

循環型社会形成推進科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名＝ 焼却灰及びばいじんにおけるレアメタルの賦存量とその回収に関する研究

研究番号＝ K2002、K2176

国庫補助金精算所要額(円)＝ 36,202,000

研究期間(西暦)＝ 2008～2009

代表研究者名＝ 武田信生(立命館大学)

共同研究者名＝ 吉原福全、樋口能士(立命館大学)

高岡昌輝、大下和徹(京都大学)

嶋田真次(株式会社島津テクノリサーチ)(2008年度)

村上忠弘(2008年度)、向井明、内海尚樹(ダイネン株式会社)

1.1 研究目的

ごみ焼却過程で発生する焼却灰等は有望な鉱脈として注目を浴びている。本研究は、焼却灰等からのレアメタルの回収を通じて、「循環型社会の形成及び資源リスクの緩和」、「レアメタル回収・資源化産業の振興」、「レアメタル備蓄戦略の強化」に寄与するとともに最終処分問題の緩和をはかることを目的とするものである。具体的には、レアメタルにおける焼却灰等の資源的価値を判定するのに必要なデータを可能な限り広範囲にわたって取得するとともに、正確な賦存量を推定するため分析方法の検討を行った。レアメタル回収技術についても広く情報を収集し、地球環境調和型回収方法の開発に向けた様々な検討を行うことを目的とした。

1.2 研究方法

1.2.1 レアメタルの分析

大都市又は中小都市を対象として、焼却施設 13、溶融施設 1、埋立処分場 1 の 15 施設で、飛灰 18(焼却飛灰 16、溶融飛灰 2)、焼却灰 22、溶融スラグ 1、埋立コア試料 9、延べ 50 のサンプル

ルを採取し、55 元素を ICP-AES で分析した(図 1、2)。白金族は極めて価値が高いが、濃度が低く、分析が難しいため、テルル(Te)共沈法による特別な処理(図 3)を行い、ICP-MS で測定した。これらの結果から、銀、パラジウム(Pd)、白金(Pt)の日本全国の賦存量を推定した。

1.2.2 各種メタル回収工程に関する検討

焼却残渣の濃度分析結果をもとに回収を検討するメタルは、飛灰水洗液からリチウム(Li)、水洗工程での磁気分離物からコバルト、ネオジム等、同工程の残渣から銀、貴金属を設定した。銀及び貴金属は発生期の水素による還元を試み(図 4)、還元されたメタルの分離・濃縮は静電気による方法を検討した(図 5)。Li は、既に開発されている吸着材による海水からの Li 回収技術の適用可能性を検討した。またバクテリアリーチングで、銀、銅等 10 種のメタルにつき溶出挙動を観察した(図 6)。バクテリアリーチングは、焼却灰等を充填したカラムを製作し、カラム 1 では降雨と硫酸(硫黄酸化細菌による硫酸の層内蓄積)、カラム 2 はブランク試験、カラム 3 では硫酸のみを散水し、流出可能な金属類を観察した。これらと同時に熔融飛灰からの溶媒抽出では、銀、カドミウム(Cd)、アンチモン(Sb)を対象とし、表 1 の最適条件のもと図 7 によるプロセスにより行った。抽出による生じる現象を明らかにするため、X線吸収微細構造(XAFS)測定を高エネルギー加速器研究機構の PF-AR のビームライン NW10A で行った。

1.3 結果と考察

焼却残渣中には多種類のメタルが検出された(図 8)。多くは鉱石品位に達しなかったが、銀は鉱石品位以上であった。Pd と Pt の分析では Te 共沈法を用いて正確な濃度を得て、賦存量が求められた(図 9)。

残渣の乾式還元回収実験では水素は主に焼却灰等の銅の還元消費された(表 2)。還元物の静電分離・濃縮試験では、分離前濃度に対し分離後では、銀は約 1/2、銅は約 1/4 となった(表 3)。Li は飛灰の水洗液に多く存在し(表 4)、約 100 倍の濃縮が可能で、図 10~12 に示す結果により、「海水からの Li 回収技術」が適用可能であった。磁選物はいずれも資源的価値を有する濃度ではなかった(表 5)。バクテリアリーチングでは銀のように中性付近で高い溶出が観察されるも

