

研究報告

各種焼却灰からのリン、金属等資源回収技術
開発研究(第3報)

- RDF焼却灰からのアルミニウム、金属等回収について -

高橋正昭、岩崎誠二、地主昭博、佐来栄治、
市岡高男、早川修二、加藤進

ごみ等の焼却灰から酸処理により溶出した重金属をアルカリを用いてpH調節によりアルミニウム、重金属を分別回収する方法について試行した。RDF焼却灰に硫酸を用いてアルミニウム、重金属等を溶出させ、Run-1は、この溶液に炭酸水素ナトリウムを、Run-2は炭酸カルシウムを加えてpH5としアルミニウム分をろ過、回収した。更に、このろ液に水酸化ナトリウムを加えてpH10に調節し、重金属含有物を回収した。Run-1の場合には焼却灰100gからアルミニウム回収物36gおよび重金属含有物3.4gをそれぞれ分別回収した。Run-2の場合にはアルミニウム回収物50g、重金属含有物1.5gを回収した。回収物中のアルミニウム含量(Al_2O_3)はRun-1、Run-2それぞれ30.9%、15.8%であった。重金属含有物中には銅、亜鉛、マンガなどが濃縮されていた。

1. はじめに

ごみや各種廃棄物の焼却灰は、日本では年間500万トンに達し、その処分が大きな問題となっている。この問題を解決するため、各種の有効利用法が研究されている。

ごみ焼却灰の有効利用法としては溶融スラゲ化による方法のほか、脱塩してセメント原料、その他の無機材料として使用する方法などがある。しかし、処理コスト、製品の性能などの問題により、多くが廃棄処分されている。

ごみ焼却灰中にはリンは少ないが、アルミニウム、重金属などの資源が多く含まれており、特に重金属の回収は、主に溶融飛灰について研究¹⁾が進められている。

これまでの重金属回収方法は、酸を用いて溶出させた重金属を水酸化ナトリウムを用いて沈殿、回収するもの、あるいは溶媒を用いて抽出処理するものであった。

筆者らは、これまで各種焼却灰の有効利用を図るために、水酸化ナトリウムや溶媒抽出によ

らない方法によるリン、金属等の資源回収の検討を行ってきた^{2,3)}。本報ではRDF(Refuse Derived Fuel)焼却灰について硫酸アルカリ処理によるアルミニウム、重金属等回収法の試行結果を報告する。

2. 試験方法および結果

2.1 RDF焼却灰

RDF焼却灰は県下で発生した一般廃棄物を日本リサイクルマネジメント(RMJ)方式により、固形燃料(RDF)化し、流動層炉で試験的に焼却した灰を用いた。

当該焼却灰は灰色の微粉末であった。塩分が多いことから、あらかじめ重量比(灰:水)1:3の割合で水洗る過後、105℃で乾燥したものを使用した。

2.2 処理方法

処理方法は図1のように焼却灰に希硫酸を加えてpH2以下として焼却灰中のアルミニウム、

重金属等を溶出させる。アルミニウムは pH 5 付近で溶解度が最小となることから、これにアルカリ 1 を加えて pH 5 とし、アルミニウムを沈殿、分離する。さらにアルカリ 2 を加えて pH 10 とし、重金属類を沈殿分離するものである。

今回は処理剤として Run-1 は良好な回収物が得られる組み合わせとしてアルカリ 1 に炭酸水素ナトリウムを、アルカリ 2 には水酸化ナトリウムを用いた。Run-2 にはコスト的に安価な試薬としてアルカリ 1 に炭酸カルシウム、アルカリ 2 には水酸化ナトリウムの組み合わせを用いた。

