

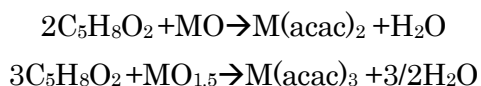
ガス化有機溶媒による鉄鋼スラグからのレアメタル回収

東北大学大学院 工学研究科 准教授 三木 貴博

1. はじめに

我が国はレアメタル（Cr, Ni, Co, Mo, Ti など）資源をほとんど有していないにもかかわらず、世界最大のレアメタル消費国である。近年のこれらの資源は枯渇化が懸念されその輸入は年々困難になってきている。鉄鋼産業は各種レアメタルを大量に使用しており、これらの供給不足は産業の存亡にかかわる大きな問題となる。このため、レアメタルを含むスラグからのレアメタルの回収に関して多くの研究が行われてきたが、それぞれに環境負荷やコストなどの問題点があり、まだ多くの改良が必要である。

アセチルアセトンの化学式は $C_5H_8O_2$ であり沸点は $140^\circ C$ 、共役塩基は $C_5H_7O_2^-$ でアセチルアセトナート(acac)と呼ばれる。このアセチルアセトナートは多くの金属イオンと錯体を形成し、有機溶媒に可溶である。例えば、M 酸化物とアセチルアセトンの反応は以下で表すことができる。



このようにして得られる金属錯体を利用して、Fig. 1 に示す以下のシステムを考案した。

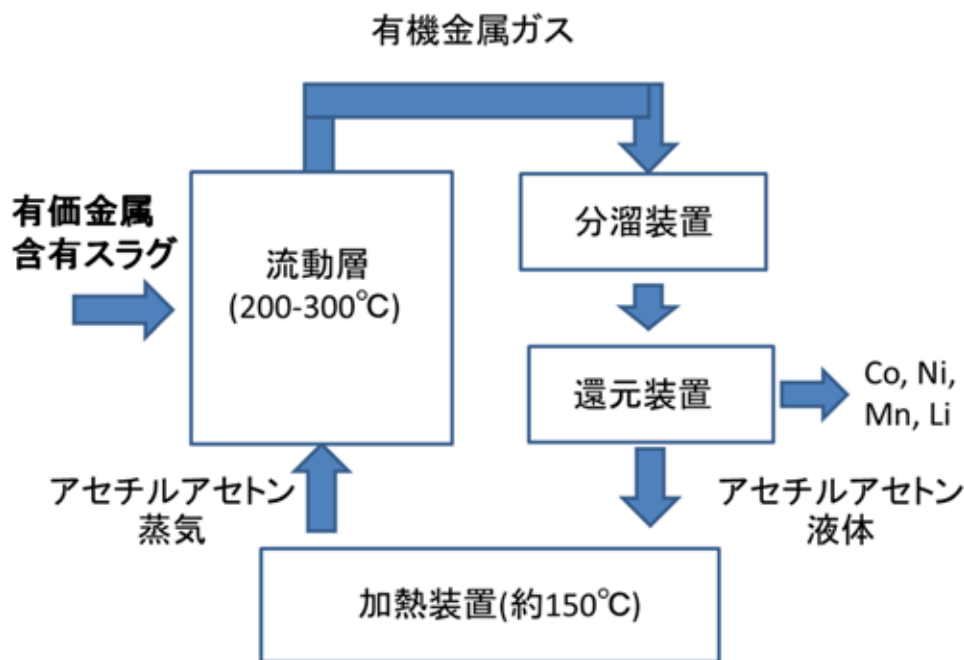


Fig. 1 アセチルアセトンを利用したレアメタル分離

- (1) 酸化物をガス化させた有機溶媒と反応させ、有機金属ガスを生成・抽出
- (2) 有機金属錯体のガス化温度差を利用して有機金属錯体を分離
- (3) 分離した有機金属錯体を水素等と反応させ、金属を回収
- (4) 再生した有機溶媒は循環して利用

