炭素繊維充填型電解セルによる焼却灰から溶出した重金属の回収

群馬大学 正会員 ○森 勝伸
群馬大学 非会員 本田 慧視
群馬大学 非会員 三澤 祐子
群馬大学 非会員 石嶋 駿一
群馬大学 非会員 板橋 英之

1. 緒言

近年，国内で排出される焼却灰は年間約 800 万トンに達し，その 8 割が埋立て処理されており，埋立地の不足や灰中に含まれる重金属の溶出による環境汚染が懸念されている．そのため，焼却灰から安価かつ高効率に重金属等を抽出・回収する方法及び新規な有効利用法の開発が渇望されている．

本研究では，一般廃棄物焼却施設から排出される焼却灰の有効利用に関する基礎研究として，焼却灰中の重金属含有量と化学形態を調査し，焼却灰中の重金属が環境に与える影響を考察すると共に，焼却灰中の重金属の回収技術として炭素繊維充填カラム型電解セルを用いた銅の電着回収法の開発を試みたので報告する．

2. 実験

2. 1 重金属含有量及び化学形態分析

焼却灰は，群馬県桐生市清掃センターより排出された提供したものを用いた．はじめに，乾燥した焼却灰試料を X 線回折（XRD），走査型電子顕微鏡（SEM）及び蛍光 X 線（XRF）により，それぞれ結晶構造，表面状態及び元素成分を測定した後，重金属含有量及び化学形態分析を行った．

重金属含有量は，焼却灰試料 1 g にフッ化水素酸 10 cm^3 と過塩素酸 2 cm^3 を添加し，テフロンビーカー中で蒸発乾固した後，さらにフッ化水素酸 10 cm^3 と過塩素酸 1 cm^3 を添加し，蒸発乾固した後，過塩素酸のみを 1 cm^3 添加し，残留物を塩酸で溶解した後，25 cm^3 に希釈した溶出液中の重金属濃度を原子吸光光度計（AAS）により測定した．なお，1 つの試料について，先述の一連の操作を 4 回行い，その平均値を分析値とした．

焼却灰中の重金属の化学形態分析は，Tessierらによる土壌からの溶出のしやすさに基づいたフラクション分析を応用した[1]．定義として次の 5 つのフラクションに分級される．

1：中性条件下で容易に溶出する形態（主に塩化物）
2：弱酸性条件下で溶出する形態（主に炭酸塩）
3：還元剤によって溶出する形態（主に酸化物）
4：酸化剤によって溶出する形態（主に硫化物）
5：強酸性条件で溶出する形態（主にケイ酸塩）

分級操作は Tessier らの方法に従って行い，各フラクション操作で溶出した重金属は AAS により測定した．

2. 2 電解セルを用いた焼却灰からの重金属の回収

2. 1 で実施した実験結果に基づき，電解セルを用いた焼却灰中からの重金属の回収について検討するため，次のような実験操作を行った．

2. 2. 1 重金属の電着挙動の検討

はじめに，図–1 に示す炭素繊維充填カラム型電解セル（北斗電工 HX-301，以下 CE）に 0.1 mol/dm^3 塩化カリウム溶液をペリスタルティックポンプ（IWAKI POT-100N）により導入した後，作用電極部を含む装置内の気泡除去のため CE を縦置きにしてから，キャリア溶液部からメタノールを 60 分間，続いて純水を 30 分間送液した．

次に，各重金属溶液（Cu^{II}, Pb^{II} = 6.0×10^{-6} mol/dm^3, Cd^{II}, Zn^{II} = 6.0×10^{-7} mol/dm^3）を，それぞれペリスタルティックポンプによりCEに導入した．このとき，CEにはポテンシオスタット（PS）により一定電位（－1.0～2.0 V）が印加されており，溶離した各重金属溶液の濃度を AAS で測定した（図－2 参照）．なお，電着還元電位はネルンストの式を用いて算出し，各重金属に対し電位を 0.1 V ずつ変化させたときの電着率と相互関係を調べた．

