平成 23 年度
環境研究総合推進費補助金　研究事業
総合研究報告書

溶融施設の負荷削減とメタル回収に関する研究

K22004、K2349

平成 24 年 3 月

（代表研究者）　立命館大学　武田　信生
立命館大学　吉原　福全
立命館大学　樋口　能士
京都大学　高岡　昌輝
京都大学　大下　和徹
北九州市立大学　吉塚　和治
ダイネン株式会社　向井　明
ダイネン株式会社　内海　尚樹

補助事業名　環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 22 年度～平成 23 年度）
所管　環境省
国庫補助金　21,847,000 円
研究課題名　溶融施設の負荷削減とメタル回収に関する研究
研究期間　平成 22 年 4 月 1 日～平成 24 年 3 月 31 日
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（立命館大学）
樋口 能士（立命館大学）
高岡 昌輝（京都大学）
大下 和徹（京都大学）
吉塚 和治（北九州市立大学）
向井 明（ダイネン株式会社）
内海 尚樹（ダイネン株式会社）

第 1 編　目次

第 1 章　研究の目的及び方法

1.1 目的 …… 1-1

1.2 方法 …… 1-1

【参考文献】

第 2 章　溶融施設の調査

2.1 対象施設の選定 …… 1-3

2.2 調査項目、方法 …… 1-4

2.2.1 試料の確保

2.2.2 飛灰、耐火物等の分析項目、前処理、分析方法

2.2.3 耐火物の熱負荷試験

2.2.4 溶融対象物の物理組成

2.2.5 メタルの回収

【参考文献】

第 3 章　負荷の削減

3.1 溶融施設の運営状況 …… 1-8

3.2 排ガスの状況 …… 1-11

3.2.1 施設 C

3.2.2 施設 D

3.2.3 施設 I

3.3 飛灰等の性状 …… 1-15

3.3.1 飛灰等の性状

3.3.2 飛灰等水洗液の性状

3.4 耐火物及び炉内生成物の状況 …… 1-20

3.4.1 施設 B 立入調査

3.4.2 施設 D 立入調査

3.4.3 耐火物等の性状

3.5 耐火物の熱負荷試験 …… 1-31

3.5.1 耐火物供試体

3.5.2 焼却飛灰供試体

3.5.3 実験条件

3.5.4 分析等

3.5.5 試験結果

3.5.5.1 外観

3.5.5.2 溶出試験

3.5.5.3 SEM 解析

3.6 焼却灰中の塩類による焼却飛灰の質的改変への影響 …… 1-47

3.7 溶融対象物の物理組成 ····· 1-48
3.7.1 溶融対象物の分級
3.7.2 粗粒対象物
3.7.3 高度分離による負荷削減の可能性
【参考文献】
第 4 章 メタルの回収
4.1 飛灰等のメタル濃度 ····· 1-53
4.1.1 ごみ処理施設
4.1.2 溶融炉生成物
4.1.3 下水処理施設
4.1.4 金を含む下水汚泥溶融飛灰の資源的価値
4.2 吸着剤による脱塩廃液からのリチウム回収 ····· 1-64
4.2.1 リチウム吸着剤の開発
4.2.2 リチウム回収実験
【参考文献】
4.2.3 脱塩廃液からのリチウム回収
【参考文献】
4.3 電気二重層による脱塩廃液の処理および金属の回収 ····· 1-77
4.3.1 電気二重層を用いたイオン除去
4.3.2 実験 I
4.3.2.1 実験 I の装置および方法
4.3.2.2 実験 I の結果と考察および今後の課題
4.3.3 実験 II
4.3.3.1 実験 II の装置および方法
4.3.3.2 実験 II の結果および考察
【参考文献】
4.4 バクテリアリーチングによるメタル回収の可能性 ····· 1-85
4.4.1 目的
4.4.2 実験内容
4.4.2.1 想定しているレアメタル回収の原理
4.4.2.2 実験概要
4.4.2.3 実験方法
4.4.3 実験結果
4.4.4 まとめ
第 5 章 結論 ····· 1-91
研究発表
謝辞
巻末資料

第 1 編　負荷削減及びメタル回収の検討

第 1 章　研究の目的及び方法

1.1 目的

一般廃棄物焼却施設で発生する焼却灰や焼却飛灰を処理する溶融施設については、運営経費の増大が施設を管理する自治体等の財政を圧迫する要因になっている。主な経費は熱源費と炉（特に耐火物）の補修費であり、これらのほか腐食や摩耗のため設備や部品の更新を余儀なくされている。経費削減策として、溶融炉への負荷の量的削減に加え、溶融対象物の質的改変を通じて耐火物の長寿命化、設備の腐食進行の緩和、排ガス処理設備の負荷の削減等を図る方策も検討されるべきである。本研究では、溶融対象物の**量的削減**、および**質的改変**として焼却飛灰の水洗による塩類の除去、さらなる量的削減として溶融不適物の高度分離を提案し、これらにより溶融施設の運営経費削減に寄与し、合わせて、水洗工程で発生する廃液にリチウムが、残渣に銀等がそれぞれ存在することに鑑み、これらから**資源を回収**することにより循環型社会の形成及び資源リスクの緩和に寄与することを目的とした。

1.2 方法

（溶融対象物の質的改変）

焼却飛灰中の水溶性塩類濃度を実測又は既存データにより把握し、これをもとに塩類の除去効果を検討する。実際の施設を使っての作業は困難であるため、シミュレーション又は既存事例をもとに検討を行う。検討項目は次のとおりである。

・溶融施設における排ガス量及び濃度（ばいじん、塩化水素、他）、溶融飛灰性状の変化
・溶融施設における排ガス処理に係る薬品使用量の変化
・飛灰水洗や、溶融施設での排水処理設備にかかる負荷の変化
・溶融設備の腐食、損傷等の場所、経過、程度
・溶融施設全体の負荷の変化
・溶融施設の負荷の変化に伴う埋立地の負荷の変化

（溶融対象物の量的削減）

上記の水洗による量的削減に加えて次の削減策を検討する。

本来の焼却灰とは物が燃えた後に残るものを指すが、実際の焼却灰にはガラス、陶磁器、土砂・砂礫等の不燃物で溶融する必要性が高くないものが少なからず含まれる。溶融施設にはこれらのものを除くために各種工程が備わっているが、必ずしも全ての溶融不適物が除かれているわけではない。まずは、これらの工程における、溶融不適物の除去状況を調査するとともに、中間生成物の物

理・化学組成分析により、高度分離と資源の回収による量的削減の可能性を検討する。

（資源の回収）

焼却残渣洗浄廃水には多種の元素が溶解している。そのうちリチウムの回収に注目すると、海水中のリチウムの分離濃縮技術が当該廃液中のリチウムの分離濃縮に適用できることは実験室規模で確認されている。ここでは、実験室規模でリチウムの溶離方法を確立したうえで、規模を拡大した吸着装置を製作し、溶融施設の現場でリチウムの回収実験を行う。装置の規模は最大 5L/hr 程度で、飛灰の溶解、脱カルシウム、固液分離、原料液の調整はバッチ式で行う。水洗残渣には銀等の有価物が含まれることがわかっており、その回収については、平成 21 年度に行った「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」の成果を超える有効な分離・濃縮技術を開発する。

図 1.1 に研究のフロー図を示す。

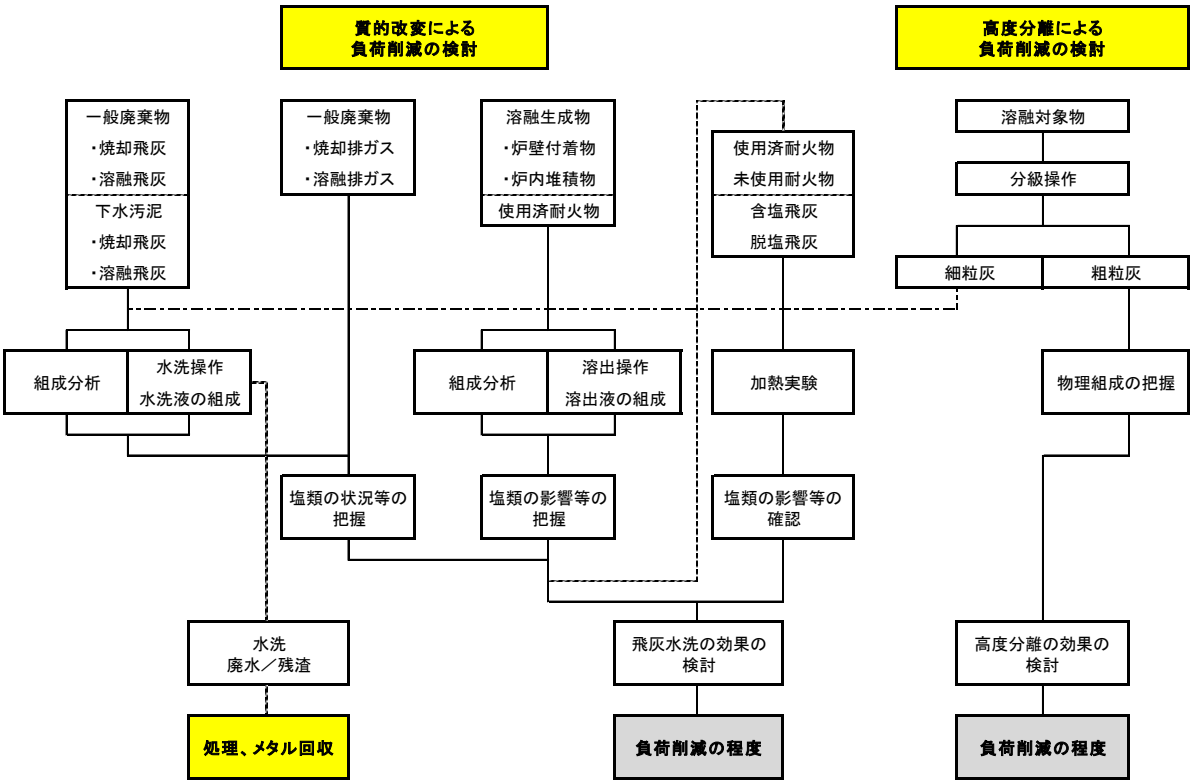


図 1.1 研究のフロー図

第 1 章 参考文献

1) 武田他、「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」（平成 21 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究報告書、平成 22 年 4 月）

第 2 章　溶融施設の調査

2.1 対象施設の選定

平成 21 年度一般廃棄物処理施設における溶融固化の現状に関する調査報告書（平成 22 年 3 月）によると、一般廃棄物処理施設における溶融固化施設が全国で 202 施設あり、本研究で扱おうとしている灰溶融施設は 101 施設となっている。灰溶融の処理方式は、熱源を何に求めるかによって電気式と燃料式に大別され、それぞれの方式においてさらに表 2.1 のように細分化されている。

表 2.1　灰溶融処理方式

電気式	プラズマ式
	アーク式
	電気抵抗式
燃料式	表面溶融
	コークスベッド式
	ロータリーキルン式

本研究において調査研究の対象施設として選定するにあたり、

・比較的普及している方式
・研究拠点から施設へのアクセスが困難でないこと
・関係機関の理解と協力が容易に得られること

などを考慮して、表 2.2 に示す 9 施設を選定した。施設 A と施設 B は家庭系ごみ、事業系ごみ及び自己搬入ごみを焼却処理（大型ごみは破砕処理）しており、施設 B にはばいじん溶融設備が設置されている。施設 C は主に家庭系ごみを焼却処理し、当施設で発生した焼却残渣を溶融処理している。施設 D と施設 E は周辺の焼却施設で発生する焼却残渣を集中して溶融処理し、施設 D では一部の産業廃棄物を合わせて処理している。施設 F は比較対照として選定したもので、下水処理施設で発生する汚泥を焼却又は溶融処理している。施設 G は人口 10 万人強の都市、施設 H は人口 10 万人弱の都市のごみ焼却施設で、施設 I は事務組合が運営する施設で、焼却設備と溶融設備を有する。

表 2.2 調査研究の対象施設

施設名	処理内容	処理方法	調査年度
施設 A	ごみ焼却		平成 22 年度、23 年度
施設 B	ごみ焼却		平成 22 年度、23 年度
	ばいじん溶融	電気（プラズマ式）	平成 22 年度
施設 C	ごみ焼却		平成 22 年度
	灰溶融	電気（プラズマ式）	平成 22 年度
施設 D	灰溶融（廃プラスチックを熱源に利用）	燃料式（表面溶融）	平成 22 年度
施設 E	灰溶融	燃料式（ロータリーキルン）	平成 22 年度、23 年度
施設 F	下水汚泥　焼却／溶融	燃料式	平成 22 年度
施設 G	ごみ焼却		平成 23 年度
施設 H	ごみ焼却		平成 23 年度
施設 I	灰溶融	燃料式（表面溶融）	平成 23 年度

2.2 調査項目、方法等

2.2.1 試料の確保

研究に必要なサンプルは、焼却飛灰、焼却排ガス、溶融対象物、溶融飛灰、溶融排ガス、溶融生成物、耐火物等であり、現地立入調査や測定を基本に試料やデータの採取に努めた。施設の運営面や安全確保の面で現地立入が困難な場合は、試料採取を依頼し、また、サンプルやデータの提供を依頼した。確保した試料、本報告書で使用する名称、採取等の方法、採取等年月は表 2.3 に示すとおりである。

表 2.3 確保した試料及びその属性

		試料名称	試料採取等の方法	試料採取年月	備考
飛灰	施設 A	焼却飛灰 A1	現地採取	平成 22 年 6 月	
			依頼採取	平成 23 年 7 月	
		焼却飛灰 A2	現地採取	平成 22 年 6 月	
			依頼採取	平成 23 年 7 月	
	施設 B	焼却飛灰 B1	依頼採取	平成 22 年 7 月	
			依頼採取	平成 23 年 7 月	
	施設 C	集じん灰 C1	現地採取	平成 22 年 11 月	
		集じん灰 C2	現地採取	平成 22 年 12 月	
	施設 D	溶融飛灰 D	依頼採取	平成 20 年 10 月	過去に取得したものを使用
	施設 E	溶融飛灰 E	依頼採取	平成 22 年 2 月	過去に取得したものを使用
	施設 G	焼却飛灰 G	依頼採取	平成 22 年 6 月	
	施設 H	焼却飛灰 H	依頼採取	平成 22 年 6 月	
	施設 I	溶融飛灰 I	現地採取	平成 22 年 12 月	
排ガス	施設 C	焼却排ガス C1	委託測定	平成 22 年 11 月	
		焼却排ガス C2	委託測定	平成 22 年 12 月	
		溶融排ガス C1	委託測定	平成 22 年 12 月	
		溶融排ガス C2	委託測定	平成 22 年 11 月	
	施設 D	溶融排ガス D	データ提供	（平成 15 年 6 月）	
	施設 I	溶融排ガス I	委託測定	平成 23 年 12 月	2 回測定
耐火物 溶融生成物	施設 B	耐火物 B0	サンプル提供	平成 22 年 12 月	使用前
		耐火物 B1	現地採取	平成 22 年 7 月	使用済
		耐火物 B2	現地採取	平成 22 年 7 月	使用済
		付着物 B	現地採取	平成 22 年 7 月	使用済
		堆積物 B1	現地採取	平成 22 年 7 月	使用済
		堆積物 B2	現地採取	平成 22 年 7 月	使用済
	施設 C	生成物 C1	現地採取	平成 22 年 11 月	炉外で採取
		生成物 C2	現地採取	平成 22 年 11 月	炉外で採取
	施設 D	耐火物 D1	依頼採取	平成 23 年 2 月	使用済
		耐火物 D2	依頼採取	平成 23 年 2 月	使用済
		耐火物 D3	依頼採取	平成 23 年 2 月	使用済
		耐火物 D4	依頼採取	平成 23 年 2 月	使用済
		耐火物 D5	依頼採取	平成 23 年 2 月	使用済
		耐火物 D6	依頼採取	平成 23 年 2 月	使用済
		生成物 D1	現地採取	平成 23 年 1 月	
		生成物 D2	現地採取	平成 23 年 1 月	
		生成物 D3	現地採取	平成 23 年 1 月	
		生成物 D4	現地採取	平成 23 年 1 月	
		生成物 D5	現地採取	平成 23 年 1 月	
		生成物 D6	現地採取	平成 23 年 1 月	
	施設 E	耐火物 E0	サンプル提供	平成 22 年 10 月	使用前
		耐火物 E1	サンプル提供	平成 23 年 8 月	使用済
溶融対象物	施設 C	溶融対象物 C1	現地採取	平成 22 年 11 月	
		溶融対象物 C2	現地採取	平成 22 年 12 月	
		細粒対象物 C1	持帰りふるい分け		0.5mm 以下
		細粒対象物 C2	持帰りふるい分け		0.5mm 以下
		粗粒対象物 C1	持帰りふるい分け		4mm 以上
		粗粒対象物 C2	持帰りふるい分け		4mm 以上
	施設 D	対象物 D	現地採取	平成 23 年 1 月	
		細粒対象物 D	持帰りふるい分け		0.5mm 以下
		粗粒対象物 D	持帰りふるい分け		4mm 以上
比較対照	施設 F	下水焼却飛灰 1	依頼採取	平成 22 年 6 月	
		下水焼却飛灰 2	依頼採取	平成 22 年 6 月	
		下水焼却飛灰 3	依頼採取	平成 22 年 6 月	
		下水溶融飛灰 1	依頼採取	平成 22 年 6 月	
		下水溶融飛灰 2	依頼採取	平成 22 年 6 月	

2.2.2 飛灰、耐火物等の分析項目、前処理、分析方法

焼却飛灰、溶融対象物、溶融飛灰、溶融生成物、耐火物等の性状を把握するために、これら固形物の化学組成分析及び水洗液の化学組成分析を行った。分析項目は、固形物においてはJISハンドブック(34耐火物(2008)、以下「JIS耐火物」表記する。)を参考として、アルミニウムAl、カルシウムCa、クロムCr、鉄Fe、カリウムK、マグネシウムMg、マンガンMn、ナトリウムNa、けい素Si、チタンTi、ジルコニウムZrを設定し、さらにレアメタルとしてリチウムLi、ストロンチウムSr、バリウムBaを、非金属元素として、炭素C、酸素O、塩素Cl及び硫黄Sをそれぞれ加えた。水洗液については、脱塩の観点からアルカリ(ナトリウムNa、カリウムK)、アルカリ土類(マグネシウムMg、カルシウムCa)、ハロゲン化物イオン(塩素Cl、臭素Br)及び硫酸イオンSO_4とし、水溶性塩類の総量として蒸発残留物(DS: dissolved solid)を測定した。このほか耐火物に使用されているクロムが高温下でアルカリの侵食作用を受けた場合を想定して水溶性クロム(6 価の可能性)を、水洗液からメタル回収を想定してレアメタルのリチウムLi、ストロンチウムSr、バリウムBaをそれぞれ追加した。表2.4に分析項目及び方法を示す。

また、筆者らの「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」で対象としたレアメタル等につき、その後の動向を把握するための分析調査を行った。

なお、本章以後の記述においては、「水洗液」と称する場合、「焼却灰／飛灰／溶融対象物」を対象とし、「溶出液」の場合は「溶融生成物／耐火物」を対象とする。

表2.4 分析項目及び方法

固形物	分析項目	JIS耐火物の項目を参考 Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si, Sr, Ti, Zr, C, O, Cl, S
	前処理	JIS耐火物の方法を参考 ・ Al_2O_3, SiO_2はアルカリ融解 ・ これら以外はフッ化水素酸、王水、過塩素酸分解
	濃度測定	金属元素はICP発光分光分析 非金属元素はSQX分析
水洗液 溶出液	分析項目	アルカリ、アルカリ土類、水溶性クロム(6価の可能性) ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、蒸発残留物(DS: dissolved solid) Ba, Ca, Cr, K, Li, Mg, Na, Sr, Cl, Br, SO_4, DS
	前処理	試料と精製水を2g:8g(ml)の割合でキャップ付き試験管に入れて混合(注) 約1時間振盪後、一夜静置 シリンジフィルターでろ過し、2mlを濃度測定、2mlを蒸発残留物測定
	濃度測定	金属元素はICP発光分光分析 陰イオンはイオンクロマト分析
	蒸発残留物	秤量瓶に2mlを取り、105℃で乾燥後秤量

(注) 試料と精製水の混合比は、「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」(平成21年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究報告書)を基にした。

2.2.3 耐火物の熱負荷試験

前年度において、クロムを含む耐火物が高温化で溶融対象物中の成分に侵食されて 6 価に転じることが示唆されたことから、これを耐火物の熱負荷試験で確かめた。すなわち、クロムを含む耐火物に焼却飛灰で無処理のものと水洗脱塩処理したものを盛り、これを加熱することにより飛灰試料と耐火物の接触面に何らかの変化(侵食)が生じるのかどうか、飛灰溶出試験で 6 価クロムが検出されるのかどうかを確かめた。また、反復して熱負荷を与えることにより、接触面の侵食の進行程度を把握することにもチャレンジした。試験方法等は 3.5 で詳述する。

2.2.4 溶融対象物の物理組成

溶融施設の負荷削減の最も単純な方法として量的削減がある。溶融対象物の中に溶融する必要がないものが存在すれば、それは削減の対象となる。そこで溶融対象物をふるい分けし、粗いものについて物理組成を分析した。物理組成分析は、肉眼で識別可能な粗いものを対象とした。試験方法等は 3.6 で詳述する。

2.2.5 メタルの回収

焼却飛灰の水洗工程で発生する脱塩廃液中にアルカリ金属やアルカリ土類が多く存在し、その多くはイオンを形成している。本研究では、廃液中のリチウムを吸着剤で回収すること、廃液中のイオンを電気二重層に除去すること、焼却飛灰等からバクテリアリーチングによるメタルの溶出を試みた。試験方法等は第 4 章で詳述する。

第 2 章 参考文献、参考資料

1) 平成 21 年度一般廃棄物処理施設における溶融固化の現状に関する調査報告書(平成 22 年 3 月)、財団法人廃棄物研究財団
2) JIS ハンドブック(34 耐火物、2008)、日本規格協会
3) 武田他、「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」(平成 21 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究報告書、平成 22 年 4 月)
4) 溶融処理技術検討会報告書(平成 21 年 7 月、東京二十三区清掃一部事務組合溶融処理技術検討会)

第 3 章　負荷の削減

3.1 溶融施設の運営状況

本研究で対象としている施設のうち溶融設備を有するのは、施設 B、施設 C、施設 D、施設 E 及び施設 I の 5 施設である。このうち施設 B、施設 C 及び施設 I は焼却設備と併設となっており、施設 D と施設 E は溶融単独の施設である。施設 B、施設 C 及び施設 D では、運営費高騰のためであろうか、既に溶融設備の運転を停止している。溶融設備の運営費については、焼却・溶融併設タイプの施設では両者の運営費を分けるのが困難なことから運営費を全体で示している例が多い。ここではデータがよく整理されている施設 D と「溶融処理技術検討会報告書」（平成 21 年 7 月、東京二十三区清掃一部事務組合溶融処理技術検討会）を例に取り、溶融施設の運営について述べる。

施設 D（80t/day×3 基）の提供資料によると、平成 16 年度から 20 年度までの運営経費は表 3.1.1 のとおりである。この表では原票の細部は「その他」に繰り入れて表している。図 3.1.1 に経年の推移を、図 3.1.2 に平成 20 年度の内訳を図示した。図 3.1.1 から灯油の経費が急上昇しており、また、施設の点検費も上下しながら大きく増加している。平成 18 年度において、耐火物を全面更新したため施設点検が急騰し、翌年度に下がっている。図 3.1.2 の平成 20 年度の内訳を見ると、灯油が約 41%、施設点検が 26%で、両者で 67%（2/3）に達している。本研究で、「量的削減」で灯油使用量を減じ、「飛灰の質的改変」で耐火物更新を延ばそうとする所以である。施設点検の内訳を示した図 3.1.3 を見ると、溶融設備が 38%、受入供給設備 15%、通風設備 9%、燃焼ガス冷却設備 8%となっており、溶融設備の主要因は耐火物の補修となっている。

表 3.1.1 施設 D 運営費（千円）

	H16	H17	H18	H19	H20
灯油	390,370	443,941	631,826	752,581	1,179,250
電気	143,532	134,613	140,107	137,365	156,195
補助材料	87,865	124,605	131,841	154,334	138,084
施設点検	205,937	265,187	493,312	320,554	759,007
運転委託	200,769	203,781	209,888	201,662	201,659
外部処理委託	273,226	269,263	269,996	251,054	238,437
職員人件	62,031	58,129	57,451	55,929	56,794
その他	193,152	159,224	175,141	144,452	141,603
	1,556,882	1,658,743	2,109,562	2,017,931	2,871,029

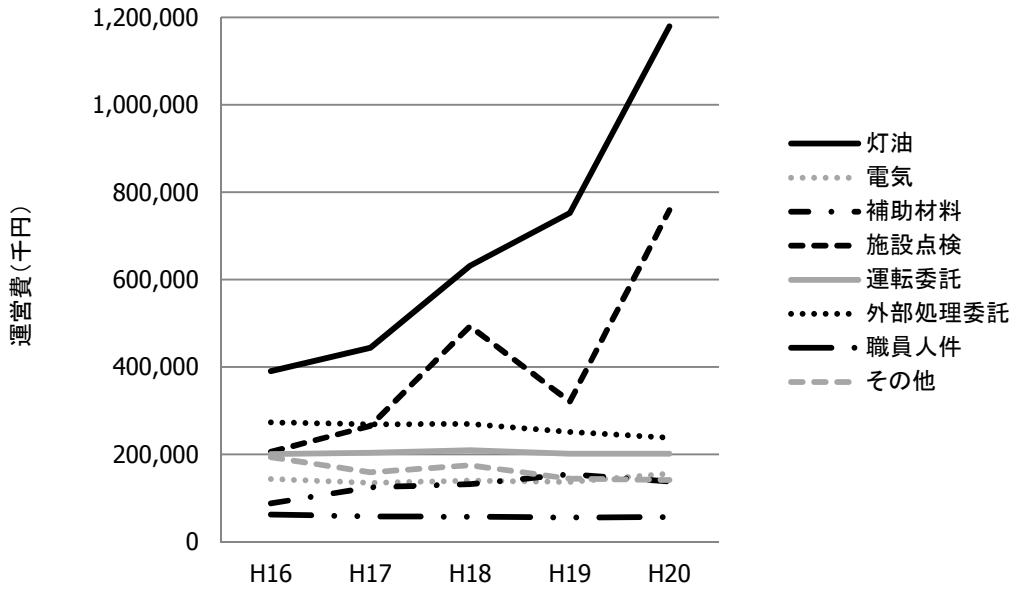


図3.1.1 運営費の推移

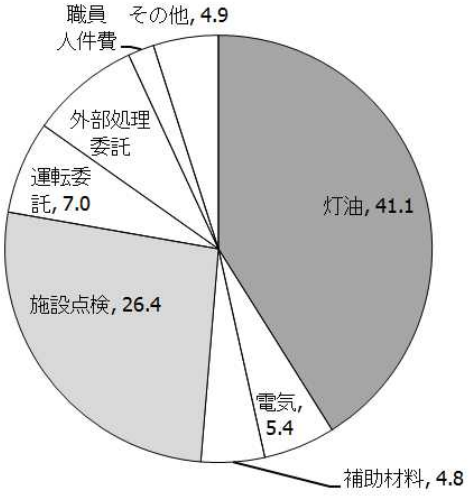


図 3.1.2 施設 D における平成 20 年度経費内訳

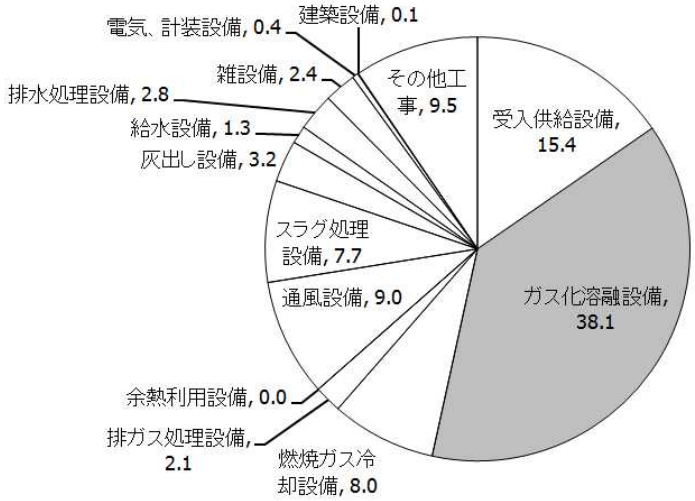
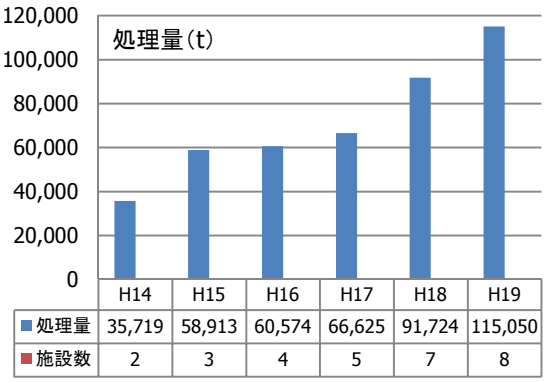


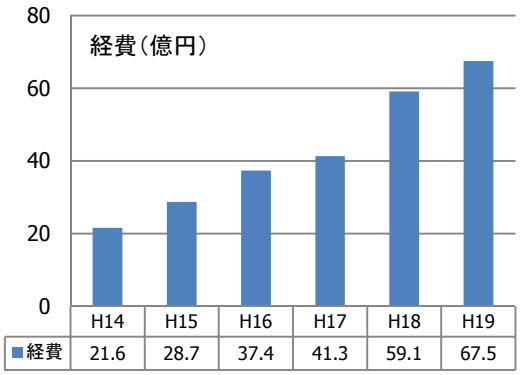
図 3.1.3 施設 D における平成 20 年度施設点検費内訳

溶融処理技術検討会報告書によると、東京二十三区清掃一部事務組合（以下「東京清掃組合」と称する）では計画的に溶融施設を整備しており、平成 14 年度の 2 施設から 19 年度には 8 施設にまでに整備され、この間の処理量は図 3.1.4 に見るとおり順調に伸びている。これに合わせて経費も増加している。平成 20 年度における経費の内訳は、溶融施設で使用する電力を全て購入する（実際は清掃工場の自家発電電力を利用）との仮定の下で図 3.1.5 のように示される。光熱水費に 41%、定期点検補修・整備工事に 10%が割かれている。東京清掃組合は、定期点検補修・整備工事は、

竣工間もない施設では、補修箇所も少ないこともあり、経費は低く抑えられているが、今後は増大が見込まれることから、機器、材料の長寿命化及び工事費の縮減に取り組む必要があるとしている。



	H14	H15	H16	H17	H18	H19
処理量	35,719	58,913	60,574	66,625	91,724	115,050
施設数	2	3	4	5	7	8



	H14	H15	H16	H17	H18	H19
経費	21.6	28.7	37.4	41.3	59.1	67.5

図 3.1.4 東京清掃組合における処理量と経費の推移

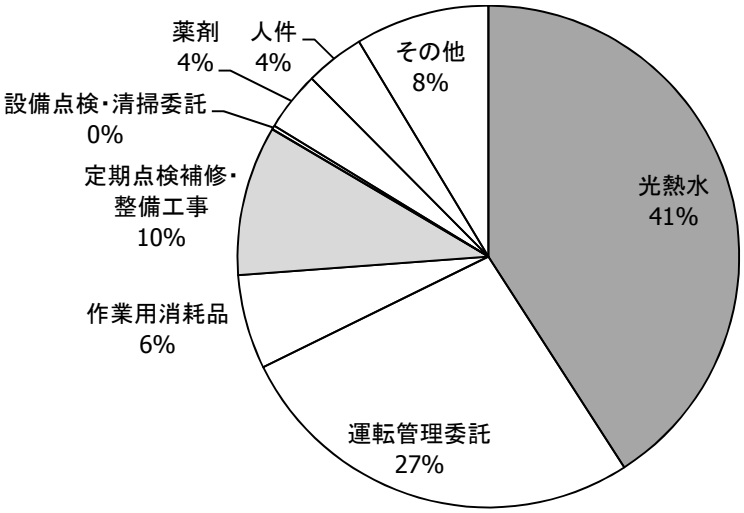


図3.1.5 平成19年度東京清掃組合経費内訳

3.2 排ガスの状況

前節で取り扱った焼却飛灰や溶融飛灰はいずれも排ガス処理工程で発生することから、排ガスの状況を把握しておくことが重要になる。施設 C 及び施設 I で排ガス測定を委託により実施し、また、施設 D から既存情報の提供を受けた。対象項目は、排ガス量、飛灰のもととなるばいじん、塩類のもととなる塩化水素及び硫黄酸化物であり、測定位置は排ガス処理設備の前後である。

3.2.1 施設 C

図 3.2.1 に施設 C における排ガス処理系統を示す。焼却排ガス処理は 2 段ろ過式集じん方式が採用されており、1 段目でばいじんが除去され、2 段目で消石灰により有害ガスが除去されている。一方、溶融排ガス処理は、ばいじん処理用のろ過式集じん方式が設備され、本設備を出た排ガスは焼却排ガス処理工程の 2 段目のろ過式集じん器に導入され、ここで有害ガスが除去されている。

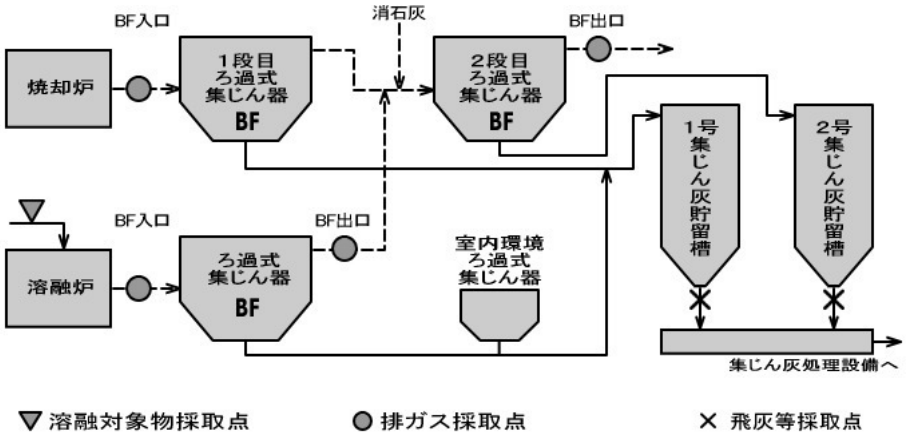


図 3.2.1 施設 C 処理系統図

表 3.2.1 に施設 C の焼却炉及び溶融炉での排ガス測定結果を示す。焼却炉における乾ガス量は 25,000m^3/hr 程度、排ガス処理前の状況は、ばいじんが 3g/m^3 程度、塩化水素 HCl が 170～260ppm、硫黄酸化物 SO_X が 23～42ppm であった。1 炉 120t/day の定格稼働で乾ガス量 25,000m^3/hr として、ごみ 1 トン当たりの発生量を算出すると、乾ガスが平均 5,000m^3、ばいじんが平均 15kg、HCl が平均 1.8kg、SO_X が平均 0.5kg となる。これらのうちばいじんの多くが 1 段目ろ過式集じん器で除去され、HCl と SO_X は消石灰を介してそれぞれ塩化カルシウム $CaCl_2$、硫酸カルシウム $CaSO_4$ として、2 段目ろ過式集じん器で捕集される。前述した集じん灰 C2 の Ca が C1 より高くなっているのはこのためである。

溶融炉排ガスについて上記と同様に見ていくと、乾ガス量は 5,500m^3/hr、排ガス処理前の状況

は、ばいじんが 8g/m^3 程度、HCl が 13～120ppm、SO_X が 1ppm 程度であった。施設 C における溶融対象物が焼却炉から排出される焼却灰で、大部分が無機化していることを考えると、発生する HCl は無機塩類がその源となっており、発生メカニズムとして

・熱による塩化物の解離

・Cl と SO_X の置換（例えば、$2NaCl + SO_2 + O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$）

が考えられる。

1 炉 24t/day の定格稼働で乾ガス量 5,500m^3/hr として、溶融対象物 1 トン当たりの発生量を算出すると、乾ガスが平均 1,100m^3、ばいじんが平均 44kg、HCl が平均 0.6kg、SO_X が平均 0.02kg となる。これらは 2 段目集じん器で除去され、又は消石灰とともに捕集される。

表 3.2.1 施設 C 排ガス測定結果

焼却炉（120 t/d/unit）		1 号		2 号	
		BF 入口	BF 出口	BF 入口	BF 出口
乾ガス量	m^3/hr	29,600	24,700	18500	30700
ばいじん	g/m^3	2.7	<0.001	3.4	<0.001
塩化水素	ppm	170	3.1	260	0.8
	mg/m^3	280	5	430	1
硫黄酸化物	ppm	42	6	23	3
測定日		2010 年 11 月 18 日		2010 年 12 月 22 日	

溶融炉（24 t/d/unit）		1 号		2 号	
		BF 入口	BF 出口	BF 入口	BF 出口
乾ガス量	m^3/hr	5440	4810	5,890	5,880
ばいじん	g/m^3	7.9	<0.001	8.3	<0.001
塩化水素	ppm	120	67	13	11
	mg/m^3	200	110	22	18
硫黄酸化物	ppm	1	1	<1	<1
測定日		2010 年 12 月 22 日		2010 年 11 月 18 日	

3.2.2 施設 D

図 3.2.2 に施設 D の処理系統を示す。溶融炉を出た排ガスは二次燃焼室、廃熱ボイラを経て、ガス冷却室に導入され、ここで苛性ソーダにより酸性ガスの一部が湿式で除去され、さらにその後段で消石灰により残存の酸性ガスが乾式で除去される仕組みになっている。測定は、溶融炉出口、ボイラ入口、ボイラ出口、ガス冷却室出口及び煙突を対象に行われている。

表 3.2.2 に施設 D から提供された測定データを示す。排ガス測定は、排ガス処理設備の効率や機能を調査するために、当該設備の前後で測定されるのが一般的であり、溶融炉出口やボイラ入口での測定例は非常に珍しい。まず目につくのは HCl 及び SOX が極めて高いことである。これは産業

廃棄物に起因するものと考えられる。ボイラ出口での測定値は、乾ガス量が約 12,000m^3/hr、ばいじんが 11g/m^3、HCl が 1,400ppm、SOX が 290ppm となっている。

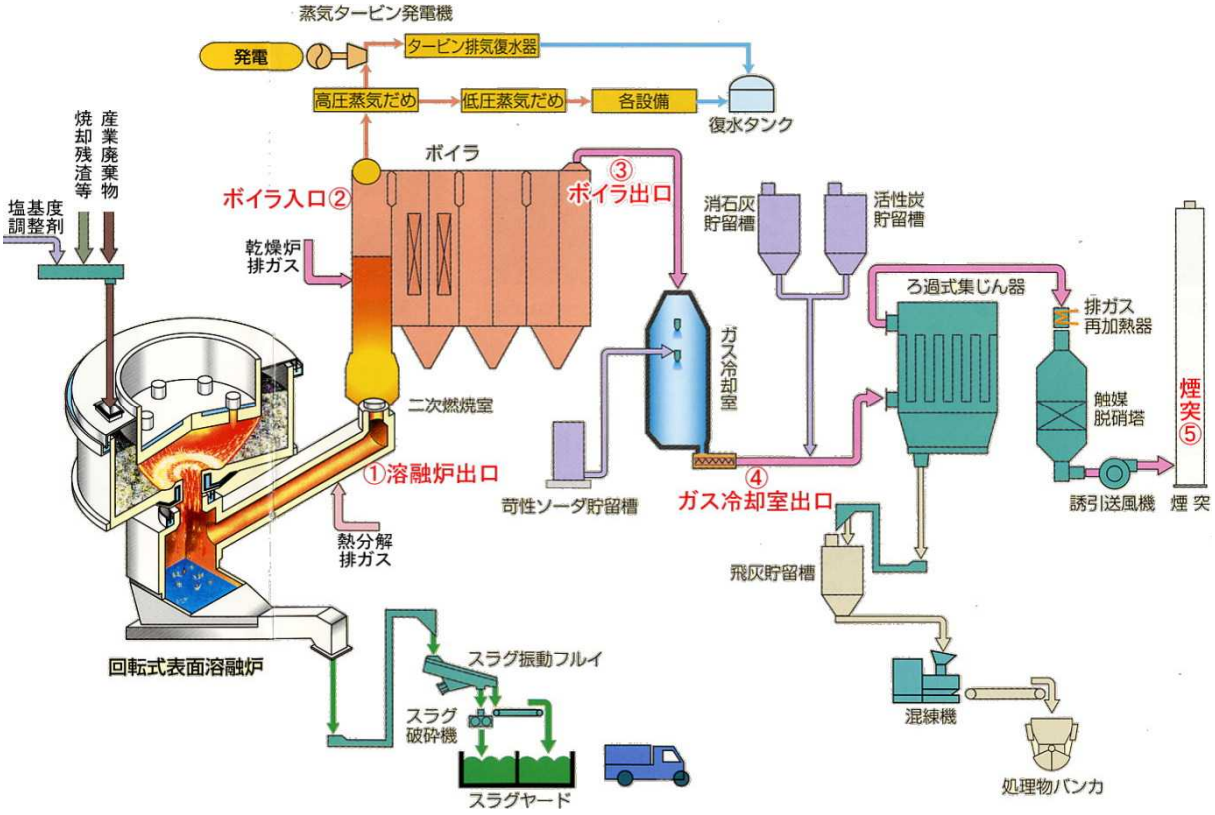


図 3.2.2 施設 D 処理系統図

表 3.2.2 施設 D 排ガス測定結果

3 号溶融炉 (80 t/d/unit)		①溶融炉出口	②ボイラ入口	③ボイラ出口	④ｶﾞｽ冷却室出口	⑤煙突
乾き排ガス量	m^3/hr	8,920	11,300	11,600	12,000	13,400
ばいじん	g/m^3	6.1	0.9	11.1	27.0	<0.001
塩化水素	ppm	3600	1900	1400	110	6
	mg/m^3	5900	3100	2400	180	9
硫黄酸化物	ppm	500	340	290	100	<5

3.2.3 施設 I

施設 I は、焼却設備 117.5t/d×2 基及び溶融設備 26t/d×2 基を有する施設で、溶融設備は常時 1 炉の交互運転を行っている。処理フローは図 3.2.3 に示すとおりで、熱源は燃料式を採用している。焼却設備で発生した焼却飛灰は溶融処理せず、薬剤処理して山元還元している。両炉での排ガス測定は、炉の運転計画上困難であったため、1 炉で 1 週間間隔を空けて 2 回測定した。表

3.2.3 に測定結果を示す。塩分を多く含む焼却飛灰が入っていないにも関わらず、塩化水素と硫黄酸化物の濃度が高くなっているのが特徴として挙げられる。

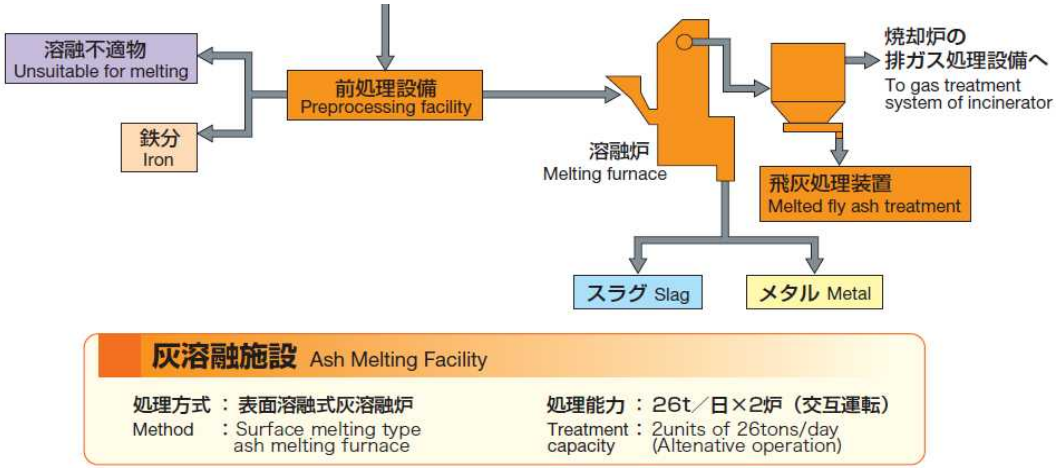


図 3.2.3 施設 I 処理系統図

表 3.2.3 施設 I 溶融炉排ガス測定結果

		2 号(1 回目)		2 号(2 回目)	
		BF 入口	BF 出口	BF 入口	BF 出口
乾ガス量	m^3/hr	4670	5700	4,680	5,640
ばいじん	g/m^3	13	<0.001	9.2	<0.001
塩化水素	mg/m^3	1000	640	670	460
硫黄酸化物	ppm	350	290	190	110
測定日		2011 年 12 月 8 日		2011 年 12 月 15 日	

排ガス測定のまとめとして、表 3.2.4 に溶融対象物 1 トンを処理した際の乾き排ガス量、ばいじん、塩化水素及び硫黄酸化物の発生量を示す。

表 3.2.4 発生原単位

	施設 C		施設 D	施設 I
	焼却炉	溶融炉	溶融炉	溶融炉
乾き排ガス量 m^3/t	5,000	1,100	3,600	4,300
ばいじん kg/t	15	44	40	48
塩化水素 kg/t	1.8	0.6	9	3.6
硫黄酸化物 kg/t	0.5	0.02	3	3.3

3.3 飛灰等の性状

溶融炉に悪影響を及ぼしている主な要因が塩類であろうと考えられている。その塩類を多く含んでいるのが飛灰である。塩類はごみそのものに由来するものと、ごみ焼却過程で発生する塩化水素や硫黄酸化物のような酸性ガスを除去するために投入された消石灰などのアルカリによってもたらされるものがある。ごみ焼却灰を処理する溶融施設において、前処理工程として飛灰の脱塩設備を設置している実例はないと考えられるが、焼却飛灰や溶融飛灰の山元還元としてこれらを処理する製錬施設では、塩類の影響を避けるためにプロセスの前段に脱塩工程が設けられ、「飛灰の質的改変」が行われている。

ここでは一般廃棄物処理施設である溶融施設における「飛灰の質的改変」の効果を検討するのに必要な基礎情報を得るために、焼却飛灰、溶融飛灰、両者の混合飛灰、さらに溶融対象物及びその細粒物の化学組成や脱塩を想定した水洗液の組成を分析した。分析対象試料は、焼却飛灰として焼却飛灰 A1、同 A2、焼却飛灰 B1、焼却飛灰 G 及び焼却飛灰 H、溶融飛灰として、溶融飛灰 D、溶融飛灰 E 及び溶融飛灰 I、集じん灰として、集じん灰 C1 及び集じん灰 C2、溶融対象物として溶融対象物 C、細粒対象物 C 及び細粒対象物 D である。なお、集じん灰 C1 は、焼却飛灰と溶融飛灰の混合飛灰、集じん灰 C2 は、焼却排ガス処理工程における乾式有害ガス除去設備後の集じん灰である。

3.3.1 飛灰等の性状

表 3.3.1 に対象試料の化学組成を示した。焼却飛灰 A1、A2、B1、G、H を見ると、アルミニウム Al が 2.8～15%（平均 7.9%）、けい素 Si が 3.1～16%（平均 8.6%）で主成分を構成している。本研究で着目しているカルシウム Ca、カリウム K、ナトリウム Na は、それぞれ 3.4～11%（平均 6.2%）、1.3～4.1%（平均 2.3%）、2.3～4.4%（平均 3.4%）程度であった。K と Na の変動幅が小さいのに対し、Al、Si の変動幅は大きくなっている。これを大きくしているのは焼却飛灰 A1、A2、B1 の平成 22 年度と平成 23 年度の測定値であり、同じ施設の同じ炉にあっても焼却飛灰の質は大きく変化していることがうかがえる。Al や Si は土砂の主成分であることから、これが変動に強く関与していると考えられる。Ca は変動幅は大きいが、最大と最小を除くとほぼ一ヶ所（6%付近）に集まっている。

溶融飛灰 D、E、I-1、I-2 の Al 及び Si においては、溶融飛灰 E の Al が 6.1%、Si が 23%で、他の 3 者（D、I-1、I-2）の Al（0.11～0.49%）、Si（0.42～2.1%）に比べて非常に高くなっている。逆に K、Na については、溶融飛灰 E において K が 0.86%、Na が 8.6%と最も低く、他三者（D、I-1、I-2）は K（13～16%）、Na（11～22%）とも 10%を越えている。Ca は溶融飛灰 D で約 4%、その他（E、I-1、I-2）は 1%以下であった。このように溶融飛灰の組成は施設により違いが見られるが、総じていうと K と Na が多く存在しているといえる。ここで注目すべきは溶融飛灰 I-1、I-2 である。施設 I における溶融処

理は焼却灰のみを対象としており、焼却飛灰は別に処理している（山元還元）。塩分の多い焼却飛灰を投入していないにもかかわらず溶融飛灰中の塩分成分 K と Na は他の溶融飛灰 D、E を上回る濃度になっている。

混合飛灰（集じん灰 C1、C2）を見ると、焼却飛灰と溶融飛灰が混ざった集じん灰 C1 は、両飛灰の性状を有し、乾式有害ガス除去設備で捕集した集じん灰 C2 は、その前段にも集じん器が設置されていることから Al、K、Na、Si いずれも非常に低く、排ガス処理で投入された消石灰のため Ca が高くなっている。

溶融対象物を見ると、溶融対象物 C、細粒対象物 C 及び細粒対象物 D の間でいずれの成分においても大きな違いは見られなかった。産業廃棄物が入っている施設 D については、篩分けした細粒物（0.5mm 以下）のみの分析で、溶融対象物全体の分析はプラスチックの混入で前処理困難につきできなかったこと、細粒物は一般廃棄物焼却残渣が多くを占めると考えられることから、施設 D の特徴が現れなかったと考えられる。

レアメタルのバリウム Ba、リチウム Li、ストロンチウム Sr は、施設 D の細粒溶融対象物 D で Ba と Sr が 0.1%を超えて検出されているが、その他の試料においては 3 者いずれも 0.1%以下であった。

3.3.2 飛灰等水洗液の性状

表 3.3.2 に飛灰等の水洗液化学組成を示した。焼却飛灰 A1、A2、B1、G、H を見ると、流動床炉の飛灰である焼却飛灰 H では、K、Na、Cl、DS（溶解性物質）がいずれも他に比べて低くなっている。Ca は排ガス処理に投じている消石灰のため他と大きな違いはない。固定床炉の焼却飛灰（A1、A2、B1、G）においては、Ca が 2,700～13,000mg/l 、K が 7,600～11,000mg/l、Na が 6,400～12,000mg/l、Cl が 29,000～50,000mg/l、DS が 66,000～120,000mg/l であった。平成 22 年度と 23 年度の両年で測定した焼却飛灰 A1、A2、B1 の主要塩類を見ると、3.3.1 節の Al や Si のような大きな変動は見られず、焼却飛灰 A1、A2 の Ca がやや大きく変化している程度であった。

溶融飛灰 D、E、I-1、I-2 においては、前節「飛灰等の性状」で述べたように溶融飛灰 E において不溶性の Al と Si が高く、可溶性の K と Na が低いことから、DS が 100,000mg/l で最も低く、他の三者（D、I-1、I-2）は 200,000mg/l であった。溶融飛灰 D においては、産業廃棄物を扱っている特殊性から、Cl と SO_4 が高くなっている。3.3.1 節で注目した施設 I の溶融飛灰 I-1、I-2 の水洗液を見ると、K の濃度は他の溶融飛灰 D、E よりも断然高く、Na 濃度は同程度となっている。前節 3.2 の溶融炉排ガスで高濃度が検出された塩化水素、本節 3.3.1 の溶融飛灰中の K と Na、及び本節 3.3.2 の飛灰水洗液中 K と Na を考え合わせると、これらの供給源は焼却飛灰ではないことから、溶融施設の負荷削減のために検討している焼却飛灰の脱塩処理に再考を促す結果となった。

混合飛灰の集じん灰 C1、C2 では、集じん灰 C1 は焼却飛灰と溶融飛灰の混合飛灰、集じん灰

C2 は焼却排ガス処理工程における乾式有害ガス除去設備後の集じん灰ということから、集じん灰 C2 の Ca が C1 より高くなっている。K と Na は集じん灰 C1 のほうが高くなっており、有害ガス除去設備の前段の集じん設備で除去されている。

溶融対象物 C、細粒対象物 C、細粒対象物 D を見ると、細粒対象物 D の DS がやや低くなっており、これに Ca、Na、Cl が連動している。

レアメタルの Ba、Li、Sr を見ると、本研究のメタル回収で対象としている Li は、焼却飛灰 A1、A2、B1、G、H で 0.85～4.5mg/l、集じん灰 C1、C2 で 0.3～11mg/l であった。Ba は焼却飛灰 A1、A2、B1、G、H で 1.6～11mg/l、集じん灰 C1、C2 で 1.9～3mg/l、Sr は焼却飛灰 A1、A2、B1、G、H で 5.6～11mg/l、集じん灰 C1、C2 で 8.7～33mg/l となっている。特徴的なところでは、集じん灰 C1 の Li、集じん灰 C2 の Sr であった。

一般廃棄物処理における飛灰と下水処理における飛灰の水洗液を比べると、溶存塩類の総量を示す蒸発残留物 DS で一般廃棄物系が 25,000～200,000mg/l、下水処理系が 1,700～13,000mg/l となっており、両者の間で大きく異なっている。ごみや下水の由来、飛灰の発生工程からして当然の結果といえる。成分ごとの特徴を見ると、Mg が下水処理系の飛灰に多く、また、SO_4 も下水処理系がやや高くなっている。その他の成分は廃棄物処理系の飛灰のほうが高かった。

表 3.3.1 飛灰化学組成(%)

		Al	Ba	Ca	Cr	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Si	Sr	Ti	Zr	C	O	Cl	S
焼却飛灰 A1	H22	15	0.03	5.8	<0.01	0.58	1.6	<0.01	0.28	0.06	3.1	16	0.02	0.78	<0.01	4.4	35	15	2.3
	H23	5.3	0.03	5.9	0.02	0.57	2.4	<0.01	0.29	0.07	3.4	5.4	0.02	0.97	<0.01				
焼却飛灰 A2	H22	14	0.03	5.0	<0.01	0.47	1.4	<0.01	0.28	0.05	3.1	14	0.01	0.88	<0.01	4.5	36	14	2.4
	H23	5.9	0.04	11	0.02	0.58	2.9	<0.01	0.57	0.04	4.0	5.9	0.02	0.89	<0.01				
焼却飛灰 B1	H22	8.1	0.02	3.4	<0.01	0.19	1.8	<0.01	0.20	0.05	3.8	12	<0.01	0.54	<0.01	1.8	32	21	2.8
	H23	2.8	0.02	5.6	0.01	0.22	4.1	<0.01	0.30	0.04	4.4	3.9	<0.01	0.56	<0.01				
集じん灰 C1	H22	3.0	0.05	10	0.03	0.76	5.8	<0.01	0.54	0.09	6.1	3.6	0.02	0.56	<0.01				
集じん灰 C2	H22	0.35	<0.01	16	<0.01	0.06	0.13	<0.01	0.20	<0.01	0.17	1.1	0.01	<0.01	<0.01				
溶融対象物 C	H22	5.7	0.08	16	0.03	2.8	2.9	<0.01	1.30	0.14	1.3	8.1	0.04	0.72	<0.01				
細粒対象物 C	H22	4.6	0.07	18	0.03	1.4	5.0	<0.01	1.30	0.12	2.8	5.3	0.03	0.66	<0.01				
溶融飛灰 D	H22	0.11	<0.01	4.3	<0.01	0.07	13	<0.01	0.06	<0.01	22	0.42	<0.01	<0.01	<0.01	4.3	48	14	2.9
細粒対象物 D	H22	4.7	0.17	14	0.01	2.3	1.8	<0.01	0.93	0.03	2.8	6.9	0.39	0.61	<0.01				
溶融飛灰 E	H22	6.1	0.01	0.79	0.02	0.76	0.86	<0.01	0.03	0.01	8.6	23	0.01	0.06	<0.01	1.9	45	15	0.99
焼却飛灰 G	H23	2.9	0.07	7.0	0.02	0.77	1.3	<0.01	0.32	0.08	2.3	3.1	0.03	0.35	<0.01				
焼却飛灰 H	H23	9.3	<0.01	6.0	<0.01	0.16	2.8	<0.01	0.38	0.02	3.1	8.5	0.02	0.30	<0.01				
溶融飛灰 I-1	H23	0.40	<0.01	0.18	<0.01	0.19	16	<0.01	0.01	<0.01	11	1.8	<0.01	0.01	<0.01				
溶融飛灰 I-2	H23	0.49	<0.01	0.07	<0.01	0.13	15	<0.01	0.01	<0.01	11	2.1	<0.01	0.01	<0.01				

（注） 溶融飛灰 D の、Ca, Fe, K, Mg, Na は施設管理者の調査結果から引用(H19 年度 4 測定の平均値)。

表 3.3.2 飛灰水洗液濃度(mg/l)

	年度	Ba	Ca	Cr	K	Li	Mg	Na	Sr	Cl	Br	SO_4	DS
焼却飛灰 A1	H22	2.7	4,500	1.1	10,000	4.5	1.4	9,500	8.6	32,000	370	2,100	65,000
	H23	1.9	12,000	0.91	9,500	2.3	0.12	9,700	7.3	29,000	350	2,400	66,000
焼却飛灰 A2	H22	2.7	2,700	1.7	8,700	4.3	0.55	8,900	7.6	30,000	230	2,300	59,000
	H23	1.6	5,000	2.2	10,000	2.5	0.10	10,000	6.2	32,000	310	2,600	66,000
焼却飛灰 B1	H22	7.0	13,000	0.65	11,000	1.7	1.1	11,000	11	48,000	440	2,200	95,000
	H23	5.8	13,000	0.94	11,000	1.6	0.21	12,000	8.1	50,000	510	1,400	120,000
集じん灰 C1	H22	3.0	4,400	0.51	15,000	11	9.4	18,000	8.7	59,000	780	2,900	130,000
集じん灰 C2	H22	1.9	29,000	0.03	2,100	0.30	0.64	2,600	33	50,000	140	270	110,000
溶融対象物 C	H22	2.7	2,800	0.16	4,600	1.7	0.17	6,100	5.6	17,000	170	980	39,000
細粒対象物 C	H22	3.0	5,000	1.8	12,000	3.2	0.37	12,000	8.8	36,000	400	3,100	79,000
溶融飛灰 D	H22	0.14	320	0.29	11,000	0.32	0.08	20,000	0.06	73,000	820	23,000	190,000
細粒対象物 D	H22	0.29	1,100	<0.01	4,900	0.26	0.27	2,000	4.1	11,000	73	1,100	27,000
溶融飛灰 E	H22	0.83	1,700	0.22	5,000	2.5	120	28,000	10	47,000	160	6,200	100,000
焼却飛灰 G	H23	4.6	13,000	0.14	7,600	1.9	0.12	6,400	11	37,000	140	1,700	76,000
焼却飛灰 H	H23	11	10,000	0.92	1,300	0.85	0.10	4,600	5.6	12,000	73	33	25,000
溶融飛灰 I-1	H23	0.20	230	0.16	60,000	7.3	33	27,000	0.03				200,000
溶融飛灰 I-2	H23	0.23	250	0.16	55,000	7.1	33	27,000	0.03				200,000
下水焼却飛灰 1	H22	0.38	250	<0.01	38	0.95	49	100	1.2	23	12	970	1,700
下水焼却飛灰 2	H22	0.23	430	0.30	80	1.7	320	260	1.6	5.8	2.5	10,250	13,000
下水焼却飛灰 3	H22	0.35	440	<0.01	43	0.33	67	120	1.4	2.9	<0.01	2,000	3,700
下水溶融飛灰 1	H22	0.49	450	0.08	1,100	0.29	61	340	1.9	10	<0.01	5,200	9,600
下水溶融飛灰 2	H22	0.66	510	0.02	180	0.36	19	130	0.57	9.4	<0.01	2,500	8,100

3.4 耐火物及び炉内生成物の状況

3.4.1 施設 B 立入調査

施設 B の溶融設備は、当該施設の焼却炉で発生するばいじんを溶融する設備で、その方式はプラズマ式、規模は日量 24 トン、1 系列である。図 3.4.1 に溶融炉の構造を示す。塩分を多量に含む飛灰専用の溶融炉で、その影響を調査するには好材料である。

写真 3.4.1 に溶融対象物供給口、排気口、出滓口及び炉壁の様子を示す。多くの部分が付着物で覆われている。

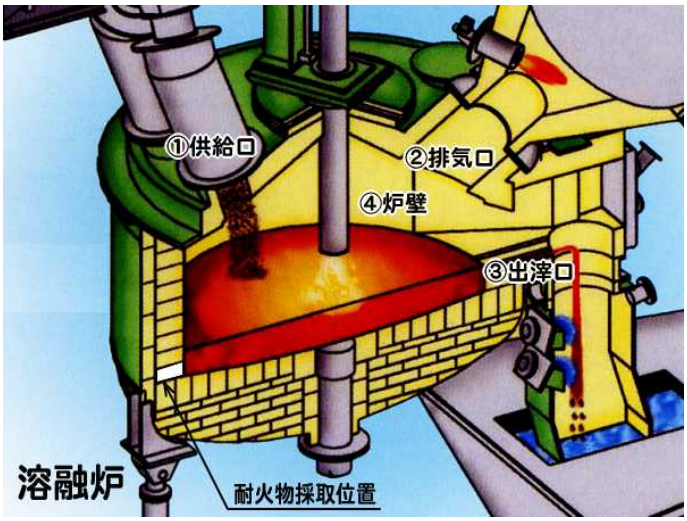


図 3.4.1 施設 B の溶融炉の構造

写真 3.4.1 施設 B 溶融炉内の状況

分析等に供する試料は、耐火物、炉壁付着物及び炉内堆積物から適当と思われるものを選んで採取した。その模様を写真 3.4.2 に示す。耐火物 B1 は図 3.4.1 に示す位置関係にあり、慎重にくり

抜いた。耐火物 B2 は炉底に堆積又は散乱した破片を拾い上げた。付着物 B（生成物 B）は炉壁からはがし取り、堆積物 B1、B2（生成物 B1、B2）は一見して性状が異なると見られたものを採取した。堆積物 B2（生成物 B2）は非常に軽く、軽石状を呈しているのに対し、B1 はごく普通に見られるクリンカー状のものである。

採取した試料を整理して並べたものを写真 3.4.3 に、これらを乾燥したものを写真 3.4.4 に示す。色は概して茶緑色ないし黄色を呈しており、中には鮮やかな黄色を呈する部分が見られた。

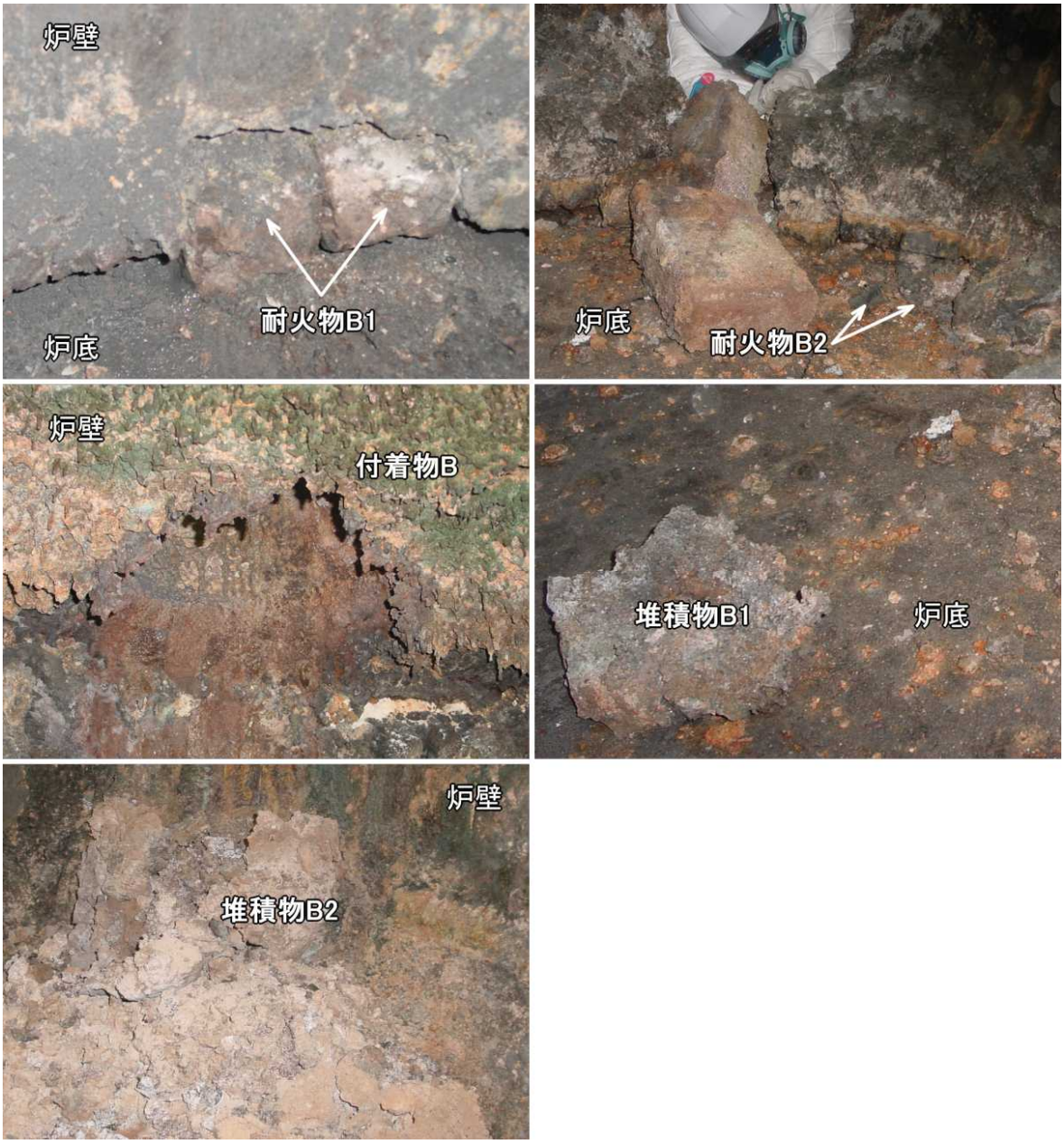


写真 3.4.2 施設 B 溶融炉での試料採取

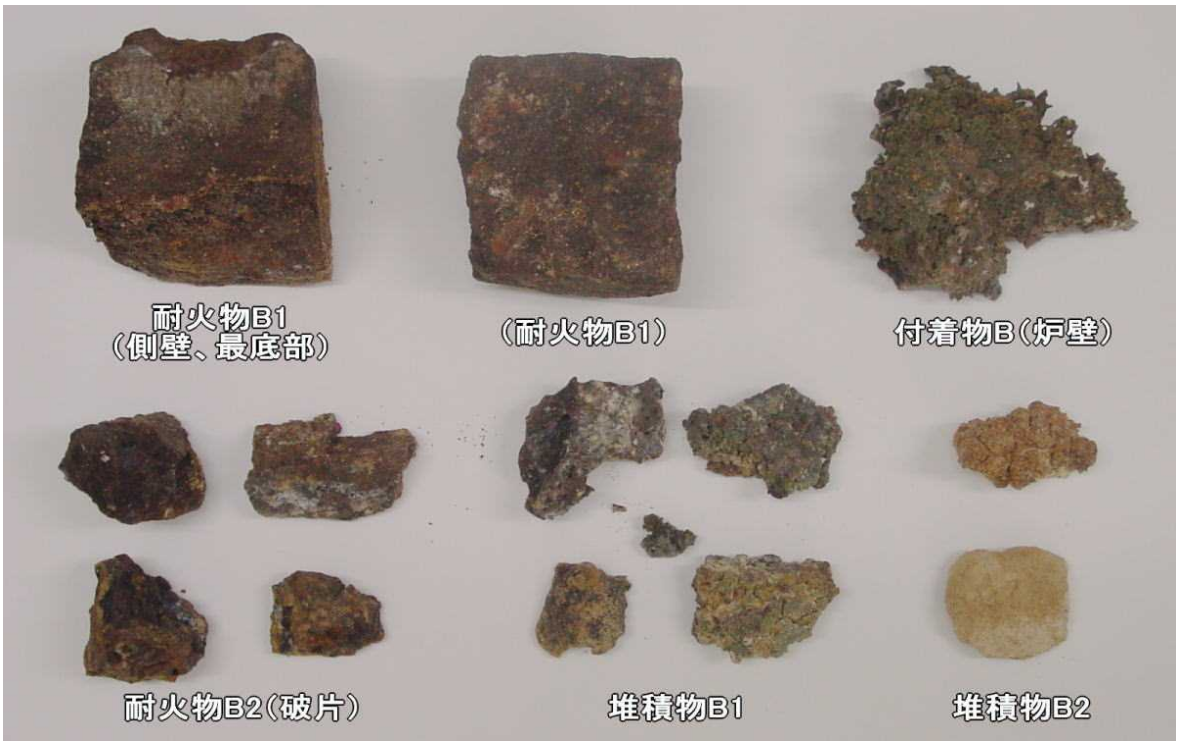


写真 3.4.3 施設 B 溶融炉で採取した試料（有姿）

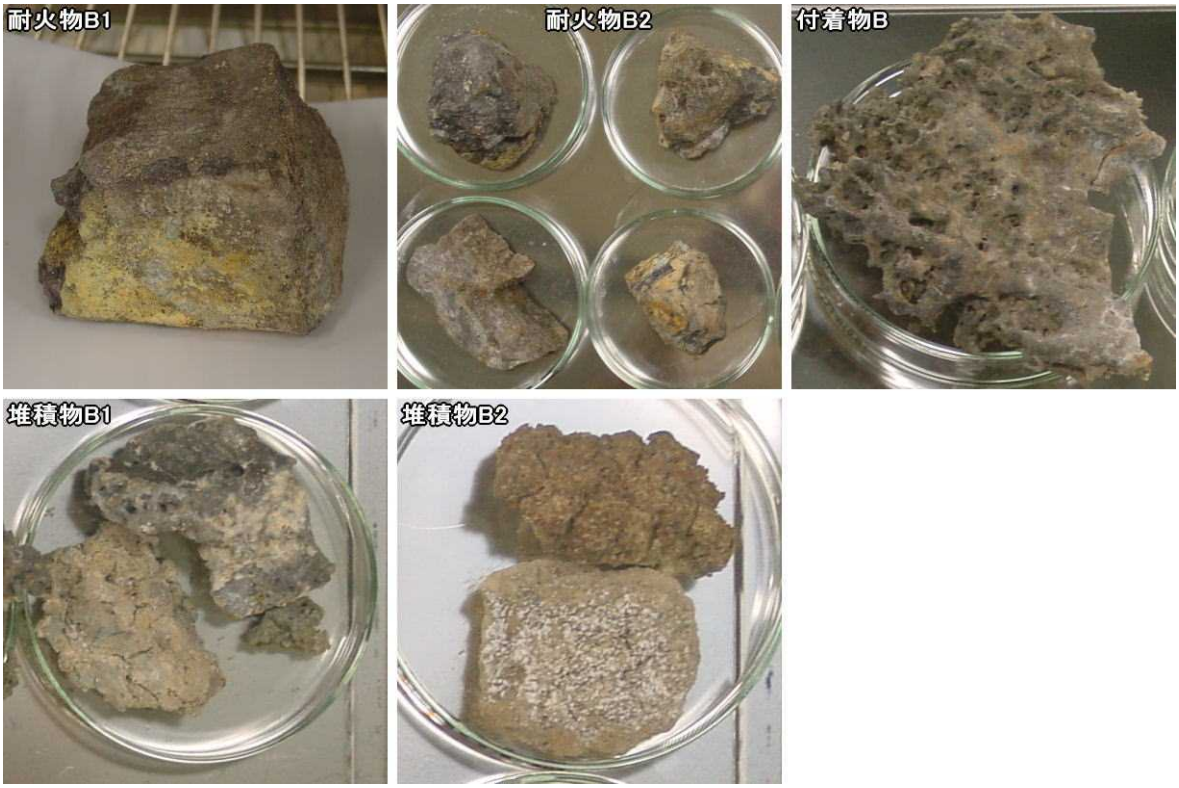


写真 3.4.4 施設 B 溶融炉で採取した試料（乾燥）

3.4.2 施設 D 立入調査

施設 D の溶融炉は、周辺のごみ処理施設で発生する焼却残渣や産業廃棄物を溶融処理する設備で、その方式は燃料式、規模は日量 80 トンで、3 系列で構成されている。図 3.4.2 に溶融炉の構造を示す。

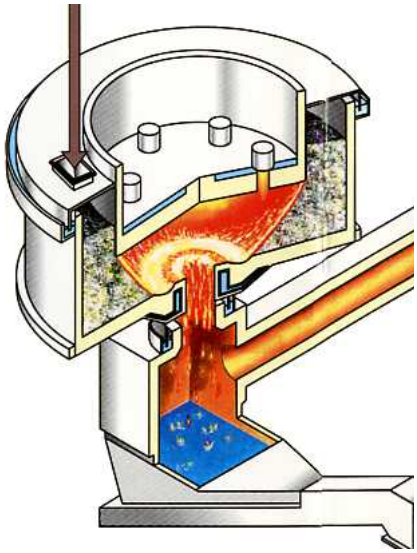


図 3.4.2 施設 D の溶融炉の構造

溶融炉が停止され、十分冷却されてから、立入調査を行った。炉内の模様を写真 3.4.5 に示す。炉内には未溶融物や落下した付着物がすり鉢状に堆積しており、周囲の炉壁及び天井にはかなりの厚さでクリンカーが付着していた。

この中で、炉内で生成された物、耐火物等をその性状又は炉内雰囲気が異なると思われる位置で採取した。また、溶融対象物（後述）は熱変性を受けていないと考えられる位置で採取した。なお、耐火物は位置を指定して担当者に採取を依頼した。採取した試料は、炉内生成物 6 点、耐火物 6 点、溶融対象物約 20kg、熱変性を受けた溶融対象物約 5kg である。炉内生成物及び耐火物の模様を写真 3.4.6 及び 3.4.7 に示す。炉内生成物の表面、切断面、色相等の見かけの性状は多岐にわたっており、炉内の温度条件、位置等により多様に変化していると考えられる。耐火物は切断面の様相から耐火物 E0 と同系統のものと推定される。赤、黄、緑の鮮やかな色彩を呈している部分が見られ、溶融対象物による侵食がもたらしたものか分析していく必要がある。

写真 3.4.5 施設 D 溶融炉内の状況

写真 3.4.6 施設 D 溶融炉内生成物

写真 3.4.7(1) 施設 D 耐火物

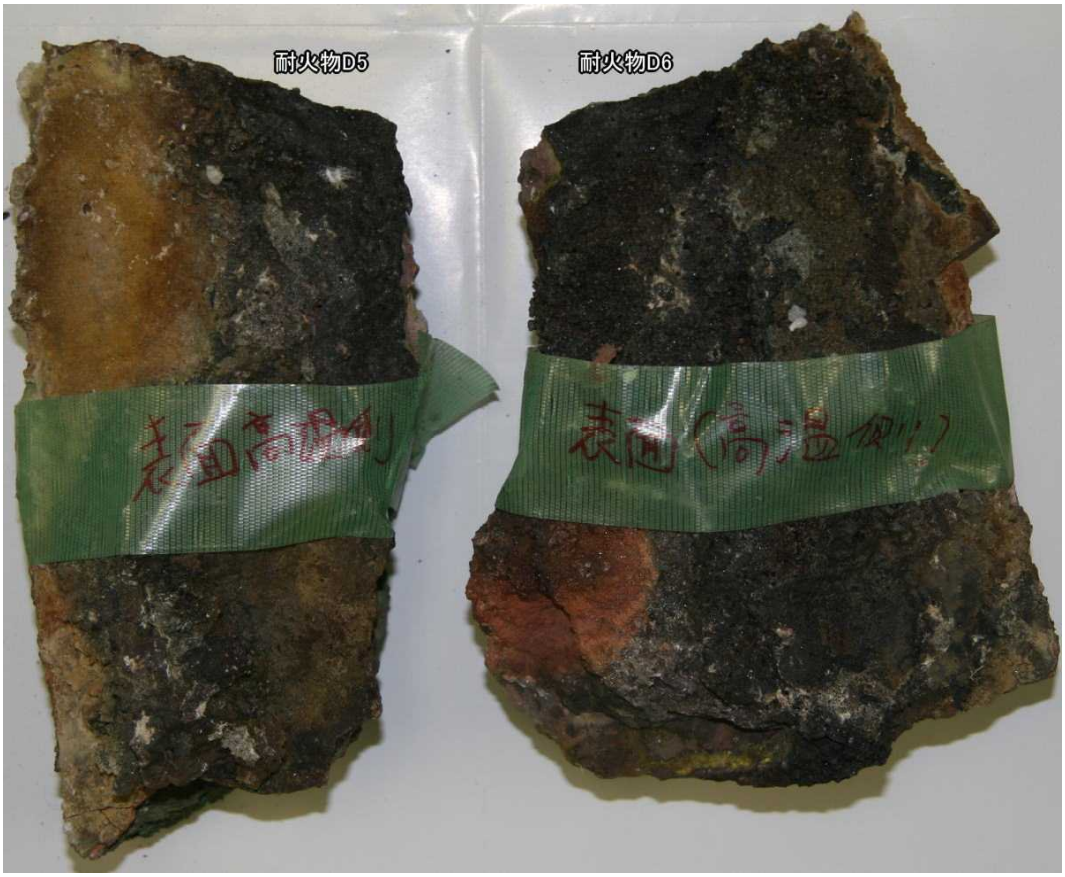


写真 3.4.7(2) 施設 D 耐火物

3.4.3 耐火物等の性状

まず、性状分析に供する試料の作成について述べる。施設 B で採取した耐火物 B1 は高温に暴露され、やや黄色く変色した部分（写真 3.4.4 参照）を分析に供し、B2 は特に分析部位は選ばなかった。施設 D で採取したサンプルは耐火物 D1～D6 及び生成物 D1～D6、施設 E から提供を受けたものは耐火物 E1 及び生成物 E1 である。耐火物はいずれも使用済のもので、後述するとおり Cr を含有するクロム系耐火物である。化学組成分析及び溶出試験に供する試料を作成するにあたって、硬くて強固な試料をすべて粉末に処理するのは困難なことから、施設 D の耐火物は D6 を代表として選定し、色相の異なる部位からサンプルを抽出し分析に供した。生成物は形状、性状、発生箇所ともそれぞれ異なることからすべてを分析対象とした。また、生成物においても色相の異なる部位は個別に分析し、さらに断面が層をなしているところは、2～3 層に別けて分析した。分析に供した耐火物及び生成物の外観は写真 3.4.4、3.4.6、3.4.8 及び 3.4.9 に示すとおりである。

これらの試料から小片を色相別に又は層別に慎重に剥がし取り、乳鉢に入れて手作業で概ね 5mm 以下に破砕してから電動で約 1 時間粉砕した。

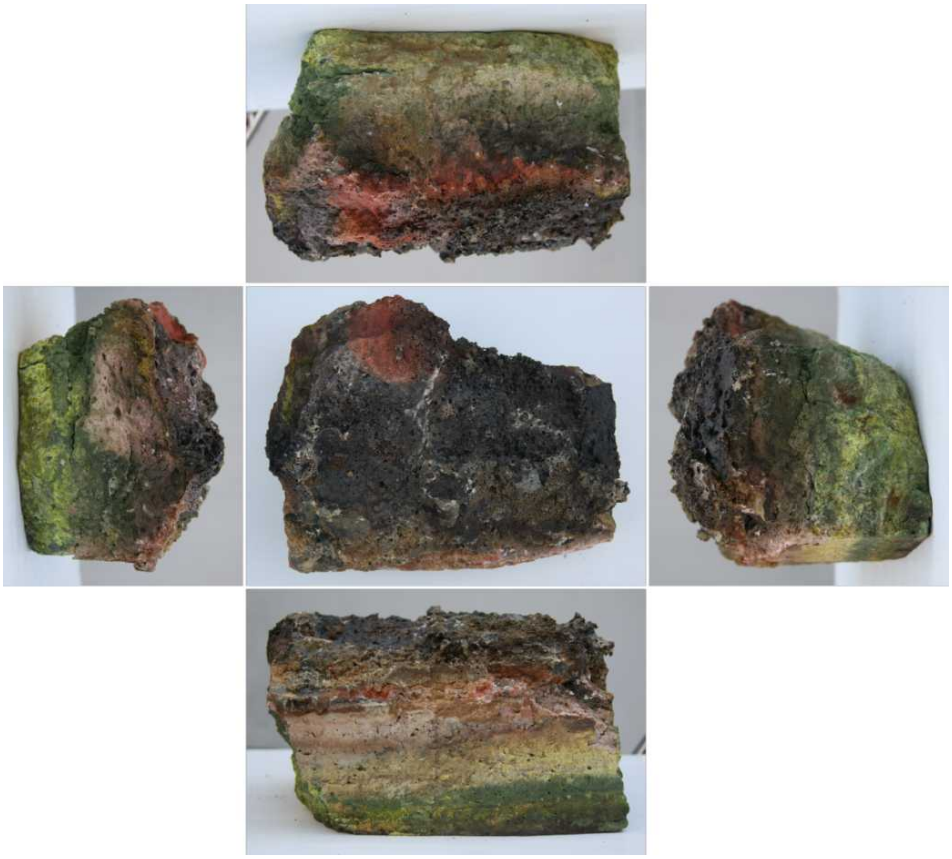


写真 3.4.8 耐火物 D6 の外観

写真 3.4.9 耐火物 E1 及び生成物 E1 の外観

表 3.4.1 に耐火物の組成分析結果を示す。表中の耐火物 D6 の末尾に付した Y は黄色、G は緑色、B は茶色～赤色を呈する試料を示し、耐火物 E1 の末尾の 1 は表面剥離物（大）、2 は同（小）、3 は表面の切削物を示している。

耐火物構成成分について、耐火物 B1、B2 は、Mg が主成分で、このほか Cr、Al が本体を構成している。耐火物 D6 は Al、Cr、Si で構成されており、また、耐火物 E0（未使用）で主成分は Al、次いで Cr となっている。いずれの耐火物も Cr を含んでいることからクロム系耐火物といえる。

耐火物試料のアルカリ金属及びアルカリ土類について、耐火物 B1 の K と Na がわずかではあるが検出されており、分析部位（高温暴露、黄色に変色）とを併せて考えると、塩類の侵食作用ではないかと考えられる。

耐火物 D6-Y と耐火物 D6-G は、主成分である Al、Cr 及び Si の各濃度の間に大きな差がないことから耐火物本体と考えられるが、D6-Y は Ca、K、Na を多く含んでいること、黄色を呈していることから耐火物本体の Cr が侵食されて 6 価に変化していると考えられ、また D6-G にも K、Na が少なからず存在しており、侵食過程にあると考えられる。耐火物 D6-B では、Al と Cr が少なく、Ca、Fe、Si が多いことから、耐火物よりもクリンカーに近いものと推定される。

耐火物 E1 については、E1-1、E1-2、E1-3 いずれも、Al と Cr が主体となっているが、E1-2 ではわずかに K と Na が認められ、侵食が始まっている可能性が考えられる。

表 3.4.2 に炉内生成物の組成分析結果を示す表中の生成物試料名の枝番-1 は、層が形成されている試料の外側の層を、-2 は内側の層をそれぞれ表し、Y、G、B の記号は前述と同様である（GY は黄緑色）。

炉内生成物の化学組成においては、多くのサンプルで Ca が主成分となっており、次いで Al 又は Si、さらに Fe が主要なところを占めている。アルカリ金属を見ると、K を 10%以上含有するものが 1 検体、5%以上が 1 検体、1%以上が 4 検体見られ、Na では濃度 10%以上が 1 検体、5%以上が 1 検体、1%以上が 9 検体であった。Cr は 1%を越えるものが 4 検体あった。

試料別に見ると、生成物 B2、D3-1、D3-2GY、D6-2、D6-2G で上記成分のいずれかが高濃度になっている。このうち生成物 D3-2GY、D6-2、D6-2G は Cr、K、Na ともに高濃度で、その色相から Cr(VI)の生成が示唆され、次の溶出試験の結果に期待することとした。

表 3.4.1 耐火物分析結果(%)

		Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Ti	Zr	C	O	Cl	S
耐火物 B1	H22	3.8	7.7	14	2.4	0.17	22	0.13	0.30	1.3	0.09	0.02	2.4	41	4.3	1.2
耐火物 B2	H22	3.5	5.0	18	3.1	<0.01	25	0.14	<0.01	0.68	0.04	0.01	1.6	40	2.5	0.47
耐火物 D6-Y 黄色	H23	20	5.7	6.4	0.63	11	0.03	<0.01	2.5	4.1	0.74	0.01				
耐火物 D6-G 緑色	H23	28	0.71	6.4	0.25	1.5	0.02	<0.01	1.1	5.4	0.97	0.02				
耐火物 D6-B 赤褐色	H23	12	14	0.98	1.2	1.8	0.47	0.04	2.3	6.7	0.88	<0.01				
耐火物 E0	H22	39	0.32	7.3	0.03	0.49	<0.01	<0.01	<0.01	1.1	<0.01	<0.01				
耐火物 E1-1 剥離小	H23	51	<0.01	3.5	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.47	0.02	<0.01				
耐火物 E1-2 剥離大	H23	52	<0.01	3.4	0.03	0.03	<0.01	<0.01	0.36	0.41	0.02	<0.01				
耐火物 E1-3 切削	H23	50	0.02	5.0	0.35	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.73	0.05	<0.01				

表 3.4.2 炉内生成物分析結果(%)

		Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Ti	Zr	C	O	Cl	S
生成物 B	H22	21	28	0.13	1.7	<0.01	0.29	0.02	<0.01	1.1	0.06	<0.01	2.2	41	7.7	1.5
生成物 B1	H22	19	27	0.17	1.8	0.01	0.48	0.03	<0.01	2.2	0.07	0.02	2.0	40	7.4	1.3
生成物 B2	H22	0.59	29	0.02	0.24	1.9	0.06	0.17	2.4	0.22	0.01	<0.01	5.9	38	12	0.83
生成物 C1	H22	8.8	14	0.09	2.5	0.81	0.35	0.29	0.25	10	1.5	<0.01				
生成物 C2	H22	12	10	0.05	0.50	0.72	0.68	0.17	0.17	11	1.0	<0.01				
生成物 D1-1B	H23	3.5	25	0.02	1.9	0.04	2.5	0.05	0.13	5.0	0.60	<0.01				
生成物 D1-1Y	H23	2.2	24	0.01	1.7	0.63	0.72	0.04	0.25	5.0	0.32	<0.01				
生成物 D1-2	H23	4.2	25	0.01	2.0	0.05	2.8	0.06	<0.01	7.2	0.77	<0.01				
生成物 D2-1	H23	3.6	26	0.02	1.8	3.3	0.85	0.04	2.6	6.6	0.75	<0.01				
生成物 D2-2	H23	5.0	26	0.02	2.3	0.37	0.79	0.05	1.7	7.0	0.88	<0.01				
生成物 D3-1	H23	3.9	16	0.39	1.3	10	0.63	0.03	5.2	3.7	0.57	<0.01				
生成物 D3-2GY	H23	22	3.0	4.7	0.15	5.4	0.11	0.01	14	1.3	0.86	0.01				
生成物 D4-1	H23	5.2	29	0.03	2.7	0.63	0.84	0.06	2.7	7.0	1.1	<0.01				
生成物 D4-2	H23	5.8	29	0.02	2.2	0.14	2.9	0.05	0.16	8.0	0.94	<0.01				
生成物 D5-1	H23	5.3	32	0.04	2.5	0.04	2.7	0.07	1.6	5.3	1.1	<0.01				
生成物 D5-2	H23	5.2	33	0.03	1.8	0.03	2.6	0.06	1.7	7.1	0.63	<0.01				
生成物 D6-1	H23	10	25	0.42	1.5	0.19	1.0	0.04	1.3	8.0	0.48	<0.01				
生成物 D6-2	H23	18	11	3.5	1.6	2.1	0.58	0.05	2.1	6.2	0.80	<0.01				
生成物 D6-2G	H23	29	0.60	6.2	0.21	1.4	0.02	<0.01	1.6	5.2	0.93	<0.01				
生成物 E1	H23	26	4.0	4.2	2.6	0.11	0.12	0.09	0.35	5.3	0.44	<0.01				

表 3.4.3 に耐火物の溶出試験結果を示す。本溶出試験では固液比 1:4 としているが、供試体が少量の場合は 1:10 とした。

表 3.4.3 で耐火物 B1 を見ると、1 回目、2 回目とも Cr が高い濃度で検出されており、耐火物 B2 においてもわずかに検出されている。高濃度を検出した検液が淡黄色であったことから Cr(VI)である。さらに耐火物 D6 を見ると、黄色の D6-Y と緑色の D6-G において上述の Cr よりも 1～2 桁高い Cr が検出され、溶出液は鮮やかな黄色を呈していたことから溶出液中の Cr は 6 価である。これら以外に耐火物 D6-B、E1-1、E1-2、E1-3 にも少なからず Cr が検出されている。Cr 溶出濃度が高い耐火物 B1 と D6-Y について他の成分を見ると、K と Na が高いという共通性があり、その結果として DS も高くなっている（耐火物 D6-G はこの傾向が小さい）。この点と Cr の供給源として耐火物と溶融対象物が考えられるが、一般に焼却灰等からの Cr の溶出は小さいといわれていることを考え合わせると、Cr 供給源は耐火物で、高温下で溶融対象物中のアルカリ成分の侵食作用を受けて 6 価に変化し、溶出したものと推定される。耐火物 E1 は使用済みであるが、比較的新しくその原型をとどめている。剥離物と表面切削で得た試料において Cr が検出されており、長期使用においては侵食が進行する可能性があると考えられる。