のもあった(図 13)。溶融飛灰からの銀、Cd、Sb の抽出は、銀、Cd は抽出されやすく、Sb はされにくいことがわかった(図 14)。

1.4 結論

本研究により、焼却灰及びばいじんについては、多種類のレアメタルが検出されたが、その多くは、濃度が鉱石品位に達しない低レベルのもので、銀など鉱石品位並のものもあった。貴金属など極めて濃度が低いが資源的価値が高い元素については分析方法の検討が必要であった。賦存量としては国内需要の 5-10%を占めるものもあり、ポテンシャルは秘めていた。回収技術に関する検討は様々な方法(水洗、磁選、乾式還元、静電分離、バクテリアリーチング、溶媒抽出)が検討された。Li については、「海水からの Li 回収技術」が適用できることが実験的に確かめられたが、他のレアメタルについては、いずれも単独で回収する技術の開発に至らず、様々な課題が残された。今後は、基本原理のメカニズム解明を通じて、それら抽出・分離・回収効率を上げることが必要となろう。

添付図表

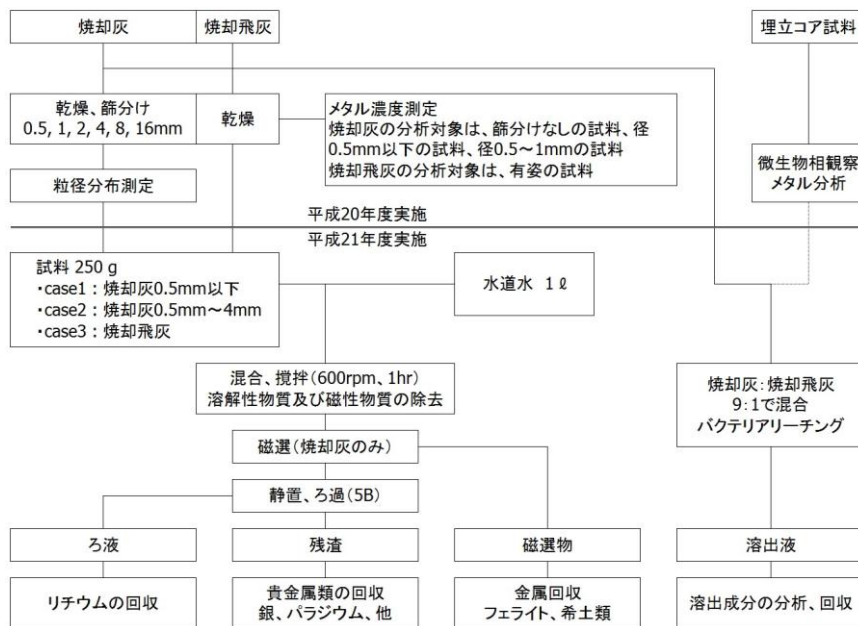


図 1 レアメタルの分析と回収メタル

1																				2
H																				He
3	4									5	6	7	8	9	10					
Li	Be									B	C	N	O	F	Ne					
11	12																			
Na	Mg																			
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
55	56	●	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86			
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			

以下略

●ランタノイド

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

■ 我が国でレアメタルと称されているもの。
ただし、21のSc、39のY、57-71のランタノイドは1族種(希土類)とカウントする、31族種、46元素。
■ 貴金属、又はベースメタルとして追加、9元素。

