

焼却灰中のレアメタルリサイクルのためのチタンおよび クロム化合物の超電導高勾配磁力選別*

伊藤亮嗣¹ 藤田豊久² 丹野秀昭³ 岡田敦志³

Superconducting High Gradient Magnetic Separation of Titanium and
Chromium Compounds for Recycling Rare Metals in the Incinerated Ash

By Ryoji ITO^{a*}, Toyohisa FUJITA^a, Hideaki TANN^b and Atsushi OKADA^b

- a. The University of Tokyo, Department of Geosystem Engineering, Graduate School of Engineering,
Eng. Bldg. 4, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan
- b. Eriez Magnetics Japan Co., Ltd, 2-5-6, Tekko-dori, Urayasu, Chiba, 279-0025, Japan

In order to recover Ti and Cr compounds from the incinerated bottom ash, the wet high gradient magnetic separation (HGMS) was investigated by using a superconducting magnet. To separate Ti and Cr from Fe particles, it is necessary to weaken the magnetic force, which is acting on Ti and Cr particles. At first, basic tests using a pure sample of Ti or Cr compound were performed in order to minimize the amount of captured fraction of Ti and Cr compounds. As a result, the minimum amount of captured fraction of each compound was obtained by varying the magnetic susceptibility of the fluid. As for Ti compound (TiO_2 , CaTiO_3), iron tri-chloride and manganese sulfate were used to change the magnetic susceptibility. Likewise, as for Cr compound (Cr_2O_3), water based magnetic fluid was used. By applying the condition, which gives the minimum captured fraction, to a mixture sample of Ti (or Cr) and Fe compounds, Ti and Cr compounds were efficiently recovered as nonmagnetic products.

Furthermore, the conditions obtained from basic tests were applied to the bottom ash from an industrial waste incinerator, which has a high content of TiO_2 . As a result of wet HGMS after leaching ash with HCl, the TiO_2 grade was increased from 10wt% to 28wt%, whereas the TiO_2 recovery reached 64wt%.

KEY WORDS: Bottom Ash, Recycling, High Gradient Magnetic Separation, Paramagnetic, Magnetic Susceptibility, Superconducting Magnet

* 2006 年 10 月 10 日受付 2007 年 5 月 30 日受理

- 1. 学生会員 東京大学大学院生 工学系研究科 地球システム工学専攻
- 2. 普通会员 東京大学教授 工学系研究科 地球システム工学専攻
- 3. 普通会员 日本エリーズマグネチックス(株).

[著者連絡先] FAX...03-5841-7075 E-mail:tt47357@mail1.ecc.u-tokyo.ac.jp

キーワード: 焼却灰, リサイクル, 高勾配磁力選別, 常磁性体, 磁化率, 超電導

1. 緒言

廃棄物を埋立処分するための最終処分場は残余年数が逼迫しており、大きな社会問題となっているが、一般廃棄物の場合、埋立処分量の半分以上は焼却灰が占めている。最終処分場への負担を軽減するため焼却灰リサイクルのニーズが高まる中、焼却灰中の重金属やレアメタルを有効利用する技術の確立も望まれている。本研究においては、焼却灰中の回収目的元素として、常磁性体のチタン化合物およびクロム化合物に着目し、超電導型の高勾配湿式磁力選別を適用して、チタン濃縮物、クロム濃縮物として、それぞれを回収するための基礎試験を行った。

TiO_2 , CaTiO_3 , Cr_2O_3 等のTi, Cr化合物は常磁性であるため、高磁界下において磁着し、焼却灰の主成分である CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 はすべて反磁性で磁着しないため、TiおよびCrを他の成分から分離することは理論的には可能である。しかし、実際の焼却灰においては強磁性体のFe化合物以外にヘマタイト等の常磁性のFe化合物が相当量含まれている。従って、仮に焼却灰から高磁界下の磁着物としてFeとTiの濃縮物を回収できたとしても、FeとTiを相互分離する必要がある。マグネタイト等の強磁性体は0.5T(500G)程度の非常に小さい磁界で磁着するが、ヘマタイトを磁着するためには、0.5T以上の磁界が必要である。例として、 TiO_2 と Fe_2O_3 の混合物を磁力選別で分離しようとする場合、磁束密度0.5T以下では、大部分が非磁着物となり、磁束密度0.5T以上では、大部分が磁着物となり、両者の分離は難しい。CrとFeの分離においても同様であり、この問題を解決するため、粒子を懸濁させる水溶液の磁化率を変化させて、Ti化合物およびCr化合物の粒子に働く磁力を減少させることで、それぞれを非磁着物として回収することを試みた。実験では、試薬のTiとFeの混合物あるいはCrとFeの混合物を供給して、磁着物としてFe、非磁着物としてTiあるいはCrが濃縮されるように基礎試験を行った。その後、Tiを多く含有する産業廃棄物焼却灰に対して、基礎試験で得られた分離条件を適用し、Ti化合物をその他の焼却灰成分と分離し、回収できないか検討を行った。

従来、Ti鉱石中のFeを除去するために磁力選別が利用されている研究は多く^{1,2)}、また鉱石中の不純物として TiO_2 を高磁界下で除去する技術は既に実用化されているが^{3,4)}、廃棄物中から磁力選別によりTi, Crを分離、回収する試みは少なく、資源の有効利用を行うという観点から本研究は有用であると思われる。

2. 磁界中の粒子に作用する力

Fig. 1に、本研究において使用した超電導型の湿式高勾配磁力選別機(HGMS)の模式図を示す。鉛直方向、上から下に磁界を印加する方式であり、超電導コイル内部に四角柱状の容器(キャニスター、寸法：25×20×160mm)を設置し、キャニスター上部より、試料と水溶液を懸濁させたスラリーを流す。キャニスター内部にはマトリックスとして強磁性細線をメッシュ状に編み込んだエクスパンデッド・スチール(ステンレス製、細線径：0.3mm)が充填されている。このマトリックス表面に捕捉された産物を磁着物、捕捉されずに流れ落ちた産物を非磁着物として磁力選別を行う。

球状粒子に働く磁力 F_m は、粒径 d 、粒子の磁化率 χ_p 、流体の磁化率 χ_f 、磁界強度 H 、磁界勾配 dH/dx を使って(1)式で表される⁵⁾。同時に流体中の粒子には(2)、(3)式で表される流体抗力 F_d および重力 F_g が作用する⁵⁾。ここで、 μ は流体の粘性係数、 v_p , v_f はそれぞれ粒子、流体の速度、 ρ_p , ρ_f はそれぞれ粒子、流体の密度を表す。

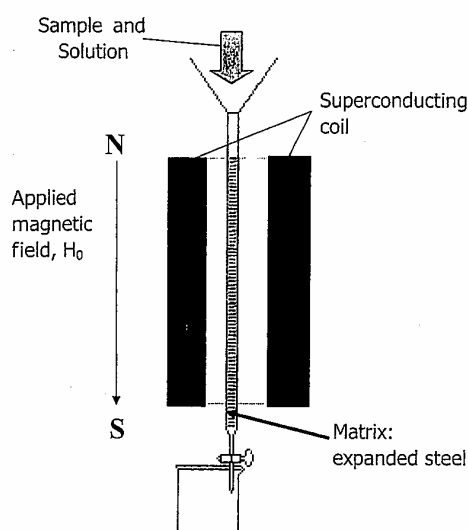
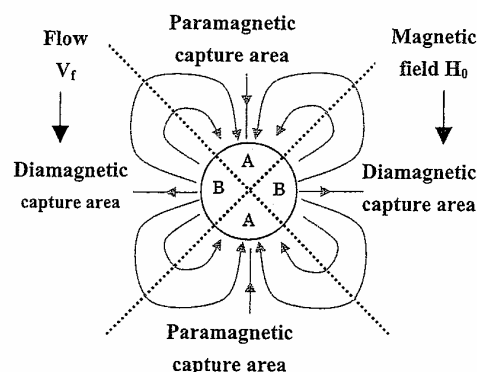


Fig.1 Schematic diagram of the wet high gradient magnetic separator (HGMS).