表 3.4.4 に生成物の溶出試験結果を示す。ほとんどの溶出液で Cr が検出されているが、比較的高い（1mg/l 以上）のが、生成物 B2、D6-2、D6-2G であった。これら生成物における他の成分を見ると、生成物 B1 で DS が高くなっていたが、生成物 D6-2、D6-2G ではこうした傾向になかった。また、DS が高かった生成物 D2-1、D3-1、D3-2GY における Cr 濃度は高くなっていないなど、生成物には耐火物で見られたような傾向が見られなかった。特に生成物 D3-2GY は色相に反して Cr は低かった。

表 3.4.3 耐火物溶出液濃度(mg/l)

		Ca	Cr	K	Mg	Na	DS
耐火物 B1 1 回目	H22	1,800	17	1,300	0.50	770	9,400
耐火物 B1 2 回目	H22	920	3.5	410	0.24	590	9,100
耐火物 B1'	H22	150	0.14	5	0.096	25	900
耐火物 B2 1 回目	H22	1,300	1.4	300	0.26	140	5,600
耐火物 B2 2 回目	H22	640	0.64	23	0.044	110	4,900
耐火物 D6-Y	H23	581	4,645	2,150	5.7	6,031	43,200
耐火物 D6-G	H23	182	144	55	0.78	267	2,100
耐火物 D6-B	H23	147	13	42	0.39	342	2,000
耐火物 E1-1	H23	1.3	1.4	0.10	0.29	31	400
耐火物 E1-2	H23	<0.01	1.3	0.59	0.09	179	650
耐火物 E1-3	H23	131	0.09	2.0	2.1	85	750

(注)1. 耐火物 B1' は、有姿のサンプルを精製水に浸漬した液(試料 1:水 4、1 時間撹拌)
2. 耐火物 E1-3 については、固液比 1:10(サンプル量少)

表 3.4.4 生成物溶出液濃度(mg/l)

		Ca	Cr	K	Mg	Na	DS
生成物 B 1 回目	H22	1,700	nd	56	0.21	130	8,600
生成物 B 2 回目	H22	620	0.14	34	0.038	150	5,900
生成物 B1 1 回目	H22	1,100	nd	150	0.20	92	5,700
生成物 B1 2 回目	H22	450	0.11	73	0.037	230	4,800
生成物 B2 1 回目	H22	5,100	10	4,000	1.1	6,300	51,000
生成物 B2 2 回目	H22	3,800	2.2	1,900	0.64	2,400	57,000
生成物 C1	H22	200	0.12	21	0.08	66	1500
生成物 C2	H22	17	0.06	10	3.0	17	50
生成物 D1-1B	H23	102	0.07	2.0	0.05	7.0	300
生成物 D1-1Y	H23	33	0.01	11	0.66	36	250
生成物 D1-2	H23	62	0.01	0.16	0.29	7.4	150
生成物 D2-1	H23	779	0.39	2,430	0.25	5,061	33,500
生成物 D2-2	H23	43	0.01	8.0	0.17	30	300
生成物 D3-1	H23	648	0.09	29,460	4.7	22,831	79,150
生成物 D3-2GY	H23	688	0.06	3,650	3.0	3,091	37,300
生成物 D4-1	H23	181	0.03	430	0.09	508	3,000
生成物 D4-2	H23	61	0.01	4.4	0.18	14	250
生成物 D5-1	H23	101	0.04	3.9	0.07	10	350
生成物 D5-2	H23	119	0.05	0.87	0.04	7.3	390
生成物 D6-1	H23	65	0.13	2.4	0.05	22	300
生成物 D6-2	H23	11	1.1	16	0.20	78	550
生成物 D6-2G	H23	65	5.0	6.4	0.16	23	350
生成物 E1	H23	44	0.17	3.5	0.14	13	350

3.5 耐火物の熱負荷試験

3.5.1 耐火物供試体

耐火物供試体は、クロム系耐火物として耐火物 B1（使用済）、耐火物 E0（使用前）、非クロム系として耐火物 B0（使用前）を準備した。これら試料の外観を写真 3.5.1 に、主要成分及び大きさを表 3.5.1 に示す。

次いでこれら 3 種の耐火物から実験用切片を作成した。耐火物 B1 及び耐火物 B0 は、ダイヤモンドカッターで厚さ約 10mm に切断し、耐火物 E0 は切片のサイズが 80mm×40mm×30mm 程度になるように製作を依頼した。写真 3.5.2 に切片の外観を示した。

写真 3.5.1 加熱実験に供した耐火物

表 3.5.1 耐火物供試体の主要成分及びサイズ

		主要成分（%）					サイズ（cm）		
		Al	Cr	Fe	Mg	Si	長辺	短辺	厚さ
クロム系	耐火物 B1	3.8	14	2.4	22	1.3	9～6.5	8	5～6
	耐火物 E0	39	7.3	0.03	<0.01	1.1	25	20	9～10
非クロム系	耐火物 B0	47	0.03	0.73	0.08	3.3	23	10	6.5

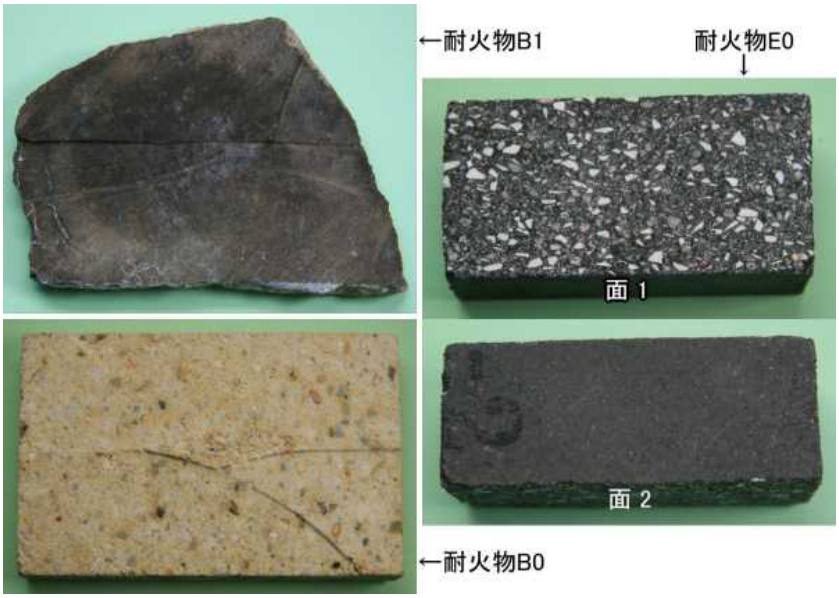


写真 3.5.2 加熱実験に供した耐火物切片

3.5.2 焼却飛灰供試体

焼却飛灰の供試体は、焼却飛灰 B1（平成 22 年 7 月採取）を調整して作成した。焼却飛灰 750g を精製水 3ℓに溶解し、1 時間撹拌したのち一夜静置し、上澄液を捨てて得られた泥状の残渣を乾燥したものである。無処理飛灰試料と脱塩飛灰の性状を表 3.5.2 に示した。DS を指標にした脱塩率は 94%である。

表 3.5.2 焼却飛灰供試体の性状

		Ca	Cr	K	Na	DS
溶出液	無処理焼却飛灰	33,000	**	27,000	27,000	95,000
mg/l	脱塩焼却飛灰	1,290	**	150	270	6,100
含有量	無処理焼却飛灰	5.5	0.013	4.0	3.5	**
%	脱塩焼却飛灰	6.5	0.015	0.35	0.062	**

3.5.3 実験条件

設定すべき要素として、温度、保持時間及び昇温速度があり、比較対照として非クロム系耐火物における侵食の状況を観ておく必要がある。本試験では次のように実験条件を設定した。加熱前の外観を写真 3.5.3 に示す。

温度条件： 1200、1250、1300、1350、1400℃
保持時間： 1 時間
昇温速度： 室温→（30min）→400℃

400℃→(30min)→800℃
800℃→(30min)→1000℃
1000℃→(100℃/15min)→所定温度(1hr 保持)

加熱方式: 電気炉 1(1200℃、1250℃)
電気炉 2(1300℃、1350℃、1400℃)

試料の量 1.0g

以上のほか熱負荷(加熱/放冷)をかける回数が 1 回きりか複数回かも侵食の程度を把握するのに重要な要素となることから、反復熱負荷試験を行った。熱負荷のパターンを図 3.5.1 に示す。Case A は 1 回きりの加熱、Case B は飛灰試料を更新することなく 10 回加熱、Case C は 10 回加熱で、この間に 2 回加熱毎に飛灰試料を更新するパターンである。なお、反復熱負荷試験では、クロム系耐火物 E0 で使用可能な供試体が不足することを考慮して、写真 3.5.2 に示す面 1 に飛灰試料をセットした(写真 3.5.3 参照)。

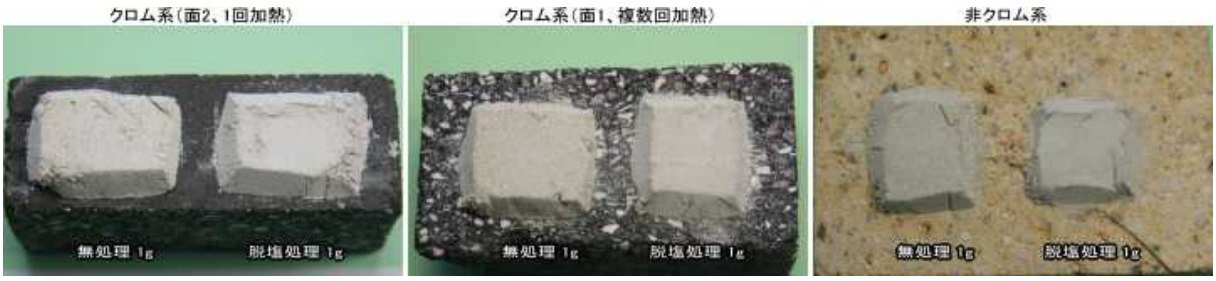


写真 3.5.3 加熱前の外観

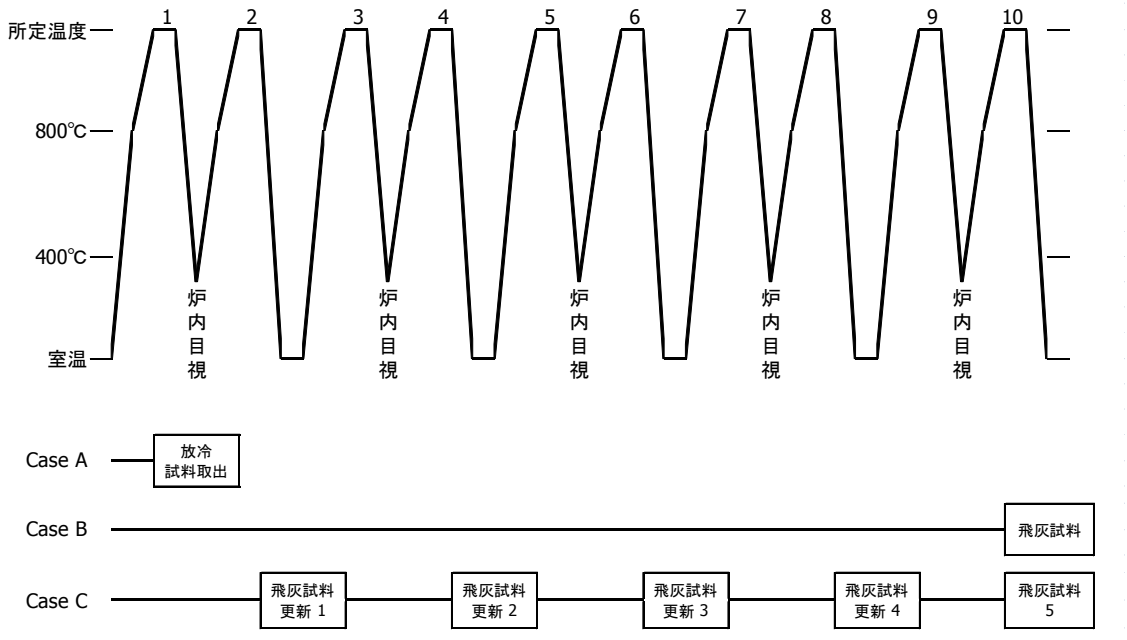


図 3.5.1 熱負荷のパターン

3.5.4 分析等

熱負荷試験で得た飛灰試料について溶出試験を行い、耐火物試料について SEM（走査型電子顕微鏡）画像の解析を行った。

加熱試験が終了し室温まで放冷した耐火物から飛灰試料（無処理/脱塩）を丈夫な金属ヘラで容器に移し取り、これを溶出試験に供した。本溶出試験においては、飛灰試料が少量であるため固液比は 1:10 とした。耐火物については、飛灰との接触面を紙で軽く拭いてから SEM 用のテストピースを作成した。図 3.5.2 左側に切断の位置関係、右側に切断の一例を示した。図の点線の内側を「接触面」、短軸に沿った切断面を「断面 1」、長軸に沿った切断面を「断面 2」と称する。

SEM の操作は共同研究者の大下に依頼した。走査ポイントは接触面で 10 数ポイント、断面1と断面 2 で数ポイントとし、表面の状況のほか耐火物主成分と飛灰主成分の濃度分布を観察した。分析項目は、Al、C、Ca、Cl、Cr、Fe、K、Mg、Na、O、S、Si、Ti を選定し、状況に応じて適宜追加した（P、Zn）。

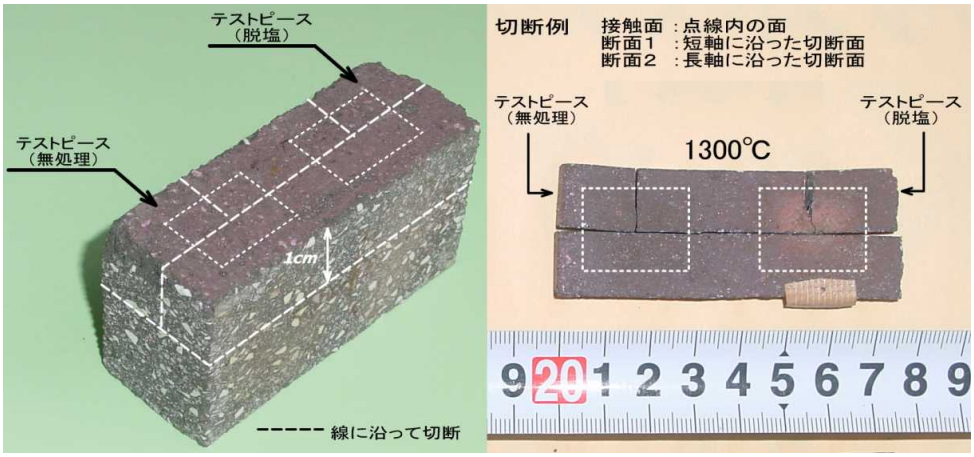


図 3.5.2 SEM 用テストピースの作成

3.5.5 試験結果

3.5.5.1 外観

各温度条件における 1 回加熱の試料の外観は以下のとおりであった。写真 3.5.4 にその模様を示す。

1200℃　加熱により無処理飛灰は緑褐色に、脱塩飛灰は茶褐色に変色。溶着は見られず。
1250℃　概ね上と同様。
1300℃　色相は上と同様。双方とも試料が収縮し、軽度の溶着が見られる。
1350℃　色相及び収縮は上と同様。脱塩飛灰は耐火物に溶着している。剥がすのは比較的容易
1400℃　飛灰は双方とも耐火物に固く溶着し、剥がすのが困難。
　　溶融した脱塩飛灰は流動性が大きい。

写真 3.5.4 において、無処理飛灰の溶融が 1400℃で認められることから、1350～1400℃で溶融が始まると推定され、脱塩飛灰はこれよりも低い 1300～1350℃で始まると推定される。また、1400℃の試料の外観から溶融した脱塩飛灰の流動性が高いことがうかがえる。

加熱後の飛灰を溶出試験に供するために回収した飛灰の量は、投入量 1g に対し無処理飛灰で 0.45g 程度、脱塩飛灰で 0.7g 程度、加熱による減量は無処理飛灰において高い割合であった。

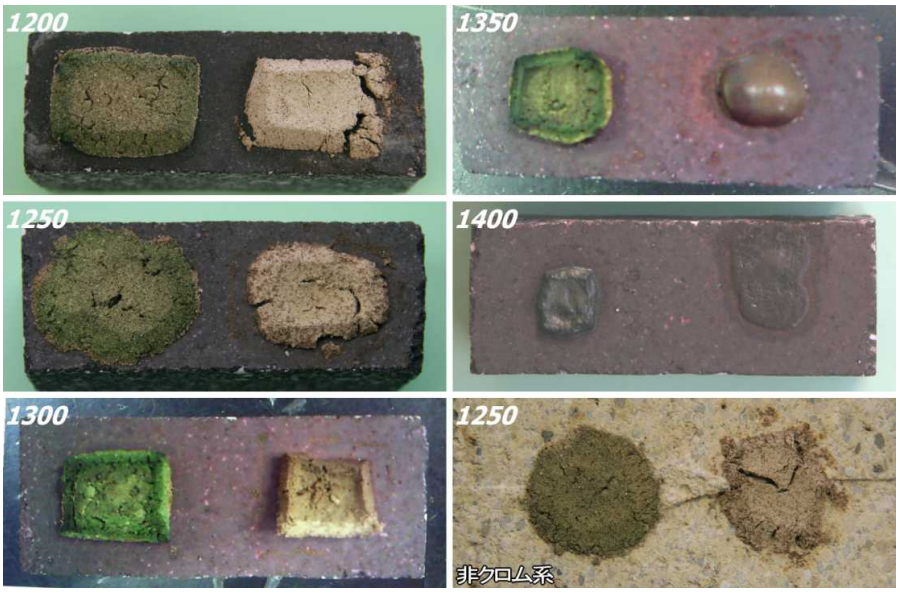


写真 3.5.4 熱負荷試験後の外観

3.5.5.2 溶出試験

表 3.5.3 に Case A（1 回加熱）で得られた飛灰の溶出液のクロム濃度を示す。図 3.5.3 にこれをグラフ化した。なお、写真 3.5.4 に見るとおり 1400℃においては飛灰試料の剥離が困難なため溶出試験は 1350℃までの試料とした。無処理飛灰と脱塩飛灰を比較すると、クロム系耐火物においてはいずれの温度条件においても無処理飛灰のクロムの溶出濃度が脱塩飛灰のそれを上回っており、特に 1300℃と 1350℃において顕著になっている。この両者の溶出液は淡黄色を呈しておりクロムは 6 価と推定される。また、クロム系耐火物と非クロム系耐火物を比較すると、溶出液のクロム濃度はクロム系のほうが高くなっている。なお、非クロム系においては、脱塩飛灰溶出液のクロム濃度がやや高くなっている。以上のことから、溶出液におけるクロムの供給源は耐火物と考えられ、熱負荷試験においても耐火物の構成成分が侵食されていることが明らかになった。

表 3.5.4 に反復加熱における飛灰溶出液のクロム濃度を示し、図 3.5.4 にグラフ化した。前述のクロム濃度と比較するために縦軸の目盛を統一した。表 3.5.4 の試料名で枝番号を付していないのは図 3.5.1 の Case B（10 回加熱）の試料を意味し、枝番号は Case C（2 回加熱ごとに飛灰試料更新）で試料更新順序を表している。なお、1300℃では Case B のみを行い、1350℃では溶着が見られた

ため 2 回の加熱で試験を打ち切った。図 3.5.4 から 1200℃及び 1250℃では Case B、Case C いずれにおいてもクロム系耐火物における溶出液のクロム濃度は無処理飛灰より脱塩飛灰のほうが高くなっている。また、非クロム系にあっても同様であった。1300℃と 1350℃を見るとクロム系では溶出液クロム濃度は無処理飛灰のほうが高くなっている。濃度はすべての溶出液で 5mg/l を中心に分散しており、10mg/l を超えるものはなく、Case A（図 3.5.1）に比べて低いレベルにある。このように反復熱負荷試験で得られた結果は、当初の期待に反する結果となった。両者における試験方法の相違は、反復加熱においては耐火物 E0 の面 1 に、1 回加熱では面 2 に飛灰試料をセットしている点であるが、これが試験結果に現れているかどうかは不明である。

表 3.5.3 溶出液クロム濃度（mg/l）

	無処理	脱塩
クロム系 1200	13	3.6
非クロム系 1200	0.90	2.7
クロム系 1250	10	1.1
非クロム系 1250	0.46	0.71
クロム系 1300	42	0.70
クロム系 1350	47	6.7

（注）固液比は 1:10

表 3.5.4 反復加熱における
溶出液クロム濃度（mg/l）

	無処理	脱塩
クロム系 1200	1.4	5.2
クロム系 1200-1	1.2	6.5
クロム系 1200-2	0.49	4.8
クロム系 1200-3	0.47	4.4
クロム系 1200-4	0.34	5.1
クロム系 1200-5	0.32	4.8
非クロム系 1200	0.14	4.7
クロム系 1250	1.6	2.5
クロム系 1250-1	0.48	2.9
クロム系 1250-2	0.37	3.0
クロム系 1250-3	0.22	2.9
クロム系 1250-4	0.06	3.0
クロム系 1250-5	0.10	3.2
非クロム系 1250	0.02	1.6
クロム系 1300	4.9	0.18
非クロム系 1300	0.04	1.8
クロム系 1350-1	6.4	0.34
非クロム系 1350-1	0.03	0.11

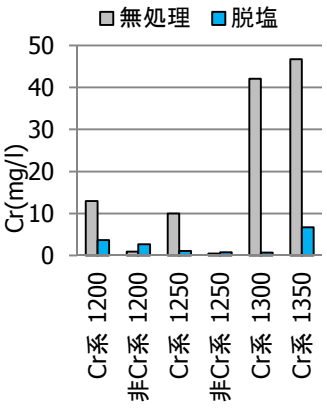


図3.5.3 溶出液Cr濃度

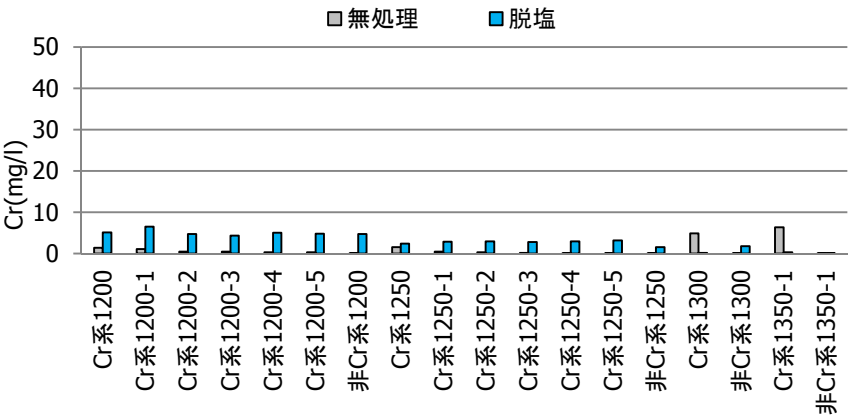


図3.5.4 溶出液Cr濃度（反復加熱）

3.5.5.3 SEM 解析

耐火物 E0 を使って熱負荷試験をする前に使用済の耐火物 B1 を用いて温度 1200℃で予備試験を行い、SEM 観察を行った。試料の切断、観察面を写真 3.5.5 に示し、SEM 画像を写真 3.5.6 及び 3.5.7 に示す。

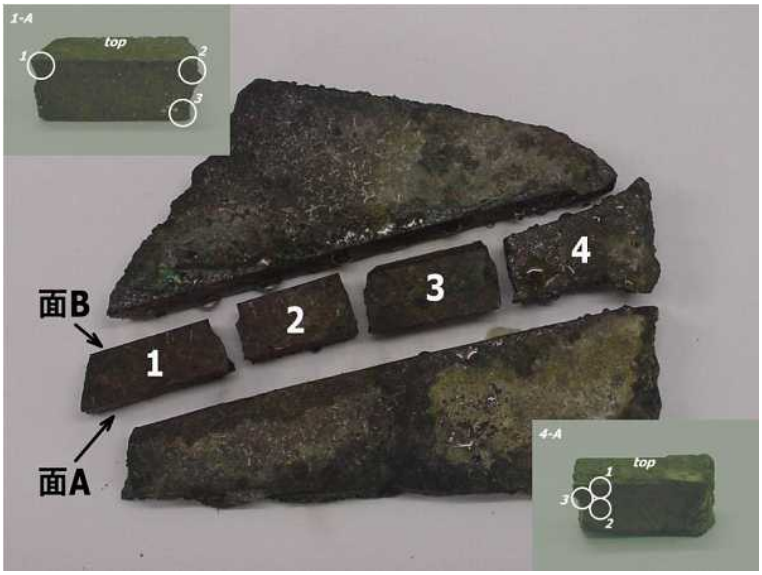


写真 3.5.5 耐火物 B1 試料の切断と SEM 観察面

写真 3.5.5 左上の切片 1-A は無処理飛灰側、同右下の切片 4-A は脱塩飛灰側のもので、写真 3.5.6 は切片 1-A の 1 を、写真 3.5.7 は切片 4-A の 1 をそれぞれ観たものである。これらの写真から特徴的なところを列挙すると、

- 無処理飛灰側の 1-A-1 に明瞭な斑点が認められ、Cl と K が高濃度、Na もやや高く、これに対して斑点部の Cr、Mg、O は低濃度になっている。
- 脱塩飛灰側 4-A-1 には特徴的な模様はないが、Cl、K、Na が高いところは、Cr、Mg、O が低くなっている。
- Ca は無処理側、脱塩側いずれにおいても万遍なく分布している。
- Al は脱塩側で高濃度になっている。

となり、耐火物主成分の Cr や Mg、これらの酸化物としての O がアルカリ金属、特にカリウム K や Cl に置き換わっていることがうかがわれたが、耐火物が使用済であることを考慮しておく必要がある。

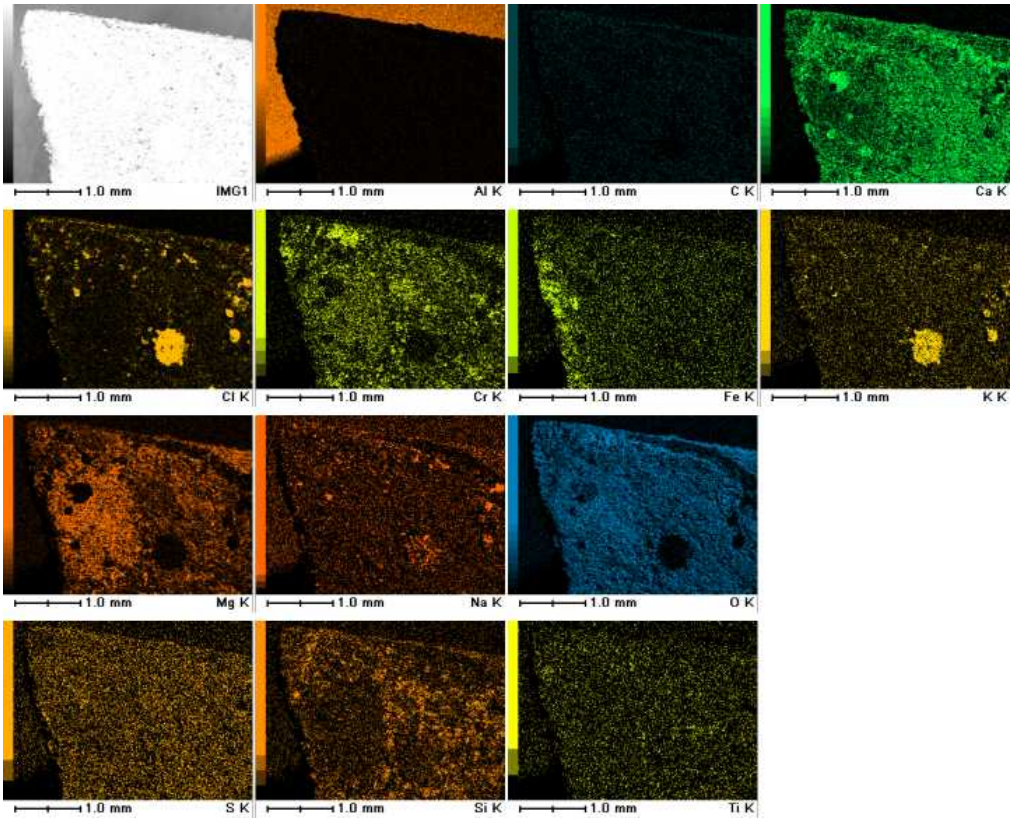


写真 3.5.6 切片 1-A-1 SEM 画像

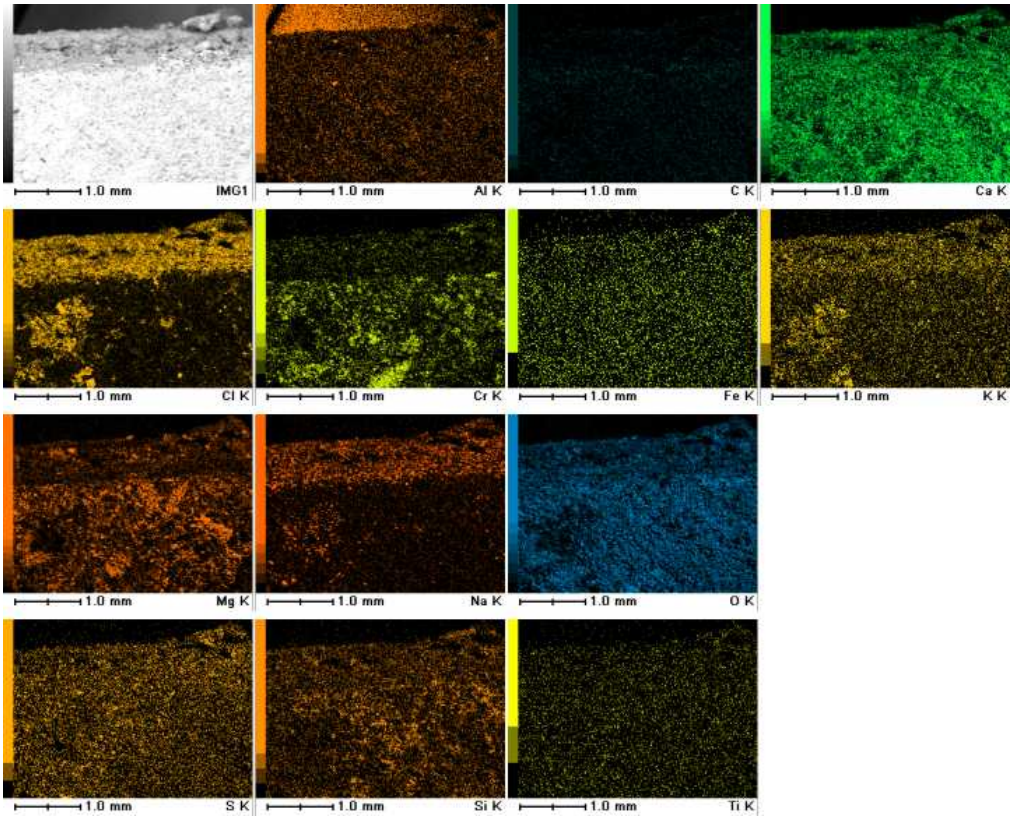


写真 3.5.7 切片 4-A-1 SEM 画像

上記予備的熱負荷試験及びSEM観察の両結果を基に未使用の耐火物E0を使って熱負荷試験を行い、図3.5.2に示した切片を作成し、SEM観察に供した。対象とした切片はクロム溶出濃度が高かったCase A（1回加熱）で得られたものとし、ここでは溶出液のクロム濃度が最も高かった1350℃、飛灰試料が溶着した 1400℃で得られた試料について検討する。まず、比較対照として加熱前の耐火物のSEM画像を写真3.5.8（断面）及び3.5.9（接触面）に示した。

温度条件1350℃について、写真3.5.10に断面1（短軸方向）の、写真3.5.11に断面2（長軸方向）の、写真3.5.12に耐火物/飛灰の接触面の模様を示す。写真3.5.10の断面1について、無処理飛灰側（写真上段）において点線（耐火物と飛灰試料の接触部）の右側で高輝度のものが観られ、一部の試料の付着が認められる。特に輝度が高い、すなわち高濃度になっているのは Ca、Mg、Na、Si であった。これとは逆に、耐火物の主要構成成分であるAl、Crは点線の左側で高濃度になっており、Si も右側より弱いが相当の輝度を有している。接触部を詳しく観ると、Ca において接触部から耐火物側にグラデーションが形成されていることから、濃度勾配が認められる。Mg、Naにおいても同様の傾向を呈している。最も注目すべき Cr については顕著な濃度勾配が認められなかった。脱塩飛灰側（写真下段）について、飛灰試料が溶着しこれを剥がしたため点線の左側に試料の痕跡はなく、典型的な濃度勾配も認められない。Ca においてわずかに濃淡が認められるが、濃度勾配になっているかどうかは明らかでない。また、Cl、K の挙動も注目の対象であったが顕著な特徴は認められなかった。写真3.5.11の断面2の観察においても断面1と同様の傾向が認められた。断面1と断面2について、両者は軸方向が異なるだけで飛灰による侵食作用は同等と考えられる。写真3.5.12の接触面について、無処理飛灰側（写真上段）の視野に試料を盛った部分とそうでない部分が入るように調整した。CaとCrを対比すると、Caが輝度の部分はCrが低輝度に、Caが低輝度の部分はCrが高輝度になっている。このほか試料を盛った部分で濃度が高いのはMg、Siで、その逆はNa、Znであった。脱塩飛灰側（写真下段）においては、Ca、Si で明瞭な斑模様が観られ、Mg、Na もその傾向を呈している。脱塩飛灰試料の痕跡と考えられる。

温度条件1400℃について、写真3.5.13に断面1の、写真3.5.14に断面2の、写真3.5.15に耐火物/飛灰の接触面の模様を示す。試料の剥離が困難なことから、厳密には接触面は溶融試料表面で、試料有の部分と無の部分を視野に入れている。断面1、断面2ともCaにおいて輝度のグラデーションが認められ、Mg、Na においても同様の傾向が観られた。Cr については顕著な濃度勾配が認められなかった。

以上、1350℃及び1400℃の試料のSEM観察を行った結果、写真3.5.6から予想される侵食のイメージには至らず、Ca、Mg、Naが何らかの作用を及ぼしている形跡が認められるにとどまった。本SEM観察で得た222組の画像データから代表例として1200℃、1250℃及び1300℃におけるデータを巻末に掲げておく。

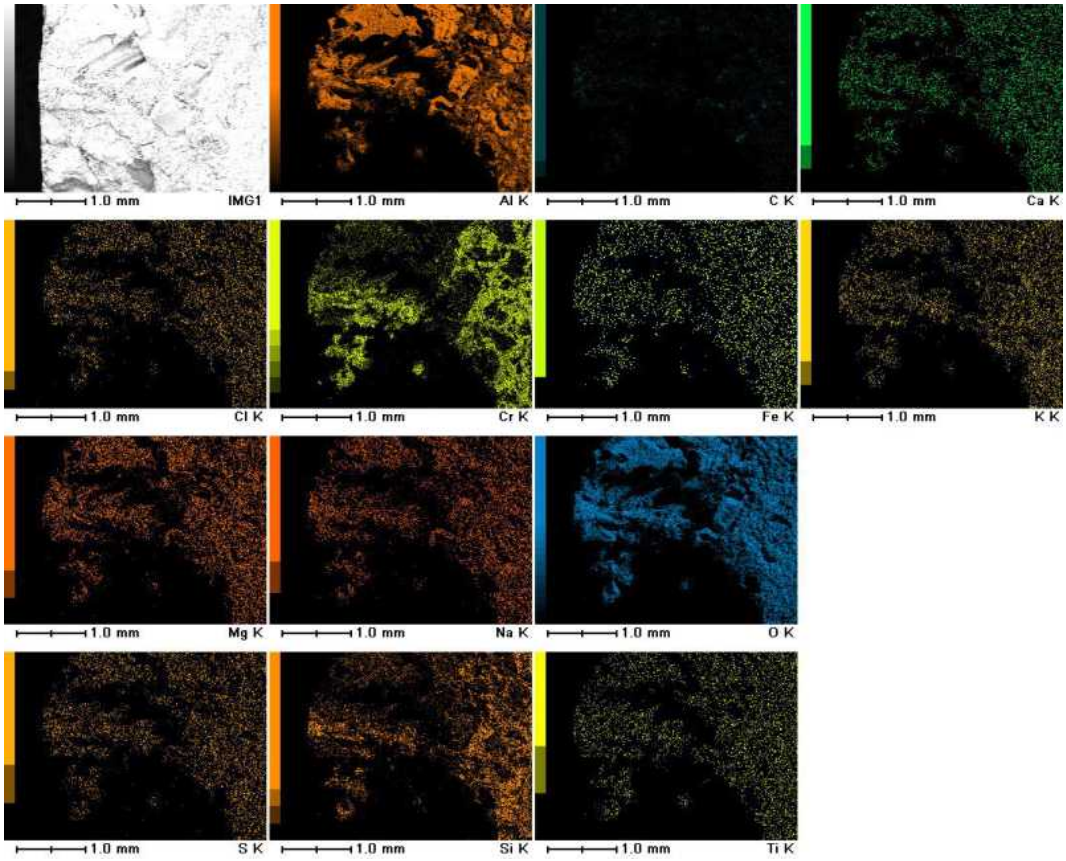


写真 3.5.8 加熱前における断面の SEM 画像

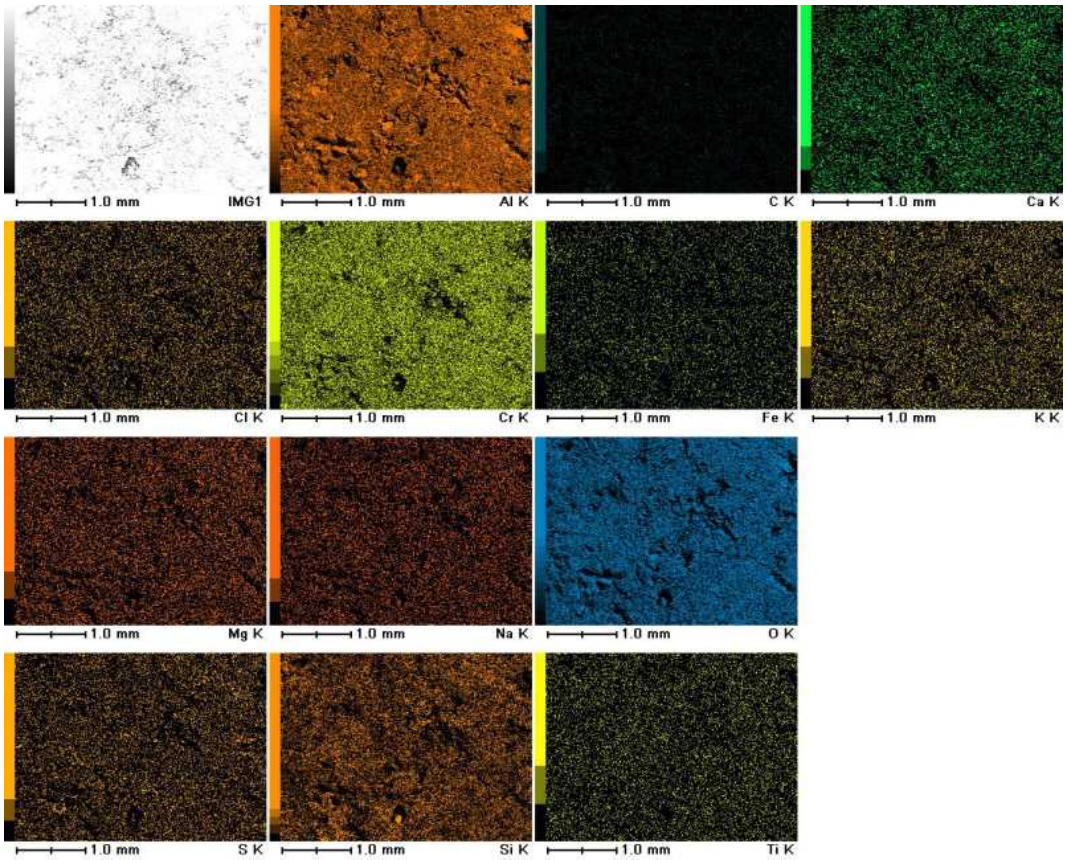


写真 3.5.9 加熱前における接触面の SEM 画像

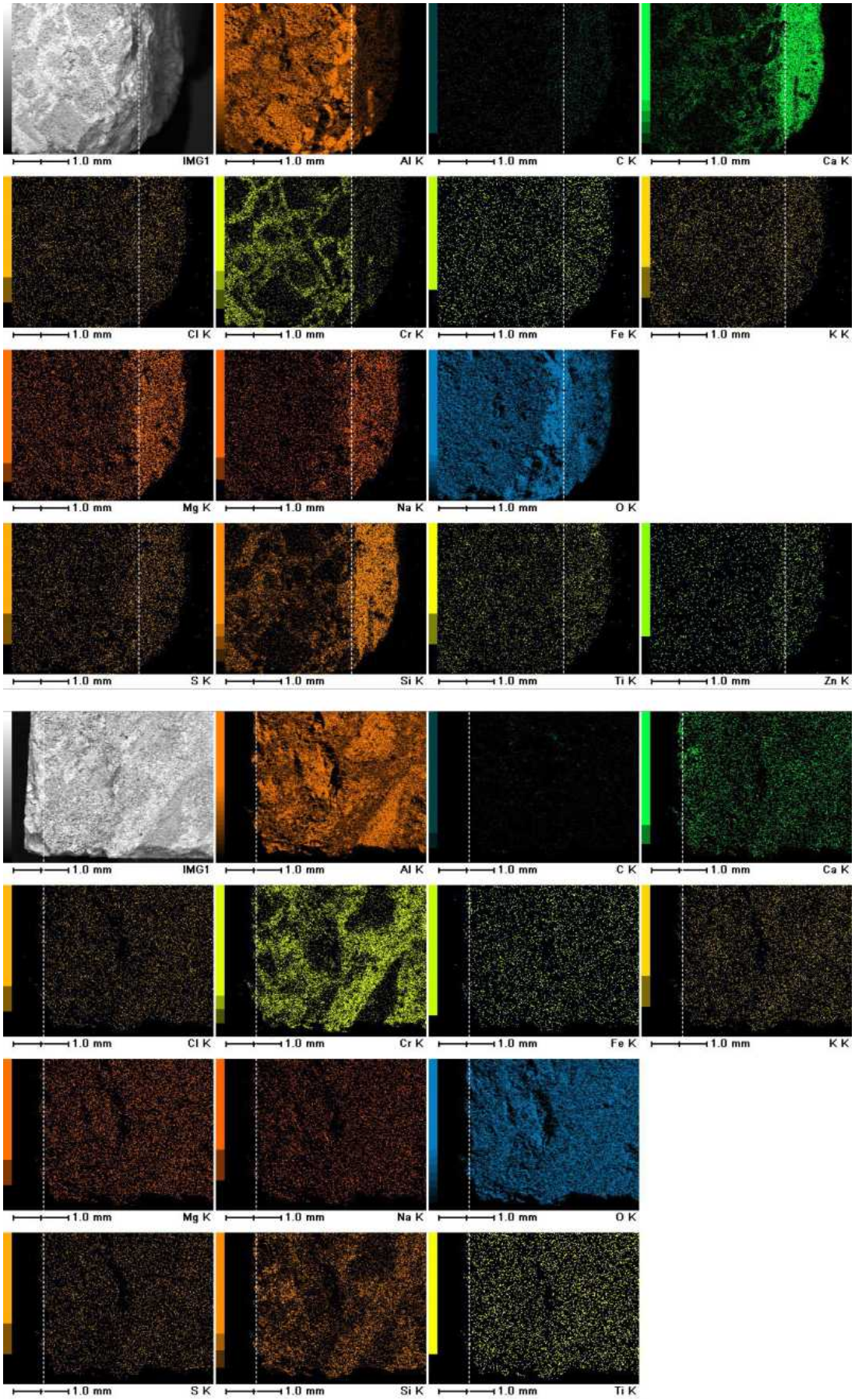


写真 3.5.10 1350℃における断面 1 の SEM 画像（上段：無処理飛灰、下段：脱塩飛灰、点線は接触面）

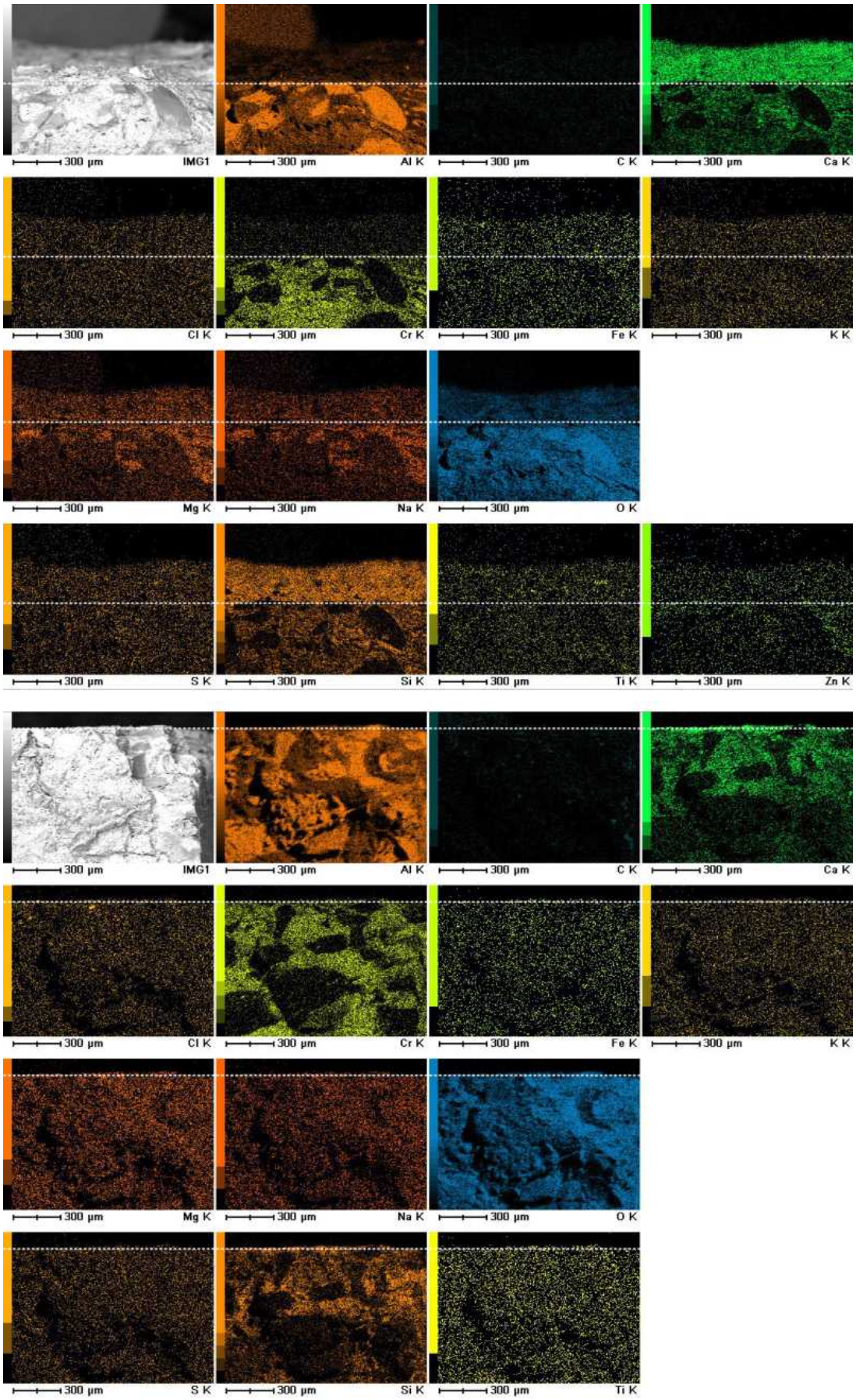


写真 3.5.11 1350℃における断面 2 の SEM 画像（上段：無処理飛灰、下段：脱塩飛灰、点線は接触面）

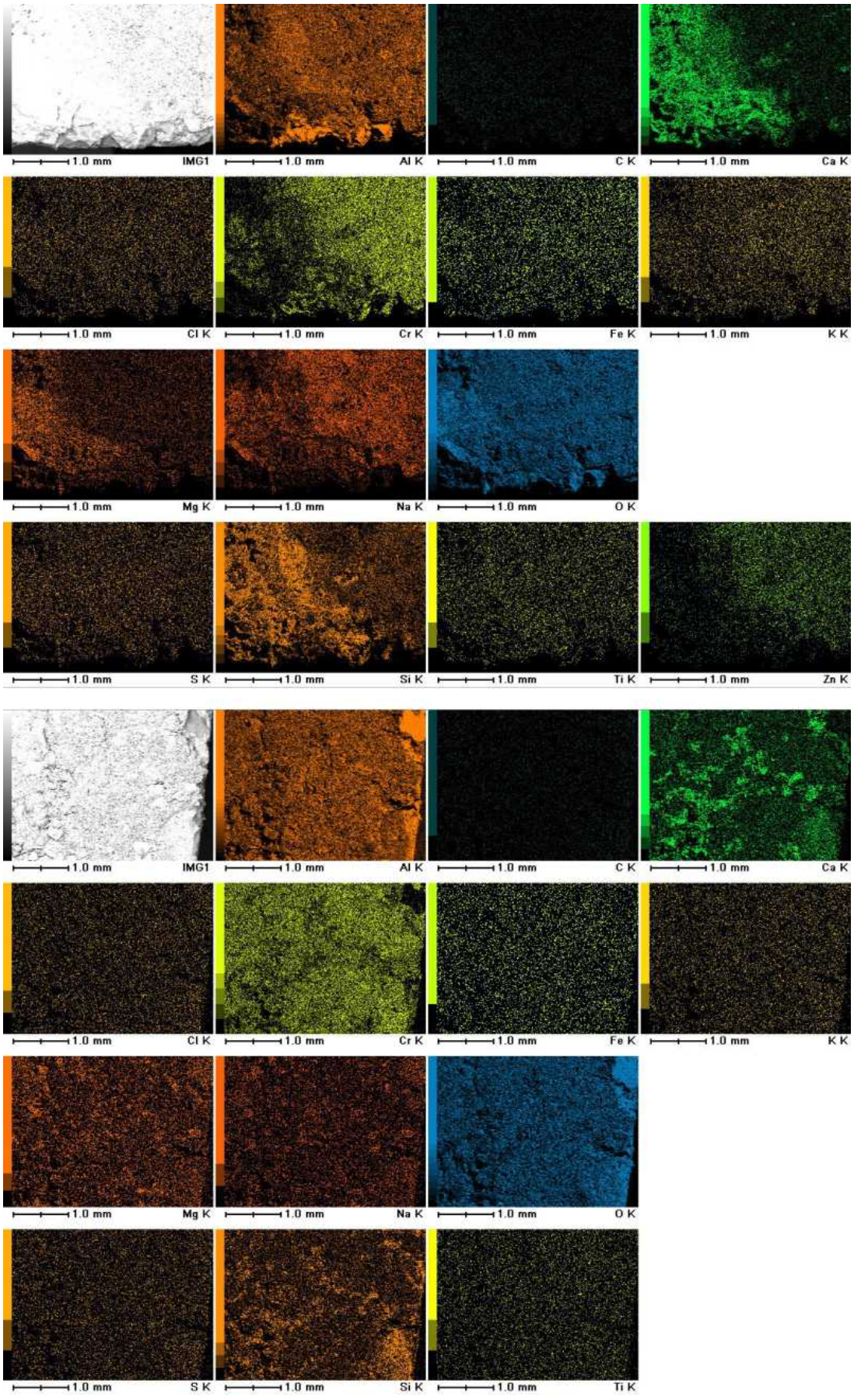


写真 3.5.12 1350℃における接触面の SEM 画像（上段：無処理飛灰、下段：脱塩飛灰）

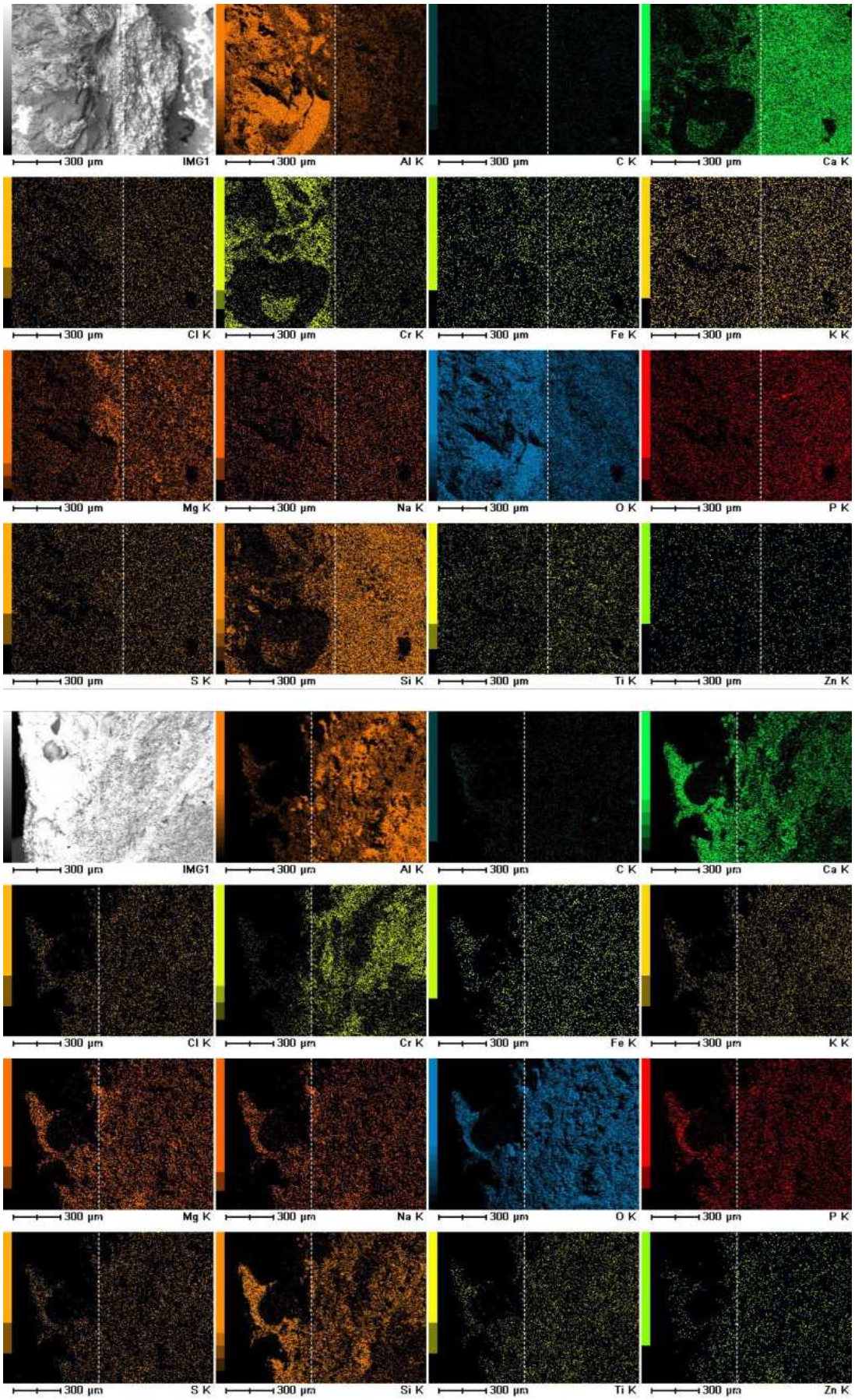


写真 3.5.13 1400℃における断面 1 の SEM 画像（上段：無処理飛灰、下段：脱塩飛灰、点線は接触面）

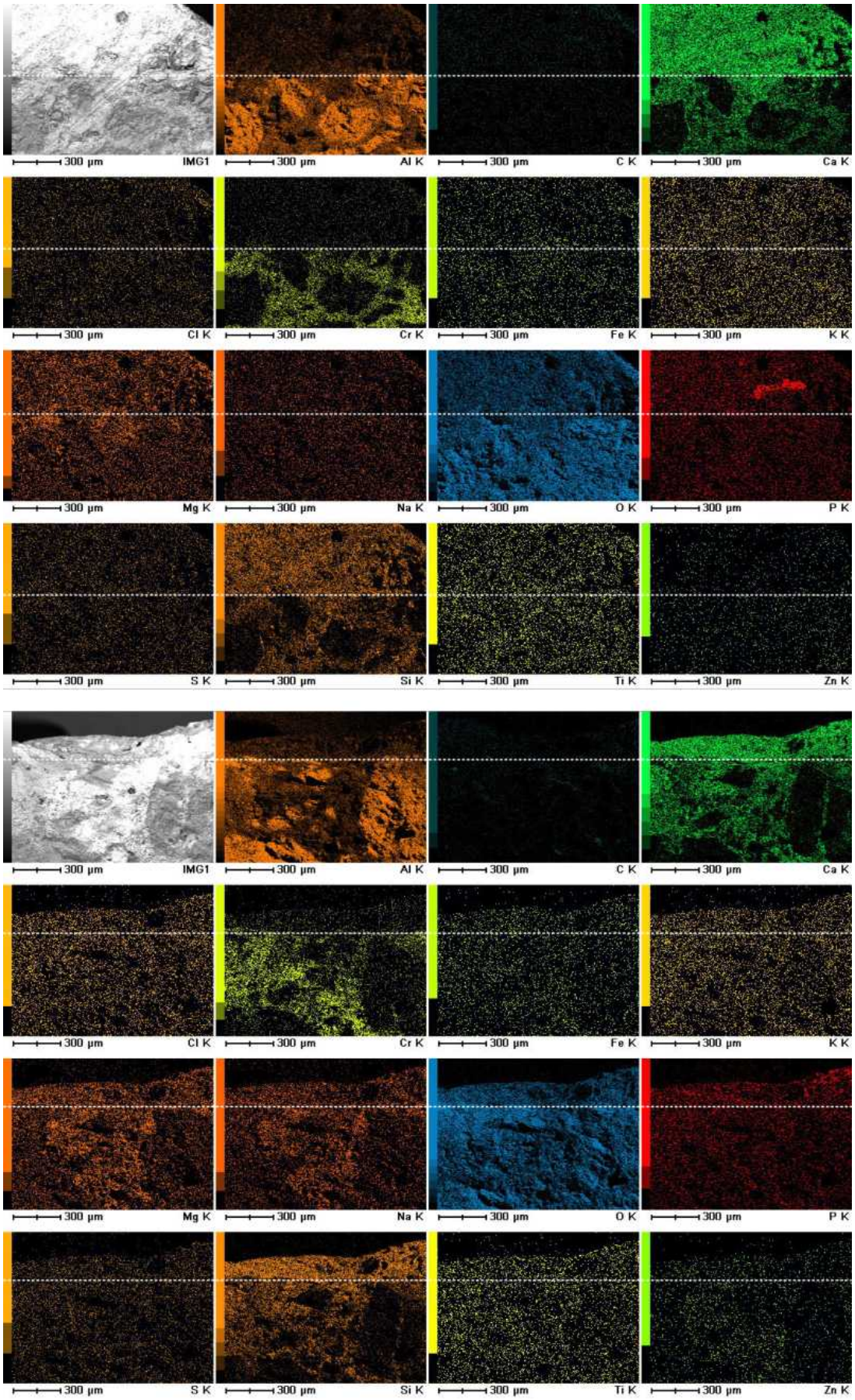


写真 3.5.14 1400℃における断面 2 の SEM 画像（上段：無処理飛灰、下段：脱塩飛灰、点線は接触面）

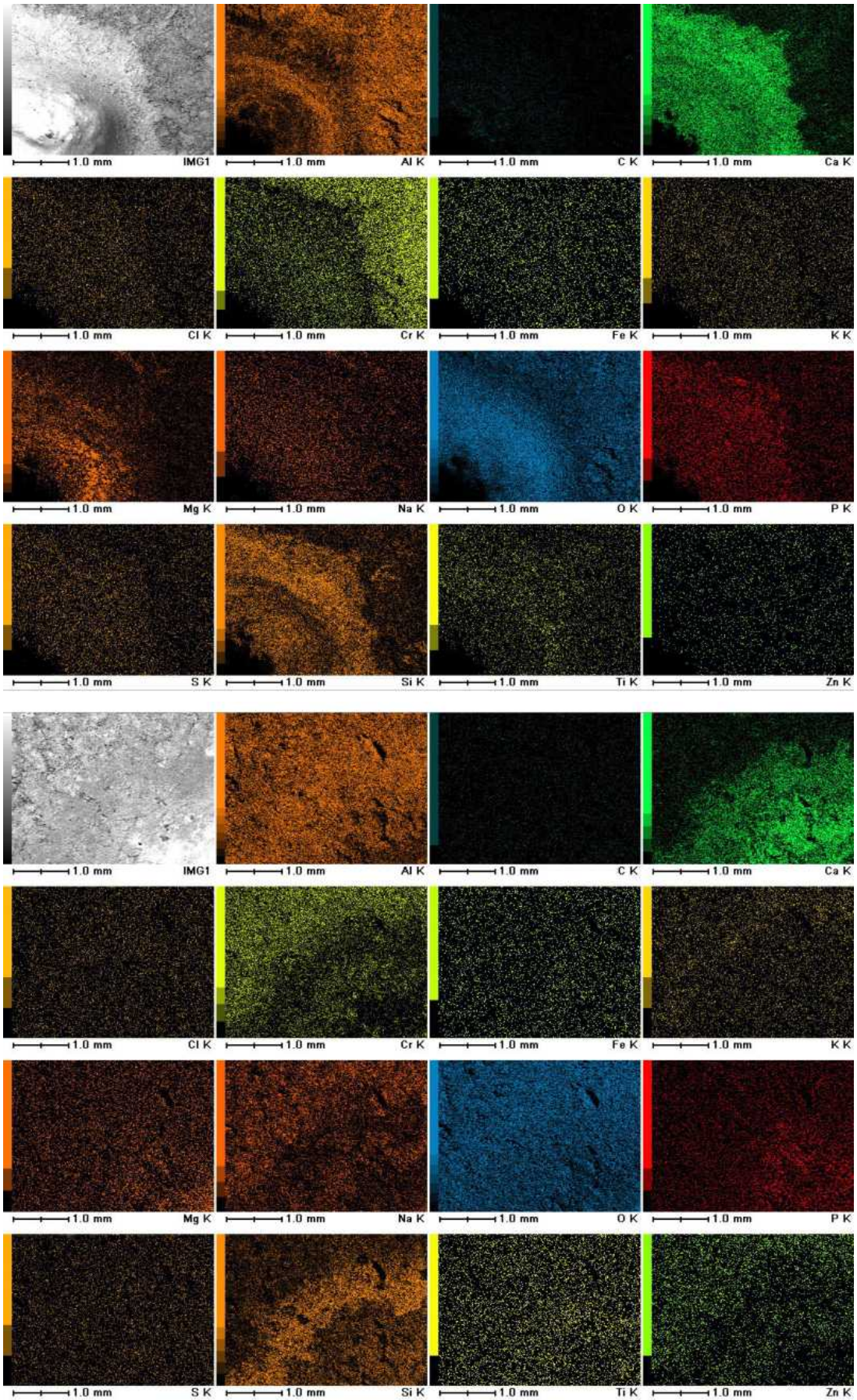


写真 3.5.15 1400℃における接触面の SEM 画像（上段：無処理飛灰、下段：脱塩飛灰）

3.6 焼却灰中の塩類による焼却飛灰の質的改変への影響

溶融施設で処理されている対象物の主なものは焼却飛灰と焼却灰であり、塩類を多量に含むこの飛灰が溶融炉に悪影響を与えていることが示唆された。この悪影響を避けるためには、

- ✧ 現行の含塩飛灰を質的改変した脱塩飛灰に改める
- ✧ 含塩飛灰は山元還元等の外部処理に委ねる

方策があるが、本研究ではその趣旨から前者を前提としている。ここで確認しておかなければならないことは、溶融対象物である焼却灰にも塩類が存在し、かつ飛灰に対比すれば、その発生量は格段に多いことから、これに含まれる塩類が飛灰の脱塩効果を弱める可能性である。表 3.6.1 は筆者らの過去の調査結果から代表的項目を示したものである。飛灰及び焼却灰の 0.5mm 以下と 0.5～4mm のものにつき本研究と同様の水洗処理を施している。K と Na は 0.5mm 以下の微粒子に多く、Ca は 0.5mm 以下と 0.5～4mm の間に差はほとんど見られない。各成分の焼却灰粒度 2 階級の濃度を合わせ、かつ発生比を焼却飛灰 1 に対し焼却灰 9 として焼却灰側の総量を求め、これと飛灰の各成分濃度を比較すると表 3.6.2 のようになり、Ca と K は依然として飛灰側が高く、Na は両者同程度である。このことから焼却灰中の塩類が焼却飛灰の脱塩効果を著しく低下させることはないといえる。ただし、焼却飛灰を投入していない溶融炉にあっても排ガス中に高濃度の塩化水素が検出されたり、溶融飛灰中の塩類濃度が高かったりするケースが見られるので、事前に焼却飛灰や焼却灰の性状を十分に把握しておくことが肝要である。

表 3.6.1 焼却飛灰及び焼却灰の水洗液の性状（単位：mg/l）

	Ca	K	Na
焼却飛灰 X	9,900	42,000	21,000
焼却飛灰 Y	4,300	22,000	18,000
焼却灰 X（0.5mm 以下）	67	590	2,000
焼却灰 X（0.5～4mm）	69	180	650
焼却灰 Y（0.5mm 以下）	180	580	1,700
焼却灰 Y（0.5～4mm）	190	220	650

表 3.6.2 焼却飛灰及び焼却灰の塩類総量比較（単位：mg/l）

	Ca	K	Na
焼却飛灰 X	9,900	42,000	21,000
焼却灰 X	1,200	6,900	24,000
焼却飛灰 Y	4,300	22,000	18,000
焼却灰 Y	3,300	7,200	21,000

3.7 溶融対象物の物理組成

3.7.1 溶融対象物の分級

試料 3～5kg を量りとり、乾燥器で約 48 時間乾燥し水分を測定し、次いで乾燥試料をふるいで 0～0.5mm、0.5～1mm、1～2mm、2～4mm、4mm 以上の 5 階級に分級した。分級操作はふるい振盪器を使用し、最大の強度で約 10 分間振盪し、各クラスの重量を測定した。

溶融対象物分級結果を表 3.7.1 に、グラフ化したものを図 3.7.1 に示す。また、写真 3.7.1 及び写真 3.7.2 に各クラスの模様を示す。水分を見ると、溶融対象物 C1、C2 はほぼ乾燥状態にあり、溶融対象物 D では 17%とやや湿った状態にあった。固形分を見ると、溶融対象物 C1 及び C2 は 0.5mm 以下の細粒灰と 4mm 以上の粗粒灰に偏って分布しており、溶融対象物 D では分布の偏りは顕著でなかった。溶融不適物、又はその必要のないものが粗粒灰に多く見られ、これが全体に占める割合（乾ベース）は、溶融対象物 C1 で 30%、C2 で 46%、D では 15%であった。0.5mm 以下の細粒灰はいずれの溶融対象物においても約 1/3 を占めていた。

表 3.7.1 溶融対象物分級結果

		溶融対象物 C1		溶融対象物 C2		溶融対象物 D	
		湿潤灰	乾燥灰	湿潤灰	乾燥灰	湿潤灰	乾燥灰
水分%		0.43		0.32		17.4	
固形分%	<0.5mm	32.0	32.1	34.6	34.7	25.8	31.2
	0.5~1mm	5.6	5.6	5.7	5.7	17.0	20.5
	1~2mm	11.5	11.5	5.7	5.7	15.0	18.2
	2~4mm	20.1	20.2	7.3	7.3	12.7	15.3
	4mm<	30.5	30.6	46.5	46.6	12.3	14.8

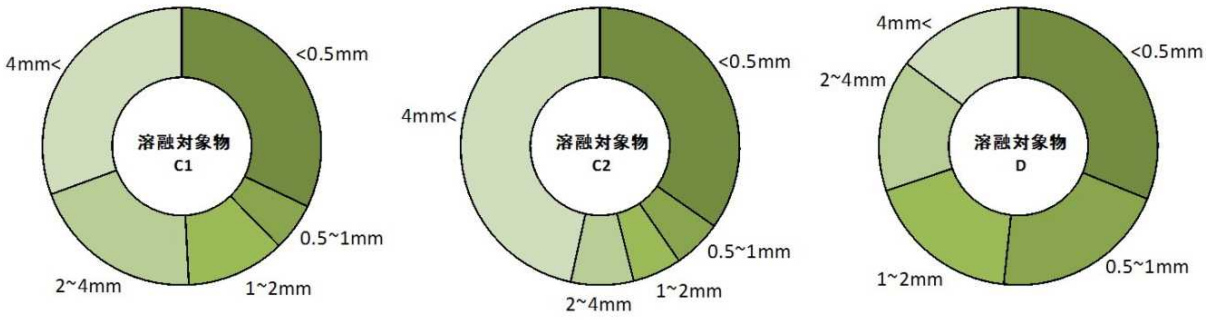


図 3.7.1 溶融対象物分級結果

写真 3.7.1 溶融対象物 C1、C2 分級結果

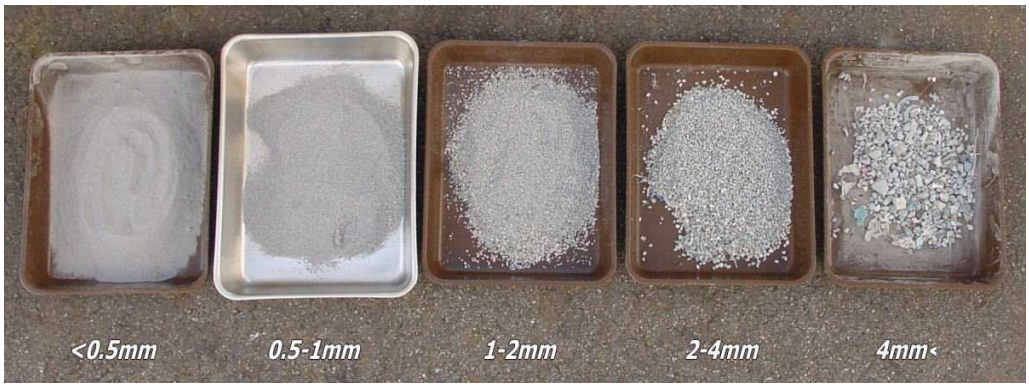


写真 3.7.2 溶融対象物 D 分級結果

3.7.2 粗粒対象物

前節で分級した粗粒灰につき物理組成を分析した。分類の順序として、まず磁石で選別できるものを分類し、次いで金属、ガラス・陶磁器類、クリンカー、石・ガレキ等を同時並行的に分類した。なお、廃プラスチックが入っている溶融対象物 D の粗粒灰については、プラスチック等の未燃物の分類が困難なため、前もって水を混合して浮遊するものを除去してから、磁選等の分類作業に入った。また、識別できないものは「その他」とし、この中には微細なガラス・陶磁器類や小石・ガレキ等が含まれている。

粗粒対象物の物理組成を表 3.7.2 に、グラフ化したものを図 3.7.2 に示す。また、写真 3.7.3 及び写真 3.7.4 に分類した成分の模様を示す。粗粒対象物 C1、C2 における主成分は、磁選物、ガラス・陶磁器類及びクリンカーで、溶融対象物全体に占める割合は、それぞれ 5～6%、7～9%、7～27%となっている。また、アルミニウムも少なからず認められ、3%弱を占めている。磁選物、ガラス・陶磁器類、アルミニウムはごみ中の不燃物に由来し、クリンカーは焼却過程で発生するものである。中には写真 3.7.5 に示すように陶磁器がクリンカーに包まれたものがあった。粗粒対象物 D では、あらかじめ水で浮遊物を除去し、その際に十分撹拌洗浄したにもかかわらず、形や色相を見て識別するのが困難なものが多くを占めた。溶融対象物全体に占める割合は、磁選物、浮遊性物質、クリンカー・石・ガレキがいずれも 1%強、識別できないものが 10%であった。

表 3.7.2 粗粒対象物物理組成

施設 C　　単位：%

	粗粒対象物 C1		粗粒対象物 C2	
	粗粒灰	全体	粗粒灰	全体
磁選物	17.8	5.4	12.9	6.0
ガラス・陶磁器類	29.9	9.1	14.6	6.8
アルミニウム	9.0	2.8	5.1	2.4
非鉄金属	3.6	1.1	0.3	0.1
未燃	0.1	0.0	0.1	0.0
クリンカー	24.4	7.5	59.0	27.5
その他（識別不可）	15.2	4.7	8.0	3.7
計	100.0	30.6	100.0	46.6

施設 D　　単位：%

	粗粒対象物 D	
	粗粒灰	全体
磁選物	8.3	1.2
ガラス・陶磁器類	4.3	0.6
非鉄金属	1.6	0.2
浮遊性物質	7.6	1.1
クリンカー、石、ガレキ	11.1	1.6
その他（識別不可）	67.1	10.0
計	100.0	14.8

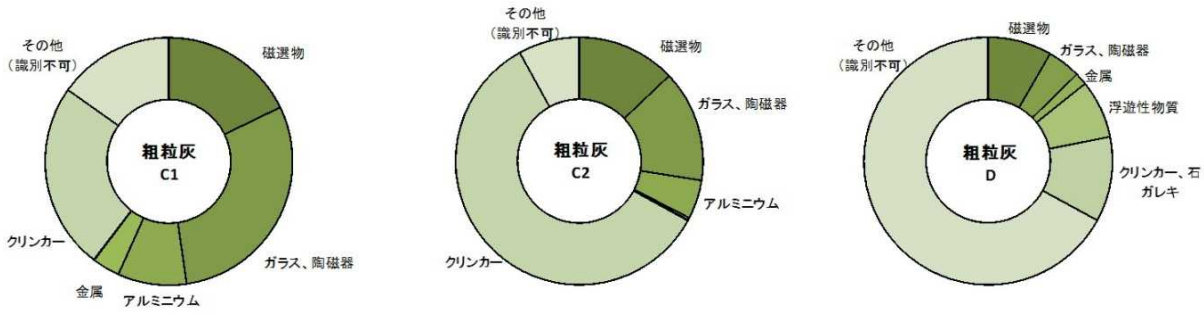


図 3.7.2 粗粒対象物物理組成（粗粒灰中割合）

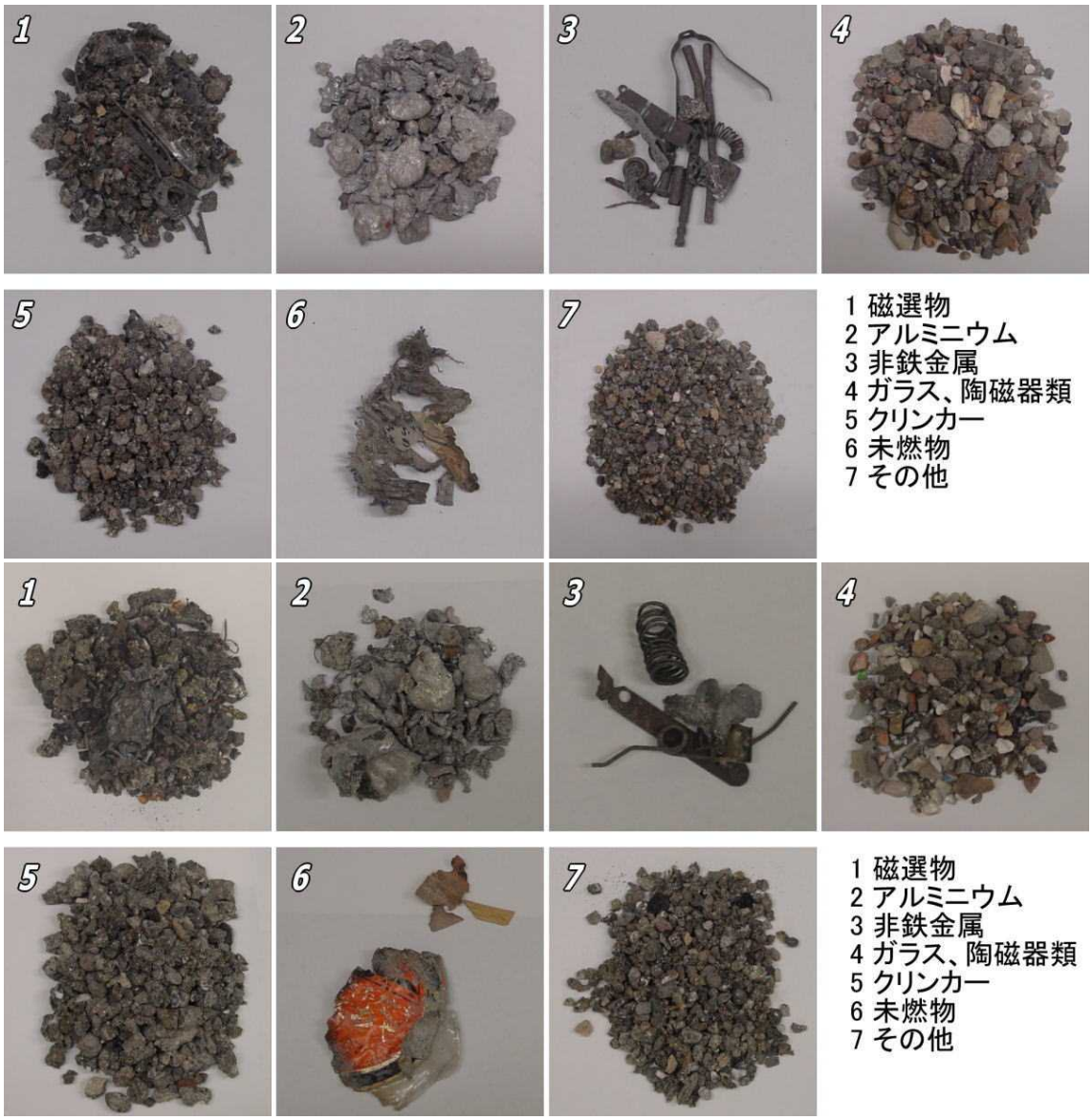


写真 3.7.3 粗粒対象物 C1、C2 分類結果（上段：C1、下段：C2）

写真 3.7.4 粗粒対象物 D 分類結果

写真 3.7.5 クリンカーに包まれた陶磁器（粗粒対象物 C2）

3.7.3 高度分離による負荷削減の可能性

焼却灰等の溶融処理は、

・飛灰や焼却灰中のダイオキシン類の分解
・飛灰や焼却灰中の有害な金属の安定化・不溶化
・飛灰や焼却灰の減容化による最終処分場（埋立地）の残余年数の増加

を目的として行われている。

ダイオキシン類や有害な金属の点からは焼却飛灰が問題とされており、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」はこれを「特別管理一般廃棄物」とし、適切な収集、運搬、処分及び再生を求めている。また、焼却灰についても、微細粒子側に有害金属が多く存在することが知られて、これらを考慮すると、溶融すべきは飛灰と微細な焼却灰ということができる。

最終処分場（埋立地）の残余年数の増加の点で見ると、溶融処理は廃棄物の減容手段であり、減容効果が期待できないものはその必要はないといえる。

前述した粗粒灰を見ると、構成成分は磁選物、ガラス・陶磁器類、アルミニウムを含む非鉄金属、クリンカー等であり、これらはいずれも溶融しても減容効果が期待できないものである。したがってこれらをふるい分けや磁気分離を通して徹底的に除去することにより溶融施設の量的負荷が削減され、負荷量と消費エネルギーは正の相関関係にあるので、熱源費の削減が期待できる。

第 3 章　負荷の削減

3.1 溶融施設の運営状況

本研究で対象としている施設のうち溶融設備を有するのは、施設 B、施設 C、施設 D、施設 E 及び施設 I の 5 施設である。このうち施設 B、施設 C 及び施設 I は焼却設備と併設となっており、施設 D と施設 E は溶融単独の施設である。施設 B、施設 C 及び施設 D では、運営費高騰のためであろうか、既に溶融設備の運転を停止している。溶融設備の運営費については、焼却・溶融併設タイプの施設では両者の運営費を分けるのが困難なことから運営費を全体で示している例が多い。ここではデータがよく整理されている施設 D と「溶融処理技術検討会報告書」（平成 21 年 7 月、東京二十三区清掃一部事務組合溶融処理技術検討会）を例に取り、溶融施設の運営について述べる。

施設 D（80t/day×3 基）の提供資料によると、平成 16 年度から 20 年度までの運営経費は表 3.1.1 のとおりである。この表では原票の細部は「その他」に繰り入れて表している。図 3.1.1 に経年の推移を、図 3.1.2 に平成 20 年度の内訳を図示した。図 3.1.1 から灯油の経費が急上昇しており、また、施設の点検費も上下しながら大きく増加している。平成 18 年度において、耐火物を全面更新したため施設点検が急騰し、翌年度に下がっている。図 3.1.2 の平成 20 年度の内訳を見ると、灯油が約 41%、施設点検が 26%で、両者で 67%（2/3）に達している。本研究で、「量的削減」で灯油使用量を減じ、「飛灰の質的改変」で耐火物更新を延ばそうとする所以である。施設点検の内訳を示した図 3.1.3 を見ると、溶融設備が 38%、受入供給設備 15%、通風設備 9%、燃焼ガス冷却設備 8%となっており、溶融設備の主要因は耐火物の補修となっている。

表 3.1.1 施設 D 運営費（千円）

	H16	H17	H18	H19	H20
灯油	390,370	443,941	631,826	752,581	1,179,250
電気	143,532	134,613	140,107	137,365	156,195
補助材料	87,865	124,605	131,841	154,334	138,084
施設点検	205,937	265,187	493,312	320,554	759,007
運転委託	200,769	203,781	209,888	201,662	201,659
外部処理委託	273,226	269,263	269,996	251,054	238,437
職員人件	62,031	58,129	57,451	55,929	56,794
その他	193,152	159,224	175,141	144,452	141,603
	1,556,882	1,658,743	2,109,562	2,017,931	2,871,029

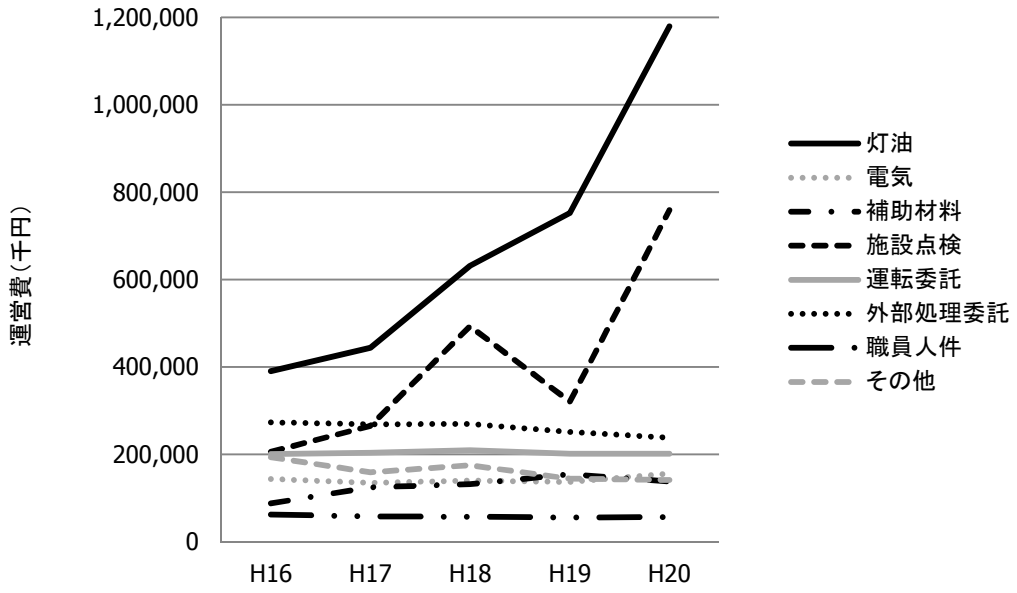


図3.1.1 運営費の推移

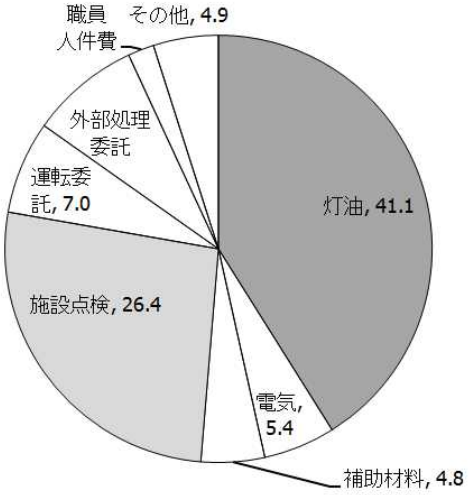


図 3.1.2 施設 D における平成 20 年度経費内訳

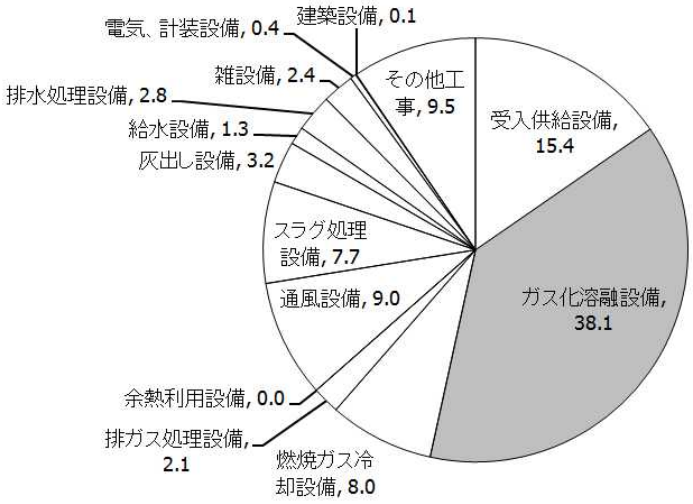
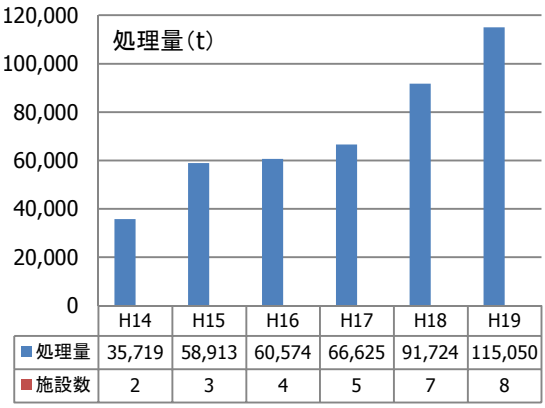


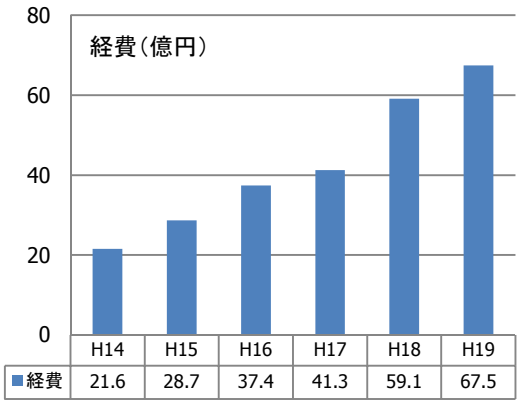
図 3.1.3 施設 D における平成 20 年度施設点検費内訳

溶融処理技術検討会報告書によると、東京二十三区清掃一部事務組合（以下「東京清掃組合」と称する）では計画的に溶融施設を整備しており、平成 14 年度の 2 施設から 19 年度には 8 施設にまでに整備され、この間の処理量は図 3.1.4 に見るとおり順調に伸びている。これに合わせて経費も増加している。平成 20 年度における経費の内訳は、溶融施設で使用する電力を全て購入する（実際は清掃工場の自家発電電力を利用）との仮定の下で図 3.1.5 のように示される。光熱水費に 41%、定期点検補修・整備工事に 10%が割かれている。東京清掃組合は、定期点検補修・整備工事は、

竣工間もない施設では、補修箇所も少ないこともあり、経費は低く抑えられているが、今後は増大が見込まれることから、機器、材料の長寿命化及び工事費の縮減に取り組む必要があるとしている。



	H14	H15	H16	H17	H18	H19
処理量	35,719	58,913	60,574	66,625	91,724	115,050
施設数	2	3	4	5	7	8



	H14	H15	H16	H17	H18	H19
経費	21.6	28.7	37.4	41.3	59.1	67.5

図 3.1.4 東京清掃組合における処理量と経費の推移

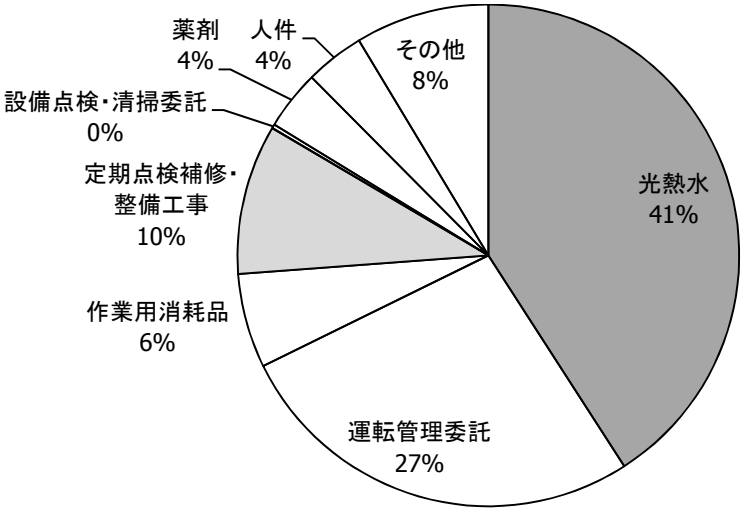


図3.1.5 平成19年度東京清掃組合経費内訳

3.2 排ガスの性状

今年度溶融排ガス測定の対象とした施設Ⅰは、焼却設備 117.5t/d×2 基及び溶融設備 26t/d×2 基を有する施設で、溶融設備は常時 1 炉の交互運転を行っている。処理フローは図 3.2.1 に示すとおりで、熱源は燃料式を採用している。焼却設備で発生した焼却飛灰は溶融処理せず、薬剤処理して山元還元している。両炉での排ガス測定は、炉の運転計画上困難であったため、1 炉で 1 週間間隔を空けて 2 回測定した。表 3.2.1 に測定結果を、表 3.2.2 に溶融対象物 1トン当りの乾き排ガス量、ばいじん、塩化水素及び硫黄酸化物の発生量を示す。塩分を多く含む焼却飛灰が入っていないにも関わらず、塩化水素と硫黄酸化物の濃度が高くなっているのが特徴として挙げられる。

