

■ 技術報告 ■

ごみ焼却プラントにおける溶融飛灰からの金属回収

Metal Recovery from Melting Fly Ash

三 嶋 弘 次*

Hirotsugu Mishima

(原稿受付日1999年9月14日, 受理日2000年2月9日)

1. はじめに

現状の都市ごみ焼却処理の問題点として①焼却灰および焼却飛灰の埋め立て処分地の逼迫, ②酸性雨等による埋め立て地からの有害物の漏洩, ③焼却灰および焼却飛灰に含まれるダイオキシン処理の3点が上げられる。これらの解決策として焼却灰および焼却飛灰の溶融処理技術や都市ごみのガス化溶融処理技術に期待がかけられている。しかし、これらの処理法においても鉛, 亜鉛, カドミウム等の沸点の低い金属を高濃度に含む溶融飛灰の発生は避けられない。一方、金属資源リサイクルの観点から溶融飛灰に高濃度で含まれている金属を山元還元しようとする動きがある。

このような社会の要望に答えるため、当社では米国IBC社が開発した金属回収用担体(以下担体と略す)を用いて溶融飛灰から金属を回収する技術の開発に取り組んできた。今回、この担体を用いてプラズマ溶融飛灰から鉛を選択的に、かつ高純度で回収するプロセスを確立したので報告する。また、処理の過程でダイオキシンがどのような挙動を示すかについても検討したので併せて紹介する。

2. 金属の分離回収方法

2.1 原理

金属回収用担体が金属イオンを選択的に吸脱着する機能は、多孔質の有機物または無機物の担体表面に担持された環状の有機物(クラウン化合物)¹⁾²⁾の作用によるものである。このクラウン化合物は図1に示すように分子内にエーテル酸素原子からなるポケット(空孔)を持っている。溶液中でプラスに帯電した金属イオンは、クラウン化合物中のマイナスに帯電した酸素原子とイオン-双極子相互作用により錯体を形成

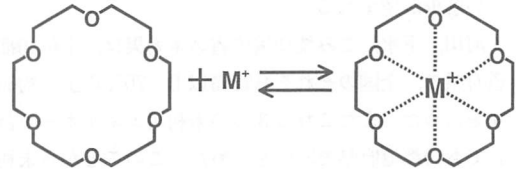


図1 金属回収用担体による吸・脱着の原理(模式図)

し吸着固定される。クラウン化合物中の酸素原子は規則正しく堅固に配列されており、この空孔の大きさと対象金属イオンのイオン径の違いによりイオン-双極子相互作用力の差異が生ずる。この違いにより対象金属の選択分離が可能となり、空孔の大きさと金属イオンの大きさが一致する時に選択的な強い吸着作用が生じる。空孔の大きさはクラウン化合物の構成原子の種類や数を変えることにより任意に設計可能で各種金属イオンに対応した種々の担体が製造できる。吸着された金属イオンは例えば、pHやイオン強度のようなクラウン化合物の環境を変化させることにより脱着(溶離)され、目的とする金属を回収することができる。一例として写真1に鉛回収用担体の拡大写真を示す。直径0.3~0.5mm程度のビーズ状をしている。

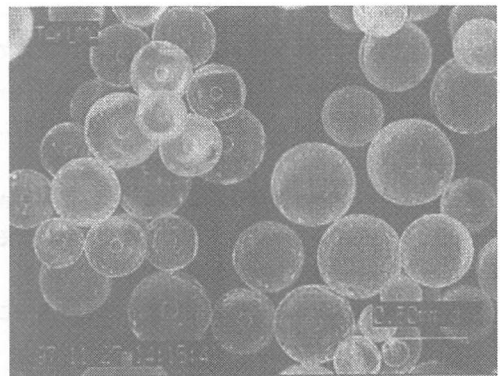


写真1 鉛回収用担体の拡大写真

* (株)タクマ 中央研究所研究開発部主任研究員
〒676-8540 兵庫県高砂市荒井町新浜1-2-1

2.2 基本フロー

金属回収用担体による溶融飛灰からの金属回収システムの基本的なフローを図2に示す。鉛の回収を例にとって説明する。まず、溶融飛灰中の鉛は適当な溶解抽出液により溶解抽出される。固液分離後、溶解抽出液は鉛に対応した担体が充填されたカラムに導入される。ここで鉛は担体に選択的に吸着され、その後カラムに溶離液を流すことにより脱着される。脱着された鉛はアルカリ添加により水酸化物沈殿の形態で回収される。今回は鉛のみの分離回収を行ったが、金属回収用担体は種々の金属イオンについて準備されており、これらを組み合わせることにより任意に種々の金属の回収が可能となる。