そこで、本研究では、有機溶媒としてアセチルアセトン(acetylaceton)を用いて比較的低い反応温度で、有価金属を分離回収する試験を試みた。

2. アセチルアセトンを用いたレアメタルの抽出

実験に用いた装置図を Fig. 2 に示す。4ツロフラスコに 100ml のアセチルアセトンを入れ、マントルヒーターに設置した。側面の口はガス吹込み、温度計に利用し、余った一つはゴム栓をして塞いだ。中央の口には反応管を通したゴム栓を用いた。反応管にはガラスフィルターをセットし、その上に反応させる試料を置いた。本研究では、試料として試

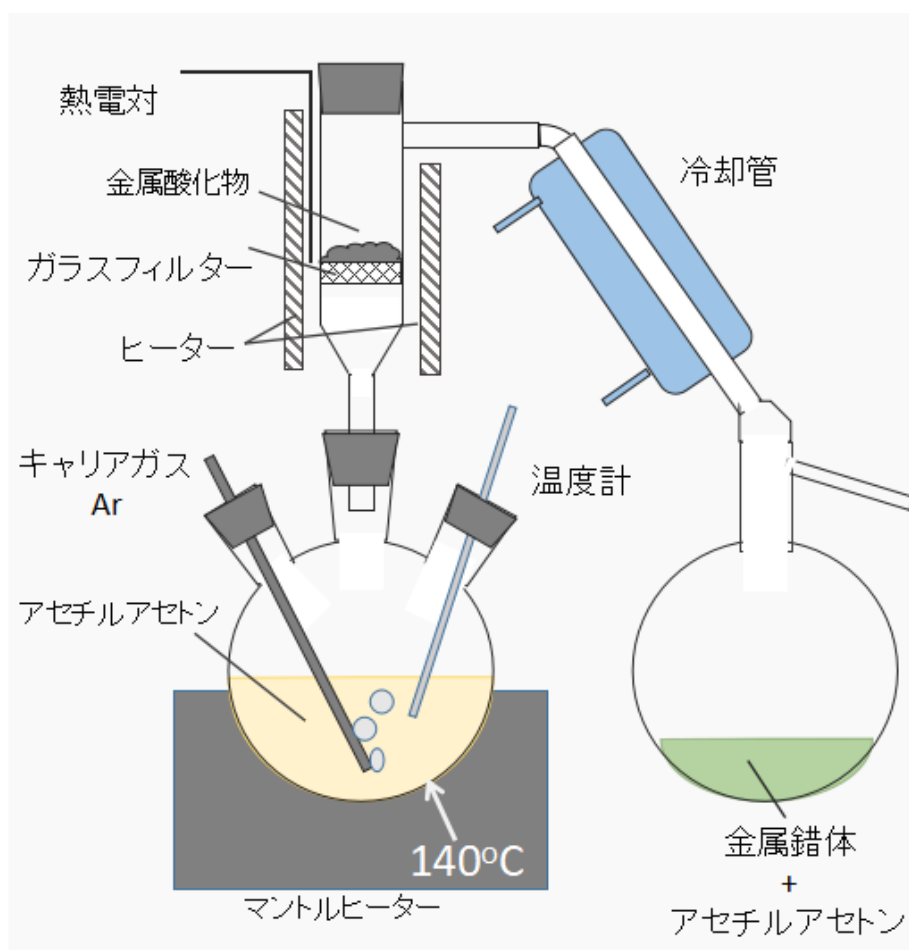


Fig. 2 アセチルアセトンを用いたレアメタル抽出装置

薬 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 MnO_2 を用いた。反応管上部はゴム栓をし、反応管と冷却器はシリコーン管で接続した。反応管をリボンヒーターで覆い加熱を行い、熱電対はリボンヒーターに差し込みでフィルターの位置での温度測定を行った。キャリアガスの Ar は $50\text{cc}/\text{min}$ とし、マントルヒーターは 140°C に加熱した。また、ガラスフィルターの位置の温度を 250°C と制御し、実験を 80 分行った。