Fig.2 Schematic diagram of particle capture areas in a magnetic field around a cylindrical wire (cross section) ⁶⁾.

$$F_m = \left(\frac{1}{6} \right) d^3 (X_p - x_f) H \frac{dH}{dx} \dots \dots \dots (1)$$

$$F_d = 3 \mu d (v_p - v_f) \dots \dots \dots (2)$$

$$F_g = \left(\frac{1}{6} \right) d^3 (\rho_p - \rho_f) g \dots \dots \dots (3)$$

$F_m > F_d + F_g$ が成り立つ時、粒子は磁界中に置かれたマトリックス表面に磁着するが、(1)式において粒子と流体の磁化率の差 $(x_p - x_f)$ がゼロとなる時に磁界強度に関わらず、磁力が働かないため、粒子は理論上非磁着となる。磁化率とは、磁界強度 H と磁化 M の関係を表す磁化曲線の傾き $(X = M/H)$ を意味し、常磁性体では $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 程度の正の値、反磁性体では 10^{-6} 程度の負の値をとる。強磁性体では磁化が飽和するため曲線上の位置によって傾きが異なる。水は反磁性 $(X_f = -9.05 \times 10^{-6}, \text{SI unit})$ で、水中の常磁性の粒子 $(X_p > 0)$ の場合、 $X_p - X_f > 0$ となるため吸引力を受ける $(F_m > 0)$ 。ところが、水中に磁化率の比較的高い物質を添加し、流体の磁化率を操作することにより $X_p - X_f = 0$ となる時、粒子は吸引力を受けなくなる $(F_m = 0)$ 。

マトリックスの細線断面は円であると仮定すると、磁界を鉛直方向に印加した時、細線近傍の常磁性体粒子に働く磁力は Fig.2 のように概略化される^{6, 7)}。常磁性体は図中 A の表面近傍で吸引力を受け、A で示される細線上下の一領域に磁着する。これに対し、反磁性体には常磁性体とは逆向きの磁力が働くため、図中の B のエリアに磁着することになる。しかし、B のエリアに磁着した粒子は、A のエリアに比べると流体によって大きなせん断力を受けることと、反磁性体は一般的に磁化率の絶対値が小さく磁力がもともと小さいことにより、大部分が磁着せずに落下する。ただし、反磁性体であっても流体の磁化率が大きくなり、 $(X_p - X_f)$ の絶対値が大きくなると磁着量が増える。常磁性体の場合、流体の磁化率 X_f が上がるにつれて、磁着率は徐々に減少し、 $X_p - X_f = 0$ となる時、磁着率が極小値を取る。そこからさらに X_f が増加するにつれて、 $X_p - X_f < 0$ となるが、徐々に B のエリアに磁着する粒子が増え、磁着率が増加することになる。本実験では、Ti または Cr 化合物の磁着率が極小となる条件を得るため、単独試料を使用して、流体の磁化率を様々に変化させて磁着率を測定した。

3. 実験方法

3.1 Ti 化合物の磁力選別

3.1.1 試料 Ti化合物としては TiO_2 (ルチル), CaTiO_3 (ペロブスカイト)の2種類を用いて, Fe化合物として常磁性体の $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ を使用した。試料を懸濁させる液体の磁化率を変化させるためには, (1) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および(2) $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の2種類の化合物を使用した。それぞれを水中に溶解させ水溶液中濃度を変化させることで, 液体の磁化率を調整した。試料の磁化率を得るための磁化の測定には試料振動型磁力計(VSM: 玉川製作所), 粒度分布の測定には光散乱法粒度分布測定装置(大塚電子ELS-8000)を用い, 粒子の分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを0.1wt%添加して測定した。ゼータ電位の測定には電気泳動光散乱光度計(大塚電子ELS-8000)を使用し, 電解質としてNaClを10mmol/L添加し, pH調整にはHClおよびNaOHを使用して測定した。

3.1.2 Ti 化合物単独の磁着実験 磁力選別には, 超電導型 HGMS(Cryogenic CFM-6T-50)を使用した。印加できる最大の磁界は, 空芯時の磁束密度で 6T であり, これ以降, 磁束密度の値はすべて空芯時の値を示す。単独物の磁着実験の場合, 磁界を印加した後, Fig.1 に示すように試料 1g と水溶液 1L を混合したスラリーをキャニスター上方から流速 10mm/s で流した。通水中はキャニスター下部に接続されたシリコンチューブを断続的に押すことで, マトリックス付近に攪拌効果を与えてメカニカルトラップを最小限に抑え, 下方に流れ落ちたものを非磁着物, その後, 磁界をゼロに下げてから流し落としたものを磁着物としてそれぞれ濾過・乾燥後, 重量を測定した。この方法により, Ti 化合物の他, 主な焼却灰成分について磁束密度と磁着率の関係を調査した。Ti 化合物単独の磁着実験では, 4T または 6T の磁界を印加し, 塩化鉄, 硫酸マンガンの水溶液中の濃度を様々に変化させた時の, 濃度と磁着率の関係を調査した。また, pH の影響を調べるため, 流体に水だけを使用した場合に, 硫酸および水酸化ナトリウムで pH を変化させた時の磁着率を測定した。さらに, 粒子分散性の影響を調べるため, pH 調整を行わずに分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムをスラリーに対し 1g/L 添加した時の磁着率を測定した。

3.1.3 Ti化合物(TiO_2 , CaTiO_3)と $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の分離 混合試料として(1) TiO_2 1g と $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1g の混合物, (2) CaTiO_3 1g と $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1g の混合物の2種類を用いた。それぞれ2gの試料に水溶液 1L を加え, パルプ濃度 2g/L に調整したスラリーを磁界 1T のHGMSに流速 10mm/s で供給した。前項で説明した方法と同じ要領で磁着物と非磁着物を得て, 2成分の品位, 回収率を測定した。品位の測定には, 蛍光X線分析装置(XRF: JEOLJSX-3220)を使用した。これらの混合試料の分離実験では, 目的回収物質であるTi化合物を非磁着物として回収し, Fe化合物を磁着物として分離することが狙いである。