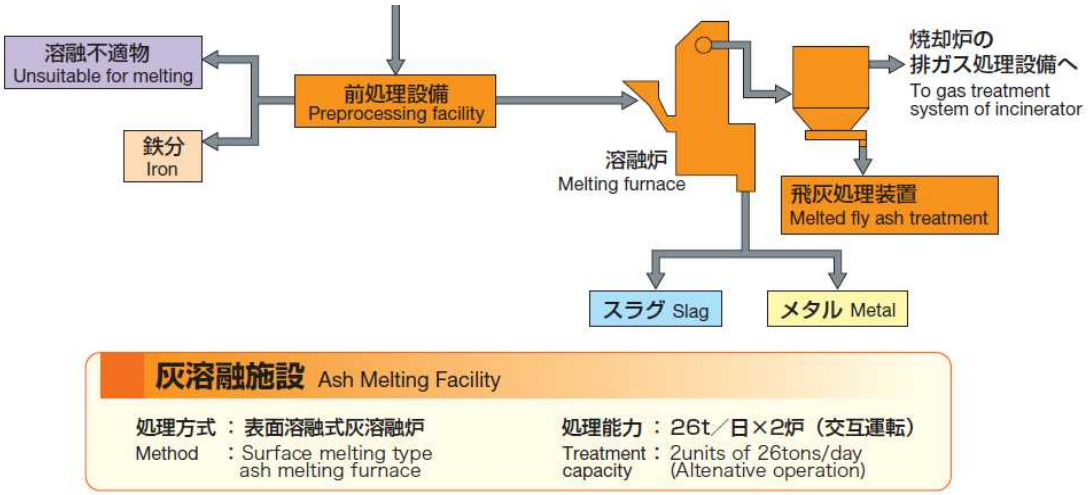


図 3.2.1 施設 I の溶融処理フロー

表 3.2.1 施設 I 溶融炉排ガス測定結果

		2 号(1 回目)		2 号(2 回目)	
		BF 入口	BF 出口	BF 入口	BF 出口
乾ガス量	m^3/hr	4670	5700	4,680	5,640
ばいじん	g/m^3	13	<0.001	9.2	<0.001
塩化水素	mg/m^3	1000	640	670	460
硫黄酸化物	ppm	350	290	190	110
測定日		2011 年 12 月 8 日		2011 年 12 月 15 日	

表 3.2.2 排ガス等発生原単位

	施設 I 溶融炉
乾き排ガス量	4,300 Nm3/t
ばいじん	48 kg/t
塩化水素	3.6 kg/t
硫黄酸化物	3.3 kg/t

3.3 飛灰等の性状

前年度に引き続いて焼却飛灰 A1、焼却飛灰 A2 及び焼却飛灰 B1 を分析し、今年度新たに焼却飛灰 G、焼却飛灰 H、溶融飛灰 I-1 及び溶融飛灰 I-2 を追加した。なお、焼却飛灰 H は流動床炉の飛灰である。表 3.3.1 に飛灰の組成を、表 3.3.2 に飛灰溶出液濃度をそれぞれ示す。焼却飛灰組成では、Al、Ca、K、Na、Si が主なところで、焼却飛灰 H は Al と Si が高く、流動床炉の特徴が現れている。溶融飛灰組成では、K、Na が高くなっている。焼却飛灰溶出液では、Ca、K、Na が高いが、流動床炉の焼却飛灰 H では他(固定床炉)に比べて低い。溶融飛灰溶出液では K、Na が高い。溶融飛灰の Mg について、組成において焼却飛灰を大きく下回っているが、逆に溶出液においては焼却飛灰を大きく上回っている。

飛灰組成と溶出液において最も注目すべきは、溶融飛灰 I-1、I-2 の K と Na である。溶融処理しているのは焼却灰のみで、塩分の多い焼却飛灰は別に処理している。前節の溶融炉排ガスで高濃度が検出された塩化水素及び本節の溶融飛灰中の K と Na の供給源は焼却飛灰ではないことから、溶融施設の負荷削減のために検討している焼却飛灰の脱塩処理に再考を促す結果となった。

表 3.3.1 飛灰の組成(%)

	Al	Ba	Ca	Cr	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Si	Sr	Ti	Zr
焼却飛灰 A1	5.3	0.03	5.9	0.02	0.57	2.4	<0.01	0.29	0.07	3.4	5.4	0.02	0.97	<0.01
焼却飛灰 A2	5.9	0.04	11	0.02	0.58	2.9	<0.01	0.57	0.04	4.0	5.9	0.02	0.89	<0.01
焼却飛灰 B1	2.8	0.02	5.6	0.01	0.22	4.1	<0.01	0.30	0.04	4.4	3.9	<0.01	0.56	<0.01
焼却飛灰 G	2.9	0.07	7.0	0.02	0.77	1.3	<0.01	0.32	0.08	2.3	3.1	0.03	0.35	<0.01
焼却飛灰 H	9.3	<0.01	6.0	<0.01	0.16	2.8	<0.01	0.38	0.02	3.1	8.5	0.02	0.30	<0.01
溶融飛灰 I-1	0.40	<0.01	0.18	<0.01	0.19	16	<0.01	0.01	<0.01	11	1.8	<0.01	0.01	<0.01
溶融飛灰 I-2	0.49	<0.01	0.07	<0.01	0.13	15	<0.01	0.01	<0.01	11	2.1	<0.01	0.01	<0.01

表 3.3.2 飛灰溶出液濃度(mg/l)

	Ba	Ca	Cr	K	Li	Mg	Na	Sr	Cl	Br	SO_4	DS
焼却飛灰 A1	1.9	12,000	0.91	9,500	2.3	0.12	9,700	7.3	29,000	350	2,400	66,000
焼却飛灰 A2	1.6	5,000	2.2	10,000	2.5	0.10	10,000	6.2	32,000	310	2,600	66,000
焼却飛灰 B1	5.8	13,000	0.94	11,000	1.6	0.21	12,000	8.1	50,000	510	1,400	120,000
焼却飛灰 G	4.6	13,000	0.14	7,600	1.9	0.12	6,400	11	37,000	140	1,700	76,000
焼却飛灰 H	11	10,000	0.92	1,300	0.85	0.10	4,600	5.6	12,000	73	33	25,000
溶融飛灰 I-1	0.20	230	0.16	60,000	7.3	33	27,000	0.03				200,000
溶融飛灰 I-2	0.23	250	0.16	55,000	7.1	33	27,000	0.03				200,000

3.4 耐火物及び炉内生成物の性状

前年度において施設 D で採取し、又は提供を受けた耐火物及び炉内生成物ならびに今年度において施設 E から提供を受けたものにつき組成分析等を行った。確保したサンプルは耐火物 D1～D6、耐火物 E1、生成物 D1～D6 及び生成物 E1 である。耐火物はいずれも使用済みのもので、前年度に分析した耐火物 B1、B2 と同様に Cr を主要成分とするクロム系耐火物である。これらのサンプルにつき、化学組成分析及び溶出試験を行った。なお、分析にあたって硬くて強固な試料をすべて粉末に処理するのは困難なことから、施設 D の耐火物は D6 を代表として選定し、色相の異なる部位からサンプルを抽出し分析に供した。生成物は形状、性状、発生箇所ともそれぞれ異なることからすべてを分析対象とした。また、生成物においても色相の異なる部位は個別に分析し、さらに断面が層をなしているところは、2～3 層に別けて分析した。分析に供した耐火物及び生成物の外観を写真 3.4.1～3.4.3 に示す。

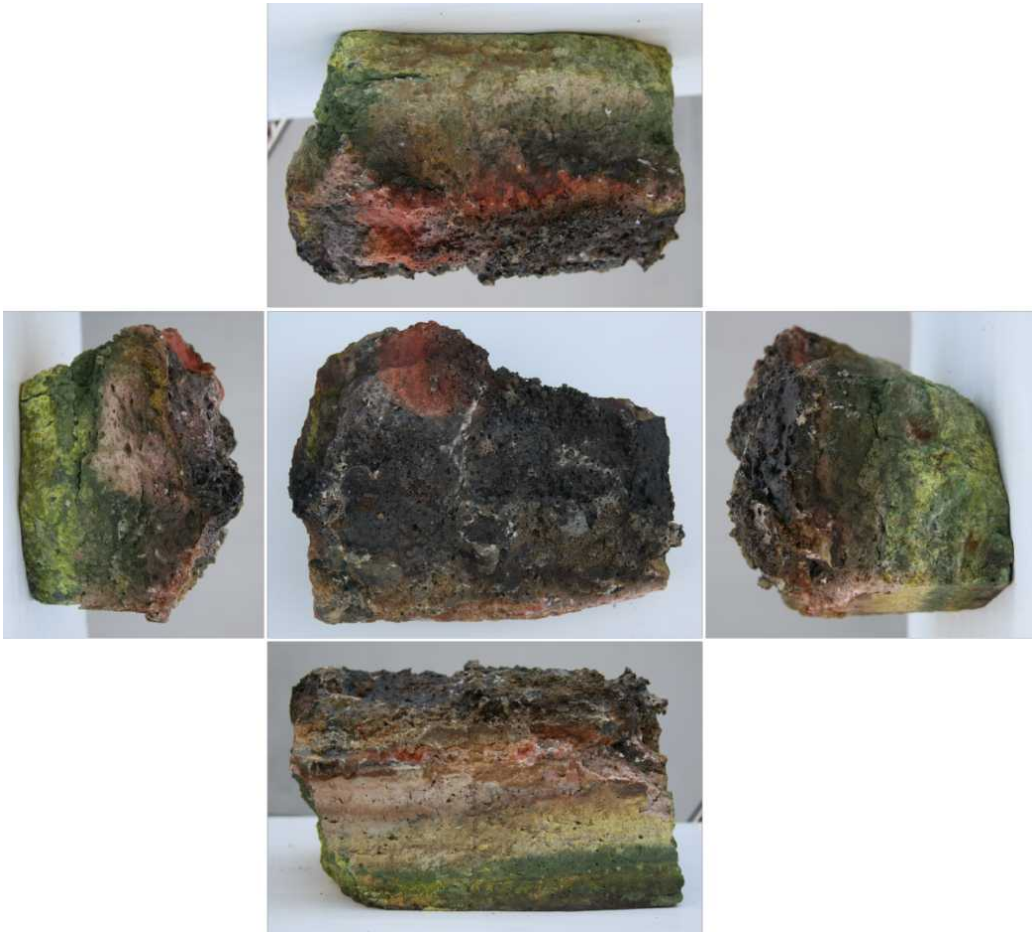


写真 3.4.1 耐火物 D6 の外観

写真 3.4.2 耐火物 E1 及び生成物 E1 の外観

写真 3.4.3 生成物 D1～D6 の外観

3.4.1 耐火物

表 3.4.1 に耐火物の組成分析結果を示す。表中の耐火物 D6 の末尾に付した Y は黄色、G は緑色、B は茶色～赤色を呈する試料を示し、耐火物 E1 の末尾の 1 は表面剥離物（大）、2 は同（小）、3 は表面の切削物を示している。

耐火物 D6-Y と耐火物 D6-G は、主成分である Al、Cr 及び Si の各濃度の間に大きな差がないことから耐火物本体と考えられるが、D6-Y は Ca、K、Na を多く含んでいること、黄色を呈していることから耐火物本体の Cr が侵食されて 6 価に変化していると考えられ、また D6-G にも K、Na が少なからず存在しており、侵食過程にあると考えられる。耐火物 D6-B では、Al と Cr が少なく、Ca、Fe、Si が多いことから、耐火物よりもクリンカーに近いものと推定される。

耐火物 E1 については、E1-1、E1-2、E1-3 いずれも、Al と Cr が主体となっているが、E1-2 ではわずかに K と Na が認められ、侵食が始まっている可能性が考えられる。

表 3.4.1 耐火物組成分析結果（単位：%）

	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Ti	Zr
耐火物 D6-Y	20	5.7	6.4	0.63	11	0.03	<0.01	2.5	4.1	0.74	0.01
耐火物 D6-G	28	0.71	6.4	0.25	1.5	0.02	<0.01	1.1	5.4	0.97	0.02
耐火物 D6-B	12	14	0.98	1.2	1.8	0.47	0.04	2.3	6.7	0.88	<0.01
耐火物 E1-1	51	<0.01	3.5	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.47	0.02	<0.01
耐火物 E1-2	52	<0.01	3.4	0.03	0.03	<0.01	<0.01	0.36	0.41	0.02	<0.01
耐火物 E1-3	50	0.02	5.0	0.35	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.73	0.05	<0.01

表 3.4.2 に耐火物の溶出試験結果を示す。本溶出試験では固液比 1:4 としているが、供試体が少量の場合は 1:10 とした。

表 3.4.2 で耐火物 D6 を見ると、黄色の D6-Y には溶出成分 DS が大量に存在し、参考写真に見るとおり溶出液は鮮やかな黄色を呈していることから溶出液中の Cr は 6 価である。Cr の供給源は耐火物と溶融対象物と考えられるが、一般に焼却灰等からの Cr の溶出は小さいといわれていることから、耐火物が Cr 供給源で、高温下で溶融対象物の侵食作用を受けて 6 価に変化し、溶出したものと推定される。耐火物 D6-G も薄い黄色を呈しており、D6-B もわずかながら呈色していることから、耐火物の色により侵食の程度が異なっている。

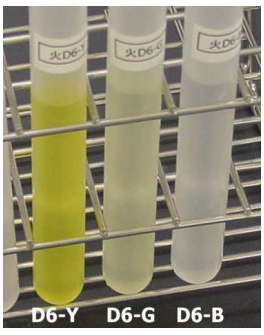
耐火物 E1 は使用済みであるが、比較的新しくその原型をとどめている。剥離物と表面切削で得た試料において Cr が検出されており、長期使用においては侵食が進行する可能性があると考えられる。

使用済み耐火物からの Cr の溶出は、前年度の分析においても確認されており、今回の結果と合せて、クロムを含む耐火物は高温化で侵食されて 6 価に転じることが明らかになった。

表 3.4.2 耐火物溶出試験結果（単位：mg/l）

	Ca	Cr	K	Mg	Na	DS
耐火物 D6-Y	580	4,600	2,20	5.7	6,000	43,000
耐火物 D6-G	180	140	55	0.78	270	2,100
耐火物 D6-B	150	13	42	0.39	340	2,000
耐火物 E1-1	1.3	1.4	0.10	0.29	31	400
耐火物 E1-2	<0.01	1.3	0.59	0.09	180	650
耐火物 E1-3	130	0.09	2.0	2.1	85	750

（注） DS：溶解性物質
耐火物 E1-3 については、サンプル量少につき固液比 1:10



参考写真（5 倍希釈の溶出液の色）

3.4.2 生成物

表 3.4.3 に生成物の組成分析結果を示す。表中の生成物試料名の枝番-1 は、層が形成されている試料の外側の層を、-2 は内側の層をそれぞれ表し、Y、G、B の記号は前述と同様である（GY は黄緑色）。

炉内生成物の化学組成においては、多くのサンプルで Ca が主成分となっており、次いで Al 又は Si、さらに Fe が主要なところを占めている。アルカリ金属を見ると、K を 10%以上含有するものが 1 検体、5%以上が 1 検体、1%以上が 3 検体見られ、Na では濃度 10%以上が 1 検体、5%以上が 1 検体、1%以上が 8 検体であった。Cr は 1%を越えるものが 4 検体あった。試料別に見ると、生成物 D3-1、D3-2GY、D6-2、D6-2G で上記成分のいずれかが高濃度になっている。

表 3.4.3 生成物組成分析結果（単位：%）

	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Ti	Zr
生成物 D1-1B	3.5	25	0.02	1.9	0.04	2.5	0.05	0.13	5.0	0.60	<0.01
生成物 D1-1Y	2.2	24	0.01	1.7	0.63	0.72	0.04	0.25	5.0	0.32	<0.01
生成物 D1-2	4.2	25	0.01	2.0	0.05	2.8	0.06	<0.01	7.2	0.77	<0.01
生成物 D2-1	3.6	26	0.02	1.8	3.3	0.85	0.04	2.6	6.6	0.75	<0.01
生成物 D2-2	5.0	26	0.02	2.3	0.37	0.79	0.05	1.7	7.0	0.88	<0.01
生成物 D3-1	3.9	16	0.39	1.3	10	0.63	0.03	5.2	3.7	0.57	<0.01
生成物 D3-2GY	22	3.0	4.7	0.15	5.4	0.11	0.01	14	1.3	0.86	0.01
生成物 D4-1	5.2	29	0.03	2.7	0.63	0.84	0.06	2.7	7.0	1.1	<0.01
生成物 D4-2	5.8	29	0.02	2.2	0.14	2.9	0.05	0.16	8.0	0.94	<0.01
生成物 D5-1	5.3	32	0.04	2.5	0.04	2.7	0.07	1.6	5.3	1.1	<0.01
生成物 D5-2	5.2	33	0.03	1.8	0.03	2.6	0.06	1.7	7.1	0.63	<0.01
生成物 D6-1	10	25	0.42	1.5	0.19	1.0	0.04	1.3	8.0	0.48	<0.01
生成物 D6-2	18	11	3.5	1.6	2.1	0.58	0.05	2.1	6.2	0.80	<0.01
生成物 D6-2G	29	0.60	6.2	0.21	1.4	0.02	<0.01	1.6	5.2	0.93	<0.01
生成物 E1	26	4.0	4.2	2.6	0.11	0.12	0.09	0.35	5.3	0.44	<0.01

表 3.4.4 に生成物の溶出試験結果を示す。試料別には前述の生成物 D3-1、D3-2GY、D6-2、D6-2G のほか、D2-1 にもやや高いものが見られた。生成物 D2-1、D3-1、D3-2GY では溶解性の Ca、K、Na が高く、生成物 D6-2、D6-2G ではこれらは低く、Cr がやや高く検出されている。生成物 D6 は写真 3.4.3 に見るとおり耐火物に付着しており、その影響が考えられる。

表 3.4.4 生成物溶出試験結果（単位：mg/l）

	Ca	Cr	K	Mg	Na	DS
生成物 D1-1B	100	0.07	2.0	0.05	7.0	300
生成物 D1-1Y	33	0.01	11	0.66	36	250
生成物 D1-2	62	0.01	0.16	0.29	7.4	150
生成物 D2-1	780	0.39	2,400	0.25	5,100	34,000
生成物 D2-2	43	0.01	8.0	0.17	30	300
生成物 D3-1	650	0.09	29,000	4.7	23,000	79,000
生成物 D3-2GY	690	0.06	3,700	3.0	3,100	37,000
生成物 D4-1	180	0.03	430	0.09	510	3,000
生成物 D4-2	61	0.01	4.4	0.18	14	250
生成物 D5-1	100	0.04	3.9	0.07	10	350
生成物 D5-2	120	0.05	0.87	0.04	7.3	390
生成物 D6-1	65	0.13	2.4	0.05	22	300
生成物 D6-2	11	1.1	16	0.20	78	550
生成物 D6-2G	65	5.0	6.4	0.16	23	350
生成物 E1	44	0.17	3.5	0.14	13	350

3.5 耐火物の熱負荷試験

3.5.1 耐火物供試体

耐火物供試体は、クロム系耐火物として耐火物 B1（使用済）、耐火物 E0（使用前）、非クロム系として耐火物 B0（使用前）を準備した。これら試料の外観を写真 3.5.1 に、主要成分及び大きさを表 3.5.1 に示す。

次いでこれら 3 種の耐火物から実験用切片を作成した。耐火物 B1 及び耐火物 B0 は、ダイヤモンドカッターで厚さ約 10mm に切断し、耐火物 E0 は切片のサイズが 80mm×40mm×30mm 程度になるように製作を依頼した。写真 3.5.2 に切片の外観を示した。

写真 3.5.1 加熱実験に供した耐火物

表 3.5.1 耐火物供試体の主要成分及びサイズ

		主要成分（%）					サイズ（cm）		
		Al	Cr	Fe	Mg	Si	長辺	短辺	厚さ
クロム系	耐火物 B1	3.8	14	2.4	22	1.3	9～6.5	8	5～6
	耐火物 E0	39	7.3	0.03	<0.01	1.1	25	20	9～10
非クロム系	耐火物 B0	47	0.03	0.73	0.08	3.3	23	10	6.5

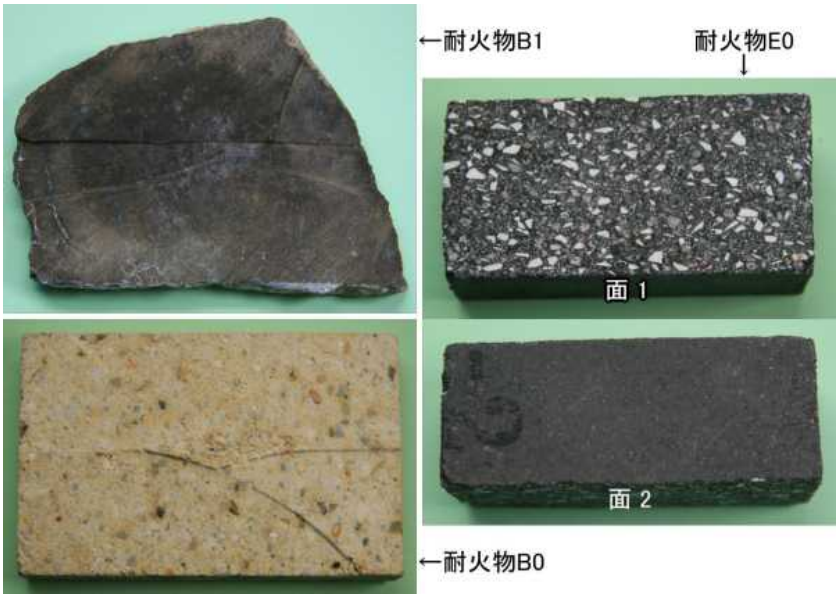


写真 3.5.2 加熱実験に供した耐火物切片

3.5.2 焼却飛灰供試体

焼却飛灰の供試体は、焼却飛灰 B1（平成 22 年 7 月採取）を調整して作成した。焼却飛灰 750g を精製水 3ℓに溶解し、1 時間撹拌したのち一夜静置し、上澄液を捨てて得られた泥状の残渣を乾燥したものである。無処理飛灰試料と脱塩飛灰の性状を表 3.5.2 に示した。DS を指標にした脱塩率は 94%である。

表 3.5.2 焼却飛灰供試体の性状

		Ca	Cr	K	Na	DS
溶出液	無処理焼却飛灰	33,000	**	27,000	27,000	95,000
mg/l	脱塩焼却飛灰	1,290	**	150	270	6,100
含有量	無処理焼却飛灰	5.5	0.013	4.0	3.5	**
%	脱塩焼却飛灰	6.5	0.015	0.35	0.062	**

3.5.3 実験条件

設定すべき要素として、温度、保持時間及び昇温速度があり、比較対照として非クロム系耐火物における侵食の状況を観ておく必要がある。本試験では次のように実験条件を設定した。加熱前の外観を写真 3.5.3 に示す。

温度条件： 1200、1250、1300、1350、1400℃
保持時間： 1 時間
昇温速度： 室温→（30min）→400℃

400℃→(30min)→800℃
800℃→(30min)→1000℃
1000℃→(100℃/15min)→所定温度(1hr 保持)

加熱方式: 電気炉 1(1200℃、1250℃)
電気炉 2(1300℃、1350℃、1400℃)

試料の量 1.0g

以上のほか熱負荷(加熱/放冷)をかける回数が 1 回きりか複数回かも侵食の程度を把握するのに重要な要素となることから、反復熱負荷試験を行った。熱負荷のパターンを図 3.5.1 に示す。Case A は 1 回きりの加熱、Case B は飛灰試料を更新することなく 10 回加熱、Case C は 10 回加熱で、この間に 2 回加熱毎に飛灰試料を更新するパターンである。なお、反復熱負荷試験では、クロム系耐火物 E0 で使用可能な供試体が不足することを考慮して、写真 3.5.2 に示す面 1 に飛灰試料をセットした(写真 3.5.3 参照)。

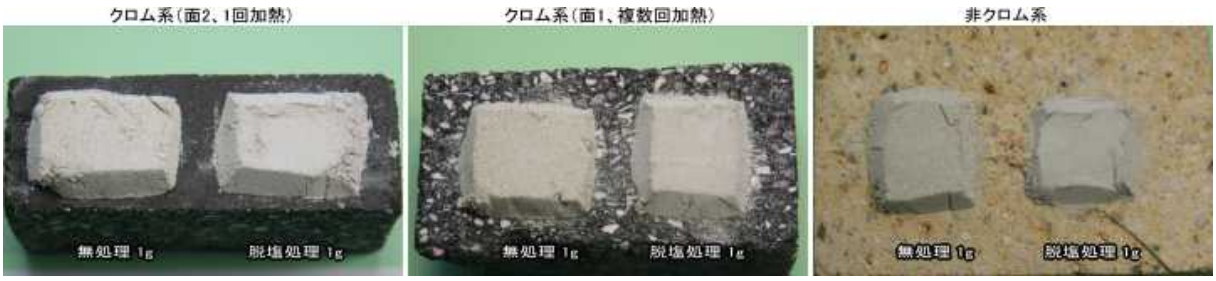


写真 3.5.3 加熱前の外観

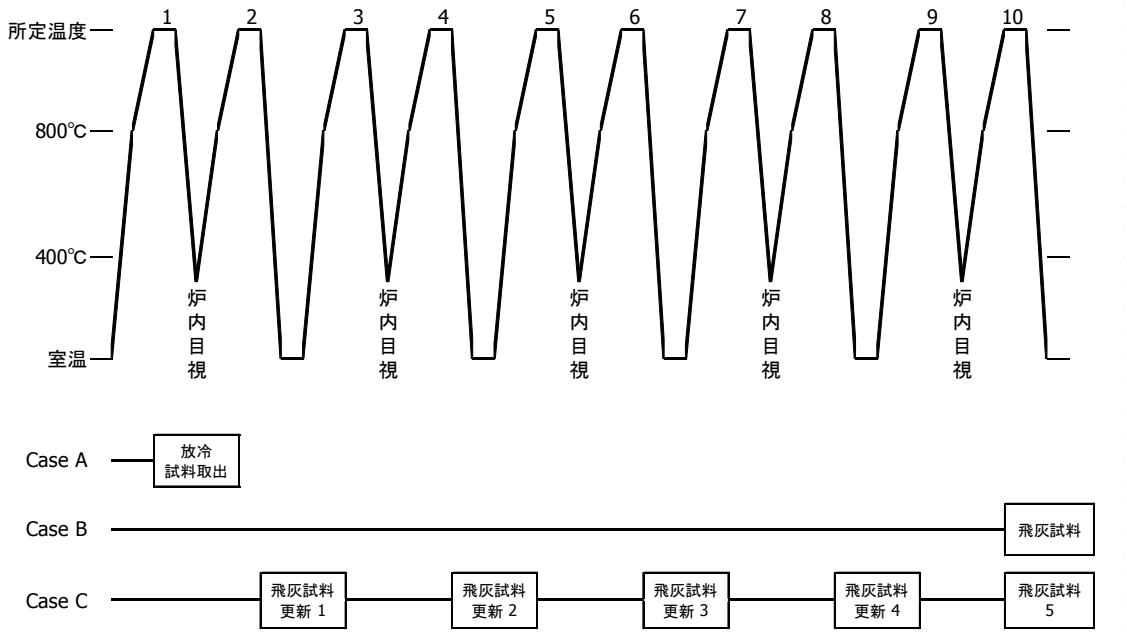


図 3.5.1 熱負荷のパターン

3.5.4 分析等

熱負荷試験で得た飛灰試料について溶出試験を行い、耐火物試料について SEM（走査型電子顕微鏡）画像の解析を行った。

加熱試験が終了し室温まで放冷した耐火物から飛灰試料（無処理/脱塩）を丈夫な金属ヘラで容器に移し取り、これを溶出試験に供した。本溶出試験においては、飛灰試料が少量であるため固液比は 1:10 とした。耐火物については、飛灰との接触面を紙で軽く拭いてから SEM 用のテストピースを作成した。図 3.5.2 左側に切断の位置関係、右側に切断の一例を示した。図の点線の内側を「接触面」、短軸に沿った切断面を「断面 1」、長軸に沿った切断面を「断面 2」と称する。

SEM の操作は共同研究者の大下に依頼した。走査ポイントは接触面で 10 数ポイント、断面1と断面 2 で数ポイントとし、表面の状況のほか耐火物主成分と飛灰主成分の濃度分布を観察した。分析項目は、Al、C、Ca、Cl、Cr、Fe、K、Mg、Na、O、S、Si、Ti を選定し、状況に応じて適宜追加した（P、Zn）。

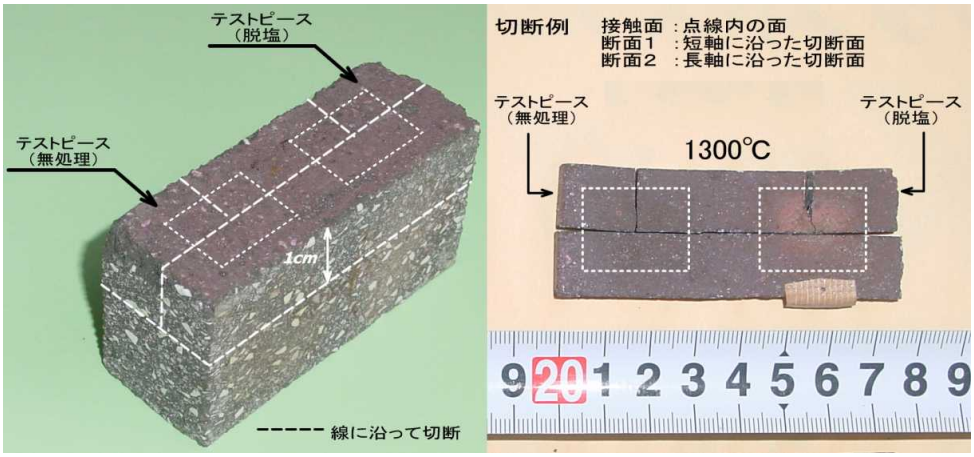


図 3.5.2 SEM 用テストピースの作成

3.5.5 試験結果と考察

3.5.5.1 外観

各温度条件における 1 回加熱の試料の外観は以下のとおりであった。写真 3.5.4 にその模様を示す。

1200℃　加熱により無処理飛灰は緑褐色に、脱塩飛灰は茶褐色に変色。溶着は見られず。
1250℃　概ね上と同様。
1300℃　色相は上と同様。双方とも試料が収縮し、軽度の溶着が見られる。
1350℃　色相及び収縮は上と同様。脱塩飛灰は耐火物に溶着している。剥がすのは比較的容易
1400℃　飛灰は双方とも耐火物に固く溶着し、剥がすのが困難。
　　溶融した脱塩飛灰は流動性が大きい。

写真 3.5.4 において、無処理飛灰の溶融が 1400℃で認められることから、1350～1400℃で溶融が始まると推定され、脱塩飛灰はこれよりも低い 1300～1350℃で始まると推定される。また、1400℃の試料の外観から溶融した脱塩飛灰の流動性が高いことがうかがえる。

加熱後の飛灰を溶出試験に供するために回収した飛灰の量は、投入量 1g に対し無処理飛灰で 0.45g 程度、脱塩飛灰で 0.7g 程度、加熱による減量は無処理飛灰において高い割合であった。

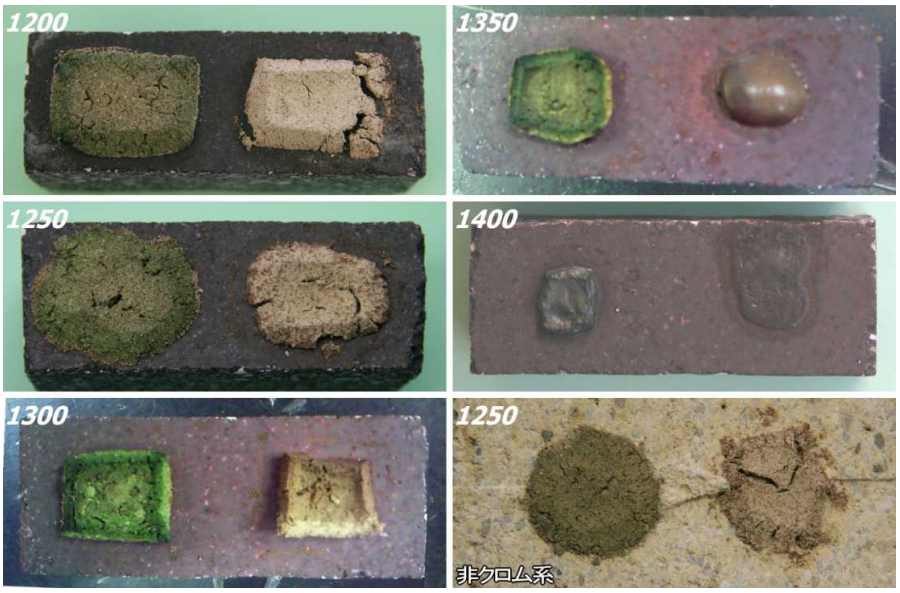


写真 3.5.4 熱負荷試験後の外観

3.5.5.2 溶出試験

表 3.5.3 に Case A（1 回加熱）で得られた飛灰の溶出液のクロム濃度を示す。図 3.5.3 にこれをグラフ化した。なお、写真 3.5.4 に見るとおり 1400℃においては飛灰試料の剥離が困難なため溶出試験は 1350℃までの試料とした。無処理飛灰と脱塩飛灰を比較すると、クロム系耐火物においてはいずれの温度条件においても無処理飛灰のクロムの溶出濃度が脱塩飛灰のそれを上回っており、特に 1300℃と 1350℃において顕著になっている。この両者の溶出液は淡黄色を呈しておりクロムは 6 価と推定される。また、クロム系耐火物と非クロム系耐火物を比較すると、溶出液のクロム濃度はクロム系のほうが高くなっている。なお、非クロム系においては、脱塩飛灰溶出液のクロム濃度がやや高くなっている。以上のことから、溶出液におけるクロムの供給源は耐火物と考えられ、熱負荷試験においても耐火物の構成成分が侵食されていることが明らかになった。

表 3.5.4 に反復加熱における飛灰溶出液のクロム濃度を示し、図 3.5.4 にグラフ化した。前述のクロム濃度と比較するために縦軸の目盛を統一した。表 3.5.4 の試料名で枝番号を付していないのは図 3.5.1 の Case B（10 回加熱）の試料を意味し、枝番号は Case C（2 回加熱ごとに飛灰試料更新）で試料更新順序を表している。なお、1300℃では Case B のみを行い、1350℃では溶着が見られた

ため 2 回の加熱で試験を打ち切った。図 3.5.4 から 1200℃及び 1250℃では Case B、Case C いずれにおいてもクロム系耐火物における溶出液のクロム濃度は無処理飛灰より脱塩飛灰のほうが高くなっている。また、非クロム系にあっても同様であった。1300℃と 1350℃を見るとクロム系では溶出液クロム濃度は無処理飛灰のほうが高くなっている。濃度はすべての溶出液で 5mg/l を中心に分散しており、10mg/l を超えるものはなく、Case A（図 3.5.1）に比べて低いレベルにある。このように反復熱負荷試験で得られた結果は、当初の期待に反する結果となった。両者における試験方法の相違は、反復加熱においては耐火物 E0 の面 1 に、1 回加熱では面 2 に飛灰試料をセットしている点であるが、これが試験結果に現れているかどうかは不明である。

表 3.5.3 溶出液クロム濃度（mg/l）

	無処理	脱塩
クロム系 1200	13	3.6
非クロム系 1200	0.90	2.7
クロム系 1250	10	1.1
非クロム系 1250	0.46	0.71
クロム系 1300	42	0.70
クロム系 1350	47	6.7

（注）固液比は 1:10

表 3.5.4 反復加熱における
溶出液クロム濃度（mg/l）

	無処理	脱塩
クロム系 1200	1.4	5.2
クロム系 1200-1	1.2	6.5
クロム系 1200-2	0.49	4.8
クロム系 1200-3	0.47	4.4
クロム系 1200-4	0.34	5.1
クロム系 1200-5	0.32	4.8
非クロム系 1200	0.14	4.7
クロム系 1250	1.6	2.5
クロム系 1250-1	0.48	2.9
クロム系 1250-2	0.37	3.0
クロム系 1250-3	0.22	2.9
クロム系 1250-4	0.06	3.0
クロム系 1250-5	0.10	3.2
非クロム系 1250	0.02	1.6
クロム系 1300	4.9	0.18
非クロム系 1300	0.04	1.8
クロム系 1350-1	6.4	0.34
非クロム系 1350-1	0.03	0.11

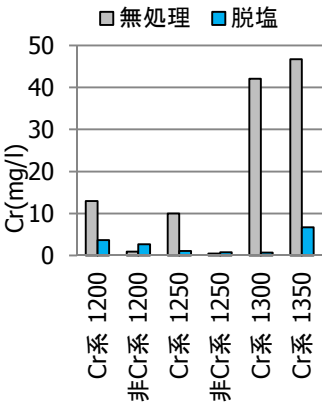


図3.5.3 溶出液Cr濃度

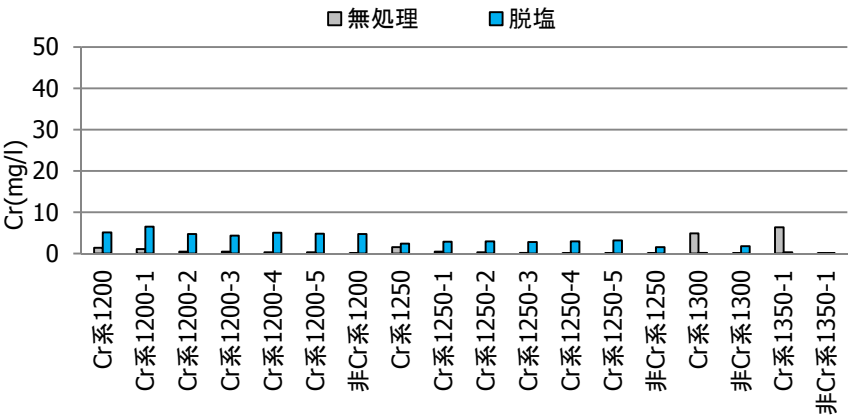


図3.5.4 溶出液Cr濃度（反復加熱）

3.5.5.3 SEM 解析

耐火物 E0 を使って熱負荷試験をする前に使用済の耐火物 B1 を用いて温度 1200℃で予備試験を行い、SEM 観察を行った。試料の切断、観察面を写真 3.5.5 に示し、SEM 画像を写真 3.5.6 及び 3.5.7 に示す。

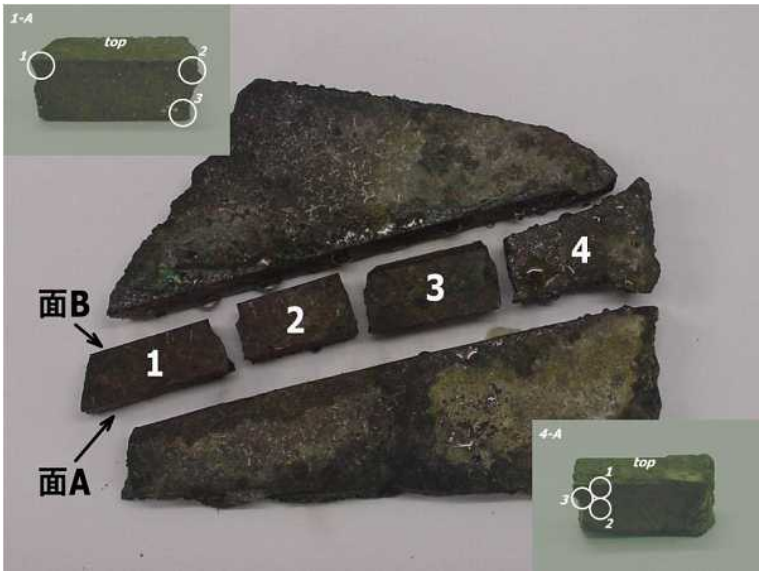


写真 3.5.5 耐火物 B1 試料の切断と SEM 観察面

写真 3.5.5 左上の切片 1-A は無処理飛灰側、同右下の切片 4-A は脱塩飛灰側のもので、写真 3.5.6 は切片 1-A の 1 を、写真 3.5.7 は切片 4-A の 1 をそれぞれ観たものである。これらの写真から特徴的なところを列挙すると、

- 無処理飛灰側の 1-A-1 に明瞭な斑点が認められ、Cl と K が高濃度、Na もやや高く、これに対して斑点部の Cr、Mg、O は低濃度になっている。
- 脱塩飛灰側 4-A-1 には特徴的な模様はないが、Cl、K、Na が高いところは、Cr、Mg、O が低くなっている。
- Ca は無処理側、脱塩側いずれにおいても万遍なく分布している。
- Al は脱塩側で高濃度になっている。

となり、耐火物主成分の Cr や Mg、これらの酸化物としての O がアルカリ金属、特にカリウム K や Cl に置き換わっていることがうかがわれたが、耐火物が使用済であることを考慮しておく必要がある。

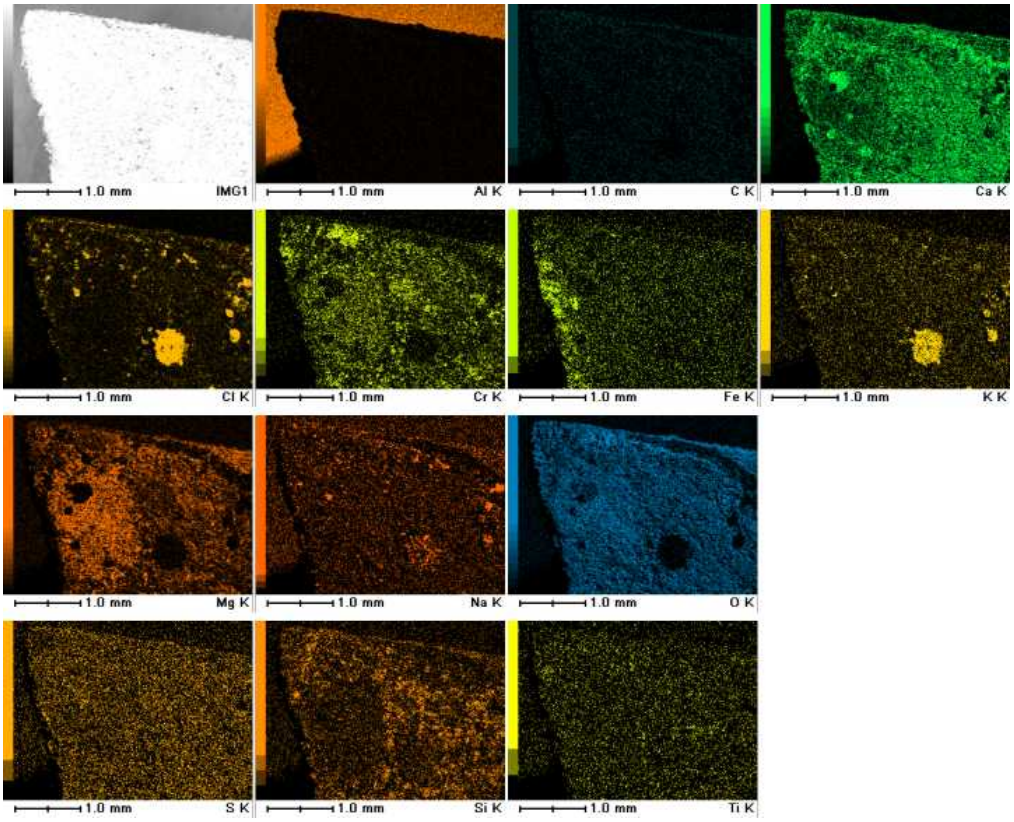


写真 3.5.6 切片 1-A-1 SEM 画像

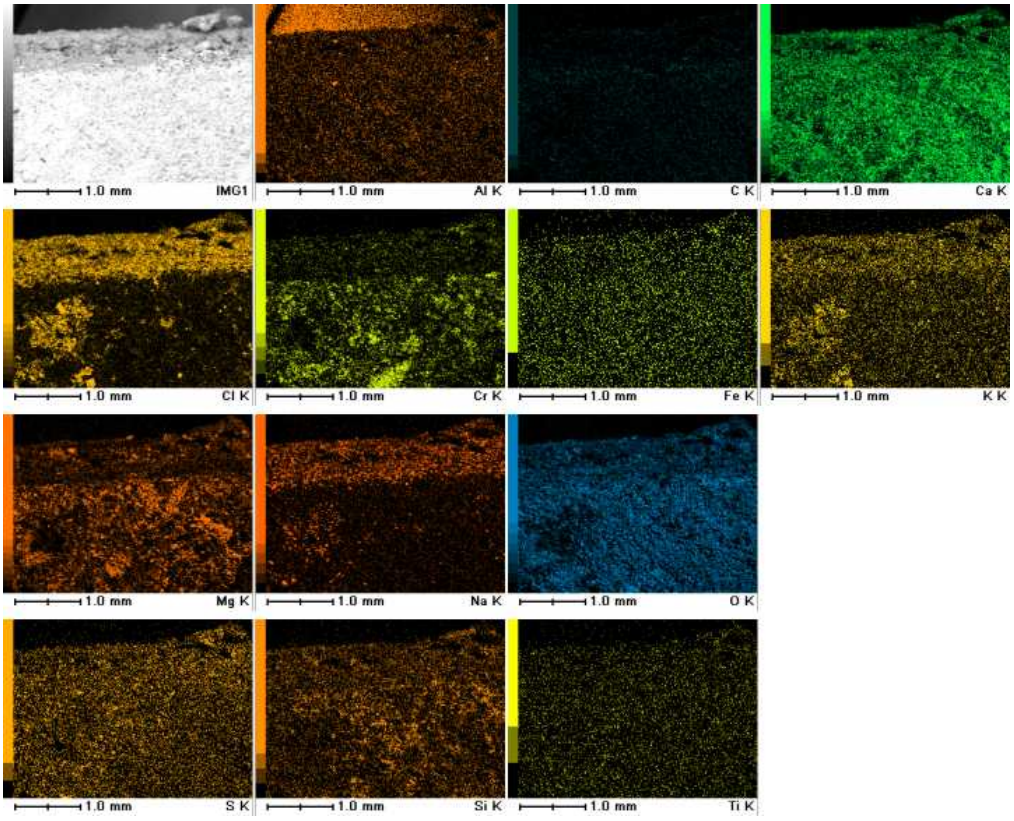


写真 3.5.7 切片 4-A-1 SEM 画像

上記予備的熱負荷試験及びSEM観察の両結果を基に未使用の耐火物E0を使って熱負荷試験を行い、図3.5.2に示した切片を作成し、SEM観察に供した。対象とした切片はクロム溶出濃度が高かったCase A（1回加熱）で得られたものとし、ここでは溶出液のクロム濃度が最も高かった1350℃、飛灰試料が溶着した 1400℃で得られた試料について検討する。まず、比較対照として加熱前の耐火物のSEM画像を写真3.5.8（断面）及び3.5.9（接触面）に示した。

温度条件1350℃について、写真3.5.10に断面1（短軸方向）の、写真3.5.11に断面2（長軸方向）の、写真3.5.12に耐火物/飛灰の接触面の模様を示す。写真3.5.10の断面1について、無処理飛灰側（写真上段）において点線（耐火物と飛灰試料の接触部）の右側で高輝度のものが観られ、一部の試料の付着が認められる。特に輝度が高い、すなわち高濃度になっているのは Ca、Mg、Na、Si であった。これとは逆に、耐火物の主要構成成分であるAl、Crは点線の左側で高濃度になっており、Si も右側より弱いが相当の輝度を有している。接触部を詳しく観ると、Ca において接触部から耐火物側にグラデーションが形成されていることから、濃度勾配が認められる。Mg、Naにおいても同様の傾向を呈している。最も注目すべき Cr については顕著な濃度勾配が認められなかった。脱塩飛灰側（写真下段）について、飛灰試料が溶着しこれを剥がしたため点線の左側に試料の痕跡はなく、典型的な濃度勾配も認められない。Ca においてわずかに濃淡が認められるが、濃度勾配になっているかどうかは明らかでない。また、Cl、K の挙動も注目の対象であったが顕著な特徴は認められなかった。写真3.5.11の断面2の観察においても断面1と同様の傾向が認められた。断面1と断面2について、両者は軸方向が異なるだけで飛灰による侵食作用は同等と考えられる。写真3.5.12の接触面について、無処理飛灰側（写真上段）の視野に試料を盛った部分とそうでない部分が入るように調整した。CaとCrを対比すると、Caが輝度の部分はCrが低輝度に、Caが低輝度の部分はCrが高輝度になっている。このほか試料を盛った部分で濃度が高いのはMg、Siで、その逆はNa、Znであった。脱塩飛灰側（写真下段）においては、Ca、Si で明瞭な斑模様が観られ、Mg、Na もその傾向を呈している。脱塩飛灰試料の痕跡と考えられる。

温度条件1400℃について、写真3.5.13に断面1の、写真3.5.14に断面2の、写真3.5.15に耐火物/飛灰の接触面の模様を示す。試料の剥離が困難なことから、厳密には接触面は溶融試料表面で、試料有の部分と無の部分を視野に入れている。断面1、断面2ともCaにおいて輝度のグラデーションが認められ、Mg、Na においても同様の傾向が観られた。Cr については顕著な濃度勾配が認められなかった。

以上、1350℃及び1400℃の試料の SEM 観察を行った結果、写真 3.5.6 から予想される侵食のイメージには至らず、Ca、Mg、Na が何らかの作用を及ぼしている形跡が認められるにとどまった。本 SEM 観察で得た 222 組の画像データから代表例として 1200℃、1250℃及び 1300℃におけるデータを巻末に掲げておく。

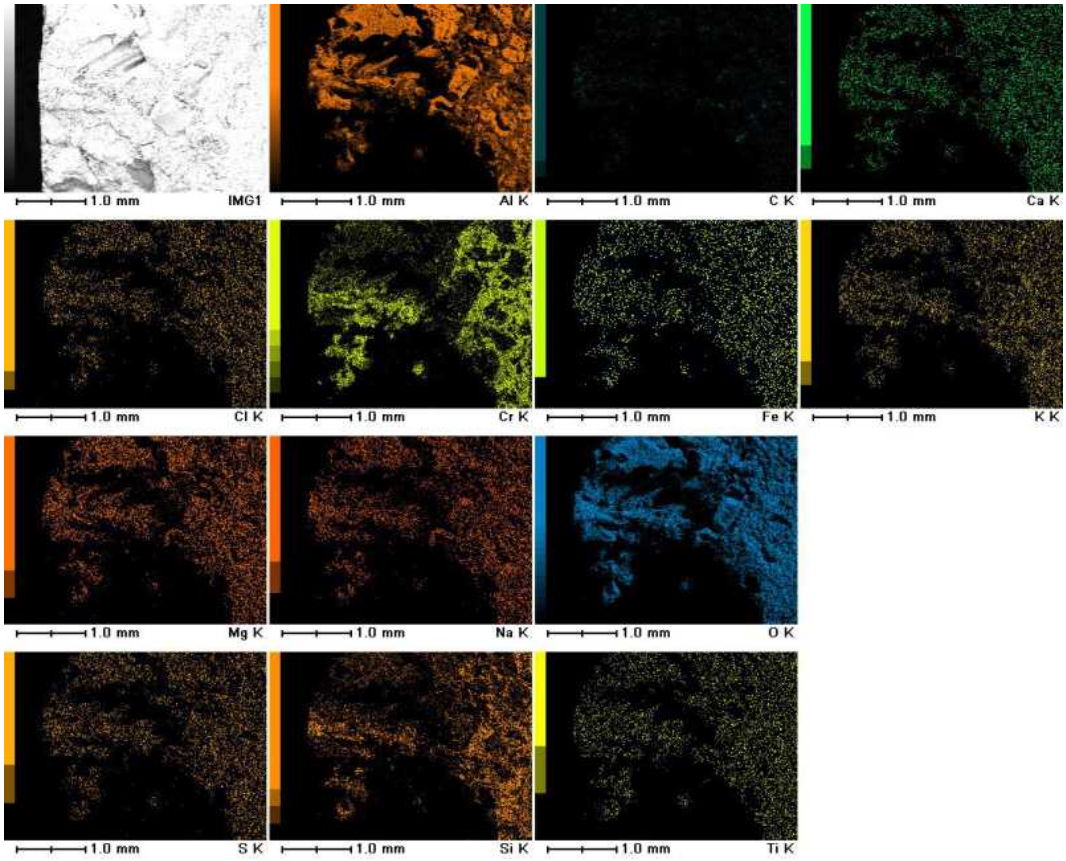


写真 3.5.8 加熱前における断面の SEM 画像

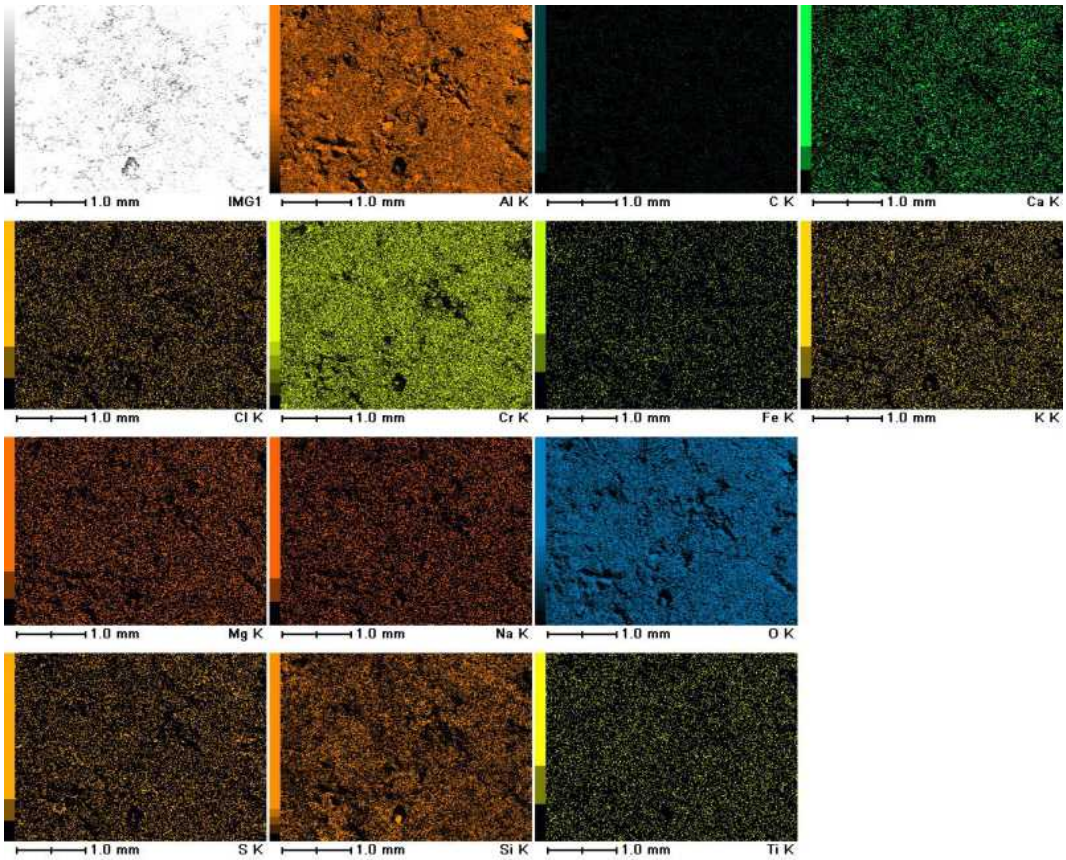


写真 3.5.9 加熱前における接触面の SEM 画像

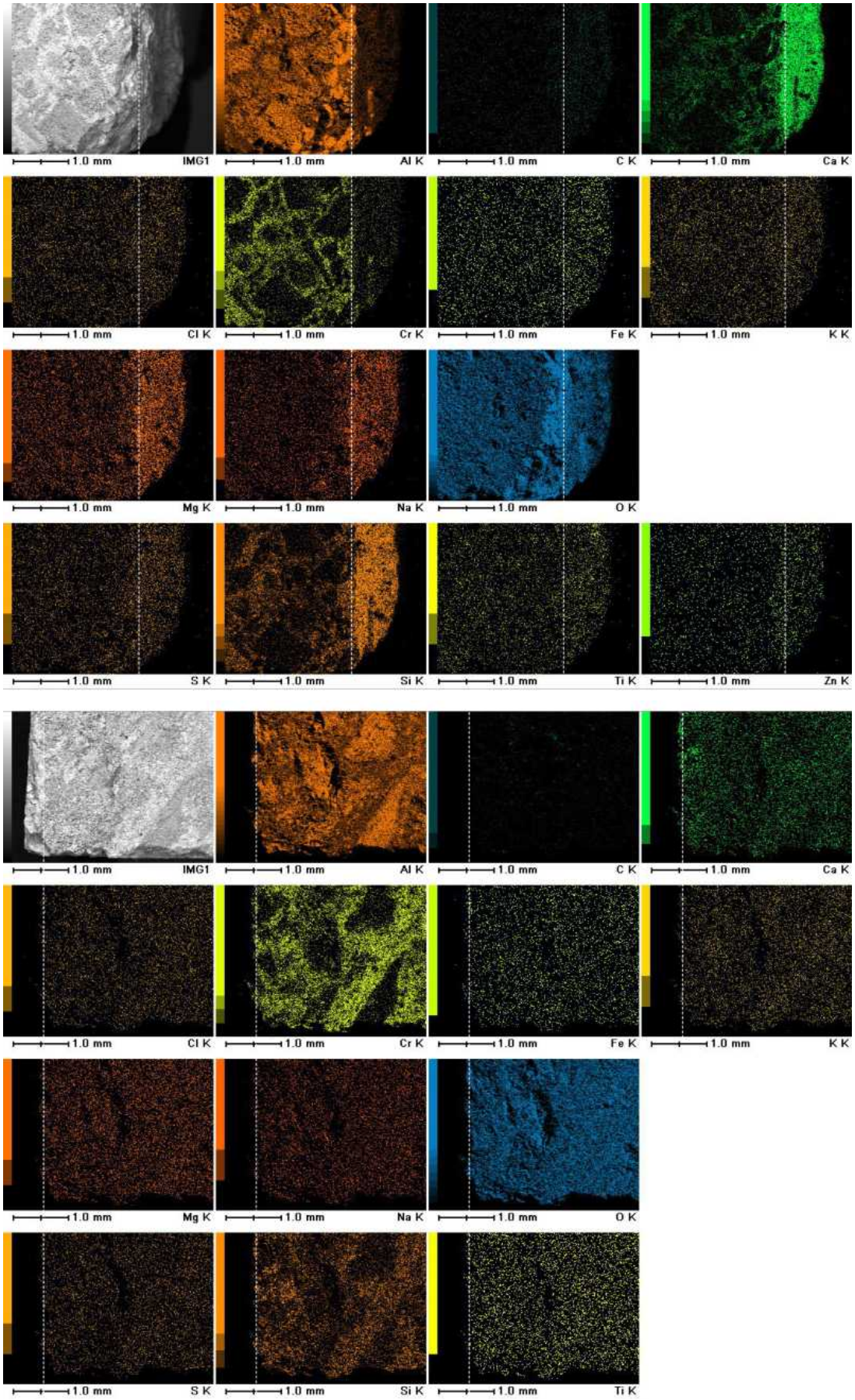


写真 3.5.10 1350℃における断面 1 の SEM 画像（上段：無処理飛灰、下段：脱塩飛灰、点線は接触面）

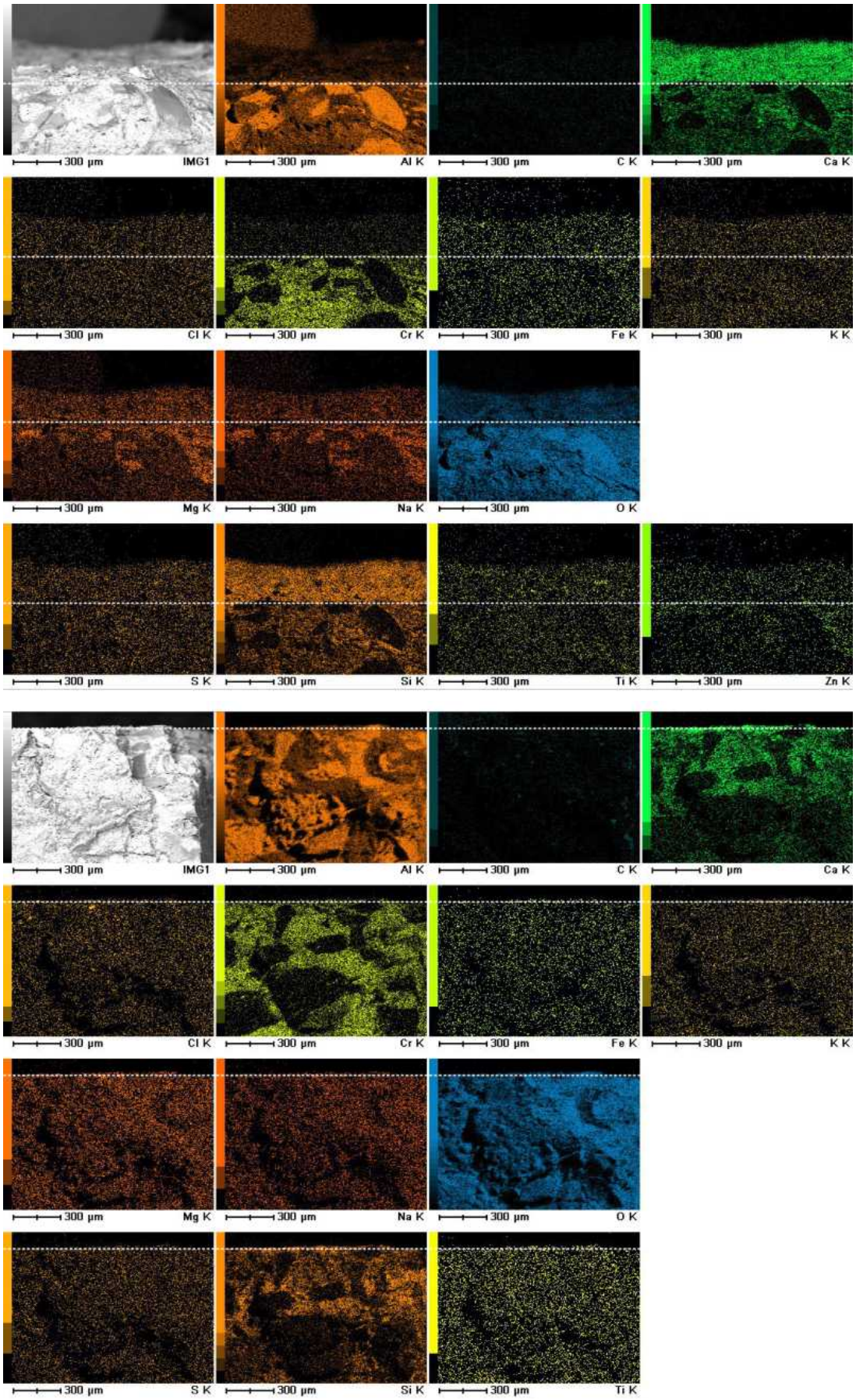


写真 3.5.11 1350℃における断面 2 の SEM 画像（上段：無処理飛灰、下段：脱塩飛灰、点線は接触面）

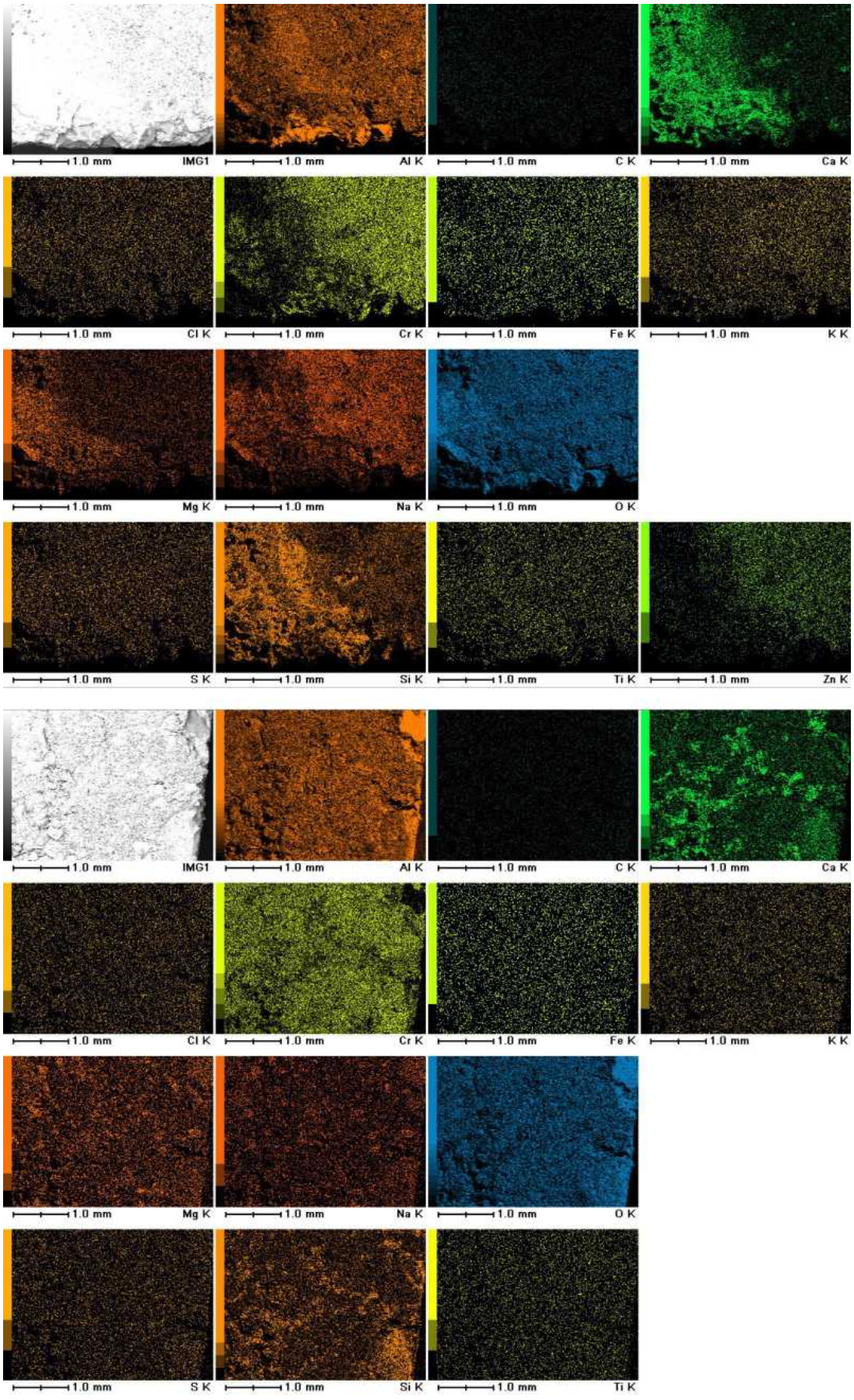


写真 3.5.12 1350℃における接触面の SEM 画像（上段：無処理飛灰、下段：脱塩飛灰）

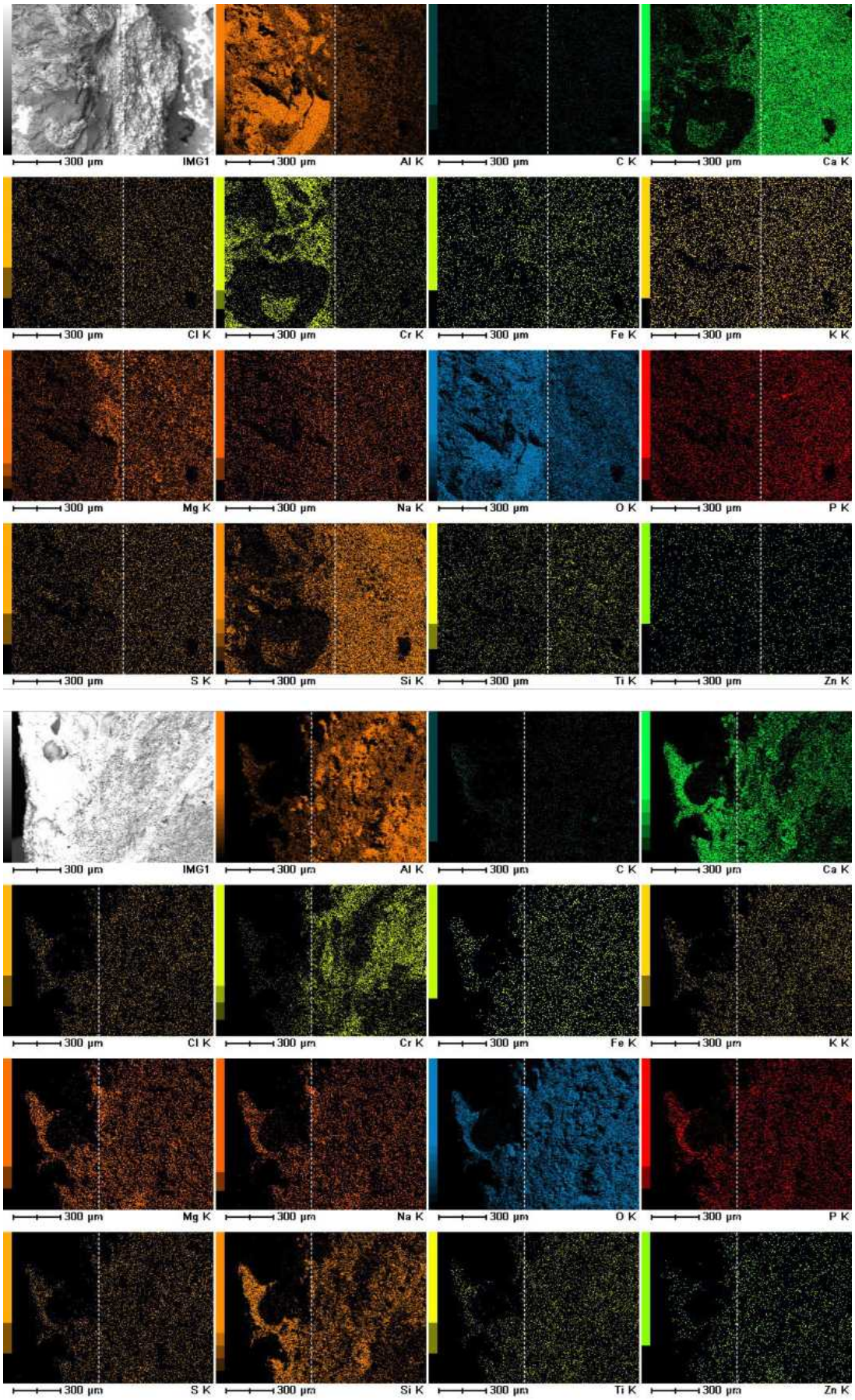


写真 3.5.13 1400℃における断面 1 の SEM 画像（上段：無処理飛灰、下段：脱塩飛灰、点線は接触面）

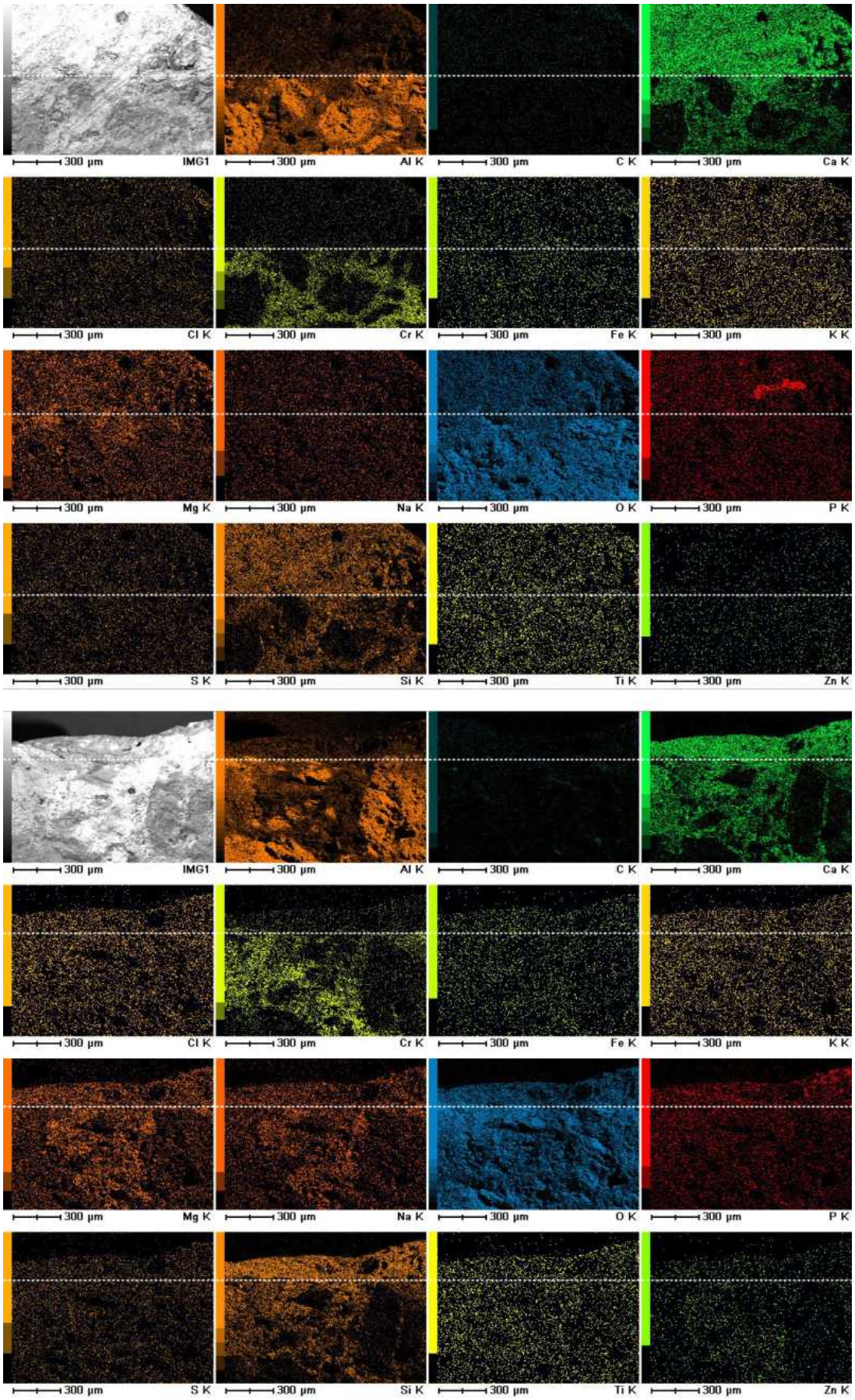


写真 3.5.14 1400℃における断面 2 の SEM 画像（上段：無処理飛灰、下段：脱塩飛灰、点線は接触面）

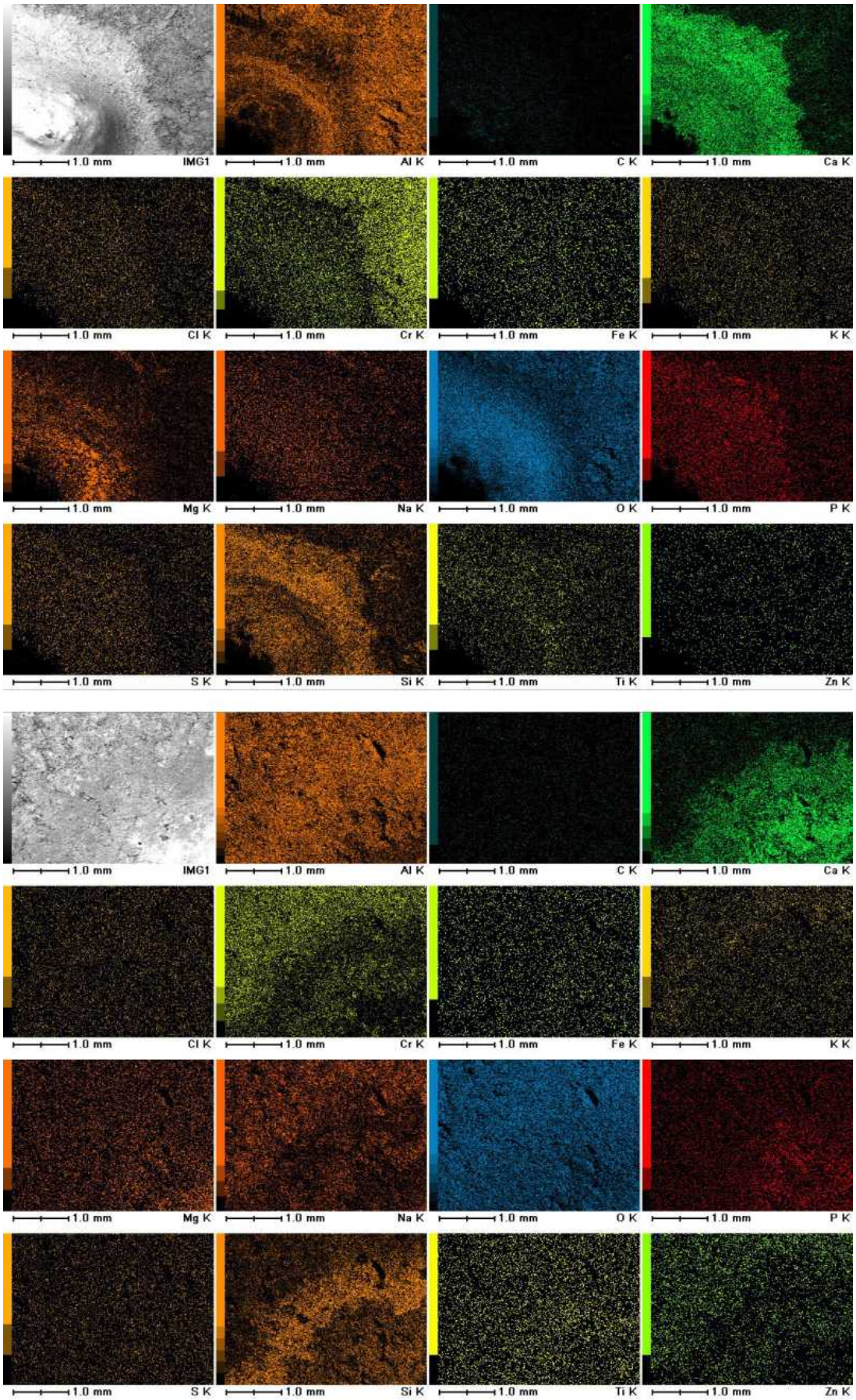


写真 3.5.15 1400℃における接触面の SEM 画像（上段：無処理飛灰、下段：脱塩飛灰）

第 4 章　脱塩廃液及び残渣からのメタル回収

4.1 飛灰等のメタル濃度

4.1.1 ごみ処理施設

筆者らは平成 20 年度及び 21 年度において「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」（循環型社会形成推進科学研究費補助金）を行い、ごみ焼却炉における焼却飛灰及び焼却灰、ならびに溶融炉における溶融飛灰及び溶融スラグに含まれるレアメタルの濃度を測定した。以後、時間が経過したことや、この間に小型電子機器の回収実験等が試みられたことに鑑み、本研究で取り扱っている焼却飛灰及び溶融飛灰につきメタル含有濃度を測定した。表 4.1.1(1)～(4)に測定結果を示す。なお、この表に限り、施設名は施設 01～施設 14 までの通し番号を付し、()内に本研究で使用している施設名を表した。平成 22 年度及び 23 年度の測定結果は着色して表示した。

表 4.1.1 から本研究で測定したメタル濃度は、焼却飛灰、溶融飛灰いずれにおいても、概ね前述の研究におけるメタル濃度の範囲内にあり、際立った特徴は見られなかった。

表 4.1.1(1) 焼却飛灰及び溶融飛灰のメタル濃度(mg/kg)

	施設	炉	年度	Ag	Au	B	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er
焼却飛灰	施設 01		H20	32	nd	23	47	nd	19	92	nd	24	49	1.0	630	nd	21
	施設 02	No1	H20	75	nd	19	9.0	nd	39	150	nd	7.8	4.8	2.7	830	nd	nd
		No2	H20	68	nd	7.5	29	nd	31	120	nd	11	nd	2.7	800	nd	3.7
	施設 03 (施設 A)	No1	H20	59	nd	37	180	nd	43	130	nd	48	130	1.3	940	nd	6.3
			H22	32	5.0	nd	340	nd	nd	100	nd	40	98	nd	970	20	nd
			H23	21	nd	nd	260	nd	nd	100	nd	62	170	nd	910	nd	nd
		No2	H20	63	nd	22	96	nd	9.9	140	nd	51	120	1.6	2,200	nd	nd
			H22	30	1.1	nd	310	nd	nd	39	nd	37	66	nd	840	19	nd
			H23	23	nd	nd	410	nd	nd	70	nd	48	150	nd	680	nd	1.8
	施設 04 (施設 B)	No1	H20	65	nd	13	300	nd	25	230	nd	21	270	2.6	640	nd	nd
			H22	39	3.8	nd	160	nd	nd	160	nd	31	83	nd	740	13	nd
			H23	50	nd	nd	160	nd	nd	200	2.6	38	100	nd	790	nd	1.4
		No2	H20	52	nd	30	250	nd	23	180	nd	24	72	1.9	630	nd	nd
	施設 05	No1	H20	54	nd	48	87	nd	63	220	nd	38	180	2.0	950	nd	nd
		No2	H20	26	nd	39	100	nd	40	150	nd	42	230	1.8	770	nd	1.9
	施設 06	No1	H20	83	nd	30	230	nd	43	290	nd	20	120	6.6	1,800	nd	nd
		No2	H20	120	nd	53	210	nd	34	270	nd	18	60	6.5	2,000	nd	nd
	施設 07	No1	H20	39	nd	69	120	nd	9.5	680	nd	37	140	2.0	1,100	nd	nd
		No2	H20	31	nd	59	47	nd	22	210	nd	50	140	1.1	970	nd	1.9
	施設 08	No1	H20	20	nd	17	170	nd	11	230	nd	22	51	4.1	480	nd	nd
		No2	H20	21	nd	25	22	nd	10	350	nd	19	nd	5.3	570	nd	nd
	施設 09		H20	7.6	nd	17	140	nd	5.6	29	nd	18	nd	nd	200	nd	nd
	施設 10(施設 G)		H23	4.9	nd	nd	93	nd	nd	33	2.6	13	74	nd	320	nd	nd
	施設 11(施設 H)		H23	18	nd	nd	700	1	nd	27	nd	31	190	nd	4,800	nd	nd
溶融飛灰	施設 04(施設 B)		H20	22	nd	nd	nd	4.4	nd	nd	140	nd	nd	1,100	23,000	nd	nd
	施設 12(施設 D)		H20	15	nd	nd	nd	13	nd	nd	11	nd	nd	1,800	20,000	nd	nd
	施設 13(施設 E)		H22	34	nd	nd	110	nd	5.1	42	16	4.9	170	nd	910	6.0	nd
	施設 14 (施設 I)	1 回目	H23	73	nd	nd	63	nd	7.5	310	nd	1.0	37	nd	5,800	3.0	8.5
		2 回目	H23	66	nd	nd	75	nd	1.4	360	nd	1.0	40	nd	5,700	1.6	7.5

(注) 本表に限り、施設名は施設 01～施設 14 までの通し番号で表し、本研究における名称は()内に示す。

表 4.1.1(2) 焼却飛灰及び溶融飛灰のメタル濃度(mg/kg)

	施設	炉	年度	Eu	Ga	Gd	Ge	Hf	Ho	In	La	Li	Lu	Mn	Mo	Nb	Nd
焼却飛灰	施設 01		H20	nd	nd	nd	nd	15	2.0	22	nd	11	nd	360	64	170	270
	施設 02	No1	H20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	130	nd	5.7	nd	250	10	nd	72
		No2	H20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	89	nd	7.0	nd	260	13	nd	91
	施設 03 (施設 A)	No1	H20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	7.9	nd	12	nd	570	18	nd	300
			H22	nd	nd	nd	nd	nd	2.6	nd	nd	20	1.6	620	8.1	19	nd
			H23	nd	nd	nd	1.5	nd	nd	nd	nd	22	nd	680	16	16	nd
		No2	H20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	11	nd	520	23	nd	310
			H22	nd	nd	nd	nd	nd	5.0	nd	nd	21	2.0	470	8.5	19	nd
			H23	nd	nd	nd	1.2	nd	nd	8.6	nd	27	nd	410	2.9	17	nd
	施設 04 (施設 B)	No1	H20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	210	4.3	14	nd	410	15	nd	140
			H22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	23	1.1	520	12	12	nd
			H23	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.2	nd	24	nd	350	12	11	nd
		No2	H20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	170	1.9	11	nd	440	12	nd	160
	施設 05	No1	H20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	26	nd	16	nd	570	110	nd	270
		No2	H20	nd	80	nd	nd	nd	3.1	14	nd	10	nd	550	46	nd	340
	施設 06	No1	H20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.0	25	nd	310	36	nd	120
		No2	H20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.3	27	nd	320	42	nd	99
	施設 07	No1	H20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	54	nd	27	nd	400	30	nd	290
		No2	H20	nd	130	nd	nd	nd	1.9	4.7	nd	14	nd	460	26	nd	350
	施設 08	No1	H20	1.1	nd	nd	nd	nd	nd	320	2.3	13	nd	400	1.8	nd	130
		No2	H20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	11	nd	280	4.9	nd	39
	施設 09		H20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	100	nd	6.7	nd	320	5.0	nd	66
	施設 10(施設 G)		H23	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.6	nd	19	nd	190	nd	7.2	nd
	施設 11(施設 H)		H23	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.8	nd	31	nd	750	4.9	7.8	nd
溶融飛灰	施設 04(施設 B)		H20	29	210	30	nd	nd	nd	9.5	nd	15	nd	94	590	nd	290
	施設 12(施設 D)		H20	8.6	320	nd	nd	nd	nd	30	nd	18	nd	48	93	nd	490
	施設 13(施設 E)		H22	nd	5.2	nd	nd	nd	nd	nd	1.0	21	nd	110	40	2.6	nd
	施設 14 (施設 I)	1 回目	H23	nd	nd	5.0	8.3	nd	2.0	13	3.4	33	nd	49	11	7.2	15
		2 回目	H23	nd	nd	4.3	9.1	nd	1.5	12	2.7	35	nd	57	9.0	4.8	13

(注) 本表に限り、施設名は施設 01～施設 14 までの通し番号で表し、本研究における名称は()内に示す。

表 4.1.1(3) 焼却飛灰及び溶融飛灰のメタル濃度(mg/kg)

	施設	炉	年度	Ni	P	Pb	Pd	Pr	Pt	Rb	Re	Rh	Ru	Sb	Sc	Se	Sm
焼却飛灰	施設 01		H20	72	nd	14,000	nd	nd	nd	45	5.4	29	nd	520	9.3	20	nd
	施設 02	No1	H20	nd	nd	2,000	nd	nd	nd	79	nd	26	nd	740	nd	11	nd
		No2	H20	nd	nd	6,300	nd	nd	nd	67	nd	23	nd	700	nd	5.6	nd
	施設 03 (施設 A)		H20	35	nd	5,800	nd	nd	nd	70	nd	28	nd	780	nd	3.2	nd
		No1	H22	62	12,000	4,500	nd	1.1	nd	nd	nd	nd	nd	640	nd	nd	4.2
			H23	67	9,300	1,400	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	570	nd	nd	nd
			H20	59	nd	2,400	nd	nd	nd	72	nd	26	nd	870	nd	nd	nd
		No2	H22	54	11,000	1,200	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	470	2.8	nd	3.8
			H23	48	9,800	920	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	680	nd	nd	nd
	施設 04 (施設 B)		H20	120	nd	5,000	nd	nd	nd	100	nd	14	nd	800	nd	20	nd
		No1	H22	55	7,000	1,500	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	780	6.8	nd	2.9
			H23	29	4,600	1,500	nd	nd	nd	nd	nd	1.5	nd	880	nd	nd	nd
		No2	H20	21	nd	1,900	nd	nd	nd	80	nd	9.3	nd	860	nd	14	nd
	施設 05	No1	H20	110	nd	2,600	nd	nd	nd	66	nd	24	nd	270	nd	29	nd
		No2	H20	140	nd	2,700	nd	nd	nd	49	nd	13	nd	55	nd	27	nd
	施設 06	No1	H20	20	nd	7,500	nd	nd	nd	160	nd	8.5	nd	1,600	nd	18	nd
		No2	H20	38	nd	8,200	nd	nd	nd	140	nd	21	nd	1,300	nd	22	nd
	施設 07	No1	H20	91	nd	6,300	nd	nd	730	85	nd	10	nd	2,400	nd	nd	nd
		No2	H20	91	nd	2,500	nd	nd	nd	60	nd	16	nd	1,800	nd	nd	nd
	施設 08	No1	H20	nd	nd	3,300	nd	nd	nd	100	nd	nd	nd	760	nd	nd	nd
		No2	H20	nd	nd	1,500	nd	nd	nd	120	nd	8.1	nd	830	nd	nd	nd
	施設 09		H20	nd	nd	290	nd	nd	nd	39	nd	nd	nd	350	nd	1.8	nd
	施設 10(施設 G)		H23	16	4,300	300	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	220	nd	nd	nd
	施設 11(施設 H)		H23	110	8,300	1,100	4.2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	210	nd	nd	nd
溶融飛灰	施設 04(施設 B)		H20	nd	nd	nd	8.0	200	2.2	nd	nd	nd	nd	1.0	nd	nd	nd
	施設 12(施設 D)		H20	nd	nd	nd	15	11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	施設 13(施設 E)		H22	13	520	2,100	nd	15	nd	nd	2.4	nd	3.4	61	nd	nd	nd
	施設 14 (施設 I)	1 回目	H23	17	460	11,000	nd	7.1	nd	nd	nd	nd	nd	1,200	nd	nd	12
		2 回目	H23	19	420	12,000	nd	7.8	nd	nd	nd	nd	nd	1,300	nd	nd	9.3