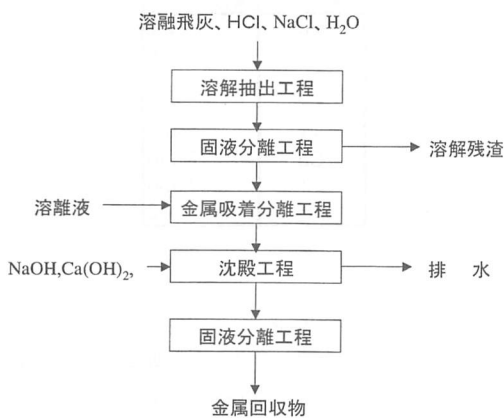


図2 金属回収基本フロー

3. パイロットプラントによる金属回収結果

弊社内に溶融飛灰処理能力30kg/バッチ（回収する金属の種類および飛灰中の濃度により異なる）のパイロットプラントを設置し、鉛の回収を目的として運転を行ってきた結果について報告する。パイロットプラントのうち吸着・溶離装置の諸元を表1に、全景を写真2に示す。容量40リットルの樹脂製カラムに鉛回収用担体が充填されており、このカラムが4本直列に配置された構成となっている。

表1 吸着・溶離装置の諸元

| 項目 | 内容 |
|-------|------------------------|
| カラム寸法 | 260mmΦ × 1,000mmH × 4本 |
| カラム配置 | 4本直列配置 |
| 樹脂充填量 | 40ℓ/本 × 4本 |
| 通液速度 | 5ℓ/min |
| 線速度 | 9.4cm/min |

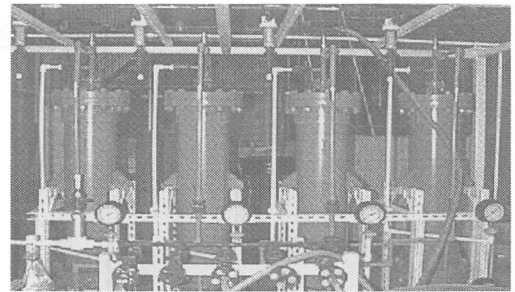


写真2 パイロットプラント全景

3.1 溶融原灰および溶融飛灰の化学組成

ストーカー式都市ごみ焼却炉より排出された焼却灰と焼却飛灰を60：40の比率で混合した溶融原灰を弊社が開発したプラズマトーチ式溶融炉（溶融能力25t/d）を用い、約1,400℃で溶融する際に発生する溶融飛灰をバグフィルターで捕集したものを処理対象とした。溶融原灰と溶融飛灰の組成の一例を表2に示す。金属としては主として鉛、亜鉛、銅、鉄、アルミニウムが含まれており、溶融により鉛や亜鉛のような沸点の低い金属が10倍以上に濃縮されている。

表2 溶融原灰および溶融飛灰の化学組成

| 組成 | 溶融原灰 | 溶融飛灰 |
|----|--------|------|
| Pb | 0.21 | 3.2 |
| Zn | 0.46 | 7.1 |
| Cu | 0.31 | 0.38 |
| Fe | 8.2 | 1.5 |
| Al | 5.5 | 0.75 |
| Cr | 0.05 | 0.02 |
| Cd | 0.0043 | 0.08 |
| Si | 17 | 2.3 |
| Ca | 14.2 | 4.3 |
| Mg | 1.1 | 0.14 |
| Na | 3.1 | 13.2 |
| K | 1.4 | 12.3 |

(単位%)

3.2 溶融飛灰からの金属抽出

溶融飛灰からの鉛の溶解抽出には塩酸と塩化ナトリウムの混合水溶液を用いた。塩化ナトリウムを添加しているのは、鉛イオンに塩素イオンとPbClm^{m-}のような錯体を形成させ溶解抽出率を高めるためである。溶融飛灰と溶解抽出液の比率は溶融飛灰30kgに対し溶解抽出液600リットルとした。攪拌溶解後、フィルタープレスにより固液分離を行い溶解抽出液を得た。溶解抽出液中の金属濃度の一例を表3に示す。鉛濃度は1,800mg/lと亜鉛とともによく溶解抽出されている。また、溶解残渣は溶融炉に戻され再溶融処理される。

表3 溶融抽出液中金属濃度

| 組成 | 濃度(mg/l) |
|----|----------|
| Pb | 1,800 |
| Zn | 6,390 |
| Cu | 355 |
| Fe | 350 |
| Al | 556 |
| Cd | 62 |
| pH | 0.4 |