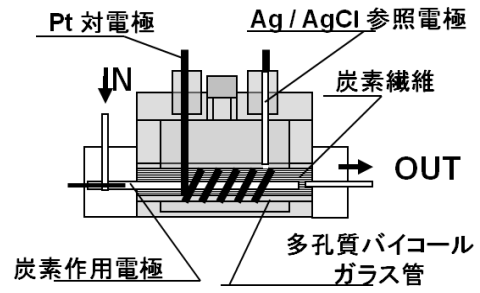


図-1 炭素繊維充填カラム型電解セル

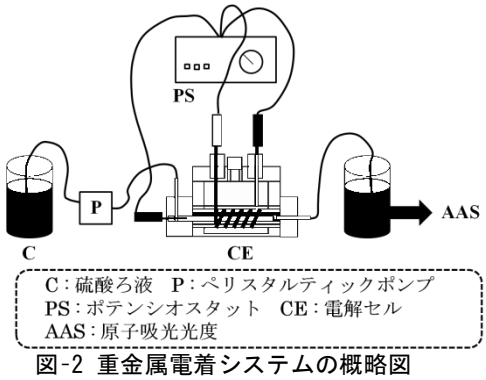


図-2 重金属電着システムの概略図

キーワード 焼却灰，重金属，化学形態分析，電着
連絡先 〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1 群馬大学大学院工学研究科 TEL/FAX 0277-30-1271

2. 2. 2 電着における電解セル（CE）の性能評価

CE の性能については，銅の電着に及ぼす流速の影響と，銅に対する最大吸着量から評価した．流速については，－0.4 V を印加した CE に銅(II)溶液（6.0×10^{-6} mol/dm^3）をペリスタルティックポンプにより流速 2.0～3.5 mL/min で送液し，そのとき溶出した銅の濃度を AAS により測定した．最大吸着量については，0.1 mol/dm^3 銅(II)溶液を 0.5 mL/min で，－0.4 V に印加した CE に導入し，その溶出液を 40 cm^3 ずつ分取し，AAS により銅濃度を測定し，得られた濃度曲線から最大吸着量を算出した．

2. 2. 3 焼却灰からの銅の選択電着

焼却灰試料 7.5 g に 0.05～2.8 M に濃度調製した硫酸溶液 100 cm^3 をそれぞれ加え，1 時間撹拌した後，その溶液をろ過し，ろ液の銅の濃度を AAS により測定した．次に，水で 10 希釈した各溶液を CE に導入し，さらに，電着された銅を，ポテンシオスタットからの電位を止め，0.5 mol/dm^3 硝酸により溶離し，その溶液の重金属濃度を AAS により測定した．

3. 結果と考察

3. 1 重金属含有量及び化学形態分析

はじめに，焼却灰を主灰と飛灰に分けて，それぞれの重金属含有量を測定したところ，表－1 に示されるように，日本の土壌平均値 [2] よりも高い値を示すことが分かった．主灰中には亜鉛＞銅＞鉛＞クロム＞カドミウムの順で，飛灰中には亜鉛＞鉛＞銅＞カドミウム＞クロムが多く含まれていた．また，銅とクロムは主灰に存在する割合が高いのに対し，亜鉛，鉛，カドミウムは飛灰に存在する割合が高いことが分かった．これは，桐生市清掃センターで使用される焼却炉の焼却温度（800～900 ℃）であり，1000 ℃ 前後で蒸発する亜鉛，鉛，カドミウムは，焼却中に揮発され飛灰に取り込まれたものと考えられる．

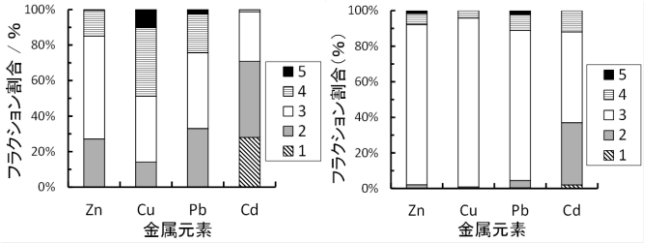
表－1 桐生市焼却灰に含まれる重金属含有量（mg/kg）

	亜鉛	銅	鉛	クロム	カドミウム
主灰	3600	2290	1150	150	2
飛灰	8020	430	1650	70	90
土壌平均*	86	34	29	50	0.1