2.3 回収処理試験

RDF 焼却灰 100g に水 1000 mL 加え、これに硫酸を加えて攪拌し、pH 2.0 にして灰中のアルミニウム、重金属等を溶出させた。これをろ過分離し、残渣は 105 で乾燥した。この際、分離を徹底させるため、残渣に洗浄水 500 mL を加えて攪拌ろ過し、この洗浄液と前述のろ液を合わせてたものにアルカリを加えた。Run-1 は、このろ液にアルカリ 1 として炭酸水素ナトリウム粉末を加えて攪拌を行いながら pH 5.0 とし、アルミニウム分を沈殿させた。これをろ過、回収し、105 で乾燥した。当該アルミニウム回収物についても 500 mL の洗浄水を加えて洗浄し、これらを合わせたろ液には、さらに水酸化ナトリウム粒を加えて攪拌、pH 10 にし、重金属類を沈殿回収した。このろ液を蒸発乾固し、水溶性塩類を回収した。これら回収物の量を表 1 に示す。Run-2 は酸溶出させたろ液にアルカリ 1 として炭酸カルシウム粉末を加えて攪拌を行いながら pH 5 とし、アルミニウム分を沈殿さ

せた。これをろ過、回収し、105 で乾燥した。ろ液には、さらに水酸化ナトリウム粒を加えて攪拌、pH 10 にし、重金属類を沈殿回収した。

酸溶出残渣、アルミニウム回収物は Run-1 と同様に 500 mL の洗浄水によりそれぞれ洗浄を行った。排水は蒸発乾固し、塩分の回収を行った。

2.4 回収物の組成

回収物について蛍光 X 線分析装置（島津製作所製 XRF -1700）により、成分分析を行った。分析結果を表 2 および 3 に示す。当該 RDF 焼却灰は CaO が多量に存在し、これに SiO₂、Al₂O₃ が多く存在した。Cl は 5% であった。酸溶出残渣は CaO、SO₃ が主体であり、灰中に多量に存在したカルシウム分が硫酸処理により硫酸カルシウムを副生したことによるものと考えられた。これに一部、酸不溶性の珪素、アルミニウムなどに由来すると思われる SiO₂、Al₂O₃ 等の成分から構成されていた。酸処理により灰中の Cl 分は大幅に減少した。溶出した酸可溶性アルミニウム分のほとんどはアルミニウム回収物中に回収された。Run-1 の場合にはアルミニウム回収物は Al₂O₃ の他に SiO₂、が多量に含まれていた。これは酸処理により一部溶解した珪素分とカルシウム分が硫酸処理により硫酸カルシウムを副生したことによるものと考えられた。これに一部、酸不溶性の珪素、アルミニウムなどに由来すると思われる SiO₂、Al₂O₃ 等の成分から構成されていた。酸処理により灰中の Cl 分は大幅に減少した。溶出した酸可溶性アルミニウム分のほとんどはアルミニウム回収物中に回収された。Run-1 の場合にはアルミニウム回収物は Al₂O₃ の他に SiO₂、が多量に含まれていた。これ

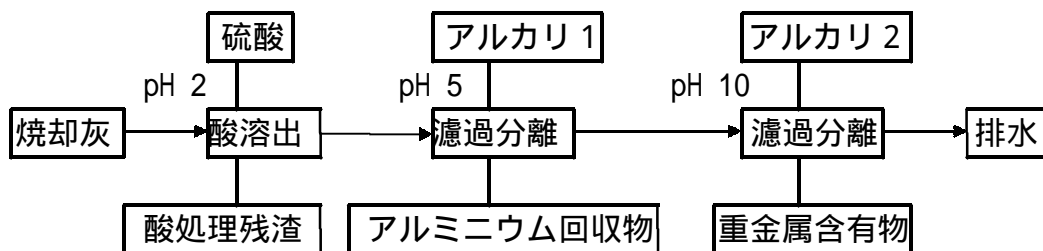


図 1 処理方法フロー

表1 回収物量等

| | 硫酸 | アルカリ 1 | アルミニウ ム回収物 | アルカリ 2 | 重金属含 有物 | 排水中塩類 |
|-------------------|-----|---------------------------|---------------|------------|------------|-------|
| Run 1 焼却灰 100g | 63g | NaHCO ₃ 26g | 36g | NaOH 1g | 3.4 | 33.5 |
| Run 2 焼却灰 100g | 63g | CaCO ₃ 18g | 50g | NaOH 1g | 1.5 | 12.5 |

