

# 損耗工具からの未利用資源リサイクル技術の開発

## Development of recycling technology for unused resources from worn tools

南相馬技術支援センター 機械加工ロボット科 吉田正尚 佐藤善久

本研究では、損耗により廃棄されるダイヤモンド砥粒電着工具から、有価物のダイヤモンド砥粒及びニッケル (Ni) を酸により、台金を浸食せずに効率的に回収するリサイクル技術を開発した。具体的には、酸解離定数 (pKa) の順に選定した6種類の候補とした酸種のうち、クエン酸 (pKa=3.1) に過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) を加えた混合液が、時間は要するものの他の酸種に比べダイヤモンド砥粒と Ni を回収でき、かつ、台金の浸食もない有望な酸であることがわかった。

**Key words:** 電着砥石、廃棄物、ダイヤモンド砥粒、ニッケル、クエン酸、未利用資源リサイクル

### 1. 緒言

応募企業では、ダイヤモンド砥粒を用いた各種電着砥石 (図 1 (a)) を製造している。ダイヤモンド砥粒 (約 150[ $\mu$ m]、図 1 (b)、(c)) は、厚さ約 20[ $\mu$ m] の Ni メッキ層により固定されている (図 1 (d))。現在、ダイヤモンド砥粒は使用により角が摩耗すると、再利用されず全廃棄されている。しかし、資源リサイクルの観点から再利用が求められ、試行されている<sup>1)</sup>。

またダイヤモンド砥粒は、現代の産業界では機械加工や半導体製造においては不可欠な重要物質である。しかし、ダイヤモンド砥粒 (人工ダイヤモンド) 生産量の約 9 割が特定国 (中国) で製造され、供給量の不安定化の懸念がある。一方、昨今の金属地金価格の高騰に伴い価格が上昇し、レアメタルである Ni の 3R (Reduce(減量)、Reuse(再利用)、Recycle(再生回収)) も求められている。

そこで、本研究では、廃棄されるダイヤモンド砥粒電着工具から、有価物であるダイヤモンド及び Ni を、各種酸により効率的に回収しつつ台金も浸食しない酸を探索することで未利用資源のリサイクル技術を提案した。

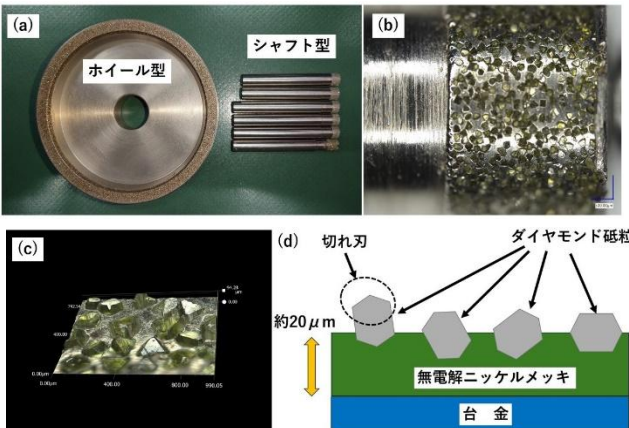


図 1 ダイヤモンド砥粒付き電着砥石

### 2. 実験方法

#### 2. 1. 供試材料の電着砥石

今回実験に用いた電着砥石は、200[mL] のビーカーに封入可能なシャフト型の電着砥石で行った (図 1 (a) 参照)。そのシャフト型電着砥石のダイヤモンド砥粒が損耗した様子を、SEM-EDX により観察及び組成分布を分析した。

#### 2. 2. 候補とした各種酸

今回実験に使用した酸の候補として、酸解離定数 pKa の強さの順に無機酸及び有機酸を以下の全 6 種類を選定した。なお、有機酸は安全性と環境性の観点から食品添加物から選択した。具体的には、無機酸は①硝酸 (pKa=-1.4)、②スルファミン酸 (同 1.0)、③リン酸 (同 2.2) を有機酸は④クエン酸 (同 3.1)、⑤アスコルビン酸 (ビタミン C) (同 4.2)、⑥酢酸 (同 4.8) を候補とした (表 1 及び図 2 (a) 参照)。

表 1 候補とした各酸種

	酸種	pKa	備考	食品添加物
無機酸	①硝酸	-1.4	代表的な強酸であり金属高溶解性	×
	②スルファミン酸	1.0	洗浄剤に使用され別名アミド硫酸	×
	③リン酸	2.2	肥料や化成処理剤など幅広い用途	○
有機酸	④クエン酸	3.1	レモン等の柑橘系果物に高含有	○
	⑤アスコルビン酸	4.2	人体必須栄養素で別名ビタミン C	○
	⑥酢酸	4.8	工業用途大で食酢の酸味主成分	○