実験後に回収した溶液を Fig. 3 に示す。アセチルアセトンは無色透明であるが、 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 MnO_2 を用いて回収した液の色はそれぞれ濃いオレンジ、黄色、黒であった。この結果から、アセチルアセトン蒸気は金属酸化物と反応し、液として抽出できることが確認



Fig. 3 回収した液（反応させた酸化物は左上から Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 MnO_2 ）

できた。

次に、鉄鋼スラグからのレアメタル分離を試みた。実験装置を Fig 4 に示す。試料を石英ボートに載せ、200、230、260°Cに加熱した。アセチルアセトンオイルバスで140°Cに加熱し、Ar ガスを30、40ccm 流通させた。反応後のガスを冷却したウォーターバス内の容器で回収を行った。用いたスラグは、企業から提供いただいた実サンプルである。CaO を約 30mass%、SiO₂ を約 10mass%、FeO を約 25mass%、Cr₂O₃ を約 10mass%、MnO を約 4mass%、Al₂O₃ を約 1mass%含む。回収した液について ICP 発光分光分析装置を用いて分析を行った。

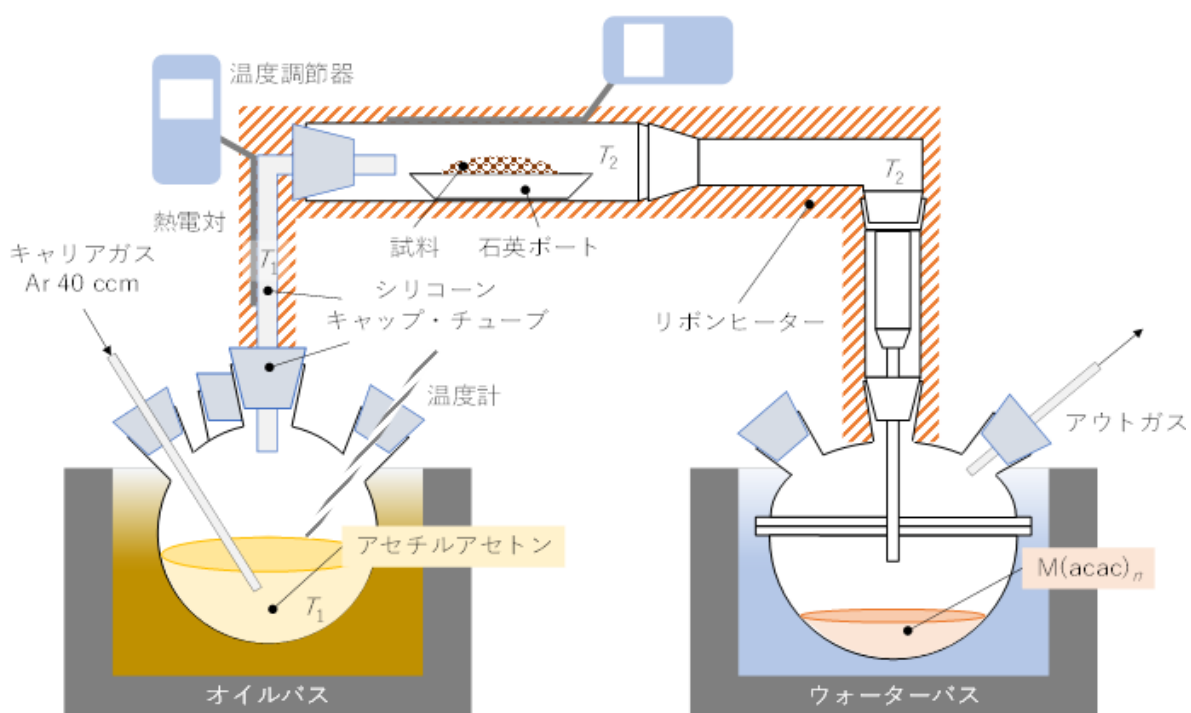


Fig. 4 実験装置

実験結果を Fig. 5 に示す。分析を行ったところ、鉄鋼スラグ中から Fe、Al、Mn を抽出できたことを確認した。しかしながら、Cr の抽出は認められなかった。このことから、スラグに含まれる金属酸化物のうち Fe、Al、Mn をアセチルアセトンによって抽出し、スラグ中の Cr 分を濃縮できることがわかった。