表2 回収物等の組成(Run 1)

| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Cl | SO ₃ | P ₂ O ₅ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | 他 |
|-----------|------|------------------|--------------------------------|------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----|
| 原灰 | 30.4 | 29.4 | 18.4 | 5.3 | 2.4 | 2.8 | 3.2 | 1.1 | 7.0 |
| 酸処理 残渣 | 29.5 | 14.4 | 5.4 | 0.2 | 44.7 | 0.2 | 2.2 | 0.2 | 3.2 |
| Al回収 物 | 0.2 | 40.0 | 30.9 | 1.1 | 18.1 | 5.8 | 0.8 | 2.2 | 0.9 |
| 排水中 塩類 | 2.7 | <0.1 | 0.1 | 12.3 | 47.4 | <0.1 | <0.1 | 34.1 | 3.4 |

表3 回収物等の組成(Run 2)

| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Cl | SO ₃ | P ₂ O ₅ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | 他 |
|------------|------|------------------|--------------------------------|------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|------|
| 原灰 | 30.4 | 29.4 | 18.4 | 5.3 | 2.4 | 2.8 | 3.2 | 1.1 | 7.0 |
| 酸処理 残渣 | 28.8 | 14.9 | 6.9 | 0.2 | 42.0 | 0.7 | 2.3 | 0.2 | 4.0 |
| Al回収 物 | 22.2 | 18.2 | 15.8 | 0.7 | 39.4 | 2.1 | 0.6 | 0.1 | 0.9 |
| 重金属 含有物 | 11.9 | 3.4 | 5.1 | 16.1 | 14.9 | 0.5 | 24.7 | 0.9 | 22.5 |
| 排水中 塩類 | 14.4 | <0.1 | 1.3 | 29.2 | 24.0 | <0.1 | <0.1 | 12.4 | 18.7 |

は酸処理により一部溶解した珪素分がアルミニウム回収物に移行したものと思われた。また、Run-2 の場合には、これにCaO、SO₃などが含まれていた。

これはアルカリ1として使用した炭酸カルシウムと硫酸との反応により生成した硫酸カルシウムが混在しているものと考えられた。このため回収物中の Al₂O₃ の割合はRun-1の場合には30.9%、Run-2の場合には15.8%と低く、これをアルミナあるいはアルミニウム原料として供するためには更に精製が必要と考えられた。

重金属含有物中にはMnO、ZnO、CuOがそれぞれ、3.4%、7.2%、6.4%と比較的多量に存在し、溶出した金属が濃縮、回収されることが示唆された(図2、3および4)。なお、PbOは硫酸を用いているため灰からの溶出は少なく、アルミニウム回収物および重金属含有物中には少なかった(図5)。

排水中の塩類はRun-1の場合には原灰に由来するClのほかにNa₂O、SO₃が多く存在し、処理に用いた硫酸とアルカリの反応により生成した塩類によるものと考えられた。Run-2の場合にはCaO、SO₃が多く、同様に酸、アルカリの反応により生成した硫酸カルシウムによるものと考えられた。

2.5 アルミニウム回収物の利用用途試験

アルミニウム回収物中のアルミニウムの含量が低く、アルミニウム回収物をそのままアルミナとして有効利用は困難と考えられたことから回収物を他の用途に使用する可能性の検討を行った。当該回収物には SiO₂ 分が多く含まれていることから珪酸質の吸着材の可能性が考えられた。そこで、当該アルミニウム回収物を乾燥したものについて吸着性能試験を行った。メチレンブルー法による試験結果を表4に示す。Run-1のアルミニウム回収物は乾燥によりガラス状となり、吸着性は認められなかった。

Run-2の回収物は活性炭や活性アルミナには及ばないものの、吸着性能を示し、吸着材としての可能性を示した。

表4 吸着能試験結果

| | メチレンブルー吸着能 (mg/g) |
|-----------------|-------------------|
| アルミニウム回収物 Run 1 | 0 |
| アルミニウム回収物 Run 2 | 5 ~ 6 |
| 活性アルミナ (市販品) | 9 |
| 活性炭 (市販品) | 360 |