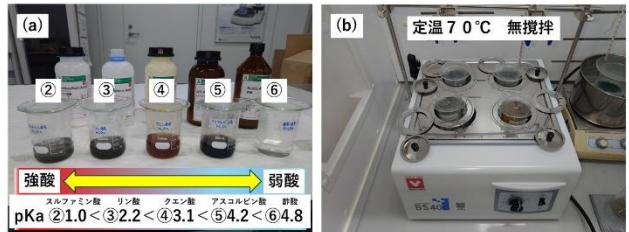


図 2 各試験液 (実験開始 12 時間後) 及びウォーターバス

### 2. 3. 実験条件及び実験設備

上記で候補とした各種酸を、各々同濃度 3.0[mol/L] に調整し、200[mL]のビーカーに 50[mL]ずつ準備した。次にそれらビーカーを多連装型のウォーターバスに配置し、無攪拌で加温し続け、一定温度 70[°C]に達した後に供試材料の電着砥石をそれぞれ投入し、ダイヤモンド砥粒及びNiの同時回収を試みた(図2(b))。

### 2. 4. ダイヤモンド砥粒の回収評価

上記実験設備で加温した後、ビーカー内の液をろ紙(5A)でろ過し、その濾紙上にダイヤモンド砥粒を回収した。またダイヤモンド砥粒の脱落による電着砥石の減量分を精密天秤で測定した。さらに電着砥石の台金の酸による浸食の有無を光学顕微鏡でも確認した。

### 2. 5. Niの回収評価

一方、Niはろ過により濾紙を通過してろ液の方に回収される。そのNiの回収量を蛍光エックス線分析装置(日立ハイテクサイエンス製 EA6000VX、以下XRFと略す)により評価した。

具体的には、実験前のNiメッキ部のNi-K $\alpha$ 線強度が、酸溶解により徐々に減少することに着目し、ろ液中のNi回収量の概略定量値とした。

なお、この時にNi-K $\alpha$ 線強度値は、円筒形シャフトの外周を等間隔4点での相加平均値を算出し、かつ各供試材料の電着砥石のNiメッキ厚が一様でないため、下地の台金成分の鉄(Fe)の蛍光X線(Fe-K $\alpha$ )との強度比(Ni-K $\alpha$ /Fe-K $\alpha$ )により残留Niメッキ量を定義した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1. SEM-EDX分析による確認

シャフト型の損耗した電着砥石を、SEM-EDXにより観察及び組成分布分析した結果を図3に示す。その結果、表面のダイヤモンド砥粒は使用損耗により角が取れ(図3(b)(e))、無電解Niメッキ(図3(a)(d)(g))によりダイヤモンド砥粒が固定されていることが分かった(図3(a)(c)(f))。

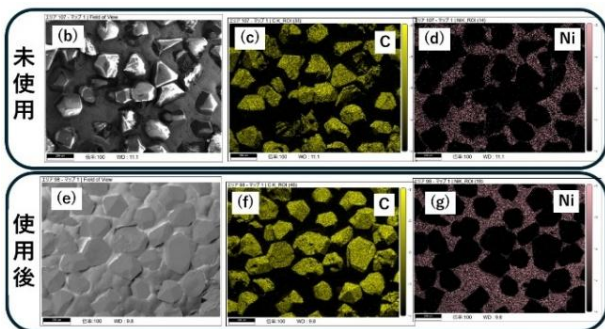


図3 損耗工具の使用前後のSEM-EDX分析

### 3. 2. 酸単独での回収

各酸単独でダイヤモンド砥粒とNiのろ過回収を行った(図4(a))。その結果、①硝酸のみがダイヤモンド砥粒を回収できた(図4(b))。しかし同時に台金自体も浸食され(図4(c2))、台金の再利用はできなかった。一方、酸②~⑥ではほとんどNiメッキを溶解できず、これらの酸単独では回収ができなかった。



図4 硝酸による回収

### 3. 3. 酸化剤添加による効率的回収

そこで酸種②~⑥によりNiメッキをより効果的に溶解させるため、新たに酸化剤としてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を各々5[mL]添加し、同様な実験を試みた。

その結果、酸種②~⑥のpKaの強さの順にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加によりビーカー内の反応が強くなった。