3.2 Cr 化合物の磁力選別

3.2.1 試料 試料はCr化合物として Cr_2O_3 , Fe化合物として $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ を使用し両者の分離を試みた。試料を懸濁させる液体の磁化率を変化させるために, 水に磁性流体を添加し, その添加濃度を調整した。磁性流体を添加した理由は, Cr_2O_3 の磁化率が大きく, 塩化鉄のような常磁性体をその溶解度まで水溶液に添加しても計算上は $X_p - X_f = 0$ にならず, より磁性の強力な物質が必要なためである。磁性流体とは, 界面活性剤を用いて安定に分散させた磁性体微粒子を, 流体媒体に高濃度に懸濁させたものであり, 本

実験で用いたのは水ベース磁性流体で、水にマグネタイトを 10wt% 分散させて作製し、マグネタイト分散剤として第一層にオレイン酸イオン、第二層にドデシル硫酸イオンを被覆して作製した。この磁性流体を水で希釈した「希薄水ベース磁性流体」に Cr_2O_3 粒子を懸濁させたスラリーを HGMS に供給した。

3・2・2 Cr 化合物単独の磁着実験 1T の磁界を印加した後、 Cr_2O_3 1g と希薄水ベース磁性流体 1L を混合し、パルプ濃度 1g/L としたスラリーを流速 10 mm/s で HGMS に供給した。磁性流体の添加量を調整し、希薄水ベース磁性流体中のマグネタイト渾度を様々に変化させた時の磁着率を測定した。

3・2・3 Cr_2O_3 と $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の分離 供給試料として Cr_2O_3 1g と $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1g を混合した 2 成分混合試料を用いた。混合試料 2g に希薄水ベース磁性流体 1L を加え、パルプ濃度 2g/L に調整したスラリーを磁界 1T の HGMS に流速 10 mm/s で供給した。なお、 Cr_2O_3 と $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ は異種凝集を起こしやすく分散剤を添加しない場合、すべてが磁着してしまうため、 Cr_2O_3 の分離実験においては珪酸ナトリウムを分散剤としてスラリーに対して 0.2g/L 添加した。

3・3 焼却灰を用いた磁力選別

3・3・1 試料 本実験で使用した焼却灰は産業廃棄物の焼却処理工場より採取した主灰（もえがら）である。この焼却工場では廃油、廃酸、廃アルカリ、廃プラスチック類を主に処理している。Table 1 に XRF によって測定された焼却灰の元素組成を酸化物換算量（Cl 以外）で示す。濃度は、XRF で検出された元素の酸化物換算量の総和を 100% として算出しており、これ以降の XRF による定量も同じ方法で行った。従って、XRF では Na よりも原子量の小さい元素は検出されないため、B、C、N 等の元素は考慮されていない。Ti、Fe 以外の焼却灰中の成分としては、Na と Cl は湿式磁力選別では大部分は溶解するため除くと、Ca、Si、Al の含有量が高かった。これら 3 元素を含む化合物として SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaCO_3 の試薬を用いて、それぞれの粒径および磁束密度に対する磁着率を測定した。Ca 化合物としては、一般的に焼却灰中では炭酸塩として存在していることが多いため^{8,9)}、 CaCO_3 を用いた。焼却灰の化合物組成の同定には X 線回折（XRD: Rigaku MiniFlex）を使用し、Ti および Cr の分布、存在形態の調査には、走査型電子顕微鏡（SEM: Hitachi S-4200）およびエネルギー分散型 X 線分析（EDS: Kevex SuperDry）を使用した。

本実験に使用した焼却灰中の Cr は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES, Thermo Jarrell Ash Iris-advantage）で測定したところ、約 500ppm であり、製錬原料のレベル（数十 wt%）にまで Cr を濃縮するのは経済的に難しいと判断し、Cr の回収実験は実施しておらず、今後の課題とした。Ti については、 TiO_2 濃度として 10.2 wt% 含有しており、濃縮が可能と判断し、磁力選別を利用した Ti 回収の可能性を検討した。

Table 1 Chemical composition of the bottom ash by XRF (unit: wt%).

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	Cl	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
9.9	2.0	6.2	15.2	5.4	7.1	1.4	13.2	10.2	18.5

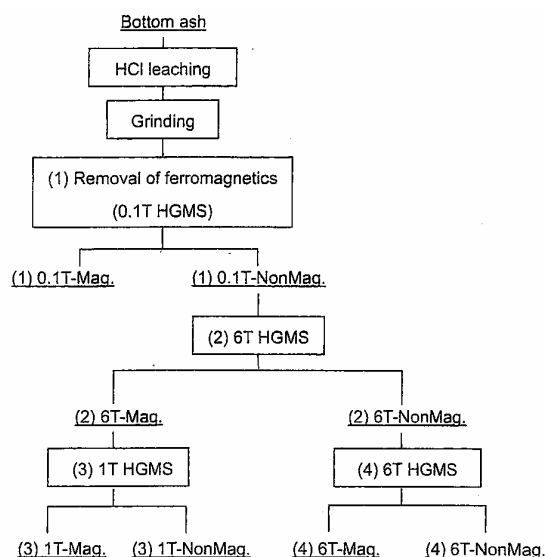


Fig.3 Flow sheet of the test for separating Ti compounds in the bottom ash.

3・3・2 焼却灰からのTi分離実験 Fig.3に焼却灰からのTi分離実験のフローを示す。磁力選別の際に焼却灰が溶解し、溶液の磁化率が変わるのを防ぐため、前処理として焼却灰の塩酸浸出を行った。パルプ濃度 100 g/L になるように灰と水を混合した後、36%塩酸を添加して pH1.5 に調整し、15 分間浸出反応を行った後、固液分離し、固形分を磁力選別に用いた。さらに、そのまま磁力選別を行うと、メカニカルトラップによって磁着物が増えすぎたため、遊星ミルで 10 分間の湿式粉碎を行ってから磁力選別を行った。次に、灰中の強磁性体を除去するため、対極式 HGMS(日本エリーズマグネチックス, HIW-L4) を使用し、磁束密度 0.1T, パルプ濃度 6g/L, 流速 200 mm/s で磁力選別を行った。

ここでは、メカニカルトラップを低減するには流速を上げる必要があったため、キャニスター断面が大きく、より高い流速が得られる対極式 HGMS を用いた。この非磁着物スラリー (Fig.3 における (1)0.1T-NonMag.) に対し、超電導型 HGMS で磁束密度 6T, パルプ濃度 4g/L で磁力選別を行い、Ti, Fe 等の常磁性体を磁着物として回収した。Ti の回収率を上げるためには、流速は小さいほど良いが、10mm/s 以下ではメカニカルトラップのためにほぼすべて磁着してしまうため、44mm/s とし磁着物が半分程度になるように流速を調整した。この 6T の磁着物 ((2)6T-Mag.) に対しては、Ti と Fe の分離を行うため、超電導型 HGMS で磁束密度 1T, パルプ濃度 2g/L, 流速 44mm/s で磁力選別を行った。通水後、メカニカルトラップによる付着物を低減するため 200ml の水を追加し洗浄を行った。この 1T の分離においては、非磁着物として Ti を濃縮するため、塩化鉄の水溶液中濃度を変化させ、その効果を調査した。前段の 6T の非磁着物スラリー ((2)6T-NonMag.) に対しては、取りきれなかった Ti を磁着物として再回収するため、再度、超電導型 HGMS で磁束密度 6T, パルプ濃度 2g/L での磁力選別を行った。流速は 1 回目の 6T 分離 (44mm/s) よりも下げて、10mm/s で分離を行った。それぞれの磁着物、非磁着物を重量測定し、各成分の含有量を XRF で分析することで、品位、回収率を得た。以上の実験では、(a)Ti 濃縮産物、(b)強磁性体濃縮産物、(c)その他の成分産物の 3 種類の産物が得られるが、Fig.3 のフローでは、(a)Ti 濃縮産物が (3)1T-NonMag. および (4)6T-Mag., (b)強磁性体濃縮産物が (1)0.1T-Mag., (c)その他の成分産物が、(3)1T-Mag. および (4)6T-NonMag. にそれぞれ該当する。

