの回収を試みた。工業的利用を目標に、コークスベッド式溶融炉内で反応させることを行った。得られた結果を要約すれば次のようになる。

(1) 酸化焼成したNiスラッジとAl分を含むドロスを混合して加熱着火するとテルミット反応が起き、Ni基合金が回収できた。

(2) 固化成形したブリケットをコークスベッド式溶融炉に投入することでも同様の回収が図れた。回収率は80%以上と極めて良好であった。また、反応熱による炉内温度の上昇が耐火物の耐熱限界以下に収まるように調整することで、テルミット反応の連続的な利用が可能であった。

(3) 回収金属の純度は原料が廃棄物由来であることなどのために高くはないが、廃棄物から希少金属の回収が連続的に行える意義は大きいと考えられる。

(4) 溶融スラグの溶出試験、および排ガスの組成分析結果は環境基準を十分に満足しており、安全な再資源化システムとして利用でき、廃棄物の経済的で安全な減容化、無害化、リサイクル等へ貢献できると考えられる。

終わりに、本研究は平成10年度の地域コンソーシアムとして採択されたものであり、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)および財団法人大阪科学技術センター(OS-TEC)のご支援の下に行われたものであることを記し、関係各位に深甚の謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) たとえば、電気化学協会編：電気化学便覧，(1985)。
- 2) 日本金属学会編：金属データブック，(1985)。
- 3) 日本鉄鋼協会編：鉄鋼便覧，(1979)。
- 4) O. Kubaschewski, E. I. I. Evans and C. B. Alcock：金属熱化学，産業図書，(1968)。
- 5) 梅林正気，小林和夫：窯業協会誌，86 (1978)，449。
- 6) 金子栄廣：廃棄物の熔融処理技術とスラグの有効利用，エヌ・ティー・エス，(1996)，46。
- 7) 酒井伸一：ゴミと化学物質，岩波新書，(1998)。