(注) 本表に限り、施設名は施設 01～施設 14 までの通し番号で表し、本研究における名称は()内に示す。

表 4.1.1(4) 焼却飛灰及び溶融飛灰のメタル濃度(mg/kg)

	施設	炉	年度	Sn	Sr	Ta	Tb	Te	Ti	Tl	Tm	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
焼却飛灰	施設 01		H20	430	55	200	nd	nd	9,000	nd	nd	nd	nd	1.3	nd	6,400	340
	施設 02	No1	H20	330	18	nd	nd	nd	2,600	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13,000	nd
		No2	H20	710	27	nd	nd	nd	3,100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	9,600	nd
	施設 03 (施設 A)		H20	690	51	nd	nd	nd	10,000	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8,100	19
		No1	H22	480	160	17	nd	nd	7,800	nd	nd	12	17	nd	nd	12,000	nd
			H23	460	150	nd	nd	nd	10,000	nd	nd	18	nd	nd	nd	7,800	nd
			H20	830	17	nd	nd	nd	9,900	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10,000	150
		No2	H22	410	140	nd	nd	nd	8,800	19	nd	11	17	nd	nd	4,800	nd
			H23	370	200	9.9	nd	nd	9,600	nd	nd	19	6.8	nd	nd	6,100	nd
	施設 04 (施設 B)	No1	H20	640	86	nd	nd	nd	3,500	nd	nd	nd	nd	1.4	nd	13,000	nd
			H22	460	84	nd	nd	nd	5,400	nd	nd	8.8	8.3	nd	nd	17,000	nd
			H23	590	92	1.1	nd	nd	5,500	nd	nd	10	nd	nd	nd	16,000	nd
		No2	H20	610	69	nd	nd	nd	6,800	nd	nd	nd	nd	nd	nd	12,000	nd
	施設 05	No1	H20	700	20	nd	nd	nd	11,000	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16,000	29
		No2	H20	850	20	nd	nd	nd	12,000	nd	nd	nd	nd	nd	nd	11,000	150
	施設 06	No1	H20	750	79	nd	nd	nd	3,400	nd	nd	nd	nd	1.4	nd	22,000	nd
		No2	H20	470	19	nd	nd	nd	3,200	nd	nd	nd	nd	nd	nd	21,000	6.9
	施設 07	No1	H20	790	27	nd	nd	nd	9,600	nd	nd	nd	nd	nd	nd	19,000	nd
		No2	H20	480	nd	5.8	nd	nd	12,000	nd	nd	nd	nd	nd	nd	14,000	250
	施設 08	No1	H20	490	180	nd	nd	nd	4,000	nd	nd	nd	nd	nd	nd	12,000	nd
		No2	H20	620	nd	nd	nd	nd	2,400	nd	nd	nd	nd	nd	nd	15,000	nd
	施設 09		H20	150	16	nd	nd	nd	2,900	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,400	nd
	施設 10(施設 G)		H23	120	230	nd	nd	nd	3,000	nd	nd	7.3	nd	nd	nd	5,000	nd
	施設 11(施設 H)		H23	110	250	nd	nd	nd	3,500	nd	nd	19	nd	nd	nd	5,800	7.0
溶融飛灰	施設 04(施設 B)		H20	nd	83	nd	nd	nd	2.8	nd	nd	nd	470	nd	nd	5,100	60
	施設 12(施設 D)		H20	nd	45	nd	nd	nd	3.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,900	230
	施設 13(施設 E)		H22	210	110	nd	nd	nd	580	nd	1.0	40	73	1.4	nd	2,100	nd
	施設 14 (施設 I)	1 回目	H23	2,400	5.4	nd	4.8	nd	99	nd	1.3	2.0	nd	nd	nd	40,000	nd
		2 回目	H23	2,600	5.0	nd	4.0	nd	120	nd	1.5	2.1	nd	nd	nd	67,000	nd

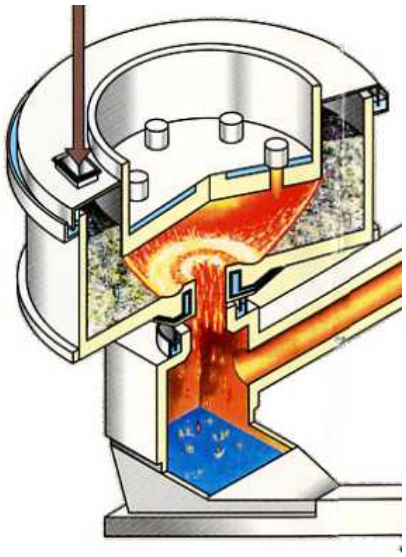
(注) 本表に限り、施設名は施設 01～施設 14 までの通し番号で表し、本研究における名称は()内に示す。

4.1.2 溶融炉生成物

前記研究においては、溶融炉は溶融飛灰及び溶融スラグを対象とした。溶融炉内では焼却灰等の溶融に求められる雰囲気が醸成されているが、局所的には温度や酸化還元雰囲気において微妙に変化していると考えられる。一方、溶融対象物に含まれるメタルは融点、沸点等においてそれぞれ異なる物性を有している。本研究においては、溶融炉内の各所で炉内生成物を採取したので、これらをメタル分析に供し、溶融炉内でのメタルの挙動を把握した。表 4.1.2 に試料採取位置等を、表 4.1.3 に分析結果を示す。

表 4.1.2 溶融生成物採取位置

採取位置	試料名	層・色相
炉内天井固着	生成物 D1-1B	外側茶色
	生成物 D1-1Y	外側黄色
	生成物 D1-2	内側
炉内側壁固着	生成物 D2-1	外側
	生成物 D2-2	内側
炉内入口散乱	生成物 D3-1	外側
	生成物 D3-2GY	内側黄緑色
炉内堆積溶融面	生成物 D4-1	外側
	生成物 D4-2	内側
炉内天井つらら状	生成物 D5-1	外側
	生成物 D5-2	内側
耐火物に固着	生成物 D6-1	外側
	生成物 D6-2	内側
	生成物 D6-2G	内側緑色



参考図

表 4.1.3 から特徴的なところをピックアップすると、

- ✧ 生成物 D1 においては、アンチモン Sb、錫 Sn 及び亜鉛 Zn が際立って高くなっている。これに対し鉛 Pb の濃度は低レベルにある。このほか生 D1-1B や生 D1-1Y ではガリウム Ga とゲルマニウム Ge が少量ながら検出されている。
- ✧ 生成物 D3 では、銀 Ag、カドミウム Cd、銅 Cu、リチウム Li が全試料中で最大濃度となっている（値は大きくない）。このほかガリウム Ga、ルテニウム Ru が検出されている。
- ✧ 生成物 5 においては、ガリウム Ga、ルテニウム Ru、ジルコニウム Zr が全試料中で最大濃度となっている。
- ✧ 生成物 D2、D4、D5 では注目すべき点はない。

以上のことから、炉内雰囲気とその種類のよっては、メタルは高濃度に濃縮されることがうかがえる。ただし、資源的価値を有するほどの高濃度には至っていない。

表 4.1.3 溶融炉内生成物のメタル濃度(mg/kg)

		Ag	Au	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Dy	Er	Eu	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Ho
生 D1-1B	外側茶色	2.8	nd	nd	nd	19	nd	61	64	300	nd	nd	nd	8,700	17	nd	37	nd	nd
生 D1-1Y	外側黄色	nd	nd	nd	nd	13	1.0	53	81	480	nd	nd	nd	12,000	17	nd	8.6	nd	nd
生 D1-2	内側	1.5	nd	nd	nd	13	3.1	54	120	340	nd	nd	nd	9,100	nd	nd	nd	nd	nd
生 D2-1	外側	9.1	nd	nd	nd	9.2	16	47	170	320	nd	nd	nd	11,000	nd	nd	nd	nd	nd
生 D2-2	内側	2.5	nd	nd	nd	11	22	48	200	740	nd	nd	nd	12,000	nd	nd	nd	nd	nd
生 D3-1	外側	27	nd	nd	nd	72	7.8	33	1,200	1,800	nd	7.8	nd	7,700	2.9	nd	nd	nd	nd
生 D3-2GY	内側黄緑色	21	nd	1.5	nd	73	nd	15	4,400	1,300	nd	nd	nd	1,300	13	nd	nd	nd	nd
生 D4-1	外側	4.8	nd	nd	nd	14	12	52	130	370	nd	nd	nd	9,000	nd	nd	nd	nd	nd
生 D4-2	内側	2.8	nd	nd	nd	8.6	1.2	60	170	890	nd	19	nd	7,900	nd	nd	nd	nd	nd
生 D5-1	外側	4.6	nd	nd	nd	15	nd	72	320	450	nd	nd	nd	13,000	nd	nd	nd	nd	nd
生 D5-2	内側	3.7	nd	nd	nd	12	2.2	50	170	250	nd	nd	nd	7,900	nd	nd	nd	nd	nd
生 D6-1	外側	2.8	nd	nd	nd	10	2.1	31	660	190	nd	nd	nd	6,900	13	nd	nd	nd	nd
生 D6-2	内側	4.1	nd	nd	nd	6.6	9.0	33	9,500	270	nd	nd	nd	6,100	41	nd	nd	nd	nd
生 D6-2G	内側緑色	6.7	nd	1.0	nd	8.8	2.0	16	1,200	38	nd	3.5	nd	1,600	34	nd	nd	nd	nd

		In	La	Li	Lu	Mn	Mo	Nb	Nd	Ni	P	Pb	Pd	Pr	Pt	Re	Rh	Ru	Sb
生 D1-1B	外側茶色	11	nd	4.3	nd	590	9.1	12	nd	200	10,000	43	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17,000
生 D1-1Y	外側黄色	8.2	nd	12	nd	640	110	5.9	nd	200	75,000	41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,000
生 D1-2	内側	3.4	nd	4.5	nd	940	7.8	8.7	nd	150	17,000	41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,900
生 D2-1	外側	3.0	2.5	14	nd	680	7.8	13	1.7	110	12,000	16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	120
生 D2-2	内側	1.6	1.5	22	nd	810	4.2	5.4	nd	150	17,000	8,100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	450
生 D3-1	外側	2.7	nd	31	nd	440	nd	4.8	nd	95	8,100	540	nd	nd	nd	nd	nd	20	300
生 D3-2GY	内側黄緑色	7.6	nd	23	nd	120	5.3	nd	nd	22	1,100	4,800	nd	nd	nd	nd	nd	120	410
生 D4-1	外側	nd	nd	17	nd	840	18	14	nd	110	13,000	19,000	nd	1.8	1.9	nd	nd	nd	500
生 D4-2	内側	1.8	nd	11	nd	800	18	12	nd	130	17,000	41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	480
生 D5-1	外側	nd	nd	8.8	nd	1,000	5.6	15	nd	230	14,000	30	nd	nd	nd	1.1	nd	nd	1,400
生 D5-2	内側	3.4	nd	8.7	nd	780	3.4	5.8	nd	170	17,000	5.6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	440
生 D6-1	外側	2.8	nd	4.4	nd	480	nd	4.8	nd	94	4,500	53	nd	nd	nd	1.1	nd	nd	440
生 D6-2	内側	17	nd	10	nd	170	nd	7.6	nd	150	2,800	8,700	nd	nd	nd	nd	nd	260	420
生 D6-2G	内側緑色	11	nd	8.9	nd	9.4	8.7	22	nd	2.0	410	42	nd	11	nd	nd	nd	20	93

		Sc	Sm	Sn	Ta	Tb	Te	Ti	Tl	Tm	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
生 D1-1B	外側茶色	nd	nd	13,000	nd	nd	nd	7,100	nd	nd	69	nd	nd	nd	130,000	8.2
生 D1-1Y	外側黄色	nd	nd	5,900	nd	nd	nd	4,600	nd	nd	24	nd	nd	nd	120,000	nd
生 D1-2	内側	nd	nd	2,400	nd	nd	nd	6,300	nd	nd	29	nd	nd	nd	73,000	3.0
生 D2-1	外側	nd	nd	68	nd	nd	nd	7,800	nd	nd	76	nd	nd	nd	18,000	nd
生 D2-2	内側	nd	nd	200	nd	nd	nd	5,300	nd	nd	39	nd	nd	nd	10,000	24
生 D3-1	外側	nd	nd	660	nd	nd	nd	4,400	nd	nd	35	nd	nd	nd	44,000	nd
生 D3-2GY	内側黄緑色	nd	nd	360	nd	nd	nd	5,200	nd	nd	6.2	nd	nd	nd	13,000	390
生 D4-1	外側	2.5	nd	190	nd	3.5	nd	9,700	nd	nd	27	nd	nd	nd	11,000	51
生 D4-2	内側	nd	nd	220	nd	nd	nd	9,300	nd	nd	66	13	nd	nd	5,800	40
生 D5-1	外側	nd	nd	730	nd	nd	nd	12,000	nd	nd	93	nd	nd	nd	9,700	150
生 D5-2	内側	nd	nd	180	nd	nd	nd	6,300	nd	nd	86	1.6	nd	nd	5,600	170
生 D6-1	外側	nd	nd	250	nd	nd	nd	3,600	nd	nd	32	nd	nd	nd	12,000	160
生 D6-2	内側	nd	nd	340	nd	nd	nd	6,300	nd	nd	68	nd	nd	nd	13,000	210
生 D6-2G	内側緑色	nd	nd	32	nd	nd	nd	8,700	nd	nd	140	10	nd	nd	120	460

4.1.3 下水処理施設

諏訪市の諏訪湖流域下水道豊田終末処理場で処理した下水汚泥に金が高濃度で含まれていることが報じられたのは、まだ記憶に新しい。本研究においても関心が高いことから、比較対照としている下水処理施設 F の下水溶融飛灰等のサンプルについて、このような傾向が見られるのかどうか、他のレアメタル等はどのような状況にあるかを把握するために濃度測定を行った。試料は、下水溶融飛灰（2 種類）、溶融水冷スラグ（1）、溶融空冷スラグ（1）、下水焼却飛灰（3 種類）、下水焼却灰（1）である。分析結果は表 4.1.4 に示すとおりである。

表 4.1.4 で注目すべきは、下水溶融飛灰 1 の金濃度である。最初の測定（下水溶融飛灰 1-1）で異常とも思える高濃度 95mg/kg が検出されたので、再測定（下水溶融飛灰 1-2）を行った結果 86mg/kg が検出され、両者の間に大差は認められなかった。金鉱石の品位は一般に 3mg/kg 程度であり、これからすると下水溶融飛灰 1 の金の品位は一般の 30 倍と非常に高い。まとまった量を確保すれば資源としての価値が高まる。有価で取引できるかどうかについては 4.1.4 で検討する。

金以外のメタルで下水試料の特徴的なところを列挙すると以下のとおりである。

- ✧ 銀 Ag は溶融飛灰や焼却飛灰で高濃度が見られ、ごみの焼却/溶融飛灰を上回っている。
- ✧ バリウム Ba は全般的にごみ焼却飛灰より 1～2 桁高くなっている。
- ✧ 銅 Cu、鉛 Pb、亜鉛 Zn はごみ処理施設の飛灰とほぼ同じオーダーにある。
- ✧ 燐 P はいずれの試料においても高濃度で存在している。
- ✧ アンチモン Sb はごみ焼却飛灰に比べると、1～2 桁下回っている。
- ✧ 錫 Sn はごみ処理施設の飛灰を一桁上回っている。

表 4.1.4　下水溶融飛灰等のメタル濃度（mg/kg）

試料名	Ag	Au	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Dy	Er	Eu	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf
下水溶融飛灰 1-1	110	95	390	1.4	760	37	41	21	240	2,100	26	2.2	4.9	14,000	120	nd	4.5	6.2
下水溶融飛灰 1-2	100	86	880	nd	670	34	--	10	200	2,200	--	--	--	12,000	110	--	nd	nd
下水溶融飛灰 2	98	8.3	1,400	nd	77	9.3	47	22	350	1,100	36	nd	nd	21,000	nd	nd	nd	nd
溶融水冷スラグ	3.1	nd	1,200	nd	nd	4.5	25	13	150	580	27	nd	nd	17,000	nd	nd	nd	nd
溶融空冷スラグ	nd	2.0	490	nd	nd	6.5	80	11	320	610	24	nd	nd	21,000	nd	nd	nd	nd
下水焼却飛灰 1	22	nd	1,300	nd	16	6.4	20	14	150	840	3.9	nd	nd	19,000	nd	nd	nd	nd
下水焼却飛灰 2	93	nd	610	nd	740	43	30	20	180	830	4.1	nd	nd	27,000	nd	nd	nd	nd
下水焼却飛灰 3	110	nd	1,500	nd	280	55	23	19	130	860	5.8	nd	nd	25,000	nd	nd	nd	nd
下水焼却灰	28	nd	1,700	nd	nd	4.5	42	21	160	1,100	4.9	nd	nd	27,000	nd	nd	nd	nd

試料名	Ho	In	La	Li	Lu	Mn	Mo	Nb	Nd	Ni	P	Pb	Pd	Pr	Pt	Re	Rh	Ru
下水溶融飛灰 1-1	5.6	29	7.0	13	4.8	630	68	8.1	7.5	180	87,000	4,200	5.3	24	nd	nd	9.4	2.7
下水溶融飛灰 1-2	--	23	--	12	--	600	61	4.6	--	150	88,000	4,200	nd	--	nd	nd	5.3	nd
下水溶融飛灰 2	nd	12	4.8	50	nd	1,000	22	6.9	nd	180	50,000	830	nd	15	nd	1.6	nd	nd
溶融水冷スラグ	nd	2.2	5.0	15	nd	1,100	10	11	nd	84	42,000	550	nd	8.5	nd	1.2	nd	nd
溶融空冷スラグ	nd	nd	12	6.4	nd	1,200	13	9.8	2.9	100	61,000	nd	nd	2.5	nd	nd	nd	nd
下水焼却飛灰 1	nd	nd	1.9	19	5.4	800	18	15	nd	110	63,000	240	2.2	15	nd	nd	nd	nd
下水焼却飛灰 2	nd	18	1.0	13	4.8	950	31	8.7	nd	150	63,000	3,000	nd	15	nd	nd	2.2	nd
下水焼却飛灰 3	nd	32	2.9	16	8.0	1,200	37	10	nd	110	81,000	2,900	nd	16	nd	nd	2.1	nd
下水焼却灰	nd	nd	6.9	23	5.1	1,500	24	17	1.5	110	69,000	200	nd	17	nd	nd	nd	nd

試料名	Sb	Sc	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Te	Ti	Tl	Tm	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
下水溶融飛灰 1-1	170	2.7	17	1,500	150	1.4	2.4	nd	650	12	7.0	15	44	7.7	5.3	23,000	nd
下水溶融飛灰 1-2	140	--	--	1,600	150	nd	--	nd	230	1.9	--	12	41	--	--	22,000	nd
下水溶融飛灰 2	17	nd	4.0	520	210	nd	nd	nd	1,100	nd	3.9	21	25	6.5	1.1	2,200	nd
溶融水冷スラグ	nd	nd	1.5	270	200	nd	nd	nd	950	nd	2.0	22	10	2.7	nd	140	nd
溶融空冷スラグ	nd	4.2	2.5	370	260	2.8	nd	nd	4,200	nd	3.9	36	15	5.7	nd	130	nd
下水焼却飛灰 1	nd	nd	nd	2,200	120	nd	nd	nd	1,900	5.6	1.9	36	17	2.8	nd	1,500	nd
下水焼却飛灰 2	35	nd	nd	1,700	110	nd	nd	nd	910	nd	3.1	25	22	2.4	nd	15,000	nd
下水焼却飛灰 3	52	nd	nd	690	130	nd	nd	nd	290	nd	2.9	30	32	3.1	nd	17,000	nd
下水焼却灰	12	nd	nd	1,800	130	2.4	nd	nd	4,900	nd	2.9	43	27	4.5	nd	1,100	nd

4.1.4 金を含む下水汚泥溶融飛灰の資源的価値

下水溶融飛灰 1 から約 90mg/kg の金が検出されたことから、データの信頼性を確かめるために施設 F にクロスチェックを依頼した。同時にこの高濃度が一時的なものなのか、あるいは恒常的なものなのかを知るために、モニタリングを依頼した。三者によるクロスチェックの結果及びモニタリングの結果を表 4.1.5 に示す。

表 4.1.5 クロスチェック及びモニタリング結果(mg/kg)

	クロスチェック		モニタリング			測定方法	内標準元素
	測定 1	測定 2	測定 3	測定 4	測定 5		
施設 F	70	69	82	71	90	ICP/MS	Y
分析業者	73	78	90	83	--	ICP/MS	Rh
本研究	95	86	--	--	--	ICP/AES	無

(注) 1. 測定 1 と測定 2 は同一試料を使用
2. 測定 3～測定 5 は 1～3 ヶ月間隔

三者が金濃度を測定した結果、若干の差があったものの大同小異といったところであり、また、モニタリング結果から金濃度の変動は小さいことがわかった。以上により下水溶融飛灰中に金が高濃度で、かつ恒常的に存在することが明らかになった。なお、施設 F によると、溶融炉清掃時に採取した試料十数検体を分析したところ、金は最大で 220mg/kg を検出したとのことである。

このような高濃度の金を含む溶融飛灰が有価物として引取りできるかどうかについて、A 社に検討を依頼した。A 社は、焼却灰を原料とする人工骨材の製造と販売再生資源の成分分析・試験・研究の受託を主な業としており、人工骨材製造工程で発生するメタルを売却処理している。平成 21 年度におけるメタルの品位及び回収量は表 4.1.6 のとおりである。

表 4.1.6 メタルの品位と回収量(A 社)

	Ag	Au	Cu	Pd	Pt
品位(Cu:%、その他:g/t)	576.7	116.5	17.5	36.6	18.1
回収量(kg/y)	208.0	42.0	6,300	13.0	6.5

A 社によると、月 20～30 トンを 1 ロットとし、ロット中の金濃度が 10～20g/t(mg/kg)が取引の最低ラインであるのに対し、提示した条件は次のとおりである。参考までに、諏訪湖流域下水道豊田終末処理場における金に関するデータを表 4.1.7 に示す。

・金濃度:表 4.5 に示す範囲
・発生量:5t/year(＋炉内清掃時に発生する飛灰)

表 4.1.7 諏訪湖流域下水道豊田終末処理場の金

		搬出量(t)	金含有量(g/t)
汚泥焼却灰	平成 20 年度	70.1	28.8～35.2
	平成 21 年度	54.0	15.3
	平成 22 年度		
溶融飛灰	平成 20 年度	5.4	1,780～2,130
	平成 21 年度	7.0	716.9
	平成 22 年度	3.5	720～800
不良スラグ	平成 20 年度	3.9	15
	平成 21 年度	3.0	10～60
	平成 22 年度	3.7	6.3～18
煙道スラグ	平成 20 年度	0.6	6,000～22,000
	平成 21 年度	1.0	3,055
	平成 22 年度	1.6	2,600～16,000
合計	平成 20 年度	金の抽出量 24.000kg	4,638 万円
	平成 21 年度	金の抽出量 9.06kg	2,578 万円
	平成 22 年度	金の推定総重量 12.82kg	2,260 万円

A 社による検討の結果、対象物の取扱量が少ないという難点があるが、5 トンを 1 ロットと設定すれば、有価物としての取引は可能で、当社は取引に少なからず関心があるとのことであった。また、A 社による下水溶融飛灰の金濃度測定値は 91g/t で、前述のクロスチェックの結果に反するものではなかった。A 社が設定した下水汚泥溶融飛灰の買取単価は、受渡は当社工場、荷姿はフレコンという条件で 50 円/kg で、その根拠は次のとおりであった。

金の価値	315.0 円/kg
回収率	30.0 %
A 社回収価値	94.5 円/kg
A 社処理原価	45.0 円/kg
買取単価	49.5 円/kg （回収価値－処理原価）

【4.1 節 参考文献】

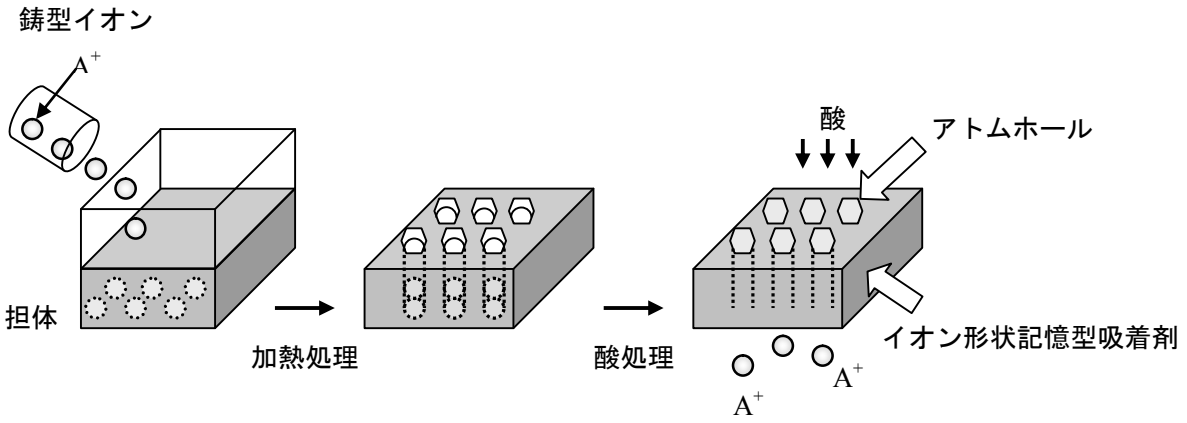
- 焼却灰及びばいじんにおけるレアメタルの賦存量とその回収に関する研究（平成 21 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金総合研究報告書、平成 22 年 4 月）
- 第 23 回環境システム計測制御学会研究発表会講演資料（平成 23 年 10 月、諏訪市）
- 立命館大学エコテクノロジー研究会講演資料（平成 23 年 2 月、富山市）

4.2 脱塩廃液からのリチウム回収

4.2.1 リチウム吸着剤の開発

(1) リチウム吸着剤の合成

イオン形状記憶型吸着剤の合成は、二段階の反応によって行われる（図 4.2.1）[1]。最初に無機化合物の中に溶融インターカレーション法によってターゲットイオンを挿入したあと、焼結処理によって結晶化させることによってイオンが通過できるトンネルやイオン吸着サイトの層間距離を制御した吸着剤の元（前駆体）ができる。これを、ターゲットイオンの鋳型構造を保持したままでトンネル内や層間の吸・脱着可能なイオンをうまく取り除いてやることによってイオン欠陥を有する多孔結晶型の吸着剤を得ることができる。リチウムイオンはアルカリ金属の中でも最も小さなイオン径(1.55 Å)を持ち、結晶格子内を比較的自由に動き回ることができるため、合成は比較的容易であり、リチウムマンガン酸（$LiMn_2O_4$）、リチウムチタン酸（Li_2TiO_3）、リチウムアンチモン酸（$LiSbO_3$）、リチウムニオブ酸（$LiNbO_3$）などを前駆体としたリチウムイオン記憶型吸着剤が合成されてきた。酸化チタン系、酸化アンチモン系吸着剤と比較して、スピネル型酸化マンガン系吸着剤は、リチウム吸着能、選択性ともに高く、比較的原料も豊富に存在することから、実用化に最も近い吸着剤として、多くの研究が行われてきた [2-7]。



（1）原料の混合　　（2）鋳型生成　　（3）イオン抽出

図 4.2.1 イオン形状記憶型吸着剤の合成法 [1]

我々のグループは、Mn_3O_4 と LiOH の混合粉体から溶融インターカレーション法を用いて、高いリチウム含有量を有する単一相の吸着剤の開発を行った [8-10]。

出発物質である$Li_{1.5}Mn_2O_4$の調製は、次のように行った。Mn_3O_4（99.9%：添川化学）と$LiOH \cdot H_2O$（関東化学）をLi：Mnモル比が1.5：2になるように混合粉砕し、空気雰囲気下で仮焼成（425℃, 5時間）した後、電気炉内で室温まで冷却した。得られた混合物を再度混合粉砕し、本焼成（500℃, 5時

間）した後、12時間かけて電気炉内で徐冷することにより、スピネル型リチウムマンガン酸化物（以後Li型吸着剤と呼ぶ）を得た。ここで、$Li_{1.5}Mn_2O_4$の合成反応式は(4.1)式のようである。

$$9LiOH + 4Mn_3O_4 \xrightarrow{[O_2]} 6Li_{1.5}Mn_2O_4 + \frac{9}{2}H_2O\uparrow \quad (4.1)$$

得られたLi型吸着剤を1 mol/Lの塩酸で5回酸処理することによって、吸着剤中のLi^+をH^+と交換し、λ-MnO_2（以後H型吸着剤と呼ぶ）を得た。ここで、溶離過程での酸化還元反応に伴う吸着剤中のMnの溶解を防止するため、塩酸のH^+の物質量がLi型吸着剤中のLi^+の物質量と比較して、40倍以上となるように溶液量を調整して行った。吸着剤の構造同定は、粉末X線回折（XRD, 40kV/30mA,CuKα,Rigaku RINT-2000）で行った。

(2) リチウム吸着剤の造粒

カラム吸着実験を行う前に、溶液を通液する際の圧力損失や、吸着剤の漏出、吸着剤母体のマンガンの溶出を防止するために、3種類のバインダーを用いて吸着剤の造粒を行った。

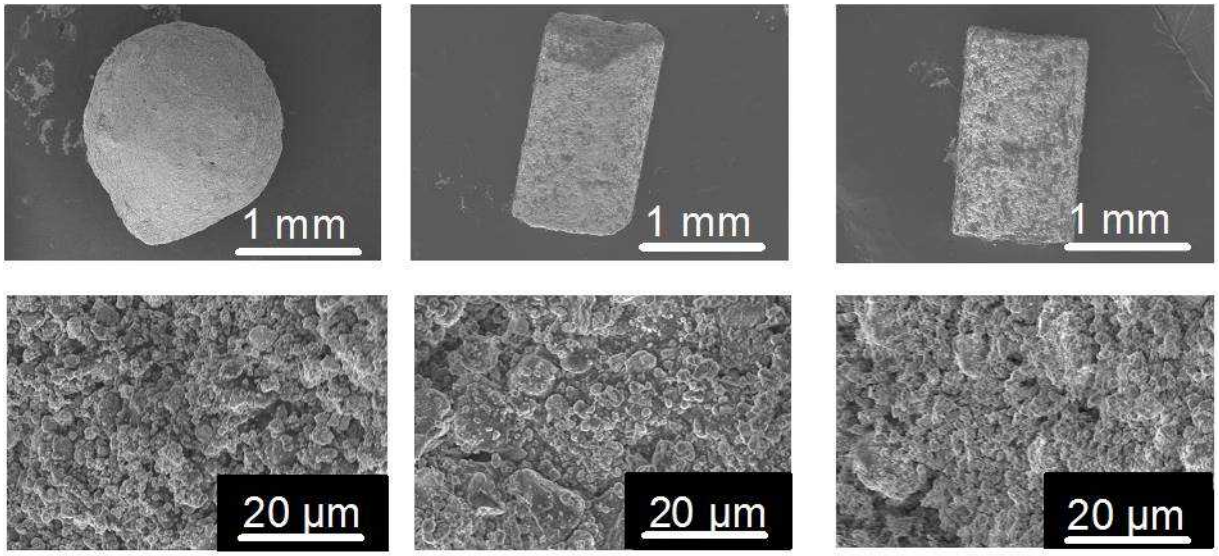
キチンバインダーで造粒した吸着剤は、キチンバインダー（5 g）と調製した$Li_{1.5}Mn_2O_4$（5 g）をよく混合させ、その懸濁液を2 -プロパノール中に滴下しキチンを不溶化することによって粒状化させた。その粒状化したものを60℃で乾燥させて、造粒吸着剤が得られた。また、キチンバインダーは、キチン（0.5 g、東京化成）、塩化リチウム（2.5 g、関東化学）と*N*-メチルピロリジノン（50 cm^3、関東化学）を混合し、2日間攪拌することによって高粘性の液体として得られた。

アルミナバインダーで造粒した吸着剤は、触媒用アルミナバインダー（3.5 g、CATALOID AP-1：日揮触媒化成工業）と調製した $Li_{1.5}Mn_2O_4$（6.5 g）と少量のイオン交換水を混合させ、押し出し成型機で直径 1 mm のペレット状にし、それを 550℃で 3 時間焼成することにより調製した。

シリカバインダーで造粒した吸着剤は、鱗片状シリカバインダー（3 g、サンラブリー LFS HN-050：旭硝子エスアイテック）と調製した $Li_{1.5}Mn_2O_4$（10 g）をよく混合させ、アルミナバインダーの場合と同様、押し出し成型機で直径 1 mm のペレット状にし、それを 550℃で 3 時間焼成することにより調製した。

得られた粒子状吸着剤は、1.0 mol/L塩酸で5回酸処理することによって、λ-MnO_2に変換した。

図 4.2.2 にキチンバインダー、アルミナバインダーおよびシリカバインダーにより造粒したマンガン系リチウム吸着剤の電子顕微鏡写真を示す。我々が造粒した吸着剤の粒径は 1～2 mm であり、かつ、細孔を有したまま吸着剤を硬く高密度に粒状化することができた。また、重量測定の結果、それぞれのバインダーで調製した造粒吸着剤のバインダー量は、キチンは 1 wt%、アルミナは 27.4 wt%、シリカは 4.7 wt%であった。



キチンバインダー　　アルミナバインダー　　シリカバインダー

図 4.2.2　それぞれのバインダーで造粒した吸着剤の SEM 像

4.2.2 リチウム回収実験

それぞれのバインダーで造粒した吸着剤（2 g）を図 4.2.3 に示したカラム吸着実験装置 [8-10]のガラス製カラム（直径 100 mm、内径 8 mm）に充填し、1 mol/L 塩酸を一晩供給することで $Li_{1.5}Mn_2O_4$ をλ-MnO_2 型吸着剤にコンディショニングした。その後、イオン交換水を用いてカラム内を洗浄後、リチウム供給溶液（[Li^+] = 40 mg/L、[Na^+] = 40 mg/L、0.1 mol/L NH_4Cl 水溶液 ：pH = 8.1）を流速 0.2、0.5 mL/min で供給し（破過操作）、カラム内の吸着剤にリチウムを吸着させた。破過したら、再度イオン交換水を用いてカラム内を洗浄した後、吸着したリチウムは 1 mol/L 塩酸を供給し溶離させた（溶離操作）。溶出液はフラクションコレクターでサンプリングし、破過操作の際は原子吸光分析法で、溶離操作の際はプラズマ発光分析法により金属濃度の測定を行った。また、ベットボリュームは以下の式で定義した。

$$B.V. = v\,t\,/\,V \qquad (4.2)$$

ここで、vは供給溶液の流速[mL/min]、tは時間[min]、Vはカラムに充填した粒子状吸着剤のウェットボリューム[mL]である。

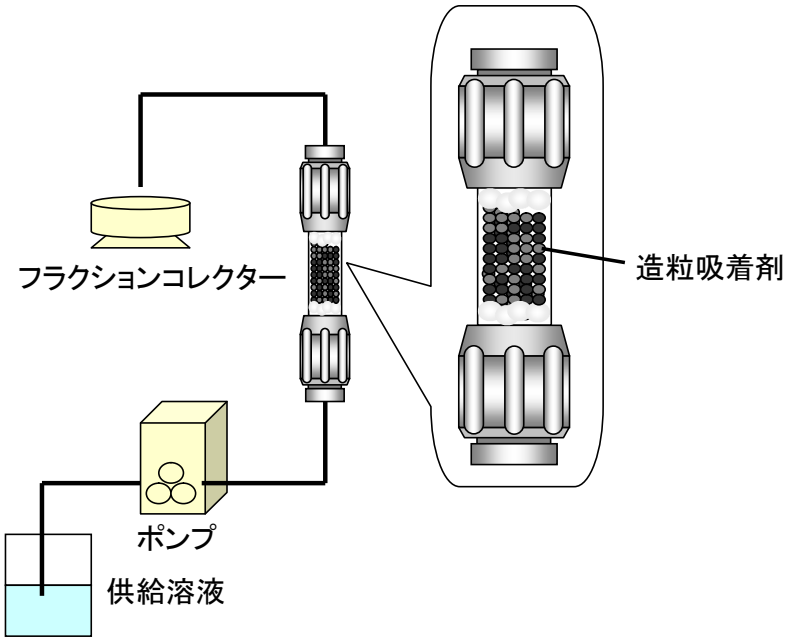
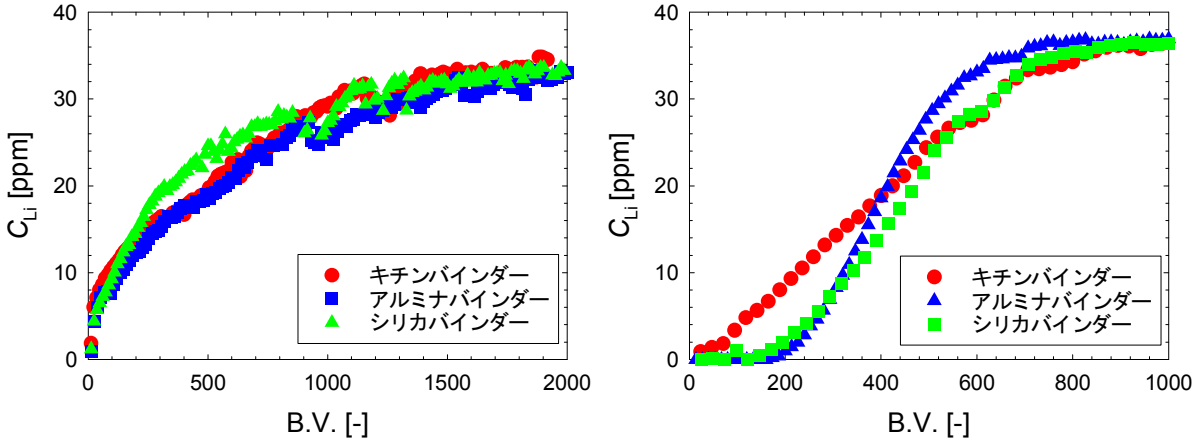


図 4.2.3　カラム吸着実験装置 [8-10]

また、種々な流速で行ったカラム吸着実験では、アルミナバインダーで造粒した吸着剤（2 g）をガラス製カラム（直径 100 mm、内径 8 mm）に充填し、リチウム供給溶液（[Li^+] = 40 ppm、[Na^+] = 40 ppm、0.1 mol/L NH_4Cl 水溶液 ：pH = 8.1）を流速 0.05、0.2、0.5 mL/min で供給し（破過操作）、カラム内の吸着剤にリチウムを吸着させた。破過したら、再度イオン交換水を用いてカラム内を洗浄した後、吸着したリチウムは 1 mol/L 塩酸を供給し溶離させた（溶離操作）。溶出液はフラクションコレクターでサンプリングし、破過操作の際は原子吸光分析法で、溶離操作の際はプラズマ発光分析法により金属濃度の測定を行った。また S.V.（空間速度）は以下の(4.3)式で定義した。

$$\mathrm{S.V.}[\mathrm{h}^{-1}] = 60 \cdot \frac{V}{V} \qquad (4.3)$$

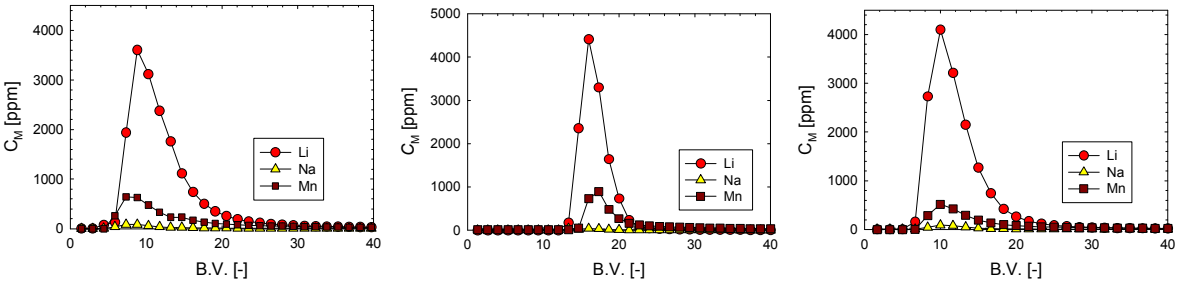
流速 0.5、0.2 ml/min の場合の各バインダーで造粒した吸着剤を用いたカラム吸着実験における破過曲線を図 4.2.4(a)および(b)にそれぞれ示す。破過曲線は、どのバインダーでも同様の吸着特性を示し、バインダーによる吸着特性の変化は見られなかった。しかし、図 4.2.5 の流速 0.2 mL/min の場合の破過曲線より、キチンバインダーで造粒した吸着剤の場合は、初期段階でリチウムを吸着せずに流出している領域があることが確認できた。そのため、キチンバインダーで造粒した吸着剤よりも、アルミナバインダー、シリカバインダーで造粒した吸着剤の方が、効率的に溶液中のリチウムを吸着していることが明らかになった。また、アルミナバインダーで造粒した吸着剤は、バインダー量が約 27 wt%とシリカバインダーの場合よりも多いにもかかわらず、シリカバインダーで造粒した吸着剤と同様の吸着特性を示している。



(a) 流速 0.5 mL/min(a)　　(b) 流速 0.2 mL/min

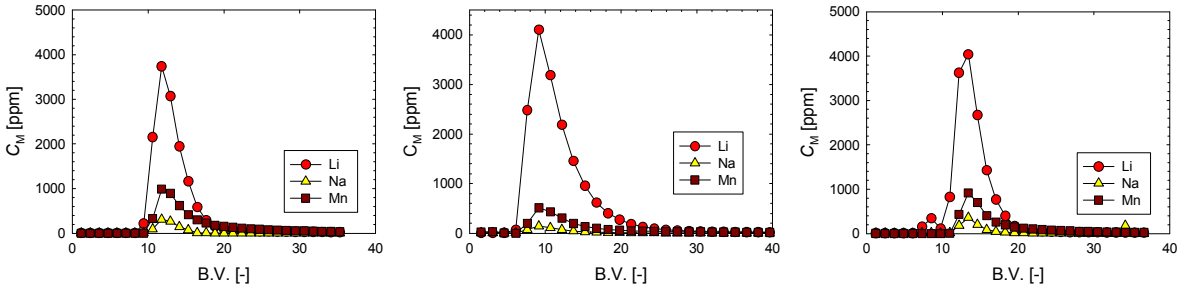
図 4.2.4　それぞれのバインダーで造粒した吸着剤の破過曲線

吸着破過後に、1 mol/L 塩酸を流しリチウムを溶離させた際の各バインダーで造粒した吸着剤の流速 0.5 mL/min の場合の溶離曲線を図 4.2.5(a)～(c)に、流速 0.2 mL/min の場合の溶離曲線を図 4.2.6(a)～(c)にそれぞれ示す。また、それぞれの溶離曲線から算出した各金属の溶離量を表 4.2.1 に示す。どのバインダーで造粒した吸着剤でも、リチウムを最大で約 4000 mg/L まで濃縮することができることがわかった。それぞれの溶離曲線から各金属の溶離量では、アルミナバインダーで造粒した吸着剤はリチウムの溶離量は他の2つと比べ多少減少しているものの、マンガンの溶離量が一番少ない結果となった。これは、アルミナバインダーで造粒した吸着剤は、バインダー量が多いためにより強固に造粒できたためであると考えられる。しかし、アルミナバインダーで造粒した吸着剤はバインダー量が多いにも係わらず、リチウムの溶離量をほとんど減少せず、リチウム吸着量を低下させずに強固に造粒できたことが明らかとなった [11, 12]。



(a) キチンバインダー　(b) アルミナバインダー(c) シリカバインダー

図 4.2.5　各バインダーで造粒した吸着剤の溶離曲線（流速 0.5 mL/min）



(a) キチンバインダー　(b) アルミナバインダー(c) シリカバインダー

図 4.2.6　各バインダーで造粒した吸着剤の溶離曲線（流速 0.2 mL/min）

表 4.2.1　各バインダーで造粒した吸着剤の溶離量

流速 0.5 mL/min				流速 0.2 mL/min			
造粒バインダーの種類（バインダー含有量）	Li [mmol/g]	Na [mmol/g]	Mn [mmol/g]	造粒バインダーの種類（バインダー含有量）	Li [mmol/g]	Na [mmol/g]	Mn [mmol/g]
キチンバインダー（1 wt%）	3.07	0.029	0.091	キチンバインダー（1 wt%）	2.01	0.040	0.092
アルミナバインダー（27.4 wt%）	2.86	0.027	0.060	アルミナバインダー（27.4 wt%）	1.90	0.021	0.066
シリカバインダー（4.7 wt%）	2.99	0.031	0.057	シリカバインダー（4.7 wt%）	2.17	0.054	0.071

流速を変化させた場合のリチウム吸着破過曲線を図 4.2.7 に示す。図より、流速を変化させることで、吸着破過曲線が大きく変化することがわかった。特に流速が 0.5 mL/min の場合は、初期段階よりリチウムを吸着せずに流出している領域が多く、リチウムを効率的に吸着していないことが示された。また、各流速で行ったカラム実験の溶離曲線を図 4.2.8(a)～(c)に示し、溶離曲線から算出した各流速での溶離量とリチウム吸着効率（回収率）を求めた結果を表 4.2.2 に示す。リチウム吸着効率は、破過するまでに供給したリチウム量と溶離曲線から算出したリチウム溶離量から求めた。各流速の溶離曲線と溶離量はほとんど変わらなかったものの、リチウム吸着効率は大きく変化し、流速が 0.05 mL/min の場合で最大の吸着効率となり、このことより、流速が吸着効率に大きく関係しており、流速が遅いほど吸着効率が高くなることが明らかとなった [11, 12]。

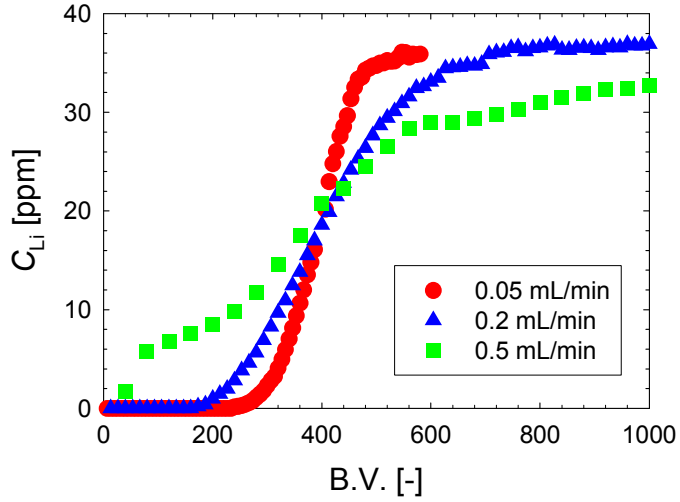
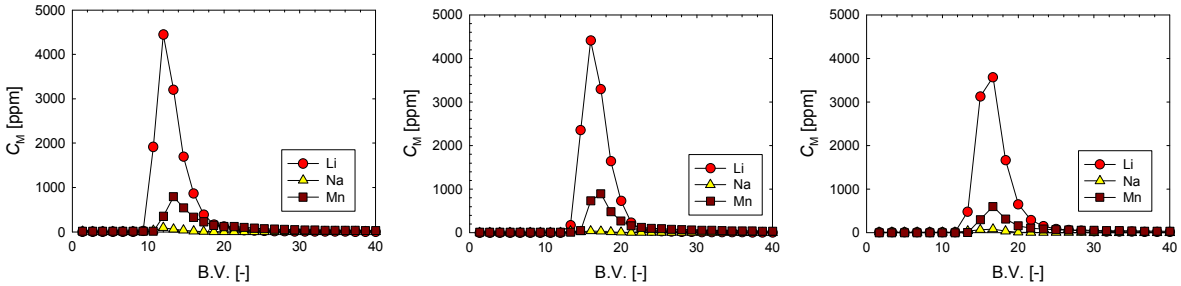


図 4.2.7　流速を変化させた場合のリチウム破過曲線



0.05 mL/min（S.V. = 2 h^{-1}）　0.2 mL/min（S.V. = 8 h^{-1}）　0.5 mL/min（S.V. = 20 h^{-1}）

図 4.2.8　流速を変化させた場合の溶離曲線

表 4.2.2　各流速での金属溶離量とリチウム吸着率

流速	Li [mmol/L]	Na [mmol/L]	Mn [mmol/L]	リチウム吸着効率 [%]
0.05 mL/min	1.88	0.011	0.061	96.8
0.2 mL/min	1.90	0.021	0.064	72.7
0.5 mL/min	1.89	0.018	0.054	47.7

参考文献

[1] 吉田弘之、多孔質吸着剤ハンドブック、フジ・テクノシステム、447-455

[2] Hunter, J. C., *Journal of Solid State Chemistry*, **39**, 142 (1981)

[3] 馮旗、加納博文、大井健太、日本イオン交換学会誌、**18**(2), 20-31 (1997)

[4] 大井健太、宮井良孝、加納博文、馮旗、日本イオン交換学会誌、**18**(4), 14-25 (1997)

[5] 大井健太、日本イオン交換学会誌、**12**(2-3), 9-18 (2001)

[6] Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y., Ooi, K., *Chemical Materials*, **12**, 3151-3157 (2000)

[7] Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y., Ooi, K., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **40**(9),2054-2058 (2001)

[8] Kitajou, A., Suzuki, T., Nishihama S., Yoshizuka, K., *Ars Separatoria Acta*, **2**, 97-106 (2003)

[9] 喜多條鮎子、Marek Holba、鈴木拓、西浜章平、吉塚和治、日本イオン交換学会誌、**16**(1), 49-54 (2005)

[10] 喜多條鮎子、鈴鹿泰宏、西浜章平、鈴木拓、吉塚和治、日本イオン交換学会誌、**17**(1), 7-13 (2006)

[11] Onishi, K., Nakamura, T., Nishihama, S., Yoshizuka, K., "Synergistic Solvent Impregnated Resin for Adsorptive Separation of Lithium Ion", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **49**, 6554-6558 (2010)

[12] Nishihama, S., Onishi, K., Yoshizuka, K., "Selective Recovery Process of Lithium from Seawater Using Integrated Ion Exchange Methods", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **29(3),** 421-431 (2011)

4.2.3 脱塩廃液からのリチウム回収

リチウム回収方法には、吉塚共同研究者らが開発した「海水からのリチウム回収技術」[1)] を適用した。これまでのバッチ試験での研究から、当該技術が「焼却飛灰の水洗廃液」にも適用できることが明らかにされている。[2)] 本試験では、粉末及び粒状の吸着剤の製造を吉塚共同研究者に依頼し、双方の吸着剤を用いてリチウム吸着試験を行った。図 4.2.9 にカラム吸着実験装置の概要を示す。吸着カラムとして、直径:5mm、全長:100mm のカラムを用いた。

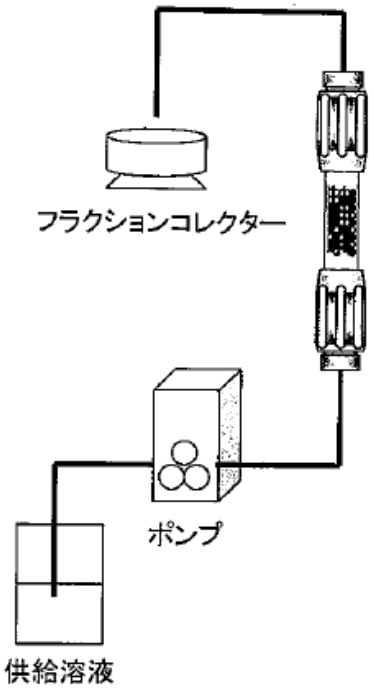


図 4.2.9 カラム実験装置図

まず初めにカラムに粉末吸着剤 0.67g を充填した。試料液は、焼却飛灰と上水を 1:4(重量)で混合、撹拌(1 時間)し、静置後ろ過(5 種A)したものを脱塩廃液として用意した。本廃液のリチウム濃度は約 5mg/l であったが、吸着破過の時間を短縮するために、さらに塩化リチウムでリチウム濃度を54mg/l に調整した。この脱塩廃液を0.3ml/min の流量でカラムに供給し、出口液のリチウムの濃度を測定した。試験結果は表 4.2.3 及び図 4.2.10 に示すとおりである。良好なリチウムの吸着が示されたが、想定していた吸着剤破過時間の半分程度の時間で吸着剤が破過した。主な原因は吸着剤の前処理にあると考えられ、その改善が求められる。

表 4.2.3 粉末剤を用いたリチウムのカラム吸着実験結果

No	通液量(ml)	濃度(mg/l)	No	通液量(ml)	濃度(mg/l)	No	通液量(ml)	濃度(mg/l)
1	0	3.3	21	351	0.3	41	567	37
2	6	1.0	22	369	0.4	42	576	42
3	24	0.5	23	387	1.1	43	585	43
4	39	0.3	24	405	5.7	44	594	46
5	57	0.4	25	423	9.3	45	603	46
6	78	0.3	26	432	10	46	612	42
7	105	0.3	27	441	13	47	621	48
8	123	0.3	28	450	15	48	630	49
9	132	0.3	29	459	18	49	639	49
10	150	0.3	30	468	20	50	648	47
11	171	0.3	31	477	22	51	657	50
12	186	0.5	32	486	24	52	666	51
13	204	0.3	33	495	26	53	675	51
14	219	0.3	34	504	27	54	684	52
15	237	0.3	35	513	29	55	693	54
16	258	0.4	36	522	31	56	702	54
17	285	0.3	37	531	33	57	711	54
18	303	0.3	38	540	35	58	720	54
19	312	0.3	39	549	37	59		
20	330	0.4	40	558	39	60		

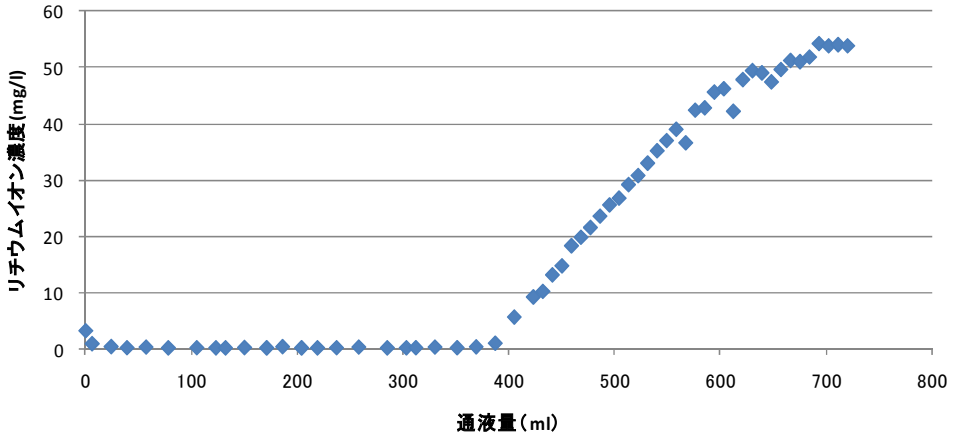


図 4.2.10 粉末剤におけるリチウム吸着曲線

続いて粒状の吸着剤を用いて同様の試験を行った。カラムに粒状吸着剤 1.2g を充填し、56mg/l に調整した脱塩廃液を供給し、出口液のリチウム濃度を測定した。流量は 0.3mg/min とした。試験結果は表 4.2.4 及び図 4.2.11 に示すとおりであり、良好な吸着には至らなかった。

表 4.2.4 粒状剤を用いたリチウムのカラム吸着実験結果

No	通液量(ml)	濃度(mg/l)	No	通液量(ml)	濃度(mg/l)	No	通液量(ml)	濃度(mg/l)
1	0	3	21	315	36	41	495	38
2	18	5	22	324	37	42	504	37
3	36	8	23	333	38	43	513	37
4	54	11	24	342	38	44		
5	72	14	25	351	39	45		
6	90	15	26	360	39	46		
7	108	18	27	369	39	47		
8	126	20	28	378	39	48		
9	144	23	29	387	40	49		
10	162	24	30	396	40	50		
11	180	25	31	405	40	51		
12	198	27	32	414	40	52		
13	216	30	33	423	39	53		
14	234	32	34	432	39	54		
15	252	32	35	441	38	55		
16	270	34	36	450	38	56		
17	279	35	37	459	39	57		
18	288	36	38	468	37	58		
19	297	35	39	477	38	59		
20	306	37	40	486	39	60		

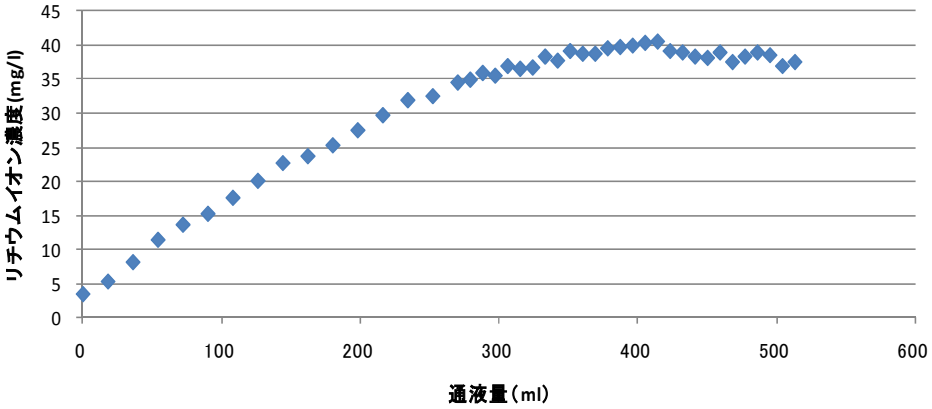


図 4.2.11 粒状剤におけるリチウム吸着曲線

以上の実験結果から、粉末吸着剤では良好なリチウムの吸着が示されたのに対し、粒状吸着剤ではリチウム吸着は芳しくなかった。一つの原因として、空間速度が大きすぎたことが考えられたため、カラムサイズのスケールアップを行い、次のような実験を行った。

カラムサイズを直径:15mm、全長:300mm にスケールアップし、造粒吸着剤を用いてリチウム吸着の連続通水試験を行った。カラムに粒状吸着剤 18.2g を充填し、リチウムの濃度を 48mg/l に調整した脱塩廃液を SV=7.5(1/hr)となるように供給し、出口液のリチウムの濃度を測定した。試験結果は、表 4.2.5 及び図 4.2.12 に示すとおりである。理想的な吸着曲線とは異なり、通水量とともにリチウム濃度が右上がりに上昇していく傾向であった。本試験で使用した吸着剤は、リチウムイオンと水素イオンとの交換吸着でおこるため、pH の低下により、リチウムの吸着が大きく低下したものと考えられる。通液量と pH の関係を表 4.2.6 に示す。

表 4.2.5 粒状剤を用いたリチウムのカラム吸着実験結果(2)

No	通液量(ml)	濃度(mg/l)	No	通液量(ml)	濃度(mg/l)	No	通液量(ml)	濃度(mg/l)
1	0	1.1	16	540	3.7	31	1440	5.4
2	30	1.3	17	600	3.8	32	1500	6.0
3	60	1.4	18	660	3.9	33	1560	6.3
4	90	1.5	19	720	3.9	34	1620	6.5
5	120	1.6	20	780	4.1	35	1680	6.9
6	150	1.8	21	840	4.2	36	1740	7.3
7	180	2.0	22	900	4.3	37	1800	7.8
8	210	2.2	23	960	4.4	38	1860	8.2
9	240	2.5	24	1020	4.5	39		
10	270	2.6	25	1080	4.6	40		
11	300	2.8	26	1140	4.7	41		
12	330	3.2	27	1200	4.9	42		
13	360	3.4	28	1260	5.0	43		
14	420	3.5	29	1320	5.1	44		
15	480	3.6	30	1380	5.6	45		

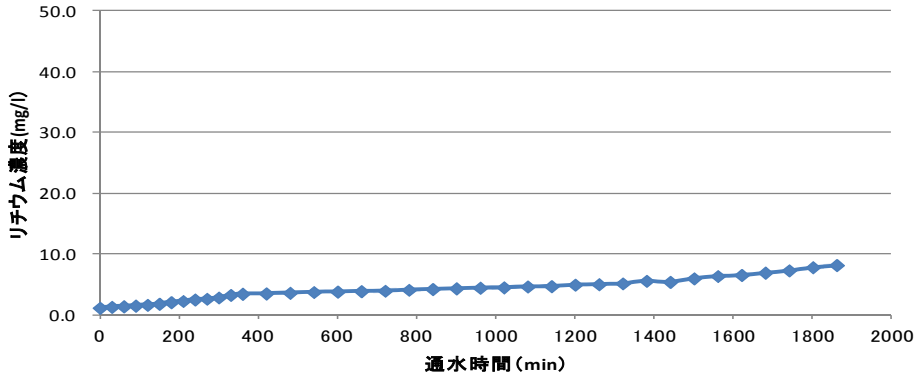


図 4.2.12 粒状剤におけるリチウム吸着曲線(2)

表 4.2.6 通液量と pH の関係

通液量(ml)	0	120	240	600	1200	1500
pH	11	10	9	6	6	6

この結果から、脱塩廃液の pH 低下を防ぐために、通水前に塩化アンモニウム・アンモニア緩衝液を通水することとした。試験条件は、先程の試験と同様にカラムに粒状吸着剤 14.3g を充填し、リチウムの濃度を 52mg/l に調整した脱塩廃液を SV=5(1/hr)となるように供給し、出口液のリチウムの濃度を測定した。試験結果は、図 4.2.13 に示す通りである。PH の低下は防ぐことができたが、理想的な吸着曲線とは異なり、通水量とともにリチウム濃度が右上がりに上昇していく傾向であった。 また、通水中の脱塩廃液にカルシウム類と思われる析出物が発生し、カラム内での詰まりを生じさせる問題も生じた。カルシウムがリチウムの吸着に阻害しないことは、バッチ試験において証明済みであるが、脱塩廃液中には多くのカルシウムが含まれており、これらが析出することにより、カラムの通水に悪影響を及ぼすことになる。今後は、この析出物の対策を行う必要がある。

続いて、本試験で使用した吸着剤を用いて、溶離試験を行った。カラム内を精製水で軽く洗浄後、1Mol-HCl を供給し、出口液のリチウム濃度を測定した。試験結果は、図 4.2.14 に示す通りである。最大で 2500～3000mg/l のリチウム濃度が確認できた。

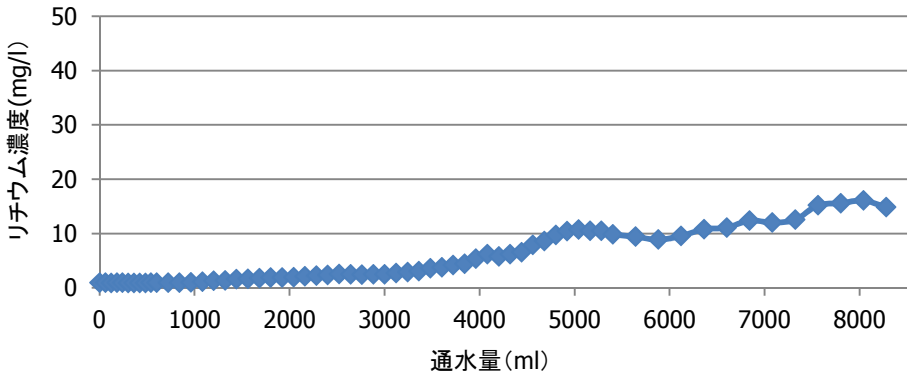


図 4.2.13 リチウム吸着曲線

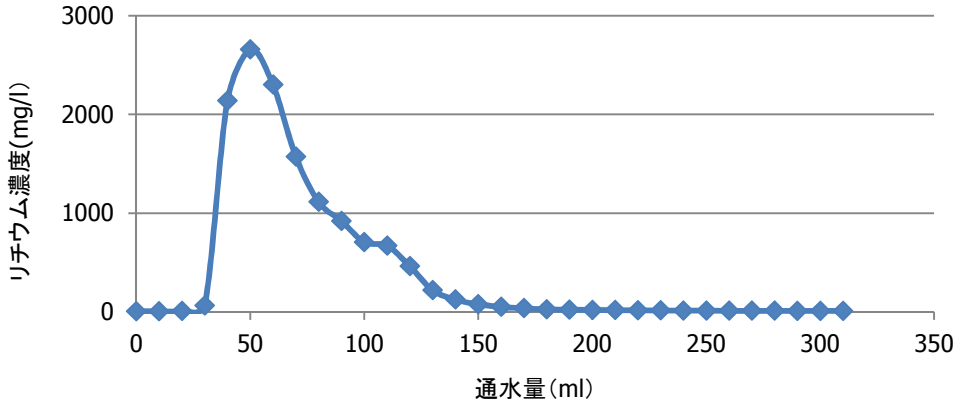


図 4.2.14 リチウム溶離曲線

以上の試験により、カラム吸着実験では、リチウムの吸着が確認できたが、リチウム吸着性能をあげるために実験に係る諸条件を再検討するとともに、析出物の対策等を行う必要がある。また場合によっては、吸着カラムを 2 つ設置することで、リチウムの吸着をより効果的にすることも考えられる。カラム溶離試験では、最大でリチウム濃度 2500～3000mg/l で 50～60 倍の濃縮であった。また、リチウムの溶離は比較的短時間で行えることも確認できた。さらに、リチウム吸着性能をあげることで、リチウムの濃縮も大幅に上昇すると考えられる。

実験に係る諸条件を再検討した上で、リチウム回収の最適条件を見出し、炭酸リチウム等の回収を行うことも検討する。

参考文献

1) http://chemeng.env.kitakyu-u.ac.jp/research/Lithium.pdf

2) 武田他、「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」(平成 21 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金研究報告書、平成 22 年 4 月)

4.3 電気二重層による脱塩廃液の処理および金属の回収

一般廃棄物の焼却過程で発生する焼却飛灰等に含まれる溶解性塩類を水洗により除去することで、焼却飛灰等をスラグ化する溶融過程における負荷を削減し、炉の損傷を防止するのに有効であることを明らかにすることが本研究の狙いであるが、脱塩洗浄水の排水処理が付加されることになるので、負荷の小さい排水処理が求められる. 本節ではこのような脱塩廃水の処理について検討を行った. また、このような高濃度の塩分を含む廃液の処理が容易かつ低コストで可能となった場合、高度な水洗処理により焼却灰のセメント原料化も資源循環システムの有望な選択肢となり得る. 近年、イオンを含む廃液処理においてイオン除去に逆浸透圧膜(RO 膜)が用いられるようになった[(1)]. これは、従来の手法に比べエネルギー的に有利であることに起因するが、駆動動力が大きく、膜の劣化防止のための前処理がもとめられ、その運用コストは決して安くない. また、海水の淡水化の初期には比較的小規模なシステムに対しイオン交換樹脂を用いたイオン交換法が用いられたが、エネルギー消費が大きく、現在では特別な用途以外にはほとんど用いられていない.

これに対し、電気二重層を利用したイオン除去法 (CDT, Capacitive Deionization Technique) は、エネルギー回生が可能であり、少ないエネルギーで効率よくイオンを除去できる可能性がある。そこで、本研究では電気二重層を用いたイオン除去によって洗浄廃液の処理の可能性について検討を行った。本節では、その結果について報告する。

4.3.1 電気二重層を用いたイオン除去

電気二重層とは、電解質溶液に電位が与えられたとき、電場にしたがって荷電粒子が移動し電極との界面で正負の荷電粒子が対を形成して層状に並んだ状態を指す(図 4.3.1 参照)。この状態は静電容量を持ち電荷が蓄積されるため、電気二重層キャパシタに利用されている。 電気二重層を用いたイオン除去では電極間に金属イオン等を含む水溶液を通過させ、電圧を印加することで電極界面に電気二重層を形成し、電解質溶液からイオン成分を除去することができる(CDT, Capacitive Deionization Technique)。電極界面にイオンが吸蔵された状態は電荷が蓄積されているので、放電によって吸蔵したイオンを放出する電極の再生過程で、この電気エネルギーを他の電極におけるイオンの吸蔵に再利用すれば、消費エネルギーのより少ないシステムを構築できる可能性がある。そのためには、各種の電解質溶液についてイオンの吸蔵・放出挙動などの基礎特性を明らかにし、プロセスの最適化が求められる。また、電気二重層キャパシタの場合、電極には比表面積の大きい活性炭が用いられ、単位面積あたりの吸着イオン密度を高めることで、キャパシタの容量向上が図られている。電気二重層を用いたイオン除去でも同様に活性炭電極が有効と考えられ、本研究では活性炭電極を用いて、LiCl, NaCl, KCL, CsCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ 溶液についてそのイオン除去に関わる吸蔵・放出挙動の調査を行った。

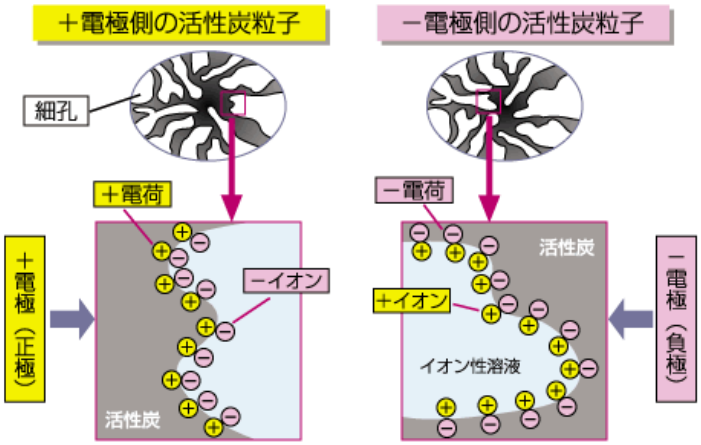


図 4.3.1 活性炭電極における電気二重層のイメージ[2]

4.3.2 実験 I

4.3.2.1 実験 I の装置および方法

本研究では、耐酸・耐アルカリ性に優れ、導電性素材であるカーボンホイルを集電体とし、その表面に活性炭を主成分とする電極スラリーをスクリーン印刷し（電極面積：90×90 mm^2）、乾燥させて電極とした[3]。スラリーには活性炭以外に導電性を確保するためにグラファイトを、また電極を集電体に定着させるためにバインダーを加えた。表 4.3.1 に電極スラリーの組成を示す。用いた活性炭の比表面積は 1964 m^2/g で、電極 A はバインダーに PVB（ポリビニルブチラール樹脂）を、電極 B には PVDF（ポリフッ化ビニリデン）を用いた。実験では電極をアクリル容器内に挿入し、一定電流で電圧を印加し、イオン導電率の変化からイオン除去量を測定した。図 4.3.2 に実験装置概略を示す。

表 4.3.1 電極組成

	活性炭	グラファイト	バインダー
電極 A	80 wt%（1964 m^2/g）	10 wt%	10 wt%（PVB）
電極 B	80 wt%（1964 m^2/g）	10 wt%	10 wt%（PVDF）

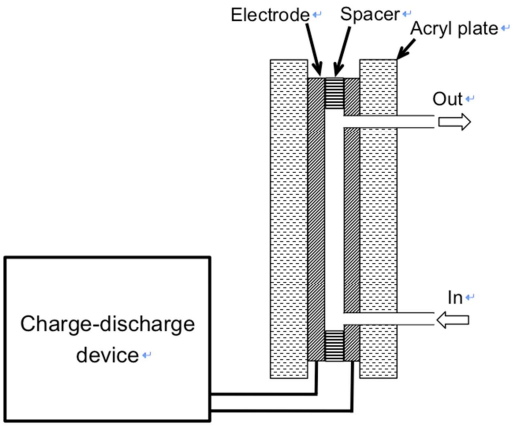


図 4.3.2 実験装置概略

焼却飛灰洗浄液の組成を焼却灰埋め立て地からの初期の浸出水と同程度と見なすと、その代表的組成は表 4.3.2 に示すようであり[2]、イオン導電率は 50～3 mS/cm の範囲と想定することが出来る。本研究では、簡略化のため、KCl 水溶液を模擬廃液とし、イオン導電率の変化から、そのイオン除去性能を評価した。図 4.3.3 及び図 4.3.4 に KCl 濃度とイオン導電率の関係を示す。図から高濃度領域ではイオン導電率は KCl 濃度に対し、若干上に凸の曲率を持つが、低濃度領域では直線関係が成り立つことがわかる。

表 4.3.2 浸出水のイオン濃度[2]

分析項目	mg/l
Cl	26300
SO_4	241
PO_4	＜50.0
SiO_2	7.6
Mn	4.28
Fe	2.73
Ba	7.05
Sr	29.6
Na	5590
K	5280

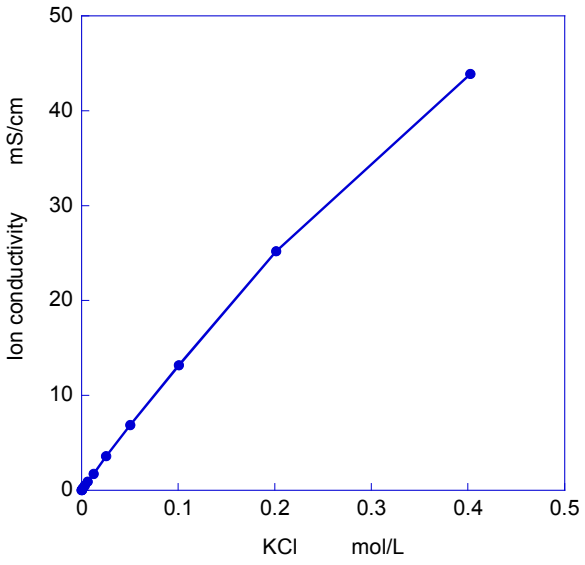


図 4.3.3 KCl 濃度とイオン導電率の関係

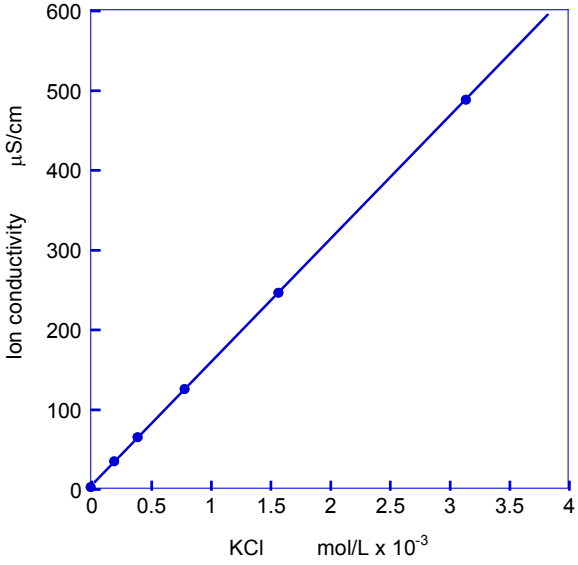


図 4.3.4 KCl 濃度とイオン導電率の関係（低濃度域）

4.3.2.2 実験 I の結果と考察および今後の課題

図 4.3.5 は電極 B を用いて定電流充放電装置でイオン除去を行った場合の結果を示す。電流は 10mA とし、242 s の通電で 2.42C の電気量で、これはファラディー定数から損失無しの処理量は 2.52×10^{-5} mol となる。これに対し、実験前後のイオン導電率がそれぞれ、319 μS/cm および 263 μS/cm であり、これは図 4.3.4 の関係からモル濃度でおよそ 2×10^{-3}mol/L の変化となる。電極間の容積 40 cc を加味して 2.0×10^{-5} mol のイオンが処理されたことになるので、エネルギー効率は 79.3%となった。今回、電極やシステムの最適化は行っていないにも拘わらず、高いエネルギー効率を示したことは、電気二重層を用いたイオン除去システムが高い可能性を有していることの証左と言える。なお、上記エネルギー損失の主な原因は電極の内部抵抗に起因するジュール損と考えられ、電極構造の改善によって更に効率を高めることが可能と考えらえられる。また、今回は電気分解によ

り亜塩素酸等の有害物質が生成しない様に上限電圧を 1V に設定したため、吸着量が少なく、処理密度は高くなかったが、2.5V 程度まで上限電圧を高めることが可能で、今後処理性能の向上を目指した検討を行う。併せて、電極 A については、電極 B に比べて親水性が悪く、単位面積あたりの処理量が低かった。これは処理液が水溶液であるためで、電極の親水性は性能に強く影響すると考えられた。したがって、今後、親水性も考慮した電極の最適化を実施する。

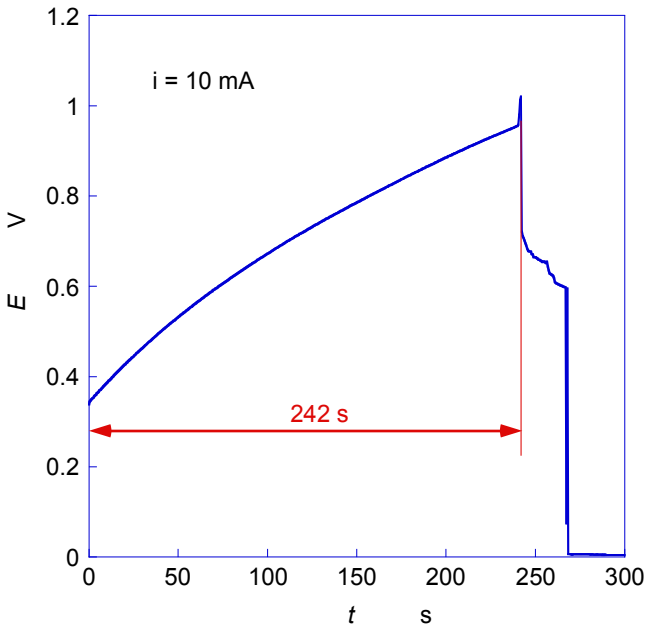


図 4.3.5 低電流充電時の電圧変化

さらに、脱塩洗浄水の処理では、イオン濃度がかなり高いことから、多段化によって段階的にイオン濃度を下げていく必要があるが、例えば、一段目の放電時のエネルギーを次段のイオン吸蔵（充電）に利用するなど、システムを効率化することにより、RO 膜を用いた手法などに比べて、エネルギー消費量を下げ、低コストで処理できることを実験的に明らかにする。

4.3.3 実験 II

4.3.3.1 実験 II の装置および方法

本研究では、耐酸・耐アルカリ性に優れ、導電性素材であるカーボンホイルを集電体とし、その表面に活性炭を主成分とする電極スラリーをスクリーン印刷し（電極面積：90×90 mm^2）、乾燥させて電極とした[3]。スラリーには活性炭以外に導電性を確保するためにグラファイトを、また電極を集電体に定着させるためにバインダー（PVDF, ポリフッ化ビニリデン）を加えた。表 4.3.3 に電極スラリーの組成を示す。用いた活性炭の比表面積は 1964 m^2/g で、椰子殻から製造されたものである。実験では電極をアクリル容器内に挿入し、一定電流で電圧を印加し、イオン導電率の変化からイオン除去量を測定した。図 4.3.6 に実験装置概略を、図 4.3.7 に装置の外観を示す。

表 4.3.3 電極組成

	活性炭	グラファイト	バインダー
電極	80 wt%（1964 m^2/g）	10 wt%	10 wt%（PVDF）

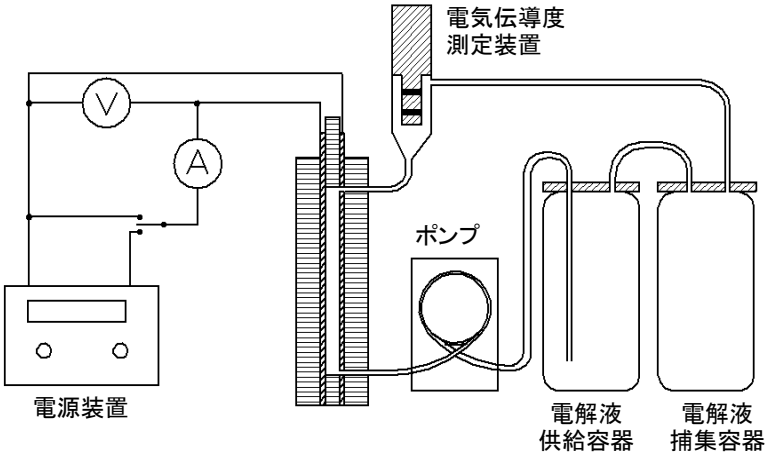


図 4.3.6 実験装置概略

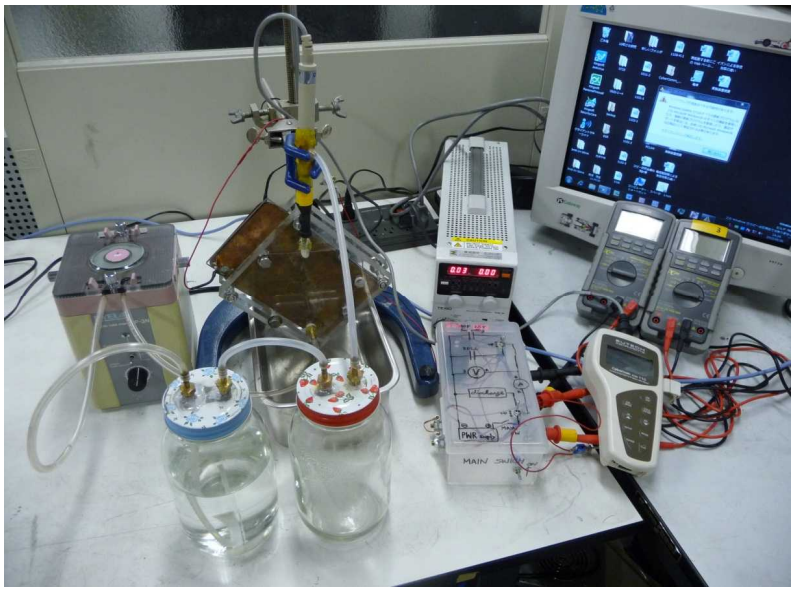


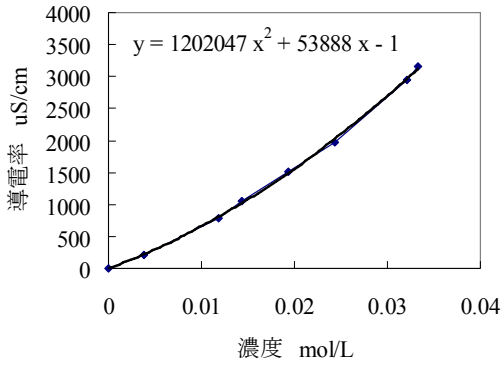
図 4.3.7 実験装置外観

表 4.3.4 に焼却主灰を 4 倍の質量の水で洗浄した場合の洗浄水に含まれるイオンの濃度を示す。アルカリ金属およびアルカリ土類金属のイオン価を加味した濃度と塩素濃度はほぼ釣り合っており、このことから焼却灰中の塩素はアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩化物として存在し、洗浄により容易に洗浄液側に移行することが類推できる。また、金属イオンとしては Na, Ca, K の割合が高いことが分かる。

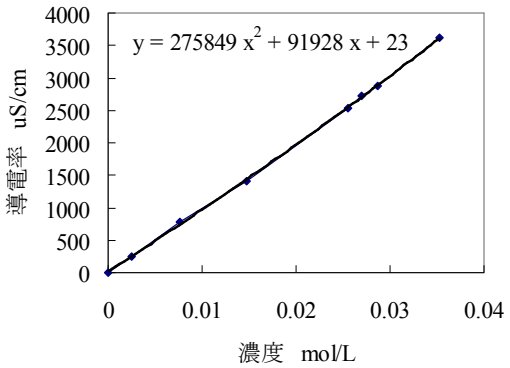
表 4.3.4 焼却主灰洗浄水および海水のイオン濃度(mg/l)

試 料	粒 径	Ba	Ca	K	Li	Mg	Na	Sr	Cl
焼却灰 C	～0.5mm	0.13	67	590	0.05	0.07	2000	0.31	4140
	0.5～4mm	0.02	69	180	0.01	ND	650	0.14	1381
焼却灰 D	～0.5mm	0.14	180	580	0.08	0.08	1700	0.71	3722
	0.5～4mm	0.05	190	220	0.02	ND	650	0.31	1542
海水		0.016	417	399	0.17	1280	10780	7.8	19360

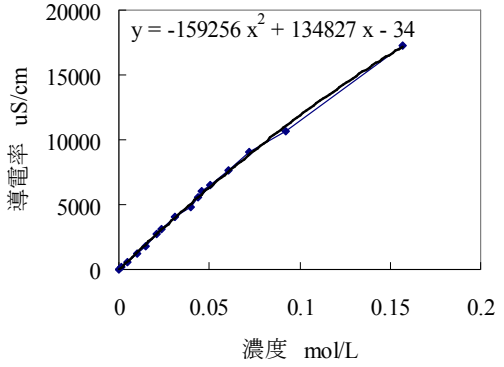
図 4.3.8 に各塩のイオン濃度と電気伝導率の関係を示す。



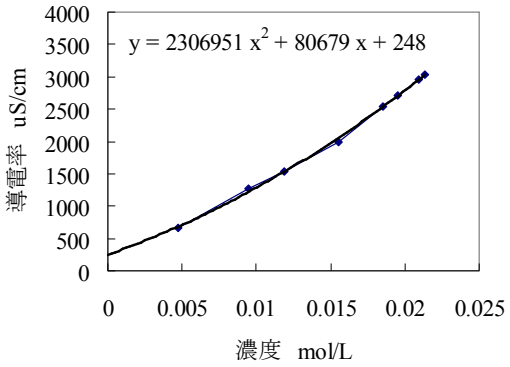
塩化リチウム



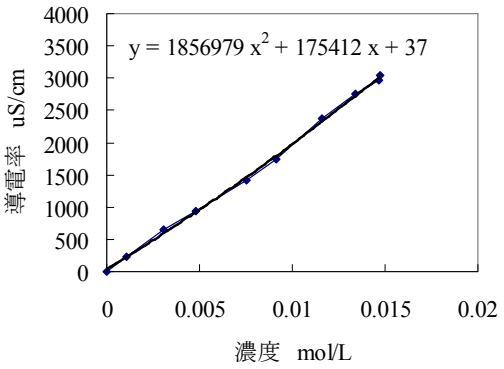
塩化ナトリウム



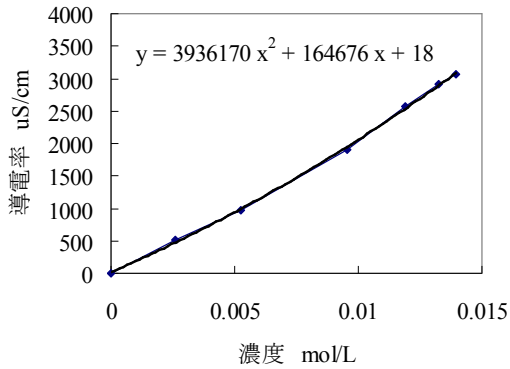
塩化カリウム



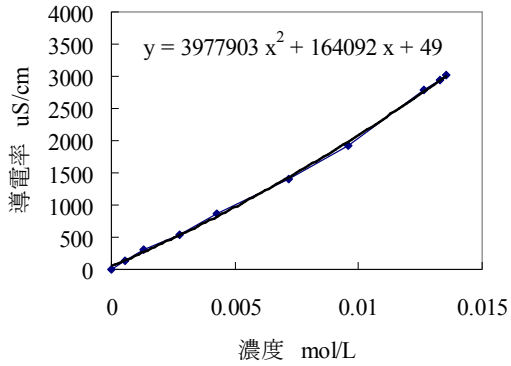
塩化セシウム



塩化マグネシウム



塩化カルシウム



塩化ストロンチウム

図 4.3.8 各塩における濃度とイオン伝導率の関係

4.3.3.2 実験 II の結果および考察

図 4.3.9 はイオン導電率 300μS/cm の電解質（NaCl水溶液）において電極間距離が 5mm および 1mm における 100mA 一定で充電および放電した場合の電極間電圧を示す。なお、最大充電電圧を 1V と設定し、電圧が設定値に達すると電流供給を停止し、60s 後に放電を開始するようにプログラムした。図からいずれの場合も充電および放電曲線はほぼ同じ勾配を示し、静電容量が等しいことが分かる。一方、電極間距離が長くなると通電開始時および停止放電開始時の IR ドロップが大きくなる。これは IR ドロップが電極間の溶液抵抗に起因するためで、電解質のイオン伝導率が高くなると IR ドロップが小さくなることからも分かる（図 4.3.10 参照）。

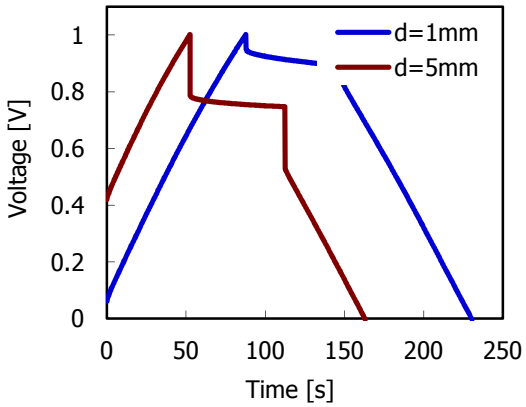


図 4.3.9 定電流充電時の電圧変化
（電解質イオン伝導率 300μS/cm）

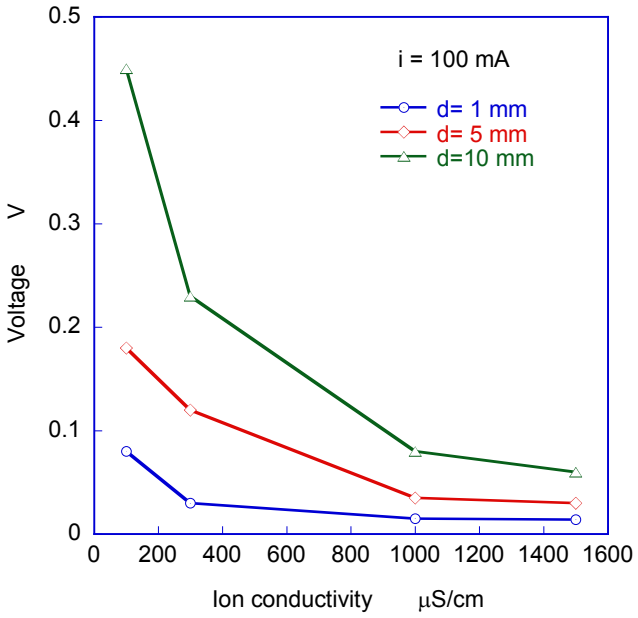


図 4.3.10 電極間距離の IR ドロップに及ぼす効果

図 4.3.11 は 3cc/min で KCl 水溶液を供給し、 240s まで電極間に 100mA で充電を行い、その後電極間に存在する溶液が完全層状で入れ替わるまで一定電圧を維持し、その後放電により吸着したイオンを離脱させた場合の溶液のイオン濃度と電極間電圧を示している。 供給水溶液の KCl の濃度は 0.0223mol/L であり、充電過程でモル濃度が低下し、放電過程で増加する。また、濃度の時間に対する積分値が充電過程と放電過程でほぼ一致し、充電過程において電気 2 重層を形成することで吸着され、放電過程で離脱・濃縮することが分かる。

各アルカリ金属およびアルカリ土類金属塩についてもほぼ同様な結果となった。 表 4.3.5 に種々のアルカリ金属およびアルカリ土類金属塩における除去イオン量および効率を示す。なお、効率は図 4.3.10 で示したように電極間距離と溶液のイオン伝導率に依存するので、イオン濃度に合わせて電極間距離を変更することによって改善できる。アルカリ金属およびアルカリ土類金属については

一価および二価違いからその除去量はちょうど倍異なるが、塩素についてはほぼ等しい除去量が得られており、種々の塩化物が含まれる焼却灰洗浄廃液の脱塩処理では偏り無く除去が可能であると考えられる。さらに、セシウムイオンも除去できることから、放射性セシウムの処理にも本手法が適用可能であることが分かる。

また、今回使用した電極の処理能力は、およそ 0.6mol/h/m^2 と算定され、焼却量 150 t/day の焼却施設の場合、焼却主灰移行率 9％、含水率 35％とすると、焼却灰の発生量は、年間 150t/d×0.09/0.65×280 日/年= 約 5800t/年 となる。通常焼却灰には約2％の塩素が含まれており、焼却灰の 4 倍 の質量の水で洗浄し、洗浄灰の Cl 濃度を 0.5％以下、また、洗浄廃液の Cl 濃度は 0.5%から 0.05％程度まで下げてクローズドシステム化を図る場合、本手法による装置の大きさは 40×50×50cm のユニットが 10 台程度になり、十分実用的な処理能力を有すると言える。

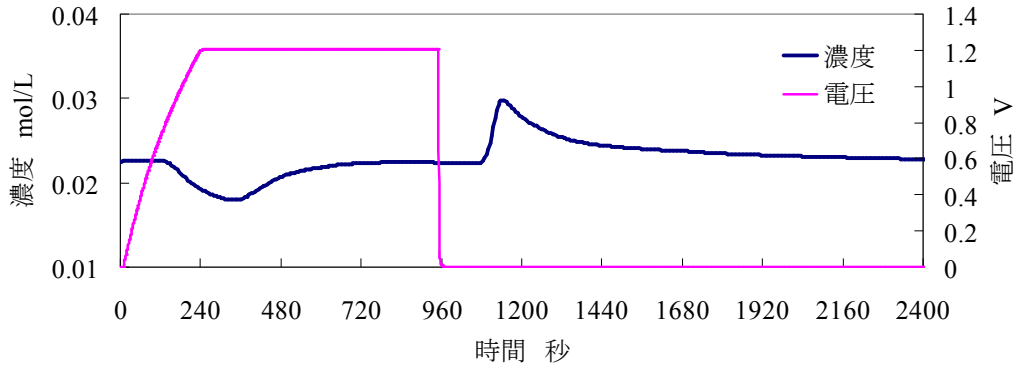


図 4.3.11 濃度の時間変化

表 4.3.5 各塩化物の除去イオン量および効率

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
理論除去量[mol]	2.05E-04	2.16E-04	1.98E-04		2.09E-04	
実際除去量[mol]	9.05E-05	1.04E-04	8.97E-05		9.30E-05	
効率[%]	44.1	46.5	45.3		44.5	
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
理論除去量[mol]		2.17E-04	2.22E-04	2.14E-04		
実際除去量[mol]		9.19E-05	8.52E-05	8.57E-05		
効率[%]		42.3	38.3	40.1		

参考文献

(1) 田路 明宏, "逆浸透膜法による浸出水中の塩類除去技術", 資源環境対策, 38-2 (2002), PP.200-204.