### 3. 4. ダイヤモンド砥粒及びNiの回収

#### 3. 4. 1. 比較的強い酸種の場合

②スルファミン酸及び③リン酸の比較的強い酸(pKa=1~2)の場合では、容易にダイヤモンド砥粒をろ過回収できた。しかし同時に酸が強過ぎて台金及びシャフトも浸食し(図5②及び③、図7(a))、電着砥石全体の重量も減少した(図6②及び③)。特に③リン酸は三価の酸のためH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の酸化力が加わり特に浸食が激しく(図5③)24時間以内に台金全体が完全溶解した。

一方、Ni回収では比較的強い酸種はNiメッキを容易に溶解し、XRFによる強度比(Ni-K $\alpha$ /Fe-K $\alpha$ )も短時間で低下し、3時間後にはNiがほとんど検出されなくなった(図8②及び③)。このことは、電着砥石からろ液中にNiが移行し回収されたと考えられた。

しかし、台金浸食も同時に発生し、酸種②スルファミン酸及び③リン酸は、台金の再利用には不適であった。

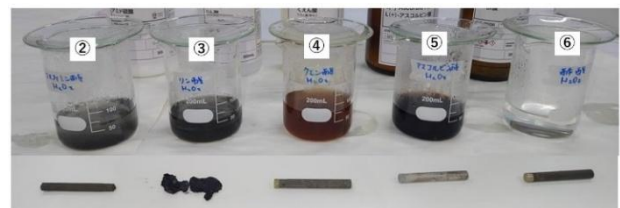


図5 各試験液と電着砥石(実験開始12時間後)

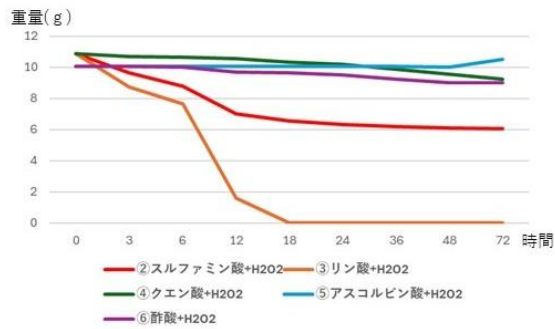


図6 実験経過時間と電着砥石重量 (g) の関係

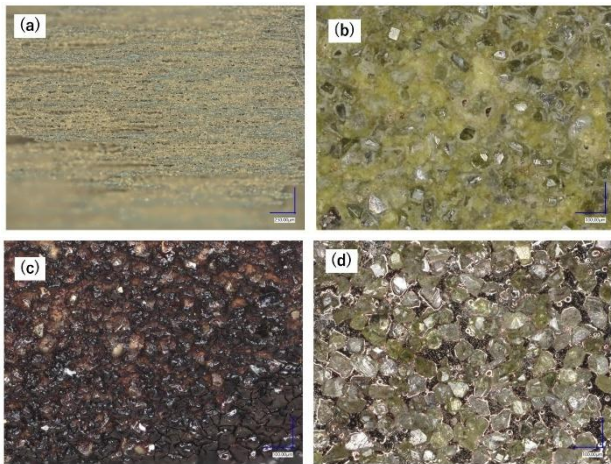


図7 各試験液の回収途中の表面 (実験開始 24 時間後)

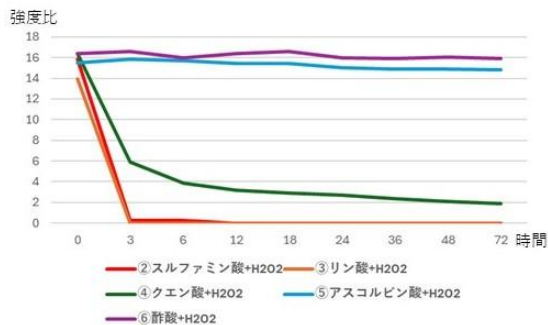


図8 実験経過時間と強度比 (Ni-K $\alpha$ /Fe-K $\alpha$ ) の関係

### 3. 4. 2. 比較的弱い酸種の場合

⑤アスコルビン酸及び⑥酢酸の比較的弱い酸種 (pKa=4~5) の場合には、台金浸食はなかった (図5⑤及び⑥、図6⑤及び⑥、図7(c)及び(d))。しかし H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を加えても酸が弱過ぎて Ni を溶解できずダイヤモンド砥粒は回収できなかった。