表4 鉛溶離液の組成

| 組成 | 濃度(mg/l) |
|----|----------|
| Pb | 1,620 |
| Zn | 22 |
| Cu | 0.4 |
| Fe | 0.5 |
| Al | 1.8 |
| Cd | 6.3 |
| Si | 3.5 |
| Ca | 4.0 |
| Na | 8,490 |
| K | 6.4 |
| Cl | 3,290 |
| pH | 1.4 |

表5 鉛沈殿回収物の組成
(単位:%)

| 組成 | 水酸化沈殿用アルカリ | |
|------|------------|---------------------|
| | NaOH | Ca(OH) ₂ |
| Pb | 88.7 | 78.5 |
| Zn | 2.1 | 1.0 |
| Cu | 0.02 | 0.01 |
| Fe | 0.02 | 0.01 |
| Al | 0.01 | 0.01 |
| Cd | 0.06 | 0.03 |
| Na | 0.02 | 0.02 |
| K | 0.001 | 0.03 |
| Ca | 0.02 | 15.6 |
| Si | 0.8 | 0.7 |
| Cl | 4.3 | 2.7 |
| 水分 | 44.7 | 38.0 |
| 熱灼減量 | 5.0 | 17.7 |

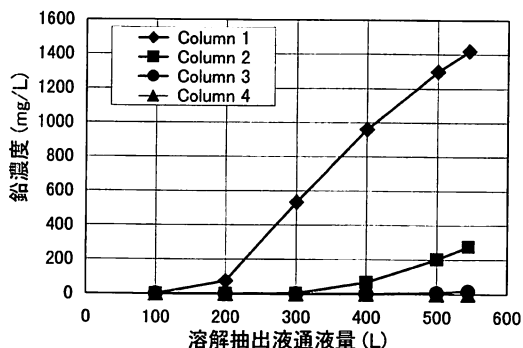


図3 各カラム出口の鉛濃度の経時変化

表6 鉛分離後の溶解抽出液組成

| 組成 | 濃度(mg/l) |
|----|----------|
| Pb | 2.2 |
| Zn | 2,070 |
| Cu | 80 |
| Fe | 230 |
| Al | 460 |
| Ca | 2,540 |
| Cl | 59,300 |
| pH | 1.2 |

3.3 鉛の吸着・溶離

次に得られた溶解抽出液を直列に配置された鉛回収用担体を充填した4本のカラムに通液する。鉛はカラムを通過するうちに担体に吸着され溶解抽出液より分離される。各カラム出口の溶解抽出液中の鉛濃度を図3に示す。1本目のカラムで吸着しきれなかった鉛は2本目、3本目、4本目のカラムを通過する間に完全に吸着分離され、4本目のカラム出口での鉛濃度はほぼ0 mg/lとなっている。担体により鉛が吸着分離された後、1本目のカラムに溶離液(水)を流し、担体に吸着した鉛を溶離する。鉛を含んだ溶離液の組成の一例を表4に示す。鉛以外の金属は極少量しか含まれておらず鉛吸着用担体の選択性の優れていることが示されている。

3.4 鉛の回収

溶離液中に回収された鉛を水酸化ナトリウムまたは水酸化カルシウムを用いpH=10に調整することにより水酸化物沈殿として回収した。回収された鉛水酸化物沈殿はフィルタープレスにより固液分離される。回収された鉛沈殿物の組成を表5に示す。鉛の純度は水酸化ナトリウムを使用した場合、乾燥固形物に対し88.7%、水酸化カルシウムの場合78.5%となり、いずれの場合も、鉛が高選択的に分離・回収できた。

3.5 鉛以外の金属の回収

鉛回収用担体を充填したカラムを通過する間に鉛を選択的に分離された溶解抽出液は表6に示すように亜鉛等の金属を含有している。この溶解抽出液に鉛の溶離液の場合と同様にアルカリを添加し、pH=12に調整し水酸化物沈殿とした。この沈殿をフィルタープレスにより固液分離して得られた回収物の組成を表7に示す。金属成分としては亜鉛が最も多く含まれていた。

表7 その他金属沈殿回収物の組成
(単位:%)

| 組成 | 水酸化沈殿用アルカリ | |
|------|------------|---------------------|
| | NaOH | Ca(OH) ₂ |
| Pb | 0.24 | 0.16 |
| Zn | 20.1 | 13.8 |
| Cu | 5.0 | 3.3 |
| Fe | 3.9 | 2.6 |
| Al | 2.8 | 1.9 |
| Cd | 0.08 | 0.05 |
| Na | 2.9 | 1.0 |
| K | 0.38 | 0.3 |
| Ca | 3.3 | 13.9 |
| Si | 7.6 | 5.2 |
| Cl | 3.2 | 1.1 |
| 水分 | 78.2 | 63.5 |
| 熱灼減量 | 14.5 | 16.6 |