(2) http://www.nec-tokin.com/product/cap/sucap/pri/pri_1.html

(3) 平成 17 年度地域新生コーソーシアム研究開発事業「キャパシタ用高機能炭素材料の開発に関する研究」実施報告書 (2006-3)

4.4 バクテリアリーチングによるメタル回収

4.4.1 目的

微生物により生成される硫酸酸性状態を利用して、埋立処分場の焼却灰、焼却飛灰、溶融飛灰から様々な金属類を溶出・回収させる方法を想定した。これまでに硫酸酸性による各種金属類の溶出特性を比較観察し、報告してきた。本報告では石膏ボードの埋め立て廃棄に伴って発生した硫化水素を酸化条件下で硫酸に変換し、焼却灰からレアメタルを溶出させるメカニズムを考え、硫化水素が発生に関わる微生物の種類を分子生物学的な手法を用いて明らかにすることを目的とする。

4.4.2 実験内容

4.4.2.1 想定しているレアメタル回収の原理

埋立処分場において下層に石膏層、上層に焼却灰層を設け、下層は有機物廃液に水没させることにより嫌気状態を、上層は通気等により好気状態とする。したがって、埋立構造は遮断型となる。また上層と下層の境界も粘土層等により遮断するが、下層の発生ガスが上層に移動できるような通気孔を、境界の粘土層内に均等に配置する。

まず、下層の石膏に含有する硫酸塩は、嫌気条件下において硫酸塩還元菌により呼吸源として利用され、硫化水素が発生する。発生した硫化水素は上の焼却灰層に移動する。上層に移動した硫化水素は、好気条件下において、層外に漏出することなく硫黄酸化細菌により捕捉され、硫酸に再酸化される。雨水とそこで発生した硫酸により、上層を酸性化させ、焼却灰中の金属類を溶出させ、金属含有浸出水として回収する。

このように、微生物反応が関与する硫黄循環を利用して、バクテリアリーチングと類似の作用にて、金属類の溶出・回収を目指す。その概念を簡潔に表現すると図 4.4.1 のとおりとなる。

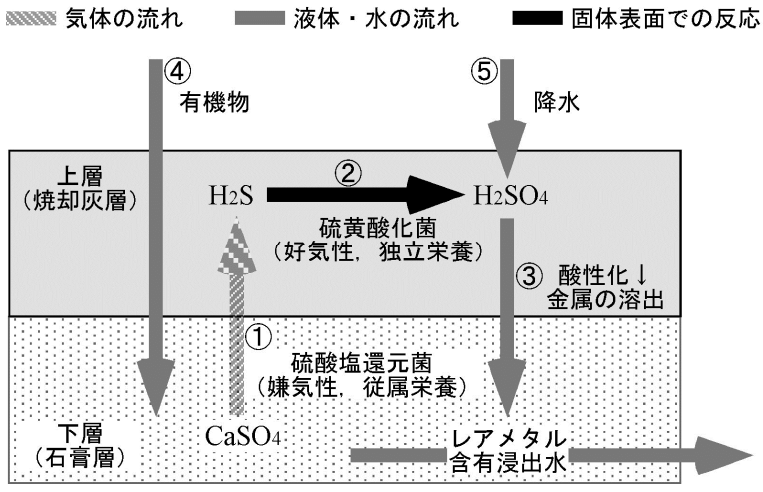


図 4.4.1 硫黄循環を利用したレアメタル溶出の原理

4.4.2.2 実験概要

埋め立て処分場において廃石膏ボードが存在し、嫌気的な条件下になることで硫化水素が発生する状況を想定し、そこに関わる微生物のフロラ及びその変遷を明らかにすることが本実験の目的である。植種菌として活性汚泥を使用し、三角フラスコを用いたバッチ培養をおこなった。発生した硫化水素濃度を検知管で測定するとともに、異化的亜硫酸還元酵素（Dissimilatory Sulfite Reductase: DSR）の遺伝子をターゲットとして PCR-DGGE 法により硫酸還元菌の種類を明らかにした。

4.4.2.3 実験方法

(1)培養方法

500mL 容量の三角フラスコに 1cm x 1cm に切断した石膏ボード（厚さ 15mm）を 10 個（総重量 62g）加え、そこに活性汚泥 50mL を添加した。三角フラスコはブチルゴム栓で密閉し、そのゴム栓の真ん中にチューブを通して発生したガスを回収する袋を取り付けた。発生した硫化水素の濃度は検知管（図 4.4.2）を使用して経時的に測定した。

図 4.4.2 培養開始時の三角フラスコ

(2)PCR-DGGE 法による微生物フロラ解析

培養開始後 0 日、1 日、6 日、15 日、20 日後の活性汚泥を三角フラスコから 1mL 採取し、遠心（20,000 g、15 分）して菌体を回収した。DNA は QuickGene-Mini80（DNA 組織キット、FUJIFILM）を用いて抽出した。異化的亜硫酸還元酵素の遺伝子である DSR gene をコードする DNA は nesed PCR により増幅した。まず DSR1F と DSR4R のプライマーセット（表 4.4.1）により約 1.9kb の DNA 断片を増幅させた。つぎにこの PCR 産物を蒸留水で 106 倍希釈してテンプレートとして用い、DSRp2060F-GC と DSR4R のセット（表 4.4.1）で約 350bp の DNA 断片を増幅させた。増幅条件は Ex Taq （Takara）を使用し、DSR1F と DSR4R のプライマーセットでは 94°C で 1min のあと 94°C で 40s、55°C で 40s、72°C で 90s を 35 サイクルし、最終ステップとして 72°C で 15min 実施した。DSRp2060F-GC と DSR4R のプライマーセットでは 94°C で 1min のあと 94°C で 40s、55°C で 40s、72°C で 1min を 30 サイクルし、最終ステップとして 72°C で 10min 実施した。アガロース電気泳動により増幅確認後、DGGE を行った。

表 4.4.1 使用したプライマー

Primer	Sequence (5'-3')
DSR1F	ACS CAC TGG AAG CAC G
DSR4R	GTG TAG CAG TTA CCG CA
DSRp2060F[a]	CAA CAT CGT YCAYAC CCA GGG

[a] GCクランプ(CGC CCG CCG CGC CCC GCG CCC GGC CCG-CCG CCC CCG CCC C)を5'末端に付けて使用した

DGGE 電気泳動は 8%のアクリルアミドゲルに 35～60%の範囲で変性剤(7M の尿素と 40%のホルムアミドを含む)を加え 60℃、60V で 16 時間おこなった。電気泳動後、SYBR-Gold (Molecular Probes)で染色し、UV 照射下で泳動パターンを撮影した。また、ゲルからバンドを切り出し、再度 PCR で増幅させた後、BigDye Terminator V3.1 Kit (ABI PRISM) でサイクルシークエンスを行った。精製後、シークエンサー(3100-Avant Genetic Analyzer、ABI PRISM)で 塩基配列を決定した。配列が決定した約 300 塩基の塩基配列をもとに Blast (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/) 検索し、最類似菌株を決定した。さらに Clustalx (ver1.83) を用いて最類似菌株を含む系統樹(近隣結合法)を作成した。

4.4.3 実験結果

(1)硫化水素濃度の推移

三角フラスコに石膏ボードと活性汚泥を入れ、発生した硫化水素濃度を図 4.4.3 に示す。硫化水素濃度は培養開始から 12 日目までは 0%であったが、16 日目には 0.1%を示した。その後、22 日目には 0.2%、32 日目には 0.45%、37 日目には 1.3%を示した。

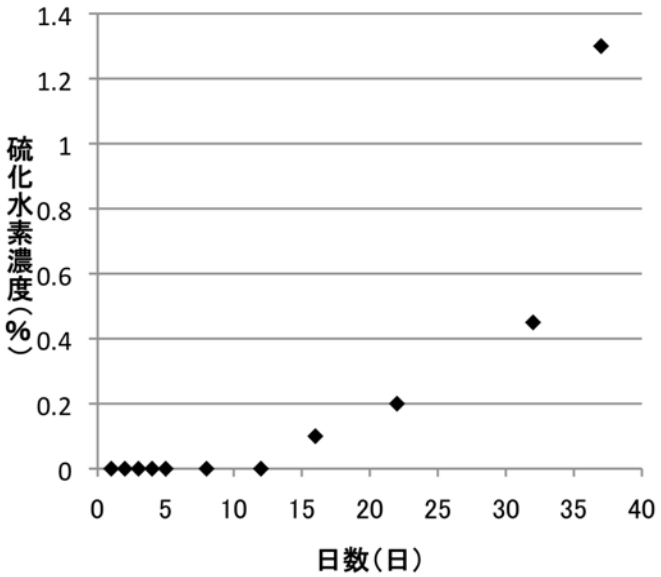


図 4.4.3 三角フラスコから発生した硫化水素濃度

(2)硫酸還元菌のフロラ解析

培養開始後 0 日、2 日、7 日、16 日、21 日目の活性汚泥サンプルを三角フラスコから採取し、DNA 抽出をおこなった。その後硫酸還元菌の異化的亜硫酸還元酵素遺伝子(DSR gene)をターゲットとしてPCRを行った。その結果、0 日目、2 日目のサンプルではDNAの増幅が認められなかった。これは硫酸還元菌がほとんど存在しなかったことを示唆している。

PCR 産物を DGGE ゲルで電気泳動した結果を図 4.4.4 に示した。培養7日目のサンプルからバンドが確認できた。16 日目にはさらにバンド数が増加したが、21 日目には大きな変化は見られなかった。1つのバクテリアが1つの DSR 遺伝子を持つと仮定すると培養開始から 7 日目で硫酸還元菌が増加し、16 日目にかけてその数が増加したことがわかる。その後は日数が経っても硫酸還元菌の種類には大きな変化は見られないことが明らかとなった。バンド 1、2、3、5は培養開始 7 日目以降に常にみられた。一方、バンド 6、10、12、13、14、15 は培養開始 16 日以降で出現した。これは三角フラスコ内の環境にバクテリアが適応した結果、バンドの数つまり硫酸還元菌の種類が増加したことを表している。

図 4.4.4 の DGGE ゲルからバンドを切り出してシークエンス解析を行い、BLAST データベース上の最類似菌株との相同性を表 4.4.2 に示した。またこれらシークエンスデータをもとに系統樹を作成して図 4.4.5 に示した。培養開始 7 日目で検出された硫酸還元菌は Desulfomicrobium 属、Desulfotomaculum 属、 Desulfobulbus 属のバクテリアであった。7日目以降は Desulfofustis 属、Desulfobacter 属のバクテリアも検出された。

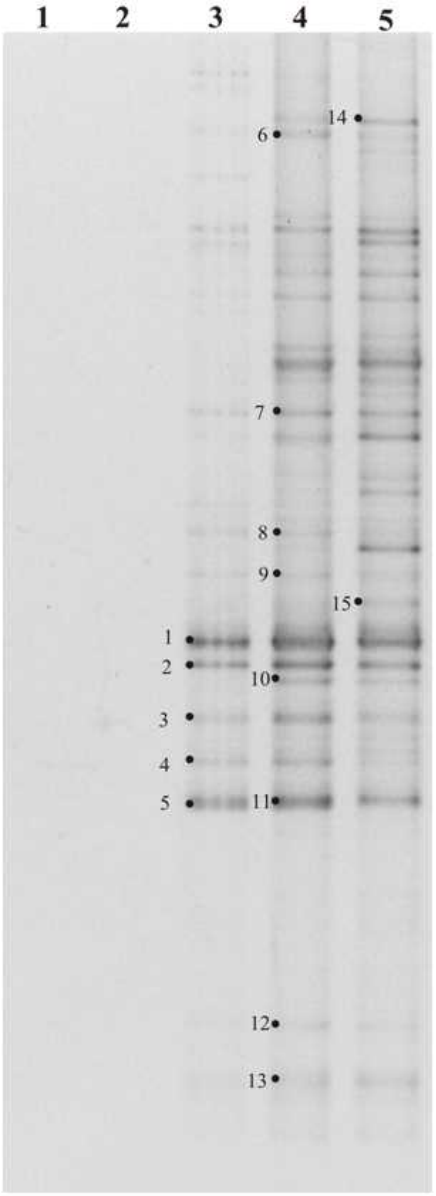


図 4.4.4　DGGE ゲル写真

Lane1：培養開始 0 日、
Lane2：2 日、
Lane3：7 日、
Lane4：16 日、
Lane5: 21 日

表 4.4.2　DGGE ゲル上のバンドの最類似菌株

band	最類似菌株	相同性	Accession no.
1	*Desulfomicrobium* sp.	308/324 (95.1%)	AM493691
2	*Desulfomicrobium escambiense*	315/328 (96.0%)	AB061531
3	Uncultured *Desulfotomaculum* sp.	320/328 (97.6%)	FJ648438
4	Uncultured *Desulfobulbus* sp.	307/317 (96.8%)	JN684119
5	Uncultured *Desulfobulbus* sp.	308/322 (95.7%)	JN684119
6	Uncultured sulfate-reducing bacterium	274/282 (97.2%)	EU426868
7	*Desulfobulbus rhabdoformis*	286/320 (89.4%)	AJ250473
8	*Desulfovibrio vulgaris*	306/320 (95.6%)	CP002297
9	*Desulfomicrobium* sp.	317/336 (94.3%)	AM493691
10	*Desulfofustis glycolicus*	268/317 (84.5%)	AF482457
11	Uncultured *Desulfobulbus* sp.	305/321 (95.0%)	JN684119
12	*Desulfovibrio magneticus*	305/314 (97.1%)	AP010904
13	*Desulfovibrio aerotolerans*	285/302 (94.4%)	AY749039
14	*Desulfobacter postgatei*	295/317 (93.1%)	AF418198
15	Uncultured sulfate-reducing bacterium	253/285 (88.8%)	EF065092
16	*Desulfobulbus rhabdoformis*	278/302 (92.1%)	AJ250473

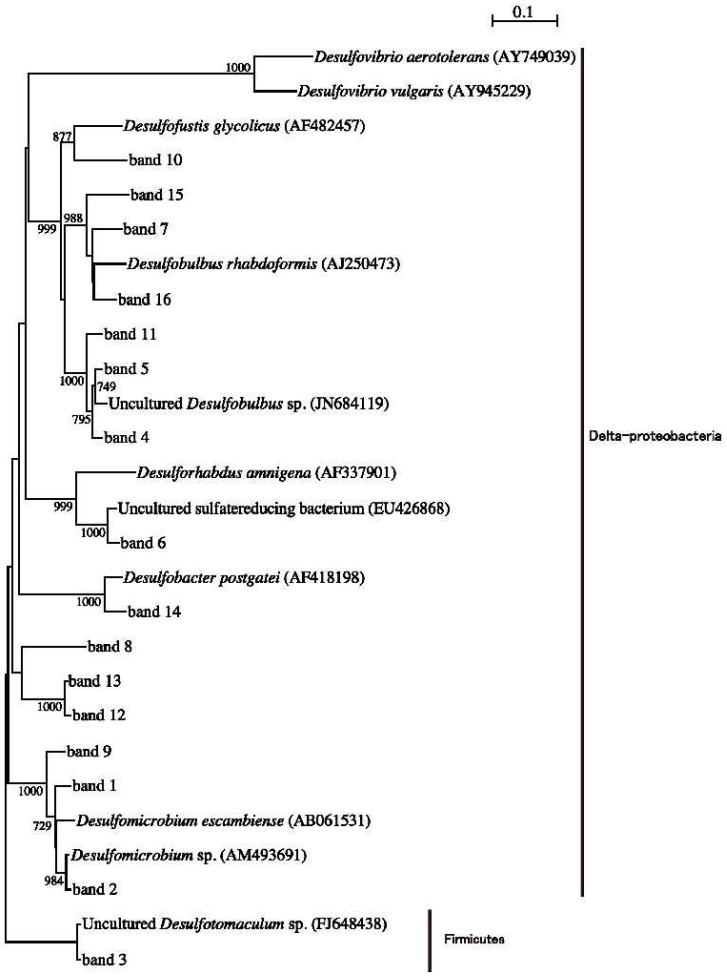


図 4.4.5　DSR 遺伝子のシークエンスをもとにした系統樹
（樹形中の数字はブートストラップ値を示す。
カッコ内はアクセッションナンバーを示す）

4.4.4 まとめ

微生物反応に付随した硫黄循環を利用して焼却灰中のレアメタルを溶出・回収することを想定し、廃石膏ボードに含まれる硫黄を硫酸還元菌が利用して硫化水素を発生させる様子を観察した。廃石膏ボードに活性汚泥を加え、嫌気条件にすると12日後から硫化水素の発生が認められた。このとき、DSR遺伝子をターゲットにしたPCR-DGGE法によると7日目には硫酸還元菌が検出され、16日目以降はさらに種類が増加した。今後は適応能力の高い硫酸還元菌を分離して添加し、積極的に硫化水素の発生を促すことが有効かもしれない。また、本実験の本来の目的は、微生物反応を利用した金属溶出であることから、発生した硫化水素を酸化的な状況下にもっていくことで硫酸に変換できるか確認する必要がある。また、想定通りに焼却灰から金属溶出に対して機能するかを確認する必要がある。

第 6 章　結論

本研究で得た知見を整理して次のとおり結論する。

＜負荷の削減＞

排ガス性状

溶融炉排ガス中の塩化水素は無機塩類がその発生源となっている。この無機塩類は溶融炉に投入される焼却飛灰中に多く存在するが、焼却飛灰を扱っていない溶融炉にあっても排ガス中の塩化水素が高濃度で検出されるケースも見られた。

飛灰性状

飛灰にはカルシウム、カリウム、ナトリウム等の塩類が多量に存在し、溶融炉で炉壁に付着し、耐火物を侵食するなど、有害な作用を及ぼす要因を有している。塩類は水に溶けやすい状態にあることから、水洗によりその要因を排除することができる。飛灰中の塩類の濃度は施設間で変動し、同一施設の同一の炉にあっても変動した。また、焼却飛灰を投入していない溶融炉にあっても、その溶融飛灰は多量の塩類を含むケースが見られた。

耐火物及び炉内生成物

クロム系の使用済耐火物において、高温に暴露されやや黄変した部分の溶出液に 6 価クロムが検出され、耐火物が侵食を受けていることが明らかになった。炉内で採取した生成物の一部においても、溶出液に 6 価クロムが比較的高濃度で検出され、耐火物の侵食との関連が指摘された。

耐火物熱負荷試験

クロム系耐火物と無処理飛灰及び脱塩飛灰を用いた耐火物熱負荷試験において、無処理飛灰側の耐火物が侵食されて 6 価クロムを生成し、脱塩飛灰の場合はこれを生成しにくく、脱塩の効果が認められた。無処理/脱塩飛灰と耐火物の接触部断面の SEM 観察では、無処理側のカルシウム、マグネシウム、ナトリウムに侵食らしき濃度の濃淡模様が認められたが、同様の模様が脱塩側のカルシウムにも現れ、またマグネシウムとナトリウムの模様がほぼ一様で、無処理側の侵食を認めるに至らなかった。注目していた K には特徴的濃淡が認められなかった。

焼却灰中の塩類の影響

焼却灰中の塩類が焼却飛灰の脱塩効果を著しく低下させることはないと考えられるが、焼却飛灰を投入していない溶融炉にあっても排ガス中の塩化水素濃度や溶融飛灰中の塩類濃度が高いケー

スが見られるので、事前に焼却飛灰や焼却灰の性状を十分に把握しておくことが肝要である。

溶融対象物物理組成

調査した溶融対象物の中には、0.5mm以下の細粒灰と4mm以上の粗粒灰に偏って分布しているものがあった。0.5mm 以下の細粒灰はいずれの溶融対象物においても全体の約 1/3 を占めていた。粗粒灰の構成物は、磁選物、ガラス・陶磁器類、アルミニウムを含む非鉄金属、クリンカー等で溶融の必要のないものであった。このように粗粒灰には溶融しても減容効果が期待できないものが多く存在し、これらをふるい分けや磁気分離を通して徹底的に除去することにより溶融施設の量的負荷が削減され、熱源費の削減が期待できる。

＜メタルの回収＞

下水汚泥溶融飛灰中の金

下水汚泥溶融飛灰中に約 90mg/kg の金を検出し、当該溶融飛灰につき年間 5t という条件で資源的価値を有することが明らかになった。

吸着による脱塩廃液からのリチウムの回収

粉末剤と造粒剤を用いて、飛灰脱塩廃液中のリチウムの吸着試験を行った。粉末吸着剤においては良好な吸着曲線が得られたが、想定吸着剤破過時間の約半分で吸着剤が破過し、吸着剤前処理等に検討の余地が残った。カラムサイズを大きくしてリチウム吸着試験を行った結果、試験液から塩類が析出しその対策の必要性が生じた。溶離液はリチウム濃度 2500～3000mg/l が得られた。

電気二重層による脱塩廃液のイオン除去

KCl 水溶液を模擬廃液とし、そのイオン除去性能を評価した結果、エネルギー効率が 80%近くに達し、これにより電気二重層を用いたイオン除去システムが高い可能性を有していることが示され、本技術は、脱塩廃液処理で偏り無くイオン除去が可能であり、セシウムイオンも除去できることから、放射性セシウムの処理にも本手法が適用可能である。

バクテリアリーチングによるメタル回収の可能性

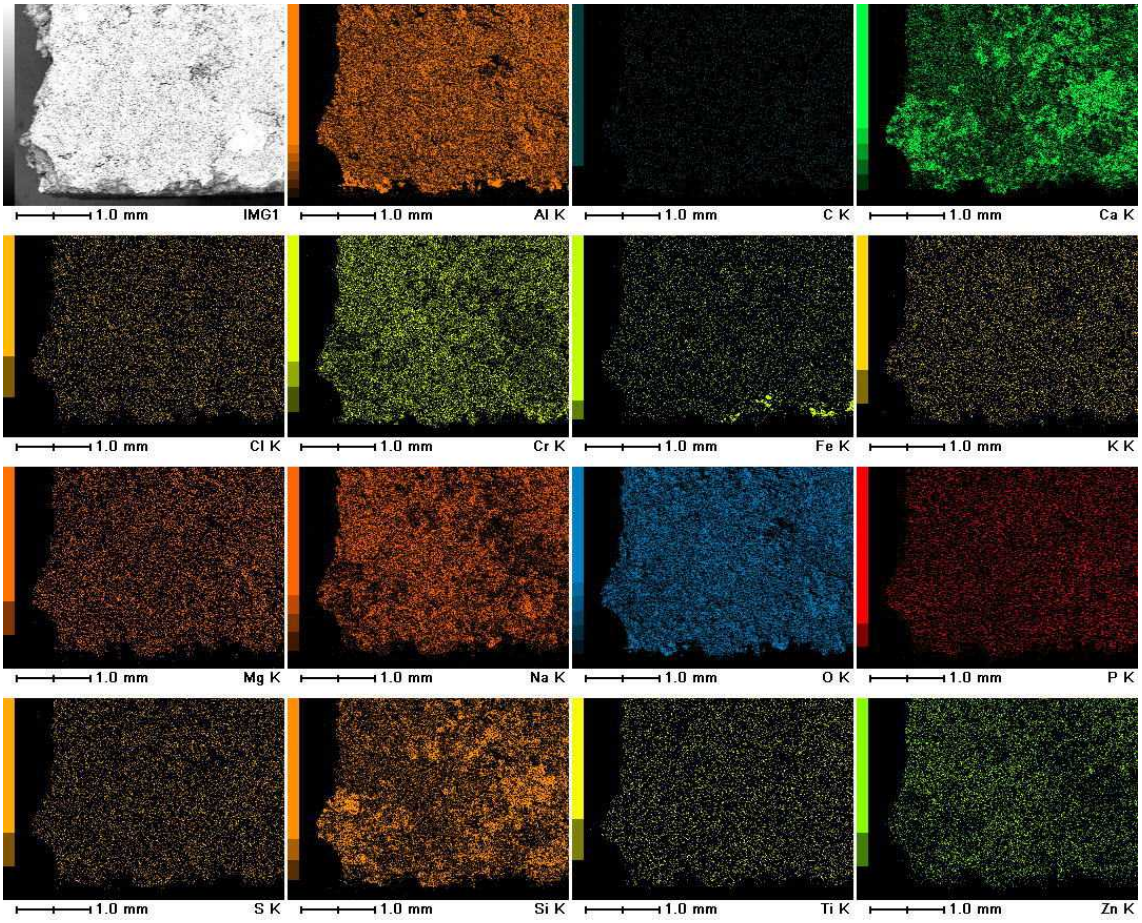
埋立地を想定して廃石膏ボードから硫化水素を発生させ、これを硫酸に変換し、硫酸によりメタルを溶出させるバクテリアリーチングにおいては、硫化水素の発生が認められ、これを効率よく硫酸に変換する必要がある。

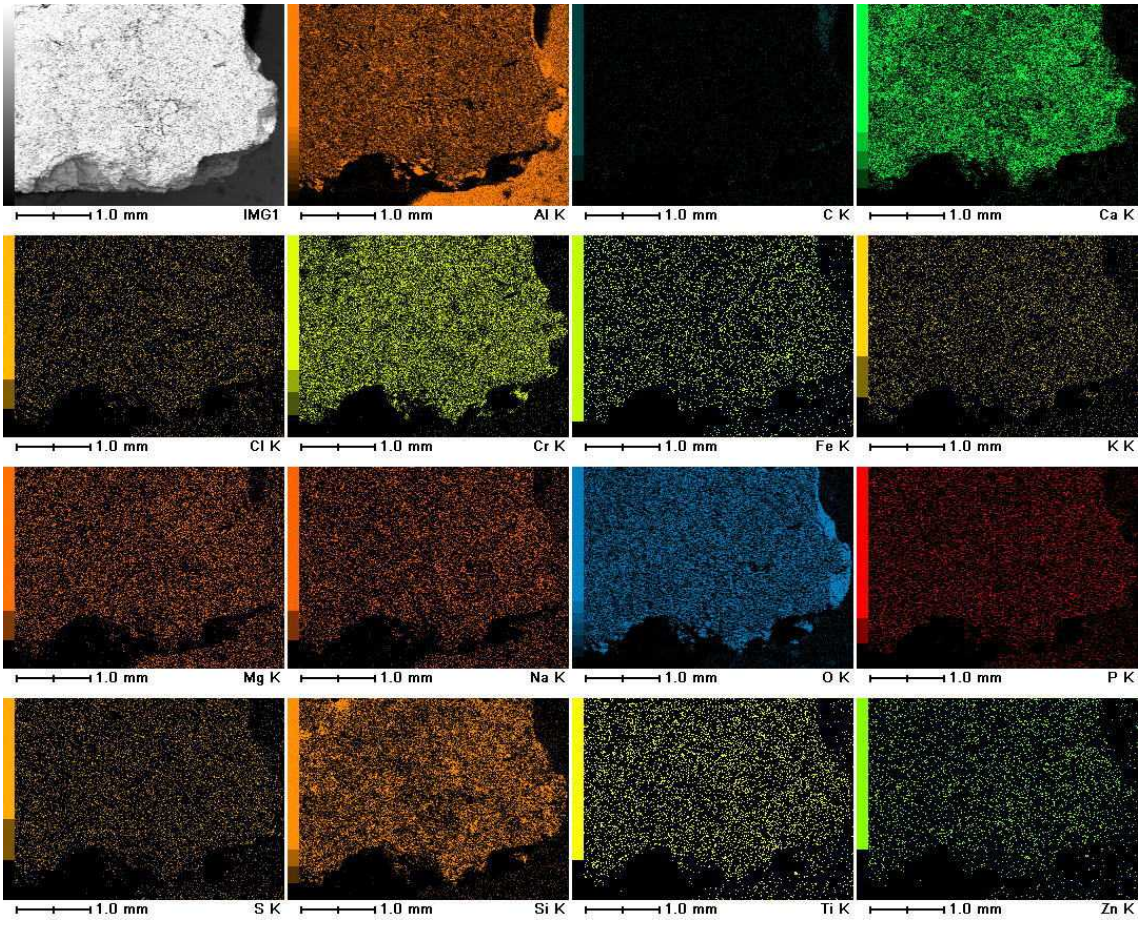
研究発表

1) 武田信生、向井明、内海尚樹：ごみ焼却飛灰からのリチウム回収、第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会論文集 pp291-292（2010 年 11 月）
2) 武田信生、向井明、内海尚樹：溶融処理における飛灰の脱塩効果、第 32 回全国都市清掃事例・研究発表会論文集 pp194-196（2011 年 1 月）
3) 武田信生、向井明、内海尚樹：溶融処理における飛灰の脱塩効果(2)、第 33 回全国都市清掃事例・研究発表会論文集 pp161-163（2012 年 1 月）
4) 武田信生、吉塚和治、向井明、内海尚樹：ごみ焼却飛灰からのリチウム回収、第33回全国都市清掃事例・研究発表会論文集 pp173-175（2012 年 1 月）

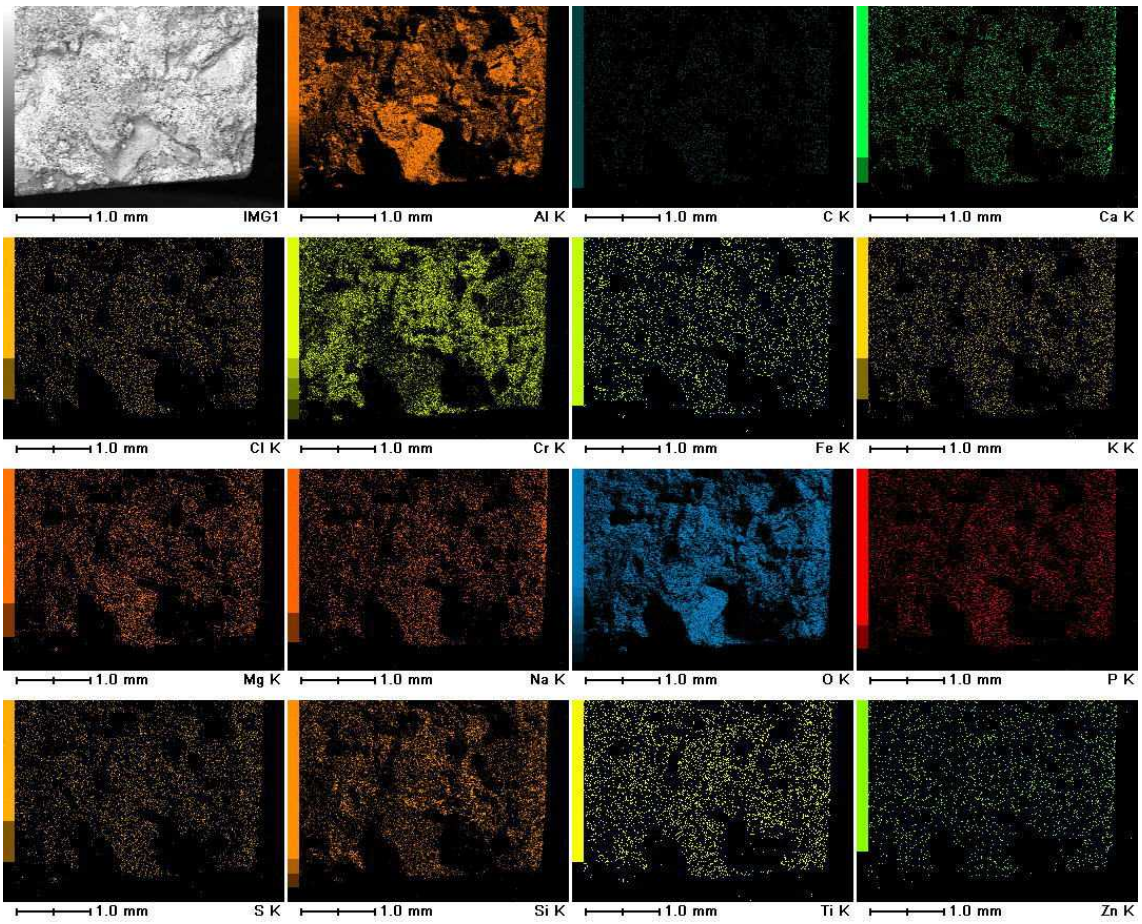
謝辞

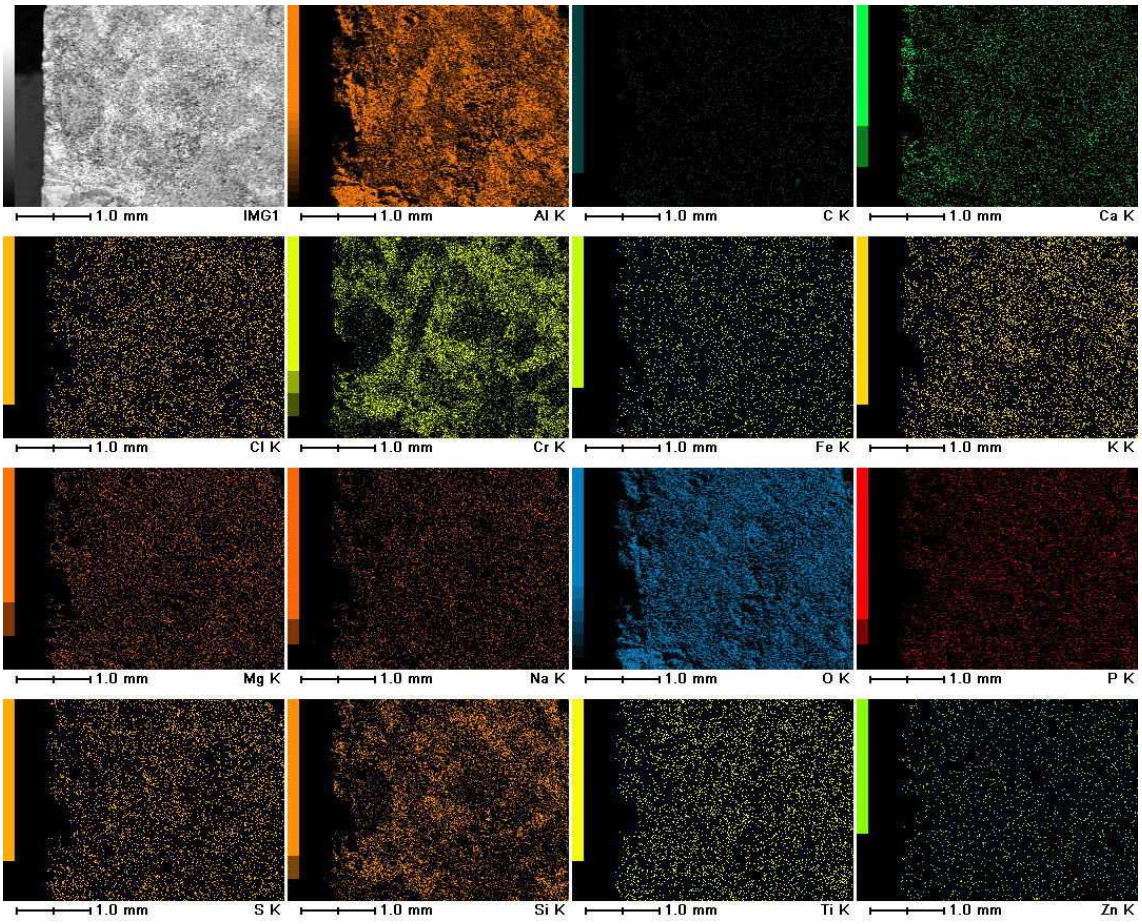
調査研究に必要な焼却飛灰、耐火物等の試料を確保するにあたり、溶融炉内立入や試料提供に快くご協力いただいた関係自治体又は関係団体の担当者各位、耐火物切片作成に機材を提供していただいた立命館大学理工学部工作センターの山植肇スタッフ、耐火物の SEM 観察において操作をしていただいた京都大学の担当管理専門員の塩田憲司技術職員、その他関係各位に厚く御礼申し上げる次第である。



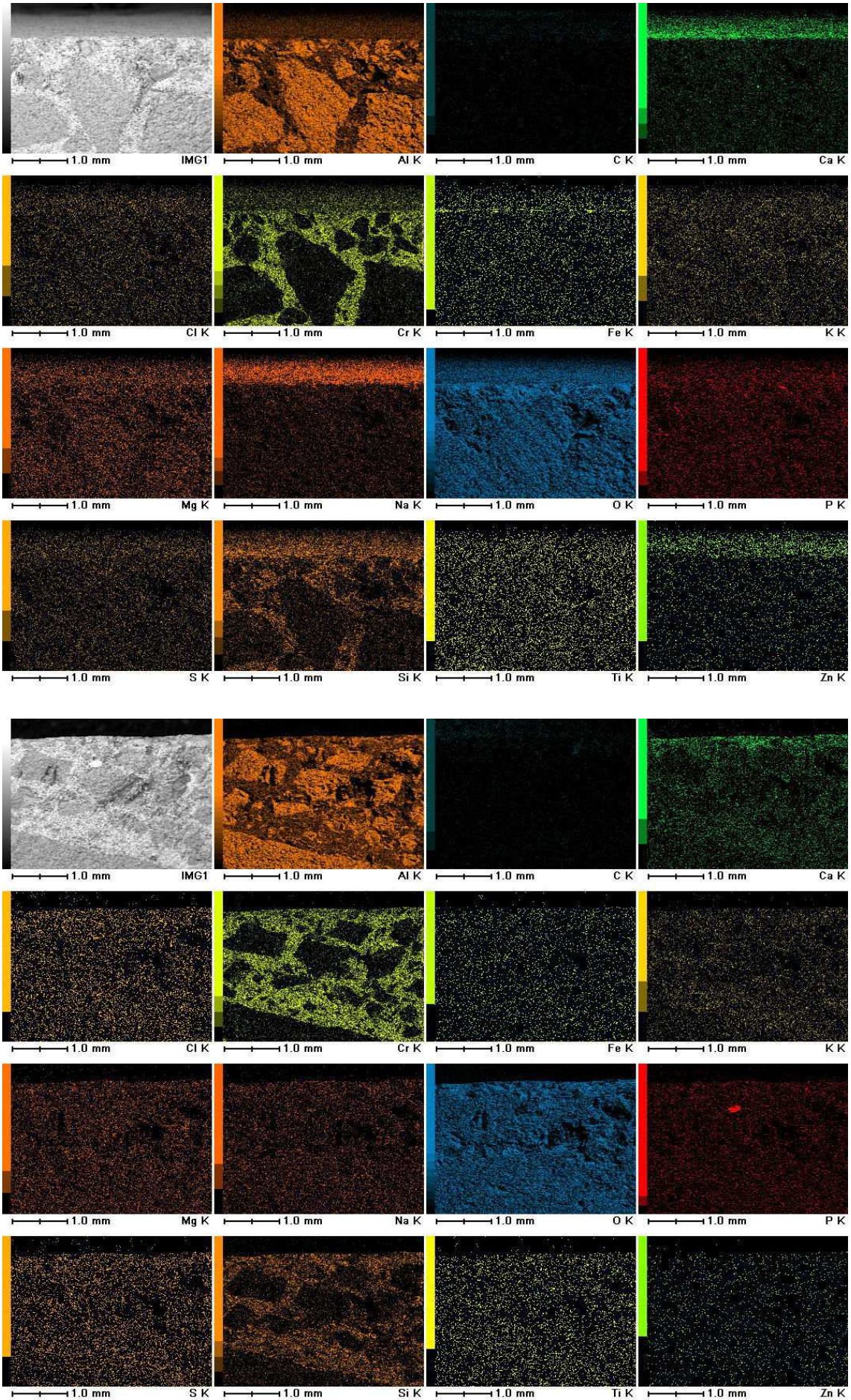


資料 1(1) 耐火物 SEM 写真(1200℃、接触面) 上段:無処理、下段:脱塩処理

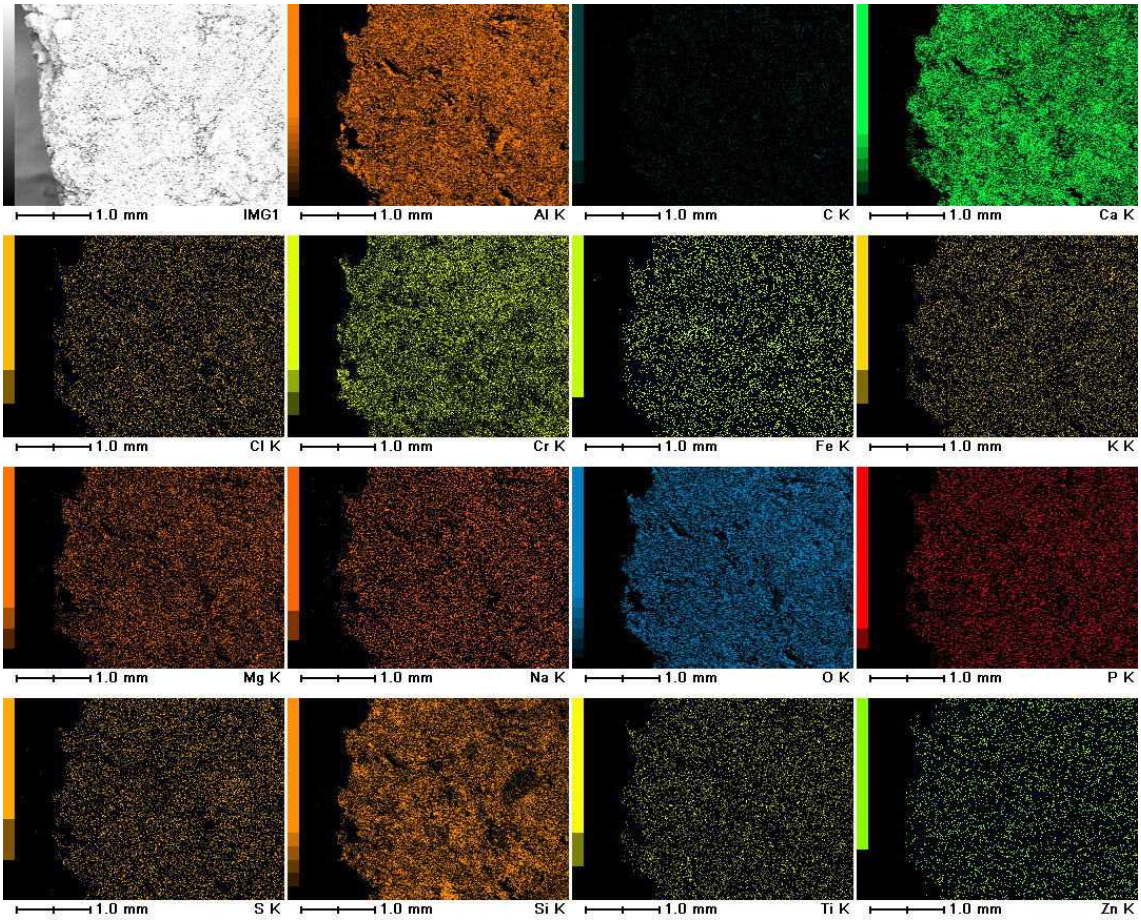


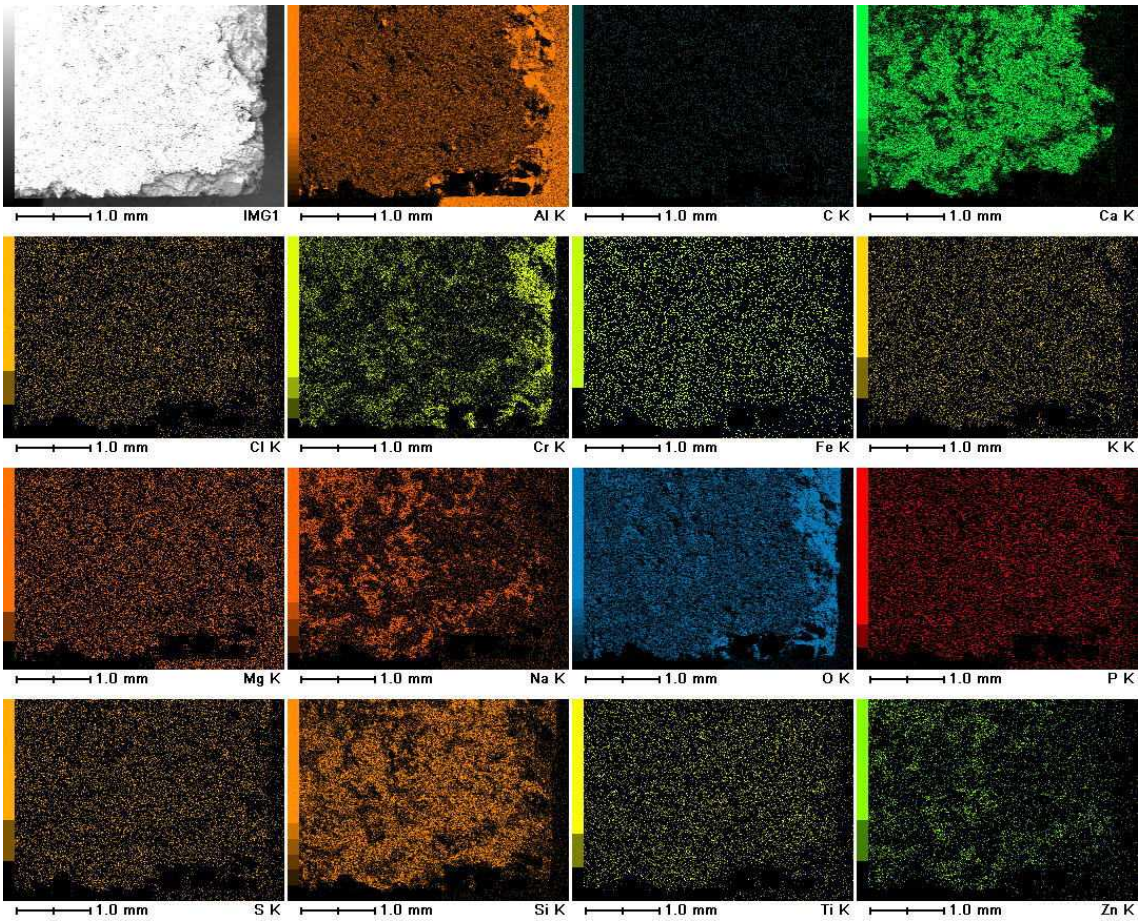


資料 1（2） 耐火物 SEM 写真（1200℃、断面 1） 上段：無処理、下段：脱塩処理

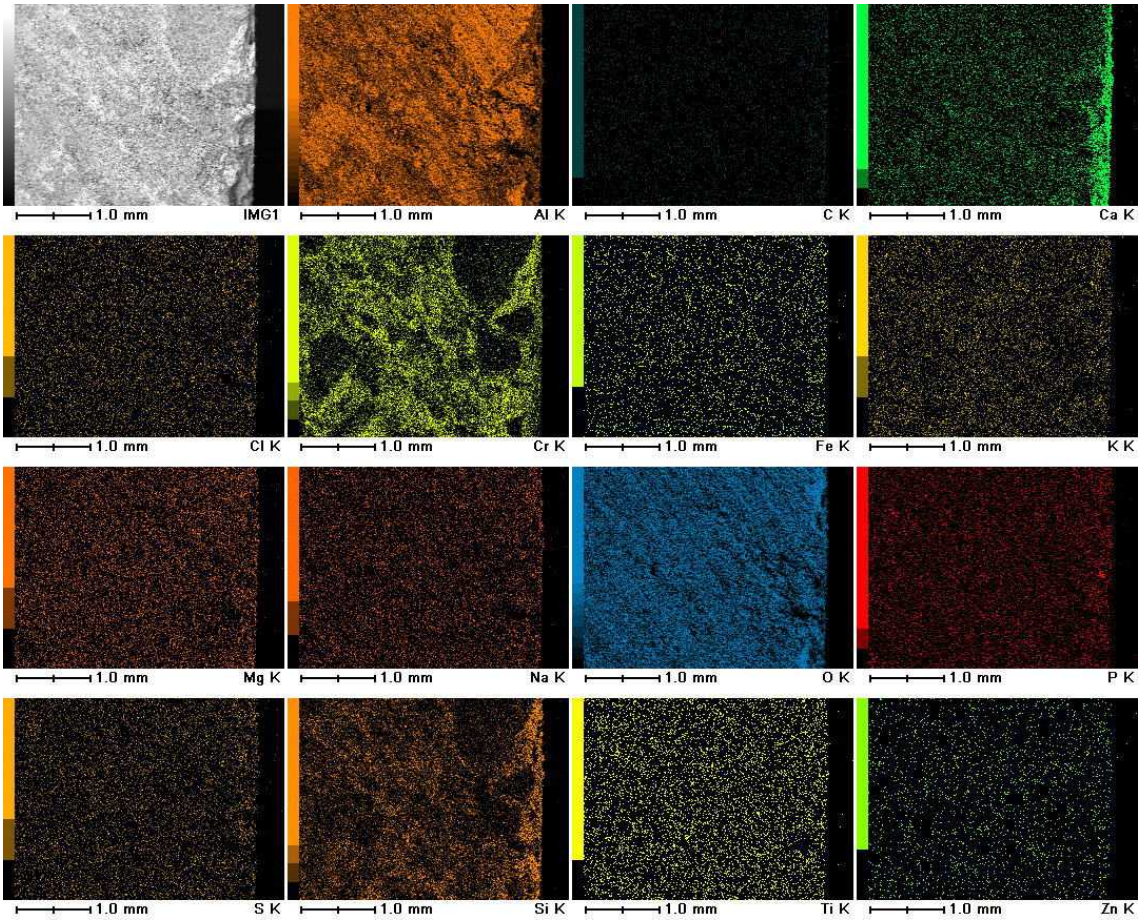


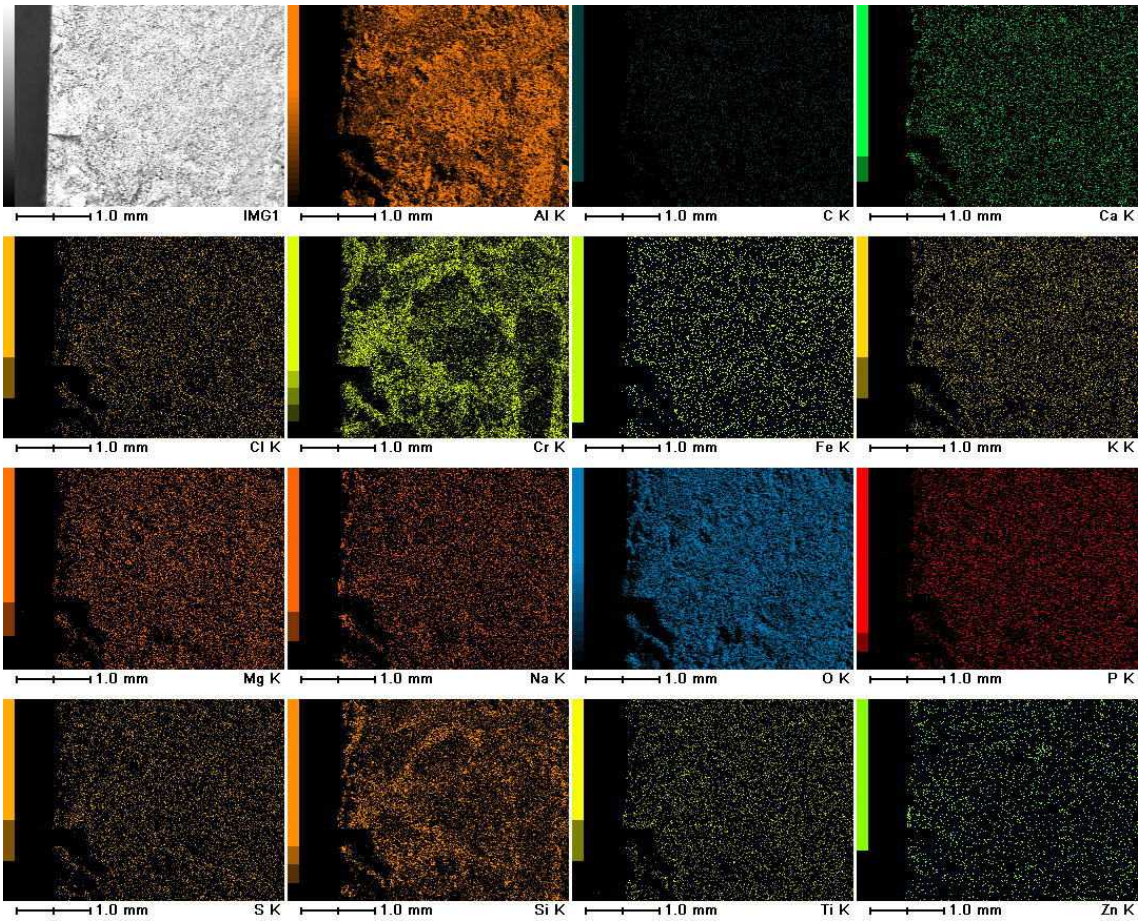
資料 1(3) 耐火物 SEM 写真(1200℃、断面 2) 上段:無処理、下段:脱塩処理



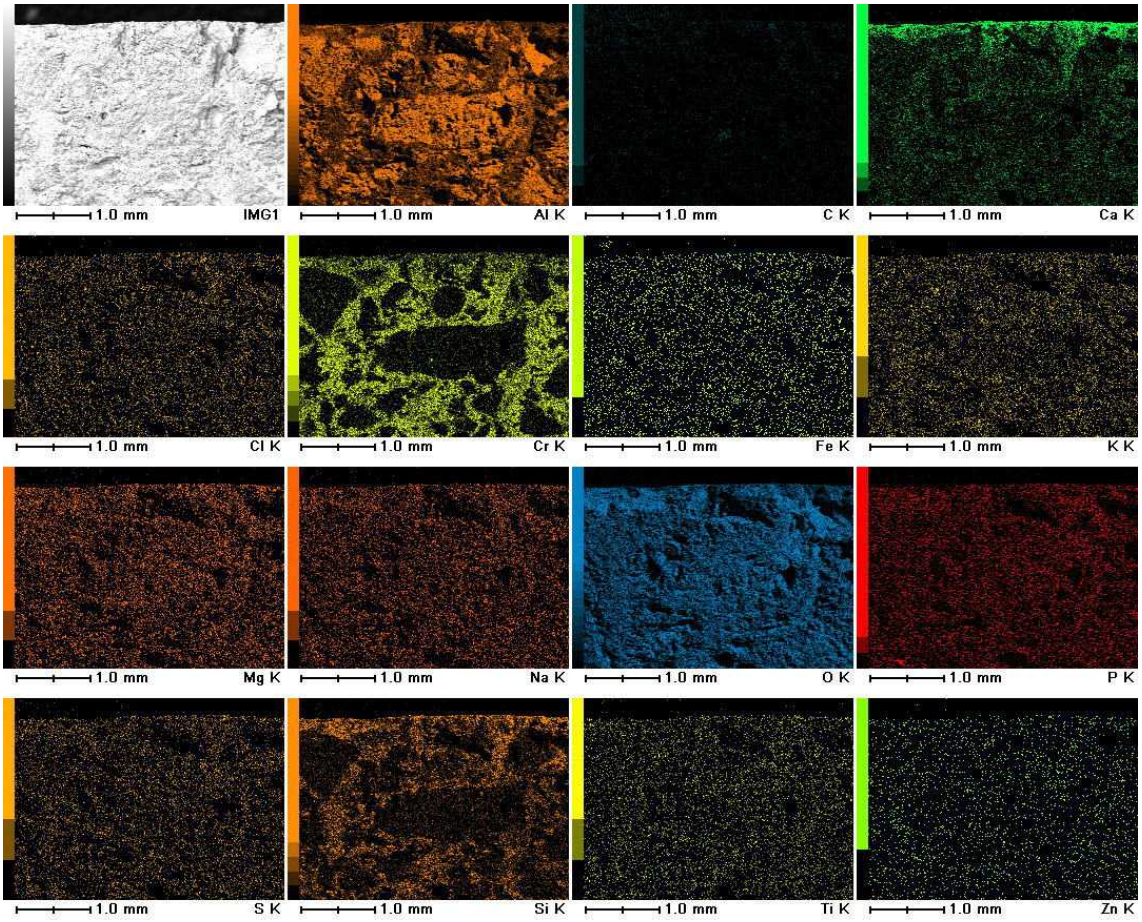


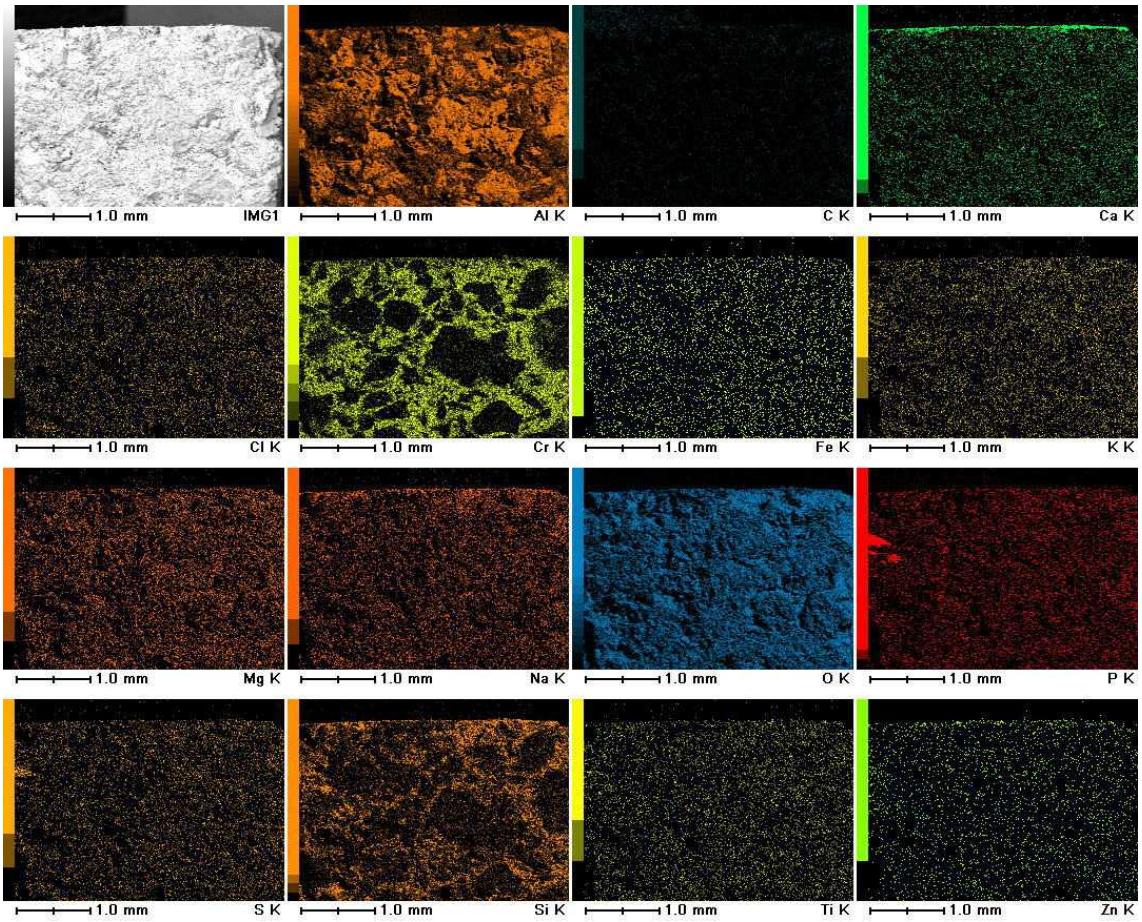
資料 2(1) 耐火物 SEM 写真(1250℃、接触面) 上段:無処理、下段:脱塩処理



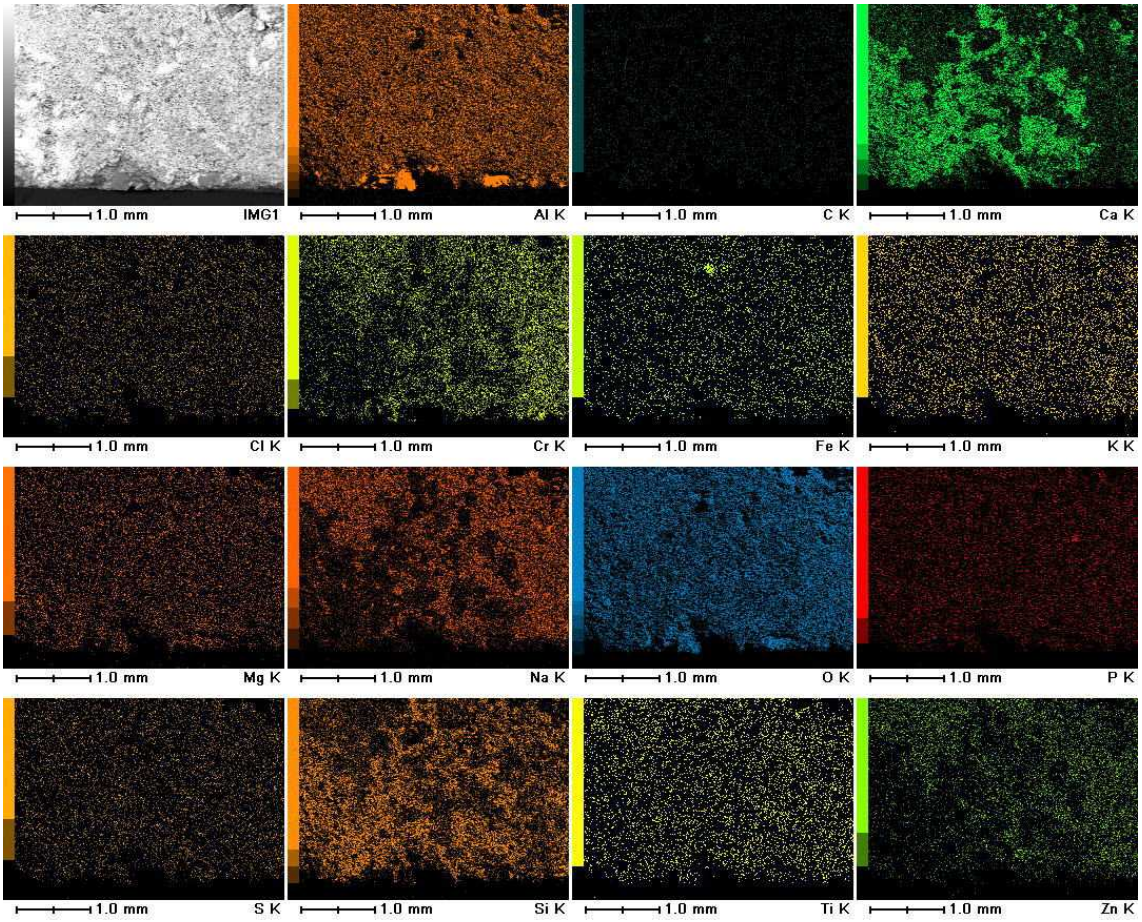


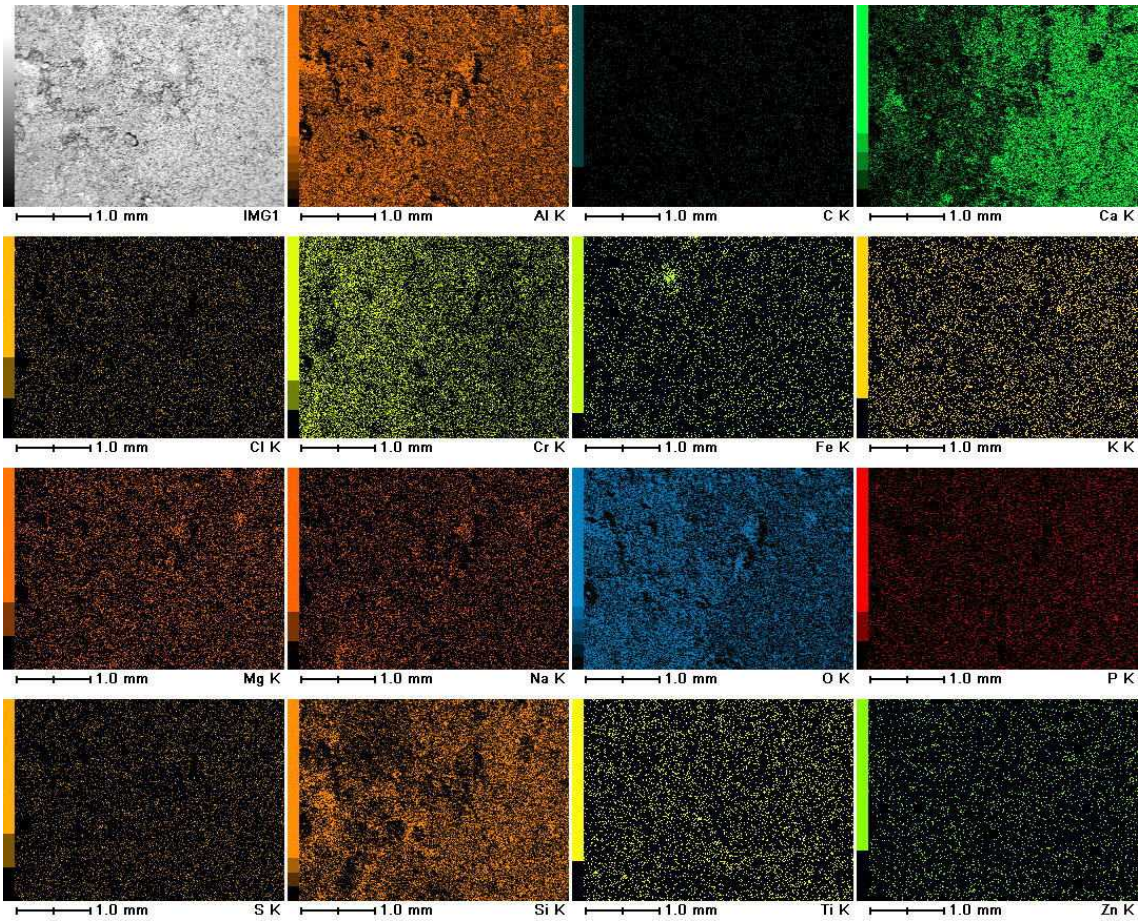
資料 2（2） 耐火物 SEM 写真（1250℃、断面 1） 上段：無処理、下段：脱塩処理



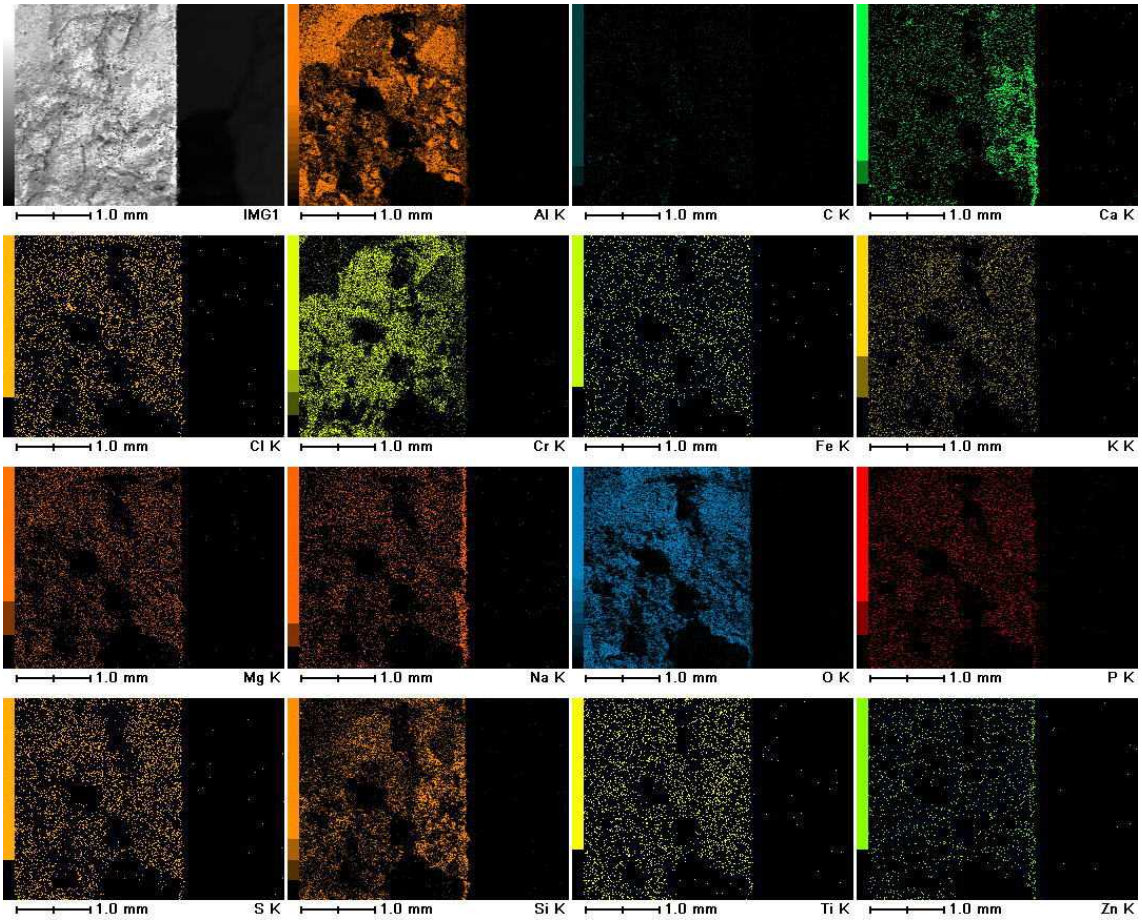


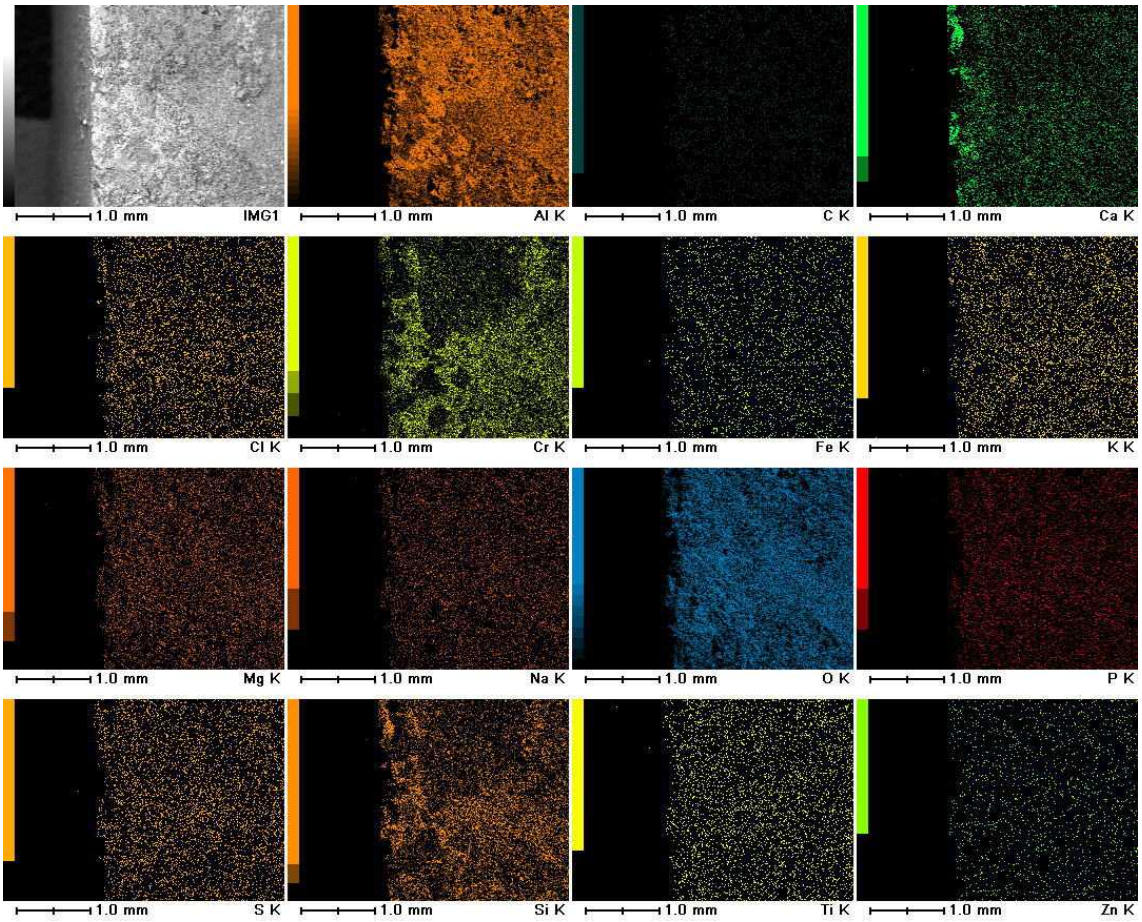
資料 2(3) 耐火物 SEM 写真(1250℃、断面 2) 上段:無処理、下段:脱塩処理



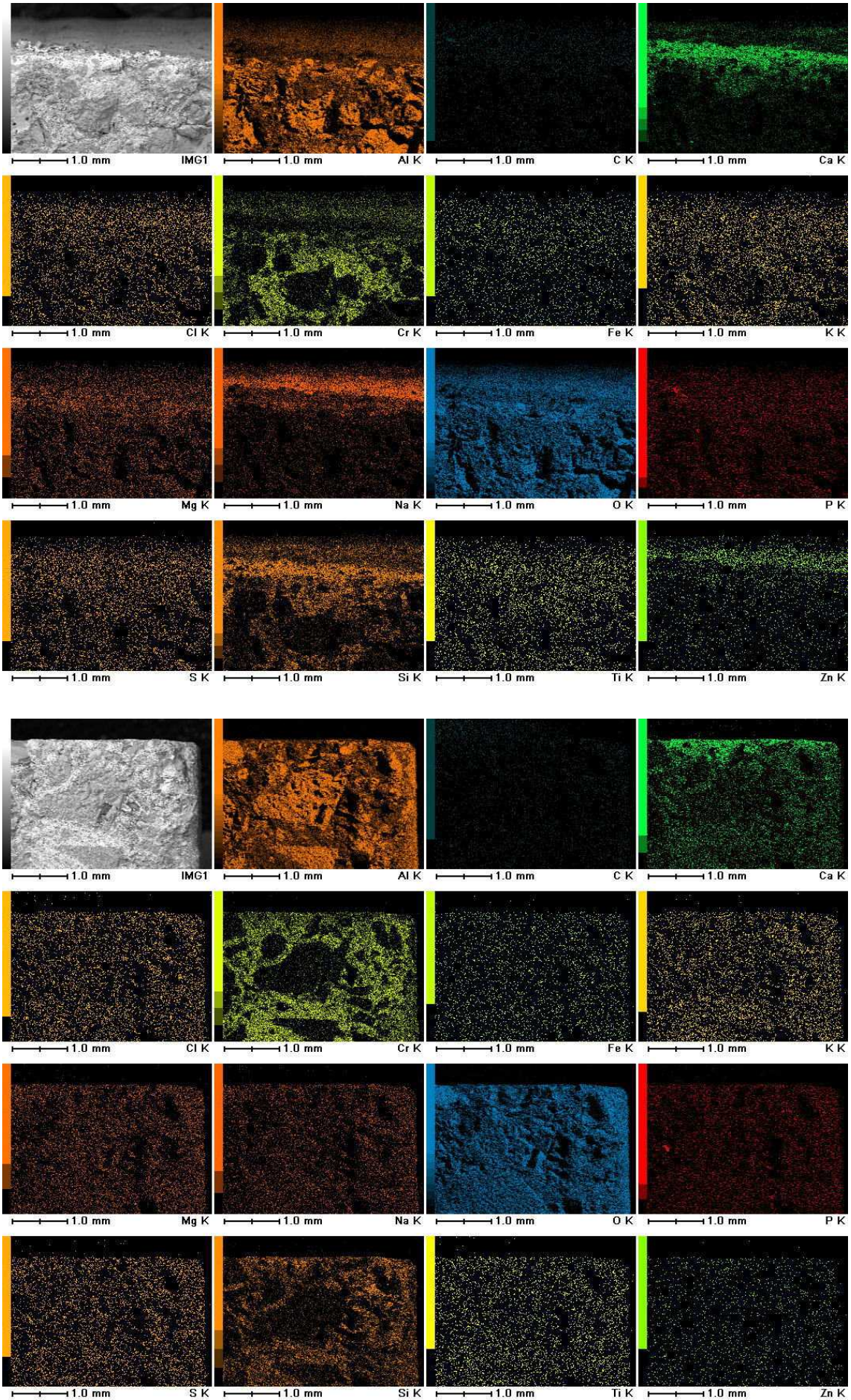


資料 3(1) 耐火物 SEM 写真(1300℃、接触面) 上段:無処理、下段:脱塩処理





資料 3（2） 耐火物 SEM 写真（1300℃、断面 1） 上段：無処理、下段：脱塩処理



資料 3(3) 耐火物 SEM 写真(1300℃、断面 2) 上段:無処理、下段:脱塩処理

第 2 編　目次

第 1 章　序論　2-1
1.1　研究背景
1.2　研究目的
1.3　総合報告書:第 2 編の構成
参考文献

第 2 章　マイクロバブル浮選による焼却飛灰中重金属の分離回収に関する基礎検討　2-3
2.1　研究の背景と目的
2.2　実験方法
2.2.1　用いた試料
2.2.2　浮選実験装置
2.2.3　実験操作
2.2.4　浮選効率の評価方法
2.2.5　分析方法
2.3　実験結果
2.3.1　焼却飛灰の組成
2.3.2　浮選実験結果
2.4　まとめ
参考文献

第 3 章　飛灰中重金属の種々の酸による抽出と、
イオン液体を用いた、抽出液中重金属類の濃縮　2-15
3.1　はじめに
3.2　実験方法
3.2.1　飛灰からの酸による重金属の抽出
3.2.2　イオン液体を用いた液液抽出による重金属の濃縮
3.3　実験結果および考察
3.3.1　飛灰の組成分析結果
3.3.2　水洗前処理による各元素の抽出特性
3.3.3　各種酸による各元素の抽出特性
3.3.4　イオン液体による飛灰抽出液からの重金属の液液抽出
3.4　まとめ

参考文献

第 4 章　結論　2-26

4.1　まとめ

4.2　今後の課題

謝辞

研究発表リスト

第 2 編　焼却飛灰の湿式処理による重金属、有価金属の回収に関する基礎検討

第 1 章　序論

1.1　研究背景

日本では、平成21年時点で4,811万トンの一般廃棄物が排出されているが、その約80％が焼却処理されている[1)]。焼却施設において各種の集じん機によって集められた焼却飛灰には有機塩素化合物や、重金属などの汚染物質が含まれ、廃棄物処理法により特別管理一般廃棄物と指定されており、埋立処分する先に中間処理を施すことが義務付けられている。焼却処分によって減容化されているといえども、最終処分場の残余年数は全国平均で18.0年と逼迫しており、溶融処理など、さらなる最終処分量の減容・減量化が進められている。

しかし、一般廃棄物焼却施設で発生する焼却灰や焼却飛灰を処理する溶融施設については、運営経費の増大が施設を管理する自治体等の財政を圧迫する要因になっている。主な経費は熱源費と炉（特に耐火物）の補修費であり、これらのほか腐食や摩耗のため設備や部品の更新を余儀なくされている。したがって、経費削減策として、溶融炉への負荷の量的削減に加え、溶融対象物の質的改変を通じて耐火物の長寿命化、設備の腐食進行の緩和、排ガス処理設備の負荷の削減等を図る方策が重要である。

溶融炉への負荷の量的削減、溶融対象物の質的改変としては、特に焼却飛灰中には水溶性塩類が多く含まれることから、湿式処理が有効であると考えられる。また、前述したように焼却飛灰中には、重金属類が多く含まれるとともに、レアメタル等の有価金属も多く含まれることから[2)]、湿式処理と同時に、これらを回収することができれば、溶融炉への負荷削減とともに、有用資源の確保につながる。

1.2　研究目的

以上のような背景から、本研究では、溶融炉の負荷削減として、溶融対象物、主に焼却飛灰の湿式脱塩とともに、飛灰中に含まれる有用金属を回収することを目的とした。具体的に本編では、以下に示す2つのことを検討した。

1) 焼却飛灰を対象として、マイクロバブル浮選を利用した、飛灰中重金属の分離回収
2) 溶融飛灰を対象として、飛灰中重金属の種々の酸による抽出と、イオン液体を用いた、抽出液中重金属類の濃縮

1.3 総合報告書:第2編の構成

本総合報告書の第2編は4章から構成される。

第2章では、焼却飛灰を対象として、重金属のマイクロバブル浮選による分離回収について実験的な検討を行った結果について述べた。

第3章では、溶融飛灰を対象として、水溶性塩類の除去と、重金属の回収を同時に達成するため、重金属の酸抽出と、イオン液体を用いた液液抽出による重金属の濃縮ついて実験的な検討結果を示した。

第4章では、以上のことをまとめ、今後の展望について述べた。

参考文献

1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課:日本の廃棄物処理(平成20年度版)、http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h20/data/disposal.pdf (2010)

2) 武田信生、吉原福全、樋口能士、高岡昌輝、大下和徹、嶋田真次、村上忠弘、向井明、内海直樹: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(K2002)、平成20年度廃棄物処理等科学研究費補助金研究報告書、pp.1-50～1-51(2009)

第 2 編　溶融を中心とした廃棄物熱処理残渣の貴金属回収源としての資源的価値

第 1 章　序論

1.1　研究背景

今日，国内における都市ごみの年間総排出量は平成12年以降減少の一途をたどっており，平成21年度は平成12年の約84％の約4625万トンとなっている [1)]。また，都市ごみの約75%が焼却処理されており，発生した都市ごみ焼却残渣は平成21年現在，約467万トンにのぼる。そのうち資源化されているものは約100万トンであり，着実に増えてはいるものの依然として資源化量の3倍以上が埋立処分されている[1)]。また，年間約4億トン排出される産業廃棄物に目を向けると，約4割を占めている下水汚泥 [2)]についても，その約7割が焼却処理され年間約153万トンの汚泥焼却灰が発生している。

これら廃棄物の最終処分場の残余年数は平成10年度以降増加傾向にあるものの，処分場の数および絶対量は減少傾向にある。したがって，最終処分場の確保や資源の有効利用の観点から，廃棄物熱処理残渣のさらなる資源化，再利用が求められているとともに，溶融処理など，さらなる最終処分量の減容・減量化が進められている。

しかし，一般廃棄物焼却施設で発生する焼却灰や焼却飛灰を処理する溶融施設については，運営経費の増大が施設を管理する自治体等の財政を圧迫する要因になっている。主な経費は熱源費と炉（特に耐火物）の補修費であり，これらのほか腐食や摩耗のため設備や部品の更新を余儀なくされている。したがって，経費削減策として，溶融炉への負荷の量的削減に加え，溶融対象物の質的改変を通じて耐火物の長寿命化，設備の腐食進行の緩和，排ガス処理設備の負荷の削減等を図る方策が重要である。

溶融炉への負荷の量的削減，溶融対象物の質的改変としては，特に焼却飛灰中には水溶性塩類が多く含まれることから，湿式処理が有効であると考えられる。また，前述したように焼却飛灰中には，重金属類が多く含まれるとともに，レアメタル等の有価金属も多く含まれることから，湿式処理や溶融処理自身と同時に，これらを回収することができれば，溶融炉への負荷削減および，有用資源の確保につながる。しかし、焼却灰や焼却飛灰、溶融飛灰等の廃棄物熱処理残渣中のレアメタル等の有価金属については、濃度情報や、賦存量などが明確になっておらず、これらの資源的価値や、焼却灰、焼却飛灰については、溶融炉への負荷削減のための水洗における挙動を明らかにする必要がある。

金属資源の現状に目を転じると，さまざまなハイテク部品や新しい産業プロセスに貴金属およびレアメタルが利用され，それら資源の枯渇の加速が近年著しい。これらの資源は鉱石としての偏在が著しく，供給不安があり，また採掘に伴う環境負荷も大きいことが知られている[3)]。最近では，資源の枯渇や価値を表わす指標として，従来からの埋蔵量や静的耐用年数，価格などではなく，関与物質

総量や，資源枯渇加速係数などの新たな指標が提案されている。関与物質総量とは，鉱石の採掘における土砂などの隠れた物質フローまでを考慮する量で貴金属やレアアースなどでは高い数値が示されている[3]。また資源枯渇加速係数は，鉄を基準としてある金属元素を1 トン使用することは鉄を何トン使用したのに匹敵する程度資源枯渇を早めるのか，という数値である[4]。関与物質総量と資源枯渇加速係数の観点から考えると，特に金，銀，白金，パラジウムなど貴金属に関しては資源枯渇の面でも，環境へのインパクトの面でも非常に大きな位置を占めており，代替材料の開発や，循環型利用システムの構築が急務となっている。また，鉱業審議会が定めたレアメタル31鉱種[5]に含まれるアンチモンに関しても，関与物質総量は貴金属と比べると10分の1程度まで落ちるものの，資源枯渇加速係数は非常に高く，既存埋蔵量可採年数は12年と金属の中で最も逼迫している[4]。これまでに述べた金属種のリサイクルに関しては，自動車触媒としてパラジウム，プラチナの回収[6]や，平成23年に使用済携帯電話からの金，銀の回収促進を目的に，環境省を中心として設立された「携帯電話リサイクル推進協議会」など[7]，官民一体となって様々な取り組みが進められている。携帯電話リサイクル推進協議会の報告によると，参画企業等における平成22年度使用済み携帯電話回収は，回収された店舗数が約10,900店舗，回収された数は約762万台となった[8]。しかしながら，現時点では回収システムがあるパソコンや携帯電話などの製品でも製品回収率はそれぞれ8%[9, 10] (回収台数/出荷台数×100)，17%[11]程度であり十分であるとは言いがたい。したがって，リサイクルされずに廃棄された製品中に含まれる貴金属およびレアメタルが都市ごみ熱処理残渣中に存在していると考えられる。

