

重金属回収の前処理としての炭酸化効果

宮崎大学大学院 学生員 ○池上 満
宮崎大学工学部 正 員 土手 裕
宮崎大学工学部 正 員 関戸 知雄

1. はじめに

近年最終処分場の容量不足により、埋立量の減容化が図られるようになってきており、その減容化の方法として溶融という方法がとられるようになってきた。ところが、溶融をする際に発生する溶融飛灰には高濃度の重金属が含まれてしまうことが分かっている。そこでその重金属を回収し再利用するという山元還元が考えられるようになってきた。この重金属を高濃度で回収し再利用するための前処理として、炭酸化という方法が考えられる。しかし、大気中で CO_2 ガスと反応させた場合、塩類を洗浄する際の重金属の溶出は防げたものの、洗浄した後の残渣中に含まれる重金属濃度は、再利用するために必要な濃度 ($\text{Pb} \cdot \text{Zn} : 3\%$ 、 $\text{Cu} : 0.5 \sim 2\%$) を満たしていなかった¹⁾。その原因として考えられるのは、大気中で炭酸化を行うと飛灰の表面を炭酸カルシウムの層が覆ってしまうため²⁾、飛灰内部まで十分に炭酸化できていないことが考えられる。そこで本研究では、水中で溶融飛灰と CO_2 ガスを反応させる方法を用いて、飛灰内部まで炭酸化処理を施し、回収した溶液と残渣中の重金属及び塩類濃度について炭酸化効果を検討した。

2. 実験条件及び方法

表 1 に使用した溶融飛灰の金属含有量を示す。実験方法は、まず 200mL のビーカーに溶融飛灰と蒸留水が 1 : 10 (試料 10g : 蒸留水 100mL) になるようにいれ、スターラーで攪拌しながら CO_2 ガス (99%) を吹き込み炭酸化させた。所定の pH (炭酸化なし、12、11、10、9、8、7、6 以下 (24 時間以上通気)) になったとき、攪拌・通気をやめ、直径 90mm のブフナーロート及び 5B のろ紙を用いてろ過を行った。回収した溶液についてはイオンクロマトグラフィーにより Cl を測定し、TOC 計で IC を測定した。さらに原子吸光光度計によって Pb、Cu、Zn、Ca、K、Na を測定した。回収した残渣は 24 時間乾燥させ、炭酸含有量を測定し、さらに回収した残渣について酸分解を行った後回収溶液と同様の元素を測定した。なお回収残渣中の塩素は、セメント中の塩素分析法³⁾で測定した。

表-1 溶融飛灰金属含有量 (mg/g)

	飛灰S	飛灰H	飛灰M
Pb	3.03	3.35	22.1
Cu	1.92	2.3	10.3
Zn	16.7	20.8	53.1
K	59.6	59	60.4
Na	90.6	97.4	140
Ca	188	420	319
Cl	184	192	194

3. 実験結果と考察

1) 炭酸含有量と IC

図-1 に飛灰 H の炭酸含有量と IC の関係を示した。IC は pH10 まではほとんど検出されず、pH9 をすぎたあたりから徐々に増加しているのが分かる。またそれと同様に炭酸含有量も pH10 までは増加傾向を示し、それ以降は一定の値になっていることが分かる。これは飛灰 S に限らず他の二つの飛灰についても同様のことが言えた。この結果により、水中での溶融飛灰の炭酸化はおよそ pH10 で反応が終わっていることが考えられる。

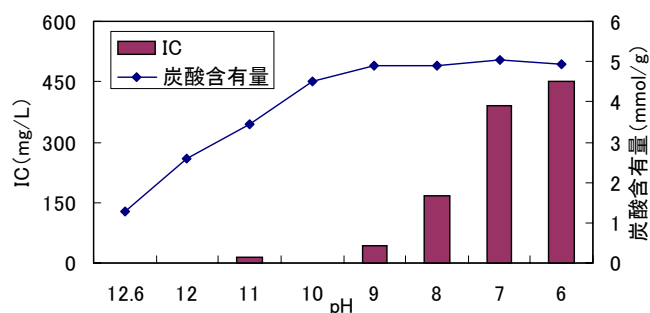


図-1 炭酸含有量と IC (飛灰 H)

2) 回収溶液

図-2 にそれぞれの飛灰の回収溶液 Pb 濃度を示す。炭酸化処理をしていないと Pb の濃度は非常に高い濃度に

なっていたが、炭酸化処理を行うと濃度は約 1/1000 になった。しかし、飛灰 S は pH10 で排水基準である 0.1mg/L 以下に下げることができたが、飛灰 H、M は排水基準以下に下げることができなかった。Zn と Cu については、すべての飛灰で炭酸化をすることにより排水基準 (Cu : 3mg/L、Zn : 5mg/L) 以下に下げることができた。また、すべての重金属で pH10 以降で重金属濃度がほぼ一定になっていることから、炭酸化は pH10 で十分であると思われる。また、回収溶液中の塩類 (Na、K、Ca、Cl) については、pH による濃度の違いは見られず、気中炭酸化と水中炭酸化で濃度の違いも見られなかった。