図 2 分析対象メタル

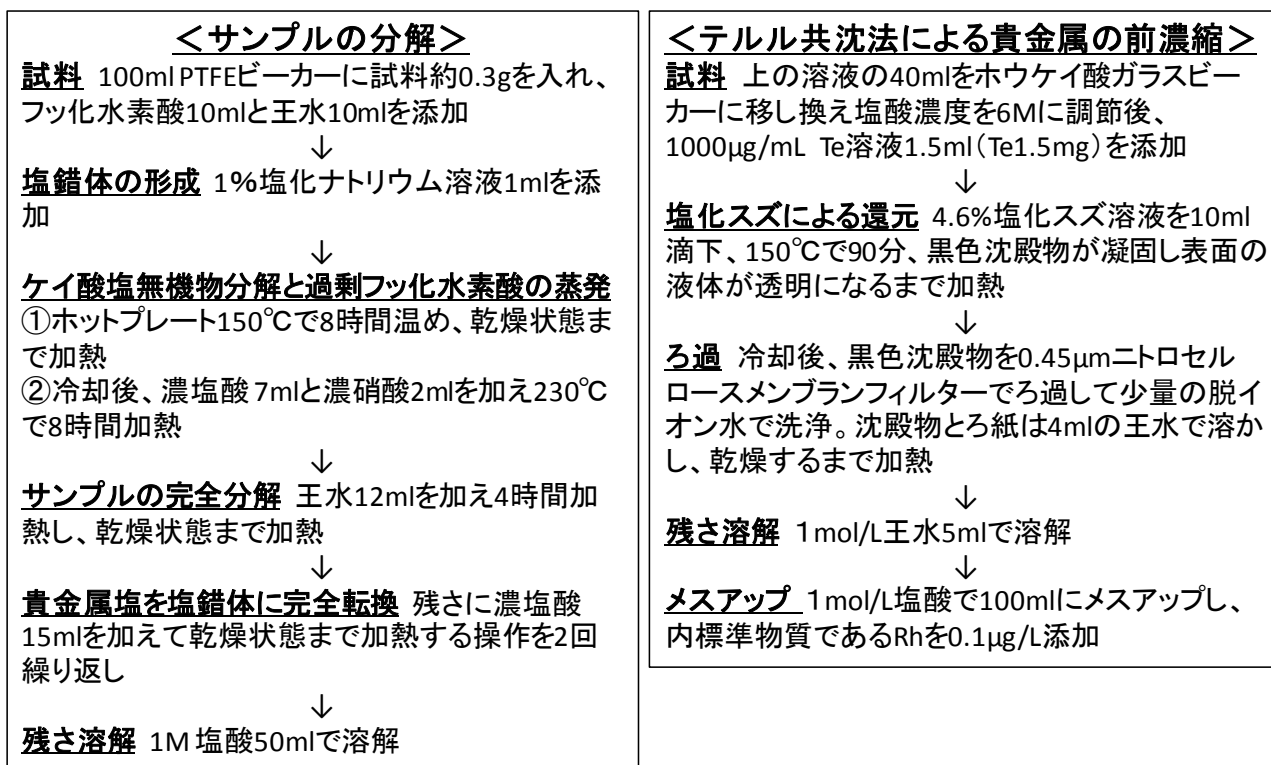


図3 テルル共沈法による分析フロー

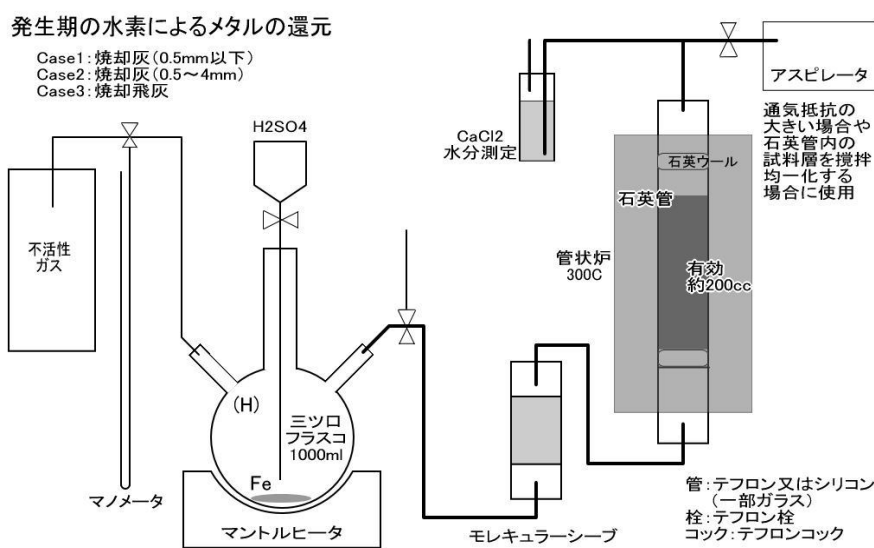


図4 金属還元装置の概要

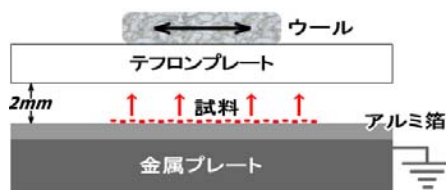


図5 静電分離試験

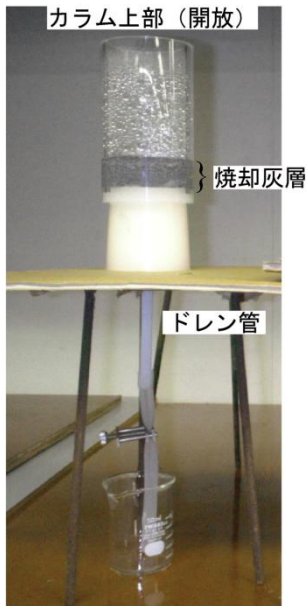


図 6 焼却灰充填コラム

表 1 溶融飛灰からの Cd、Sb 抽出条件

	抽出溶媒	固液比 (L/S)	攪拌時間	抽出溶媒濃度
1段階目	蒸留水	10	1h	—
2段階目	酢酸アンモニウム	20		1mol/L
3段階目	硫酸	20		3.88vol.%
4段階目	酢酸ナトリウム	10		3mol/L

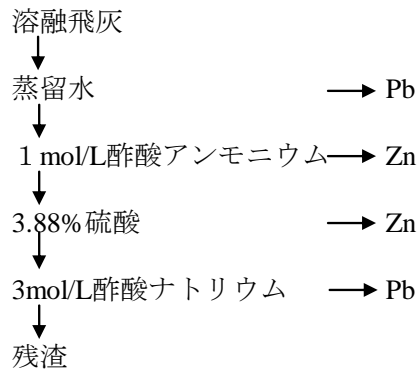


図 7 溶融飛灰からの銀、Cd、Sb 抽出プロセス

(溶融飛灰中に含まれる亜鉛および鉛の回収プロセスを提案することを目的とし、固体試料中の重金属の形態分画方法である逐次抽出法をベースとした 4 段階抽出プロセスである)