一方，下水汚泥についても2008年には長野県の汚泥処理施設から排出される溶融飛灰が金精錬業者に年間1,000万円以上で売却されるなどの事例があり，今後静脈系システムに流入し，最終的な熱処理工程で濃縮される廃棄物熱処理残渣中貴金属およびレアメタルの資源的価値を評価する必要があろう。

1.2 研究目的

廃棄物熱処理残渣中の貴金属やレアメタルの資源的価値を評価する場合，まずその濃度を正確に求める必要がある。都市ごみ焼却残渣中の貴金属やレアメタル濃度に関する研究ではその濃度が微量であるがゆえに，スクリーニング的に複数の金属を同じ前処理方法を用いて測定した例が多い。濃度は金属種によっては干渉物質の影響を受けるため誤差が大きくなってしまう場合がある[12]。例えば，都市ごみ焼却残渣を対象試料としてICP質量分析により濃度測定を行った樋口[13]の報告によると，パラジウムについては焼却飛灰，焼却灰の濃度がそれぞれ12mg/kg，13mg/kgと鉱石品位である0.2～3.2mg/kg[14]よりかなり高い。

一方，藤森ら[15]は白金族元素および金(Au)のICP質量分析による濃度測定における干渉物質を除去する前処理方法として，テルル共沈法を提案している。テルル共沈法はICP質量分析の際に目的元素と同じ質量電荷比を持つ多原子イオンの誤認識により過大に濃度が測定される原因となる干

渉物質を前処理の段階で共沈分離によって除去することで，より正確に濃度を測定するための前処理である。藤森らは類似サンプルである食品を主とした産業廃棄物焼却残さを対象にテルル共沈法という前処理を用いて測定したパラジウム濃度は，0.125～0.517mg/kgであり，樋口の結果と比較すると大きな差異が認められている。対象としている物質が都市ごみ焼却残渣と産業廃棄物焼却残渣で異なるものの分析方法の違いが影響していると想定される。そこで，本研究では、まず、テルル共沈法を前処理とした濃度測定方法の確立を行って、都市ごみ焼却残渣および下水汚泥焼却灰の貴金属の濃度測定にテルル共沈法を適用し，より正確な貴金属濃度の把握および賦存量の評価を第一の目的とした。

また、下水汚泥溶融に関連しては、長野県での金回収事例があったものの，他地域の下水汚泥溶融施設においては溶融処理過程で発生する残渣中の金の挙動に関する知見がほとんどないため，下水汚泥熱処理残渣の資源的価値は定まっていない。そこで，本研究ではテルル共沈法を前処理として下水汚泥溶融施設残渣の金濃度の把握、賦存量の評価を第二の目的とした。

さらに、これまで，廃棄物熱処理残渣中の有価金属の抽出という観点から，焼却残渣中に高濃度で含まれる亜鉛，鉛を対象として都市ごみ焼却飛灰や溶融飛灰に対して各種溶媒を用いて回収阻害物質を除去，あるいは目的元素を抽出する方法に関する研究が盛んに行われてきた [16)~22)]。このように広く実用化促進に向けた研究が行われてきた結果，実際に溶融飛灰が亜鉛，鉛の回収源として資源化されてきた。しかし，廃棄物熱処理残渣中には貴金属およびレアメタルが含まれており，溶融炉への負荷削減を考慮した場合に、これら元素の水洗や、各種溶媒抽出における挙動はまだ十分な知見が得られていない。そこで，本研究では水洗および各種溶媒抽出操作が各種熱処理残渣の減容効果や貴金属，レアメタル，水溶性元素の挙動などに与える影響を把握することを第三の目的とした。

1.3 報告書:第2編の構成

本報告書の第2編は5章から構成される。

第2章では本研究で対象とする廃棄物熱処理残渣，各種金属，回収の実例や研究に関する知見を得るために文献調査を行い，日本の廃棄物熱処理残渣の現状やレアメタルおよび貴金属の現状，課題，さらに有価金属回収の実例や研究についてまとめた。

第3章では本研究で用いた試料およびその前処理や測定の方法，分析機器，実験条件や方法などに関してまとめた。

第4章では各種対象元素の濃度測定の前処理方法の比較検討を行った後，廃棄物熱処理残渣の濃度実測および抽出，濃縮方法の検討を行った。

第5章では，以上のことをまとめ，今後の展望と課題について述べた。

参考文献

1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課：日本の廃棄物処理(平成 21 年度版)，http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h21/data/env_press.doc　2012.01.27 閲覧
2) 環境省廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課：産業廃棄物の排出及び処理状況等（平成２０年度実績）について，
http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=16960&hou_id=13377 2012.1.24 閲覧
3) 原田幸明: 希少資源・元素の現状，まてりあ 46(8)，pp.543-548(2007)
4) 物質・材料研究機構：元素戦略アウトルック「材料と全面代替戦略」，pp5-21(2007)
5) 資源エネルギー庁資源・燃料部鉱物資源課：「レアメタル確保戦略」の公表について，
http://www.meti.go.jp/press/20090728004/20090728004.html 2012.1.26 閲覧
6) PGM（白金系メタル）その 11～パラジウムの供給，経済ニュース，サーチナ HP
http://news.searchina.ne.jp/disp.cgi?y=2009&d=0904&f=business_0904_012.shtml 2011.12.20 閲覧
7) 環境省 HP，報道発表資料，平成 23 年 6 月 28 日 携帯電話リサイクル推進協議会の設立について（お知らせ）http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=13937　2012.01.06 閲覧
8) 携帯電話リサイクル推進協議会 HP，平成２２年度使用済み携帯電話の回収実績，
http://www.meti.go.jp/policy/kaden_recycle/kra/result_2010.htm　2012.01.27 閲覧
9) 使用済みパソコンの回収および再資源化実績，パソコン 3R 推進センター
http://www.pc3r.jp/center/recycle_result_old.html　2011.12.20 閲覧
10) 電気情報技術産業協会 HP，我が国におけるパーソナルコンピュータの平成 18 年度第 3 四半期(18 年 10～12 月)出荷実績， http://it.jeita.or.jp/statistics/pc/h18_3q/index.html 2010.1.13 閲覧
11) 平成 20 年度の携帯電話・PHS におけるリサイクルの取り組み状況について，社団法人電気通信事業者協会 http://www.tca.or.jp/press_release/2009/0721_321.html 2011.12.20 閲覧
12) 貴田晶子，宮崎徹，倉持英敏：製品中のレアメタルを含む多元素分析法，廃棄物資源循環学会誌，Vol.22，No.1，pp.19-27(2011)
13) 樋口能士：焼却灰，焼却飛灰，溶融飛灰におけるレアメタルの賦存量と回収可能性に関する調査研究，「大阪湾圏域における廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」調査研究報告書（2008）
14) JOGMEC Virtual 金属資源情報センター HP, http://www.jogmec.go.jp/mric_web/　2011.12.20 閲覧
15) Eiji Fujimori，　Kazuaki Minamoto，　Hiroki Haraguchi：Comparative Study on the Distributions of Precious Metals (Ru，　Rh，　Pd，　Pt，　and Au) in Industial Waste Incineration Ashes as Determined by Tellurium Coprecipitation and ICP-MS，*Bull. Chem. Soc. Jpn.* ，　vol.78，

pp.1963-1969(2005)
16) 河端博昭，木成寿秀，片山学：溶融飛灰からの重金属分離回収技術，第 7 回廃棄物学会研究発表回講演論文集，pp.488-490(1996)
17) Seham Nagib，K.Inoue：Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching, *Hydrometallurgy*,vol.56,pp.269-292(2000)
18) 河合利幸：溶媒抽出法による溶融飛灰からの亜鉛および鉛の回収，京都大学修士論文(2003)
19) 齋藤千愛，岡田治樹，Monica Joy Titus，吉岡敏明，溝口忠昭：有機酸を用いた都市ごみガス化溶融飛灰からの重金属浸出，廃棄物学会論文誌，Vol.18，No.3，pp.157-166(2007)
20) Chang-Hwan Jung, , Masahiro Osako:Leaching characteristics of rare metal elements and chlorine in fly ash from ash melting plants for metal recovery，*Waste Management*，Vol.29，Issue 5，pp.1532–1540(2009)
21) 武田信生 : 揮発法を用いたごみ焼却飛灰からの重金属の分離回収技術に関する研究，平成 7 年度～平成 8 年度科学研究費補助金(基盤研究(A)(2))研究成果報告書(1997)
22) 岡田敬志，松藤敏彦，東條安匡：Ca，Si含有量に基づく溶融飛灰からのPb，Zn回収方法選択に関する研究，廃棄物学会論文誌，Vol.18，No.1，pp.8-19(2007)

第2章　　マイクロバブル浮選による焼却飛灰中重金属の分離回収に関する基礎検討

2.1　研究の背景と目的

浮選は 19 世紀から鉱山での選鉱プロセス（石炭のクリーニングや、各種鉱山における目的鉱物の分離回収）として用いられてきており、泡により、水中に分散している親水性の粒子と疎水性の粒子（未燃炭素、あるいは重金属の硫化物）とを分離・浮上させる技術である。常温で行うため、エネルギー消費量が低く、また、界面活性剤などの捕集剤も少量の添加で済むため、化学薬品などへの依存度も低い。近年では、この技術を用いて重金属で汚染された土壌および底質の無害化処理に応用する研究もみられる。しかし、これまで、都市ごみ焼却飛灰に対する浮選の適用については Huang らの研究 [1]以外にほとんど検討されていない。本研究の概念図を図 2.1 に示す。浮選は湿式処理であり、飛灰のうち多くを占め、現在の山元還元で問題となっている水溶性塩類を溶解させることによる除去が可能となり、さらに、多くの有機塩素化合物が濃縮されている疎水性の未燃炭素を分離除去することにより、飛灰中の有機塩素化合物濃度を低減することができる [1]。加えて、重金属の分離・濃縮が達成できるならば、省エネルギーで、山元還元が可能となるプロセスとなり得る。また、残渣を溶融する場合にしても、アルカリ金属、塩素などが低減されていることから、溶融への負荷を削減できる可能性がある。

Huang らはカラム浮選装置を用いて都市ごみ焼却飛灰から未燃炭素の除去を行っている [1]。具体的には、加圧空気を、多孔板に通過させ浮選を行っており、その孔径を変えることで、異なる気泡径の浮選効率に与える影響を検討している。その結果、用いる多孔板の孔径が小さいほど、気泡径は小さくなり、未燃炭素の回収率が高くなると報告している。したがって、より径の小さな気泡を用いることができれば、未燃炭素、あるいは重金属硫化物の回収の効率化が期待できる。

そこで、本研究では径の小さな気泡径としてマイクロバブルに注目した。マイクロバブルは超音波、旋回流等によって形成された直径 10μm 前後の超微細気泡のことであり、1990 年代後半から排水処理分野で注目され始めている [2]。

本研究では、マイクロバブルによる浮選を都市ごみ焼却飛灰に適用し、あらかじめ硫化剤を添加して、飛灰中の重金属を硫化させた後、浮選操作を行い、重金属等の分配挙動を明らかにすることを目的とした。具体的には、まず、対象となる飛灰のキャラクタリゼーションを行った。次に、硫化剤添加による飛灰中重金属の硫化実験を行った。さいごに、浮選の

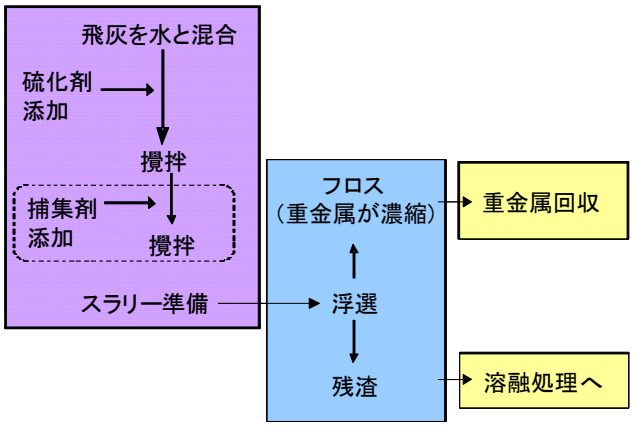


図 2.1　浮選実験の手順と基本構想

原理は、対象物質のスラリーに気泡を分散させて気泡に付着し、浮上した粒子をフロスとして回収するものであることから、小型のマイクロバブル浮選装置により、一定条件の下で浮選実験を行い、得られたフロスおよび残渣に対し、重金属含有量測定などを行い、その結果によって浮選実験の評価を行った。重金属としては Pb、Zn、Cd、Cu 、Fe を主対象とした。

2.2 実験方法

本研究では、浮選を飛灰の溶融前処理、重金属回収処理として利用する可能性を検討する。

そこで、清掃工場にてサンプリングした実飛灰に対して、硫化実験、および浮選実験を行った。最終的には、浮選実験で得られたフロスおよび残渣に対し、重金属含有量測定を行い、その結果によって浮選実験の評価を行った。重金属としてはPb、Zn、Cd、Cu 、Feを中心に測定を行った。

以下に使用した飛灰、硫化実験、および浮選実験の操作方法、使用機器の分析方法と分析原理を示した。

2.2.1 用いた試料

試料は、都市ごみ焼却飛灰を用いた。これは、A市クリーンセンターでサンプリングした。具体的には、活性炭噴霧を実施し、消石灰の吹き込みを行わずに、バグフィルターにより捕集された都市ごみ焼却飛灰である。

2.2.2 浮選実験装置

本研究では、マイクロバブル発生装置(OHR流体工学研究所：MTB-15型；図2.2.1)を用いて浮選実験を行った。マイクロバブル発生装置は主にアクリル水槽、マイクロバブル発生部であるラインミキサー、出力を調節できるポンプ、そして空気と水の流量計によって構成されている。マイクロバブル発生装置に関する主な仕様を表2.2.1に示した。気泡生成フロー図を図2.2.2に示した。図2.2.2により、空気はポンプの手前で供給される。ポンプの送液口とタンクの間に設けられたミキサーに水と空気が流れ込み、ミキサー内部の衝突体によって高速に流れる気液2相流を形成し、マイクロバブルを発生させた[3)]。また、本装置を浮選に適用し、気泡の上昇

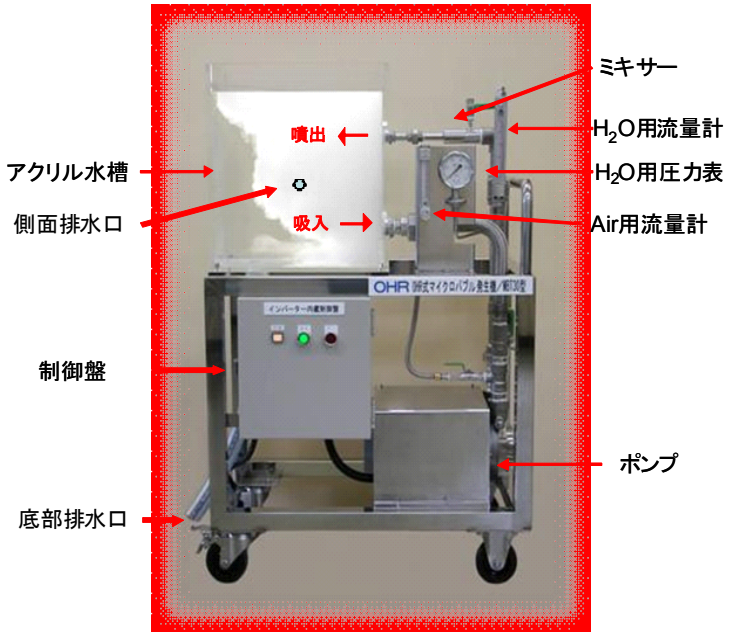


図 2.2.1 マイクロバブル浮選装置図

表 2.2.1　装置の主要諸元

型式	MBT-15型
マイクロバブル水生成量	約15ℓ/min
気体の吸引量	0.7~1.5ℓ/min
装置サイズ（幅×奥行き×高さ）	650W×350D×1400H
装置重量	72kg
ポンプ制御	手動ON-OFF、およびインバータ制御
タンク寸法	内寸：350W×220D×800H
タンク容量	約50ℓ
附属計器	H_2O用流量計、圧力計、air流量計

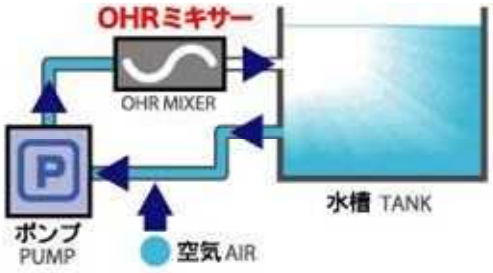


図 2.2.2　気泡生成フロー図

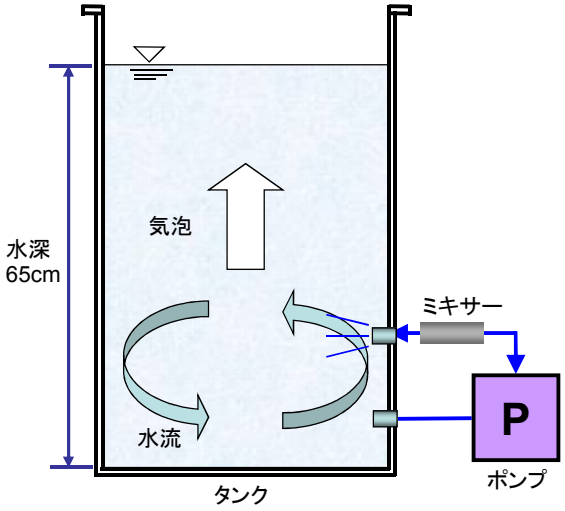


図 2.2.3 浮選装置概念図

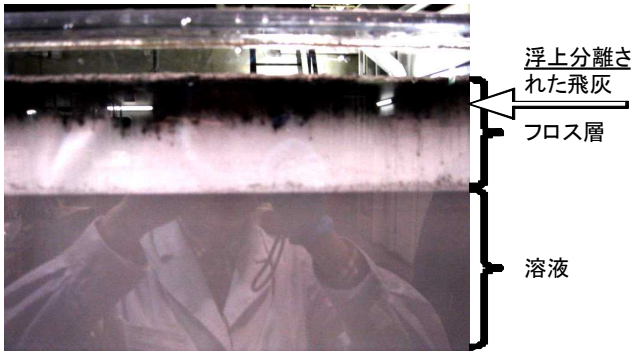


図 2.2.4 フロス層の写真

空間を設けるために、タンクの高さを図2.2.1で示した元の装置の二倍に改造した。改造後の浮選装置の概念図を図2.2.3に示した。このように発生した気泡群は循環水よりタンクの四隅まで行きわたり、ゆっくりと上昇する。また、タンクの上部に濃縮されたフロスの写真を図2.2.4に示す。マイクロバブル浮選により、タンク上部には、フロスが形成され、飛灰中の重金属は浮上分離されることになる。

2.2.3　実験操作

本研究で行った浮選実験と各実験の操作条件を表2.2.2に示した。浮選実験の流れと基本構想は、図2.1に示したとおりである。 以下に具体的な実験方法を述べる。

表 2.2.2　浮選実験条件

投入飛灰濃度	g/L	5
SDS濃度	F	0.002
浮選時間	min	30

1) 硫化前処理

まず、浮選によって重金属を回収するため、重金属を浮選に適する硫化物形態に変化させる必要がある。都市ごみ焼却飛灰中の重金属は、硫化物として存在する量は非常に少ないと考えられ[4]、硫化処理でよく使用されるNa_2S[5]を用いて硫化前処理を行うこととした。

硫化前処理を行うため、まずNa_2S溶液と飛灰の接触時間を決める実験を行った。ここで、Na_2S溶液と飛灰の混合溶液中には、硫化物イオンが存在しており、これと重金属が結合することで、硫化が達成される。ここでは、硫化物イオンを、日本工業規格(JIS)K0102（工場排水試験方法）39.1[6]にしたがって測定した。測定方法の詳細は、2.2.5にて示した。

硫化前処理における接触時間は、以下の操作で実験を行って決定した。

100mLの試料瓶に飛灰1gをとり、適量の硫化物イオン標準液を添加し、水平振動機によって10min～6h振動させ、反応後は1μmのろ紙によってろ過し、ろ液を溶存酸素を含まない水で100mLまでメスアップした。添加する硫化物イオンの量は、飛灰の性状分析の際、ICP-AES測定によるZn、Pb、Cu、Cd、Feの量により、それぞれZnS、PbS、CuS、CdS、Fe_2S_3が生成することを想定し、所要する硫化物イオン量の1.2倍量を添加した。

重金属の硫化による転換率Xは以下のように定義した。

$$X = \frac{n_{Sa} - n_{Sb} - n_{Sc}}{n_{Me}} \times 100 \qquad (2.2.1)$$

X: 重金属転換率 (%)

n_{Sa}: 添加した硫化物イオン量(mol)

n_{Sb}: ブランク実験時に消費した硫化物イオン量(mol)

n_{Sc}: 残留硫化物イオン量(mol)

n_{Me}: 計算による金属の物質量(mol)

接触時間による重金属転換率の変化を図2.2.5に示した。図2.2.5によると、重金属転換率は10minの時点で80%を越え、10分でほぼ完結していることが示唆された。飛灰中の重金属の多くは塩化物など可溶性塩類で存在している可能性が高いと考えられた。

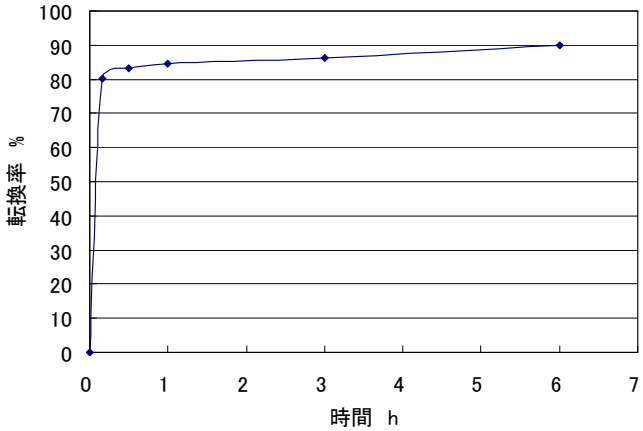


図 2.2.5 重金属の硫化物転換率−時間曲線

以上の結果から、接触時間を10分と決

定し、硫化前処理を行った。具体的には、1Lのポリ瓶に飛灰250gをとり、適量の硫化物イオン標準液を添加し、液固比を3:1にした。試料瓶を水平振動機にかけ、10min振動させた。

2) 捕集剤添加によるスラリーの準備

浮選実験には捕集剤として主にドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を用いた。SDSは代表的な陰イオン界面活性剤であり、臨界ミセル濃度（F）は8.0×10^{-3}である。寺坂ら[7)]は非イオン性、陰イオン性、陽イオン性三種類の界面活性剤を用いて、カーボン微粒子の浮選を行ったところ、陰イオン性界面活性剤であるSDSが正に帯電したカーボン粒子を、もっとも効率的にトラップしたと報告している。

具体的な操作は、硫化前処理が終了したサンプルを2Lのビーカーに入れ、所定量のSDSを添加した。SDSはあらかじめ蒸留水に溶解して、水溶液とした。スラリーを飛灰濃度250g/Lになるようにメスアップし、JAR-TESTERによって攪拌速度：500rpmで2min攪拌し、安定化した。

3) 浮選操作

まず、マイクロバブル発生装置を起動し、安定したマイクロバブルを発生させ、タンク全体にマイクロバブルが充満し、白濁状態となった後、スラリーを投入した。スラリーの投入は、バブリングしているタンクの上部から直接投入した。粒子の一部は気泡の表面に吸着され、気泡と共に上昇し、水槽の上部にフロス(微粉を含む泡沫層)を形成した。

4) フロスと残渣の回収

フロス層は時間と共に厚さが増し、一定時間の浮選終了後、装置を停止し、バブルの浮上および残渣の沈殿を完全に行うため15分間静置した。フロスはヘラで乾燥したバットに掬い取り、室温において乾燥させ、水分がある程度蒸発したことを目視で確認した後、湿度5%以下のデシケーター内でさらに乾燥させた。タンク中の廃液は、ガラス繊維ろ紙(GF/B)で全量ろ過し、ろ紙上に残った飛灰を残渣とした。なお、廃ろ液は、活性炭カラムを通過させ有害物質を除去し、重金属濃度に加え、ダイオキシン類濃度が十分に低いことを確認した上で、pHを調整後放流した。

5) サンプルの分析

フロスおよび残渣は、適宜重量を測定し、その重量において、6時間以上での変化量が0.1%以内になる時点で乾燥が完了したとみなした。各実験条件下において得られたフロス、残渣に対し質量測定、重金属の含有量を測定した。本研究では、一回の実験において大量の粉体サンプルが発生するため、全量分析することは難しい。また、粉体試料は液体試料と異なり、粒度および比重の差によるサンプルの偏りが生じかねない。そこで、サンプルを均一化し、また全体のサンプルを代表する

一部の試料を採取するため円錐四分法[8)]を用いた。具体的な方法を以下に示した。

図2.2.6(a)のようにアルミ箔を1,2,3,4の順に重ね合わせた。堆積の中心Cの上に篩をかざし、フロス、あるいは残渣を鉛直に落下させた。試料が堆積した後、図2.2.6(b),(c)のように堆積を円盤状に広げ、次にアルミ箔をずらして、四分割し、互いに向かいあった二つの部分をあわせ、1回の操作で粉体量を1/2にした。試料が分析に必要な量となるまで、この操作を繰り返した。得られた粉体を試料とした。

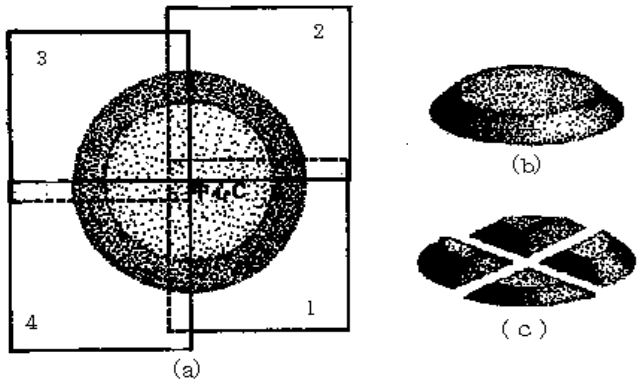


図 2.2.6 円錐四分法 [8)]

2.2.4　浮選効率の評価方法

各実験条件における浮選効率の評価は重金属の回収率(物質回収率)と、濃縮係数(Concentration Factor: CF)の両者によって評価するものとし、式(2.2.2)～式(2.2.4)にて定義した。

$$\text{質量回収率}(\%) = \frac{M_{froth}}{M_{froth} + M_{residue}} \tag{2.2.2}$$

$$\text{物質回収率}(\%) = \frac{C_{i,froth} \times M_{froth}}{C_{i,froth} \times M_{froth} + C_{i,residue} \times M_{residue}} \tag{2.2.3}$$

$$\text{濃縮係数 (CF)} = \frac{\text{物質回収率 (\%)}}{\text{質量回収率 (\%)}} \tag{2.2.4}$$

M_{froth}:フロスの質量(g)

$M_{residue}$:残渣の質量(g)

$C_{i,froth}$:フロス中物質iの含有量(mg/g)

$C_{i,residue}$:残渣中物質iの含有量(mg/g)

浮選前の飛灰(元飛灰)のキャラクタリゼーションによって、重金属の含有量は把握したが、本研究では、物質回収率、およびCFはフロスと残渣のデータで求めた計算値を用いた。理由は以下の二点が挙げられる。

1)　飛灰は不均一である。ごみ質および焼却炉の燃焼状況により飛灰中の重金属量に変動が生じるため、同じ飛灰であっても実験を繰り返すごとに投入する飛灰中重金属の濃度が異なる可能性がある。

2) マスバランスの整合性を実現するためである。浮選過程では、飛灰中塩類の溶出および捕集剤の混入などによって、単純にフロスおよび残渣中重金属濃度の増減で浮選効率を評価するのは非合理的である。

CFは浮選過程の選択的分離能を評価するものであり、濃縮が行われるためには、その値が1より大きいことが求められ、また大きいほど分離能が良いと考えられる。

2.2.5 分析方法

1) 蛍光X線分析法

蛍光X線分析法（以下XRF）は、試料にX線を照射した際に放出される各元素特有の蛍光X線を検出し、定性、定量を行うものである。前処理が簡単で、短時間で元素組成を測定することができる点が特徴である。本研究では、主に元飛灰および硫化前処理をした浮選実験の実験産物の組成分析に用いた。

本研究では波長分散型による理学電機工業株式会社製ZSX PrimusIIを使用し、SQX法により半定量分析を行い、質量分率を求めた。振動ミル(島津製：CMT TI-100)により粉砕した試料約5gを加圧成形機で30ton、20秒間プレスし、ブリケット状にしたものを測定した。

2) マイクロウェーブを利用した酸分解

飛灰、浮選により得られたフロス、残渣の元素組成分析および重金属含有量分析をするために、試料を完全分解するために、多種の酸を用いたマイクロウェーブ分解を行った。具体的な操作方法を以下に示す。

振動ミルで試料を粉砕し、この粉砕試料50mgをフッ素樹脂製の分解容器に入れて硝酸3mL、塩酸2mL、フッ化水素酸5mLの順に加えた後、マイクロウェーブ抽出装置（CEM社製：MARS5）を用いて190°C、1240kPa、15minの条件下で分解した。加熱加圧終了し、試料が完全に冷却してから、フッ化水素酸をマスキングするために飽和ホウ酸溶液を30mL添加し、再度マイクロウェーブ抽出装置で170°C、690kPa、5minの条件で加熱した。冷却後、孔径0.2μmのメンブレンフィルターでろ過した。分解液は以下に示すICP発光分析法で行った。

3) ICP発光分析法

マイクロウェーブを利用した酸分解液、浮選の試験廃液はICP発光分析法により各元素濃度を測定した。

ICP発光分析法(ICP-AES; Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry、以下ICP)とは)、誘導電場にアルゴンガスを導入して誘導結合プラズマ(ICP)を発生させ、この中に霧状にした

試料溶液を送りこんだ際、試料中の原子が励起されて原子線スペクトルを発光する原理を利用し、発光した原子スペクトル線を回折格子型分光器又は半導体受光素子で分離し計測するものである。本手法でも、多元素同時分析が可能である。

本研究では分光器としてポリクロメータを備えたサーモエレクトロン社製IRIS Intrepid Duoを使用し、検量線法で多元素の検量線を作成した上で、内標準としてY(イットリウム)を添加し測定した。Y補正については、測定波長が250nmより短い元素についてはY224.3nmのピーク強度を、250nmより長い元素についてはY360.0nm強度を用いて補正した。

4) 炭素の定量

飛灰のキャラクタリゼーションのため、灰中の炭素の定量を行った。各サンプルは乳鉢で15minかけて細かく均一にした。無機由来の炭素(IC)を除去するため、粉砕した試料に10mL/g-flyashの比率で2mol/LHClを加え攪拌し、約2時間静置して炭酸塩を除いた。その後、ガラスフィルターろ紙(GB-140)でろ過した残渣を室温で48時間乾燥させたものを、全有機炭素計（島津製作所製：TOC-VCHS）および固形試料燃焼装置(島津製作所製：SSM-5000A)で測定した。全有機炭素を未燃炭素とみなした。標準物質として、濃度既知(TOC40％)のD-(+)グルコース$C_6H_{12}O_6$を用いて検量線を引いた。

5) 硫化物イオン測定

本研究における、灰中重金属の硫化実験では、硫化物イオンを測定することで、反応時間の決定を行った。硫化物イオンの測定は、日本工業規格(JIS)K0102（工場排水試験方法）39.1[6]に基づくメチレンブルー吸光光度法およびヨウ素滴定法を適用した。

硫化物イオン標準液は、Na_2S九水和物の結晶をとり、少量の水で表面を洗い、ろ紙にとって水を除いた後に、溶存酸素を含まない水に溶かして作成した。

標準液の標定は、ヨウ素液(50mmol/L)10mLをとり、共栓三角フラスコ300mLに入れ、塩酸（1+1）を加える。硫化物イオン標準液をピペットで10mLとり、ピペットの先端をヨウ素溶液の中に加え、直ちに密栓して振り混ぜて数分間放置する。0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。指示薬としてでんぷん溶液を用い、生じた青い色が消えるまで滴定する。この時に消費したチオ硫酸ナトリウムの量をaとする。別にヨウ素溶液10mLを0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、消費したチオ硫酸ナトリウム溶液の量をbとする。

硫化物イオン標準液の濃度は以下の式により算出できる。

$$S = (b - a) \times f \times \frac{1}{20} \times 1.603 \qquad (2.2.5)$$

S:硫化物イオン標準液濃度(mg/mL)

a:滴定に要したチオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

b:ヨウ素液10mLに相当するチオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

f :0.1mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液の力価

また、検量線の作成や試料の測定は以下の操作による。

試料をメスシリンダー(50mL、有栓型)にとり、溶存酸素を含まない水を加え、硫酸(1+1)を加え、緩やかに振り混ぜる。また、N,N-ジメチル-p-フェニレンジアンモニウム溶液(8g/L)0.5mL、振り混ぜた後、塩化鉄(III)溶液(100g/L)1mLを添加し、緩やかに振り混ぜてから約1分間放置する。最後に第二鉄イオンによる色を除くため、リン酸水素二アンモニウム溶液(400g/L)1.5mLを添加し、緩やかに振り混ぜた後、約五分間放置する。最後に、吸光光度計(島津製作所製:Uvmini-1240)を用い、波長670nmで吸光度を測定した。図2.2.7に検量線を示した。

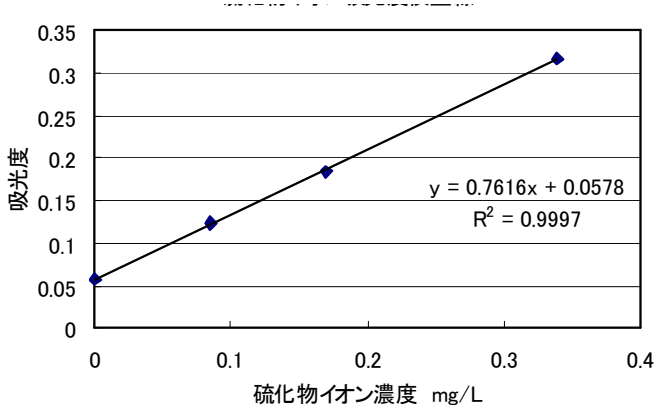


図 2.2.7 メチレンブルー吸光光度法による検量線

2.3 実験結果

焼却飛灰の組成と、飛灰中重金属の浮選実験結果について実験結果を以下に示した。

2.3.1 焼却飛灰の組成

焼却飛灰の組成を、表 2.3.1 に示す。Cl 濃度は 15.5%であり、アルカリ金属の Na、K はそれぞれ、8.75、6.31%であった。これらは水溶性塩類として飛灰中で存在していると考えられ、単純に合計すると、飛灰の約 30%強が水溶性塩類であると推測される。TC は 7%程度であり、比較的高かったが、これは活性炭が吹き込まれていることに起因すると考えられる。

表 2.3.1 焼却飛灰の組成分析結果

元素		含有量	測定方法
O		33.4(%)	XRF
Cl		15.5(%)	XRF
Ca		12.6(%)	XRF
Na		8.75(%)	XRF
C	TC	7.05(%)	XRF
	TOC	3.37(%)	TOC
K		6.31(%)	XRF
Si		5.35(%)	XRF
Al		2.69(%)	XRF
S		2.54(%)	XRF
Zn		20973(mg/kg)	ICP-AES
Mg		13903(mg/kg)	ICP-AES
Ti		9683(mg/kg)	ICP-AES
Fe		9281(mg/kg)	ICP-AES
P		6797(mg/kg)	ICP-AES
F		3443(mg/kg)	ICP-AES
Pb		3977(mg/kg)	ICP-AES
Cu		1045(mg/kg)	ICP-AES
Sn		891(mg/kg)	ICP-AES
Sb		838(mg/kg)	ICP-AES
Mn		701(mg/kg)	ICP-AES
Ba		747(mg/kg)	ICP-AES
Cr		248(mg/kg)	ICP-AES
Sr		201(mg/kg)	ICP-AES
Ni		93(mg/kg)	ICP-AES

2.3.2 浮選実験結果

飛灰中の銅、鉛、亜鉛などの重金属が硫化物の形態で存在する量はごくわずかであるため、浮選が行われる前に Na_2S 溶液を飛灰中に添加し、重金属の硫化物を形成させた。この硫化された飛灰、また、比較対象として硫化しない飛灰を用いて浮選実験を行い、得られたフロスと残渣のサンプルをマイクロウェーブで分解し、ICP-AES で重金属の濃度を測定した。

図 2.3.1 に、各元素の回収率と濃縮倍率を一つの図にプロットしたものを示す。硫化しない場合でも、フロス中 Cu, Cd, Zn, Pb の回収率は、全体的に 80%以上であり、高い値を示したが、硫化すると、少なくとも 85%以上を示した。硫化によって、重金属の疎水性、不溶性が向上した影響であると考えられる。また、Fe については、回収率、CF ともに低く、特に CF は1より大きくならなければいけないことから、Fe は浮選によって回収できていないことが示唆された。Fe 以外の重金属に関しては、硫化した場合では、前述したように、回収率が

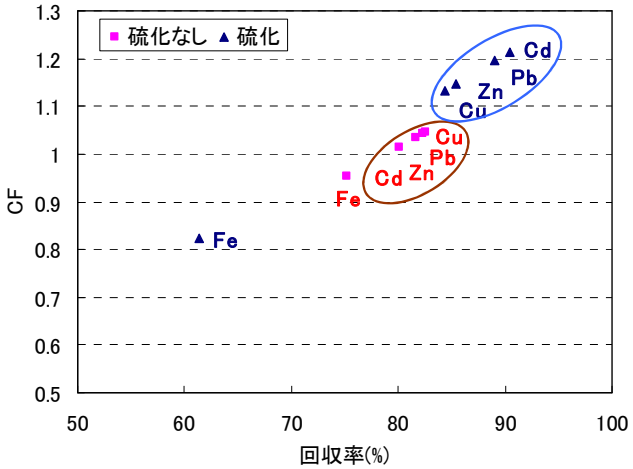


図 2.3.1 硫化、未硫化における金属回収率−濃縮係数の比較

向上し、CF も 1.1～1.3 まで向上したことから、硫化により重金属粒子の疎水性が増加し、浮選の選択性分離効率が向上したことが示唆された。

また、硫化を行うか否かで金属における浮選効率の優劣順に変化が生じた。硫化を行わないときでは、Cu>Pb>Zn>Cd でしたが、硫化を行ってからは Cd>Pb>Cu>Zn になった。この理由ははっきりしなかったが、解明するには金属の化学形態分析を行う必要があると考えられた。

以上により、硫化前処理を行った浮選により、飛灰中の重金属を回収分離できる可能性が示された。今後は、CF をさらに上昇させるため、飛灰濃度、最適な捕集剤の選定、添加量の決定等が必要である。

2.4 まとめ

本章では、硫化処理を行った焼却飛灰について、マイクロバブル浮選により、重金属の分離濃縮試験を行った。その結果、一定条件の下で、硫化処理により、回収率および濃縮係数が上昇し、回収率は 85%以上、濃縮係数は 1.1～1.3 であり、浮選により飛灰中重金属を分離濃縮できる可能性が示された。今後は、飛灰濃度、最適な捕集剤の選定、添加量の決定等、最適な浮選条件を明らかにし、濃縮係数をさらに上昇させる必要がある。

参考文献

1) Huang, Y., Takaoka, M., Takeda, N. and Oshita, K.: CBzs and PCBs from Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash by a Column Flotation Process , *Environmental Science and Technology*, Vol.41, No.1, pp.257-262（2007）
2) 大成博文:マイクロバブルのすべて、日本実業出版社（2006）
3) 株式会社 OHR 流体工学研究所ウェブサイト: http://www.ohr-labo.com/mixer2.html (2011 2.19 閲覧)
4) M. Takaoka, T. Yamamoto, T. Tanaka, N. Takeda, K. Oshita, T. Uruga: Direct Speciation of Lead, Zinc and Antimony in Fly Ash from Waste Treatment Facilities by XAFS spectroscopy, Physica Scripta. Vol. T115, pp.943-945(2005)
5) F. Rashchi, A. Dashti, M. Arabpour-Yazdi, H. Abdizadeh: Anglesite flotation: a study for lead recovery for zinc leach residue. Miner Engineering, Vol.18, 205-215(2005)
6) 日本工業規格(JIS)K0102（工場排水試験方法）39.1、135~138 (平成 20 年 3 月 20 日改定)
7) 寺坂宏一、新保康行:マイクロバブルを用いた水相中懸濁微粒子の浮上分離、混相流、Vol.21、No.1、pp.77-83 (2007)
8) 三輪茂雄、日高重助:粉体工学実験マニュアル、日刊工業新聞社 (1984)

第2章　文献調査

本章では，まず日本における廃棄物熱処理の現状について述べる。次に，レアメタルの現状，課題や本研究で対象とした各金属に関する需給，相場動向を整理した。最後に有価金属回収の実例と溶媒抽出法に関する先行研究をまとめた。

2.1　日本における廃棄物熱処理残渣の現状

廃棄物は都市ごみと産業廃棄物に大別されるが，本章では都市ごみと下水汚泥の焼却処理および溶融処理に関して調査した。下水汚泥は産業廃棄物の約 43.6%(平成 20 年度)を占める代表的な産業廃棄物であり，処理状況を見ても減量化処理の占める割合が 86%と産業廃棄物の中でも最も多い[1)]。そのため，焼却および溶融処理を現状調査の対象とした。

2.1.1　都市ごみ焼却および溶融[2)]

廃棄物の処分方法として世界的には埋立処分が主流であるが，日本は国土が狭く人口が大都市に集中することから，埋立量削減のための中間処理として一般に焼却処理を行っている。国内におけるごみの年間総排出量は，平成 21 年度は 4625 万トンと平成 12 年以降減少の一途をたどっており，その量は平成 12 年の約 84%となっている。また，平成 21 年度における日本の都市ごみの焼却率は 74.6%であり，焼却処理に伴って生成した都市ごみ焼却残渣は約 467 万トンにのぼる。図 2.1.1 に平成 21 年度の全国のごみフローを示す。埋立処分量と資源化量に着目すると，資源化量は 671 万トンであり，これは埋立処分量である 507 万トンを上回っている。平成 16 年度の資源化量と埋立処分量はそれぞれ約 670 万トンと約 800 万トンであり，この 5 年間で逆転している。しかし，焼却残渣に限定すると，約 100 万トンが資源化されているものの，依然としてその 3 倍以上の 360 万トンが埋立処分されている。また，埋立処分されるものは直接最終処分，焼却処分，中間処理残渣の 3 つであるが，焼却残渣が約 70%を占めているため，焼却残渣の有効利用が埋立削減に与える影響は大きい。最終処分場の残余年数は平成 10 年度以降増加傾向にあり，平成 21 年度現在で全

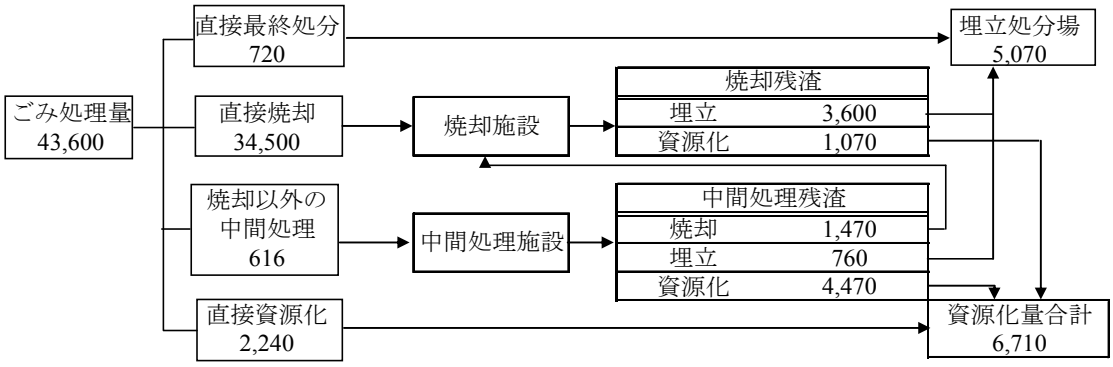


図2.1.1　日本のごみ処理フロー(平成21年)［単位:千トン］

国平均 18.7 年となっている。しかし，最終処分場の数は増減を繰り返しながらも減少傾向にあり，最終処分場の確保や資源の有効利用の観点から，さらなる最終処分量の減容化に対する努力が不可欠であり，焼却残渣のさらなる資源化，再利用が求められている。

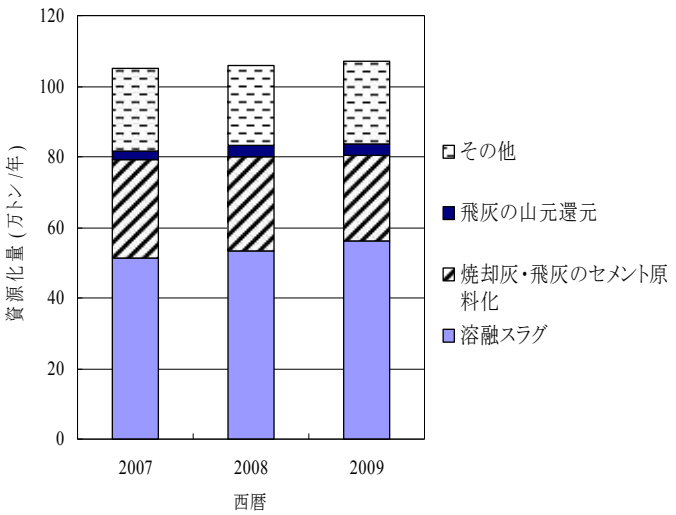


図2.1.2　一般廃棄物焼却灰・飛灰の資源化量

図 2.1.2 に平成 19 年から平成 21 年の都市ごみ焼却灰，焼却飛灰の資源化量の推移を示す。この図からは約半数以上が溶融スラグとして利用されていることがわかる。また，スラグの有効利用率は平成 14 年以降上昇し，平成 21 年度は 85.5%に達している [3]。

溶融スラグ以外の焼却残渣の有効利用では，セメント原料化が大きな割合を占めている。しかし，我が国のセメント生産量は平成 12 年度が 8237 万トンであったものが，2009 年度には 5838 万トンまで落ち込んでいる [4]。その間に，セメント工場でのリサイクル技術の発達で，1 トンあたり 450kg まで廃棄物，副産物が利用可能となっているものの，今後も安定的に焼却残渣の受け入れが行われるかどうかは不透明な部分がある。

飛灰の山元還元に関しては，図 2.1.2 より過去 3 年増加傾向にあることがわかる。また，図 2.1.3[3] に溶融施設の稼働推移を示す。この図を見てもわかるとおり，現在も溶融処理施設は都市ごみ溶融，下水汚泥溶融共に増加傾向にあり，都市ごみ溶融処理残渣の発生量の観点からも，有効利用を促進することは非常に重要であると言える。

本研究で対象とした都市ごみ溶融飛灰には灰溶融飛灰とガス化溶融飛灰の 2 種類があり，年間の発生量に着目すると，ガス化溶融飛灰は 13 万 6 千トン，灰溶融飛灰は 5 万 9 千トン，合計で 19 万 5 千トンが発生していると推計されており，溶融施設に対して行ったアンケート調査によると約 25%は溶融飛灰の山元還元を行っているという [8]。

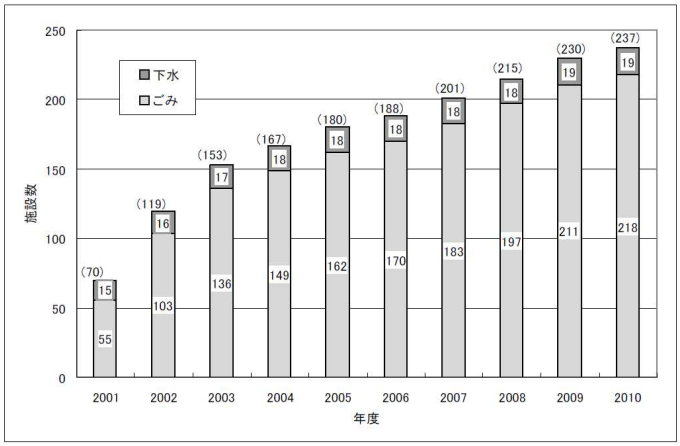


図2.1.3　溶融施設の稼働推移

最後に，各種文献により調査された都市ごみ焼却残渣（焼却灰，焼却飛灰，灰溶融飛灰，ガス化溶融飛灰）に関して，各焼却残渣の発生量，本研究の対象元素である金，銀，白金，パラジウム，アン

チモンの平均濃度，各金属の鉱石品位をまとめたものを表 2.1.1[5)-8)] に示した。

表 2.1.1　都市ごみ焼却残渣中の Pd，Pt，Au，Ag，Sb の平均濃度および鉱石品位(単位:mg/kg)

	n	焼却灰	n	焼却飛灰	n	灰溶融飛灰	n	ガス化溶融飛灰	鉱石品位[5)]
Pd	1	13[5)]	1	12[5)]	16	10[8)]	10	2.9[8)]	0.2-3.2
Pt	1	0.106[6)]	1	0.195-0.4[5)]	1	0.0804[6)]		-	0.19-4.53
Au	1	0.5-0.866[5)]	1	0.5-0.564[5)]		-		-	5
Ag	1	9.1[5)]	1	24[5)]	16	10[8)]	10	38[8)]	3.1-494
Sb	18	67[7)]	7	352[7)]	2	470[7)]	10	-	12100

2.1.2　下水汚泥焼却および溶融 [9), 10)]

下水道普及率の向上および高度下水処理プロセスの拡充によって，発生汚泥量は年々増加しており，その利用方法も様々である。表 2.1.2 に平成 19 年度の汚泥の処理，利用状況を示した [11)]。こ

表2.1.2　下水汚泥の処理及び利用状況(汚泥発生時乾燥重量ベース、平成19年度、国土交通省調べ)　[DS-t/年]

引き渡し先での処理後の汚泥形態	最終的な利用または処分形態									合計	%
	埋立処分	緑農地利用	建設資材利用		固形燃料	その他有効利用	海洋還元	場内ストック	その他		
			セメント化	セメント化以外							
生汚泥	3	3	0	0	0	0	0	0	10	16	0.0
濃縮汚泥	65	132	22	16	0	0	0	0	0	235	0.0
消化汚泥	0	0	4721	0	1	0	0	0	0	4722	0.2
脱水汚泥	27872	34830	107136	16427	1305	3120	0	167	101	190958	8.5
移動脱水車汚泥	44	389	13	33	0	0	3	0	0	482	0.0
コンポスト	51	242784	0	344	0	0	0	48	0	243227	10.8
機械乾燥汚泥	5122	31681	8892	0	11660	0	0	0	0	57355	2.5
天日乾燥汚泥	145	623	0	0	0	0	0	85	0	853	0.0
炭化汚泥	1	1353	1605	259	1709	959	0	7	88	5981	0.3
焼却灰	483964	14454	733294	291972	0	1265	0	249	1797	1526995	67.8
溶融スラグ	5059	0	11959	199985	0	0	0	3132	131	220266	9.8
合計	522326	326249	867642	509036	14675	5344	3	3688	2127	2251090	100
%	23.2	14.5	38.5	22.6	0.7	0.2	0.0	0.2	0.1	100	

の表によると，汚泥焼却灰は乾燥重量ベースで年間約 153 万トン発生しており，これは処理汚泥全体約 225 万トンの約 7 割を占めている。図 2.1.4 [12)]に平成元年から平成 20 年までの下水汚泥発生量(固形物量)とリサイクル率の推移を示す。この図を見ると，90 年代以降，建設資材利用が大きく進展し，特に 90 年代半ばからはセメント資源化が有効利用の大きな割合を占めるようになっており，平成 20 年

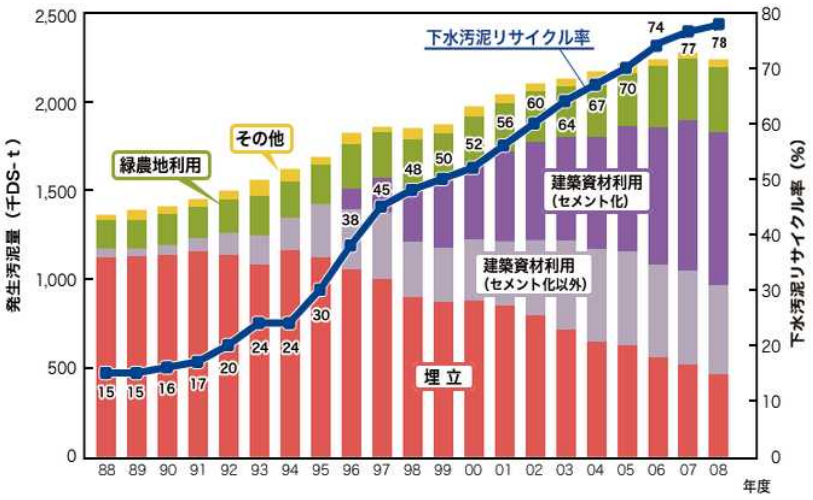


図2.1.4　下水汚泥発生量（固形物量）とリサイクル率の推移

現在，全体の約 64%を占めている。しかし，セメント資源化は汚泥運搬の点で地域が限定されること，また，セメント工場の周辺地域等では有効利用がセメント資源化だけに偏る傾向があり，リスク管理の観点から有効利用の多様化が課題とされている。

有効利用の割合が徐々に増えて 6 割を越えるようになる中で緑農地利用は約 14%と安定している。引き続き安定した利用が望まれるが，最近では汚泥からのリン回収の技術開発が注目されている。リンは窒素，カリウムと並んで植物の生育に必要な最も重要な元素の一つであり，新しい利用分野の開拓も期待されている。その他利用としては汚泥の嫌気性消化によるエネルギー回収や炭化による燃料化が検討されている。

下水汚泥焼却に関しては，焼却プロセスにおいて有機物，無機物の様々な反応が高温で生じ，酸性ガスや重金属，有機汚染物質の排出を伴うため，環境汚染対策が必須である。また，近年地球温暖化防止の観点から積極的な廃熱回収により省エネルギー化，排ガス量の低減化が求められるとともに，温室効果ガスである一酸化二窒素の発生抑制も求められている。焼却処理の中では流動床タイプが圧倒的に多く，約 8 割を占め，残りは多段焼却炉，階段式ストーカ炉，その他としてロータリーキルン型焼却炉や炭化炉などが含まれている[13)]。

汚泥焼却処理後の有効利用においては，灰やスラグを有償で売却することが条件となる。焼却灰については脱水汚泥の種類によって用途が分かれている。石灰系汚泥の焼却灰は，そのままで路盤材やセメント原料に使用される。高分子系汚泥の焼却灰は，有機系高分子凝集剤を用いて脱水した汚泥を焼却したもので，近年主流となっており，これらはそのままコンクリート二次製品製造に利用されるか，焼成してタイルやブロックとして利用される。また，焼却炉形式によっても用途は異なり，流動床焼却炉の灰はパウダー状であり，ブロックやれんがなどの二次加工品に利用しやすく，階段式ストーカ炉の灰は塊状で転圧が効き，透水性や保水性に優れているため路床材や路盤材などに利用できる。

下水汚泥の溶融処理の対象物は乾燥汚泥と焼却灰の二つである。乾燥汚泥の場合，焼却と溶融が同室内で行われるため，汚泥そのものの発熱量での溶融が期待できる。一方，焼却灰の場合，有機分は既にほとんど熱分解しているため乾燥汚泥に比べて汚泥そのものの発熱量はあまり期待できないのが特徴である[14)]。溶融スラグはダイオキシン等の有害物質を含まず，重金属類の溶出についても土壌環境基準を満足した科学的に安定した物質であるものについては，主に建設資材に利用されることが多い。

2.2 レアメタル

2.2.1 現状と課題

レアメタルは [15]，経済産業省の鉱業審議会レアメタル総合政策特別小委員会において，「地球上の存在量が稀であるか，技術的・経済的な理由で抽出困難な金属のうち，現在工業用需要があり，今後も需要があるものと，今後の技術革新に伴い新たな工業用需要が予測されるもの」と定義されている。31 鉱種（レアアースは 17 鉱種を総括して 1 鉱種）を対象としているが、この定義を踏まえ、鉱種は資源探査の進展、技術の進展、工業用需要の動向等の情勢変化に応じて見直しがあり得るものである。通常は厳密に定義されずに使われており，産業上の用途の変化により取り上げられる金属種も変化するという特徴がある。

なお，本研究では貴金属である金，銀と，一般にレアメタルと呼ばれる金属の中でも特に白金，パラジウム，アンチモンに注目した。なお，白金，パラジウムはルテニウム，イリジウム，ロジウム，オスミウムと併せて白金族元素に分類され，白金族元素は金，銀と併せて貴金属にも分類されている。

レアメタルは耐熱，耐食，磁性，蛍光などの金属特性を活用して電子機器や電気部品，情報機器，通信部品などあらゆる製品に使用されており，日本のハイテクノロジー産業の国際競争力を維持，発展させるためには欠かせない素材であり，世界的に需要は著しく伸びている。世界のレアメタル市場の規模は 2000 年以降急拡大を続けており，我が国のレアメタルの消費量も IT や自動車向けを中心とした主要な産業分野において拡大傾向を示すものが多い。さらに，レアメタルは地域偏在性が高く，急激な価格変動による供給リスクがあることから，その安定供給を確保することが必要である。一例として，中国は従来より多種の鉱物資源の生産・輸出国であったが，経済発展に伴う国内需要の増大で輸出奨励から国内需要を優先する方針に転換し，アンチモン，タングステン，希土類などの価格が高騰する大きな要因となっている [16]。我が国でもレアメタルの確保が国家的課題となっており，1983 年度から始まった備蓄制度では供給リスクが大きい7種類のレアメタルの備蓄を行っている [17]。また，近年ではレアメタルの代替材料開発プロジェクトも進んでおり，2007 年より対象となっていた「透明電極向けインジウム」「希土類磁石向けディスプロシウム」「超硬工具向けタングステン」に加え，2009 年度より「排ガス浄化向け白金族」「精密研磨向けセリウム」「蛍光体向けテルビウム，ユーロビウム」の三鉱種が追加された [18]。例として，ネオジム銅合金を原料に拡散することでディスプロシウムを使用せずに磁力保持することが可能になるなど，実際に成果を挙げている金属種も見られている [19]。今後はレアメタルのリサイクル技術だけでなく，代替材料を用いることによるレアメタル依存の軽減と双方向で取り組んでいく必要があると言える。

2.2.2　各種金属の需給・相場動向 [20), 21)]

2.2.2.1 貴金属(金, 銀)

(1) 金

表 2.2.1 に 2004 年から 2009 年までの金の需給推移を示した。かつて日本には新潟県の佐渡など有名な金山が複数あったが, 現在稼働中であるのは鹿児島県の菱刈鉱山のほぼ一つのみである。同鉱山は金含有率が非常に高く, 鉱石 1t 中に平均約 40g の含有量であるが [22)], これは世界の鉱山平均値のおよそ 10 倍といわれており, 年間 7～9t の金が採掘されている。しかし我が国において純粋に金鉱山から採取される金は新産金のわずか 1 割程度となっており, 新産金の多くは, 銅, 鉛, 亜鉛鉱山から産出された鉱石を輸入し, 貴金属スクラップなどの二次原料と共に処理し, 亜鉛などの精錬工程で副産物として生産される。これら新産金は, 最終工程が電気分解で産出されることから電気金とも呼ばれ, 二次原料のみから生産される再生金とは区別されている。2009 年における我が国の新産金は 87t と対前年比約 7%増となった。また, 2009 年の再生金の総生産量は約 18 トンとなっており, これは同年総需要約 109 トンの約 17%であった。

国内需要は, 近年の金価格高騰の影響もあり, 需要は減少傾向にある。特に 2008 年から 2009 年にかけての消費需要の落ち込みはリーマンショックが大きく影響を与えていると考えられる。

金の相場動向としては, 2007 年 1 月時点で 1900～2200$/kg を推移していたが, 5 年後の 2012 年 1 月 18 日現在で 5000$/kg を超えており, 金価格は年を追うごとに高騰している。

表2.2.1　金の需給推移

		2004	2005	2006	2007	2008	2009
供給	新産金	133	149	129	146	81	87
	再生金	30	30	50	37	39	18
	輸入	20	33	14	12	11	5
	私的保有放出	47	67	102	65	51	28
	供給計	230	279	295	260	182	138
需要	電気通信機, 機械部品	134	118	126	125	85	55
	歯科, 医療	14	13	13	12	12	10
	メッキ	17	14	18	22	14	5
	その他(消費)	9	18	26	27	27	18
	消費需要(小計)	174	163	183	187	138	88
	宝飾品	27	25	22	23	22	16
	美術, 工芸品	2	2	2	1	1	1
	メタル	1	1	1	1	1	1
	その他(退蔵)	2	2	3	4	4	4
	私的保有	76	62	39	29	29	22
	国内需要計	206	193	211	246	166	109
	輸出	13	83	58	64	78	46
	需要計	219	276	269	280	244	155
需要ー供給		-11	-3	-26	20	62	17

(2)銀

表 2.2.2 に 2004 年から 2009 年までの銀の需給推移を示した。国内では現在も銀を含有する鉱石が生産されているが生産量は年々減少しており, 国内の供給全体に占める割合はわずかである。新産銀の多くは, 金と同じく, 亜鉛などの精錬工程で副産物として生産される。これら新産銀は, 最終工程が電気分解で産出されることから電気銀ともよばれ, 二次加工業者でスクラップのみを原料として製造される再生銀とは区別される。2009 年における我が国の新産銀は 1866t であった。また 2009

年には再生銀の生産が 327t であり，これは同年総需要の約 23%であった。2009 年の銀の国内需要は 1,393t となっており，その約 30%を写真感光材料用が占めた。

表2.2.2　銀の需給推移

		2004	2005	2006	2007	2008	2009
供給	国内鉱出	50	32	34	11	12	
	海外鉱出	1402	1467	1566	1141	1191	
	スクラップ出	319	259	317	299	272	
	その他出	437	445	336	478	568	
	新産銀計	2208	2203	2253	2263	2043	1866
	再生銀	219	192	228	392	253	327
	輸入	1706	1288	1839	1545	2098	1344
	供給計	4133	3683	4321	4200	4394	3537
需要	写真感光材料	1243	969	1005	1069	691	445
	その他硝酸銀	307	299	308	241	226	126
	接点	260	209	189	193	198	109
	銀ろう	105	102	107	105	97	77
	展伸材	248	214	221	212	196	134
	その他	434	386	412	443	462	501
	国内需要計	2597	2179	2242	2263	1870	1393
	輸出	602	1119	1605	2206	1953	1697
	需要計	3199	3298	3847	4469	3823	3090
需要ー供給		-934	-385	-474	269	-571	-447

銀の相場動向としては，2007 年 1 月時点で 30～50$/kg を推移していたが，4 年後に約 130$/kg で一度ピークを迎え，5 年後の 2012 年 1 月 18 日現在で 100$/kg 近くとなっている。

2.2.2.2 白金族金属(パラジウム，白金)

(1)パラジウム

表 2.2.3 に 2000 年から 2009 年までのパラジウムの需給推移を示した。2009 年の内需の内訳を見ると，依然として自動車触媒が多く，約 5 割を占めている。同年における我が国の新産パラジウムは 2t であった。また再生パラジウムの生産は 10t であり，これは同年総需要の約 11%であった。需要供給共に年度毎に変動はあるものの，増減に明確な傾向は特に見られなかった。

表2.2.3　パラジウムの需給推移

		2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
供給	国内新産		3	5	2	4	4	6	3	2	2
	国内再生						10	11	12	11	10
	国内回収		14	12	14	12	13	20	19	24	27
	輸入	87	54	49	60	63	77	80	82	75	65
	計	87	71	65	76	79	95	105	104	101	94
需要	触媒	32	29	28	31	36	41	47	52	54	31
	電気	31	8	4	7	7	7	8	9	9	6
	歯科	15	15	16	16	16	20	16	16	16	14
	宝飾	5	4	5	5	5	3	2	1	2	1
	その他	0	0	0	0	0	9	11	10	9	10
	内需計	83	57	54	59	65	79	85	90	91	63
	輸出	21	21	23	13	14	12	18	19	17	24
	計	103	78	77	72	79	91	102	109	108	88
需要-供給		16	6	12	-4	0	-3	-3	5	7	-7

パラジウムの相場動向としては，2007 年 1 月時点で約 1200$/kg であったが，2009 年に一度およそ半分の約 600$/kg まで下落したが，5 年後の 2012 年 1 月 18 日現在で 900$/kg 近くとなっている。またわが国の主要な輸入相手国は南アフリカ(37t, 45.6%)，ロシア(25t, 31.0%)などである [20)]。

(2)白金

表 2.2.4 に 2000 年から 2009 年までの白金の需給推移を示した。2009 年の内需の内訳を見ると，パラジウムと同様に自動車触媒が多く，約 4 割を占めている。我が国の新産白金は 10 年間変わらず 1t であった。また再生白金の生産は 10t であり，これは同年総需要の約 17%であった。需要供給共に年度毎に変動はあるものの，増減に明確な傾向は特に見られなかった。

白金の相場動向としては，2007 年 1 月時点から 2008 年にかけて約 3800$/kg から約 6400$/kg に高騰したが，2009 年に著しい下落を見せピークの半分以下の約 2500$/kg まで下落したが，2012 年 1 月 18 日現在で約 4500$/kg となっている。わが国での主な輸入相手国は南アフリカ(50t)であり全輸入量の 78%を占めている [20]。

表2.2.4　白金の需給推移

		2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
供給	国内新産		1	1	1	1	1	1	1	1	1
	国内再生						7	11	14	14	10
	国内回収		5	4	5	5	5	7	15	16	13
	輸入	55	52	53	51	63	62	67	65	78	64
	計	55	58	58	56	69	67	75	81	94	78
需要	触媒	14	17	22	22	29	31	27	27	33	15
	電気	3	2	2	1	2	7	10	10	9	7
	ガラス	2	3	2	3	3	3	7	7	10	5
	宝飾	30	25	26	20	18	11	10	8	10	6
	その他	1	1	2	1	1	5	7	5	6	6
	内需計	50	48	53	47	52	58	60	58	68	39
	輸出	7	9	7	7	5	10	14	19	20	21
	計	57	57	60	54	57	68	74	78	88	60
需要−供給		1	-1	2	-2	-12	0	-1	-3	-6	-18

2.2.2.3 アンチモン

国内でのアンチモン鉱石の採掘は 1969 年に中瀬鉱山を最後に終了し [23]，全て中国，オーストラリア，ボリビアからの輸入に切り替わった。その後は更に，前処理やスラグ処理および亜硫酸ガスの回収などが必要となる鉱石からの生産を取り止め，主要最終製品である三酸化アンチモンの国際マーケットでの競争力を得るために地金からの三酸化アンチモンの生産へと切り替わった。なお，世界全体で生産されるアンチモン鉱石の約 87%を中国に依存しているのが現状である。アンチモン鉱石の不足および中国を中心とした需要増加により，2009 年現在，世界の需給バランスは若干需要過多となっている。表 2.2.5 に 2004 年から 2009 年までのアンチモンの需給推移を示した。三酸化アンチモンに関して，輸入量は変化が小さいが，輸出に関して 2004 年と比べると若干減少傾向がある。また，くずや塊，粉の輸入は減少傾向にある。

表2.2.5　アンチモンの需給推移

		2004	2005	2006	2007	2008	2009
塊，粉	輸入	8092	7349	7285	7482	6740	3845
	輸出	434	254	316	407	436	622
三酸化Sb	輸入	6562	6342	6777	6430	6456	6406
	輸出	2152	1796	1807	1856	1470	1563
くず，その他	輸入	84	86	60	60	60	40
	輸出	30	10	5	6	13	4
合計	輸入	14738	13777	14122	13972	13256	10291
	輸出	2616	2060	2129	2269	1919	2189
	輸入−輸出	12122	11717	11993	11703	11337	8102

アンチモンの相場動向としては，2007 年 1 月時点で約 2.6$/kg であったが，コンスタントに高騰していき，2010 年から現在までは約 6$/kg 付近を小さく変動している。

2.3　有価金属回収の実例

本節では，まず初めに本研究で対象としている貴金属のリサイクル事例として各種廃棄物からの回収事例を調査した。また，本研究で対象とする廃棄物熱処理残渣の中でも有価金属の回収が行

われている実例として溶融飛灰の山元還元が挙げられる。溶融飛灰の山元還元では溶融飛灰中の鉛や亜鉛の回収が行われているが，本研究ではそのプロセスの副産物として貴金属を回収することができるのではないかと考えた。そこで，溶融飛灰からの亜鉛，鉛の回収事例の調査を行った。

2.3.1 廃棄物からの貴金属回収

まず，産業廃棄物については，歯科治療時発生スクラップからのパラジウムの回収[24]など，高価格の貴金属の回収がなされている。また，2008 年より長野県諏訪建設事務所が管理する同市の下水処理施設で汚泥焼却灰を処理する過程で発生する溶融飛灰が金を含む有価物として売却されているという事例が報告されている[25), 26)]。回収される以前の溶融処理の目的は主に汚泥焼却灰中のヒ素溶出防止のための溶融結晶化処理であり，発生する溶融スラグに関しても人工骨材として有効利用を行ってきたが，汚泥溶融飛灰が約 1.89kg/t の濃度の金を含むことがわかってからは，焼却灰等も含め，年間 4,000 万円を超える有価物として金属精錬会社に売却が行われている。約 5mg/kg と言われている金の鉱石品位の数百倍の濃度であり，都市鉱山として一躍有名となった携帯電話のプリント回路基板の金濃度，約 1.2kg/t をも上回っている[27)]。都市ごみについても，リサイクル業者を中心に自動車触媒としてのパラジウム，プラチナの回収[28)]が行われており，平成 23 年には環境省を中心として使用済携帯電話からの金，銀の回収促進を目的に「携帯電話リサイクル推進協議会」が設立されるなど[29)]，官民一体となって様々な取り組みが進められている。携帯電話リサイクル推進協議会の報告によると，参画企業等における平成 22 年度使用済み携帯電話回収は，回収された店舗数が約 10,900 店舗，回収された数は約 762 万台となった[30)]。しかしながら，現時点では回収システムがあるパソコンや携帯電話などの製品でも製品回収率はそれぞれ 8%[31), 32)] (回収台数/出荷台数×100)，17%[33)]程度であり十分であるとは言いがたい。したがって，リサイクルされずに廃棄された製品中に含まれるレアメタルが都市ごみ焼却残渣中に存在していると考えられる。

2.3.2 溶融飛灰からの亜鉛・鉛回収

都市ごみ焼却残渣は大きくは焼却灰，焼却飛灰，溶融飛灰の 3 つに大別されるが，その中でも亜鉛，鉛回収資源として受け入れられているものが溶融飛灰である。その要因の一つとして，水洗処理によって容易に除去できる水溶性の塩類である塩化ナトリウムや塩化カリウムの含有率が極めて高いことが挙げられる。また，目的元素である亜鉛，鉛も溶融飛灰の中に数%オーダーで含まれているため，水洗処理後の残渣を製錬工程に組み込むことのメリットが大きい。溶融飛灰の前処理法には，湿式法として水洗処理，化学抽出，乾式法として溶鉱炉やロータリーキルンでの高温処理による重金属の揮発濃縮法がある。このうち乾式法は生産性が非常に高い半面，エネルギー消費量が大きく，

設備の耐熱化や耐塩素化のためのコストアップという欠点があり，湿式法は投入エネルギーが少なくて済む反面，廃水の処理にコストがかかることが欠点である[34]。

溶融飛灰の性状は溶融炉の形式や被溶融物の種類，消石灰吹き込みの有無などにより異なり，岡田らは難溶性物質の主成分である Ca，Si の含有量に基づく回収方法の選択を提案している[35]。ガス化溶融飛灰については，灰溶融飛灰よりも排ガス量が多く，粒子が飛散するために飛灰へ Si が混入しやすくなり[36]，また，Si の含有量が少ない飛灰ほど濃縮効率が上がるという報告[37]があることから，ガス化溶融飛灰や Si を混入した溶融飛灰については亜鉛や鉛の回収対象試料としてはあまり適していないと言える。したがって，最も亜鉛，鉛の回収に適している溶融飛灰は灰溶融飛灰である。

日本の主要な亜鉛，鉛の精錬プロセスは亜鉛精錬，ISP 精錬，鉛精錬の 3 つであり，それぞれについての受け入れ基準が設けられている。各プロセスの受け入れ基準を表 2.3.1[35), 37)]にまとめた。比較すると，亜鉛製錬は除くべき元素が多く，特に Cl に関する基準値が厳しい。ISP 精錬は Sn の基準値が亜鉛精錬により厳しく，鉛精錬は Cl のみを考慮すればよい点が特徴である。なお，Cl，Sn，Si，Fe は通常鉱石中にはほとんど含まれない。したがって，たとえ含有量が基準を超えた溶融飛灰であっても，鉱石と混合することで精錬原料として用いることは可能である。

表2.3.1 受け入れ基準

元素(%)	基準値		
	亜鉛精錬	ISP精錬	鉛精錬
Pb	－	－	＞40
Zn	＞50	＞40	－
Cl	＜0.01	＜0.2	＜0.1
Sn	＜0.8	＜0.05	－
Si	＜2	＜3.5	－
Fe	＜8	－	－

現在実施されている山元還元の具体的なプロセスについては水洗処理の後に既存の精錬プロセスに入るものが通例である。

2.4 溶媒抽出法に関する先行研究

本研究では溶媒抽出法を用いた溶融飛灰中の鉛や亜鉛の回収プロセスの副産物として貴金属の抽出を検討した。そこで，ここでは既存文献で用いられた各種溶媒抽出の亜鉛，鉛回収の最適条件を調査した。

2.4.1 塩酸抽出

河端ら[38]は，溶融飛灰に対して行う塩酸，硝酸，硫酸を用いた溶媒抽出実験を行っている。その中で河端は亜鉛，鉛，銅の最適な抽出溶媒は塩酸であり，すべての金属の溶解率 80%を満たし，薬剤使用量の経済性を考慮した上での最適条件は塩酸濃度 3N，固液比 5，溶解時間 1h であると結論付けている。図 2.4.1 に酸の種類とターゲット重金属溶解率の関係を，図 2.4.2 に溶融飛灰溶解条件（塩酸濃度，固液比）を示した。図 2.4.2 より，4N 硝酸を用いた抽出では鉛がほとんど溶出せず，

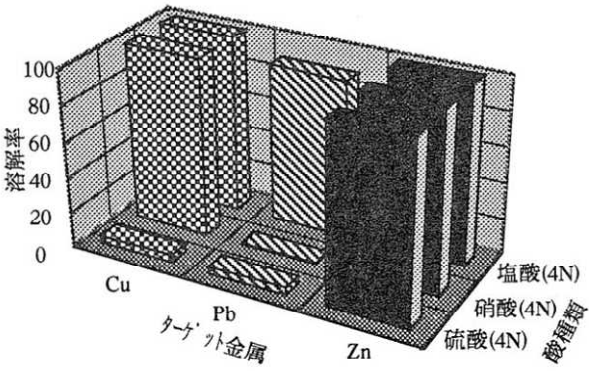


図2.4.1　酸の種類とターゲット重金属溶解率の関係

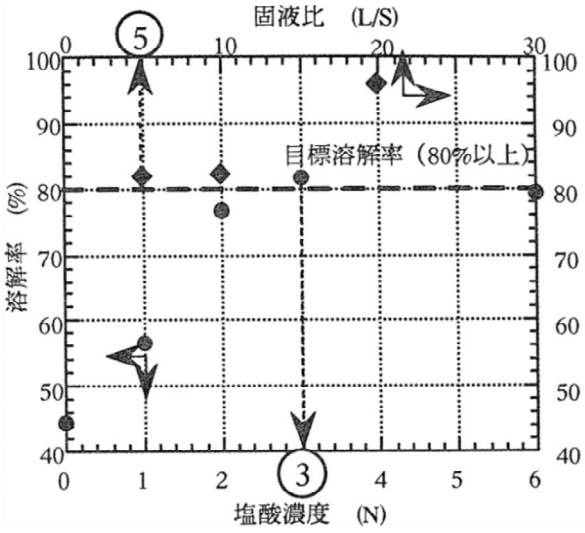


図2.4.2　溶融飛灰溶解条件

硫酸に関しては鉛と銅が溶出しにくいという傾向がみられ，すべての金属を溶解する溶媒は 3 つのうち塩酸だけであることがわかる。また，図 2.4.2 より，目標溶解率 80%を満足する塩酸濃度は 3N であり，固液比 5，10，15 のどれも溶解率 80%を満足しているため，固液比 5 を採用していることがわかる。

2.4.2　クエン酸抽出

齋藤ら 39)は，K 市都市ごみ流動床式ガス化溶融炉の飛灰からの亜鉛，鉛，銅の浸出特性を pH スタット法(撹拌しながら pH を一定に保つために適宜酸を滴下する実験方法)によって検討した。なお，この試料は，バグフィルター捕集灰であり，ガス冷却塔のガス下流側で，消石灰吹き込み前の場所から採取したものである。前処理として蒸留水浸出を行った残さにクエン酸を用いた定 pH 浸出では濃度 0.001M，pH4 の条件下で Zn，Pb，Cu の浸出率はそれぞれ 64，64，91%であった。この浸出の利点として，pH スタット法では，ケイ酸塩の溶解を抑制したままで重金属を浸出させることが可能であり，難ろ過性のゲル状ケイ酸が生成しないことが挙げられる。クエン酸(ここでは，$CitH_2$ と表す)を添加した際の重金属類の溶出反応は次のように考えられる。クエン酸は重金属含有酸化物の表面で錯体を形成し，これにより重金属が溶出する((2-1)式)。重金属のクエン酸錯体は液中へ移動するが，液中では(2-2)式の反応によって金属イオンとクエン酸に乖離する。

$$MO + CitH_2 \rightleftarrows CitM + H_2O \quad (2\text{-}1)$$

$$CitM + 2H^+ \rightarrow CitH_2 + M^{2+} \quad (2\text{-}2)$$

その後，クエン酸は再び重金属酸化物表面に接近し，錯体を形成して重金属を溶出する。重金属酸化物を構成する金属イオンが水和イオンとなって溶液中に溶出する反応は極めて遅いが，クエ

ン酸イオン等と錯体を形成する場合には，結果的に水和イオンが生成し，したがって溶解反応が速やかに進行するものと考えられる[40]。

また，反応温度を 25℃から 50℃に上昇させると，亜鉛，鉛の浸出率はそれぞれ 82，73%から 45，60%に低下した。これは，反応温度が上がることによって固体表面上でのケイ酸の析出反応が進行しやすく，これによってその後の重金属の溶出が抑制されるものと考えられた。

2.4.3　水酸化ナトリウム水溶液抽出

Nagib ら[41]は電気集塵機から採取した焼却飛灰の蒸留水洗浄残渣に対して水酸化ナトリウム水溶液を用いて，亜鉛，鉛の浸出に関する攪拌時間，温度，固液比，濃度の最適条件について検討した。表 2.4.1 に実験条件を示す。溶媒温度の保持はホットプレートで温められた油浴によっておこない，撹拌はマグネティックスターラーつきホットプレートで行った。その結果，図 2.4.3 のフローが最適であると結論づけた。しかし，この操作ではフローに示されるように，水酸化ナトリウム水溶液抽出の後に塩酸洗浄を行っており，最適条件はそれぞれの溶媒の合計の回収率が鉛，亜鉛それぞれ 98%，68.6%となる最適条件である。図 2.4.4 に水酸化ナトリウム水溶液単体抽出の温度変化による実験結果を示す。この図によると，90℃の方が鉛の溶出が大きく，約 50%が溶液中に抽出された。

表2.4.1 浸出最適条件

攪拌時間(min)	5,30,45,60,90,180,240
温度(℃)	30，50，90
固液比（L/S）	7，15，25
濃度(mol/L)	0.25,0.5,0.75,1,2,3,5

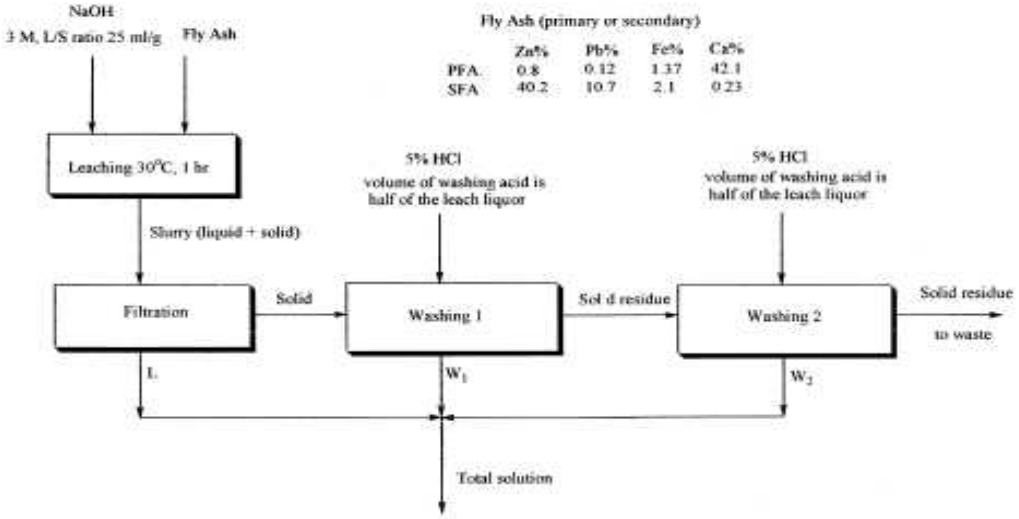


Fig. 13. Recommended flow sheet of alkaline leaching of fly ash using sodium hydroxide solution process.

図2.4.3　最適フロー

また，岡田ら[35]は，Nagib らの方法に基づき，溶融飛灰を用いて再度実験行った。最適条件を図 2.4.5 のように設定した。

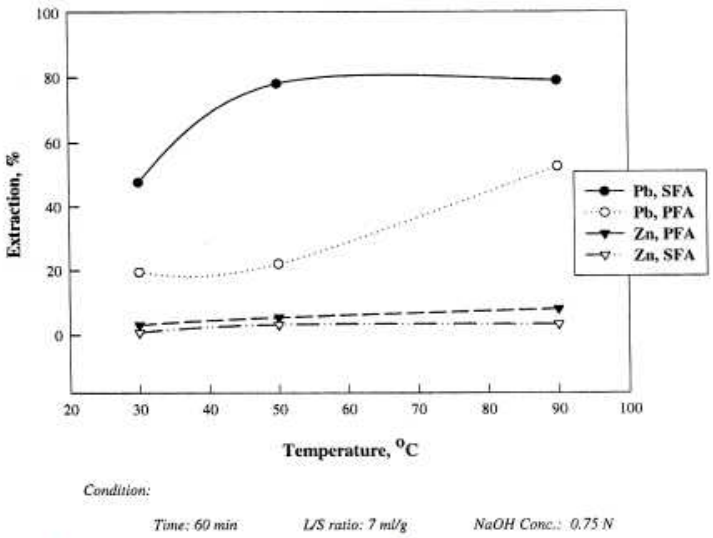


Fig. 11. Effect of leaching temperature on Pb, Zn dissolution from primary, secondary fly ash.

