

3) 溶出試験

溶出試験の結果を表4に示す。

表4：溶出試験結果

投入サンプル	サンプルEL 0.71mm以下		サンプルDL 0.71mm - 1.5mm		サンプルCL 1.5mm-3mm		平成9年度実験 溶出試験結果				埋立 基準値 ()の数 値は海 洋投棄 基準
	非導電	中間	非導電	中間	非導電	中間	原材料	EL	DL	CL	
pH	8.1	6.5	7.3	8.2	7.5	7.7	6.3	6.0	5.0	6.8	
溶出濃度 (mg/ℓ)											
Cu	0.46	0.06	0.69	0.36	0.36	0.65	0.56	0.14	0.41	6.1	(0.14)
Al	4.1	5.9	4.0	3.1	4.6	1.8	0.04	0.58	0.04	0.03	-
Fe	0.21	5.8	0.32	0.72	0.48	0.12	0.09	0.17	0.26	0.14	-
Zn	0.16	0.29	0.61	0.10	2.0	1.2	14.7	0.10	4.4	115	(0.8)
Pb	0.11	0.15	0.33	0.03	0.27	0.30	95.2	0.05	1.5	48.3	0.3
Sn	0.06	0.05	0.10	0.13	0.14	0.01	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	-
Ni	<0.01	0.02	0.04	0.01	0.03	0.07	0.06	0.01	0.03	0.29	(0.12)
F	0.20	0.17	0.15	0.10	0.26	0.10	4.4	3.2	6.8	15.9	(3)
Cd	0.004	0.047	0.063	0.002	0.094	0.078	0.45	0.01	0.05	0.75	(0.2)
Br	5.8	1.8	2.2	1.8	1.2	1.6	1.3	5.0	4.6	5.3	-
Sb	0.77	0.08	0.29	0.20	0.21	0.37	0.02	0.09	0.02	0.34	-

平成9年度の実験結果では一部の選別物で原材料より高い溶出値が出ているが全体に占める重量比が小さいため、Al、Fe以外の主要金属類ではトータルの溶出量は減少している。一方、静電分離による選別で金属類として回収されるのは重量比でサンプルEL中の19%、サンプルDL中の3.6%に過ぎないため、金属として回収されない非導電側での溶出値が大幅に削減されなければ溶出量削減に寄与しない。溶出試験の結果Pb、ZnのCL、DLサンプルでは大幅に溶出濃度は減少している。しかしAlでは含有量は大幅に削減されている一方で溶出値はすべてのサンプルで平成9年度の実験データより高い値を示すなど、静電分離による金属回収が必ずしも溶出量の削減に結びつかない場合も見られる。

また平成9年度の実験結果ではフェノール類の溶出量が高い値(1.7~16mg/ℓ)を示している。金属回収後の廃基板の埋立て処理を考える場合、重金属類の溶出防止に加え、フェノール類の溶出対策を考える必要がある。重金属類の溶出防止については、ばいじんの中間処理法として、セメント固化、キレート等による薬剤処理、重金属の抽出法などが研究および実用化されているが、フェノール類についての溶出防止策は知られていない。ばいじんの中間処理法として広く用いられているセメント固化法についてフェノール類の溶出量の変化を見るためサンプルEL(0.71mm以下)を用い、セメント30%添加、養生1週間のサンプルと未処理の物とでフェノール及びPbの溶出量を比較したが(表5)、フェノール類の溶出量には変化は見られなかった。

表5：セメント固化後の溶出試験結果

サンプル	EL(未処理)	EL(セメント 30%添加)
pH	8.0	12.2
フェノール類	49	51
Pb	<0.01	0.04

現在シュレッダーダストは管理型処分場への埋立てが義務付けられている。廃基板の破碎選別物を直接埋立てる場合、フェノールの溶出にも留意する必要がある。現状では浸出水処理側での対策を考慮する必要がある。

1-5. まとめ

破碎された廃基板から粒度選別・比重差選別により金属成分を回収した後のサンプルに、静電分離装置を用いてさらに金属類の回収率向上を試みた結果、比較的小粒度(1.5mm程度以下)のサンプルについて効果があり、特に Al の回収率向上に有効である。また重金属の溶出において問題とされているハンダに含まれる Pb の回収率を確保するためには静電分離が不可欠である。

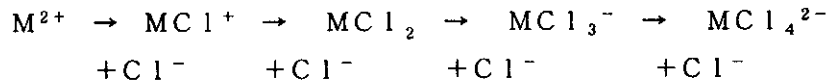
一方溶出量の削減の点では Al など一部の金属では静電分離による効果は見られなかった。システム全体でみた場合、平成9年度の実験結果より Al、Fe 等一部の金属を除き金属類の溶出量はトータルでは削減している。しかし、フェノール類の溶出量は破碎処理+金属回収というシステム上増加する傾向にある。重金属類の溶出防止法の一つであるセメント固化での溶出試験を行なったがフェノール類の溶出量は減少しなかった。従って廃基板の破碎選別物を直接埋立てる場合、現状では浸出水処理側での対策を考慮する必要がある。

3.2 有害金属と塩を含む廃棄物からの金属抽出

1. 研究目的と研究経緯

この研究は、ダスト、飛灰などの有害金属と塩類を含有する廃棄物から、重金属を低コストに抽出、回収するプロセスの開発を目的とした。研究の対象とした金属回収プロセスは、新規に創案した塩化錯イオン抽出法により重金属を塩化錯イオンとして抽出し、抽出した重金属を硫化処理法により硫化物として回収するプロセスである。

[塩化錯イオンの生成]



塩化錯イオン抽出法は、抽出過程において塩素イオンが高濃度に存在するとき、重金属の溶出を制限する水酸化物など難溶性化合物の溶解度を超えて、重金属が塩化錯イオンとして溶出する原理に基づく。硫酸塩が難溶性である鉛に対しては、高濃度な塩化カルシウム溶液で抽出することにより、廃棄物が硫酸塩を含む場合でも、カルシウムイオンが硫酸イオンの濃度を抑えるため、鉛を高率に抽出することができる。ダスト、飛灰は高濃度に塩類を含有しており、この塩類を利用することにより、薬剤の添加なしに重金属の抽出が可能となる。

研究は、平成8年度に塩化錯イオン抽出法の理論検討、平成9年度に塩化錯イオン抽出法の実験による検討を実施し、平成10年度はこれら基礎研究の成果から金属回収プロセスを構築し、実用化の可能性を検討した。平成8年度、9年度、10年度の研究内容をつぎに示す。