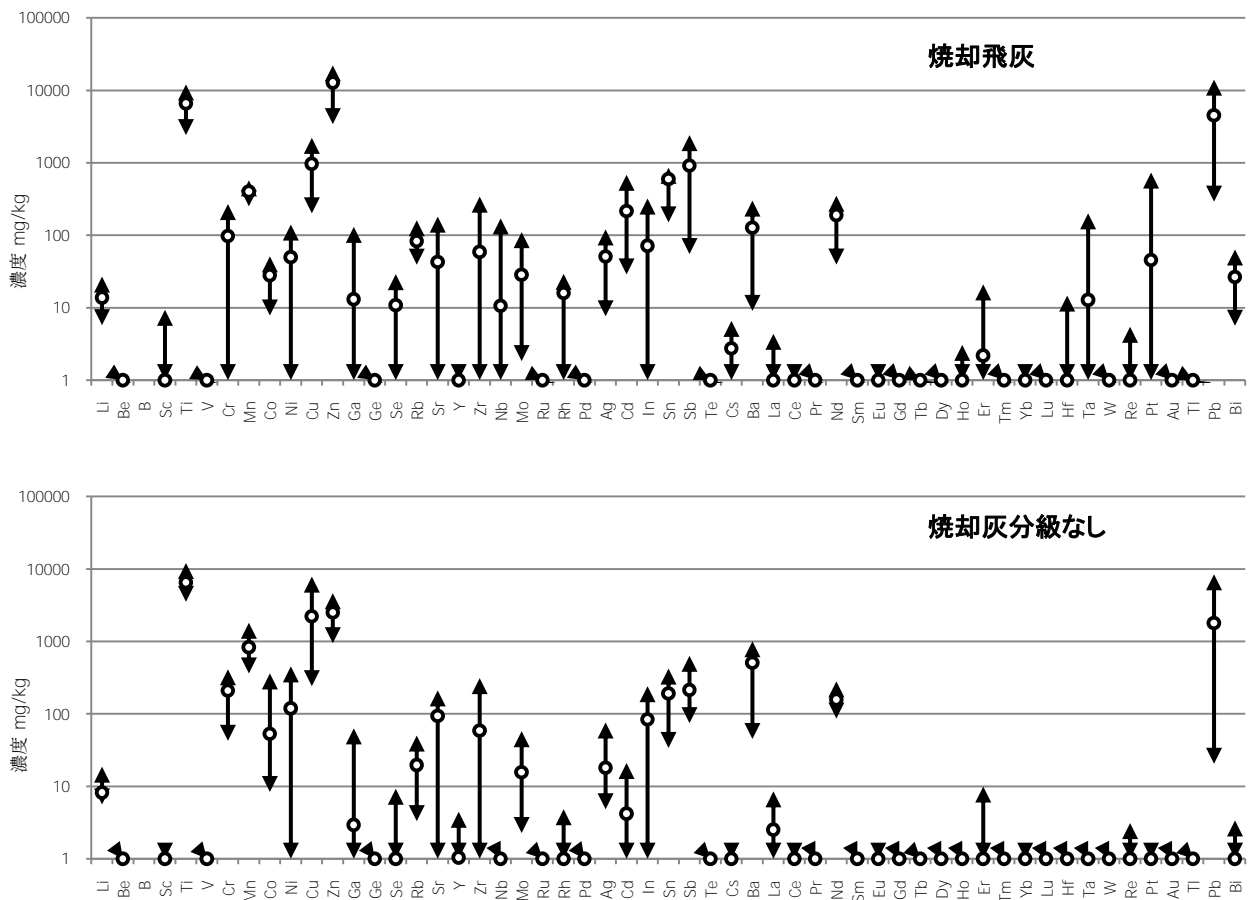


図 8 焼却飛灰及び焼却灰中のレアメタル濃度範囲(1mg/kg 以下(ndを含む)の値は 1mg/kg とした)

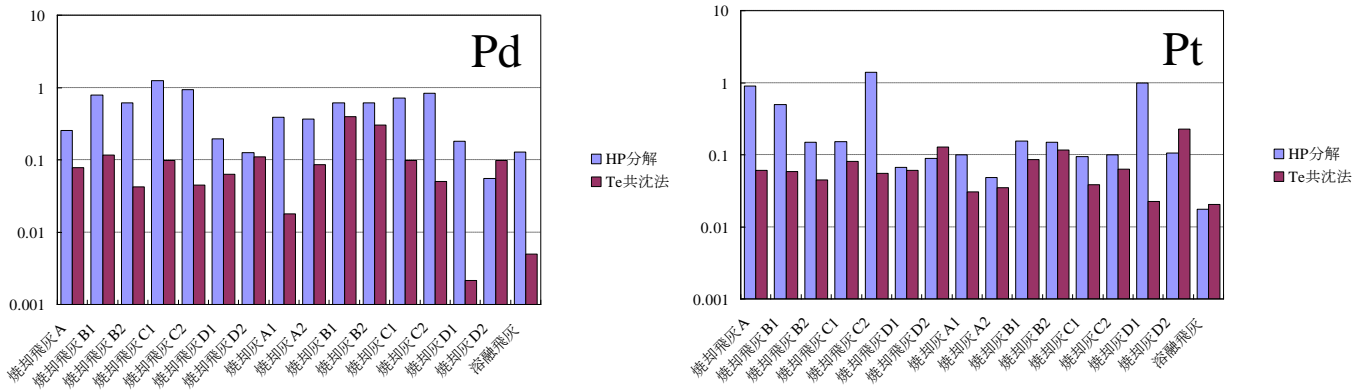


図9 HP分解とテルル共沈法を用いた分解の元素別濃度比較

(焼却残さ中の Pd は 531kg であり、国内総需要 46.6t の 1.1%に相当。焼却残さ中の Pt は 331kg であり、国内総需要 29.7t の 1.1%相当。)

表2 還元反応による水素消費量 (mg/kg)