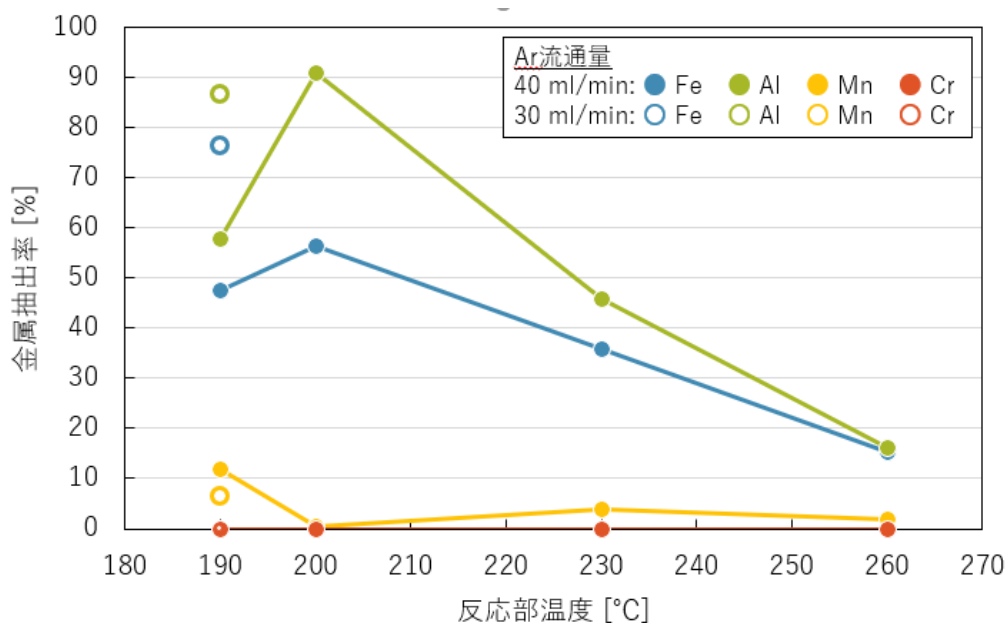


Fig. 5 鉄鋼スラグからの金属抽出実験結果

3. 有機金属錯体の分離

2.で得られた液を加熱し、アセチルアセトン揮発回収することにより、金属錯体が晶出する。その晶出物中の各金属をガス化温度差を用いた分離を試みた。用いた装置図を Fig. 6 に示す。