表8 ダイオキシン濃度

| 試料 | PCDDs+PCDFs | 発生量 | 総PCDDs+PCDFs |
|-----------|--------------|--------------------|--------------|
| 1.溶融飛灰 | <9.8 pgTEQ/g | 1,000kg | <9.8 μg |
| 2.溶解抽出残渣 | 58 pgTEQ/g | 100kg | 5.8 μg |
| 3.溶解抽出液 | <6.8 pgTEQ/L | 20m ³ | <0.14 μg |
| 4.鉛沈殿回収物 | <3.4 pgTEQ/g | 57.7kg | <0.20 μg |
| 5.亜鉛沈殿回収物 | <3.2 pgTEQ/g | 493.5kg | <1.6 μg |
| 6.排水 | 0.3 pgTEQ/L | 21.9m ³ | 0.007 μg |

4. ダイオキシンの挙動

金属回収用担体を用いて溶融飛灰から有用金属を回収する過程におけるダイオキシンの挙動を表8に示す。溶融飛灰に含まれるダイオキシンの大部分は溶解せず溶解残渣に残る。この溶解残渣に含まれるダイオキシンは、再溶融することにより分解除去される。また、溶解したダイオキシンのほとんどが亜鉛沈殿回収物に移行する。しかし、これらの含有率は環境庁が提案している土壌ダイオキシンの環境基準値1,000pg-TEQ/gやドイツの子供の遊び場の基準値100pg-TEQ/gよりかなり低い値となっている。また排水中に含まれるダイオキシンも環境基準値1 pg-TEQ/Lより低く、安全面では問題無いと考えられる。

5. 物質収支

本システムによる金属回収の基本マスバランスの一例（水酸化ナトリウムによる水酸化物沈殿回収）を図4に示す。溶融飛灰1t（鉛：6.4%、亜鉛12.4%含有）あたり乾物基準で鉛が51.2kg（水酸化物として57.7kg）、亜鉛が99.2kg（水酸化物として493.5kg）回収でき、再資源化のため山元還元される。また排水のうち18.8m³は溶解抽出工程に戻され再利用される。残り21.9m³が処理されて排出される。