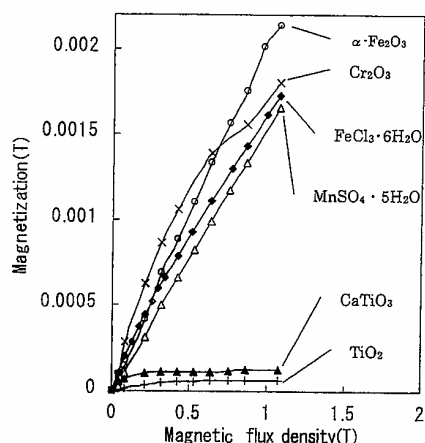


Fig. 4 Magnetization curve measured by VSM (samples: reagents used in the experiments).

Table 2 Magnetic susceptibility and median particle diameter of reagents.

Reagent	Magnetic susceptibility ($\times 10^{-6}$, SI unit)	Median particle diameter (μm)
TiO ₂ (Rutile)	11.1	0.32
CaTiO ₃ (Perovskite)	38.5	0.55
Cr ₂ O ₃	1070	0.41
α -Fe ₂ O ₃	2040	0.54
Al ₂ O ₃	-18.1 ⁽¹⁰⁾	1.98
SiO ₂	-16.3 ⁽¹⁰⁾	12.9
CaCO ₃	-13.0 ⁽¹⁰⁾	0.14
FeCl ₃ · 6H ₂ O	1520	-
MnSO ₄ · 5H ₂ O	1570	-

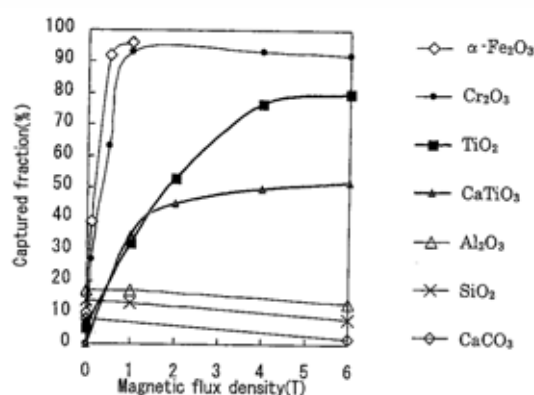


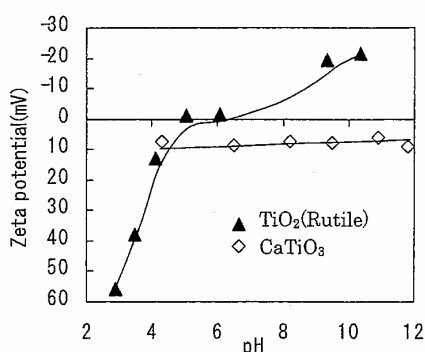
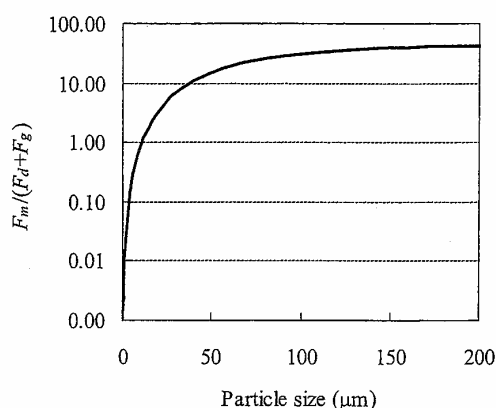
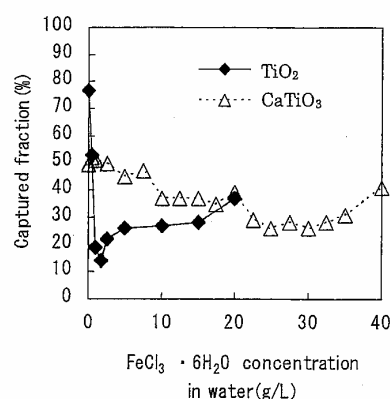
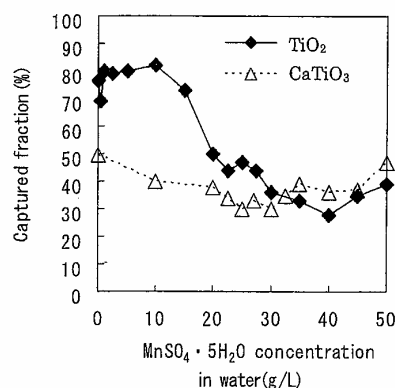
Fig. 5 Captured magnetic fraction of reagents by wet HGMS as a function of magnetic flux density (fluid velocity: 10mm/s, feed: 1g of each reagent mixed with 1L of water).

4. 実験結果および考察

4.1 Ti および Cr 回収のための基礎試験

4.1.1 各化合物の磁化率 Fig. 4 に本実験で用いた試薬のうち反磁性体(SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃)を除いたものに関して、磁束密度に対する磁化の測定結果を示す。TiO₂とCaTiO₃以外はすべて線形の関係を示しており、常磁性体であることがわかる。TiO₂とCaTiO₃は0.2T以下の低い磁束密度で急激に磁化が上昇するため線形とはなっていないが、0.2T以上の領域では一次関数的に磁化が微増しているので、0.2T以下を除いた直線の傾きを磁化率として計算した。Fig. 4 から計算された各試薬の磁化率と平均粒子径の測定結果をTable 2 に示した。反磁性体(SiO₂, Al₂O₃, CaCO₃)の磁化率については文献⁽¹⁰⁾を参照した。VSMで測定した磁化率については、文献値が得られなかったCaTiO₃を除くと、文献値^(10, 11)とほぼ等しい値となった。

4.1.2 各化合物の磁束密度に対する磁着率の関係 Fig. 5 に主な焼却灰成分についての磁束密度と磁着率の関係を示す。CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃はTable 2 に示すように負の磁化率を持つ反磁性体であるため、磁着率は最大 6Tの磁界でも全く増加せず、すべて 15%以下だった。これに対し、 α -Fe₂O₃は0.5T以上で、Cr₂O₃は1T以上で90%以上磁着された。TiO₂, CaTiO₃の磁着率は、6Tでそれぞれ80wt%, 52wt% となった。

Fig.6 Zeta potential of TiO_2 (rutile) and CaTiO_3 as a function of pH.Fig.7 PPlot of $F_m / (F_d + F_g)$ as a function of particle diameter (F_m : magnetic force, F_d : hydrodynamic drag force and F_g : gravity force, calculated for TiO_2 particle in 6T magnetic field with fluid velocity of 10mm/s).Fig.8 Captured magnetic fraction of TiO_2 and CaTiO_3 particles as a function of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentration in water by wet HGMS at magnetic flux density 4T (fluid velocity: 10mm/s, feed: 1g of each reagent mixed with 1L of solution).Fig.9 Captured magnetic fraction of TiO_2 and CaTiO_3 particles as a function of $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ concentration in water by wet HGMS at magnetic flux density 4T (fluid velocity: 10mm/s, feed: 1g of each reagent mixed with 1L of solution).