①平成8年度研究

イオン平衡計算により、鉛、カドミウムの塩化錯イオンの生成挙動を推定し、塩化錯イオン抽出法の基本原理を理論検証した。また、飛灰の構成成分である塩化カルシウム、消石灰、硫酸塩が共存する溶液における鉛の溶解濃度をイオン平衡計算により推定し、塩化カルシウム溶液による飛灰からの鉛抽出の有効性について検討した。

②平成9年度研究

試薬および廃棄物（ガス化熔融飛灰、ごみ焼却飛灰）を供試して、塩化カルシウム溶液を溶媒とする抽出実験を実施し、鉛、亜鉛、カドミウムの抽出効果を調査した。実験の結果、鉛の高率な抽出効果を確認し、塩化カルシウム溶液を溶媒とする塩化錯イオン抽出法の有効性を検証した。

③平成10年度研究

塩化錯イオン抽出法と硫化処理法を結合した金属回収プロセスを構築した。金属回収プロセスは、抽出液を循環することにより廃棄物が含む塩化カルシウムを利用して、抽出溶媒を調製する。プロセスに準じた実験により、プロセスの有効性を検証した。また、金属回収プラントを試設計し、実用化の可能性を明確にした。

2. 塩化鉛イオン抽出による金属回収プロセスの構築

塩化鉛イオン抽出により抽出した重金属を硫化物として回収するため、塩化鉛イオン抽出法に硫化処理法を結合して図-3.2.1に示す金属回収プロセスを構築した。金属回収プロセスは、①抽出溶媒の調製、②抽出処理、③抽出残渣の分離、④硫化処理、⑤硫化沈殿の分離の工程から構成される。

抽出溶媒は、ダスト、飛灰が含む塩化カルシウムの溶液とするため、抽出のために薬剤は必要としない。抽出溶媒の塩化カルシウム濃度は100g/l以上であることが必要であり、抽出液を循環することにより、ダスト、飛灰が含む塩化カルシウムを高濃度溶液に濃縮して利用する。分離した抽出残渣は微量の有害金属を含むため、液体キレート剤などによる安定化処理されたのち最終処分される。抽出液に水酸化ナトリウム液を加えて、重金属を硫化物として析出させ、硫化物沈殿を分離する。分離した硫化物は洗浄し、金属濃縮物として製錬原料に利用する。消石灰を含むダスト、飛灰では、抽出液pHが1付近となり、塩化鉛イオン抽出プロセスの特性から鉛の抽出が主体となり、回収した金属濃縮物は鉛を高濃度に含有する。硫化処理した循環液に補給水を加えて塩濃度を調整し、抽出溶媒として利用する。このとき、過剰となる循環液を抜き排水処理ののち放流する。なお、この循環液は高濃度に塩を含むことから塩回収の可能性はある。

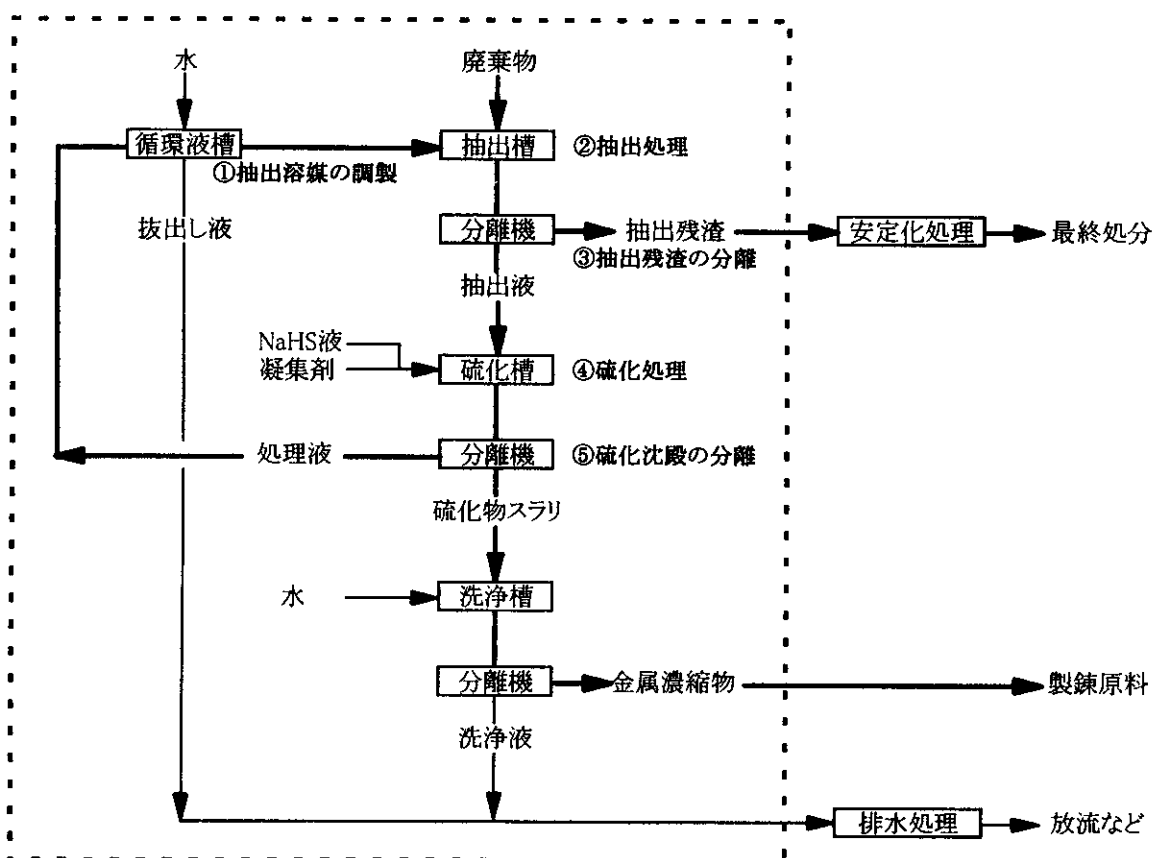


図-3.2.1 塩化鉛イオン抽出による金属回収プロセスフロー例

3. 金属回収プロセスの実験による検証

ガス化溶融飛灰、ごみ焼却飛灰を供試して、図-3.2.1に示した金属回収プロセスに準じた実験を実施し、プロセスの有効性を検証した。

3.1 供試廃棄物

供試したガス化溶融飛灰(RDF溶融)、ごみ焼却飛灰(排ガス乾式塩化水素除去生成物を含む)の主要成分の分析例を表-3.2.1に示す。ガス化溶融飛灰はごみ焼却飛灰に較べて、Zn、Pbの含有率が高かった。