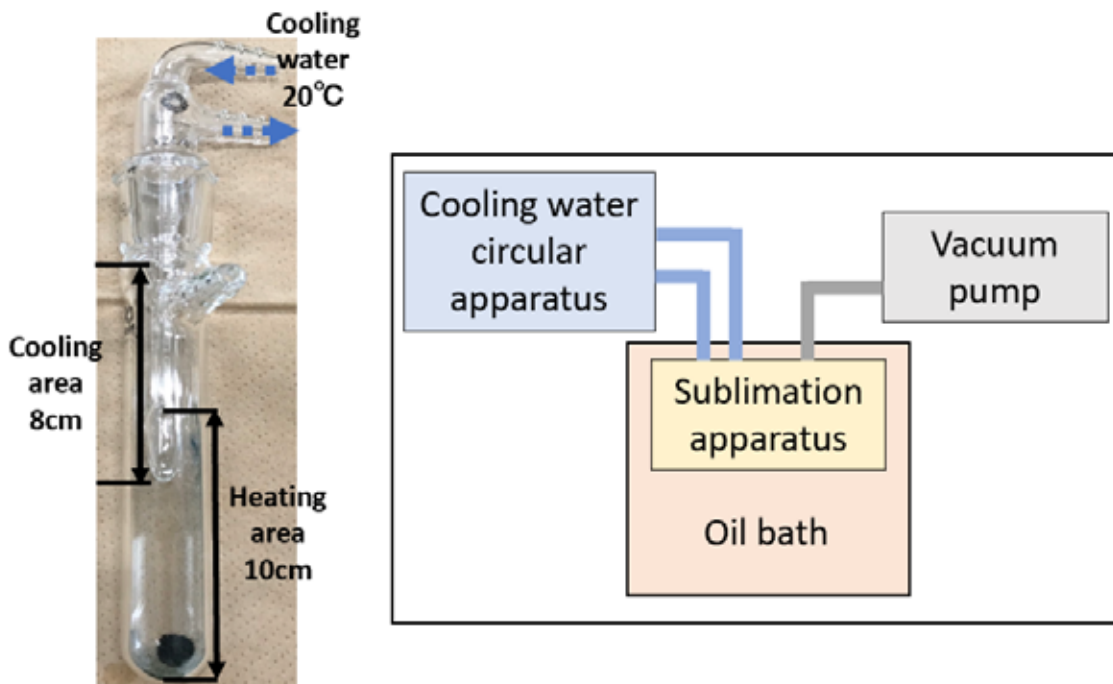


Fig. 6 有機金属錯体の分離装置

試料として試薬 $\text{Al}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 、または、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ を用いた。試薬を 20mg 秤量し、加熱容器にセットした。次に加熱容器と冷却部分を連結して分離装置とし、冷却部分に 20°C の冷却水を循環させた。真空ポンプで 7Pa 以下まで減圧し、その後所定の温度に加熱していたオイルバスに装置を浸漬した。所定の時間経過後、昇華装置をオイルバスから取り出し、大気圧まで昇圧、空気中で徐冷して、冷却部分に堆積した錯体と、加熱容器に残留した錯体をそれぞれアセチルアセトンに溶解し ICP-OES を用いて分析した。

各金属錯体のガス化のしやすさを調べるために、 $\text{Al}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ のみを用いた実験結果を Fig. 7 に示す。