まで増加した。Tab1e2 に示すように TiO_2 の磁化率は、 CaTiO_3 よりも小さく、粒径も CaTiO_3 よりも小さいので、 TiO_2 に働く磁力の方が弱いはずだが、磁着率は逆となっている。この現象を考察するため、Fig.6 に実験に用いた TiO_2 と CaTiO_3 について、pHを変化させた時のゼータ電位の測定結果を示す。 TiO_2 のゼータ電位はpHの影響を大きく受け、ゼータ電位がゼロとなる等電点はpH6 付近であるのに対し、 CaTiO_3 については、測定したpHの間ではすべて正のゼータ電位を示した。 TiO_2 について磁化率、粒径が小さいにもかかわらず磁着率が高くなる理由としては、 CaTiO_3 粒子が本実験を行った中性付近で正のゼータ電位を持つために粒子同士が分散しているのに対し、 TiO_2 粒子は中性付近で電位がゼロに近く、粒子同士が凝集し見かけ粒径が大きくなっていることが考えられる。(1)～(3)式で示す磁力 F_m 、流体抗力 F_d 、重力 F_g は、見掛けの粒子径が大きくなると、すべて大きくなるが、磁界強度 6Tにおける TiO_2 粒子に働くそれぞれの力を計算し、粒径に対する $F_m / (F_d + F_g)$ の関係を図示するとFig.7 のようになる。超電導式HGMSの磁界勾配 dH/dx は、一般に $1.6 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4 \text{ MA/m}^2$ の範囲にあるため¹²⁾、 $dH/dx = 2 \times 10^4 \text{ MA/m}^2$ と仮定して計算した。磁着の条件を表す $F_m > F_d + F_g$ を変形すると、 $F_m / (F_d + F_g) > 1$ となり $F_m / (F_d + F_g)$ の値が大きくなるほど、磁着率は高くなるが、図に示すように粒径約 100 μm を超えない範囲においては粒径が大きくなるほど、 $F_m / (F_d + F_g)$ の値は増加し続けるので、磁着率は大きくなることがわかる。

4・1・3 Ti化合物の磁着率に対する塩化鉄の水溶液中濃度の影響 Fig.8 に4Tの磁界を印加した時の、塩化鉄の水溶液中濃度に対するTiO₂およびCaTiO₃の磁着率の関係を示す。塩化鉄の水溶液中濃度は、すべて水和物(FeCl₃・6H₂O)としての濃度を表すものとする。TiO₂に関しては、塩化鉄を添加しない場合、約80wt%の磁着率があるが、4T,6T両方の場合において塩化鉄の水溶液中濃度1~2g/L付近で磁着率が極小となり、20wt%以下まで低下した。さらに塩化鉄の水溶液中濃度が増えると、徐々に磁着率が上がっていることから、この極小値付近で、TiO₂と塩化鉄溶液の磁化率の差($X_p - X_f$)がゼロに近づいていると考えられる。VSMで測定した磁化率から、 $X_p - X_f = 0$ となる塩化鉄の水溶液中濃度を計算すると9.5g/Lとなり、実験値の方が低い値となった。

CaTiO₃に関しては、塩化鉄を添加しない時、磁着率は約50wt%であるのに対し、塩化鉄の水溶液中濃度25~30g/L付近で磁着率が約25wt%まで低下し、極小値を示していることがわかる。CaTiO₃の場合、 $X_p - X_f = 0$ となる塩化鉄の水溶液中濃度は22g/Lと計算されるので、実験値とそれほど乖離していないことがわかる。

4・1・4 Ti化合物の磁着率に対する硫酸マンガン水溶液中濃度の影響 Fig.9 に4Tの磁界を印加した時の、硫酸マンガン水溶液中濃度に対するTiO₂およびCaTiO₃の磁着率の関係を示す。硫酸マンガン水溶液中濃度は、すべて水和物(MnSO₄・5H₂O)としての濃度を表すものとする。TiO₂に関しては、硫酸マンガン水溶液中濃度40g/Lで磁着率が極小となり、計算値(9.2g/L)よりも高くなった。CaTiO₃に関しては、塩化鉄を添加した場合と同様に、25~30g/Lで極小となり、計算値(21g/L)と近い値を示した。硫酸マンガんと塩化鉄で磁着率の低減度合いを比較すると(Fig.8,9)、TiO₂、CaTiO₃両方に対し、塩化鉄の方が低減効果が大いことがわかる。ただし、実際の焼却灰に適用することを考慮すると、塩化鉄溶液はpH2~3の酸性を示すため、焼却灰に直接添加すると灰の一部が溶解し、結果的に水溶液の磁化率が変化し、磁化率の制御が困難となる。その点で硫酸マンガン溶液は中性を示すため、磁化率を制御しやすい。

4・1・5 Ti化合物の磁着率に対するpHおよび分散剤の影響 Fig.10 にpHを変化させた時および、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウム(HMP)を1g/L添加した時のTiO₂とCaTiO₃の磁着率を示した。もとのpHはTiO₂のスラリーが7.4、CaTiO₃のスラリーが8.0であった。TiO₂はCaTiO₃に比べると明らかに、pHの影響を受けやすく、酸性およびアルカリ性で磁着率の低減が見られる。CaTiO₃の場合は、もともと分散性が良くpH、分散剤の影響は非常に少なかった。TiO₂に関して、何も添加しない場合と比較すると、分散剤添加による磁着率低減幅は、酸性またはアルカリ性にpH調整した時の磁着率低減幅よりもずっと大きく、磁着率が粒子の分散・凝集の影響を受けやすいことがわかる。分散剤添加により磁着率が33wt%まで減少したが、塩化鉄を添加した場合(Fig.8)には12wt%まで減少したので、磁着率低減効果としては塩化鉄が最も大きかった。

4・1・6 Ti化合物(TiO₂, CaTiO₃)と-Fe₂O₃の分離実験 Ti化合物の磁着率が極小となる条件で、Ti化合物(TiO₂, CaTiO₃)と-Fe₂O₃の混合試料を用いて磁束密度1Tで分離実験を行った。Table3にTiO₂混合試料を用いて、(1)流体に水を使用した場合(Blank)、(2)塩化鉄を1g/L添加した場合、(3)硫酸マン

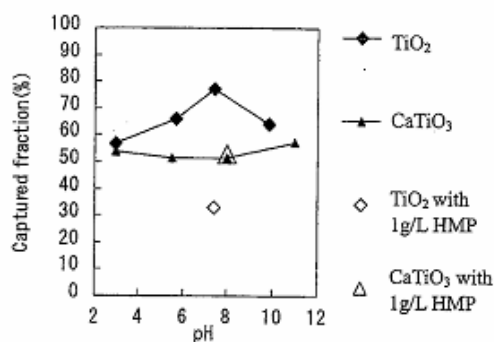


Fig.10 Captured magnetic fraction of TiO_2 and CaTiO_3 particles as a function of pH by wet HGMS at magnetic flux density 4T (HMP: sodium hexameta phosphate as a dispersant, fluid velocity: 10mm/s, feed: 1g of each reagent mixed with 1L of solution).