表-3.2.1 供試廃棄物の分析例 単位；%

成分	ガス化溶融飛灰	ごみ焼却飛灰
Ca	20.0	33.5
Na	5.14	1.29
K	1.79	1.61
Cl	18.5	14.9
SO ₄	3.33	2.51
Zn	3.01	0.79
Pb	1.18	0.27
Cd	0.004	0.009
Cu	0.57	0.055
Fe	1.07	0.52
Si	5.53	5.32
Al	1.26	2.21
F	0.17	0.053

3.2 実験方法

実験は、図-3.2.1に示した金属回収プロセスに準じて、①抽出溶媒の調製、②抽出処理、③抽出残渣の分離、④硫化処理、⑤硫化沈殿の分離の工程毎に実施した。各工程では、単位操作の性能を評価するため、液分、固形分を採取し主要成分を分析した。この実験では、飛灰の抽出液が抽出溶媒として有効であることを検証するため、予め飛灰の抽出処理により高濃度な塩溶液を調製し抽出溶媒とした。この抽出溶媒の抽出性能を評価するため、試薬の塩化カルシウムから調製した塩化カルシウム溶液を抽出溶媒とした実験も併行して実施した。各工程の実験方法、実験条件をつぎに示し、実験フローを図-3.2.2に示す。

①抽出溶媒の調製

[抽出実験]

抽出溶媒とする塩化カルシウム溶液は、供試灰の抽出処理により調製した。1回の抽出処理で高濃度な塩化カルシウム溶液を得るため、供試灰と精製水を1以上の混合比(供試灰/精製水)で抽出処理した。ガス化溶融飛灰では塩素濃度；200g/l、ごみ焼却飛灰では塩素濃度；140g/lの抽出液が得られた。つぎに抽出液に水硫化ナトリウム液を加えて重金属を硫化沈殿として除去し、さらに余剰の S^{2-} を塩化鉄溶液の添加により除去した。このようにして金属回収プロセスの循環液に相当する抽出溶媒を調製した。

詳細には、供試灰と精製水を混合して1時間攪拌し、遠心分離により分離液を採取した。分離液の1300mlに水硫化ナトリウム液(15%)を加えて30分間攪拌し、遠心分離により硫化沈殿と分離液を採取した。つぎに分離液に塩化鉄溶液(0.5mol/l)を沈殿が生じなくなるまで徐々に加えたのち、遠心分離により分離液を採取し抽出溶媒とした。抽出溶媒の調製条件を表-3.2.2に示す。

表-3.2.2 抽出溶媒の調製条件

調製条件	ガス化溶融飛灰	ごみ焼却飛灰
供試灰と精製水の混合比	供試灰/精製水=4/3	供試灰/精製水=1/1
水硫化ナトリウム液(15%)の添加量	85ml/1300ml	12ml/1300ml
塩化鉄溶液(0.5mol/l)の添加量	57ml/1200ml	23ml/1200ml

[比較実験]

比較実験の抽出溶媒は、試薬の塩化カルシウム(関東化学 特級)と精製水から調製した。塩化カルシウム313gに精製水を加え全量を1000mlとした。塩素濃度は200g/lとした。

②抽出処理

①で調製した抽出溶媒1000mlに供試灰200gを混合して1時間攪拌した。

③抽出残渣の分離

②で調製した抽出スラリーを遠心分離して抽出残渣と抽出液に分離した。抽出残渣は洗浄せずに乾燥し、分析に供した。

④硫化処理

③で調製した抽出液に水硫化ナトリウム液(15%)を加えて30分間攪拌した。水硫化ナトリウム液の添加量は、ガス化溶融飛灰のとき10ml、ごみ焼却飛灰のとき3mlとした。

⑤硫化沈殿の分離

④で調製した硫化スラリーを遠心分離して、硫化沈殿と分離液を採取した。硫化沈殿は洗浄せずに乾燥し、分析に供した。

[抽出実験]

[比較実験]

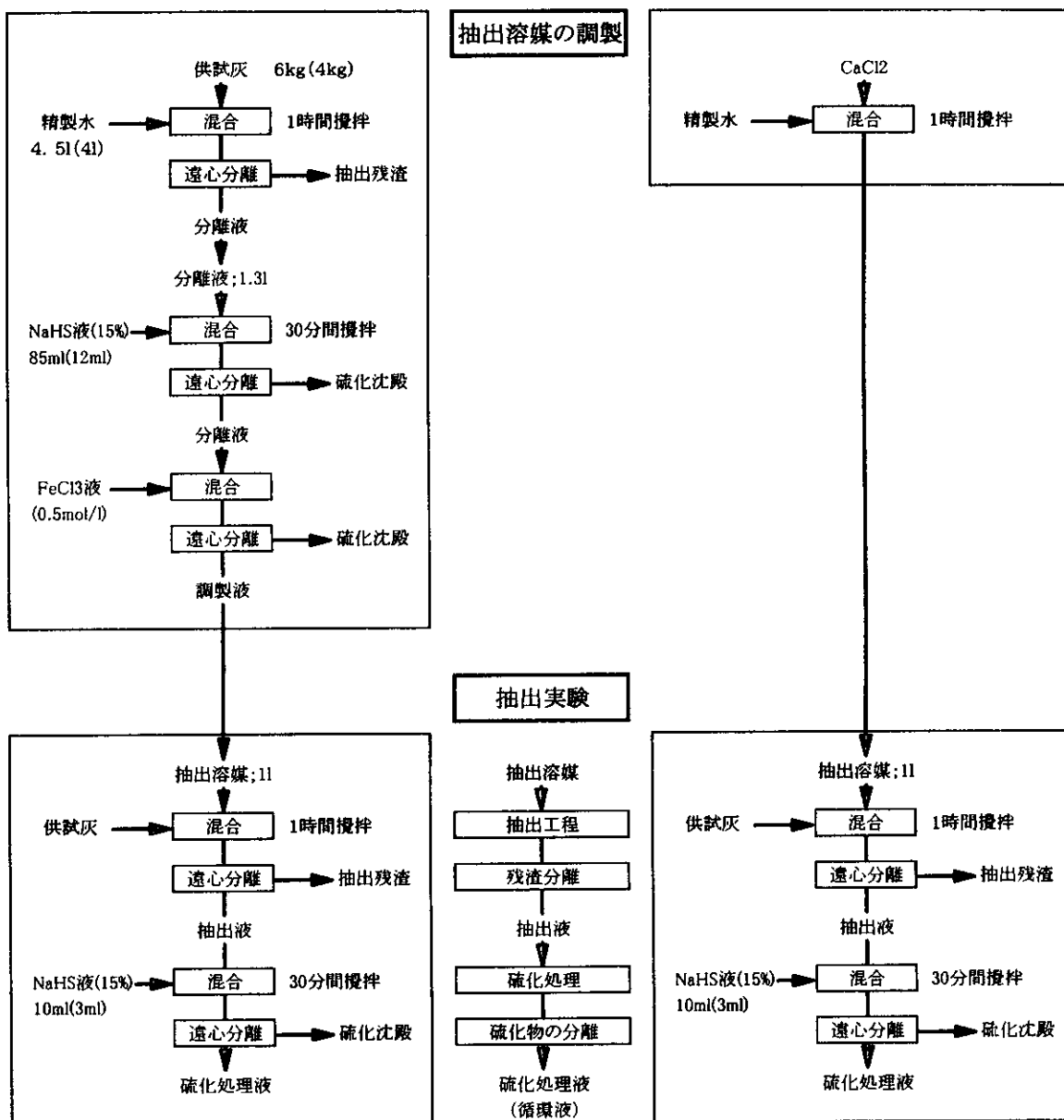


図-3.2.2 実験フロー(抽出実験と比較実験)