一方、Ni の回収も上記の通り酸が弱過ぎて Ni メッキを溶解できないため、強度比 (Ni-K $\alpha$ /Fe-K $\alpha$ ) もほとんど変化しなかった (図8⑤及び⑥)。このことからほとんど Ni もろ液に移行していないと考えられた。

したがって、これらの酸種⑤アスコルビン酸及び⑥酢酸は、台金の再利用には不適であった。

### 3. 4. 3. クエン酸の場合

最後に④クエン酸 (pKa=3.1) は、時間を要するが、ダイヤモンド砥粒が浅く埋没した Ni メッキ表層部に固定された箇所から脱落し (図7(b)、図9(b))、徐々に回収できた (図5④)。また台金の浸食もほとんどなかった (図6④)。これはクエン酸が三価のカルボン酸として Ni<sup>2+</sup> と安定した可溶性錯体を生成し、Ni メッキを選択的に浸食するためと考えられた。また添加した H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の役割は、この反応を促進するものの、Fe (台金) への反応性は弱いため台金への浸食がないと考えられた。

一方、Ni の回収は、Ni メッキの選択的浸食が進行するに伴い、強度比 (Ni-K $\alpha$ /Fe-K $\alpha$ ) も徐々に低下していった (図8④)。そのため時間を要するものの、ろ液に Ni が徐々に回収されると考えられた。

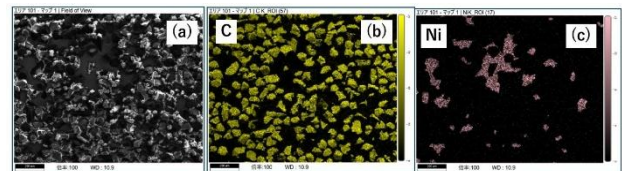


図9 クエン酸+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の回収途中 SEM 像 (実験開始 24 時間後)

### 3. 5. 各酸種の適否検討

以上を総括し、各酸種の適否の結果を表2に示す。

結論として候補とした酸種6種類のうち、④クエン酸のみが適していた。④クエン酸は時間を要するものの、Ni メッキへの選択的溶解によりダイヤモンド砥粒及び Ni を回収でき、かつ台金の再利用も可能であった。

表2 各酸種の適否検討

	酸 種	ダイヤ回収	Ni回収	台金浸食	適 否
無機酸	①硝酸	◎	◎	×	×
	②スルファミン酸+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	◎	◎	×	×
	③リン酸+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	◎	◎	×	×
有機酸	④クエン酸+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	○	○	○	○
	⑤アスコルビン酸+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	×	×	◎	×
	⑥酢酸+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	×	×	◎	×

(◎・・・最適、○・・・適、×・・・不適)

### 3. 6. 他酸種の探索

他にクエン酸 (pKa=3.1) と同等に作用すると考えられる pKa=3.0 付近の他の多価カルボン酸を探索した。その結果、酒石酸 (pKa=2.98)、フマル酸 (同 3.03)、リンゴ酸 (同 3.40) が候補として挙げられた (図10)。したがって、これらを多く含有する廃棄ブドウやリンゴ等由来する果物酢を活用し、未利用資源回収を安価にできる可能性がある。



図10 クエン酸とpKa(酸解離定数)に近い果実酢

#### 4. 結言

本事業では、損耗したダイヤモンド砥粒電着工具から酸による未利用資源の回収技術を提案した。以上をまとめると以下の通りである。

- (1) 廃棄される損耗電着工具から有価物のダイヤモンド砥粒とNiを回収でき、台金も再利用可能な酸種を探索した。
- (2) 酸種単独では、台金を浸食せずにダイヤモンド砥粒及びNiの回収はできなかった。
- (3) 酸種に酸化剤  $H_2O_2$  を加えると無添加に比べて反応性が向上した。
- (4) しかし、 $H_2O_2$  を添加すると、ダイヤモンド砥粒及びNiを回収できるが台金を浸食する強い酸種と、台金は浸食しないが、回収もできない弱い酸種に分かれた。
- (5) 強い酸と弱い酸の中間にあたるクエン酸に  $H_2O_2$  を加えた混合液では、時間を要するもののダイヤモンド砥粒とNiの両方の回収ができ、台金の浸食もないため台金の再利用が可能であった。

今後はスケールアップしても適用可能であるかを検証する予定である。

#### 参考文献

- 1) 有山雄介ほか2名. ニッケルめっき剥離液の電気化学的考察. 近畿アルミニウム表面処理研究会講演発表大会要旨集, 2012, Vol. 2012, p. 18-19.