試料	H 消費量	Cu 換算値	Cu 分析値	Ag 分析値
Case 1	99	3,140	3,028	20
Case 2	82	2,611	4,853	17
Case 3	106	3,351	1,981	58

表3 分離前後のメタル濃度 (mg/kg)

	Ag	Cu
分離物濃度	20~38	503~519
分離前濃度	58	1,981

表4 焼却灰等の水洗液の性状 (pH 以外は mg/l)

試料	pH	Ba	Ca	K	Li	Mg	Na	Sr	Br	Cl	SO4
焼却飛灰ABCD	10.6	3.2	9,900	42,000	1.4	0.9	21,000	11.5	310	37,000	1,000
焼却飛灰C2	9.2	1.8	4,300	22,000	5.0	2.1	18,000	8.5	360	31,000	1,600
溶融飛灰D	10.3	1.6	5,600	28,000	4.4	0.8	47,000	7.0	630	69,000	2,100
焼却飛灰FGH	10.3	1.6	3,800	12,000	3.8	1.0	11,000	4.1	480	26,000	1,800
溶融飛灰E	7.5	1.0	1,200	5,400	3.5	163	26,000	8.8			
焼却灰ABCD(~0.5)	11.5	0.13	67	590	0.05	0.07	2,000	0.31			
焼却灰ABCD(0.5~4)	10.8	0.02	69	180	0.01	ND	650	0.14			
焼却灰C2(~0.5)	11.2	0.14	180	580	0.08	0.08	1,700	0.71			
焼却灰C2(0.5~4)	11.1	0.05	190	220	0.02	ND	650	0.31			
埋立浸出水					0.006						
埋立浸出水処理水					0.004						
海水	8.1	0.016	417	399	0.17	1280	10,780	7.8	67	19,360	2,650

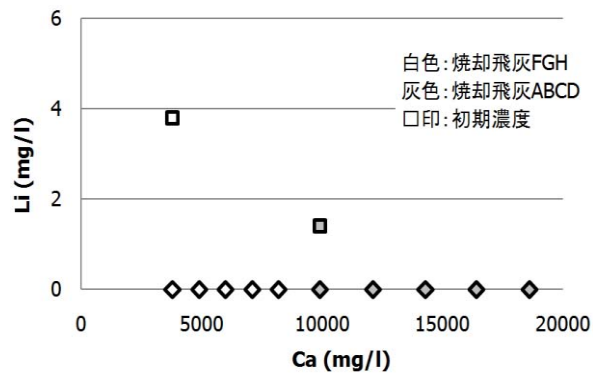


図 10 リチウム吸着におけるカルシウムの影響(1)

カルシウム濃度 4,000~20,000mg/l で良好なリチウムの吸着が示された

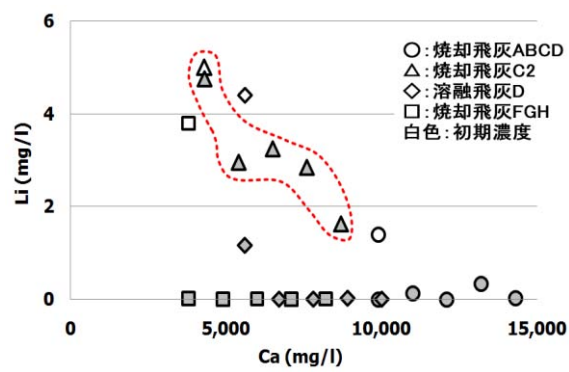


図 11 リチウム吸着におけるカルシウムの影響(2)



図 12 リチウム吸着におけるカルシウムの影響(3)

表 5 磁選物分析結果(mg/kg)

	Co	Cr	Mn	Ni	Rare Earth			
					Dy	Nd	Pr	Sm
焼却灰ABCD 0.5mm以下	470	2,660	2,820	1,460	1.0	160	320	17
焼却灰ABCD 0.5~4mm	66	1,710	3,080	1,120	nd	69	370	33
焼却灰C2 0.5mm以下	290	1,970	2,600	1,390	2.5	140	290	27
焼却灰C2 0.5~4mm	120	1,050	2,590	970	nd	140	410	28