3.2 実験結果と考察

ガス化熔融飛灰を供試した抽出実験における液分の分析結果を表-3.2.3, 固形分の分析結果を表-3.2.4に示す。また、比較実験における液分の分析結果を表-3.2.5, 固形分の分析結果を表-3.2.6に示す。ごみ焼却飛灰を供試した抽出実験における液分の分析結果を表-3.2.7, 固形分の分析結果を表-3.2.8に示す。また、比較実験における液分の分析結果を表-3.2.9, 固形分の分析結果を表-3.2.10に示す。

表-3.2.3 ガス化溶融飛灰の抽出実験における液分の分析結果

成分	単位	抽出溶媒の調製		金属回収実験		
		抽出液	調製液	抽出溶媒	抽出液	硫化処理液
Zn	mg/l	110	<10	<10	140	<10
Pb	mg/l	9970	<10	<10	2230	<10
Cd	mg/l	<10	<10	<10	<10	<10
Cu	mg/l	1610	<10	<10	280	<10
Ca	mg/l	72300	64500	64500	70700	64400
Na	mg/l	55500	51400	51400	63800	59000
K	mg/l	18000	15800	15800	20100	17500
Cl	mg/l	209000	193000	193000	216000	214000
Fe	mg/l	<10	10	10	10	<10
Si	mg/l	<10	<10	<10	<10	<10
Al	mg/l	830	640	640	810	750
F	mg/l	6	4	4	<1	6
SO4	mg/l	680	240	240	530	230
S	mg/l	<20	<20	<20	<20	260
pH	-	11.1	11.0	11.0	11.2	11.0
蒸発残留物	%	46.8	40.3	40.3	45.8	44.3
比重	-	1.25	1.22	1.22	1.21	1.24
粘度	c. p.	-	1.9	1.9	1.9	1.8
溶液量	ml	1300	1220	1000	750	560

表-3.2.4 ガス化溶融飛灰の抽出実験における固形分の分析結果

成分	単位	抽出溶媒の調製		金属回収実験	
		抽出液	調製液	抽出残渣	硫化沈殿
Zn	mg/kg	1410	29700	2080	
Pb	mg/kg	84100	5070	31200	
Cd	mg/kg	<10	40	<10	
Cu	mg/kg	18200	4800	4430	
Ca	mg/kg	185000	198000	169000	
Na	mg/kg	109000	65800	132000	
K	mg/kg	33500	19500	38300	
Cl	mg/kg	389000	214000	498000	
Fe	mg/kg	<100	11100	<100	
Si	mg/kg	300	55700	<100	
Al	mg/kg	3000	12600	2600	
F	mg/kg	110	1500	120	
SO4	mg/kg	700	37000	1300	
S	mg/kg	12900	<20	4660	
水分	%	66.4	46.6	69.5	
湿重量	g	295	350	107	
乾重量	g	99	187	33	

表-3.2.5 ガス化溶融飛灰の比較実験における液分の分析結果

成分	単位	金属回収実験	
		抽出液	硫化処理液
Zn	mg/l	530	<10
Pb	mg/l	2270	<10
Cd	mg/l	<10	<10
Cu	mg/l	430	<10
Ca	mg/l	131000	125000
Na	mg/l	9500	10100
K	mg/l	2830	2830
Cl	mg/l	232000	227000
Fe	mg/l	<10	<10
Si	mg/l	<10	<10
Al	mg/l	1440	1350
F	mg/l	18	12
SO4	mg/l	240	95
S	mg/l	<20	140
pH	-	10.9	10.7
蒸発残留物	%	45.2	42.5
比重	-	1.27	1.26
粘度	c. p.	2.8	2.8
溶液量	ml	830	630

表-3.2.6 ガス化溶融飛灰の比較実験における固形分の分析結果

成分	単位	金属回収実験	
		抽出残渣	硫化沈殿
Zn	mg/kg	30800	11300
Pb	mg/kg	3940	54000
Cd	mg/kg	40	30
Cu	mg/kg	4870	11600
Ca	mg/kg	242000	279000
Na	mg/kg	17200	18700
K	mg/kg	5500	5500
Cl	mg/kg	205000	419000
Fe	mg/kg	11100	<100
Si	mg/kg	58600	<100
Al	mg/kg	13100	3800
F	mg/kg	1500	340
SO4	mg/kg	36600	300
S	mg/kg	<20	10200
水分	%	46.6	64.2
湿重量	g	323	66
乾重量	g	173	24

表-3.2.7 ごみ焼却飛灰の抽出実験における液分の分析結果

成分	単位	抽出溶媒の調製		金属回収実験		
		抽出液	調製液	抽出溶媒	抽出液	硫化処理液
Zn	mg/l	110	<10	<10	110	<10
Pb	mg/l	1800	<10	<10	340	<10
Cd	mg/l	<10	<10	<10	<10	<10
Cu	mg/l	<10	<10	<10	10	<10
Ca	mg/l	72700	67700	67700	77700	76000
Na	mg/l	9500	10100	10100	12400	11900
K	mg/l	11800	12100	12100	15600	14600
Cl	mg/l	139000	135000	135000	150000	151000
Fe	mg/l	<10	<10	<10	<10	<10
Si	mg/l	<10	<10	<10	<10	<10
Al	mg/l	<10	<10	<10	<10	<10
F	mg/l	8	3	3	5	6
SO4	mg/l	460	250	250	350	320
S	mg/l	<20	<20	<20	<20	120
pH	-	11.4	10.7	10.7	11.4	11.4
蒸発残留物	%	32.2	30	30	34.9	33.1
比重	-	1.16	1.16	1.16	1.18	1.18
粘度	c. p.	-	2.1	2.1	2.3	2.3
溶液量	ml	1300	1190	1000	790	560