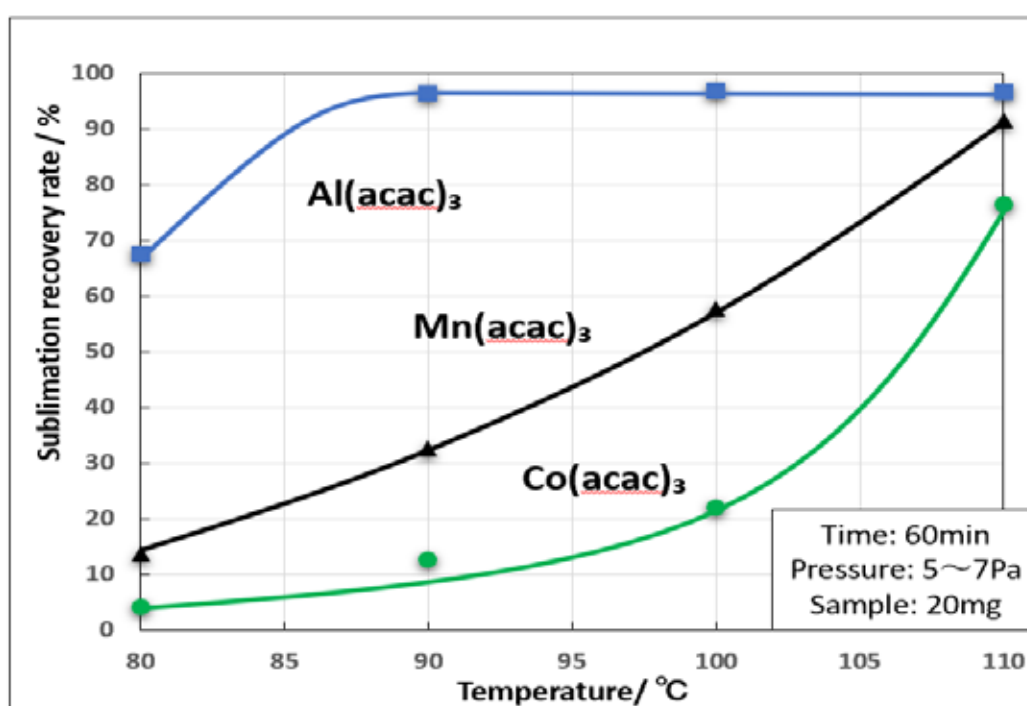


Fig. 7 各金属錯体のガス化挙動

実験の結果、ガス化しやすい順は $\text{Al}(\text{acac})_3 > \text{Mn}(\text{acac})_3 > \text{Co}(\text{acac})_3$ であった。Co のロス避けながら、Al を分離するための最適温度は本実験装置では 90°C である。

次に、 $\text{Al}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ をそれぞれ 10mg 混合した試料での 90°C に 120 分加熱する実験を行った。それぞれの金属錯体のマテリアルバランスを Fig. 8 に示す。期待通りに、ガス化しにくい $\text{Co}(\text{acac})_3$ を残渣に濃縮することができた。

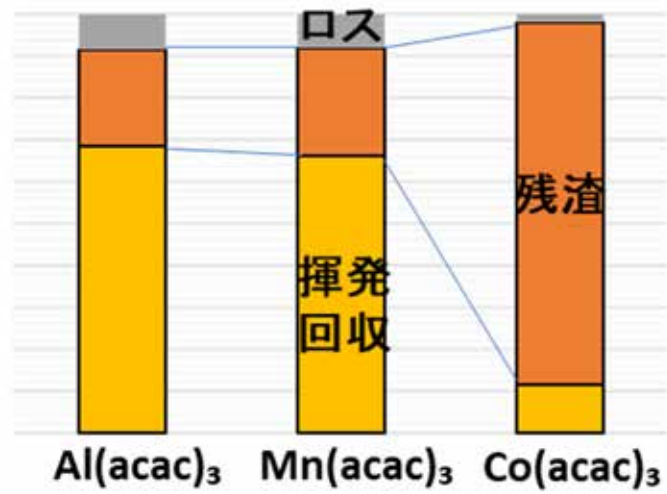


Fig. 8 各金属錯体のマテリアルバランス

4. 有機金属錯体の還元

分離した有機金属錯体を水素で還元する実験を行った。下の Fig. 9 で示す装置を用い、試薬の $\text{Co}(\text{acac})_3$ を 170°C でガス化し、 320°C で水素と反応させた。その結果、Fig. 10 に示すように金属 Co を回収することができた。