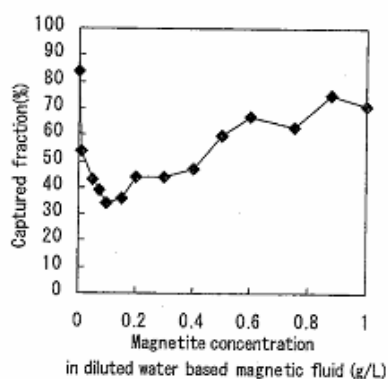


Fig.11 Captured magnetic fraction of Cr_2O_3 as a function of magnetite concentration in diluted water based magnetic fluid by wet HGMS at magnetic flux density 1T (fluid velocity: 10mm/s, feed: 1g of Cr_2O_3 mixed with 1L of diluted water based magnetic fluid).

Table 3 Effect of the addition of FeCl_3 and MnSO_4 in water on the wet HGMS results using a mixture of TiO_2 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (fluid velocity: 10mm/s, feed: 1g of TiO_2 and 1g of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixed with 1L of solution, magnetic flux density: 1T.)

Product	Weight %	Grade (%)		Recovery (%)	
		TiO_2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	TiO_2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
(1)Blank	Mag.	92.4	43.1	91.5	93.1
	NonMag	7.6	48.7	8.5	6.9
(2) FeCl_3 1g/L	Mag.	54.5	25.6	27.9	81.1
	NonMag	45.5	79.2	72.1	18.9
(3) MnSO_4 40g/L	Mag.	81.4	38.1	70.6	89.8
	NonMag	18.6	69.4	29.4	10.2

Table 4 Effect of the addition of FeCl_3 and MnSO_4 in water on the wet HGMS results using a mixture of CaTiO_3 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (fluid velocity: 10mm/s, feed: 1g of CaTiO_3 and 1g of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixed with 1L of solution, magnetic flux density: 1T.)

Product	Weight %	Grade (%)		Recovery (%)	
		CaTiO_3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	CaTiO_3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
(1)Blank	Mag.	88.2	35.7	76.0	96.8
	NonMag	11.8	84.2	24.0	3.2
(2) FeCl_3 30g/L	Mag.	66.8	22.5	35.1	90.6
	NonMag	33.2	83.8	64.9	9.4
(3) MnSO_4 25g/L	Mag.	75.4	26.4	45.9	97.9
	NonMag	24.6	95.2	54.1	2.1

ガンを 40g/L添加した場合について、磁着物(Mag.),非磁着物(NonMag.)中の TiO_2 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の品位,回収率を示す。(1)Blankでは磁着物重量が 92wt%と非常に多く,この時,非磁着物中の TiO_2 品位 49wt%, TiO_2 回収率 8.5wt%と低くなった。 TiO_2 単独で磁束密度 1Tでフィードした場合には(Fig.5), 32wt%の磁着率しかなかったのに対し、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ との混合物をフィードすると,大部分の TiO_2 が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に随伴し, TiO_2 磁着率が 92wt%に増加した。このように,単独でフィードした場合には磁着率が低くても,混合物としてフィードすると,より強い磁性の粒子に随伴することで磁着量が飛躍的に上がるため,Blankの条件で, TiO_2 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を効率的に分離することは難しかった。これに対し,(2)塩化鉄を 1g/L添加した場合には,非磁着物中の TiO_2 品位 79wt%,回収率 72wt%と大幅に向上しており,明らかに塩化鉄添加の効果が現れている。(3)硫酸マンガン を 40g/L添加した場合には,非磁着物中の TiO_2 品位 69wt%,回収率 29wt%となり品位は良いが,回収率はあまり向上しなかった。

同様に,Table4 に CaTiO_3 混合試料を用いて,(1)流体に水を使用した場合(Blank),(2)塩化鉄を 30g/L添加した場合,(3)硫酸マンガン を 25g/L添加した場合について,磁着物,非磁着物中の CaTiO_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の品位,回収率を示す。(1)Blankでは非磁着物中の CaTiO_3 品位 84wt%, CaTiO_3 回収率 24wt%に対し,(2)塩化鉄を 30g/L添加すると CaTiO_3 品位 84wt%,回収率 65wt%となり,品位は変わらないものの,回収率が大幅に向上した。(3)硫酸マンガン を 25g/L添加すると, CaTiO_3 品位 95wt%,回収率 54wt%となり品位,回収率ともに向上したが,回収率は塩化鉄に劣る結果となった。以上の結果より,塩化鉄,硫酸マンガン

溶液を所定濃度に調整し、磁力選別を行うことでTi化合物を常磁性体の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から効率的に分離できることがわかった。Ti化合物と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の分離に関しては、磁化が異なるため (Fig. 4), 磁界強度を適切に調整することにより、ある程度の分離が可能ではあるが、この場合も磁力が働く限りは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への随伴は避けられない。磁着物への随伴を低減し、非磁着物中のTi濃度を上げるための一つの方法として、溶液の磁化率を調整する方法は有効であると考えられる。

4・1・7 Cr_2O_3 の磁着率に対する磁性流体添加の影響 1Tの磁界を印加した時の Cr_2O_3 の磁着率と希薄水ベース磁性流体中のマグネタイト濃度の関係をFig. 11に示す。磁性流体を添加しない場合、1Tで磁着率は84wt%となったが、磁性流体を添加した場合には、希薄水ベース磁性流体中のマグネタイト濃度0.1g/L付近で磁着率が極小値をとり、磁着率が34wt%まで低下した。

4・1・8 Cr_2O_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の分離 Cr_2O_3 の磁着率が極小となる条件で、 Cr_2O_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混合試料を用いて磁束密度1Tで分離実験を行った。Table 5に、(1)流体に水を使用した場合 (Blank), (2)磁性流体を添加し、希薄水ベース磁性流体中のマグネタイト濃度を0.1g/Lとした場合について、磁着物、非磁着物中の Cr_2O_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の品位、回収率を示す。(1)Blankでは非磁着物中の Cr_2O_3 品位87wt%, Cr_2O_3 回収率33wt%に対し、(2)マグネタイト濃度を0.1g/Lとすると品位93wt%, 回収率62wt%となり品位、回収率ともに向上した。以上の結果より、磁性流体を添加することが、 Cr_2O_3 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の分離効率向上に有効であることがわかった。