表-3.2.8 ごみ焼却飛灰の抽出実験における固形分の分析結果

成分	単位	抽出溶媒の調製	金属回収実験	
		硫化沈殿	抽出残渣	硫化沈殿
Zn	mg/kg	10000	6170	15200
Pb	mg/kg	135000	1040	45800
Cd	mg/kg	<10	<10	<10
Cu	mg/kg	920	570	960
Ca	mg/kg	239000	347000	217000
Na	mg/kg	24200	16100	-
K	mg/kg	35200	19500	-
Cl	mg/kg	372000	234000	-
Fe	mg/kg	<100	4300	1600
Si	mg/kg	<100	42300	300
Al	mg/kg	3000	17900	2900
F	mg/kg	110	880	-
SO4	mg/kg	1800	22000	<100
S	mg/kg	22200	<20	-
水分	%	73.8	57	74.6
湿重量	g	45	460	12
乾重量	g	12	198	3

表-3.2.9 ごみ焼却飛灰の比較実験における液分の分析結果

成分	単位	金属回収実験	
		抽出液	硫化処理液
Zn	mg/l	150	<10
Pb	mg/l	360	<10
Cd	mg/l	<10	<10
Cu	mg/l	20	<10
Ca	mg/l	133000	134000
Na	mg/l	1890	2310
K	mg/l	2500	2500
Cl	mg/l	218000	216000
Fe	mg/l	10	<10
Si	mg/l	<10	<10
Al	mg/l	<10	<10
F	mg/l	9	9
SO ₄	mg/l	190	80
S	mg/l	<20	110
pH	-	10.6	10.6
蒸発残留物	%	45.7	45.1
比重	-	1.26	1.25
粘度	c. p.	2.8	2.9
溶液量	ml	710	550

表-3.2.10 ごみ焼却飛灰の比較実験における固形分の分析結果

成分	単位	金属回収実験	
		抽出残渣	硫化沈殿
Zn	mg/kg	5690	10800
Pb	mg/kg	910	26100
Cd	mg/kg	70	120
Cu	mg/kg	480	1310
Ca	mg/kg	361000	276000
Na	mg/kg	4800	4200
K	mg/kg	5100	3800
Cl	mg/kg	279000	440000
Fe	mg/kg	3400	<100
Si	mg/kg	39300	<100
Al	mg/kg	16900	3100
F	mg/kg	890	120
SO ₄	mg/kg	18900	<100
S	mg/kg	<20	7870
水分	%	52.7	67.8
湿重量	g	390	19
乾重量	g	184	6

1) 重金属の抽出率

この実験では、抽出残渣、硫化沈殿を洗浄処理することなく回収したため、抽出残渣、硫化沈殿は、高濃度な塩溶液である抽出液、硫化処理液を付着し、塩成分であるCa, Na, K, Clを高濃度に含有する結果になった。抽出残渣、硫化沈殿の水分率と液分の成分濃度から付着液分の成分量を推定し、Zn, Pb, Cd, Cuの移行率を計算した結果を表-3.2.11に示す。

抽出率は付着液と抽出液への移行率の合計と考えられることから、ガス化溶融飛灰とごみ焼却飛灰におけるZn抽出率は2%, 10%, Pb抽出率は85%, 81%, Cu抽出率は25%, 9%であると推察された。Cdの移行率は、液分、固形分の分析値に分析下限未満のものがあリ計算不能であった。抽出実験、比較実験におけるZn, Pb, Cuの移行挙動を図-3.2.3~3.2.5に示す。抽出実験と比較実験におけるZn, Pb, Cuの移行挙動はほぼ一致した。

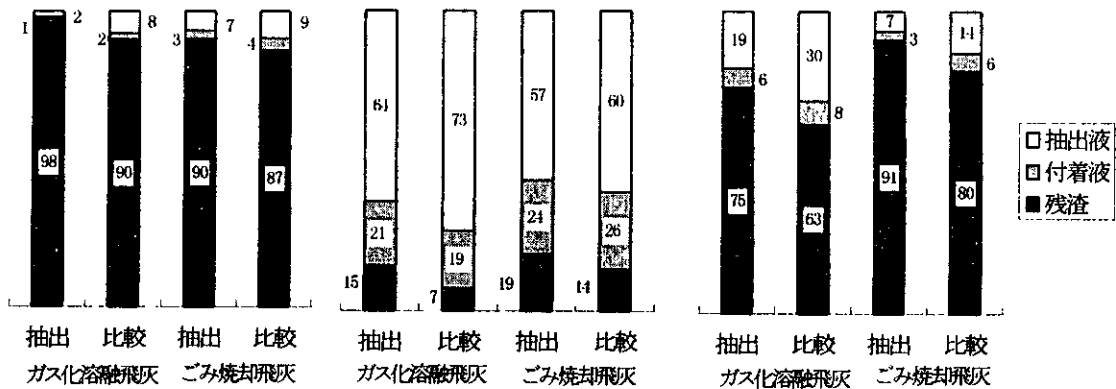


図-3.2.3 Znの移行挙動

図-3.2.4 Pbの移行挙動

図-3.2.5 Cuの移行挙動

表-3.2.11 Zn, Pb, Cd, Cuの移行率

供試灰	実験	金属元素	含有量 mg/供試灰 200g					移行率 %			
			飛灰	残渣	付着液	抽出液	硫化沈殿	残渣	付着液	抽出液	抽出液+付着液
ガス化溶融飛灰	抽出実験	Zn	6020	5519	35	105	69	98	1	2	2
		Pb	2360	394	554	1673	1030	15	21	64	85
		Cd	8	—	—	—	—	—	—	—	—
		Cu	1140	828	70	210	146	75	6	19	25
	比較実験	Zn	6020	5214	114	440	271	90	2	8	10
		Pb	2360	192	489	1884	1296	7	19	73	93
		Cd	8	—	—	—	1	—	—	—	—
		Cu	1140	750	93	357	278	63	8	30	37
ごみ焼却飛灰	抽出実験	Zn	1586	1184	38	87	46	90	3	7	10
		Pb	530	90	116	269	137	19	24	57	81
		Cd	18	—	—	—	—	—	—	—	—
		Cu	110	109	3	8	3	91	3	7	9
	比較実験	Zn	1586	1002	45	107	65	87	4	9	13
		Pb	530	59	108	256	157	14	26	60	86
		Cd	18	—	—	—	1	—	—	—	—
		Cu	110	82	6	14	8	80	6	14	20

ガス化熔融飛灰とごみ焼却飛灰のPb抽出率は81, 85%と高く、Cu, Znの抽出率は25%以下と低かった。これは基礎実験で明らかになったように、抽出液のpHがPb抽出に有効な11付近にあったことによる。消石灰が存在する抽出液では、抽出液のpHは11付近となり、Pbを高率に抽出できることがこの実験でも検証された。Pb抽出率は、試薬から調製した塩化カルシウム溶液を抽出溶媒とした比較実験と同程度であり、飛灰の抽出液を抽出溶媒に利用しても抽出性能が低下しないことが検証できた。