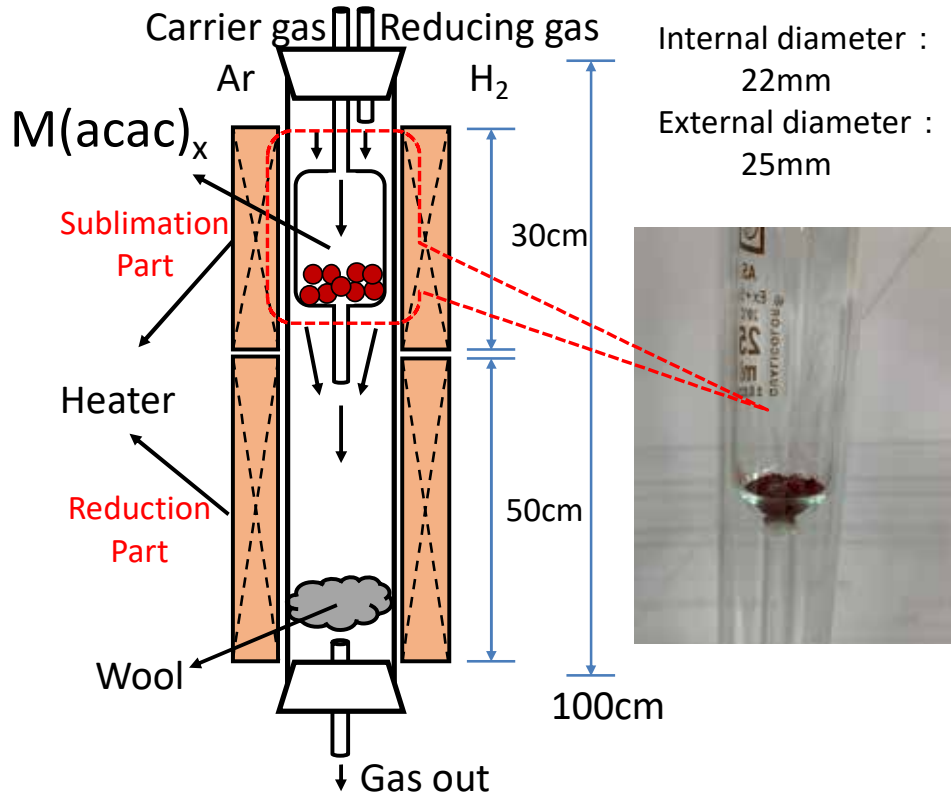


Fig. 9 有機金属錯体の水素還元装置

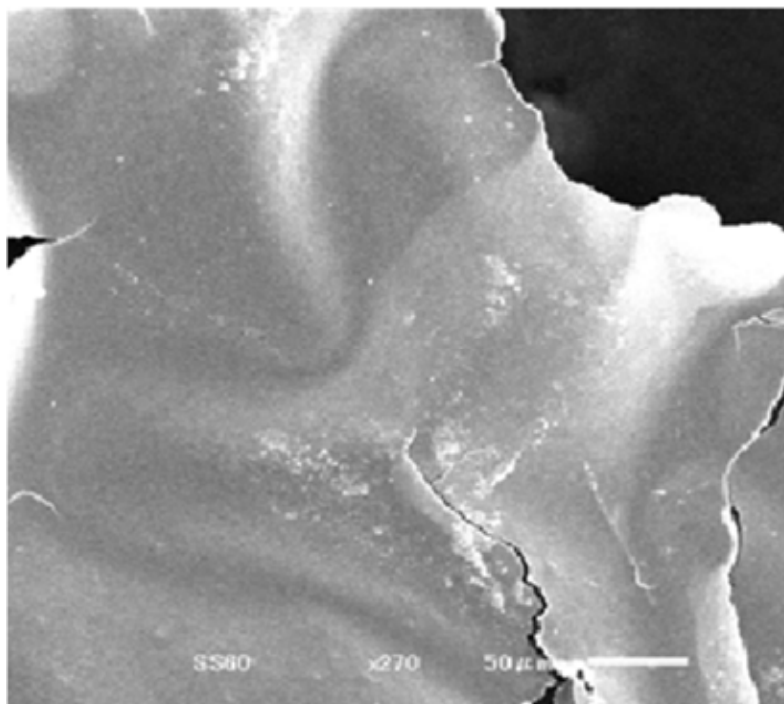


Fig. 10 素還元で得た金属 Co の SEM 像

5. さいごに

有機溶媒としてアセチルアセトンを用い、比較的低い反応温度で、金属抽出、分離、回収は可能であることを、実験的に示すことができた。実用化には越えるべきハードルはまだまだ存在するため、引き続き研究を進めていきたい。

謝辞

この研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を受けて実施した。また、関係者からスラグ試料の提供を頂いた。研究期間延長を認めていただき、成果を得ることができた。財団および関係者の皆様のご支援に深く感謝する。