3.まとめ

ごみ焼却灰の資源化を図るため、RDF焼却灰について硫酸と各種アルカリを用いてアルミニウム、重金属等を回収する方法について検討を行った。

その結果、

- (1) 当該処理により、焼却灰からアルミニウム回収物、重金属含有物、塩分を分離することができた。
- (2) アルミニウム回収物はRun-1の場合には、主にSiO₂、Al₂O₃から構成されていた。Run-2の場合には、これにCaO、SO₃が混入していた。回収物中のアルミニウム含量は期待したものよりも、はるかに低濃度であった。
- (3) アルミニウム回収物は吸着性が認められ、吸着材として利用できる可能性を示した。
- (4) 重金属含有物は銅、亜鉛などが濃縮されており、資源回収の可能性を示した。
- (5) 排水は塩類が主体であり、環境中への排出は容易と考えられた。

これらの結果はRDF焼却灰から資源回収の可能性の方向を示したものであるが、焼却灰は排出源により、多種多様であり、今後とも各種焼却灰について試験を行っていく必要がある。さらに、回収物の利用用途、工業的処理方法等の検討など詳細な検討が必要であり、とくに処理コストを含めた処理技術の確立へは多くの課題がある。

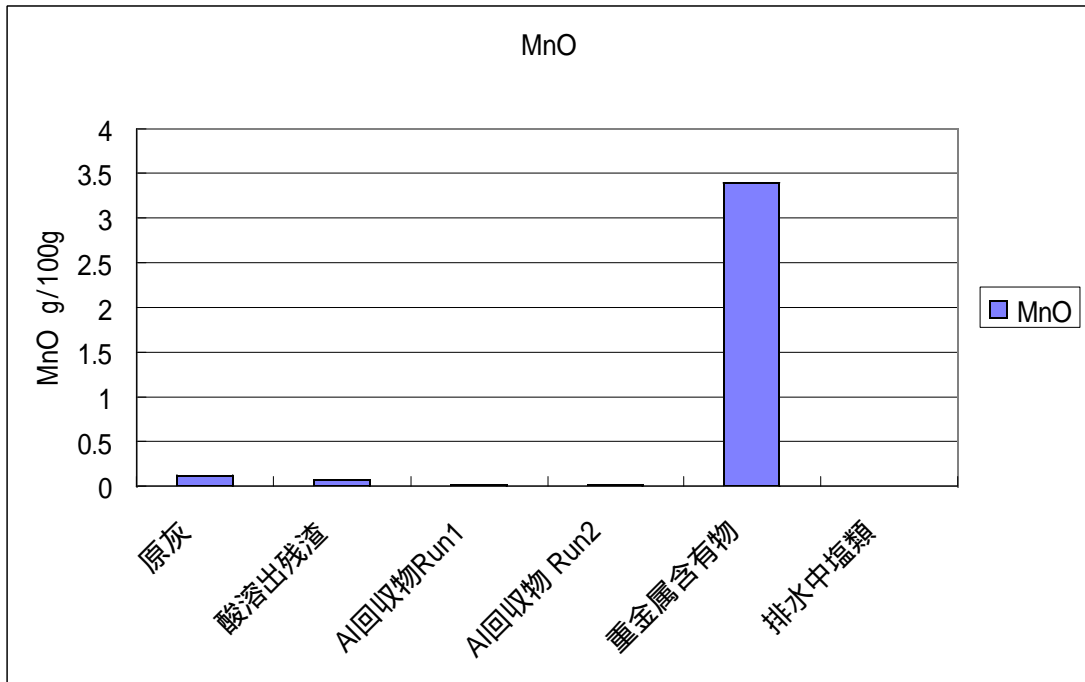


図2 回収物中のMnO含量

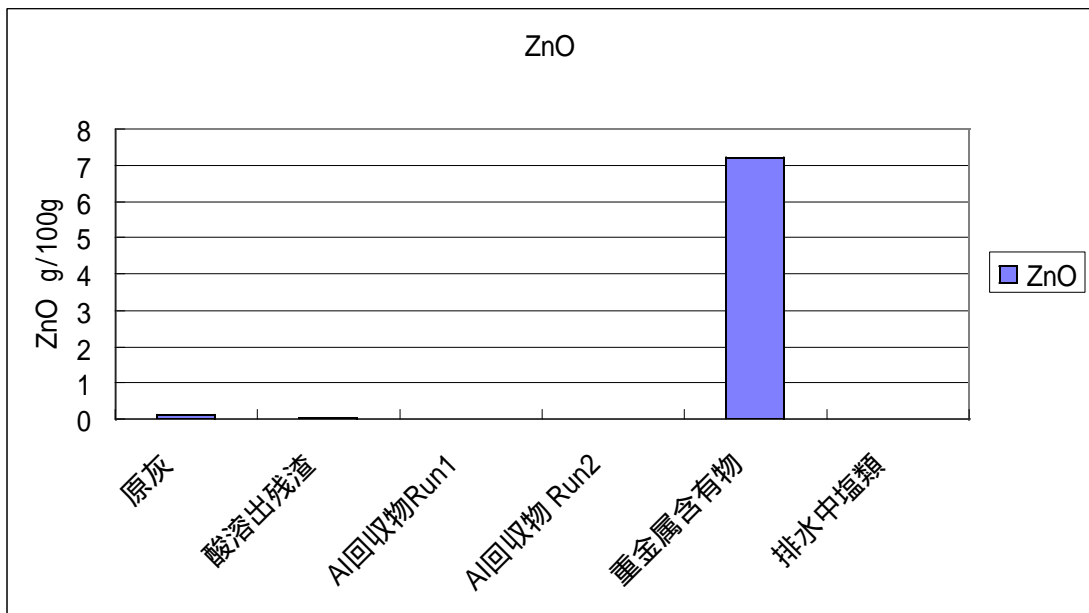


図3 回収物中のZnO含量

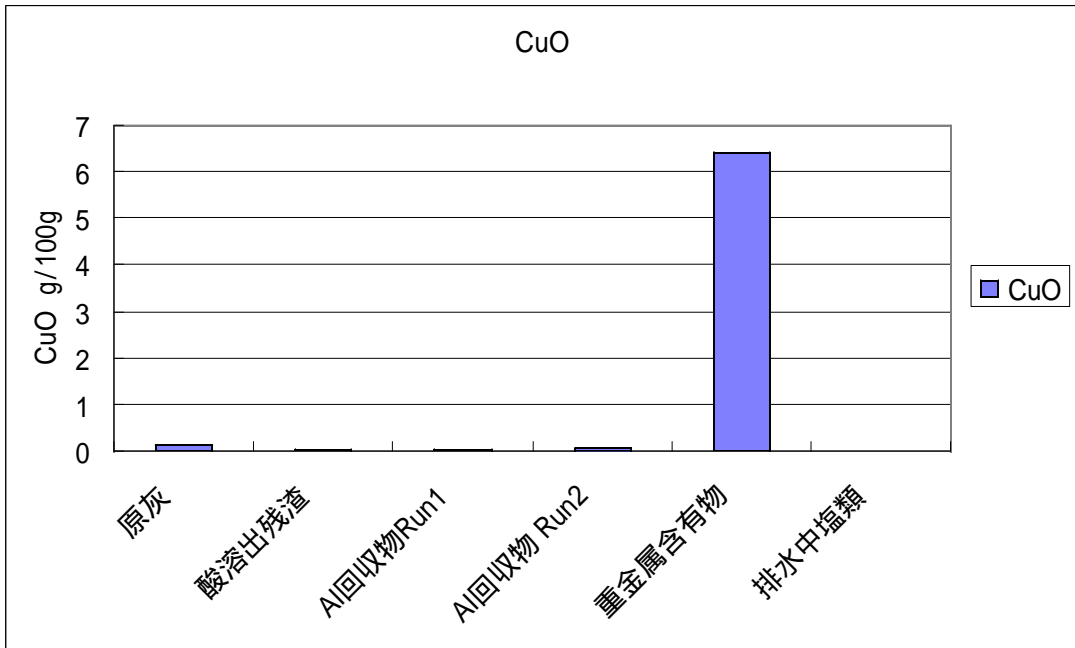


図4 回収物中のCuO含量

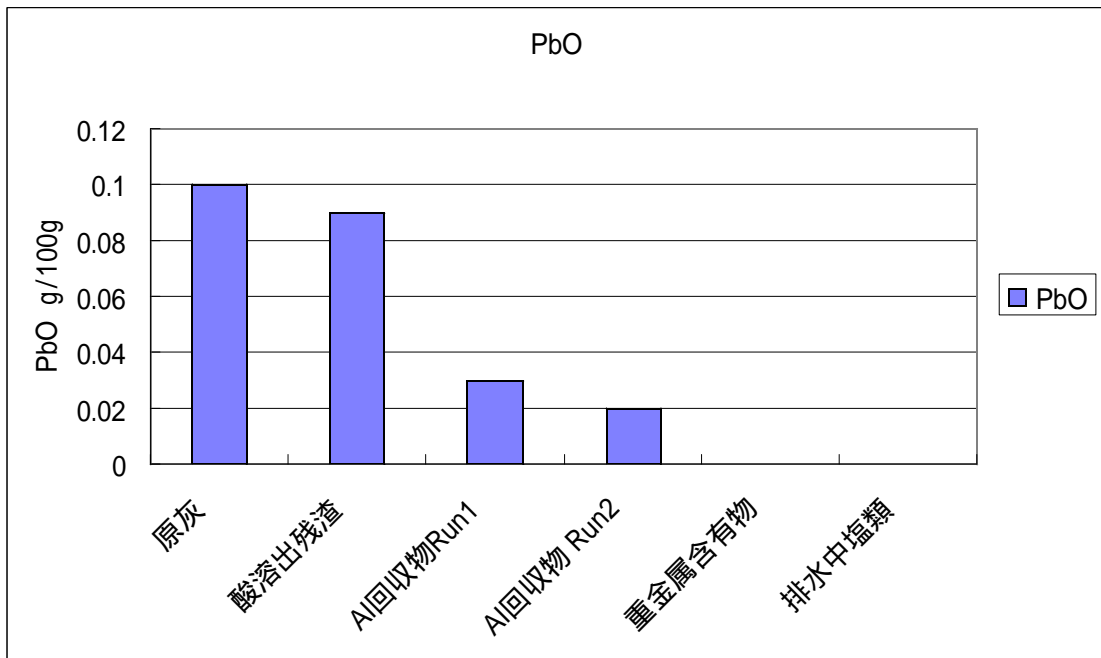


図5 回収物中のPbO含量

参考文献