*2000 年の日本の土壌平均値 [2]

次に，主灰及び飛灰に含まれる重金属の化学形態を調べた結果，図－3 に示されるように，飛灰中の銅，鉛及び亜鉛は，ほとんどがフラクション 3 に分布しており，主に酸化物の形態であることが推定された．カドミウムは主灰及び飛灰共にフラクション 2 に分布しており，主に炭酸塩の形態であることが推定された．これより，カドミウムは環境への放出が懸念される結果となった．

また，焼却灰に含まれる重金属のフラクション分布割合は，それぞれ特徴があることから，抽出剤の酸濃度（pH）によって各重金属をある程度選択的に溶出できることが考えられる．例えば，銅はフラクション 1～4 までに，主灰では 80～90%，飛灰では 95～100%分布していたことから，フラクション 4 で用いる抽出剤（0.1 ~ 1 mol/dm^3 硫酸）を用いれば，効率的に銅の回収が可能であるものと予想される．

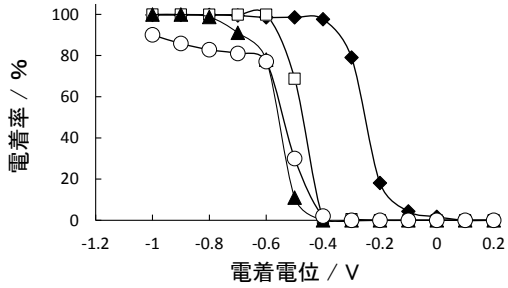


図－3 主灰（左）及び飛灰（右）に含まれる重金属のフラクション分布割合．

3. 2 電解セルを用いた焼却灰からの重金属の回収

次に，CE による焼却灰からの重金属の回収を試みた．図－4 に標準溶液中の重金属イオンの電着率に及ぼす電位の影響を示す．このとき CE に導入する流速は 3.0 mL/min とした．これより，銅は－0.4 V，鉛は－0.6 V，カドミウムは－0.8 V で定量的に電着することができた．亜鉛は，理論上－1.4 V において定量的電着が可能であるが，実際の電着率は 85%程度にとどまった．これは，－1.0 V 以降の電位では，電解セル内において水素が発生し，電流効率の低下が生じたものと考えられる．

また，重金属を CE に導入するときの流速を 2.0～3.5 mL/min の範囲で行ったところ，すべての流速条件で図－4 と同様の結果を得ることができた．さらに，CE への銅の吸着量を算出したところ，炭素繊維電極 1 g 当たり 0.024 mol（1.5 g）の銅を電着できることが分かった．



図－4 重金属の電着率に及ぼす電着電位の影響
プロット：◆Cu，□Pb，○Zn，▲Cd

最後に，焼却灰試料からの銅の電着回収を行った．このとき，焼却灰から溶出する酸は，前項の結果を元に 0.1 mol/dm^3 硫酸を用いた．その結果，他の重金属の影響を受けることなく，銅のみを定量的に電着することができた．さらに，炭素繊維電極に吸着した銅を 0.5 mol/dm^3 硝酸により溶離し，その溶離液の重金属を AAS により測定したところ，銅を定量的に回収することができ，その他の重金属は全て定量下限値以下であった．

4. まとめ

以上より，本研究では，焼却灰中の重金属の化学形態を把握することにより，環境への影響や回収技術に関わる基礎資料を得ることができた．また，電解セルによって銅の選択的回収を示したが，今後は実用化を視野に入れ，その他の金属回収にも応用したい．

参考文献

[1] Tessier A., Cambell P.G.C., Bisson M., (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analytical Chemistry, 51, 844-851.
[2] 鈴木喜計: 地質汚染，オーム社出版 (2002).