図2.4.4　NaOH水溶液抽出の温度変化による実験結果

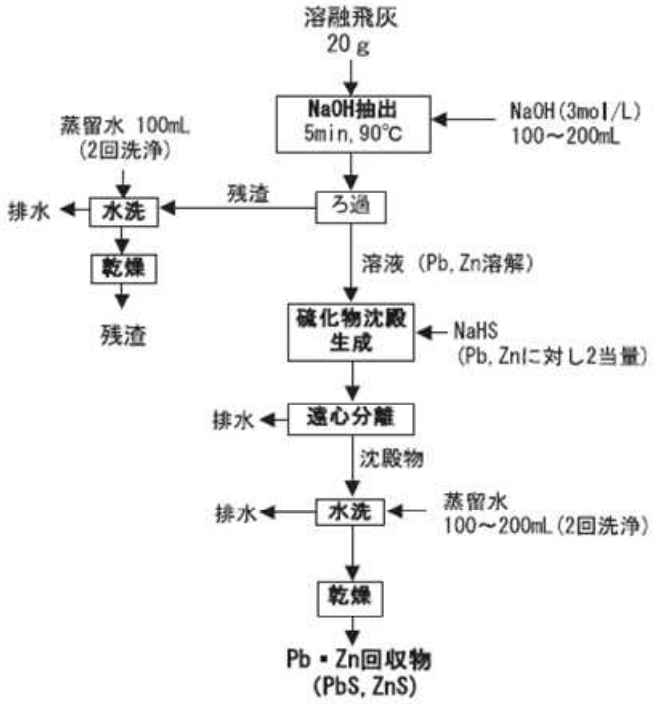


図2.4.5　最適プロセス

2.4.4　4段階逐次抽出

河合ら[42)]は，溶融飛灰に対して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て亜鉛，鉛の効果的な回収方法について検討した。その中で河合は図 2.4.6 のフローで行われる 4 段階抽出において，溶融飛灰中の 97%の亜鉛と 85%の鉛が分離抽出された。また，抽出残渣の重量は元飛灰の 10%となった。また，他の溶融飛灰 4 種類へ同条件で実験操作を行ったところ，亜鉛はいずれの溶融飛灰でも 100%近く抽出され，鉛に関しては 35～90%と灰の性状によって結果は様々であった。

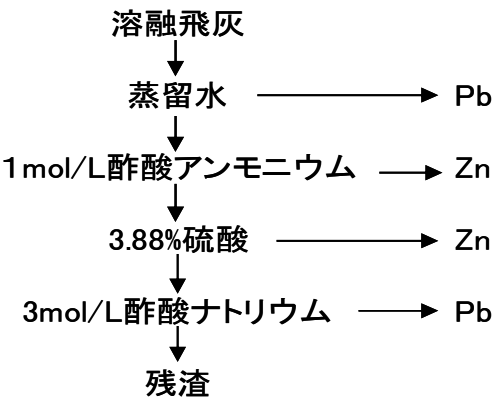


図2.4.6　抽出プロセス

参考文献

1) 環境省廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課：産業廃棄物の排出および処理状況等（平成 20 年度実績）について（お知らせ），
http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=16960&hou_id=13377 2012.1.24 閲覧
2) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課：日本の廃棄物処理(平成 21 年度版)，
http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h21/data/env_press.doc 2012.01.27 閲覧
3) (社)日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター，2010 年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集 (2011)
4) セメント協会：セメント需給実績 (2010)
5) 樋口能士：焼却灰，焼却飛灰，溶融飛灰におけるレアメタルの賦存量と回収可能性に関する調査研究，「大阪湾圏域における廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」調査研究報告書 (2008)
6) 濱岡真由：一般廃棄物焼却残さにおける銀，パラジウムの賦存量と回収方法の検討，京都大学特別研究 (2009)
7) Chang-Hwan Jung, , Masahiro Osako:Leaching characteristics of rare metal elements and chlorine in fly ash from ash melting plants for metal recovery, *Waste Management*, Vol.29, Issue 5, pp.1532–1540 (2009)
8) 肴倉宏史，大迫政浩，鄭昌煥：溶融飛灰・溶融メタルの処理・処分と資源化の現状に関する調査，都市清掃 62，Vol.288，pp.191-197(2009)

9) 産業調査会 事典出版センター:実用水の処理・活用大事典(2011)
10) 日本下水道協会:SEWAGE WORKS IN JAPAN 2007 Sludge Treatment and Beneficial Use of Sludge in Japan(2007)
11) 石井宏幸, 山口祐司:下水汚泥資源利用の動向と今後の課題について, 再生と利用, Vol.34, No.127,pp.60(2010)
12) 日本下水道協会 HP, 下水道資料室, http://www.jswa.jp/data-room/data.html 2012.01.27 閲覧
13) 日本下水道協会:平成 20 年度下水道統計 21 汚泥焼却設備(2010)
14) 川上寛明:下水汚泥焼却灰の溶融時におけるリンおよび重金属類の挙動, 京都大学修士論文
15) 資源エネルギー庁資源・燃料部鉱物資源課:「レアメタル確保戦略」の公表について, http://www.meti.go.jp/press/20090728004/20090728004.html 2012.1.26 閲覧
16) 馬場洋三:レアメタルをとりまく環境, 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成, 秀和システム, pp.172-180(2007)
17) レアメタル備蓄制度の背景と歴史, 希少金属備蓄グループ(2005)
http://www.jogmec.go.jp/mric_web/organization/japan/g3/history/history.html 2011.12.20 閲覧
18) エコロジーエクスプレス HP, レアメタル資源確保政策の最新動向,
https://www.ecologyexpress.jp/content/trend/20090610trend.html 2012.01.26 閲覧
19) 独立行政法人物質・材料研究機構 HP, プレスリリース, 重希土類元素ジスプロシウムを使わない高保磁力ネオジム磁石,
http://www.nims.go.jp/news/press/2010/08/p201008301.html 2012.01.26 閲覧
20) JOGMEC Virtual 金属資源情報センター HP,
http://www.jogmec.go.jp/mric_web/ 2012.1.18 閲覧
21) Metalprices.com
http://www.metalprices.com/
22) 住友金属鉱山株式会社 HP, 拠点紹介:菱刈鉱山,
http://www.smm.co.jp/corp_info/domestic/hishikari/kyoten.html 2012.01.24 閲覧
23) 日本精鉱株式会社 HP:中瀬金山,
http://www.nihonseiko.co.jp/company/nakase.html 2012.01.26 閲覧
24) 金銀パラジウム合金(金パラ), よくわかる!e-歯の大事典 HP
http://utnh.net/ha/100.html 2011.12.20 閲覧
25) 世界の水事情 HP, ニュース, 2011 年 1 月 26 日, 長野県 下水汚泥に金脈あり。金を含む下水汚泥処理物質 9トン, 2265 万円で落札,
http://water-news.info/1189.html 2012.1.19 閲覧

26) 長野日報 HP, 2009 年 1 月 16 日, 社会 下水汚泥から「金」売却し終末処理場の維持費に, http://www.nagano-np.co.jp/modules/news/article.php?storyid=13241 2012.1.19 閲覧

27) Vinh Hung Haa, Jae-chun Lee: Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.178, No.1–3, pp1115–1119(2010)

28) PGM（白金系メタル）その 11～パラジウムの供給, 経済ニュース, サーチナ HP http://news.searchina.ne.jp/disp.cgi?y=2009&d=0904&f=business_0904_012.shtml 2011.12.20 閲覧

29) 環境省 HP, 報道発表資料, 平成 23 年 6 月 28 日 携帯電話リサイクル推進協議会の設立について（お知らせ） http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=13937 2012.01.06 閲覧

30) 携帯電話リサイクル推進協議会 HP, 平成22年度使用済み携帯電話の回収実績, http://www.meti.go.jp/policy/kaden_recycle/kra/result_2010.htm 2012.01.27 閲覧

31) 使用済みパソコンの回収および再資源化実績, パソコン 3R 推進センター http://www.pc3r.jp/center/recycle_result_old.html 2011.12.20 閲覧

32)電気情報技術産業協会 HP, 我が国におけるパーソナルコンピュータの平成 18 年度第 3 四半期(18 年 10～12 月)出荷実績, http://it.jeita.or.jp/statistics/pc/h18_3q/index.html 2010.1.13 閲覧

33) 平成 20 年度の携帯電話・PHS におけるリサイクルの取り組み状況について, 社団法人電気通信事業者協会 http://www.tca.or.jp/press_release/2009/0721_321.html 2011.12.20 閲覧

34) 武田信生：揮発法を用いたごみ焼却飛灰からの重金属の分離回収技術に関する研究, 平成 7 年度～平成 8 年度科学研究費補助金(基盤研究(A)(2))研究成果報告書(1997)

35) 岡田敬志, 松藤敏彦, 東條安匡：Ca, Si 含有量に基づく溶融飛灰からの Pb, Zn 回収方法選択に関する研究, 廃棄物学会論文誌, Vol.18, No.1, pp.8-19 (2007)

36) C.H.Jung, T.Matsumoto, N.Tanaka：Behavior of metals in ash melting and gasification-melting of municipal solid waste (MSW), *Waste Management*, Vol.25, No.3, pp.301-310(2005)

37) 廃棄物研究財団：スリムウェイト推進研究, 平成 5 年度報告書, pp.79-130(1994)

38) 河端博昭, 木成寿秀, 片山学：溶融飛灰からの重金属分離回収技術, 第 7 回廃棄物学会研究発表回講演論文集, pp.488-490(1996)

39) 齋藤千愛, 岡田治樹, Monica Joy Titus, 吉岡敏明, 溝口忠昭：有機酸を用いた都市ごみガス化溶融飛灰からの重金属浸出, 廃棄物学会論文誌, Vol.18, No.3, pp.157-166(2007)

40) O.S. Pokrovsky, J. Schotta, A. Castillo：Kinetics of brucite dissolution at 25°C in the presence of organic and inorganic ligands and divalent metals，*Geochimica et Cosmochimica Acta*，Vol69,No.4,pp.905–918(2005)

41) Seham Nagib，K.Inoue：Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching, *Hydrometallurgy*, Vol.56, pp.269-292(2000)

42) 河合利幸：溶媒抽出法による溶融飛灰からの亜鉛および鉛の回収，京都大学修士論文(2003)

第3章　飛灰中重金属の種々の酸による抽出と、イオン液体を用いた、抽出液中重金属類の濃縮

3.1　はじめに

世界的にも、鉱工業からの廃棄物や、産業廃棄物、浚渫よる廃棄物は、工業の発展や人口増加にともなって増加している。これらの廃棄物は、一般的に異なるそれぞれの手法で処分されているが、これらの廃棄物は、重金属等、汚染物質でありながらも、資源的な価値のあるものを含んでいる。特に、石炭火力発電所における、石炭灰のような産業廃棄物や、都市ごみ焼却における焼却飛灰は、多くの量が発生するため、問題となっている。廃棄物の焼却処理では、焼却主灰と焼却飛灰が発生し、埋立処理前に、含まれる有害金属を安定化したり、ダイオキシン類を分解する中間処理が必要である。

日本において、特に焼却飛灰の、中間処理手法としては、酸抽出、薬剤処理、コンクリート(セメント)固化、溶融固化、焼成処理が挙げられる [1)]。これらの手法の中では、溶融処理が主流であり、比較的規模の大きな施設で溶融処理がなされている [2)]。焼却飛灰は、廃棄物処理法により特別管理一般廃棄物と指定されているが、その中に、Pb、Zn、Cu、Cd、Hg など、埋立地で溶出する可能性の高い重金属を多く含んでいる。また焼却飛灰中には、塩素イオンや、アルカリ金属などの水溶性塩類を含むため、溶融処理をする際には、耐火物の磨耗や、設備の腐食など、様々な悪影響を与え得る。

よって、飛灰の湿式処理を溶融処理前に行えば、水溶性塩類をあらかじめ除去することができ、溶融炉への負荷を削減できる。また焼却飛灰からの湿式法による重金属の回収は、様々な研究が行われており、同時に重金属の回収も期待できる。重金属の回収は、廃棄物量の減少のみならず、資源循環の観点からも重要である。

従来の方式では、多くの重金属は、酸やアルカリ等をあらかじめ溶媒として用いて、飛灰中から抽出された後に、回収が行われている。それゆえ、重金属回収のためには、飛灰中から如何に効率的に重金属を抽出するかということが重要となる。しかし、どのような酸・アルカリをどのような条件で用いて抽出することが、重金属の抽出、塩類の溶出に望ましいのかは、明らかになっていない。また溶融炉への負荷を考慮した場合、アルカリ金属を多く含むような溶媒は避けるべきである。そこで、本研究では、飛灰中の重金属の種々の酸による抽出特性を把握することを第一の目的とした。具体的には、焼却飛灰よりも、水溶性塩類、重金属を多く含む溶融飛灰をまず対象として、硫酸、塩酸、硝酸により、重金属の抽出を行い、液固比、抽出時間、抽出温度、酸濃度、前洗浄の有無等の影響を明らかにした。

ところで、金属の湿式製錬法においては、種々の有機溶媒を多量に用いるが、それらの環境リスクや、ヒトへの健康リスクが、近年懸念されるようになり、新たな溶媒としてイオン液体に注目が集まって

いる。イオン液体とは、有機性の陽イオンとそれに対する陰イオンの組み合わせで、常温でも液体で存在す新しい溶融塩の総称で有り、1914 年に発見されたが、その体系的な研究は、21 世紀に入ってから本格的になってきている [3]。イオン液体は、常温での蒸気圧が、有機溶媒に比較して低いことが最大の特徴であり、Green solvents として期待されている。また、化学的にも、熱的にも安定であり、燃焼性が低いことや、イオン伝導率が高いこと、電気化学的窓が広いことが挙げられる [4)-6)]。したがって、これらのイオン液体は、様々な有機触媒、無機合成、生物触媒反応、ポリマー合成の分野で、研究が始まっている。有機溶媒は、特に液液抽出で用いられており、この有機溶媒をイオン液体として代替することに主眼が置かれている。イオン液体は、その構成する陽イオン、陰イオンにより、疎水性にも、親水性にもなることができ、特に陰イオンの構成は、水との混和性に重要である [3), 6), 7)]。

そこで本研究では、飛灰からの重金属の酸抽出の次の工程として、イオン液体による液液抽出を検討することを第二の目的とした。具体的には、イオン液体として、陽イオン:1-アルキル-3 メチルイミダゾリウムイオン、陰イオン:4 フッ化ホウ素イオン、6 フッ化リンイオンを組み合わせた 4 種類のイオン液体を用い、溶融飛灰の酸抽出液と液液抽出を行って、Cu、Zn、Pb、Cd の濃縮特性を実験的に調査した。

3.2 実験方法

3.2.1 飛灰からの酸による重金属の抽出

(1) 実験に用いた飛灰試料

本研究では、焼却飛灰の前処理による溶融負荷の低減、重金属の回収を検討するが、まず、焼却飛灰よりも、水溶性塩類、重金属を多く含む溶融飛灰を対象とした。溶融飛灰は、A 市における清掃工場の灰溶融炉から採取したものを用いた。

(2) 飛灰試料の組成分析

飛灰試料の組成分析は、まず、元素組成として ICP-AES による分析を行った。前処理として、振動ミルで試料を粉砕し、この粉砕試料 50mg をフッ素樹脂製の分解容器に入れて硝酸 3mL、塩酸 2mL、フッ化水素酸 5mL の順に加えた後、マイクロウェーブ抽出装置(CEM 社製:MARS5)を用いて 190° C、1240kPa、15min の条件下で分解した。加熱加圧終了し、試料が完全に冷却してから、フッ化水素酸をマスキングするために飽和ホウ酸溶液を 30mL 添加し、再度マイクロウェーブ抽出装置で 170° C、690kPa、5min の条件で加熱した。冷却後、孔径 0.2 μ m のメンブレンフィルターでろ過した。分解液は、分光器としてポリクロメータを備えたサーモエレクトロン社製 IRIS Intrepid Duo を使用し、検量線法で多元素の検量線を作成した上で、内標準として Y(イットリウム)を添加し測定した。Y 補正については、測定波長が 250nm より短い元素については Y224.3nm のピーク強度を、250nm より長い元素については Y360.0nm 強度を用いて補正した。

また、試料の X 線回折分析を、粉末 X 線回折分析装置 (RINT-UltimaPC:リガク製)を用いて行い、試料中の結晶性化合物を同定した。

(3) 水洗前処理による各元素の抽出特性

溶融飛灰中には、NaCl、KCl 等の種々の塩類が多く含まれていることが推察される。これらは、実際に酸により重金属を抽出する際に、阻害要因となる可能性もある。そこで、酸抽出の前に、水洗処理を、液固比、時間を変えた種々の条件で行った。具体的には、表 3.2.1 に示す条件で、水平振とうさせながら、水洗前処理を行った。水洗処理後のサンプルは、ろ過し、ろ液中の元素を、ICP-AES により測定した。

表 3.2.1 水洗前処理実験条件

Factor	Level
L/S ratio	5/1, 10/1, 15/1, 20/1
Washing time	30min, 1hr, 3hr, 5hr

(4) 各種酸による各元素の抽出特性

水洗前処理を行った灰を乾燥させたもの、あるいは水洗処理を行っていない灰を対象に、塩酸、硫酸、硝酸により重金属の抽出を行った。抽出は、表 3.2.2 に示す条件で、酸濃度、液固比、抽出温度、抽出時間を変えてその影響を把握し、最適条件を検討した。抽出処理の後、サンプルはろ過紙、ろ液中の元素を ICP-AES により測定した。

表 3.2.2 酸処理実験条件

Factor	Level
Leaching agent	H_2SO_4, HCl, HNO_3
Conc. of acids	5%, 10%, 15%, 20%, 25%
L/S ratio	5/1, 10/1, 15/1
Extraction time	30min, 1hr, 3hr
Temperature	30℃, 50℃, 70℃

3.2.2 イオン液体を用いた液液抽出による重金属の濃縮

(1) イオン液体

・1-(n-アルキル)-3 メチルイミダゾリウム 4 フッ化ホウ素[AMIN][BF_4]

1-(n-アルキル)-3 メチルイミダゾリウム 4 フッ化ホウ素は、無色、無臭、低蒸気圧の液体であり、これらは、金属塩を容易に溶解することができるため、有機金属を用いた合成分野において、遷移金属触媒の開発に用いられている。また重金属や有機物質の選択的な抽出も報告されている[8)]。

本研究では、1-(n-アルキル)-3 メチルイミダゾリウム 4 フッ化ホウ素のうち、1-(エチル)-3 メチルイミダゾリウム 4 フッ化ホウ素 : [EMIN][BF_4]、1-(ヘキシル)-3 メチルイミダゾリウム 4 フッ化ホウ素 : [HMIN][BF_4]、1-(デシル)-3 メチルイミダゾリウム 4 フッ化ホウ素 : [DMIN][BF_4]の 3 種類を用いた。

・1-(ブチル)-3 メチルイミダゾリウム 6 フッ化リン : [BMIN][PF_6]

6 フッ化リンイオンを含むイオン液体は、一般的に疎水性であり、疎水性物質の抽出に適しているとされる。金属類陽イオンは、水溶液中で水酸化物、あるいは水和物として存在している傾向にあり、金属類陽イオンを、水溶液中から疎水性のイオン液体へ移行させるためには、金属の疎水性を高めるための補助溶媒が一般的に必要となる [9)-11)]。本研究では比較対象として用いた。

(2) 液液抽出実験

溶融飛灰の水洗前処理の後、10%H_2SO_4を用いて、10mL/g-ash の割合で 1 時間、50°C で抽出した液体を対象として、各種イオン液体と混合し液液抽出を行った。混合比（抽出液/イオン液体）は 5/1 と 1/1 で行った。混合液は、2mL のポリプロピレン製チューブに入れ、常温で 1 時間ボルテックスミキサーにより機械攪拌を行った。攪拌後、混合液を 5 分間遠心分離してイオン液体相と水相に分離し、水相をとり 2N の硝酸で希釈メスアップして、ICP-AES により、水相中の金属類を分析した。結果から、以下の式により抽出率 E(%)を算出した。

$$E = \frac{(Ci)aq - (Cf)aq}{(Ci)aq} \times 100 \qquad (3.2.1)$$

$(Ci)aq$: 抽出液中の元素濃度(mg/L)

$(Cf)aq$: 液液抽出後の水相に残留した元素濃度(mg/L)

3.3 実験結果および考察

3.3.1 飛灰の組成分析結果

溶融飛灰のX線回折分析結果を、図 3.3.1 に示す。

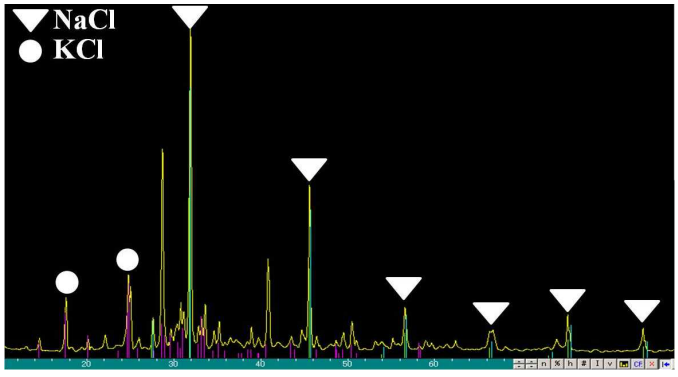


図 3.3.1 溶融飛灰の XRD ピークパターン

図より、主に、NaCl、KCl のピークが検出されており、これらを中心とする水溶性塩類が多く含まれていることが示唆された。

次に、ICP-AES による元素分析結果を、表 3.3.1 に示す。溶融飛灰中には、Na が約 16%、K が約 12%含まれており、2つのアルカリ金属のみで、約 28%を占めている。XRD の結果からも示唆されるように、これらは塩素と結

合し、水溶性塩類として飛灰中に含まれていると考えられる。また、Cd に関しては、896mg/kg 程度であり、比較的少なかったが、Pb が約 2.5%、Zn が約 8.3%、Cu が約 3.0%含まれており、重金属類が高濃度に含有されていることが伺えた。

表 3.3.1 溶融飛灰の ICP－AES による元素分析結果（mg/kg）

Metals	Concentration	Metals	Concentration
Al	8,190	Fe	7,002
Na	159,020	Pb	24,440
K	115,320	Cu	29,540
Zn	82,720	Mn	82
Cd	896	Mg	1,740
Cr	200	Ti	438

3.3.2 水洗前処理による各元素の抽出特性

溶融飛灰を、酸により抽出処理に供する前に、水洗前処理した結果を図 3.3.2 に示す。図の横軸は水洗時間である。また、縦軸は、水洗による各元素の溶出率であり、元の溶融飛灰に含まれる各元素に対し、どの程度水洗により溶出したかを示す。各グラフは、液固比毎にプロットした。ここで図示した、Cd、K、Mg、Ma、Na、Zn 以外の元素は、溶出率は 5%以下であったので、示していない。

図より、アルカリ金属である Na、K は、全体として、70%以上の高い溶出率を示したが、液固比 5/1 では、溶出率が比較的低く、10/1 以上であれば、時間にかかわらず、80%以上溶出できるといえる。Cd についても、これらのアルカリ金属とほぼ同様の傾向を示した。Mg については溶出率が 15～20%と低かったが、水洗時間が長くなるにつれて、溶出率はわずかに増加する傾向を示した。Zn に関しては、水洗時間の影響はあまりみられなかったが、液固比が増加するにつれて、溶出率が増加する傾向を示した。溶解度あるいは、pH が影響しているものと考えられた。Mn に関しては、Zn と逆の傾向を示し、液固比が大きくなるにつれて、溶出率は低下した、この理由ははっきりしなかったが、pH が変化することにより、水酸化物等として沈殿した可能性が考えられた。

この水洗は、後段の重金属の酸抽出を阻害するような塩類を先に除くことを想定しているため、Zn 等の溶出率は低く、アルカリ金属等の溶出率が高いことが望ましい、したがって、ここでの最適条件は、液固比として 10/1 以下、洗浄時間は 1h 以下が望ましいと考えられた。Cd に関しては、水洗により抽出されてしまうため、回収する場合には、水洗によって生じた排水から直接回収する方法が望ましいと考えられる。

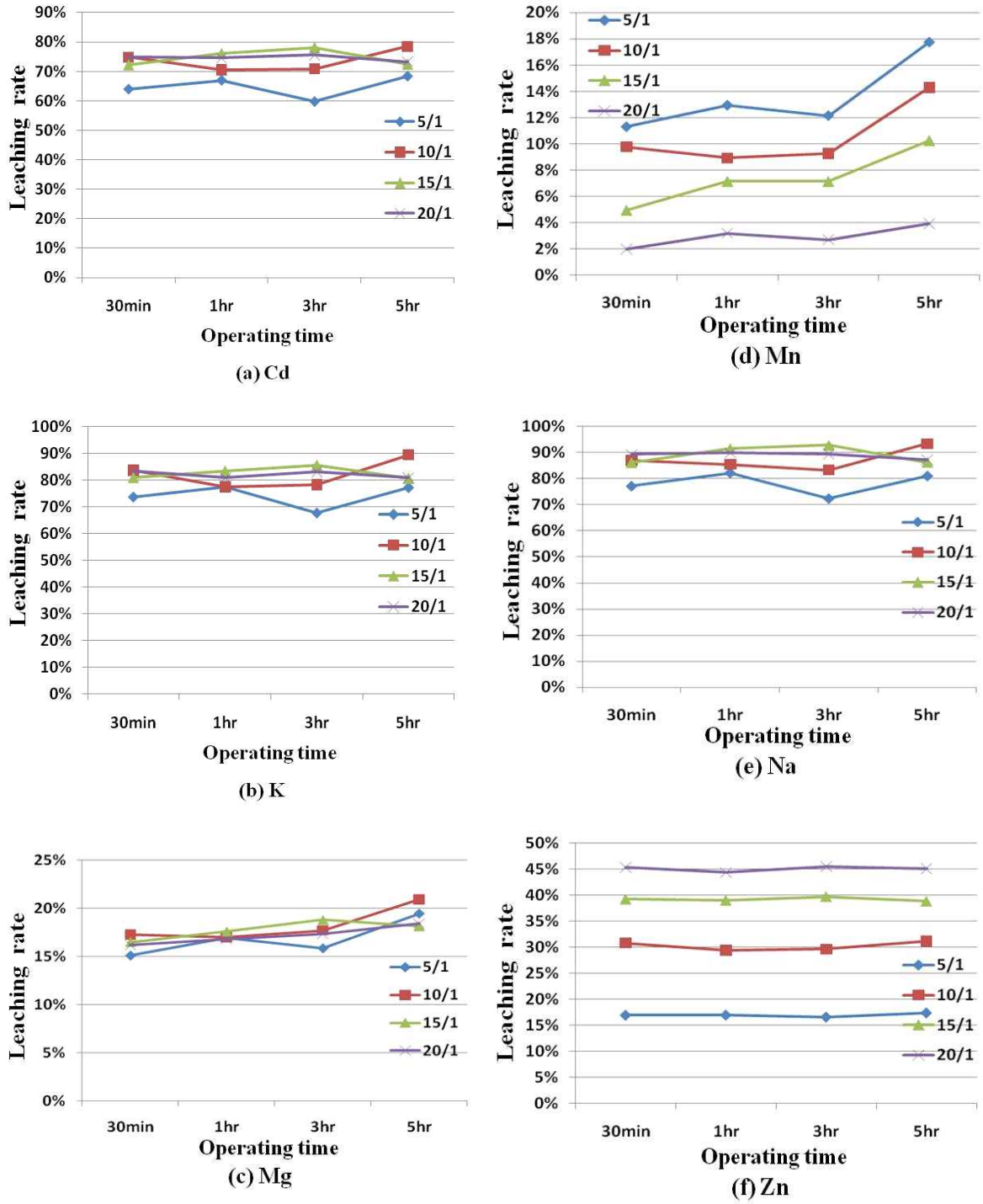


図 3.3.2　溶融飛灰の水洗による、液固比毎の各元素の溶出傾向

3.3.3 各種酸による各元素の抽出特性

(1) 水洗の効果

まず、水洗の効果を把握するため、水洗する前に酸抽出を行った場合と、水洗を行った後に酸抽出を行った場合の Cd、Cu、Pb、Zn の抽出率を図示した。

水洗条件は、液固比 10/1、水洗時間 1h、酸抽出条件は、液固比 10/1、抽出時間 1h である。

図より、各酸により抽出率の増減はあるが、Cd を除けば、水洗により、酸による抽出率が増加する傾向が見られた。

少なくとも、Cd に関しては、溶融飛灰の中に水溶性の画分が多く、必ずしもこれが酸によって抽出されないことが予想された。

Cd の約 80%は、水洗処理により液相へ溶出することが、水洗実験で明らかとなっており。水洗処理を導入し、Cd は水洗排水から回収することが望ましいと考えられる。

なお、Pb については硝酸処理の場合、抽出率が、100%以上となっており、後述するが、コンタミネーションがあったことが示唆された。

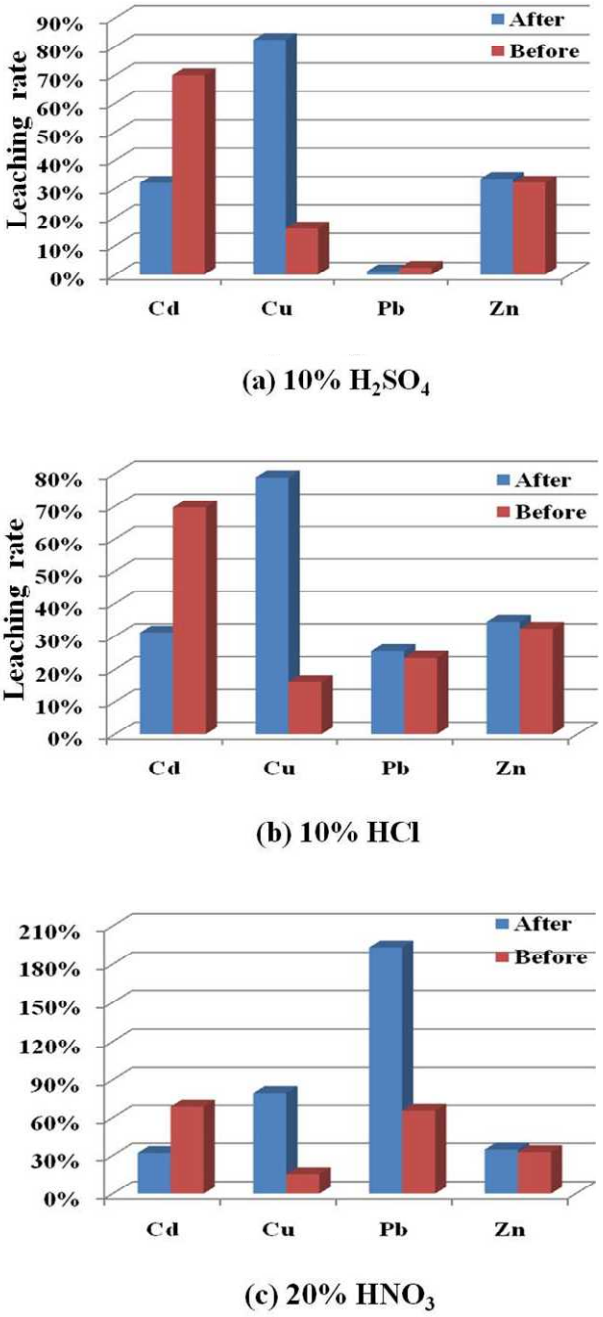


図 3.3.3 水洗の有無による酸抽出への影響

(2) 酸濃度の影響

硫酸、塩酸、硝酸の濃度を変えて、50℃、1hour、液固比 10/1 で酸抽出を行った結果を図 3.3.4 に示す。

図 3.3.4 より、Cu については、あまり酸の種類、酸の濃度にかかわらず、80%程度の高い抽出率を示した。Pb に関しては、硫酸では全く抽出できなかったが、塩酸で 20-30%程度抽出された、硝酸においては、酸濃度の上昇とともに、Pb の抽出率は増加したが、酸濃度 25%では、抽出率は 250%に達しており、前述したように、硝酸のコンタミネーションが考えられ、純度の高い硝酸を用いる必要がある。Zn に関しては、酸の種類、酸の濃度にかかわらず、約 40%の抽出にとどまった。他の元素で

は、Fe、Cr は酸の種類にかかわらず、酸濃度の増加にともなって、抽出率が上昇する傾向がみられた。

この結果を総合すると、Pb については再検討が必要であるものの、他の元素の抽出を低く保ちつつ、Cu、Zn を抽出するためには酸濃度は 5%以下が妥当であると考えられた。

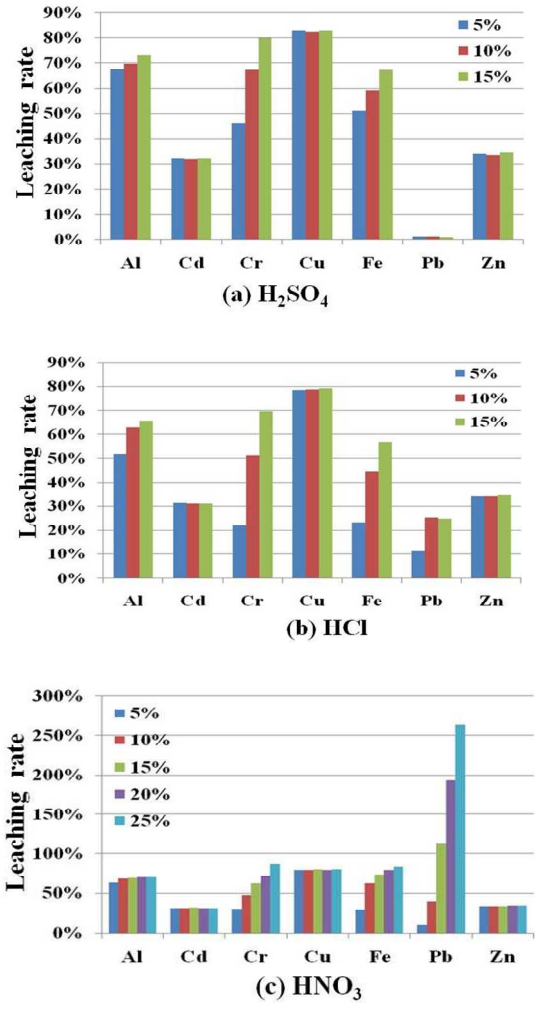


図 3.3.4 酸抽出における酸濃度の影響

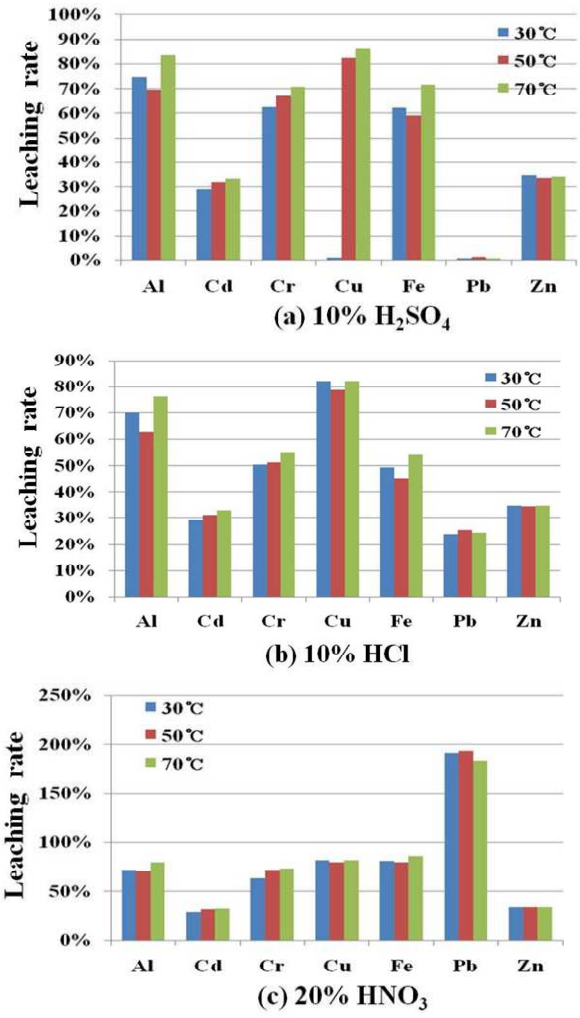


図 3.3.5 酸抽出における抽出温度の影響

(3) 抽出温度の影響

抽出温度を、30℃、50℃、70℃に変化させ、硫酸、塩酸、硝酸について、1hour、液固比 10/1 で酸抽出を行った結果を図 3.3.5 に示す。図より、どの酸においても、どの元素でも、抽出温度を上げることで、抽出率はあまり変化がなかった。加温に要するエネルギーは、低いほうが望ましいが、酸は温度によって粘性が変化するため、あまり低温では、攪拌エネルギーが必要となる。したがって、抽出温度は、30℃あるいは常温程度が望ましいと考えられた。

(4) 液固比の影響

液固比を 5/1、10/1、15/1 で変化させ、硫酸、塩酸、硝酸について、1hour、50℃で酸抽出を行った結果を図 3.3.6 に示す。

Cu に関しては、どの酸においても、液固比の影響はみられず、低液固比であっても 80%程度の高い抽出率を示した。Zn については液固比の増加とともに抽出率が比例的に増加した、この結果は、水洗の場合でも同様にみられた。酸の添加は、水分の添加よりも pH の変化が大きいと考えられるが、水洗の場合と同様の傾向を示したということは、pH の影響というよりも、Zn 化合物の溶解度の影響が大きいと考えられた。他の酸に比較すると塩酸の場合で、液固比に対する各元素の抽出率の増加が顕著に見られた。

以上より、Cu を対象とする場合は、液固比が小さい方が望ましく、Zn を対象とする場合は、液固比を大きく取るほうが有利であると考えられた。

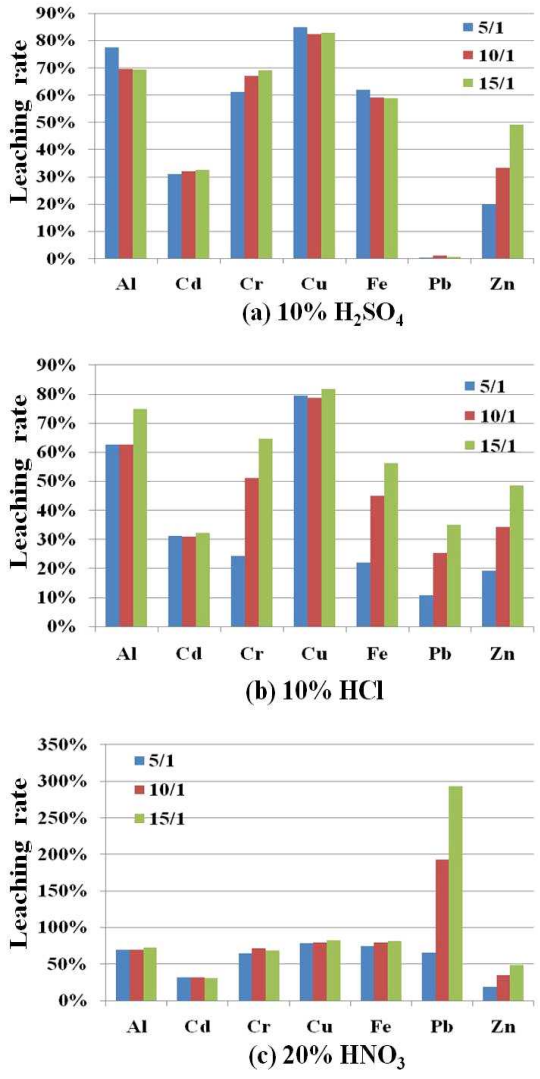


図 3.3.6 酸抽出における液固比の影響

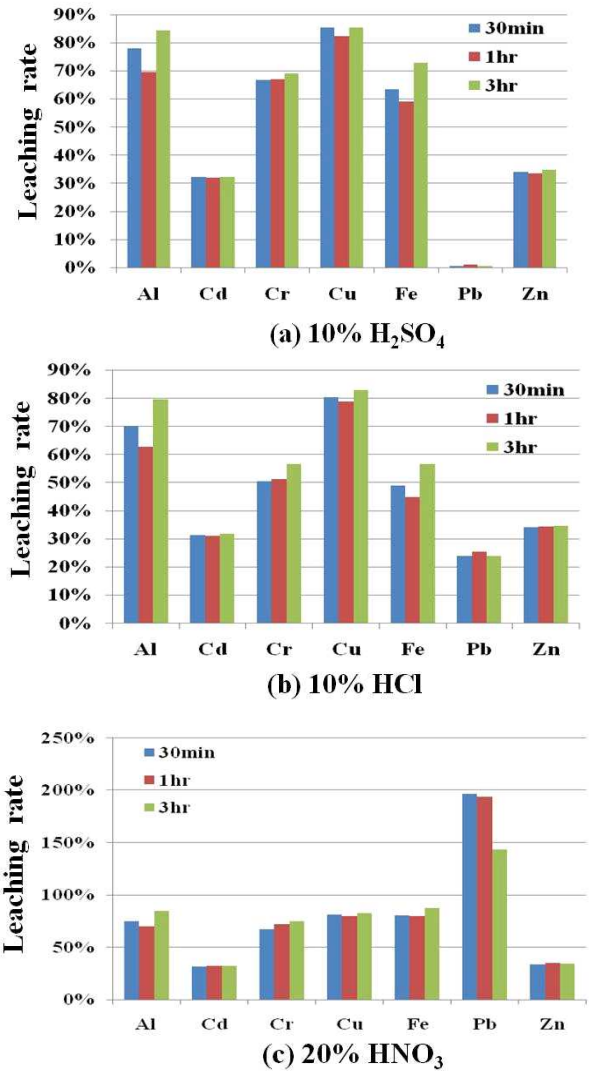


図 3.3.7 酸抽出における抽出時間の影響

(5) 抽出時間の影響

抽出時間を、30min、1hr、3hr で変化させ、硫酸、塩酸、硝酸について、液固比 10/1、50℃で酸抽出を行った結果を図 3.3.7 に示す。図よりどの元素においても、抽出時間の変化による液固比の影響はあまりみられなかった。したがって、抽出時間は 30min で十分であると考えられた。ただし、Pb においては抽出時間の増加にともなって、抽出率が低下する傾向が見られた、これは、時間とともに、抽出された Pb が再沈殿した可能性が示唆された。

3.3.4 イオン液体による飛灰抽出液からの重金属の液液抽出

溶融飛灰を、10%の硫酸で液固比 10/1、50℃、抽出時間 1h で処理した抽出液を対象に、抽出液:イオン液体比＝5:1、1:1 で、4 種類のイオン液体で液液抽出を実施した結果を図 3.3.8 に示す。

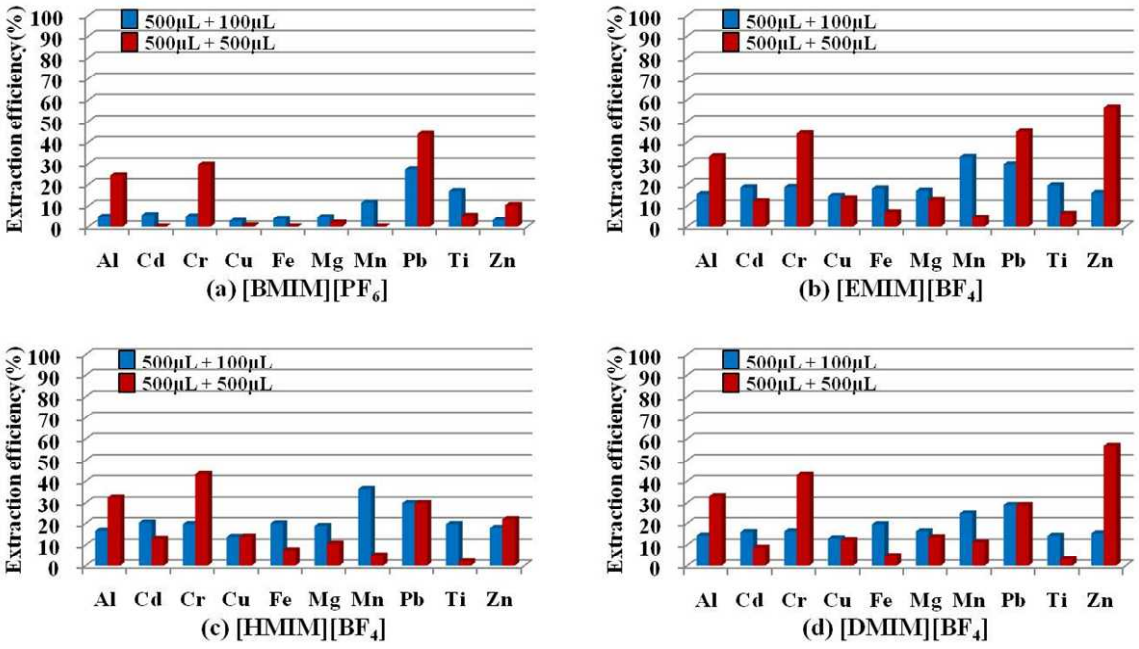


図 3.3.8 イオン液体による飛灰の酸抽出液の各元素の液液抽出結果

図 3.3.8 より、(b)、(c)、(d)の 1-(n-アルキル)-3 メチルイミダゾリウム 4 フッ化ホウ素のイオン液体を用いた場合は、全体としてほとんど同じ結果であり、抽出率はどの元素も 60%以下にとどまった。ただし、抽出液:イオン液体が 1:1 の場合は、Zn、Pb、Cr、Al の抽出率が他の元素よりも高くなり、選択的に抽出されている可能性が示唆された。また、1-(ブチル)-3 メチルイミダゾリウム 6 フッ化リン[BMIN][PF_6]に関しては、全体的にさらに抽出率は低いものの、抽出液:イオン液体が 1:1 の場合は Al、Cr、Pb、Zn が選択的に抽出されている可能性が示唆された。

今後、抽出液:イオン液体比を上げることや、種々のイオン液体を検討すること、模擬溶液での基礎検討を進めることにより、特定の元素を選択的に抽出することが課題となる。

3.4 まとめ

本章では飛灰中の水溶性塩類の除去と、重金属の抽出を達成するため、まず溶融飛灰を対象とし、3 種類の酸を用いて、重金属の抽出を行い、液固比、抽出時間、抽出温度、酸濃度、前洗浄の有無等の影響を明らかにした。また、飛灰からの重金属の酸抽出の次の工程として、4 種類のイオン液体を用い、溶融飛灰の酸抽出液と液液抽出を行って、Cu、Zn、Pb、Cd の濃縮特性を実験的に調査した。本章で得られた知見を以下に示す。

1) 溶融飛灰の性状分析より、アルカリ金属が約 30%含まれ、それらは塩素と結合し、水溶性塩類の形で存在していることが示唆された。

2) 酸抽出の前処理として水洗を行い、溶融飛灰中の水溶性塩類の約 80%を除去することができた。水洗の最適条件としては、液固比として 10/1 以下、洗浄時間は 1h 以下が望ましい。ただし Cd は水洗により溶出するため回収を考える場合は水洗廃液から回収するべきである。

3) 水洗の有無が酸抽出に与える影響を実験的に評価した結果、水洗により、酸抽出による抽出率がほとんどの元素で増加した。これは水溶性塩類をあらかじめ除去していることが原因と考えられた。

4) 酸抽出において、Cu、Zn を効果的に抽出するためには、酸濃度 5%以下、抽出温度は 30℃、抽出時間は 30min が望ましいと考えられた。液固比は Cu の場合は 5/1 が望ましいが、Zn の場合は、液固比が高いほうが望ましい。

5) イオン液体による、飛灰の酸抽出液の液液抽出結果からは、抽出液:イオン液体比＝1:1 で、イオン液体の種類にかかわらず、Al、Cr、Pb、Zn が選択的に抽出できる可能性が示唆された。今後、抽出液:イオン液体比を上げることや、種々のイオン液体を検討すること、模擬溶液での基礎検討を進めることにより、特定の元素を選択的に抽出することが課題となる。

参考文献

1) Zhang, F.S., Itoh, H (2006), Extraction of metals from municipal solid waste incinerator fly ash by hydrothermal process, *J. Hazardous Materials* B136, 663-670.

2) Nagib, S., Inoue, K. (2000), Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching, *Hydrometallurgy* 56, 269-292.

3) P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-Verlag, Weinheim, 2003.

4) Seddon KR, Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 68:351‑356 (1997).

5) Welton T, Room-temperature ionic liquids─solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Review* 99:2071‑2083 (1999).

6) Seddon K, Ionic liquids: designer solvents for green synthesis. Tce 730:33‑35 (2002).5) Seddon KR, Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 68:351‑356 (1997).

7) Huddleston JG, Visser AE, Reichert WM, Willauer HD, Broker GA and Rogers RD, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* 3:156‑164 (2001).

8) J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser and R. D. Rogers, Chem. Commun., 1998, 1765; L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman and J. F. Brennecke, *Nature*, 1999, 399, 28.

9) Visser AE, Swatloski RP, Reichert WM, Griffin ST and Rogers RD, Traditional extractants in nontraditional solvents: groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39:3596‑3604 (2000).

10) Dai S, Ju YH and Barnes CE, Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids. *J of the Chemical Society, Dalton Transaction*s 8:1201‑1202 (1999).

11) Visser AE, Swatloski RP, Griffin ST, Hartman DH and Rogers RD, Liquid/liquid extraction of metal ions in room temperature ionic liquids. *Separation Science and Technology* 36:785-804, 2001.

第3章　実験方法

3.1　本章の概要

本研究では，廃棄物熱処理残渣の貴金属回収源としての資源的価値を調査するため，複数の施設から採取した廃棄物熱処理残渣を用いて元素組成の調査と対象元素の抽出を行った。図 3.1.1 に実験の流れ，表 3.1.1 に使用した試薬と購入先を示す。本研究の内容は，濃度測定の精度確認，各種試料の濃度測定，回収方法の検討の 3 つに大別される。本章では，供試試料，実験の方法や条件，分析方法についてまとめた。

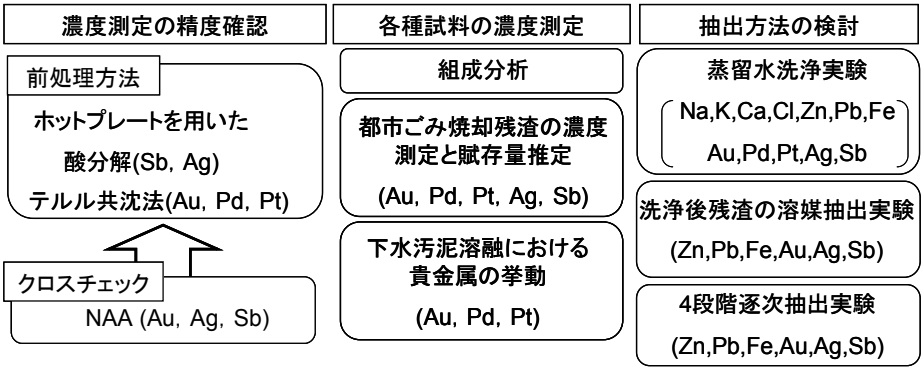


図 3.1.1　実験の流れ

表 3.1.1 使用した試薬と購入先

試薬名	購入先
硝酸(電子工学用)	ナカライテスク
塩酸(精密分析用)	和光純薬工業
フッ化水素酸(特級)	和光純薬工業
過塩素酸(特級)	和光純薬工業
塩化ナトリウム(特級)	和光純薬工業
塩化テルル(Ⅳ)	和光純薬工業
塩化すず(Ⅱ)水和物(精密分析用)	和光純薬工業
硫酸(精密分析用)	和光純薬工業
酢酸(精密分析用)	和光純薬工業
酢酸アンモニウム(特級)	和光純薬工業
酢酸ナトリウム(特級)	ナカライテスク
クエン酸(食品添加物)	和光純薬工業
炭酸カルシウム(特級)	ナカライテスク
Zn標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Pb標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Fe標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Pt標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Pd標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Au標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Sb標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Ag標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Mg標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Rh標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Y標準液(1000ppm)	和光純薬工業
K標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Na標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Ca標準液(1000ppm)	和光純薬工業

3.2 供試試料

3.2.1 都市ごみ焼却残渣

都市ごみ焼却残渣試料は，焼却灰，焼却飛灰，灰溶融飛灰，ガス化溶融飛灰に大別される。本研究では，焼却灰 8 サンプル，焼却飛灰 7 サンプル，灰溶融飛灰 5 サンプル，ガス化溶融飛灰 7 サンプルの計 27 個を用いた。表 3.2.1 に焼却灰，焼却飛灰の試料名と焼却炉形式，試料採取月を示す。表 3.2.2 に溶融飛灰の試料名と溶融炉形式，試料採取月を示す。溶融飛灰 D は焼却灰 D1，D2，焼却飛灰 D1，D2 と同じ施設で採取したものである。なお，C1，C2 など，記号が同じで番号が違うものについては，同施設の異なる炉から採取されたものである。

表 3.2.1 都市ごみ焼却灰，焼却飛灰の各種データ

	試料名		形式	試料採取日
	焼却飛灰	焼却灰		
施設A	焼却飛灰A（1,2号混合）	焼却灰A1	ストーカ	2008年6月
		焼却灰A2		
施設B	焼却飛灰B1	焼却灰B1		
	焼却飛灰B2	焼却灰B2		
施設C	焼却飛灰C1	焼却灰C1		
	焼却飛灰C2	焼却灰C2		
施設D	焼却飛灰D1	焼却灰D1		2008年8月
	焼却飛灰D2	焼却灰D2		

表 3.2.2 都市ごみ溶融飛灰の各種データ

種類	試料名	形式	試料採取日
灰溶融飛灰	溶融飛灰D	プラズマ式	2008年8月
	溶融飛灰E	表面	2011年7月
	溶融飛灰F	プラズマ式	2001年4月
	溶融飛灰G	表面	2003年10月
	溶融飛灰H	電気抵抗式	2003年10月
ガス化溶融飛灰	溶融飛灰I	流動床式	2008年4月
	溶融飛灰J		2010年12月
	溶融飛灰K		2011年8月
	溶融飛灰L		2011年8月
	溶融飛灰M		2011年8月
	溶融飛灰N		2010年6月
	溶融飛灰O	シャフト炉式	2011年7月

3.2.2 下水汚泥焼却灰

下水汚泥焼却灰は 8 施設から採取した計 8 個のサンプルを用いた。表 3.2.3 に下水汚泥焼却灰の試料名と焼却炉形式, 試料採取月を示す。

表 3.2.3　下水汚泥焼却灰の各種データ

試料名	形式	試料採取日
汚泥焼却灰P	流動床	2011年7月
汚泥焼却灰Q		2011年7月, 11月
汚泥焼却灰R		
汚泥焼却灰S		
汚泥焼却灰T		
汚泥焼却灰U		2011年7月
汚泥焼却灰V		2011年7月, 11月
汚泥焼却灰W		2011年7月

3.2.3 下水汚泥溶融処理に関連する投入物と発生物

下水汚泥溶融処理廃棄物は, 4 施設から採取した計 26 サンプルを用いた。表 3.2.4 に採取した施設ごとに試料名と試料採取月を示す。図 3.2.1, 図 3.2.2, 図 3.2.3 に施設 B, C, D の採取フロー図を示す。

表 3.2.4　下水汚泥溶融施設残渣データ

採取施設	種類	試料名	試料採取日
A	旋回溶融	下水汚泥溶融飛灰	2010年6月
B	コークスベッド	コークス	2011年7月
		スラグ	
		石灰石	
		砕石	
		炉内ダスト	
		湿式電気集塵機ダスト	
		廃熱ボイラダスト	
		予熱機前段	
		予熱機後段	
		脱水ケーキ	
		スクラバ排水	
C	表面溶融	乾燥汚泥	2011年7月
		鉄粉	
		スラグ	
		消石灰	
		廃熱ボイラダスト	
		スクラバ排水	
D	コークスベッド	砕石	2011年9月
		石灰石	
		乾燥汚泥	
		整備時廃熱ボイラ	
		コークス	
		炉内ダスト下段	2011年10月
		炉内ダスト中段	
		炉内ダスト上段	2011年9月
		空気予熱機クリンカ	
		スラグ(空冷)	
		スクラバ排水(湿式EP)	
		スクラバ排水(減湿部)	
		スクラバ排水(脱硫部)	

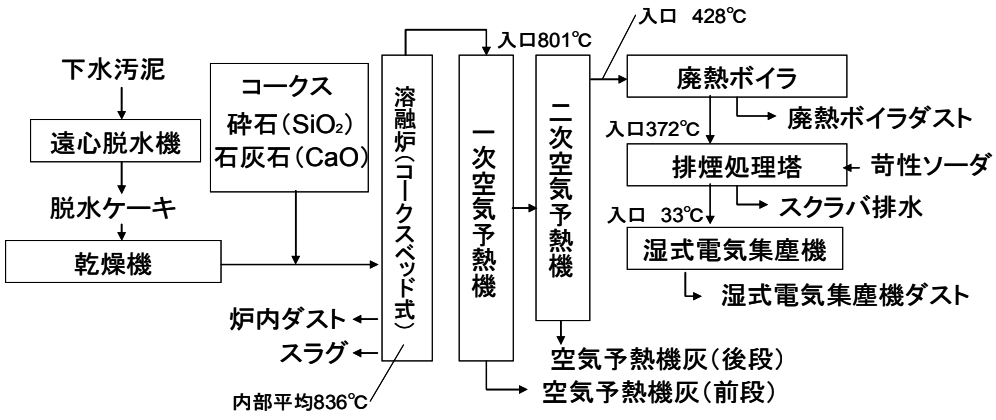


図 3.2.1　汚泥溶融施設 B のフロー図

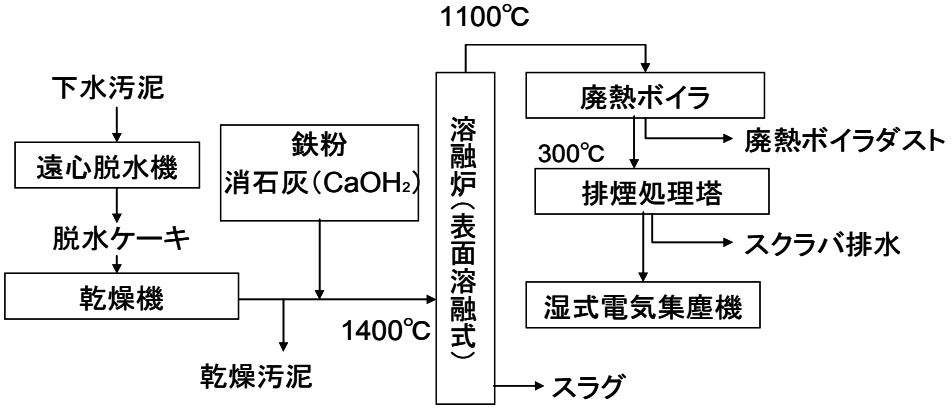


図 3.2.2　汚泥溶融施設 C のフロー図

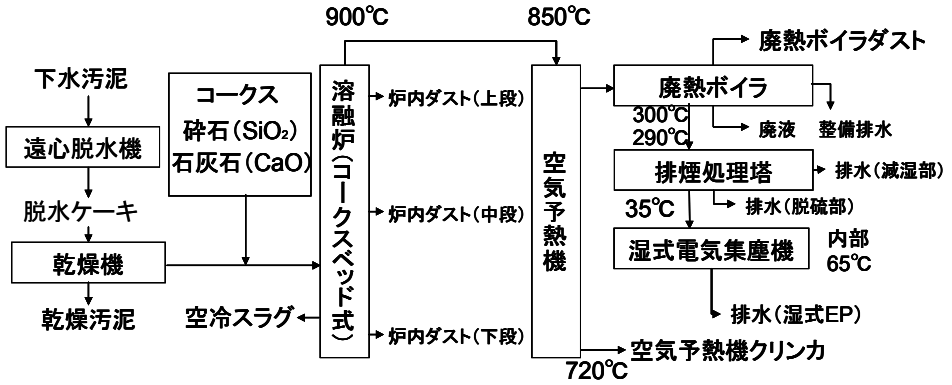


図 3.2.3　汚泥溶融施設 D のフロー図

3.3 試料の前処理

3.3.1 ホットプレートを用いた酸分解(HP 分解)

50mg の試料を PTFE ビーカーに入れ，フッ化水素酸 5mL，王水 5mL，過塩素酸 1mL を加え，時計皿で蓋をして温度 180℃のホットプレート上で 4 時間程度加熱した。放熱後，さらにフッ化水素酸 5mL，王水 5mL，過塩素酸 1mL を加え，乾固手前のシラップ状になるまで 4 時間程度加熱し，0.45μm ニトロセルロースメンブランフィルター(ADVANTEC 社製，型番：10520100)で吸引ろ過したものを 1mol/L 硝酸で検量線の範囲に濃度が収まるよう適宜メスアップした。

なお，この前処理方法は樋口 [1)]が都市ごみ焼却残渣に用いたものである。樋口は内標準物質としてイットリウム(Y)を用いているが，YO^+と Pd^+の質量数が共に 105 で等しく，Pd の ICP 質量分析に影響を与えるため，内標準物質であるロジウム(Rh)を 0.1μg/L の濃度で添加した。Rh の焼却残渣中の濃度は，ICP 質量分析の結果，都市ごみ焼却灰，焼却飛灰，溶融飛灰のすべてにおいて 0.05mg/kg 以下であるという報告 [2)]があり，これは同報告で紹介されている Y 濃度 2.5-12.6 mg/kg よりも十分に小さく，一般に内標として使われている Y よりも誤差の影響は少なく，内標準物質として用いて良いと考えた。

3.3.2 テルル共沈法 [3)]

テルル共沈法は，ICP 質量分析の際に目的元素と同じ質量電荷比を持つ多原子イオンの誤認識により過大に濃度が測定される原因となる干渉物質を共沈分離によって除去することで，より正確に濃度を測定するための前処理である。以下に実験手順を示す。

100mL PTFE ビーカーに試料約 300mg を入れ，フッ化水素酸 10mL，王水 10mL を添加し，さらにクロロ錯体形成のため，1%塩化ナトリウム水溶液 1mL を添加して，ケイ酸塩無機物の分解と過剰フッ化水素酸の蒸発のために 150℃のホットプレート上で 8 時間温め乾固させた。乾固した後，冷却してから過塩素酸 7mL と濃硝酸 2mL を加え 230℃で 8 時間加熱した。続いてサンプルを完全に分解するために王水 12mL を加え 4 時間加熱し，乾固させた。その後に，貴金属塩をクロロ錯体に完全転換するために残渣に濃塩酸 5mL を加えて乾固させる操作を 2 回繰り返した。残渣に 1M 塩酸 50mL を加え溶解し，溶液のうち 40mL をホウケイ酸ガラスビーカーに移し変え塩酸濃度を 6M に調節後，1000μg/mL の塩化テルル溶液 1.5mL を添加した。さらに塩化スズによる白金族金属および金の還元のため，4.6%塩化スズ溶液を 10mL 滴下，150℃で 90 分，黒色沈殿物が凝固し溶液が透明になるまで加熱した。冷却後，黒色沈殿物を 0.45μm ニトロセルロースメンブランフィルター(ADVANTEC 社製，型番：10520100)でろ過して少量の脱イオン水で洗浄した。沈殿物とニトロセルロースメンブランフィルター(ADVANTEC 社製，型番：10520100)は 4mL の王水で溶かし，乾燥するまで加熱した。最後に 1mol/L 王水で検量線の範囲に濃度が収まるよう適宜メスアップした。メスアッ

プの際，内標準物質であるロジウム(Rh)を 0.1μg/L の濃度で添加した。

なお，回収率試験として，試料約 300 mg の代わりに，標準溶液を用いてパラジウム，白金，金濃度をすべて 0.1mg/L に調整した 1 mol/L 塩酸 1mL を用いて上記と同じ手順で実験を 3 回行った。したがって，最終的に ICP 質量分析による Pd, Pt, Au 濃度の測定結果が 0.8μg/L となれば 100%の回収率を得られたことになる。

3.4 分析方法および測定の原理

3.4.1 ICP 質量分析（ICP-MS；Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry）

ICP 質量分析法は [4]，高周波誘導結合アルゴンプラズマを光源とした質量分析法であり，ネブライザーで霧状にした溶液試料を，アルゴンのキャリアーガスでプラズマ中に送り込むことで，試料中の原子は励起され原子スペクトルを発光するが，同時にその一部はイオン化する。そのイオンを計測するのが ICP 質量分析法である。

内標準元素として標準試料溶液，実試料溶液のすべてに Rh を 0.1mg/L の濃度となるように添加し，前処理に HP 分解を用いたものは 1mol/L の硝酸，テルル共沈法を用いたものは 1mol/L の王水でメスアップした。表 3.4.1 に測定対象元素と用いた質量数を示す。なお，本実験では ICP 質量分析装置として横河アナリティカルシステムズ株式会社製の HP4500 を使用した。

表 3.4.1 測定対象元素と用いた質量数

元素	質量数
Au	197
Ag	107
Pd	105
Pt	195
Sb	121
Fe	57
Zn	66
Pb	208
Rh	103

3.4.2 ICP 発光分析（ICP-AES；Inductively Coupled Atmic Emission Spectrometry）

ICP 発光分析法は [4]，高周波誘導結合アルゴンプラズマを光源とした分析法であり，ネブライザーで霧状にした溶液試料を，アルゴンのキャリアーガスでプラズマ中に送り込むことで，試料中の原子を励起し発光した原子スペクトルの波長データから定性分析を，また標準溶液を測定して得られた検量線との比較から定量分析を行う方法である。

表 3.4.2 ICP-AES の測定対象元素と吸光波長

	吸光波長(nm)	測定方向
Na	589.6	Axial
K	766.5	Axial
Ca	184.0	Axial
Y	360.1	Axial
Y	224.3	Axial

本研究では 5 点検量線によるイットリウム(Y)固定内標準法により定量分析を行った。内標準法は，物理干渉の影響を補正し測定精度を向上できる。標準試料溶液，実試料溶液のすべてに Y を 1mg/L の濃度となるように添加し，1mol/L の硝酸でメスアップした。表 3.4.2 に ICP-AES の測定対象元素と吸光波長を示す。なお，本実験では ICP 発光分析装置として Thermo ELECTRON 製の IRIS Intrepid を使用した。

3.4.3　イオンクロマトグラフィー

イオンクロマトグラフィーは，イオン交換基を持つ固定相を用いることで，無機イオン，有機酸といったイオン性物質の分離を行う装置であり，イオンによりイオン交換体上で保持される時間的長さが異なることを利用して，試料中のイオンを分離する。溶液の電気伝導度等を利用し検出することで対象とする試料中イオンの定性分析および定量分析をすることができる。

本実験で塩素イオンの定量には島津製作所製の HIC-20A SUPER を用いた。試料の前処理は 2N 硝酸を用いた抽出法を用いた。これは，日本コンクリート工学協会 (Japan Concrete Institute；JCI)が定めた JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析法」[5]に基づくものである。標準液はナカライテスクの陰イオン標準液を用い，検量線は 0，0.5，1，2，5，10mg/L として，得られた結果から希釈分を補正して試料中の塩素濃度を求めた。

3.4.4　蛍光 X 線分析(XRF；X-ray Flouorescence)

蛍光 X 線分析は[4]，試料に X 線を照射した際に放出される各元素特有の蛍光 X 線を検出し，試料中に含まれる元素組成を定性分析および定量分析するものである。本実験では波長分散式(WD)蛍光 X 線分析装置(島津製作所製，XRF-1800)を使用した。

試料は高速振動試料粉砕機により粉砕し粉末状にした約 5g をアルミキャップ(39.7mmφ×11.3mmH)にとり，ブリケットプレス機(島津製作所製 MP-35)によりシリンダ内圧 30t，加圧時間 15 秒で成形したものを測定した。

検出されない C～U 以外の元素は微量であり，検出された C～U までの元素でサンプルが 100%構成されると考えて，相対濃度をそのまま測定試料の元素濃度と考えた。

3.4.5　中性子放射化分析（NAA；Neutron Activation Analysis）[6)～10)]

中性子放射化分析(以下 NAA)とは，分析試料に熱中性子を照射して原子核と反応させ，そこから放出される放射線を測定して分析を行うものである。ここで放出される β 線や γ 線のエネルギーは放射性核種の半減期とともに放射性核種固有のものである。NAA では，β 線が連続スペクトルを示すエネルギーを放出するのに対して，γ 線は一定エネルギーのスペクトルを与える。また，β 線に比べ γ 線は透過力が強いことやエネルギー分解能の優れた Ge 半導体検出器による測定の容易さから，分析には γ 線を用いることが多い。γ 線エネルギー分解能の優れた Ge 半導体検出器を放射能の測定に用いることにより，化学分離をせずに多元素を同時に分析できる。そのため，放射化後に目的元素の化学分離操作を伴う RNAA(Radiochemical Neutron Activation Analysis)やその他の NAA 法と区別して，機器中性子放射化分析(INAA：Instrumental Neutron Activation Analysis)とも呼ばれる。Ge 半導体検出器を用いても γ 線のスペクトルが重なることがあるが，これは放射性核種

の半減期の違いを利用して測定時期を変えることにより，目的元素核種以外の γ 線によるバックグラウンドを低減させた状態で目的元素核種の γ 線を測定するなど，スペクトルの分解能増大と同様の効果を得ることができる。

ある元素を W(g)含む試料に中性子を照射したとき，(n,γ)反応により特定エネルギーの γ 線放出する放射性核種が生成されたとすると，その核種の誘導放射能 A(Bq)は以下の式(3.1)によって決定される。

$$A = \frac{W \times \theta \times N_A \times \sigma \times \phi \times 10^{-24} \times \{1 - \exp(-\varepsilon T_{irr}/T_i) \times \exp(-\varepsilon T_w/T_i)\}}{M} \qquad (3.1)$$

θ: 元素中の標的核種の存在率

N_A: アボガドロ数

σ: 熱中性子反応断面積(barn)

φ: 熱中性子束密度(n/cm^{2}s)

ε: 0.693(= ln2)

Ti: この反応でできる核種の半減期(h)

$Tirr$: 熱中性子照射時間(h)

Tw: 照射後取り出しまでの冷却時間(h)

M: 原子量

誘導放射能が精度よく計測されると，式(3.1)により目的元素の含有量が求められる。ここで，熱中性子束密度 φ は変動するために，校正用試料を同様にして測定して，式(3.1)より照射時の φ を求める。このような方法はフラックスモニタ法と呼ばれている。一般には，既知量の目的元素を含む比較標準試料を作成して分析試料と同時に照射し，得られた放射能の比較から分析試料中の目的元素を定量する方法(比較法)が用いられている。

放射化分析には以下のような優れた特徴がある。

・分析感度が高い

・非破壊分析である

・多元素同時分析である

・試料中の化学形態，化学平衡に影響されない

・試料の前処理が必要ないので，微量分析の際に問題となる試薬などによる汚染(不純物の混入)の恐れがない

熱中性子反応断面積 σ が大きい元素ほど熱中性子との反応性が高く，感度が高くなる。生成する放射性核種の寿命が短いほうが放射化されやすいが，半減期が数秒未満のような極端に短寿命な核種の場合は照射から測定までの時間が限られ，特殊な設備が必要な場合もある。照射後試料の取り扱い易さから，半減期数時間以上の核種の生成する元素が主な分析対象となることが多い。短所は放射能計測における計数誤差，熱中性子との反応性が低い元素や生成核種の半減期が極端に短い元素やγ線を放出しない生成核種の元素のように中性子放射化分析に適さない元素(C, N, O, P, S, Pb, Bi など)がある，乾燥試料であることなどがあげられる。

本研究では，乾燥した廃棄物熱処理残渣約 50~100mg をポリエチレン袋に二重に封入し，さらに外袋で封入して供試試料とした。熱中性子の照射は京都大学原子炉実験所圧気輸送管(照射孔：Pn-2)において行った。照射時間は，半減期が数日程度までの短寿命核種分析用試料においては照射時間 10 分，冷却時間約 24 時間で，半減期が数週間程度までの中寿命核種分析用試料においては照射時間 60 分，冷却時間約 7 日で，半減期が数週間以上の長寿命核種分析試料においては照射時間 60 分，冷却時間約 1 カ月で行った。放射能計測には，4096 チャンネル波高分析機付き Ge 半導体検出器 GEM-25185d(SEIKO EG&G 社製)を用いた。計測時間は短寿命核種および中寿命核種は 3600 秒で，長寿命核種は 7200 秒でそれぞれ行った。分析に使用した核種データを表に示した。生成放射能の計算は，計測データを以下のソフトで解析し，比較法により各試料中の元素濃度を定量した。比較法のための標準試料には都市ごみ焼却飛灰の標準試料である BCR176 を用い，約 25~50mg 封入したものを他の試料と同時に照射した。

解析には，InteractiveNAA，pkarea(SPECanal)，Fitzpeaks [11]の 3 種類のソフトを，整合性をとりつつ用いた。

3.4.6 X 線吸収微細構造(XAFS)

本研究では，試料を溶解などにより破壊することなく特定元素の化学形態の推定が可能な X 線吸収微細構造(XAFS)分析により，溶融飛灰，およびそれに種々の溶媒による処理を行った残渣中のアンチモン Sb について化学状態の推定および比較を行った。以下にその原理および実験方法を記す。

3.4.6.1 測定原理 [12]

図 3.4.1 に X 線吸収スペクトル模式図を示す。原子に X 線があたると，弾性散乱(Thomson 散乱)，回折，非弾性散乱(コンプトン散乱，ラマン散乱)といった現象が観察される。これらのうち内殻電子励起に伴うエネルギー損失であるラマン散乱を利用した測定法が，X 線吸収分光(XAS；X-ray Absorption Spectroscopy)である。X 線吸収スペクトルは，図 3.4.1(a)(X 線吸収スペクトル模式図)の

ように，内殻準位での吸光度の急激な立ち上がり(吸収端)と以降の緩やかな減衰を繰り返す。このうち，各吸収端付近の微細構造を X 線吸収微細構造(XAFS：X-ray Absorption Fine structure)と呼ぶ(図 3.4.1(b))。

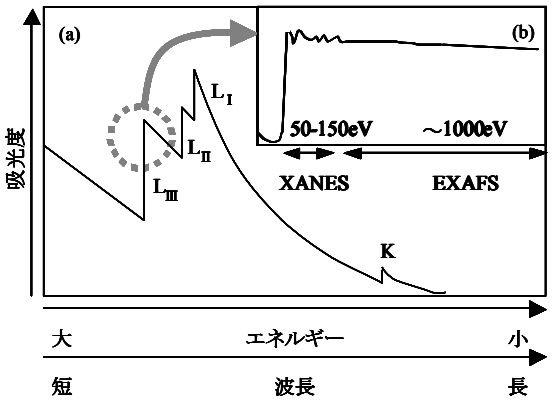


図3.4.1　X線吸収スペクトル模式図

XAFS は主に 2 つの部分に大別される。試料に照射する X 線のエネルギーを低エネルギー側から高エネルギー側へと徐々に変化させると，対象元素固有のエネルギーで急激に吸収が起こり，その後高エネルギー側にかけて吸収強度がゆっくりと減少する。急激な吸収が起こる際の X 線のエネルギーを特性吸収端エネルギーと呼ぶ。吸収端近くに現れる比較的鋭い吸収を X 線吸収端微細構造(XANES：X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼ぶ。それよりも高エネルギー側で約 1000eV の広い範囲にわたって弱い周期的吸収が出現する。この吸収が広域 X 線吸収微細構造(EXAFS：Extended X-ray Absorption Fine Structure)である。

X 線のエネルギーが対象原子の K 殻，L 殻などの軌道電子を励起させるに十分な値より大きくなると，X 線は共鳴吸収され光電子が球面波として放出される。吸収原子から直接放出される球面波（直接波）と，その波が周辺の原子（散乱原子）により散乱される散乱波との間に干渉がおこり，吸収端から高エネルギー側約 50-1000eV の領域に，この干渉に由来する EXAFS の振動が観測される。

一方，吸収端から約 50eV 以内に観測される鋭い振動が XANES である。この領域では光電子の運動エネルギーが小さいため，光電子は周囲の原子から強い散乱を受け，直接波と多重散乱波との干渉が重要になる。また，XANES は内殻電子がフェルミレベル近傍の空準位に励起される過程に対応するため，吸収原子の電子状態に関する情報を含んでいる。

3.4.6.2 測定施設の概要

本研究の XAFS 測定は大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構(KEK)物質構造科学研究所放射光科学研究施設の PF-AR(Photon Factory-Advanced Ring for pulse X-rays)内のビームライン AR-NW10A，(財)高輝度光科学研究センターの SPring-8(Super Photon ring-8GeV)内のビームライン BL01B1 で行った。PF-AR，および SPring-8 における蓄積リングの電子エネルギーはそれぞれ 6.5GeV，および 8GeV であり，臨界エネルギーはそれぞれ 26.3keV，および 28.9keV である。ビームラインは光源，フロントエンド部，輸送チャンネル部および実験ハッチからなる。PF-AR NW10A は 8-42keV，SPring-8 BL01B1 は 3.8-113keV までの放射光を調整でき，各施設とも可変傾斜配置二結晶分光器により，一組の分光器で広エネルギー領域の分光が可能である。

3.4.6.3 測定条件とサンプル準備

本研究では，Sb を対象として XAFS 測定を行った。各元素の既知物質からなる標準試料の XAFS 測定は，試料上流および下流の電離箱(ionization chamber)でのカウントの比を用いる透過法により行った。透過法用サンプルは，試料に吸収係数調整用の窒化ホウ素(BN)を加えさらにめのう乳鉢で約 15 分混合し，フーリエ変換赤外分光分析装置(FT-IR)用の錠剤成型機でディスク状に成型後，ポリエチレンバックにシーラーで密封して供試した。溶融飛灰および溶媒処理残渣中の Sb の XAFS 測定は，Sb 濃度が約 10,000~20,000mg/kg のものは標準試料同様透過法で，10,000mg/kg 未満のものは光源と 90°の向きに設置した 19 素子 Ge 半導体検出器(19-SSD : 19 elements Solid State Detector)を用いる蛍光法により行った。蛍光法用サンプルは，溶融飛灰および溶媒処理残渣を乾燥機中 105℃で乾燥後ポリエチレンバッグに保存したものを供試した。代表的な測定条件を表 3.4.3 に示す。また，今回用いた標準試料を表 3.4.4 に，XAFS 測定を行ったサンプルを表 3.4.5 に示す。

表 3.4.3　代表的な測定条件

Element	Sb
Edge	K
Monochromator	Si(311)
Initial energy(eV)	30156
Final energy(eV)	31790
Step(eV)	0.5～10
Facility	PF-AR NW10A SPring-8 BL01B1

表 3.4.4　用いた標準試料

Sb化合物
$KSb(OH)_6$
Tripuhyite
Sb(V) sorbed on delta-MnO2
Sb(V) sorbed on Goethite
Sb(V) sorbed on Ferrihydrite
Sb_2O_5
Sb_2O_3
Sb_2S_5
Sb_2S_3
Sb

表 3.4.5　XAFS 測定サンプル

測定サンプル
溶融飛灰E
蒸留水洗浄残渣
硫酸抽出残渣
硝酸抽出残渣
塩酸抽出残渣
熱水抽出残渣
酢酸抽出残渣
酢酸NH_4抽出残渣
酢酸Na抽出残渣
クエン酸抽出残渣
水酸化Na抽出残渣

3.4.6.4 解析

本研究では Sb K-edge XAFS について XANES および EXAFS 解析を行った。以下に解析手順を示す。

・XANES

計測された X 線吸収スペクトルには，注目している核電子による吸収以外に，他の元素や他の核電子による吸収などが含まれるので，まずこれらを除去する必要がある。これらの除去は吸収端よりも低いエネルギー側(pre-edge)の区間を選んで適当な式で表し，吸収端より高エネルギーの領域へ外挿したものを差し引くことにより行う。規格化は対象となるスペクトルを定量的に扱うために行い，おおよそ吸収端後 50eV 前後の高さを 1 とする。こうして得た測定試料のスペクトルを標準試料のスペクトルと比較し，試料のスペクトルが標準試料によって表されると考え，指紋的な解析(パターンフィッティング)を行い指紋的に解析した。これは，測定試料のスペクトルを標準試料のスペクトルの線形重ね合わせ(LCF: Linear Combination Fit)で表現することにより，測定試料中対象元素のおおよその化学形態存在比

(対象元素あたりの mol%元素)を求めることができる。その際，標準物質のスペクトルの和で合成されるスペクトルと対象試料のスペクトルとの差を表す値を R 値と呼び，R 値の値が小さいほど合成スペクトルが対象試料のスペクトルをよく再現できている。R 値は以下の式で表わされる。

$$R = \frac{\sum (XANES_{measd} - XANES_{calcd})^2}{\sum (XANES_{measd})^2} \qquad (3.2)$$

・EXAFS

EXAFS 振動は，主に吸収原子の周辺約 3～4Åの原子分布を反映するといわれる。第一近接原子はほぼこの範囲に含まれ，第二近接原子の変化も得られる可能性がある。

解析は，測定データからバックグラウンドによる吸収分を除き EXAFS 振動を抽出し，強度をエネルギー(eV)から波数(/Å)の関数に変換し k^3 の重みをかける。以上より得られる関数は sin 関数でありフーリエ変換を行うと結合距離に対応した対象元素を中心とする動径構造関数が得られる，という手順で行う。通常，EXAFS 抽出振動の形状比較および指紋的解析(XANES のパターンフィッティングと同様)，またはフーリエ変換スペクトルのカーブフィッティングを行う。カーブフィッティングは，フーリエ変換スペクトルをピーク毎に分けて逆フーリエ変換を行い，McKale の一回散乱理論や FEFF の多重散乱理論を用いて計算された理論スペクトルと比較することにより，結合距離や位相数などをもとめる。

以上の XANES 解析および EXAFS 解析は XAFS 解析用ソフト REX-2000 Ver.2.5（理学電機社製）を用いて行った。

3.5 蒸留水洗浄実験

3.5.1 概要

本研究で扱う試料の種類は大きく分けると，都市ごみ焼却灰，都市ごみ焼却飛灰，都市ごみ灰溶融飛灰，都市ごみガス化溶融飛灰，下水汚泥焼却灰，下水汚泥溶融施設残渣の 6 つに大別される。都市ごみ溶融飛灰の溶媒抽出法に関する研究は種々存在し，抽出の第一段目に蒸留水を用いた洗浄を行うことで，金属回収を阻害する Na，K，Ca，Cl などの水溶性元素を大量に溶解させ，その後の有価金属回収をスムーズに行えることが知られている[13)~15)]。しかし，今回扱う都市ごみ焼却残渣以外の下水汚泥焼却灰や下水汚泥溶融施設残渣に関しての知見は乏しい。そこで，都市ごみ溶融飛灰からの金属回収の前処理として広く用いられている蒸留水洗浄の効果の比較を 6 つの残渣に対して行った。測定元素は，水溶性が高く，有価金属回収の阻害物質として知られている Na，K，Cl，Ca，さらに本研究の対象元素である Fe，Pb，Zn，Au，Pd，Pt，Ag，Sb の計 12 元素の測定を行った。

3.5.2　実験方法

試料 5.0g を 100mL のポリエチレン容器にとり，蒸留水を 50mL 加えて 1 時間の振とう抽出を行った。なお，固液比に関しては，河合が実験で求めた最適条件である 10 とした [16]。振とう機は YAMATO 製 SA300 を用いた。振とう後の残渣は 5 種 C のろ紙でろ過した後，105℃の乾燥機で約一日乾燥を行った。なお，実験条件は全て河合 [16]が実験により求めた最適条件を用いた。表 3.5.1 に実験で用いた廃棄物熱処理残渣試料と評価項目を示す。都市ごみ焼却灰と焼却飛灰は同じ施設のものをそれぞれ 3 つ用いた。都市ごみ溶融飛灰については，灰溶融飛灰のうち溶融形式の違う溶融飛灰 E, F を，ガス化溶融飛灰のうち比較的濃度が大きくかつばらつきが少なく測定できていたガス化溶融飛灰 K, N を選択し，下水汚泥焼却灰は 8 つあるうちの貴金属濃度が比較的高かったもの汚泥焼却灰 V，比較的低かった汚泥焼却灰 Q，平均値に近かった汚泥焼却灰 R を代表して選択し，その中でも 3.8 節の実験に用いるものを濃度測定の対象試料とした。下水汚泥溶融飛灰は 1 つしかなかったためそれを用いた。その他の下水汚泥溶融処理中に発生する各種サンプルに関しては金属の含有濃度が比較的高かった 3 つを同じ施設 B から代表して選択した。施設 B の選択に関しては，施設 C はサンプリングした発生固形物がスラグと廃熱ボイラダストだけで種類が乏しく，施設 D はサンプリングした時期が試料によって若干ではあるが違ったため，同じ実験操作の比較対象試料として施設 B の試料が一番適切であると考えた。

表 3.5.1　実験で用いた廃棄物熱処理残渣試料と評価項目

評価項目		pH	減容化率	洗浄前後の元素分布
都市ごみ焼却灰	焼却灰B2	○	○	
	焼却灰D1	○	○	○
	焼却灰D2	○	○	
都市ごみ焼却飛灰	焼却飛灰B2	○	○	
	焼却飛灰D1	○	○	○
	焼却飛灰D2	○	○	
都市ごみ灰溶融飛灰	溶融飛灰E	○	○	○
	溶融飛灰F	○	○	
都市ごみガス化溶融飛灰	溶融飛灰K	○	○	○
	溶融飛灰N	○	○	
下水汚泥焼却灰	下水汚泥焼却灰V	○	○	○
	下水汚泥焼却灰H	○	○	
	下水汚泥焼却灰P	○	○	
下水汚泥溶融施設残渣	下水汚泥溶融飛灰	○	○	○
	施設B炉内ダスト	○	○	
	施設B廃熱ボイラダスト	○	○	
	施設B空気予熱機後段	○	○	○

3.6　洗浄後残渣の溶媒抽出実験

3.6.1　概要

3.6 で行った蒸留水洗浄実験において特に減容効果の大きかった都市ごみ溶融飛灰の洗浄後残渣を試料として，亜鉛や鉛の回収に一般的に用いられているものを中心とした各種溶媒を用いて溶媒抽出を行った。溶媒抽出法は，水溶液中に ppm オーダーの薄い濃度で含まれている貴金属の分

離，回収には溶液の撹拌に要するエネルギーが大きくなることから必ずしも適していない[17]とされているが，亜鉛，鉛の回収プロセスの副産物として貴金属の回収が行えると考え実験を行った。溶媒抽出の過程における金，銀，アンチモン，白金，パラジウムの挙動を明らかにすることが本実験の目的である。なお，本実験では前述の 5 元素および溶融飛灰中の主要金属である亜鉛，鉛，鉄の濃度，抽出率も併せて測定を行った。

3.6.2　実験方法

本実験では，溶融飛灰からの亜鉛，鉛の回収の際に副産物として貴金属やレアメタルも副産物として回収できれば循環型利用のプロセス構築に寄与するところは大きいと考え，既存の研究で焼却飛灰および溶融飛灰中の亜鉛や鉛の溶媒抽出が検討されてきたものを中心に，硫酸，硝酸，塩酸，熱水，酢酸，酢酸アンモニウム，酢酸ナトリウム，クエン酸，水酸化ナトリウムの計 9 つの溶媒に対して各種条件で実験操作を行い貴金属およびレアメタルの挙動を把握した。以下にその詳細を示す。

(1) 硫酸，硝酸，塩酸，酢酸，酢酸アンモニウム，酢酸ナトリウムについて

これらの溶媒を用いた実験は全て常温条件下で行った。以下に実験手順を示す。

蒸留水洗浄後の残渣 10g をガラスビーカーにとり，後述する固液比で溶媒を入れた後にジャーテスタ(MIYAMOTO CORPORATION 製，JAR-TESTER)を用いて後述の時間攪拌した。攪拌後は 3000rpm で 10 分遠心分離してから 0.45μm メンブランフィルター(ADVANTEC 社製，型番：10520100)を用いて吸引ろ過により固液分離した。残渣にはイオン交換水を少量加え，再度 3000rpm で 5 分遠心分離してから吸引ろ過した。この洗液も先に固液分離したものに加えた。ろ過を終えた残渣は 105℃の乾燥機で約一日乾燥させた。

(2)熱水，水酸化ナトリウムについて

これらの溶媒を用いた実験は溶媒の温度条件を 90℃で固定して行った。これは，岡田ら[18]が行った水酸化ナトリウム水溶液での溶媒抽出の実験における最適条件を用いた。熱水については，温度が同じ条件においての比較対象として水酸化ナトリウム水溶液と同じ 90℃と定めて実験を行った。以下に実験手順を示す。

蒸留水洗浄後の残渣 10g をガラスビーカーにとり，90℃に加熱した溶媒を入れた後に，マグネチックスターラー付きのホットプレート上の 90℃の湯浴中で攪拌した。撹拌にマグネチックスターラー付きのホットプレートを用いたのは先行研究の岡田らと同じである。なお，攪拌後の操作は(1)と同じである。

(3)クエン酸について

クエン酸を用いた実験は，0.0001M クエン酸を入れたガラスビーカーに，1M 塩酸を滴下しながら pH4 で維持させながら行った。なお，これは斎藤ら [19]の行った実験において最も亜鉛と鉛を抽出できた最適条件を用いた。以下に実験手順を示す。

蒸留水洗浄後の残渣 10g をガラスビーカーにとり，クエン酸濃度 0.0001M を入れた後に，マグネチックスターラー付きのホットプレートで撹拌した。pH メーターを入れたままで 1M 塩酸を滴下しながら pH をおよそ 4 で固定した。撹拌にマグネチックスターラー付きのホットプレートを用いたところも先行研究の齋藤ら [19]と同じである。なお，攪拌後の操作は(1)と同じである。

表 3.6.1 に実験条件を示す。なお，亜鉛や鉛の回収を目的としている研究が見当たらなかったが，代表的な酸である硝酸，酢酸，試薬を加えない熱水に関しても実験を行った。硝酸の実験条件は比較のため塩酸と同じにした。酢酸の実験条件は比較のため酢酸アンモニウムの条件と同じとした。熱水は比較のため水酸化ナトリウムの温度と同じとした。

表 3.6.1　実験条件

	硫酸	硝酸	塩酸	熱水	酢酸	酢酸アンモニウム	酢酸ナトリウム	クエン酸	水酸化ナトリウム
撹拌時間(min)	60	60	60	60	60	60	60	60	5
液固比(L/S)	20	5	5	–	20	20	10	20	10
撹拌速度(rpm)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
濃度	3.88vol%	3N	3N	–	1N	1N	3N	1N	3N
温度(℃)	25	25	25	90	25	25	25	25	90

3.7　4 段階逐次抽出実験

3.7.1　概要

河合 [16]は都市ごみ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効果的な回収法を検討している。逐次抽出法とは [20]，各種溶媒により，重金属を逐次抽出していくもので，重金属の存在形態別に選択的に分画を行うことができる。河合はこの抽出法において 1 段階目に水を，2 段階目に酢酸アンモニウムを，3 段階目に硫酸を，4 段階目に酢酸ナトリウムを用いるプロセスにより溶融飛灰中の 97%の亜鉛と 85%の鉛を抽出した。このとき純度 49%の亜鉛回収物と純度 45%の鉛回収物が得られ，残渣重量は元飛灰の 10%となった。一方，本研究で行った各種廃棄物熱処理残さの貴金属の濃度測定では，下水汚泥焼却灰中の貴金属の濃度が都市ごみ溶融飛灰の数倍高いという結果が得られた。そこで，過去に溶融飛灰を対象として行われた 4 段階逐次抽出実験を下水汚泥焼却灰に適用し，各金属が亜鉛や鉛と抽出され，その精錬工程で副産物として回収できるのかどうかを検討するために，本実験を行った。

3.7.2　実験方法

抽出プロセスは図 3.7.1 の通りである。1 段目の蒸留水による抽出では，試料 20gをビーカーにとり，表 3.7.1 の最適条件により抽出を行った。攪拌にはジャーテスタ(MIYAMOTO CORPORATION 製，JAR-TESTER)を用いた。攪拌後そのままろ過するとろ紙がつまりやすいという理由から 3000rpm で 10 分遠心分離してから 0.45μm メンブランフィルター(ADVANTEC 社製，型番：10520100)を用いて吸引ろ過により固液分離した。残さには蒸留水を少量加え，再度 3000rpm で 5 分遠心分離してから吸引ろ過した。この洗液も先に固液分離したものに加えた。

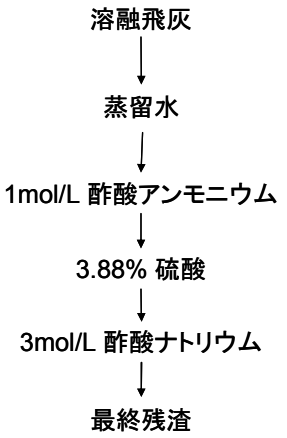


図 3.7.1　抽出プロセス

表 3.7.1　最適条件

	抽出溶媒	固液比(L/S)	攪拌時間	抽出溶媒濃度
一段階目	蒸留水	10	1h	-
二段階目	酢酸アンモニウム	20		1mol/L
三段階目	硫酸	20		3.88vol.%
四段階目	酢酸ナトリウム	10		3mol/L

次に 2 段目として酢酸アンモニウムによる抽出を行った。蒸留水による抽出後の残さを 105℃の乾燥機で約 1 日乾燥させたものに対して，河合 [16]の実験における最適条件により抽出を行い，蒸留水の場合と同様の方法で固液分離し（洗液には蒸留水を使用），溶液中の各元素濃度を測定した。
3，4 段目についてはそれぞれ硫酸，酢酸ナトリウムを用いて同様に抽出，固液分離を行った。各段階で攪拌後に抽出液の pH を pH メーター(堀場製作所製，pH METER D-22)で測定した。

参考文献

1) 樋口能士：焼却灰，焼却飛灰，溶融飛灰におけるレアメタルの賦存量と回収可能性に関する調査研究，「大阪湾圏域における廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」調査研究報告書（2008）
2) 肴倉宏史，小口正弘，寺園淳：焼却・溶融実処理プロセスにおける希少金属等 54 元素の分配と変動，第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集，pp.407-408 (2010)
3) Eiji Fujimori，Kazuaki Minamoto，Hiroki Haraguchi：Comparative Study on the Distributions of Precious Metals (Ru，Rh，Pd，Pt，and Au) in Industial Waste Incineration Ashes as Determined by Tellurium Coprecipitation and ICP-MS，*Bull. Chem. Soc. Jpn.*，Vol.78，pp.1963-1969 (2005)

4) 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝哲夫:機器分析のてびき 3, 共立出版, pp.43-72 (1996)
5) 日本コンクリート工学協会:JCI-SC4 硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法, JCI 規準集, pp.106-126(2004)
6) 中塚大輔:京都大学大学院工学研究科修士論文(1999)
7) 橋本芳一, 大歳恒彦著、日本分析化学会編:機器分析実技シリーズ, 放射化分析法・PIXE 分析法, 共立出版株式会社 (1986)
8) 環境庁監修, 浮遊粒子状物質対策検討会:浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル, 東洋館出版社, (1997)
9) 伊藤泰男, 海老原充, 松尾基之 監修・編集, 放射化分析研究会:放射化分析ハンドブック 確度の高い多元素同時微量分析への実践, 社団法人日本アイソトープ協会(2004)
10) 高岡昌輝, 中塚大輔, 武田信生, 藤原健史:ごみ焼却飛灰中元素の定量に関する蛍光 X 線分析法の適用性, 廃棄物学会論文誌, 11(6), pp.333-342 (2000)
11) Fitspeaks:http://www.jimfitz.demon.co.uk/fitzpeak.htm 2012.2.2 閲覧
12) 太田俊明:X 線吸収分光法－XAFS とその応用－, アイシーピー (2002)
13) 水谷聡, 渡辺信久, 橋本健:溶融飛灰からの重金属類と塩分の湿式分離の試み, 第 16 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.893-895 (2006)
14) 橋本瞳:都市ごみ焼却灰中塩素の効率的除去と除去機構の解明, 京都大学工学研究科 都市環境工学専攻 修士論文 (2007)
15) 岡田敬志, 牧志諒, 東條安匡, 松藤敏彦:溶融飛灰中の塩素除去法に関する研究, 第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.619-621 (2006)
16) 河合利幸:溶媒抽出法による溶融飛灰からの亜鉛および鉛の回収, 京都大学修士論文(2003)
17) 坂本大輔, 山川徹郎, 成田弘一, 田中幹也:溶媒含浸法を利用した有用金属回収技術の開発－溶媒含浸繊維によるパラジウムの回収－, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, Vol.5 , pp. 10-13 (2006)
18) 岡田敬志, 松藤敏彦, 東條安匡:Ca, Si 含有量に基づく溶融飛灰からの Pb, Zn 回収方法選択に関する研究, 廃棄物学会論文誌, Vol.18, No.1, pp.8-19 (2007)
19) 齋藤千愛, 岡田治樹, Monica Joy Titus, 吉岡敏明, 溝口忠昭:有機酸を用いた都市ごみガス化溶融飛灰からの重金属浸出, 廃棄物学会論文誌, Vol.18, No.3, pp.157-166 (2007)
20) 高岡昌輝, 蔵本康宏, 武田信生, 藤原健史:逐次抽出法による飛灰中の亜鉛, 鉛, 銅およびカドミウムの化学形態推定, 土木学会論文集, No.685/VII-20, pp.79-90(2001)