3) 回収残渣

図-3 に飛灰 H の Pb の回収残渣含有量を示す。図-3 より、Pb と Zn は炭酸化を行うことによって、Pb は pH12 から、Zn は pH11 から含有量が増加し、気中で炭酸化を行った場合よりも 10~20 倍濃縮していた。Cu は炭酸化を行っても含有量の増加は見られず、逆に減少していたが、これも気中で炭酸化を行ったときよりも 10 倍以上濃縮していた。表-2 に飛灰 S と M での、気中炭酸化及び pH10 のときの水中炭酸化の重金属含有量をそれぞれで示している。これより大気中で炭酸化を行った場合より水中で炭酸化を行った場合のほうが 2 倍から 10 倍重金属含有量が高くなっており、飛灰 S の Pb 以外は重金属を再利用するのに必要な品位に達していることが分かった。また、回収残渣中の Na、K、Cl は 0.3%~2% であり、気中で炭酸化したときと同等の値であった。Ca については炭酸化を行っても含有量の変化は見られず、飛灰 S は約 13%、飛灰 H は約 16%、飛灰 M は約 24% 含有していた。

4. まとめ

大気中で炭酸化を行ったとき、重金属の溶出は防げたものの、残渣中の重金属含有量は再利用をするためには濃度が低かった。そこで水中で炭酸化することにより重金属含有量の向上を検討した。以下に結論を示す。

①適切な pH

炭酸含有量と IC と回収溶液中の重金属濃度より、炭酸化は pH10 が最も適した pH であった。

②炭酸化効果

回収溶液の重金属濃度は、ほとんどの飛灰で排水基準を満足した。また回収溶液中の塩類は炭酸化の影響を受けなかった。回収残渣の重金属含有量は、気中で炭酸化するよりも水中で炭酸化したほうが重金属含有量が 2~10 倍増加し、再利用するのに必要な品位を達することができた。

以上のことにより、水中で炭酸化させる方法により重金属を回収し、再利用できるのではないかと考えられる。

[引用文献]

- 1) 池上ら、熔融飛灰からの重金属回収の前処理としての炭酸化効果、第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.491~493、(2003)
- 2) T.Shimaoka, K.Miyawaki, M.Soeda, T.Yoshida, T.Uchida, K.H.Gardner, and T.T.Eighmy : Mechanisms for the aging-induced reduction of lead solubility in scrubber residues from municipal solid waste combustion, Waste Management and Research, Vol.20,pp.90-98, 2002
- 3) 船戸已知雄ら、コンクリートの耐久性と科学の基礎、セメント新聞社、pp.256、1992

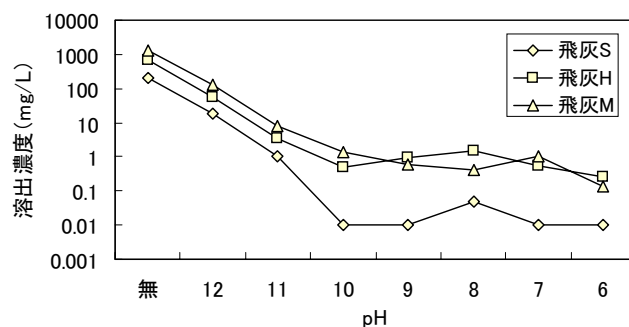


図-2 回収溶液 Pb 濃度

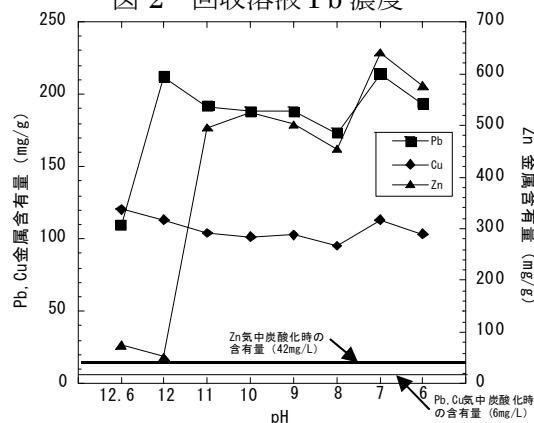


図-3 回収残渣重金属含有量 (飛灰 H)

表-2 回収残渣重金属含有量 (mg/g)

		飛灰S	飛灰M
Pb	大気中	3.43	5.81
	水中	13.1	83.4
Zn	大気中	23.7	40.5
	水中	44	226
Cu	大気中	2.07	5.93
	水中	7.34	40.1