Pb抽出率は、固液混合比が一定であれば、Pb最大溶解濃度の制限を受ける。ガス化熔融飛灰における抽出溶媒の調製では、抽出液のPb濃度は9970mg/lであり、Pbの溶解濃度は1%(10000mg/l)程度以上であることが予想された。基礎実験で確認したPb最大溶解濃度は2%(20000mg/l)であった。このことは、例えば、Pb含有率10%程度の飛灰の抽出処理(固液比; 溶媒/飛灰=10)において、Pbを高率に抽出できることを示唆する。

2) 硫化沈殿の性状

実験で得られた硫化沈殿の成分例を表-3.2.12に示す。この実験では、硫化沈殿を凝集、洗浄処理することなしに遠心分離機で分離したため、回収した硫化沈殿は多量の硫化処理液を付着した。硫化処理液は蒸発残留物濃度が40~45%, 30~35%の高濃度な塩溶液であるため硫化沈殿の塩含有率は60~70%と高く、重金属の含有率は低かった。硫化沈殿のPb含有率はZn, Cu含有率の5倍程度であり、硫化沈殿はPbを主体とした。硫化沈殿の金属濃縮物としての評価のため、ガス化熔融飛灰の抽出実験で得た硫化沈殿を、精製水により塩分を洗浄処理したのち重金属濃度を分析した。洗浄した硫化沈殿の分析例を表-3.2.13に示す。洗浄した硫化沈殿の重金属含有率は、Pb; 67.5%, Cu; 10.5%, Zn; 2.1%, Cd; 0.019%であり、硫化沈殿は高濃度なPb濃縮物であることが判った。また、この硫化沈殿のX線回折図を図-3.2.6に示す。図-3.2.6から硫化沈殿は硫化鉛が主体に存在することが判った。

表-3.2.12 硫化沈殿の分析例

単位; %

供試灰	実験		Zn	Pb	Cd	Cu	Ca+Na+K	Cl
ガス化熔融 飛灰	抽出実験	溶媒調製	0.14	8.4	<0.001	1.8	32.8	38.9
		回収実験	0.21	3.1	<0.001	0.44	33.9	49.8
	比較実験		1.1	5.4	0.003	1.2	30.3	41.9
ごみ焼却 飛灰	抽出実験	溶媒調製	1.0	13.5	<0.001	0.092	29.8	37.2
		回収実験	1.5	4.6	<0.001	0.096	(Ca;21.7)	-
	比較実験		1.1	2.6	0.012	0.13	28.4	44.0

表-3.2.13 洗浄した硫化沈殿の分析例

単位; %

供試灰	実験	Zn	Pb	Cd	Cu	Cl
ガス化熔融 飛灰	抽出実験/回収実験 硫化沈殿の洗浄	2.1	67.5	0.019	10.5	0.8

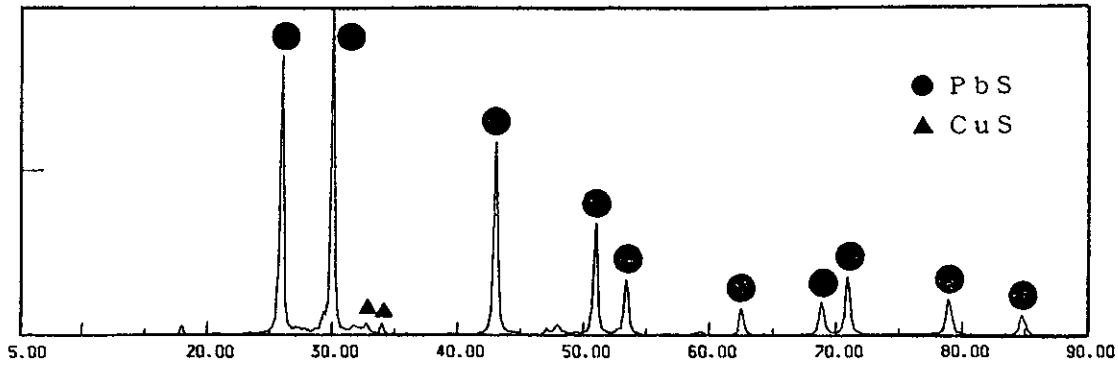


図-3.2.6 硫化沈殿のX線回折図

これらのことから、硫化沈殿を高品位な金属濃縮物として回収するには、効率的な塩の分離処理が必要であった。例えば、硫化沈殿の高分子凝集剤による凝集処理と洗浄処理が適用できるものと思われた。また、抽出液を硫化処理したのちの処理液におけるZn, Pb, Cd, Cu濃度は、いずれの実験でも10mg/l未満であり、抽出液の硫化処理により重金属は硫化沈殿として分離回収できることも検証された。

3) 抽出残渣の性状

実験で得られた抽出残渣の成分例を表-3.2.14に示す。この実験では、抽出残渣も硫化沈殿と同様に凝集処理、洗浄処理することなしに遠心分離機で分離したため、回収した抽出残渣は多量の抽出液を付着し、抽出残渣の塩含有率は50~60%と高かった。抽出残渣では、付着液に含まれる有害金属が問題になる。洗浄処理により有害金属の多くは抽出残渣から分離されるが、少量の有害金属が残留するため、液体キレート剤などによる安定化処理を必要とする。

表-3.2.14 抽出残渣の成分

単位；%

供試灰	実験	Zn	Pb	Cd	Cu	Ca+Na+K	Cl
ガス化溶融 飛灰	抽出実験	3.0	0.51	0.004	0.48	28.3	21.4
	比較実験	3.1	0.39	0.004	0.49	26.5	20.5
ごみ焼却 飛灰	抽出実験	0.62	0.10	<0.001	0.057	38.3	23.4
	比較実験	0.57	0.091	0.007	0.048	37.1	27.9

参考) 上述のように抽出液、循環液は高濃度な塩溶液であり粘性は高い。抽出残渣、硫化沈殿の分離、洗浄法の選択の参考として、試薬から調製した各種濃度のCaCl₂溶液の粘度の測定結果を図-3.2.7に示す。