6. ランニングコストの試算

パイロットプラントの運転結果より溶融飛灰1tあたり（ストーカー式焼却炉100t/dに相当）の処理費

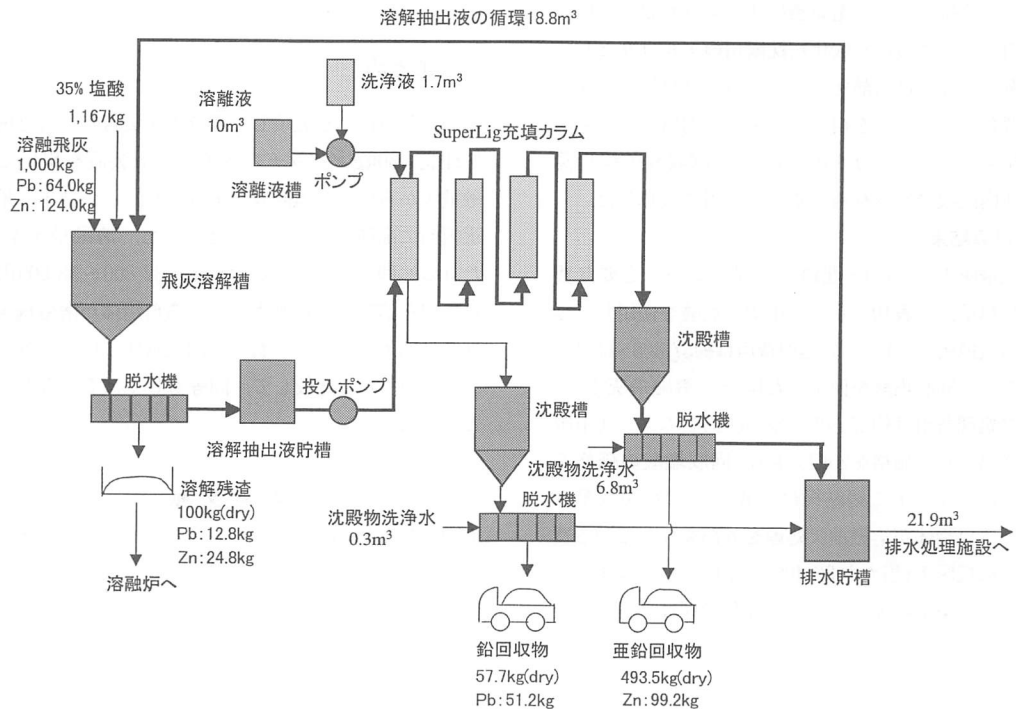


図4 物質収支（一例）

表9 試算条件

| | 試算例 1 | 試算例 2 | 試算例 3 | 試算例 4 |
|--------------------|-----------------------|---------------------|-------|-----------|
| 1. Pb、Zn含有率 | Pb: 6.4%、Zn: 12.4% | → | → | → |
| 2. Pb、Znの溶解回収率 | Pb、Zn: 80% | → | → | → |
| 3. 飛灰溶解温度 | 20°C | → | → | → |
| 4. 溶解抽出液/飛灰比率 | 20 | → | → | → |
| 5. 溶解抽出液組成 | 0.7M HCl + 1.35M NaCl | → | → | → |
| 6. 使用塩酸の種類 | 市販品 | 排ガスよりの回収品 | 市販品 | 排ガスよりの回収品 |
| 7. SuperLigによる回収金属 | Pb | Pb | Pb | Pb |
| 8. 金属沈殿法 | Ca(OH) ₂ | Ca(OH) ₂ | NaOH | NaOH |

表10 試算結果

(単位: 円)

| 費用項目 | 試算例 1 | 試算例 2 | 試算例 3 | 試算例 4 |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 薬剤費 (A) | 52,771 | 27,991 | 62,216 | 37,496 |
| 電気代 (B) | 735 | 735 | 735 | 735 |
| 回収物乾燥費 (C) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 回収物運搬費 (D) | 12,936 | 12,936 | 9,095 | 9,095 |
| 排水処理費 (E) | 300 | 392 | 304 | 392 |
| 溶解残渣処理費 (F) | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| 回収物売却益 (G) | 10,240 | 10,240 | 10,240 | 10,240 |
| 合計(A)+(B)+(C)+(D)+(E)+(F)-(G) | 57,442 | 32,814 | 63,110 | 38,478 |

用(設備償却費, 人件費, 固定資産税を含まず)を試算した。

6.1 試算条件

試算に用いた条件を表9に示す。鉛と亜鉛の回収率を80%とした。また溶解抽出用塩酸として、試算例1と3では市販品を試算例2と4では、ごみ焼却場より排出される排ガスから電気透析法により回収した塩酸を利用した。さらに水酸化物沈殿用のアルカリとして試算例1と2では水酸化カルシウム、試算例3と4では水酸化ナトリウムを用いた。また、電気は所内発電を利用することにより8円/kWh、回収物乾燥用蒸気は所内回収蒸気を利用するとし0円で試算した。

6.2 試算結果

溶融飛灰1tから鉛と亜鉛を回収するのに必要な費用の試算結果を表10に示す。市販の塩酸を使用した場合、溶融飛灰1t当たりの処理費用は約57,400~63,100円となり、回収塩酸を使用した場合、溶融飛灰1t当たりの処理費用は約32,800~38,500円となる。(市販塩酸(35%)の価格を20円/kg、回収塩酸の価格を0円/kgとした)この結果は、現在溶融炉を稼働させている自治体が溶融飛灰処理を外部委託している費用(溶融飛灰1t当たり36,400~54,600円。処理方法はキレート薬剤添加+セメント固化管理埋立処理法。)

と比較して同等もしくはそれ以下の値となっている。

また、設備の減価償却も含めると、3T/D(ごみ焼却炉300~600T/Dに相当)の規模で溶融飛灰当たり35,000~50,000円が加算されることになるが、金属が再利用にまわるか、埋立処分されるのかでは環境に対する影響が全く違う点も加味して評価されなければならないと考えられる。

7. まとめ

鉛回収用担体を充填したカラムを装着した溶融飛灰処理能力30kg/バッチのパイロット装置を用いて溶融飛灰から鉛の分離回収を実施した。その結果、鉛を選択的に高純度で回収できた。また、溶融飛灰1t当たりの処理費用は、試算の結果約32,800~38,500円となり現在溶融炉を稼働させている自治体が溶融飛灰処理を外部委託している費用(溶融飛灰1t当たり36,400~54,600円)と比較して、同等もしくはそれ以下の値となった。

参考文献

- 1) C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017, (1967)
- 2) 早下隆士, 金属, 12, 71, (1992)