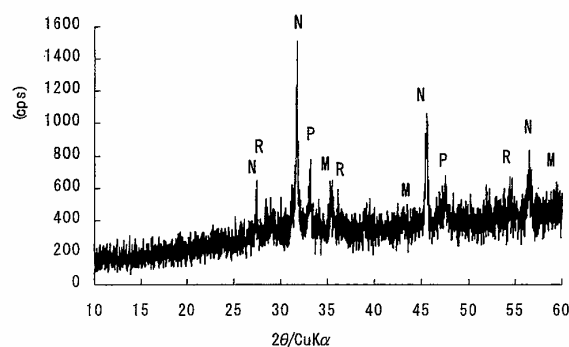
4・2 焼却灰を用いた磁力選別

4・2・1 焼却灰の化合物組成とTi, Crの存在形態 Fig. 12に焼却灰 (元試料) のXRDパターンを示す。NaClのピークが非常に大きく、次いで大きい順に Fe_3O_4 (または ZnFe_2O_4), CaTiO_3 , TiO_2 (ルチル) が同定された。XRF測定によると TiO_2 , Fe_2O_3 品位はそれぞれ10.2wt%, 18.5wt%であった。次にSEM-EDSを用いて、元素マッピングを行った結果をFig. 13に示す。Tiの分布に関しては、Ca, Oと重なる部分が多く、Feの分布とは異なることから FeTiO_3 (イルメナイト) の存在割合は低いことがわかる。Crに関しては、含有量が低いので、全体的に濃度の高い部分が少なく、他元素の分布との比較は難しかった。次に、焼却灰中のTi化合物の粒径および、粒子中めTi化合物の含有量を調査するため、マッピング結果からTiを高濃度で含有する粒子を特定し、その粒子についてEDSの面分析により定量を行った。EDSでは酸素より原子量の小さい元素は感度が悪いので、これらを除いた検出元素の合計を100%として濃度を算出した。その結果をTable 6に示し、分析した粒子名をNo. 1~4で示した。測定結果から、No. 1, 2は TiO_2 含有量の高い粒子であり、No. 3, 4は CaTiO_3 含有量の高い粒子であり、このような粒子の粒径は概ね、5~10 μm 程度であった。

4・2・2 焼却灰からのTi分離実験 Fig. 3に示すフローに従い、焼却灰からのTiの分離・濃縮を試みた。1段目に6Tで分離を行い、その磁着物中のTiとFeを分離する際には、試薬を用いた分離実験で成績が良好な塩化鉄を水に添加した。前述したように塩化鉄は灰を溶解させるため、磁化率の調整が

Table 5 Effect of the addition of magnetite in magnetic fluid on the wet HGMS results using a mixture of Cr_2O_3 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (fluid velocity: 10mm/s, feed: 1g of Cr_2O_3 and 1g of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixed with 1L of diluted water based magnetic fluid, magnetic flux density: 1T.)

	Product	Weight %	Grade (%)		Recovery (%)	
			Cr_2O_3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cr_2O_3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
(1)Blank	Mag.	83.2	35.3	64.7	66.7	96.1
	NonMag	16.8	86.9	13.1	33.3	3.9
(2)Magnetite in diluted water based magnetic fluid: 0.1g/L	Mag.	71.0	22.8	77.2	37.6	96.4
	NonMag	29.0	92.9	7.1	62.4	3.6



P: CaTiO_3 (Perovskite), R: TiO_2 (Rutile), N: NaCl, M: Fe_3O_4

Fig.12 XRD pattern of the bottom ash as received.

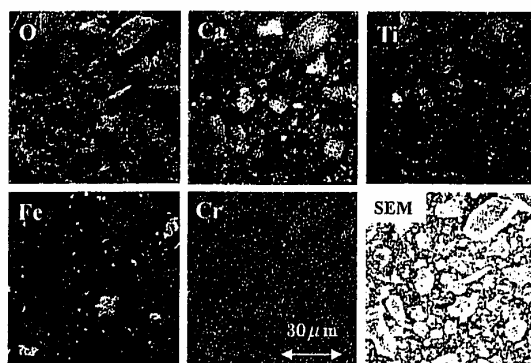


Fig.13 SEM photograph and elemental mappings of O, Ca, Ti, Fe and Cr by EDS.

Table 6 Quantitative analyses of the particles, which contains the high content of Ti by EDS (unit: wt%).

	O	Na	Al	Si	Ca	Ti	Fe
No.1	32.8	3.0	3.4	4.8	2.7	47.3	1.6
No.2	33.5	4.4	4.6	3.0	2.8	42.7	1.0
No.3	30.2	2.7	2.6	3.7	25.5	27.7	3.3
No.4	21.1	3.0	4.2	5.7	25.2	18.0	8.5

困難となるという問題があるが、本実験に供した試料は、既に塩酸浸出後の残渣であるため、その問題はない。Tiの存在形態が TiO_2 か CaTiO_3 であるかにより最適な塩化鉄の水溶液中濃度（それぞれ 1～2g/L, 25～30g/L）が異なるが、焼却灰中のTiの存在形態は TiO_2 、 CaTiO_3 の2種類が確認されており、最適な塩化鉄の水溶液中濃度を調査するため、0, 1, 15, 30g/Lの4水準でその効果を比較した。Fig.14, Fig.15に6T磁着物((2)6T-Mag.)に対し、1Tで分離を行った際の塩化鉄の添加効果を示す。Fig.14は磁着物、非磁着物中の TiO_2 、 Fe_2O_3 の品位を示しており、塩化鉄添加により磁着物中の TiO_2 品位が減少し、 Fe_2O_3 品位が増加した。Fig.15は、1T分離前((2)6T-Mag.)を100wt%とした時の、非磁着物中の TiO_2 と Fe_2O_3 の回収率を示しているが、 TiO_2 回収率は、30g/Lで最も高くなり塩化鉄を添加しない場合に比べ、54wt%から71wt%に向上した。非磁着物中の TiO_2 品位は、ほぼ変化しなかったが、塩化鉄を30g/L添加することで、Ti化合物を非磁着物として回収する際の回収率が増加した。また、塩化鉄の水溶液中濃度は1g/L(TiO_2 に対する最適濃度)よりも30g/L(CaTiO_3 に対する最適濃度)の方が TiO_2 品位、回収率共に良好であった。

Table7に1Tで分離((3)1T-HGMS)を行う際に、塩化鉄を30g/L添加した場合の実験結果を示す。産物名の(1)～(4)は、それぞれFig.3中の(1)～(4)に対応している。ここで、2つのTi濃縮産物の TiO_2 品位と TiO_2 回収率に注目すると、1T分離後の非磁着物((3)1T-NonMag.)については品位27wt%、回収率31wt%、2回目の6T分離後の磁着物((4)6T-Mag.)については、品位28wt%、回収率33wt%となった。磁力選別前の産物(TiO_2 品位:23.8wt%)と比較すると、2つのTi濃縮産物の TiO_2 品位は増加しており、磁力選別がある程度有効であることがわかった。

Fig.16に(a)磁力選別に使用した塩酸浸出後の残渣、(b)1T分離後の非磁着物((3)1T-NonMag.)および(c)6T分離後の磁着物((4)6T-Mag.)のXRDパターンを示す。(3)1T-NonMag.(Fig.16(b))では磁力選

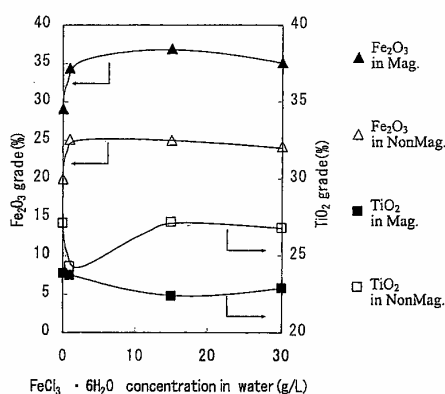


Fig.14 Grade of TiO_2 and Fe_2O_3 as a function of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentration in water by wet HGMS of the bottom ash at magnetic flux density 1T (fluid velocity: 44mm/s, feed: (2)6T-mag. in Fig.3, pulp density: 2g/L).