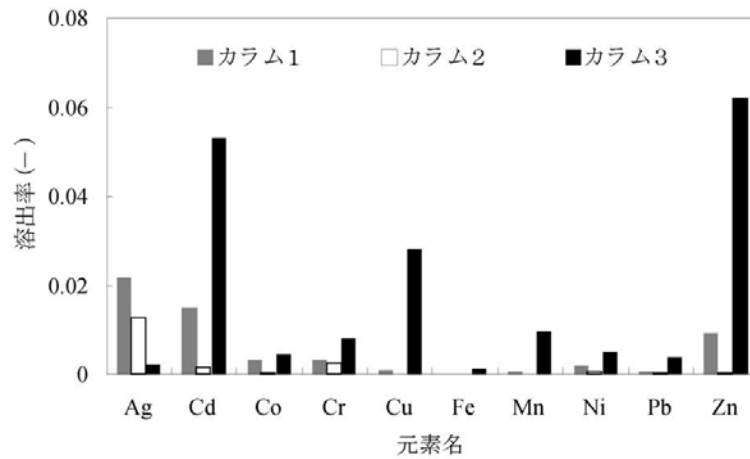


図 13 32 日後までの溶出量から計算される各金属類の溶出率

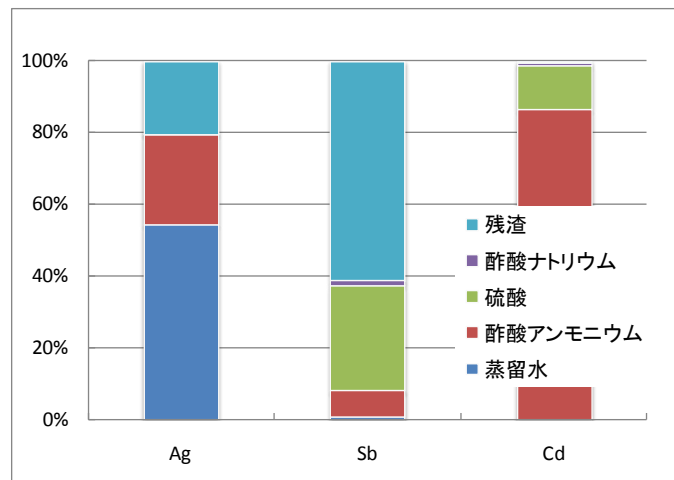


図 14 溶融飛灰からの Ag、Sb、Cd の抽出結果

(Ag については、54.2%が蒸留水に、25.3%が酢酸アンモニウムに、合計で約 80%が分画された。Cd については 86.3%が酢酸アンモニウムに分離抽出され、Sb については 29.3%が分画されたが、最終残さに 61.5%が残留。)

英文概要

研究課題名 = A study on rare metal content in fly/bottom ashes and metal recovery from them

代表研究者名 = TAKEDA Nobuo (Ritsumeikan University)

共同研究者名 = YOSHIHARA Yoshinobu, HIGUCHI Takasi (Ritsumeikan University)

TAKAOKA Masaki, OSHITA Kazuyuki (Kyoto University)

SHIMADA Shinji (SHIMADZU Techno-research Corporation)(2008)

MURAKAMI Tadahiro(2008), MUKAI Akira, UTSUMI Naoki (DAINEN Corporation)

要旨 =

As a result of rare metal determination in the fly/bottom ashes and the molten slag, many metals were detected. The concentrations of them were low comparing with ore quality, but some metals such as silver were found as valuable as ore. A few of precious metals in the fly/bottom ashes amount to 5-10% of domestic demand, and they were found potentially very valuable as well as determination of them should be fixed.

Matal recovery tests were tried, which were desalt, magnetic separation, chemical reduction in dry process, electrostatic precipitation, bacteria leaching, and solvent extraction. Among the tests, it was demonstrated that the technology of selective lithium recovery from seawater can be applied to the recovery from the waste water from fly ash desalting process, although the other matals were difficult to develop a recovery system, and brought another problems.

For the further study it will be required to improve the efficiency of recovery, extraction and separation through resoluting the mechanism of the fundamentals.

キーワード =

rare metals, precious metals, fly/bottom ashes, metal recovery, solvent extraction