- 1) 河端博昭、木成寿秀、片山学：溶融飛灰からの金属類分離回収技術、第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.488-490(1996)
- 2) 島洋久、高橋正昭：焼却灰からの各種資源回収法、月刊「水」、Vol 39-7(No552)、36-40(1997)
- 3) 高橋正昭、島洋久：焼却灰からの各種資源回収法、「下水汚泥の再利用化技術開発の動向について」講習会資料、工業技術会(1997)

study on Technology to Recover Various Elements
from Incineration Ashes (II)
- Aluminum and Heavy Metals Recovery
from Incinerated Refuse Derived Fuel -

Masaaki TAKAHASHI, Seiji IWASAKI, Akihiro JINUSHI, Eiji SARAI,
Tkao ICHIOKA, Susumu KATO, Syuj HAYAKAWA

A bench-top study of aluminum and heavy-metal recovery from the incinerated ashes of refuse derived fuel (RDF), using acid extraction and pH control, was conducted for a fundamental analysis. The controlled experiment began by adding sulfuric acid to ashes of incinerated RDF for elution of the aluminum. The acid worked reduce the pH level to below 2, which allowed the aluminum and heavy metals in the ashes to be extracted.

On run 1 sodium bicarbonate was added for increased precipitation of the extracted aluminum, to adjust the pH level to 5, on run 2, calcium carbonate was added, then the same procedure as which run 1 was conducted. Eluted heavy metals, such as zinc, copper and manganese, were precipitated by the addition of sodium hydroxide, to bring the pH level to 10. On run 1, 36g of aluminum and 3.4g of heavy metals were recovered from 100g of ashes, on run 2, 50g of aluminum and 1.5g of heavy metals were recovered as well, The aluminum oxide content in the recovered material was 30% on run 1 and 15% on run 2 and it indicates the capability to serve as an absorbent.