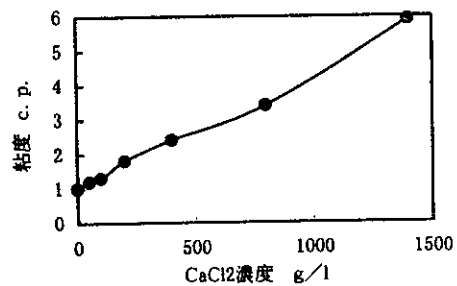


図-3.2.7 高濃度CaCl₂溶液の粘度

3.3 実験結果のまとめ

ガス化溶融飛灰，ごみ焼却飛灰を供試した抽出実験の結果をまとめてつぎに示す。

- ① 飛灰の抽出液を溶媒とした抽出処理により，飛灰の含有Pbを81，85%の高率で抽出できた。一方，Zn，Cd，Cuの抽出率は低かった。これは消石灰を含む飛灰の抽出処理では抽出液pHが11付近となり，Pbが選択的に抽出されたことによる。
- ② 抽出したPb，Zn，Cd，Cuは水硫化ナトリウムによる硫化処理により，硫化沈殿として回収することができた。硫化処理においてpH調整は不要であった。
- ③ 硫化沈殿は塩を高濃度に含有したが，その洗浄物はPbを68%，Cuを11%含有する金属濃縮物であった。

このように，塩化カルシウムと消石灰を含むガス化溶融飛灰，ごみ焼却飛灰からPbを高率に抽出し，抽出したPbを硫化物として回収できることが確認され，図-3.2.1に示した金属回収プロセスの有効性を検証できた。

4. 塩化鉛イオン抽出法による金属回収プロセスの有効性

本プロセスの効果が顕著に発揮されるのは，塩化カルシウムと消石灰を含む飛灰からのPb回収である。飛灰は有害金属のうちPbを最も高濃度に含有することから，Pbの分離・回収により，中間処理の負荷の低減および最終処分の環境負荷の低減が期待できる。

消石灰を含む飛灰の酸抽出処理では，消石灰の中和に多量の酸を消費するため，酸コストが高くなる。安価な硫酸による抽出処理では硫酸鉛の溶解度に制限されPb抽出率は低い。このため，塩酸抽出が効果的であるが高コストである。このようにPbを酸抽出処理で高率に抽出するにはコストが高い。

本プロセスは，飛灰が含有する塩を抽出溶媒に利用するため，新たに薬剤を必要とせず低コストにPbを抽出できる。また，硫化処理においてもpH調整の必要がなく，低コストな抽出・沈殿プロセスとして注目される。

◆金属回収プロセスの物質収支例の試算

ガス化溶融飛灰の抽出実験の結果を参考にして，ガス化溶融飛灰1t当たりの金属回収プロセスの物質収支例を試算して図-3.2.8に示す。試算条件をつぎに示す。

- ①ガス化溶融飛灰の成分組成は，表-3.2.1に示したガス化溶融飛灰の分析値から推定した。
 - ・CaCl₂ 15.9%，NaCl 11.6%，KCl 3.0%，CaSO₄ 1.3%，Na₂SO₄ 1.9%，K₂SO₄ 0.5%
 - ・Ca(OH)₂；37.5%
 - ・不溶分[灰分成分，CaSO₄，Ca(OH)₂]；65.9%
 - ・Na，K塩[NaCl，KCl，Na₂SO₄，K₂SO₄]；17.0%
 - ・Pb；1.2%

5. 金属回収プラントの試設計

図-3.2.1に示した塩化鉛イオン抽出による金属回収プロセスの基本フローに基づき、実用プラントを試設計した。このプラントは、排ガス乾式塩化水素除去生成物を含む焼却飛灰、熔融飛灰を処理対象物とし、これらの飛灰が含有するPbの分離・回収を目的とする。

1) プラントの概要

抽出槽に飛灰サイロから飛灰を供給するとともに上澄水槽から循環液を供給する。抽出槽から抽出残渣スラリを汚泥貯槽を経て凝集槽に供給し、高分子凝集剤を加えて抽出残渣を凝集したのち、脱水機で洗浄・脱水処理して抽出残渣を分離する。ろ過液は不溶化槽(硫化処理槽)に供給し、水硫化ソーダ液を加えて硫化処理したのち汚泥貯槽を経て凝集槽に供給する。凝集槽では高分子凝集剤を加えて硫化沈殿を凝集し沈殿槽に移送する。沈殿槽において濃縮された硫化沈殿は脱水機で、洗浄・脱水処理し金属濃縮物として回収する。沈殿槽の上澄液は上澄水槽に貯留したのち、再び抽出溶媒として抽出槽に供給する。抽出残渣、金属濃縮物の洗浄において発生した洗浄液は循環液に混合し塩濃度の調整に利用する。過剰となった循環液は上澄水槽のレベル制御により系外へ排出する。

[抽出残渣のフロー]

飛灰 → [抽出槽] → [汚泥貯槽1] → [凝集槽1] → [脱水機1] → 抽出残渣 → [ケ-パ-ンカ1]

[Pbのフロー]

飛灰 → [抽出槽] → [汚泥貯槽1] → [凝集槽1] → [脱水機1] → ろ液 → [ろ液槽]
→ [不溶化槽] → [汚泥貯槽2] → [凝集槽2] → [沈殿槽] → 硫化沈殿濃縮物
→ [汚泥貯槽3] → [凝集槽3] → [脱水機2] → 金属濃縮物 → [ケ-パ-ンカ2]

[循環液のフロー]

飛灰 → [抽出槽] → [汚泥貯槽1] → [凝集槽1] → [脱水機1] → ろ液 → [ろ液槽]
→ [不溶化槽] → [汚泥貯槽2] → [凝集槽2] → [沈殿槽] → 上澄水 → [抽出槽]

2) 設計条件

①処理対象物

排ガス乾式塩化水素除去生成物を含む焼却飛灰、熔融飛灰

②処理飛灰量

1日当たりの処理量 10 t-dry/日

1時間当たりの処理量 0.42 t-dry/時

③処理方式

飛灰抽出処理 塩化鉛イオン抽出 および 脱水処理

抽出液処理 硫化凝集沈殿処理 および 脱水処理

④設備運転時間

24時間/日

3) プラントの仕様

プラントのバランスシートを図-3.2.9, プラントのフローシートを図-3.2.10, プラントの機器配置図を図-3.2.11に示し, 設備機器の仕様を表-3.2.15に示す。