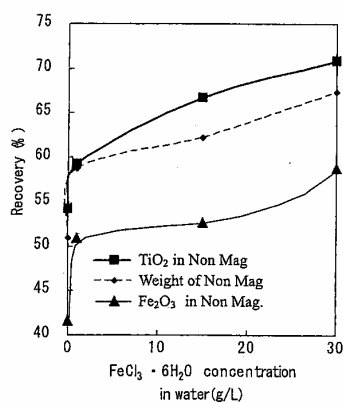


Fig.15 Recovery of TiO_2 and Fe_2O_3 in the non magnetic product as a function of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentration in water by wet HGMS of the bottom ash at magnetic flux density 1T (fluid velocity: 44mm/s, feed: (2)6T-Mag. in Fig.3, pulp density: 2g/L).

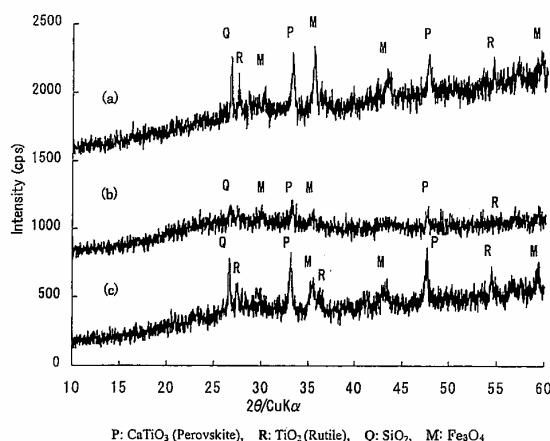


Fig.16 XRD patterns of (a) the ash after HCl leaching, (b) the non magnetic product (i.e. (3)1T-NonMag. in Fig.3), and (c) the magnetic product (i.e. (4)6T-Mag. in Fig.3).

Table 7 Wet HGMS results for recovering Ti compound from bottom ash according to the experimental flow shown in Fig.3. (FeCl_3 addition in water at 1T-HGMS: 30g/L.)

Product	Weight (%)	Grade (%)		Recovery (%)	
		TiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3
Calc. Feed	100	12.3	19.1	100	100
Ash after HCl leaching	51.8	23.8	26.1	100	70.7
(1)0.1T-Mag.(ferromagnetics)	6.6	10.5	62.1	5.6	21.3
(2)6T-Mag.	20.8	25.5	27.8	43.3	30.2
(2)6T-NonMag.	24.4	25.8	15.0	51.3	19.2
(3)1T-Mag.	6.8	22.9	35.1	12.6	12.4
(3)1T-NonMag.	14.0	26.8	24.2	30.6	17.7
(4)6T-Mag.	14.5	28.2	18.2	33.2	13.8
(4)6T-NonMag.	10.0	22.3	10.4	18.1	5.4

別前(Fig. 16(a))に比べ、 SiO_2 、 Fe_3O_4 のピークが減少し、 CaTiO_3 のピーク強度が最大となった。これに対して、(4)6T-Mag. (Fig. 16(c))では、 CaTiO_3 と同様に TiO_2 のピークも大きく、6Tの高磁界下で両者が磁着したと考えられる。

基礎試験の結果を踏まえ、実際の焼却灰に超電導高勾配磁力選別を適用したところ、 TiO_2 品位向上に効果があることがわかったが、磁力選別によるTi濃縮効果は小さく、実際の焼却灰への適用について課題は多いので、今後更なる検討が必要である。

5. 結言

廃棄物の新しい分離方法として、湿式磁力選別における液体の磁化率を適切に調整することで、焼却灰中の Ti および Cr 化合物を非磁着物として回収するという方法に関して検討を行った。基礎試験として、試薬を用いて Fe と Ti 化合物あるいは、Fe と Cr 化合物を分離する実験を行った後、実際の焼却灰に適用した。以下に結果を要約する。

- (1) TiとFeの混合物およびCrとFeの混合物の分離において、それぞれTi, Cr化合物の磁着率が極小となる条件を適用することで、Ti, Cr化合物を非磁着物側に効率的に回収することができた。 TiO_2 と

-Fe₂O₃の混合物に対しては塩化鉄を 1g/L 添加することで、塩化鉄を添加しない場合に比べ、TiO₂回収率が 8.5wt% から 72wt% に増加した。CaTiO₃と -Fe₂O₃の混合物に対しては塩化鉄を 30g/L 添加することでCaTiO₃回収率が、24wt% から 65wt% に増加した。Cr₂O₃と -Fe₂O₃の混合物に対しては、磁性流体を添加し、希薄水ベース磁性流体中のマグネタイト濃度 0.1g/L とすることでCr₂O₃回収率が、33wt% から 62wt% に増加した。

(2) 塩酸浸出後の焼却灰(TiO₂:24wt%) に対し、基礎試験で得られた条件を適用し、磁力選別を行った結果、TiO₂品位は 28wt% に向上し、TiO₂回収率は 64wt% でTi濃縮産物が得られた。

謝辞 本研究の一部は、21 世紀 COE プログラム「機械システム・イノベーション」および、韓国地質資源研究院(KIGAM)の補助を受けたのでここに謝意を表する。

References

- 1) F. Chachula and Q. Liu: Fuel, 82 (2003), 929-942.
- 2) S. Bulatovic and D.M. Wyslouzil: Miner. Eng., 12 (1999), 1407-1417.
- 3) J. Svoboda and T. Fujita: Miner. Eng., 16 (2003), 785-792.
- 4) T. Ohara, H. Kumakura and H. Wada: Physica C, 357-360 (2001), 1272-1280.
- 5) E.G. Kelly and D.J. Spottiswood: Introduction to Mineral Processing, (John Wiley & Sons Inc., 1982), pp.274-289.
- 6) J. Svoboda: Magnetic Methods for the Treatment of Minerals, (ELSEVIER, 1987), pp.236-245.
- 7) J. Svoboda: Int. J. Miner. Process., 8 (1981), 165-175.
- 8) R. Ito, T. Fujita, J. Sadaki, Y. Matsumoto and J. Ahn, Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour., 13 (2006), 70-74.
- 9) M. Li, J. Xiang, S. Hu, S. Sun, P. Li, and X. Sun, Fuel, 83 (2004), 1397-1405.
- 10) Handbook of Chemistry and Physics, (CRC Press, 1987).
- 11) F.E. Senftle, T. Pankey and F.A. Grant: Phys. Rev., 120 (1960), 820-825.
- 12) S. Yashima and T. Fujita: J. Soc. Powder Technol. Jpn., 28 (1991), 318-328.