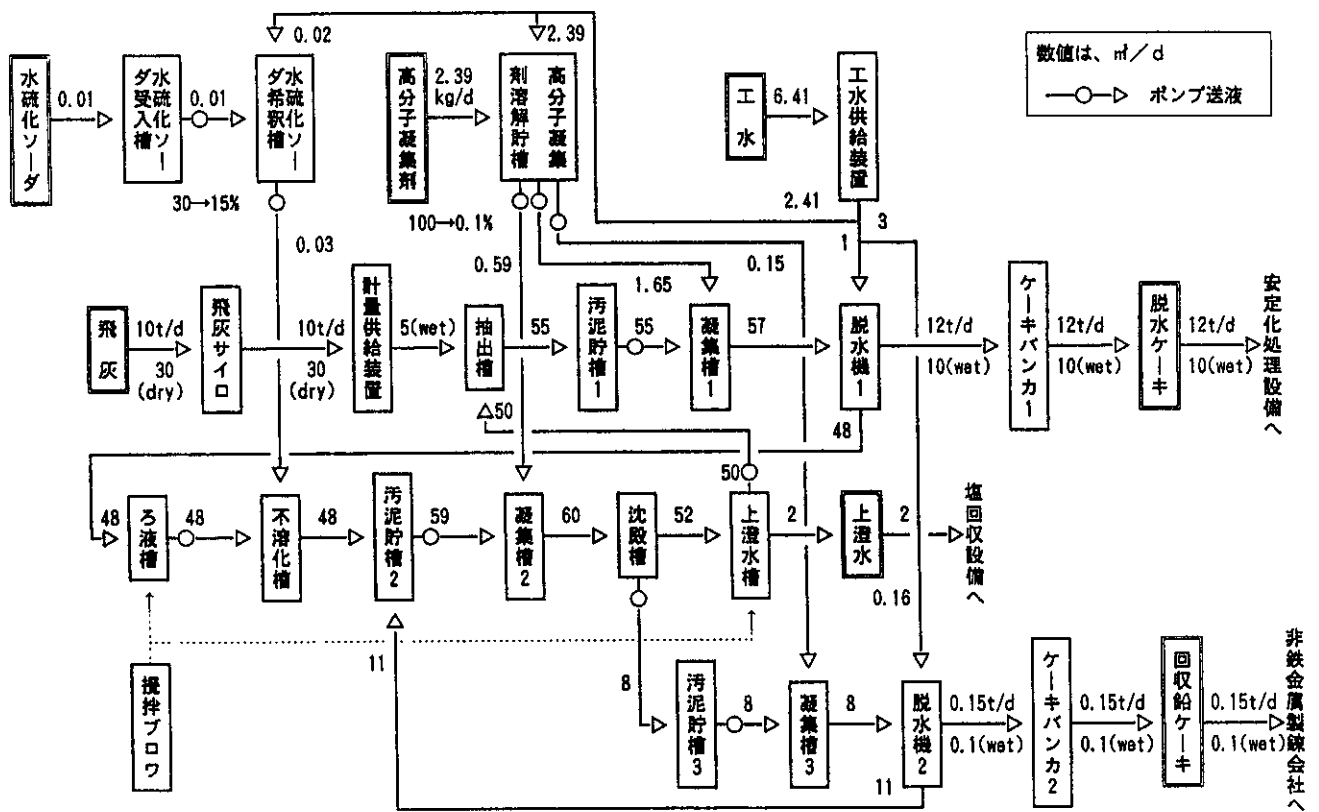


図-3.2.9 プラントのバランスシート

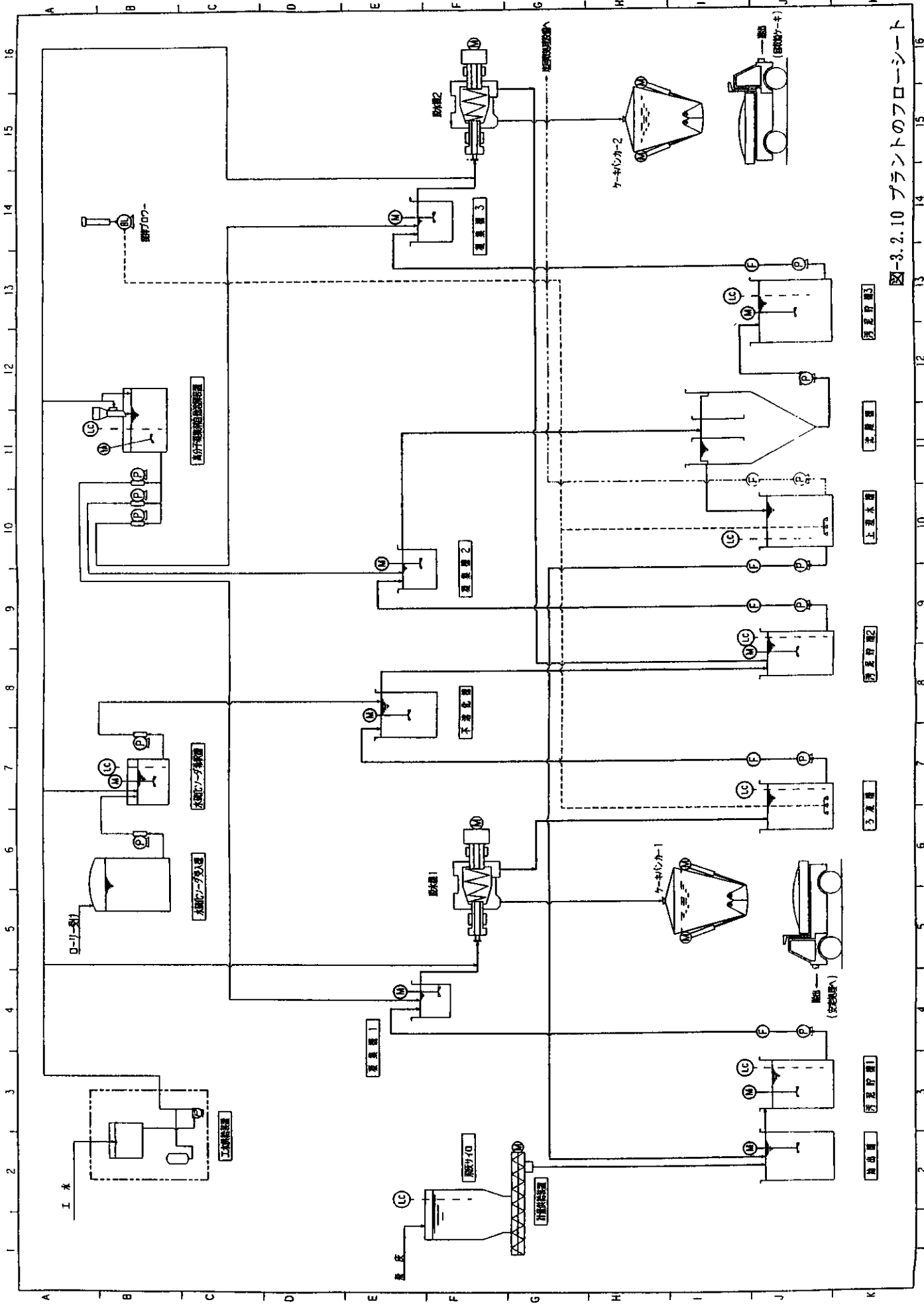


図-3.2.10 プラントのフローシート