第4章　結論

4.1　まとめ

本研究では、溶融炉の負荷削減として、溶融対象物、主に焼却飛灰の湿式脱塩とともに、飛灰中に含まれる有用金属を回収することを検討した。具体的には、焼却飛灰を対象として、マイクロバブル浮選を利用した、飛灰中重金属の分離回収を行い、次に、溶融飛灰を対象として、飛灰中重金属の種々の酸による抽出と、イオン液体を用いた、抽出液中重金属類の濃縮を行った。

第 2 章においては、硫化処理を行った焼却飛灰について、マイクロバブル浮選により、重金属の分離濃縮試験を行った。その結果、一定条件の下で、硫化処理により、回収率および濃縮係数が上昇し、回収率は 85%以上、濃縮係数は 1.1～1.3 であり、浮選により飛灰中重金属を分離濃縮できる可能性が示された。

第 3 章においては、飛灰中の水溶性塩類の除去と、重金属の抽出を達成するため、まず溶融飛灰を対象とし、3 種類の酸を用いて、重金属の抽出を行い、液固比、抽出時間、抽出温度、酸濃度、前洗浄の有無等の影響を明らかにした。また、飛灰からの重金属の酸抽出の次の工程として、4 種類のイオン液体を用い、溶融飛灰の酸抽出液と液液抽出を行って、Cu、Zn、Pb、Cd の濃縮特性を実験的に調査した。得られた知見を以下に示す。

1) 溶融飛灰の性状分析より、アルカリ金属が約 30%含まれ、それらは塩素と結合し、水溶性塩類の形で存在していることが示唆された。
2) 酸抽出の前処理として水洗を行い、溶融飛灰中の水溶性塩類の約 80%を除去することができた。水洗の最適条件としては、液固比として 10/1 以下、洗浄時間は 1h 以下が望ましい。ただし Cd は水洗により溶出するため回収を考える場合は水洗廃液から回収するべきである。
3) 水洗の有無が酸抽出に与える影響を実験的に評価した結果、水洗により、酸抽出による抽出率がほとんどの元素で増加した。これは水溶性塩類をあらかじめ除去していることが原因と考えられた。
4) 酸抽出において、Cu、Zn を効果的に抽出するためには、酸濃度 5%以下、抽出温度は 30℃、抽出時間は 30min が望ましいと考えられた。液固比は Cu の場合は 5/1 が望ましいが、Zn の場合は、液固比が高いほうが望ましい。
5) イオン液体による、飛灰の酸抽出液の液液抽出結果からは、抽出液:イオン液体比＝1:1 で、イオン液体の種類にかかわらず、Al、Cr、Pb、Zn が選択的に抽出できる可能性が示唆された。

4.2　今後の課題

マイクロバブルによる重金属の回収においては、飛灰濃度、最適な捕集剤の選定、添加量の決定

等、最適な浮選条件を明らかにし、濃縮係数をさらに上昇させる必要がある。また、イオン液体による重金属の濃縮に関しては、今後、抽出液/イオン液体比を大きく変化させた実験や、種々のイオン液体を検討すること、模擬溶液での基礎検討を進めることにより、特定の元素を選択的に抽出することが課題となる。またイオン液体はコスト的にも高価であるため、再利用を検討することも重要になると考えられる。

第 4 章　実験結果および考察

4.1　供試試料の組成

都市ごみ焼却残渣の組成を表4.1.1に示す。また，下水汚泥熱処理残渣の組成を表4.1.2に示す。なお，本組成はXRFを用いて2回測定し，平均値を示した。

表 4.1.1　都市ごみ焼却残渣の組成　(N=2)　単位: wt%

	Si	Al	Fe	Ca	Mg	P	Na	K	Cl	Pb	Zn	Cu	Mn	Ti
焼却灰A1	8.98	5.93	3.33	16.7	1.12	1.03	N.D.	1.06	9.9	0.0332	0.373	0.339	0.0652	0.656
焼却灰A2	12.5	7.43	2.91	13.1	1.49	1.07	2.57	0.853	0.815	0.0466	0.444	0.0719	0.0761	0.437
焼却灰B1	10.8	5.29	3.02	9.99	1.21	1.65	1.76	1.14	1.04	0.0245	0.124	0.105	0.0725	0.533
焼却灰B2	10.3	4.5	2.25	10.3	1.21	1.77	1.72	1.12	1.23	0.0871	0.193	0.11	0.0621	0.47
焼却灰C1	14.9	7.4	2.98	9.73	1.18	0.734	2.58	0.967	0.727	0.0465	0.212	0.0964	0.0829	0.433
焼却灰C2	13.1	7.54	2.76	12.7	1.51	0.875	2.33	1.23	0.863	0.0433	0.359	0.153	0.0744	0.573
焼却灰D1	11	6.22	2.15	13.5	1.51	0.912	2.29	1.1	0.977	0.149	0.408	0.121	0.0677	0.589
焼却灰D2	10.5	8.05	3.12	12.2	1.55	0.861	2.05	0.958	0.936	0.0245	0.237	0.408	0.0776	0.613
焼却飛灰B2	2.64	1.24	0.305	26	0.876	0.336	2.93	3.53	17.3	0.173	1.04	0.0713	0.032	0.351
焼却飛灰C2	5.65	3.34	0.692	16.2	2.13	0.636	6.68	5.23	13.4	0.262	1.27	0.194	0.0549	0.88
焼却飛灰D1	5.26	2.83	1.02	22.1	1.51	0.578	6.39	6.16	21.2	0.227	1.71	0.0831	0.0606	0.747
焼却飛灰D2	4.38	2.00	0.686	18	1.12	0.399	5.82	5.97	21	0.217	1.52	0.068	0.046	0.485
溶融飛灰E	3.27	0.397	0.467	0.514	0.0536	11.5	20	34.1	1.56	6.17	0.592	0.0172	N.D.	N.D.
溶融飛灰F	0.15	0.162	0.308	21.8	0.341	0.0963	7.85	6.96	31.2	0.386	1.41	0.856	0.0175	N.D.
溶融飛灰G	0.0515	0.0871	0.0354	0.143	N.D.	0.0418	14.4	20.9	33.2	1.03	5.32	0.239	N.D.	N.D.
溶融飛灰H	0.27	0.233	0.866	0.394	N.D.	0.155	15.1	9.17	27.2	4.63	15.4	0.0247	N.D.	N.D.
溶融飛灰I	5.42	1.77	0.728	19.1	0.93	0.704	8.12	6.01	25.1	0.243	0.877	0.364	0.0436	0.729
溶融飛灰J	5.42	1.77	0.631	20.4	0.902	0.605	4.38	3.61	12.7	0.126	0.869	0.353	0.0322	0.544
溶融飛灰K	6.86	2.84	0.932	16.7	1.71	1.20	9.28	8.32	19.7	0.217	1.28	0.426	0.0436	1.42
溶融飛灰L	6.84	3.12	1.46	14.2	1.69	1.07	8.47	6.15	17.9	0.292	1.78	0.617	0.154	1.4
溶融飛灰N	6.08	1.79	0.786	18.7	0.987	0.706	5.92	5.31	18.9	0.169	1.07	0.175	0.0304	0.739
溶融飛灰O	3.09	2.09	0.467	18.8	0.803	0.528	7.45	6.05	15.8	0.776	4.4	0.237	0.0755	0.403

表 4.1.2　下水汚泥熱処理残渣の組成　(N=2)　単位: wt%

施設A	下水汚泥	O	Sn	Ca	P	Si	S	C	Al	K	Zn	Fe	Na	Mg	Cu	Ti	Pb	N	Ba	As	Bi	Cr	Mn	Cl	Rb	Ga	Ni	Br
施設B	流動炭	45.6	11.1	8.07	7.95	6.18	4.5	4.14	3.17	3.11	1.88	1.82	0.739	0.425	0.26	0.22	0.202	0.199	0.0645	0.0624	0.0579	0.0569	0.0543	0.0273	0.0221	0.0148	0.0147	0.011
	コークス	C	O	Si	Al	Fe	S	Ca	Na	K	Mg	Ti	P	W	Sr	Ba												
		87.4	7.67	1.96	1.03	0.478	0.464	0.434	0.124	0.122	0.119	0.0663	0.0561	0.0453	0.0239	0.0169												
	スラグ	O	Ca	Si	Al	P	Fe	C	Mg	K	S	Ti	Ba	Na	Sr	Mn	Cu	Zr	Cr	W	Co							
		40.9	22.7	14	6.61	4.12	3.67	3.27	2.17	0.61	0.508	0.486	0.419	0.328	0.0681	0.0458	0.0331	0.0313	0.025	0.0192	0.0121							
	石灰石	O	Ca	C	Si	P	Fe	Al	Sr	Mn																		
		46.2	34.5	18.9	0.178	0.0459	0.0442	0.0282	0.0173	0.0116																		
	砕石	O	Si	C	Ca	Al	Fe	Mg	K	Na	Ti	P	Mn	Pb	Sr	S	Cr	Zr										
		50.9	21	7.51	5.97	5.91	2.65	2.09	1.96	1.34	0.362	0.0992	0.0436	0.023	0.0203	0.0185	0.015	0.014										
	炉内ダスト	O	C	Ca	P	Si	Al	Fe	K	Mg	S	Na	Ti	Ba	Cr	Zn	Cl	Cu	Sr	Mn	Ni							
		39.7	22.5	12.3	8.88	5.93	3.26	2.39	1.87	0.937	0.712	0.495	0.233	0.191	0.138	0.132	0.0991	0.0807	0.0322	0.0314	0.0163							
	湿式電気集塵機 WEPダスト	Si	C	Ag	P	Sn	I	Br	K	Fe	Cl	Al	Ca	Mg	Zn	Ti	S	Na	Pb	Cr	Hg	Mn	Bi					
		52.9	35.5	5.03	1.87	1.41	0.621	0.584	0.322	0.318	0.278	0.275	0.235	0.205	0.0913	0.0739	0.0533	0.042	0.0406	0.0394	0.0286	0.0274	0.0133	0.0104					
	廃熱ボイラダスト	O	P	Si	K	C	Ca	Al	Zn	Fe	Na	Mg	Sn	Ti	Pb	Cu	Cl	S	Ba	Cr	Ga	Mn	Rb	Zr					
		48.3	18.5	10.4	7.55	6.12	1.9	1.84	1.41	1.39	1.27	0.456	0.166	0.165	0.132	0.0654	0.0417	0.0305	0.028	0.0276	0.0253	0.0225	0.0215	0.01					
	空気予熱機前段	O	P	Si	Ca	C	K	Al	Fe	Na	Zn	Mg	Ti	S	Cu	Ba	Pb	Mn	Sn	Sr	Rb	Cr	Zr						
		47.9	18.4	8.58	7.12	4.73	4.51	3.2	1.94	1.08	0.976	0.752	0.278	0.0851	0.0808	0.0712	0.0573	0.0422	0.0422	0.0214	0.0169	0.0157	0.0119						
	空気予熱機後段	O	P	C	Si	Ca	K	Al	Fe	Zn	Mg	Ti	Cl	Ba	S	Cu	Pb	Sn	Mn	Sr	Cr	Rb	Zr	Ga					
		45.5	17.6	13.6	6.56	5.42	4.53	2.66	1.42	1.17	0.646	0.195	0.158	0.104	0.0917	0.0794	0.0709	0.0671	0.0253	0.0252	0.0164	0.015	0.0113	0.0105					
	脱水ケーキ	O	Si	P	Al	Ca	S	Fe	Mg	K	Cl	Na	Zn	Ti	Ba	Cu	I	Cr	Mn	W									
		53.8	33.2	3.65	2.41	1.59	1.54	1.08	0.886	0.535	0.512	0.171	0.13	0.123	0.122	0.0644	0.0295	0.0228	0.0136	0.0128	0.0109							
	乾燥後投入ダスト	C	O	N	Si	P	Fe	S	Al	Ca	Mg	K	Cl	Na	Zn	Ti	Ba	Mn	Cu	I								
		49.6	32.9	6.52	2.27	2.22	1.54	1.32	1.22	0.959	0.432	0.371	0.132	0.132	0.107	0.0752	0.0484	0.0351	0.0314	0.0132								
	鉄粉	Fe	O	C	Si	Ca	K	Al	Fe	Zn	Mg	Ti	S	P	Mn	Cr												
		86.9	9.4	2.74	0.424	0.357	0.058	0.043	0.0282	0.0242	0.0214	0.0129																
	スラグ	O	Fe	Si	P	Ca	Al	C	Mg	K	Na	Ba	Ti	Mn	S	Cu	Sr	Zn	Cr	W	Zr	Cl	Ni					
		44.3	15	11.2	8.28	7.21	5.69	2.55	1.82	1.61	0.866	0.576	0.355	0.16	0.148	0.0947	0.044	0.0436	0.0392	0.0339	0.03	0.0191	0.0165						
	消石灰	Ca	O	Si	Sr	S	Fe	Al	P																			
		52.4	47.3	0.134	0.0874	0.0652	0.0449	0.0435	0.0111																			
施設C	廃熱ボイラダスト	O	P	B	Si	Fe	Zn	Ca	C	Na	K	S	Al	Mg	Sn	Cl	Cr	Pb	Cu	Ti	Ni	Mn	Ba	Br	Sr	Ga	Bi	Zr
		45.5	11.7	6.26	6.23	6.12	4.97	3.96	3.92	2.78	2.71	2.26	1.31	0.502	0.448	0.346	0.285	0.147	0.123	0.107	0.102	0.073	0.061	0.0312	0.0201	0.0155	0.0106	0.01
	砕石	O	Si	Ca	Al	Fe	Mg	K	Na	Ti	S	P	Mn	Sr	W	Cr	Zr											
		52.7	23.6	8.99	5.88	2.53	1.99	1.91	1.69	0.34	0.104	0.103	0.0522	0.031	0.0205	0.0157	0.0116											
	石灰石	O	Ca	Si	Al	Fe	P	Cr																				
		52.9	46	1.02	0.027	0.0217	0.018	0.0132																				
	乾燥汚泥	C	O	Ca	N	Si	P	Al	Mg	S	Fe	K	Na	Ti	Zn	Ba	Cl	Mn	Cu	Sr								
		50.3	34.1	3.17	2.95	2.54	2.47	1.64	0.693	0.69	0.541	0.454	0.0959	0.0694	0.0642	0.0594	0.0577	0.0234	0.0207	0.01								
施設D	整備時廃熱ボイラ	O	P	K	Si	C	Na	Zn	Ca	Mg	Fe	Al	Cu	Pb	Sn	Mn	Rb	Ga	Ti	Cr								
		46.4	26.1	13.8	3.09	2.99	2.62	2.3	0.977	0.763	0.28	0.201	0.15	0.106	0.105	0.0439	0.0264	0.02	0.0175	0.0148								
	炉内ダスト下段	O	Ca	P	Si	Al	C	K	Fe	Mg	Na	S	Zn	Ti	Ba	Cu	Mn	Sr	Sn	Zr	Cr							
		44.4	18.7	10.2	9.69	5.7	3.29	2.38	1.92	1.5	0.519	0.375	0.353	0.318	0.283	0.0724	0.0559	0.0484	0.0374	0.0219	0.0138							
	炉内ダスト中段	O	P	K	Si	Ca	Al	Na	Zn	Fe	Mg	Ti	Cu	Sn	Pb	Ba	Mn	Sr	Cr	Rb								
		48.1	23.1	8.45	7.6	5.66	2.5	1.33	1.04	0.979	0.636	0.246	0.0788	0.0694	0.0504	0.0429	0.0364	0.0181	0.0178	0.016								
	炉内ダスト上段	O	P	K	Ca	Si	C	Al	Fe	Na	Mg	Zn	Ti	Cu	Mn	Pb	Sn	Sr	Rb	Cr	S							
		48.2	23.8	6.34	6.03	5.28	2.89	2.34	2.25	0.898	0.747	0.666	0.353	0.072	0.0523	0.0308	0.0298	0.0191	0.0147	0.0131	0.0101							
	空気予熱器	O	P	K	Si	Ca	Al	P	Mg	C	Fe	Na	Mg	Zn	Ti	Sn	Cu	Ba	Pb	Mn	Cr	Rb	Sr	Ga				
		48.4	24.6	9.93	5.75	3.9	2.97	1.5	1.08	0.635	0.595	0.258	0.102	0.0817	0.0492	0.0393	0.0369	0.0193	0.0192	0.0163	0.0128							
	スラグ	O	Ca	Si	Al	P	Mg	C	Fe	K	Ti	Ba	Na	S	Mn	Sr	W	Cu	Zr	Cr								
		43	22.3	13.4	6.49	5.25	3.2	2.74	1.41	0.571	0.414	0.409	0.372	0.265	0.0907	0.0687	0.028	0.0249	0.0192	0.0166								
下水汚泥燐副炭	施設P	O	P	Si	Fe	Al	Ca	Mg	K	S	Ba	Zn	Na	Ti	Mn	Cu	Cr	Sr	Sn	Zr	Ni	Cl	Pb	Br				
		48.1	12.5	10.9	9.27	6.32	5.06	2.44	2.02	0.638	0.573	0.535	0.499	0.436	0.201	0.177	0.0491	0.0478	0.0391	0.035	0.0326	0.0269	0.016	0.0079				
	施設Q	O	Si	Al	P	Fe	C	Ca	Mg	K	Zn	Ti	Na	Mn	Ba	S	Cr	Cu	Ni	Sn	Zr	Sr	Cl	Co	Pb	Rb	Br	
		48.9	15.1	8.02	7.7	6.7	3.73	3.37	1.78	1.72	0.638	0.619	0.419	0.36	0.31	0.214	0.133	0.116	0.034	0.0278	0.0267	0.0264	0.025	0.0206	0.0128	0.0072	0.0038	
	施設R	O	P	Si	Al	Ca	Fe	C	Mg	K	Ba	Mn	S	Ti	Zn	Cu	Sr	Cr	Pb	Ni	Y	Rb	Mo					
		49.2	12.4	12.2	6.7	5.12	4.03	3.04	2.62	1.97	0.698	0.606	0.474	0.459	0.268	0.12	0.0435	0.0202	0.0093	0.0086	0.0063	0.0044	0.0039					
	施設S	O	P	Si	Al	Ca	Mg	C	K	Fe	Ba	Ti	Zn	S	Cu	Mn	Sr	Cr	Ni	Br	Mo							
		48.6	15.6	10.5	6	5.35	3.66	3.45	2.5	2.47	0.614	0.417	0.246	0.244	0.143	0.143	0.0386	0.0163	0.01	0.0046	0.0042	0.0034						
	施設T	O	P	Si	Ca	Al	Fe	Mg	C	K	Ba	S	Ti	Zn	Cu	Mn	Sr	Ni	Sn	Cr	Co	Pb	Mo	Br				
		48.8	15.1	8.91	6.27	6.01	4.31	3.28	2.83	2.12	0.611	0.45	0.443	0.387	0.144	0.114	0.0573	0.049	0.0348	0.0339	0.0139	0.0094	0.0043	0.004				
	施設U	O	Si	Fe	P	Al	C	Ca	K	Mg	Ti	Na	Ba	Zn	S	Mn	Cu	Cr	Zr	Sr	Ni	Ta	Pb	Rb	Br			
		49.2	15.5	8.49	7.91	7.11	3.49	2.61	1.78	1.71	0.529	0.413	0.336	0.3	0.171	0.158	0.109	0.0473	0.0299	0.0246	0.0172	0.0166	0.0115	0.0075	0.007			
	施設V	O	P	Si	Al	Ca	C	Mg	Fe	K	Ba	Zn	F	Ti	S	Cu	Mn	Sr	Cr	Ni	Br	Mo	Rb					
		48	13.5	9.9	7.14	6.65	3.83	3.1	2.71	2.24	0.8	0.662	0.461	0.379	0.377	0.111	0.0698	0.0518	0.0164	0.012	0.0081	0.0036	0.0012						
	施設W	O	P	Si	Ca	Al	Mg	C	K	Fe	Zn	Ba	S	Ti	Cu	Mn	Sr	Cr	Zr	Ni	Co							
		48.1	14.4	9.31	6.76	6.66	3.79	2.85	2.38	2.33	1.36	0.706	0.558	0.36	0.214	0.167	0.0615	0.0257	0.017	0.0117	0.0083							

4.2 測定方法の精度確認

本研究では主に金(Au), パラジウム(Pd), 白金(Pt), 銀(Ag), アンチモン(Sb)の 5 元素を濃度測定および回収の目的元素とした。そこで, 本節ではテルル共沈法を前処理とした Pd, Pt, Au 濃度分析の精度確認のために, 回収率試験, 同一サンプルの繰り返し測定試験, 中性子放射化分析(NAA)による測定濃度とのクロスチェック, 従来の混酸を用いたホットプレート(以下, HP)分解を前処理とした測定濃度との比較を行った。さらに, HP 分解を前処理とした Sb, Ag 濃度分析についても NAA による測定濃度とのクロスチェックを行った。

また, 本研究では非常に微量な元素の濃度測定を行うため, 定量下限値を以下の式に従って求めた。

$$X = \mu + 10\sigma \tag{4.1}$$

X:定量下限値(信号強度)

μ :ブランク信号の平均値

σ :ブランク信号の標準偏差

以上の考え方に関しては上本 [1)]の文献を参考にした。また, 定量下限値を下回ったサンプル濃度に対する推定値としては Ronald ら [2)]の報告を参考に, 以下のように定量下限値の 1/2 として定めることとした。

$$Y = 0.5X \tag{4.2}$$

Y:推定値

X:定量下限値

Ronald らはこの計算方法を適用することで, 推定値を 0 としたもの, 推定値を定量限界値と同じにしたものと比べ, 統計的誤差が飛躍的に少なくなったと報告している。本研究で定量下限値を下回った元素濃度に関しては, 以上の式で求めた推定値をその値とした。

4.2.1 テルル共沈法(Au, Pd, Pt)

4.2.1.1 回収率試験

既知濃度の標準溶液を用いた回収率試験を 3 回行った結果, Pd, Pt, Au の平均回収率はそれぞれ 94.1%, 96.5%, 106%, 相対標準偏差はそれぞれ 3.26%, 4.33%, 26.7%となった。藤森 [3)]の報告によると, Pd, Pt, Au の回収率はそれぞれ 98.0%, 99.7%, 93.7%であり(n=3), 相対標準偏差はそれぞれ 3.5%, 1.4%, 3.9%となっており, 回収率は概ね一致した。比較すると, Au の相対標準偏差が若干

高い値となったが，回収率の平均値としては 10%以内の誤差に収まっており，複数個の平均で濃度を測定する限りは問題ないと考えた。

4.2.1.2　同一サンプルの繰り返し測定試験

この実験では，本研究で用いた試料の中でも，前処理の酸分解過程で溶け残りがないサンプルである溶融飛灰 E を選択し，テルル共沈法を用いた結果と，HP 分解のみを用いた結果の二つを比較するために，計 8 回の濃度測定を行い，その平均やばらつきを比較した。8 回測定の結果を表 4.2.1 に示した。

表 4.2.1　8 回繰り返し測定の結果

	Au		Pd		Pt	
	HP	Te	HP	Te	HP	Te
Ave(mg/kg)	1.55	1.16	0.232	0.110	0.0590	0.0184
SD(mg/kg)	0.276	0.116	0.0895	0.00772	0.0163	0.00168
RSD(%)	17.8	10.0	38.6	7.03	27.7	9.16
MAX(mg/kg	1.94	1.38	0.385	0.121	0.0950	0.0211
MIN(mg/kg)	1.12	0.953	0.0987	0.0970	0.0396	0.0154

測定平均値に着目すると，Au，Pd，Pt のすべての元素において，テルル共沈法を前処理として用いた濃度測定結果が HP 分解の値よりも小さくなった。これは，主に，テルル共沈を用いることにより，ICP-MS に正の誤差を与える干渉物質が除去されたことに起因すると考えられた。

また，相対標準偏差に着目すると，Au は HP 分解が 17.8%であるのに対し，テルル共沈法は 10.0%，Pd は HP 分解が 38.6%であるのに対し，テルル共沈法は 7.03%，Pt は HP 分解が 27.7%であるのに対し，テルル共沈は 9.16%となった。すべての金属に関してテルル共沈を用いた結果のほうがばらつきは小さく，テルル共沈法による実験結果は，精度が高いと考えられた。

4.2.1.3　テルル共沈法と NAA 分析結果との結果比較

ここでは，テルル共沈法を前処理として用いた濃度測定結果と NAA の測定結果を比較した。なお，テルル共沈法の結果は焼却灰，焼却飛灰は 3 回，それ以外は全て 2 回測定の平均値を用いた。NAA の結果に関しては，同一サンプルを 2 つ測定し，その測定値の平均を用いた。また，それぞれの NAA サンプルの濃度については都市ごみ焼却飛灰の標準物質である BCR の量を 2 段階に変化させたものを検量線のための試料として用い，未知試料の濃度をこの 2 段階の BCR でそれぞれ算出し，その平均値を用いた。それぞれの方法で測定した Au 濃度を表 4.2.2 に示す。また，X 軸にテルル共沈法により求めた Au 濃度，Y 軸に NAA の測定で求めた濃度をとったものを図 4.2.1 に示す。近似直線の傾きは 0.773，R^2 値は 0.923 となった。この近似曲線の傾きは，NAA の濃度測定値

はテルル共沈法による濃度の約 8 割程度となることを示している。しかし，表 4.2.2 においてそれぞれの要素を確認すると，14 サンプル中 10 個のサンプルにおいて NAA の濃度測定値はテルル共沈の測定濃度よりも大きいことからサンプルによる偏りがあると考えられた。この近似直線の傾きは施設 C の廃熱ボイラダスト(テルル共沈濃度：38.1mg/kg，NAA 濃度：29.1mg/kg)，施設 D の廃熱ボイラダスト(テルル共沈濃度：49.8mg/kg，NAA 濃度：22.3mg/kg)や施設 A の下水汚泥溶融飛灰(テルル共沈濃度：88.6mg/kg，NAA 濃度：73.0mg/kg)など，高濃度のサンプルに大きく依存している。NAA の測定に用いた 2 つの BCR の Au 含有量は約 1mg/kg であり，絶対量としてこれらの測定試料よりも小さかったこともその原因として考えられる。したがって，Au をこれらの試料と同じオーダーで含む既知試料を BCR に加えて用いるか，BCR の絶対量を増やしたものをひとつ加えて検量線を引くなどの工夫をすれば，高濃度サンプルにおいても整合性が得られるものと推測する。

続いて，都市ごみ焼却残渣 4 試料の HP 分解を前処理とした ICP 質量分析による Au 濃度と NAA

表 4.2.2　Au 濃度測定結果の比較(mg/kg)

試料名	Au濃度	
	Te	NAA
焼却灰B1	0.708	0.917
焼却飛灰D1	0.427	1.11
ガス化溶融飛灰O	0.886	1.14
ガス化溶融飛灰I	0.852	1.59
施設A：下水汚泥溶融飛灰	9.63	8.53
施設B：空気予熱機前段	13.6	16.0
施設B：空気予熱機後段	35.8	36.2
施設B：廃熱ボイラダスト	38.7	29.1
施設C：廃熱ボイラダスト	88.6	73.0
施設D：炉内ダスト（下段）	0.573	0.788
施設D：炉内ダスト（中段）	0.426	1.01
施設D：炉内ダスト（上段）	7.67	9.76
施設D：空気予熱機	9.44	9.74
施設D：廃熱ボイラダスト	49.8	22.3

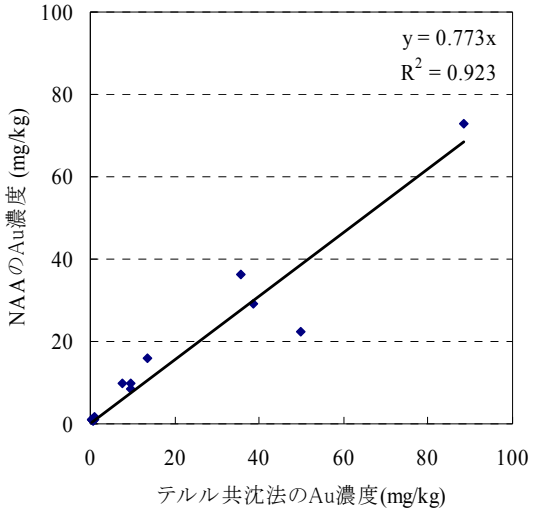


図 4.2.1　テルル共沈法と

表 4.2.3　HP 分解と NAA の Au 測定濃度(mg/kg)

	HP	NAA
焼却灰B1	1.58	0.917
焼却飛灰D1	0.554	1.11
溶融飛灰O	0.588	1.14
ガス化溶融飛灰I	0.383	1.59

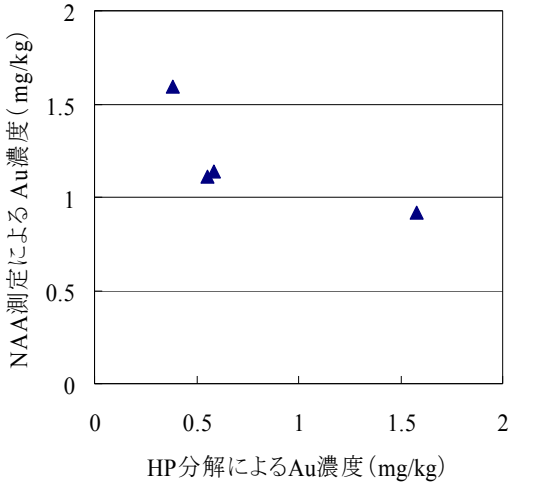


図 4.2.2　HP 分解と NAA の Au 濃度比較(mg/kg)

の測定濃度を表 4.2.3 に示す。さらに, X 軸に HP 分解により求めた Au 濃度, Y 軸に NAA の測定で求めた濃度をとったものを図 4.2.2 に示す。この図に着目すると, HP 分解による Au 測定濃度と NAA による Au 測定濃度には相関が見られないことがわかる。HP 分解による測定濃度の相対標準偏差は焼却灰 B1, 焼却飛灰 D1, 溶融飛灰 O, 溶融飛灰 I でそれぞれ 32.0%, 6.88%, 46.9%, 27.0%となっており, 試料によってばらつきが大きいものが存在する。これは, HP 分解の際に用いる混酸のみでは Au が完全に溶解しないことなどが原因で生じたものと考えられた。

4.2.1.4 都市ごみ焼却残渣の測定結果比較

焼却灰(n=8)に対して行ったテルル共沈法を用いた結果と, それを用いない HP を用いた酸分解の結果の比較を表 4.2.4 に, 焼却飛灰(n=7)の結果を表 4.2.5 に, 溶融飛灰(n=12)の結果を表 4.2.6 に示す。

表 4.2.4 焼却灰の濃度測定結果(mg/kg)

	HP分解						Te共沈法					
	濃度			相対標準偏差			濃度			相対標準偏差		
	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値
Pd	0.0553	0.836	0.472	4.64	37.6	20.3	<0.00875	0.393	0.131	1.89	165	44.4
Pt	<0.0222	0.155	0.0953	9.46	31.0	20.6	0.0225	0.226	0.0771	0.359	79.9	17.7
Au	0.176	2.67	1.22	11.8	135	53.8	0.107	1.68	0.521	1.21	29.0	11.6

表 4.2.5 焼却飛灰の濃度測定結果(mg/kg)

	HP分解						Te共沈法					
	濃度			相対標準偏差			濃度			相対標準偏差		
	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値
Pd	0.126	1.25	0.595	4.46	134	29.1	0.0426	0.116	0.0789	4.50	61.5	17.4
Pt	0.0671	1.40	0.465	7.60	47.4	21.1	0.0446	0.128	0.0700	4.41	42.4	22.1
Au	0.358	0.726	0.526	6.88	40.2	21.3	0.202	0.661	0.348	0.535	18.8	7.68

表 4.2.6 溶融飛灰の濃度測定結果(mg/kg)

	HP分解						Te共沈法					
	濃度			相対標準偏差			濃度			相対標準偏差		
	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値
Pd	0.109	0.922	0.455	1.19	56.9	17.5	<0.00875	0.503	0.193	1.58	61.5	11.2
Pt	<0.0222	0.242	0.109	2.55	26.5	13.1	0.0130	0.321	0.102	1.84	42.4	15.6
Au	0.151	1.76	0.753	10.3	105	40.8	0.215	1.39	0.825	0.535	18.8	7.48

まず, 金属ごとにテルル共沈法を用いた結果と HP 分解の結果を比較していくことにする。Pd について, テルル共沈法の平均濃度を 1 としたときの HP 分解の濃度は, 焼却飛灰(7.54)＞焼却灰(3.61)＞溶融飛灰(2.36)となった。Pt については焼却飛灰(6.64)＞焼却灰(1.23)＞溶融飛灰(1.08) となった。Au については焼却灰(2.35)＞焼却飛灰(1.51)＞溶融飛灰(0.913)となった。すべての金属において溶融飛灰の値が最も低くなった。また, Au に関しては一番大きいものでも 2.35 となっており, テルル共沈法の測定結果と HP 分解の結果に差は小さかった。Pd に関しては灰の種類にかかわらず HP 分解の場合比較的濃度が過大に測定される傾向があった。これは焼却残渣の中に含まれる ICP 質量分析時における干渉物質として働く元素が他の金属に比べて多いことが原因と考えられた。

同位体などを考慮して藤森 [3]が調査した干渉物質を以下に述べる。Pd(105)に関しては，Cu，Y，Sr が $^{65}Cu^{40}Ar^{+}$，$^{89}Y^{16}O^{+}$，$^{88}Sr^{16}O^{1}H^{+}$が $^{105}Pd^{+}$と誤認識される元素であり，Pt に関しては $^{179}Hf^{16}O^{+}$，Au に関しては $^{179}Ta^{16}O^{+}$が挙げられている。Ar は ICP 質量分析の際にキャリアガスとして用いられる元素であり，また Cu に関しても焼却残渣中の濃度は Zn や Pb に匹敵するオーダーで存在しているため，比較的低濃度でしか焼却残渣に存在しない Sr，Y，を含む多原子イオンよりも影響が大きいと考えられる。また，質量数 106 に Cd があり，質量数 106 の Pd も同位体比 27.3%で存在しているが，今回測定に用いた Pd の質量数は，同位体比で 22.3%存在している質量数 105 の Pd を用いたため，干渉元素とはなり得なかったと考えられる。テルル共沈法の平均 Pt 濃度を 1 としたときの HP 分解の Pt 濃度に着目すると，焼却飛灰のみ 6.64 と，他の焼却灰(1.23)，溶融飛灰(1.08)と比べ値が大きくなった。本実験では測定していないが，Pt と質量数が等しい干渉物質である $^{179}Hf^{16}O^{+}$の原因物質となる Hf(179)の濃度が焼却飛灰において，他と比べ高いことが可能性として示唆された。

次に，相対標準偏差について評価する。表 4.2.4～4.2.6 を見ると，相対標準偏差が比較的大きいものは，HP 分解に関しては焼却灰の Au(53.8%)，溶融飛灰の Au(40.8%)であったが，他はテルル共沈法と HP 分解の測定結果の両方において概ね約 20%以下であった。HP 分解の相対標準偏差が 40%を超えるものは焼却灰，溶融飛灰の 2 つあり，その元素はともに Au であった。これは，HP 分解に用いる混酸では Au が溶けにくく，固形物としてろ過により取り除かれてしまうことで，それぞれの測定値がばらついたことが考えられた。

HP 分解による濃度を X 軸，テルル共沈法による濃度を Y 軸として都市ごみ焼却残さ全 27 サンプルの Pd，Pt，Au 濃度の測定結果をプロットしたものをそれぞれ図 4.2.3，図 4.2.4，図 4.2.5 に示す。 なお，近似直線を引くときの切片は 0 とした。

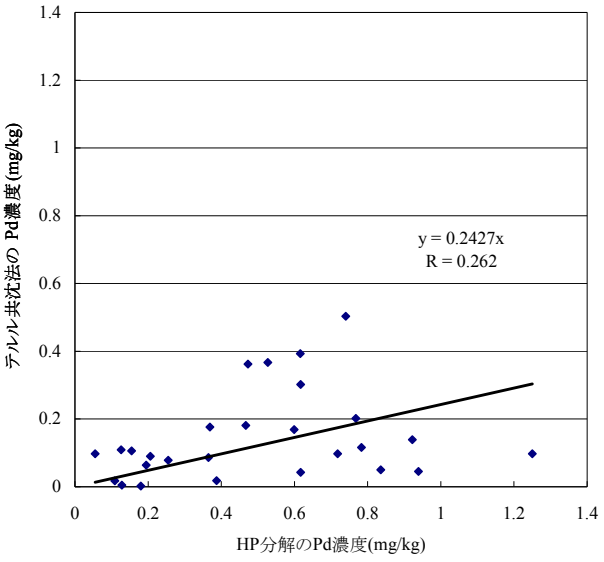


図 4.2.3　HP 分解とテルル共沈法の Pd 濃度比較(mg/kg)

図 4.2.3 より，Pd 濃度の近似直線の傾きは 0.243 であり，テルル共沈法の濃度が HP 分解の濃度の約 0.243 倍程度となることを示しているが，全体として HP 分解の濃度が大きくなる傾向はあり，相関係数 R は 0.262 となり，わずかであるが正の相関があると言えた。

次に，図 4.2.4 に関して，二つの Pt 濃度測定結果の相関係数を求めたところ，0.00561 となり，これら二つの測定結果に相関関係は見られなかった。特に，HP 分解による Pt 濃度が 0.4mg/kg を超える 3 点の存在の影響が大きいと考え

られた。これら 3 つの試料はすべて焼却飛灰であり，前述のテルル共沈法と HP 分解の Pt 濃度比較の部分にて言及したとおり，干渉要因となる元素 Hf(179)の濃度が焼却飛灰だけ大きいことに起因すると考えられた。また，この 3 点を除外して，原点を通過する近似直線を引いたところ，傾きは 0.846，相関係数は 0.713 となった。この近似直線は，テルル共沈法による Pt 濃度が HP 分解による Pt 濃度の約 0.85 倍となることを示しており，Pd と比較すると測定濃度の差異は小さかった。

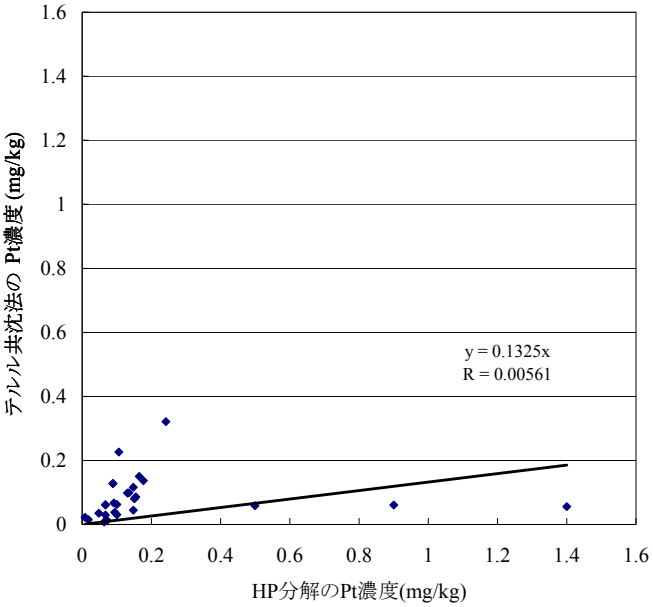


図 4.2.4　HP 分解とテルル共沈法の Pt 濃度比較(mg/kg)

図 4.2.5 の Au に関して，まず Pt と同じく相関係数を求めたところ，0.403 となり，ある程度の傾向はみられるものの，相関があるとはいえなかった。

以下にこれまでの結果を総括して各元素に対する HP 分解を前処理とする濃度測定と，テルル共沈法を前処理とする濃度測定を比較，評価する。

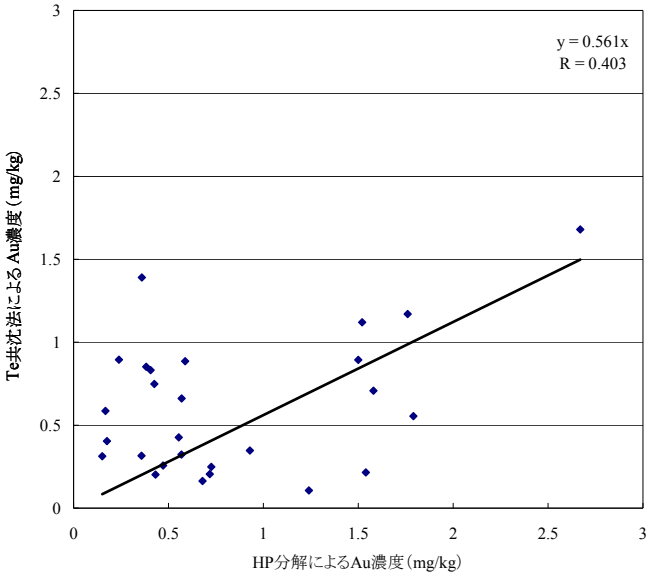


図 4.2.5　HP 分解とテルル共沈法の Au 濃度比較(mg/kg)

Au に関しては平均値の観点からは濃度の差が大きかった焼却灰で HP 分解が，テルル共沈法の 2.35 倍とそれほどの誤差が見られなかったが，相対標準偏差の観点からは HP 分解による濃度のばらつきが大きいことがわかった。HP 分解を前処理として Au 濃度を測定する際は測定サンプル数を増やすなどの工夫が必要であろうと考えられた。また，テルル共沈法は NAA 測定濃度との比較において明確に濃度が一致してはいなかったが R^2 値は 0.923 と強い正の相関が見られた。また，テルル共沈法と HP 分解の濃度測定結果に相関が見られなかったことも考慮すると，Au 濃度測定においてテルル共沈法は HP 分解よりも優れた前処理と言えた。

Pt に関しては特に焼却飛灰において HP 分解の濃度はテルル共沈法よりも約 7 倍大きく測定されることがわかった。さらに，HP 分解による Pt 濃度が 0.4mg/kg を超える焼却飛灰 3 試料を除外したもので HP 分解とテルル共沈法の相関を見ると，相関係数 0.713 の近似直線が得られた。したがって，

焼却灰および溶融飛灰のPtの濃度を測定するときはどちらの前処理を用いてもそれほど差は見られないが，焼却飛灰のPt濃度測定を行う際はテルル共沈法を用いる方がよいことがわかった。Pdに関しては，灰の種類にかかわらずPtよりもHP分解において過大に測定される傾向が大きいことがわかった。HP 分解とテルル共沈法に相関関係は見られなかったことと，HP 分解の Pd 濃度測定結果がPt，Au と比較して最も過大に測定される傾向があったことから，HP 分解を前処理とすると干渉元素の影響を多大に受けることが考えられるため，テルル共沈法を用いるのが最適であると考えられた。

4.2.2 HP 分解(Ag，Sb)

ここでは，HPを用いた酸分解を前処理として用いた Ag，Sb の測定結果と NAA の測定結果を比較した。なお，HP 分解の結果は焼却灰，焼却飛灰は 3 回，それ以外は全て 2 回測定の平均値，NAA の結果に関しては，同一サンプルを 2 つ測定し，その測定値の平均を用いた。また，それぞれのサンプルの濃度においては BCR2 つを用いた濃度換算値の平均値をその値としている。それぞれの方法で測定した Sb，Ag 濃度を表 4.2.7 に示す。また，X 軸に HP 分解により求めた濃度，Y 軸に NAA の測定で求めた濃度をとったものを Sb，Ag においてそれぞれ図 4.2.6，図 4.2.7 に示す。

表 4.2.7　Sb,Ag の濃度測定結果の比較(mg/kg)

	Sb		Ag	
	HP	NAA	HP	NAA
焼却飛灰C1	675	653	61.1	56.7
焼却飛灰C2	542	610	55.7	70.1
焼却飛灰D1	239	555	64.8	58.4
溶融飛灰L	437	385	70.9	33.1
溶融飛灰N	588	519	76.8	29.7
中央:空気予熱機前段	106	93.8	209	218
中央:空気予熱機後段	154	153	100	324
下水汚泥焼却灰P	10.9	59.4	12.9	51.1
下水汚泥焼却灰Q	9.89	34.0	92.5	31.8
下水汚泥焼却灰R	13.3	24.1	30.5	31.8
下水汚泥焼却灰S	10.1	10.3	92.4	32.3
下水汚泥焼却灰T	8.27	10.9	57.2	219
下水汚泥焼却灰U	16.1	18.8	41.8	21.2
下水汚泥焼却灰V	12.3	10.9	36.0	42.1
下水汚泥焼却灰W	12.5	13.7	25.7	33.6

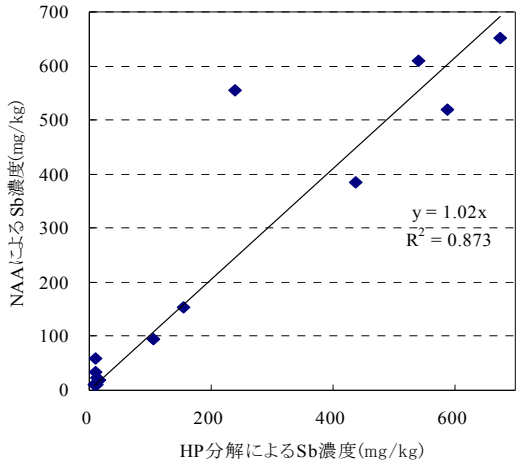


図 4.2.6　Sb 濃度の比較(mg/kg)

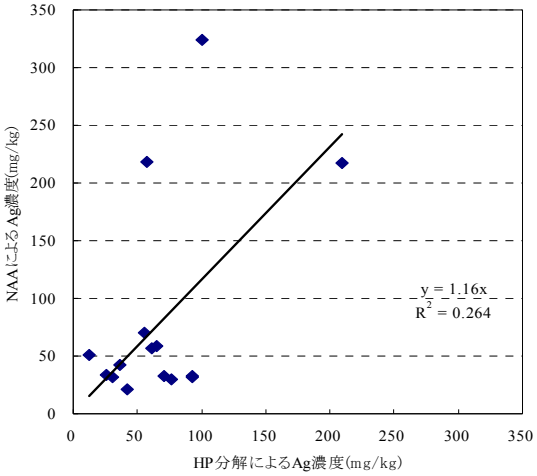


図 4.2.7　Ag 濃度の比較(mg/kg)

まず，Sb に関しては，近似直線の傾きは 1.02，R^2 値は 0.873 となった。このクロスチェックの結果より，2 つの測定方法による濃度の誤差は大きくなく，HP 分解を前処理として用いた濃度測定結果は信頼してよいものと考えられた。

Ag に関しては，近似直線の傾きは 1.16，R^2 値は 0.264 となった。傾きは 1 に非常に近い値を示しており，二つの測定方法による濃度測定結果は比較的近い傾向がある。しかし，R^2 値は小さくなっており，ばらつきは大きい。この原因として，測定方法での前処理が考えられる。本測定のように前処理の酸の一部に王水を用いた ICP 質量分析では AgCl や AgBr などの溶け残りが発生し，測定値にばらつきがでるため，6M の塩酸を用いてクロロ錯体として Ag を溶解させる Ag 単独測定のための前処理方法も提案されており [4]，より信頼できる測定にはさらなる工夫の余地があると言える。また，NAA 測定においても約 65mg/kg の BCR の 2 点検量による測定値であるため，Ag 濃度が高い試料については，今後 BCR を増やすなどの工夫をする余地がある。本研究では Sb の測定と同時に HP 分解で前処理をして測定した濃度を用いることにした。

4.3 廃棄物熱処理残渣の貴金属賦存量の推定

本節では，本研究の対象元素である貴金属である金，銀，白金，パラジウムとレアメタルであるアンチモンの各種都市ごみ焼却残渣(都市ごみ焼却灰，都市ごみ焼却飛灰，都市ごみ灰溶融飛灰，都市ごみガス化溶融飛灰)および下水汚泥焼却灰の濃度を測定し，年間に排出される都市ごみ焼却残渣の各金属の賦存量および供給ポテンシャルを推定することを目的とした。濃度測定の前処理は，金，白金，パラジウムの 3 元素はテルル共沈法，銀，アンチモンに関しては HP 分解を用いた。なお，アンチモンの都市ごみ焼却飛灰のデータに関しては，試料量の都合上，焼却飛灰 A，B1 を除いた 5 つの濃度のデータを検討した。

4.3.1 都市ごみ焼却残渣の濃度測定結果

表 4.3.1 に Au，Ag，Pt，Pd，Sb の灰種別の濃度，相対標準偏差，最大値，最小値を示す(焼却灰：n=8，焼却飛灰：Sb は n=5，それ以外は n=7，灰溶融飛灰：n=5，ガス化溶融飛灰：n=7)。また，それぞれの金属について，試料毎の各金属の平均濃度比較を図 4.3.1～図 4.3.5 に示す。さらに，比較のために表 4.3.2 [5), 6), 7), 8)]に，既存文献の測定データをまとめたものを示す。なお，Pd および Ag の溶融飛灰に関しては国立環境研究所の報告データ [8)]，Sb のデータに関しては鄭らのデータ [7)]，白金の焼却灰および灰溶融飛灰に関しては濱岡のデータ [6)]，それ以外は樋口らのまとめたデータ [5)]を記載した。

表 4.3.1　各種灰総合データ

項目		Pd	Pt	Au	Ag	Sb
焼却灰	平均濃度(mg/kg)	0.118	0.0777	0.521	20.9	90.0
(n=8)	標準偏差(mg/kg)	0.114	0.0650	0.477	18.8	78.7
	最大値(mg/kg)	0.393	0.226	1.68	51.2	316
	最小値(mg/kg)	0.00214	0.0225	0.107	4.35	34.0
焼却飛灰	平均濃度(mg/kg)	0.0914	0.0604	0.348	56.0	453
(Sb: n=5, Others: n=7)	標準偏差(mg/kg)	0.0591	0.0335	0.144	19.1	165
	最大値(mg/kg)	0.225	0.128	0.661	79.2	675
	最小値(mg/kg)	0.0449	0.0192	0.202	18.0	239
溶融飛灰(灰溶融)	平均濃度(mg/kg)	0.0715	0.0434	0.829	40.9	567
(n=5)	標準偏差(mg/kg)	0.0579	0.0540	0.384	17.6	649
	最大値(mg/kg)	0.139	0.128	1.17	69.1	2090
	最小値(mg/kg)	0.0050	0.0130	0.215	23.5	11.4
溶融飛灰(ガス化溶融)	平均濃度(mg/kg)	0.287	0.116	0.770	67.5	426
(n=7)	標準偏差(mg/kg)	0.141	0.0880	0.303	41.5	166
	最大値(mg/kg)	0.503	0.321	1.39	131	688
	最小値(mg/kg)	0.147	0.0272	0.313	8.36	244

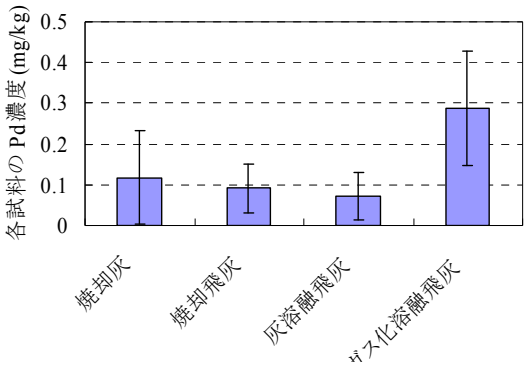


図 4.3.1　試料毎の Pd 平均濃度比較(mg/kg)

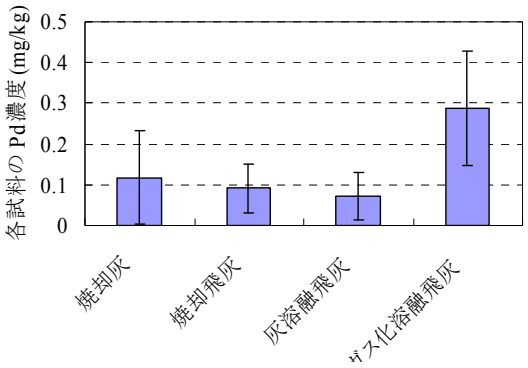


図 4.3.2　試料毎の Pt 平均濃度比較(mg/kg)

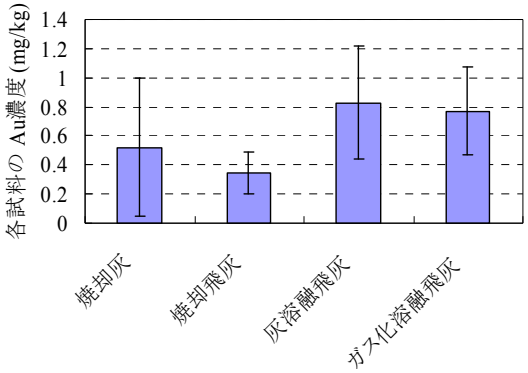


図 4.3.3　試料毎の Au 平均濃度比較(mg/kg)

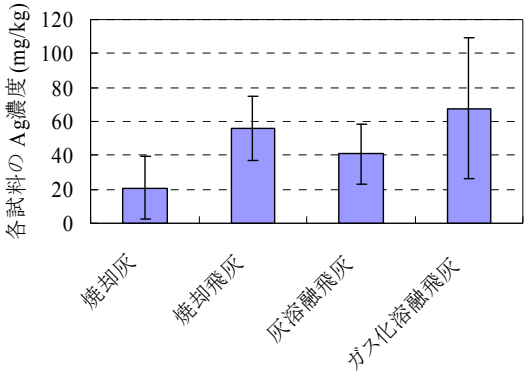


図 4.3.4　試料毎の Ag 平均濃度比較(mg/kg)

Pd の濃度に関しては，ガス化溶融飛灰(0.287mg/kg)＞焼却灰(0.118mg/kg)＞焼却飛灰(0.0914mg/kg)＞灰溶融飛灰(0.0715mg/kg)となった。この結果は同じ白金族元素の Pt と同じ傾向であった。これらの金属は貴金属であり，融点は Pd，Pt それぞれ 1550℃，1770℃と共通して融点が高

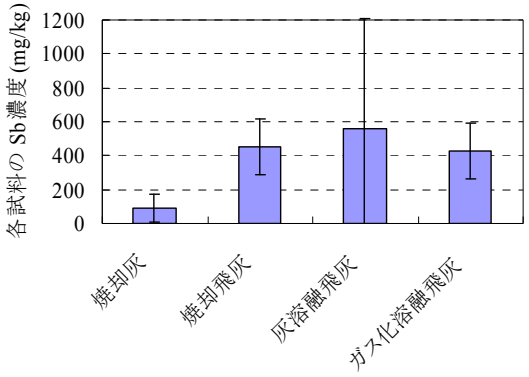


図 4.3.5　試料毎の Sb 平均濃度比較(mg/kg)

表 4.3.2　既存文献の濃度測定データ(mg/kg)

	n	焼却灰	n	焼却飛灰	n	灰溶融飛灰	n	ガス化溶融飛灰	鉱石品位[5)]
Pd	1	13[5)]	1	12[5)]	16	10[8)]	10	2.9[8)]	0.2-3.2
Pt	1	0.106[6)]	1	0.195-0.4[5)]	1	0.0804[6)]		-	0.19-4.53
Au	1	0.5-0.866[5)]	1	0.5-0.564[5)]		-		-	5
Ag	1	9.1[5)]	1	24[5)]	16	100[8)]	10	38[8)]	3.1-494
Sb	18	67[7)]	7	352[7)]	2	470[7)]	10	-	12100

いことが，飛灰よりも焼却灰の濃度が高い原因の一つであると考えられた。また，同様の理由で灰溶融飛灰にもそれほど移行しないことが考えられた。また，特に濃度が大きかったガス化溶融飛灰の最大値と最小値の差は約 3.4 倍であり，他の試料と比べて採取場所による濃度の固体差は小さく，Pd の回収源としては比較的安定した濃度を示した。また，焼却灰，焼却飛灰，灰溶融飛灰，ガス化溶融飛灰の文献値はそれぞれ 12mg/kg，11mg/kg，10mg/kg，2.9mg/kg となっており，ガス化溶融飛灰以外の傾向は一致していた。しかしながら，ガス化溶融飛灰は本研究での測定濃度よりオーダーが一桁大きく，それ以外の焼却灰，焼却飛灰，灰溶融飛灰はオーダーが二桁大きかった。この原因として，Pd の ICP 質量分析の際の干渉物質となる $CuAr^+$の構成元素である Cu を除去しない前処理方法や YO^+の構成元素となる内標準物質 Y を，表 4.3.2 に掲載した文献の測定では用いていることが考えられた。

Pt の濃度に関しては，前述の Pd と同じくガス化溶融飛灰(0.116mg/kg)＞焼却灰(0.0777mg/kg)＞焼却飛灰(0.0604mg/kg)＞灰溶融飛灰(0.0434mg/kg)となった。各試料の濃度の大きさは Pd と同じ傾向を示し，その要因も同じ白金族である Pd と同様であると考えられた。ただし，最大値と最小値の間にはオーダーが一桁変わるほどの差があり，Pd と比べるとそれぞれの試料の採取場所による濃度の個体差は大きく，Pt 回収源として考えた場合は，比較的不安定であると言えた。また，焼却灰，焼却飛灰，灰溶融飛灰，ガス化溶融飛灰の文献値はそれぞれ 0.106mg/kg，0.195-0.4mg/kg，0.0804mg/kg，データなし，となっており，これらの濃度は本研究の測定濃度とオーダーは一致していた。この原因として，Pt の ICP 質量分析の際の干渉物質である HfO^+の構成元素である Hf の試料

中の存在量が濃度測定に影響を与えるほど大きくなかった可能性が示唆された。なお，Hfの焼却残渣中濃度に関しては，肴倉らの報告では，都市ごみ焼却灰，焼却飛灰，溶融飛灰ともに 0.25mg/kg 以下であり[23]，国内需給[11]を見ても 2006 年は年間 2,300kg と需要は少なく，さらにその約 90%は用途として原子炉制御棒に用いられており，内標準物質である Y(肴倉らの報告では，2.5~12.6mg/kg[23])やベースメタルであり飛灰に濃縮される傾向がある Cu と比較すれば低濃度であることが推測できる。

Au の濃度に関しては，灰溶融飛灰(0.829mg/kg)＞ガス化溶融飛灰(0.770mg/kg)＞焼却灰(0.521mg/kg)＞焼却飛灰(0.348mg/kg)となった。Au 濃度は Pd や Pt とは違い，灰溶融飛灰の濃度が大きく，ガス化溶融飛灰とほぼ同じ平均濃度なった。この原因として，Pd，Pt の融点は 1550℃，1770℃であるのに対し，Au は 1064.4℃と比較的容易に融解するために溶融炉に投入した灰中の Au が溶融飛灰に移行しやすいことが考えられた。また，焼却灰，焼却飛灰の文献値はそれぞれ 0.5-0.866mg/kg，0.5-0.564mg/kg となっており，これは本研究の測定濃度と一致していた。Au の ICP 質量分析の際の干渉物質として TaO+があるが，Ta に関しても Pt の干渉物質の構成元素である Hf と同様に肴倉らの報告では 0.25mg/kg 以下と報告されており[23]，Cu や Y と比較すると試料中の存在量が測定に影響を与えるほど大きくはないと考えられた。

Ag 濃度に関しては，ガス化溶融飛灰(67.5mg/kg)＞焼却飛灰(56.0mg/kg)＞灰溶融飛灰(40.9mg/kg)＞焼却灰(20.9mg/kg)となった。また，相対標準偏差は焼却灰が一番大きかった。最大値と最小値を比較すると，焼却灰とガス化溶融飛灰は一桁オーダーが違い，焼却灰やガス化溶融飛灰は試料の採取場所による濃度の個体差が比較的大きくなったが，焼却飛灰，灰溶融飛灰は約 3～4 倍の範囲に収まった。

Agの濃度測定は，焼却灰，焼却飛灰，共に今回の行った前処理は文献と同じく混酸を用いたHP分解であったため，測定における違いは内標準物質であった。本研究では Rh を用いたのに対し，文献では Y を用いていた。測定結果を比較すると，文献での灰溶融飛灰とガス化溶融飛灰の濃度はそれぞれ100mg/kg，38mg/kg，本研究の濃度測定ではそれぞれ40.9mg/kg，67.5mg/kgとなった。どちらの溶融飛灰に関しても文献と本研究の濃度の差異は約 2～2.5 倍程度であり，試料採取場所による個体差によるものが大きく，内標準物質Yは干渉元素ではないため影響していないと考えられた。

Sb の濃度に関しては，灰溶融飛灰(567mg/kg)＞焼却飛灰(453mg/kg)＞ガス化溶融飛灰(426mg/kg)＞焼却灰(90.0mg/kg)となった。また，相対標準偏差は灰溶融飛灰が一番大きくなった。最大値と最小値を比較すると，焼却灰と灰溶融飛灰は一桁オーダーが違ったが，焼却飛灰，ガス化溶融飛灰は約 3 倍程度の差に収まった。Sb に関しても文献と本研究における測定方法の違いは内標準物質であったが，Ag と同様 Y は Sb の干渉元素とはならないため影響はないと考えられた。

4.3.2　下水汚泥焼却灰の濃度測定結果

表 4.3.3 に下水汚泥焼却灰 8 サンプルにおける金，銀，白金，パラジウム，アンチモン濃度を示す。なお，濃度測定における前処理方法は 4.3 節と同じである。さらに，Pd 濃度と他の 4 元素の濃度の相関係数を表 4.3.4 に示す。参考として都市ごみ焼却残さの相関係数も併せて示した。下水汚泥焼却灰は Pd 濃度と Pt 濃度の相関係数が 0.956 となり，非常に強い相関を示した。都市ごみ焼却残渣の Pd 濃度と Pt 濃度の相関も 0.515 であり他の元素と比べると高い数値であった。汚泥焼却灰は都市ごみよりも白金族元素である Pd，Pt を同時に回収しやすいと言え，回収源としてより適していると考えられた。なお，Pd 以外の 4 元素においてそれぞれの相関を調べたが特に相関関係にある元素は見られなかった。

表 4.3.3　下水汚泥焼却灰の濃度測定結果　(mg/kg)

	Pd	Pt	Au	Ag	Sb
下水汚泥焼却灰P	1.35	0.293	4.14	12.9	10.9
下水汚泥焼却灰Q	1.45	0.239	1.64	92.5	9.89
下水汚泥焼却灰R	2.30	0.428	2.13	30.5	13.3
下水汚泥焼却灰S	3.42	0.450	2.90	92.4	10.1
下水汚泥焼却灰T	4.30	0.497	3.48	57.2	8.27
下水汚泥焼却灰U	1.09	0.227	1.78	41.8	16.1
下水汚泥焼却灰V	4.96	0.568	4.44	36.0	12.3
下水汚泥焼却灰W	4.42	0.596	3.10	25.7	12.5
平均(mg/kg)	2.91	0.412	2.95	48.6	11.7
標準偏差(SD)	1.56	0.144	1.05	29.9	2.42
相対標準偏差(RSD)	53.4	34.9	35.5	61.5	20.8
最大値(mg/kg)	4.96	0.596	4.44	92.5	16.1
最小値(mg/kg)	1.09	0.227	1.64	12.9	8.27

表 4.3.4　各試料の Pd 濃度と他金属濃度の相関係数

	Pt	Au	Ag	Sb
汚泥焼却灰	0.956	0.585	-0.0331	-0.309
都市ごみ焼却残渣	0.515	0.181	0.416	0.100

続いて，都市ごみ焼却残渣と汚泥焼却灰の種類別の Pd，Pt，Au，Ag，Sb 濃度および相対標準偏差を表 4.3.5，図 4.3.6，図 4.3.7，図 4.3.8，図 4.3.9，図 4.3.10 に示す。

まず濃度に着目すると，Pd，Pt，Au に関してはどれも下水汚泥焼却灰の濃度が最も大きく都市ごみ焼却残渣よりも豊富であった。Ag に関しては都市ごみと同程度のオーダーで含まれていた。Sb に関しては都市ごみと比較すると濃度は小さかった。Sb の下水汚泥焼却灰濃度が小さくなった理由として，主な使用用途は難燃助剤であるため，下水汚泥よりも都市ごみ中に流入してくるものの方が多

表 4.3.5　各種試料の濃度および相対標準偏差

	濃度(mg/kg)					相対標準偏差(%)				
	汚泥焼却灰	焼却灰	焼却飛灰	灰溶融飛灰	ガス化溶融飛灰	汚泥焼却灰	焼却灰	焼却飛灰	灰溶融飛灰	ガス化溶融飛灰
Pd	2.91	0.118	0.0914	0.0715	0.287	53.4	96.4	64.7	80.9	49.0
Pt	0.412	0.0777	0.0604	0.0434	0.116	34.9	83.7	55.4	124	75.6
Au	2.95	0.521	0.348	0.829	0.770	35.5	91.6	41.4	46.3	39.3
Ag	48.6	20.9	56.0	40.9	67.5	61.5	90.1	34.1	42.9	61.5
Sb	11.7	90.0	453	329	426	20.8	87.5	36.3	115	39.0

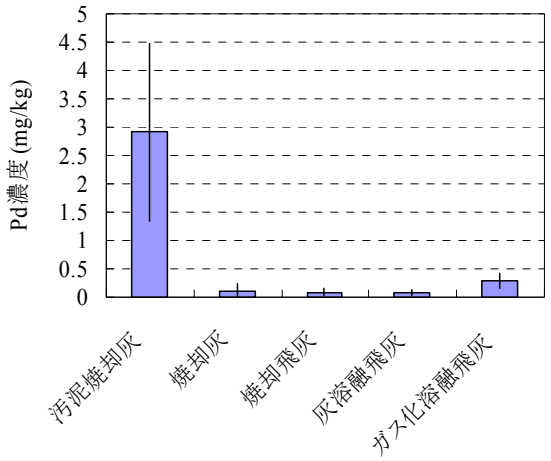


図 4.3.6　各試料の Pd 濃度比較(mg/kg)

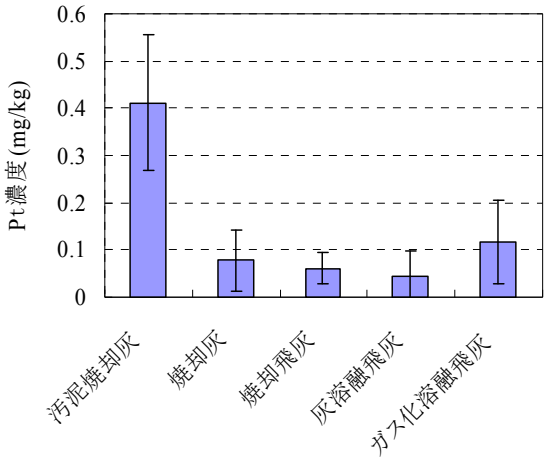


図 4.3.7　各試料の Pt 平均濃度比較(mg/kg)

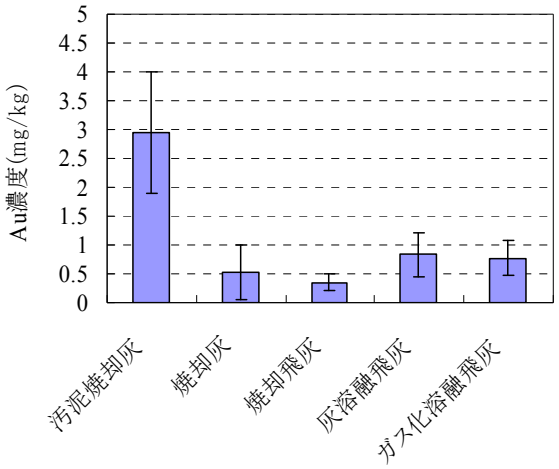


図 4.3.8　各試料の Au 濃度比較(mg/kg)

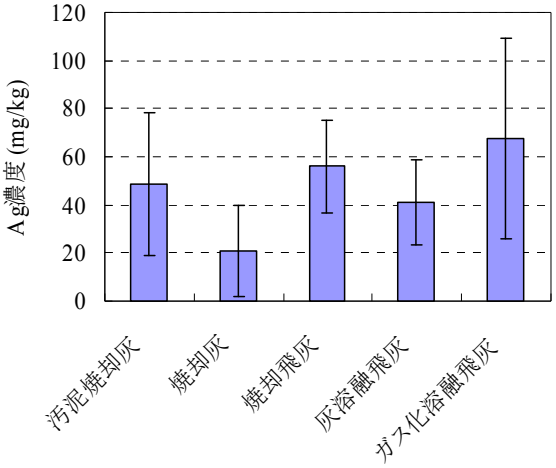


図 4.3.9　各試料の Ag 平均濃度比較(mg/kg)

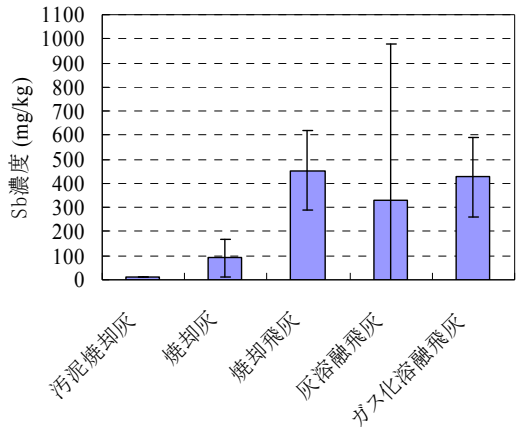


図 4.3.10　各試料の Sb 濃度比較

いことが考えられた。各金属のマテリアルフローなどと併せた考察に関しては賦存量および供給ポテンシャルの試算の節で述べることにする。

表 4.3.5 の各試料の相対標準偏差に着目すると，すべての元素において，汚泥焼却灰は都市ごみ焼却灰よりも相対標準偏差が小さくなった。したがって，汚泥焼却灰は都市ごみ焼却灰と比較して

採取地による個体差が小さく，資源的価値は安定していると言えた。また，金属ごとに見ても，下水汚泥焼却灰の相対標準偏差は Pt, Au, Sb が一番小さく，Pd はガス化溶融飛灰に次いで小さく，銀はやや大きく焼却飛灰，灰溶融飛灰に次いで小さかった。Au, Pt は濃度も大きく，かつばらつきも小さいので，下水汚泥焼却灰は安定してこれらの金属の回収源となる可能性を持っていると言えた。前処理方法を工夫することでさらにこれらの金属を濃縮できれば有価物回収資源としてのシステムを確立することも可能であると考えられた。

4.3.3 賦存量の推定

表 4.3.6 に，それぞれの都市ごみ焼却残さの測定濃度平均，年間発生量，各金属の年間総需要，そしてそれらを用いて計算した年間の都市ごみ焼却残渣の各金属の賦存量と供給ポテンシャルを示す。なお，焼却飛灰の発生量は，直接焼却処理量の 3%程度 [9]であるので，2009 年の直接焼却処理量 [10]の 3%として計算した。さらに，焼却灰は 2009 年の焼却残渣発生量 [10]から焼却飛灰発生量とガス化溶融飛灰発生量を減算したものを用いた。なお，ガス化溶融飛灰が焼却残渣に含まれることは確認済みである。また，各種溶融飛灰発生量に関しては，溶融施設を対象として行われたアンケート調査結果に基づき推計された [8]。国内需要量は 2009 年度統計 [11]を参照した。

表 4.3.6 年間の都市ごみ焼却残渣の各金属の賦存量と供給ポテンシャル

	(A)含有量(mg/kg)				(B)年間賦存量(t/y)		(C)国内総需要 (t/y)	供給ポテンシャル [(B)/(C)]×100(%)
	焼却灰 a1(8試料平均)	焼却飛灰 a2(7試料平均)	灰溶融飛灰 a3(5試料平均)	ガス化溶融飛灰 a4(7試料平均)	焼却残渣 (=P1×a1+P2×a2)	溶融飛灰 (=P1×a3+P2×a4)		
Pd	0.131	0.0914	0.0714	0.280	0.553	0.0423	63	0.944
Pt	0.0777	0.0604	0.0434	0.129	0.334	0.0201	39	0.908
Au	0.521	0.348	0.829	0.822	2.18	0.161	109	2.15
Ag	20.9	56.0	40.9	83.8	131	13.8	1393	10.4
Sb	103	453	329	426	828	91.4	8102	11.4
Pb	568	2200	30500	3040	4263	2213	289000	2.24
Zn	2940	13900	56800	17100	24665	5677	524000	5.79

P1=3496千t 焼却灰の発生量， P2=1035千t 焼却飛灰の発生量， P3=59千t 灰溶融飛灰の発生量， P4=136千t ガス化溶融飛灰の発生量

表 4.3.7 に，年間の下水汚泥焼却灰の測定濃度平均，年間発生量，各金属の年間総需要，そしてそれらを用いて計算した年間の賦存量と供給ポテンシャルを示す。下水汚泥焼却灰の年間発生量は 291,800 トンとした [12]。なお，計算方法は都市ごみの年間供給ポテンシャルと同じとし，参考にベースメタルである亜鉛と鉛の供給ポテンシャルを計算したものも併せて示した。以下，金属ごとにそれぞれの賦存量や供給ポテンシャルに関して考察していくことにする。

表 4.3.7 年間の汚泥焼却灰の各金属の賦存量と供給ポテンシャル

	含有量(mg/kg)	賦存量(t/年)	国内総需要(t/年)	供給ポテンシャル(%)
Pd	2.91	0.849	63	1.35
Pt	0.412	0.120	39	0.308
Au	2.95	0.861	109	0.790
Ag	48.6	14.2	1393	1.02
Sb	11.7	3.40	8102	0.0420
Pb	73.8	21.5	289000	0.00745
Zn	5500	1605	524000	0.306

まず，都市ごみにおいて既存文献と濃度測定結果が一番かけ離れていた Pd に関しては，焼却残渣，溶融飛灰を併せた供給ポテンシャルは約 0.9%，下水汚泥焼却灰の供給ポテンシャルは約 1.35%となった。下水汚泥焼却灰に関して供給ポテンシャルが高くなった理由について考察する。2 章で示した Pd の主な用途を参照すると，国内需要の約 5 割を自動車触媒が占めており(31 トン)，歯科材料が 14 トンと続き，さらに電気製品が 6 トンとなっている。したがって，歯科材料から下水への流入や，自動車触媒や電気製品の生産過程の工場排水などへ Pd が混入している可能性が示唆された。なお，この試算に用いた各種焼却残渣発生量，年間国内需要量などの数値と既存文献の Pd 濃度を用いて仮に供給ポテンシャルを試算した場合，焼却残渣のみで約 95%，溶融飛灰で約 1.6%となった。Pd の主な用途が自動車触媒や歯科材料であり，それらが都市ごみ中へ混入する可能性は極めて少ないことを考慮すると，これらの値は非現実的な数値であると思われ，本研究の供給ポテンシャルが比較的妥当な数値であると考えられた。このように，ある有用金属が高濃度で含まれると示唆されたときには実際の需要量やマテリアルフローによる廃棄物へのその金属の混入可能性などを総合的に検討する必要がある。

Pt に関しては都市ごみ，下水汚泥焼却灰の供給ポテンシャルはそれぞれ約 0.9%，約 0.3%となり，都市ごみ焼却残さのポテンシャルが下水汚泥焼却灰を上回った。マテリアルフローを見ると，白金の年間国内需要 39 トン(2009 年)のうち 15 トンは触媒，次いで電気製品が 7 トン，宝飾品が 6 トンと続く。Pd と同様に，下水汚泥への主な流入源としてこれら製品の工場排水が考えられた。また，都市ごみへの流入はベースメタルと比較しても少なく，小型電子機器や使用済み携帯電話のリサイクルが整備されていくと今後もさらに流入は少なくなることが予想される。

Au に関しては都市ごみ，下水汚泥焼却灰の供給ポテンシャルはそれぞれ約 2.2%，約 0.79%となった。主な使用用途を見ると，年間国内需要 109 トンのうち，約 5 割を電気通信機，機械部品 55 トンが占めていた。Pd，Pt と同様下水汚泥に流入する Au の多くはこれらの製品の生産，メッキ工程の過程などに発生する工場排水に含まれている可能性が示唆された。また，都市ごみ焼却残渣の供給ポテンシャルは約 2.2%であり，下水汚泥よりも焼却処理に持ち込まれる廃棄物に Au が流入する割合が高いことがわかった。しかし，今後小型電化製品や使用済み携帯電話のリサイクルが進むとすればこの傾向は弱まると考えられた。また，都市ごみ焼却残渣の中で最も濃度大きかった灰溶融飛灰の 0.829mg/kg は金の鉱石品位である約 5mg/kg[11)]の約 17%程度であった。さらに，溶融飛灰は蒸留水で洗浄することによって塩類を除去し，減容効果が期待できることから，水洗を施すことで鉱石品位に到達する可能性があるため，コストのかからない水洗処理での資源化の可能性が示唆された。

Ag に関しては都市ごみ，下水汚泥焼却灰の供給ポテンシャルはそれぞれ 10.6%，1.02%となった。また，銀の鉱石品位は 3.1～494mg/kg であり[11)]，どちらの焼却残渣も濃度はこれに収まっていた。Ag

が使われる主な製品として写真感光材料があり，2009 年では総需要 1393 トンのうち 445 トンを占める。都市ごみ焼却残さ中の Ag は廃棄された印画紙に含まれる Ag 由来のものが多いと考えられたが，デジタルカメラの普及によって今後この流入量はさらに減っていくものと思われる。実際に 2007 年には 1069 トンが写真感光材料として使われていたが 2009 年には約 4 割まで落ちている。その他の Ag の用途として，展伸材(134 トン)や接点(109 トン)などが挙げられるが，展伸材は主に銀器や装身具として用いられており，下水汚泥への流入は考えにくい。石油化学の銀触媒として用いられるものや，電気製品の製造工程での工場排水などがその由来であると考えられた。また，近年では生活，住環境に伴い抗菌材等への使用も増加傾向にあり今後さらに排水への流入増加も考えられる。

Sb に関しては都市ごみ，下水汚泥焼却灰の供給ポテンシャルはそれぞれ 11.4%，0.042%となった。賦存量で考えると都市ごみ焼却残渣のポテンシャルは高かったが，都市ごみ焼却残渣の濃度は 103～453mg/kg であり，これは鉱石品位である 12100mg/kg[11]と比較すると非常に小さく，濃度の点からは資源的価値は高くないと考えられた。アンチモンを含む製品としては難燃助剤が最も多く，年間 3757 トンが出荷されている [11]。難燃助剤は各種プラスチック，ゴム，繊維，塗料などに用いられており，それらの廃棄物の大部分が都市ごみ焼却残渣に流入していることが都市ごみの Sb 供給ポテンシャルが高くなっている原因と考えられた。

4.4 下水汚泥溶融施設における Au の挙動

第 2 章の文献調査で触れたように，長野県諏訪市で発生する下水汚泥溶融飛灰には Au が 1.89g/kg の高濃度で含まれていることがわかっており，実際に年間 1,000 万円を超える高額で金属精錬会社に売却が行われている。そこで，本節では 3 箇所の下水汚泥溶融施設においてサンプリングした試料中の Au 濃度を測定し，溶融過程での挙動を調査し，下水汚泥溶融飛灰以外の溶融施設で発生する廃棄物についての Au 含有量を把握することを目的として濃度測定を行った。

まず，初めに施設のフロー図と各部の温度を示し，それぞれの箇所で排出される試料の発生量と Au 濃度を施設ごとに表にまとめた。各施設の試料の投入量および発生量は，稼働期間中に発生した量を稼働日数で割った，単純日換算とした。ただし，投入汚泥は高温で溶融処理されて揮発分が質量として減少するため，物質収支を計算するときに強熱減量：VTS(Volatile Total Solids)，TS(Total Solids)を考慮する必要がある。投入汚泥の溶融後に残る灰分は式(4.3)によって求めた。

$$\text{灰分(t)} = \text{脱水ケーキ投入量(t)} \times 0.01\{(100-\text{含水率}) \times (100-\text{VTS/TS} \times 100)\} \quad (4.3)$$

さらに，コークスと消石灰についても，10℃/min の速度で試料の質量減少分(TG)を測定し，1400℃まで上がってから 30 分置いたときの TG から灰分を式(4.4)によって求めた。

灰分(t)=試料投入量(t)×[{加熱前試料重量(mg)-TG(mg)}÷加熱前試料重量(mg)}]　　(4.4)

その他の投入物については全量無機分として減量しないと考えた。さらに，投入汚泥や砕石などに含まれる金が発生物にどのように分布するのかを把握し，それぞれの発生物の資源的価値に関して考察した。

4.4.1　施設 B

図 4.4.1 に施設 B のフロー図と各場所における温度を示す。また，施設から提供されたデータを元に，投入量および発生量を単純日換算したものと，それぞれの場所でサンプリングした試料中 Au 濃度を表 4.4.1 に示す。濃度は 2 回測定の平均値をその値とした。なお，フロー図中に記載している。サンプリング試料のうち湿式電気集塵機ダストに関しては発生量データがなかったため記載していない。また，表 4.4.1 には施設 B の投入物，発生物の灰分ベースのデータを示す。投入脱水ケーキの Au 濃度は，脱水ケーキを 105℃の乾燥機で約一日乾燥させた後に測定した Au 濃度に乾燥前後の質量比で補正したものを示した。また，投入物と発生物それぞれの合計値と，投入物と発生物中

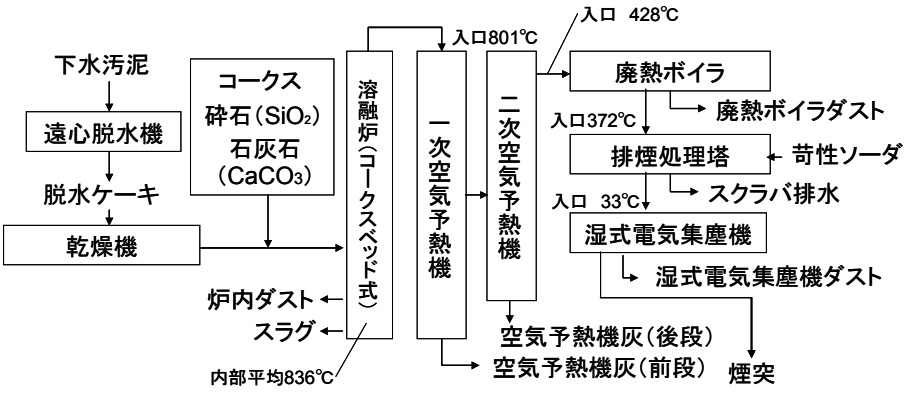


図 4.4.1　汚泥溶融施設 B のフロー図

表 4.4.1　施設 B の投入物，発生物の各種データ

施設B	項目	灰分量(t/day)	Au濃度(mg/kg)	Au量(g/day)
INPUT	脱水汚泥	3.41 （66.5）	0.33	21.9
	コークス	2.28 （10.3）	0.0226	0.233
	消石灰	0.907	0.467	0.423
	石灰石	0.589	0.100	0.104
	砕石	0.0570	0.059	0.00337
合計		**7.24**	－	**22.7**
OUTPUT	炉内ダスト	0.105	0.344	0.0360
	スラグ	5.04	0.428	2.16
	空気予熱器ダスト(前段)	0.0380	9.63	0.442
	空気予熱器ダスト(後段)		13.6	
	廃熱ボイラーダスト	0.0504	35.8	1.80
	スクラバ排水中SS	0.00374	9.82	0.0367
合計		**5.24**	－	**4.48**

に含まれる Au の合計値を計算したものも併せて示した。脱水汚泥，コークスの灰分量は，括弧内の値は，投入ベースでの値である。図 4.4.1 の各場所における温度に着目すると，溶融炉内の温度が最も高温であり，そこからは溶融工程を進んでいくごとに温度は徐々に低くなっていく。また，表 4.4.1 の各場所で採取される試料ごとの Au 濃度と併せて見ていくと，溶融排ガス処理工程を進んでいくごとに発生物中の Au 濃度は高くなる傾向にあり，溶融炉から発生する炉内ダスト，スラグ中の Au 濃度は約 0.3～0.4mg/kg 程度であったが，空気予熱機から発生するダストの濃度は約 9～14mg/kg であり，一番濃度が高いものは廃熱ボイラダストの 35.8mg/kg であった。また，発生量は多くないがスクラバ排水中 SS も Au 濃度は 9.82mg/kg と高かった。

表 4.4.1 の単純日換算の投入量と発生量に関して考察する。投入物である脱水ケーキ，コークスの灰分および砕石，石灰石の合計は 7.24t/日となった。また，固形発生物の合計は 5.24t/日となり，物質収支を見ると投入量が発生量の約 1.4 倍となり，概ね収支はあっていた。投入量と発生量の差の原因として，炉内付着物などの計算に含まれていない発生物などが考えられた。

また，Au の物質収支に関しても，投入物中が 22.7g/day，発生物中が 4.48g/day となり，投入物中の Au が発生物の約 5 倍程度となった。この原因として，一番発生物中の Au 量に寄与している脱水ケーキの Au 濃度が採取した部分によってばらつきが大きいことなどが推測された。

4.4.2　施設 C

図 4.4.2 に施設 C のフロー図と各場所における温度を示す。また，表 4.4.2 に施設から提供されたデータを元に投入量および発生量を灰分ベースで単純日換算したものと，それぞれの場所でサンプリングした試料中の Au 濃度を示す。また，表 4.4.2 には投入物と発生物それぞれの合計値と，投入物と発生物中に含まれる Au の合計値を計算したものも示す。乾燥汚泥，コークスの灰分量は，括弧内の値は，投入ベースでの値である。施設 C では湿式電気集塵機から発生するダストは非常に量が少なくサンプリングできなかった。図 4.4.2 に着目すると，施設 B と同じく溶融排ガス工程を進んでいくごとに温度は徐々に低くなっていくことがわかる。また，炉内温度は 1400℃と最も高温であり，こ

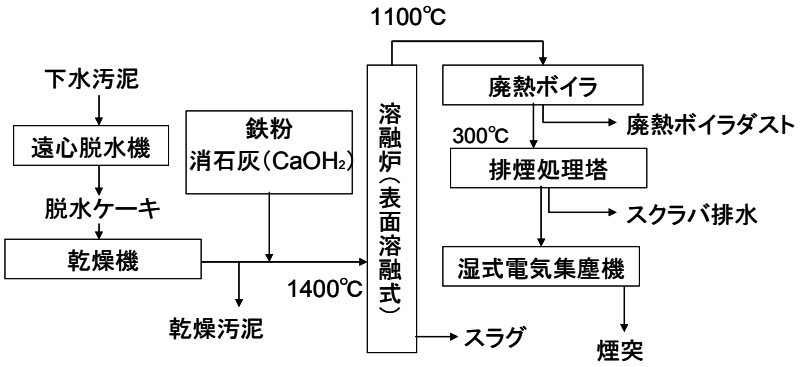


図 4.4.2　汚泥溶融施設 C のフロー図

表 4.4.2　施設 C の投入物，発生物の各種データ

施設C	項目	灰分量(t/day)	Au濃度(mg/kg)	Au量(g/day)
INPUT	乾燥汚泥	4.73(24.4)	0.122	2.97
	鉄粉	0.248	0.0387	0.00958
合計		**4.98**	－	**2.98**
OUTPUT	スラグ	3.745	3.61	13.5
	廃熱ボイラダスト	0.00813	38.7	0.314
	スクラバ排水SS	0.00124	43	0.0534
合計		**3.75**	－	**13.9**

れは 3 施設の中で最も高かった。また，表 4.4.2 の各場所で採取される試料ごとの Au 濃度と併せて見ていくと，溶融炉から行程を進んでいくごとに発生物中の Au 濃度は高くなる傾向にあり，溶融炉から発生するスラグの濃度は 3.61mg/kg であったが，廃熱ボイラダストの濃度は 38.7mg/kg であり，非常に高濃度で Au が濃縮されていた。さらに，スクラバ排水 SS 中の Au 濃度は 43.0mg/kg であり廃熱ボイラダストを上回る高濃度で Au が濃縮されていた。

表 4.4.2 の単純日換算の投入量と発生量に関して考察する。施設 C の投入の約 95%は乾燥ケーキの灰分が占めていた。また，発生物に関してはスラグが約 75%を占めていた。物質収支としては，投入量合計が 4.98t に対して発生量合計が 3.75t と概ね収支は合っていた。

Au の物質収支に関しては，投入物中が約 3g/日，発生物中が約 14g/日となり，発生物が投入物の 4 倍以上となった。この原因として，一番発生物中の Au 量に寄与しているスラグの Au 濃度が採取した部分によってばらつきが大きいことが考えられた。実際に今回 2 回測定で行ったスラグ濃度は相対標準偏差が約 40%であり，これは測定する試料による誤差として他の試料と比べても大きかった。

4.4.3　施設 D

図 4.4.3 に施設 D のフロー図と各場所における温度を示す。今回サンプリングを行ったスクラバ排水のろ過残渣は，湿式 EP，および排煙処理塔において，どちらもほとんど残らなかったため，固形分の Au 濃度は測定できなかった。また，施設から提供されたデータを元に，投入量および発生量を

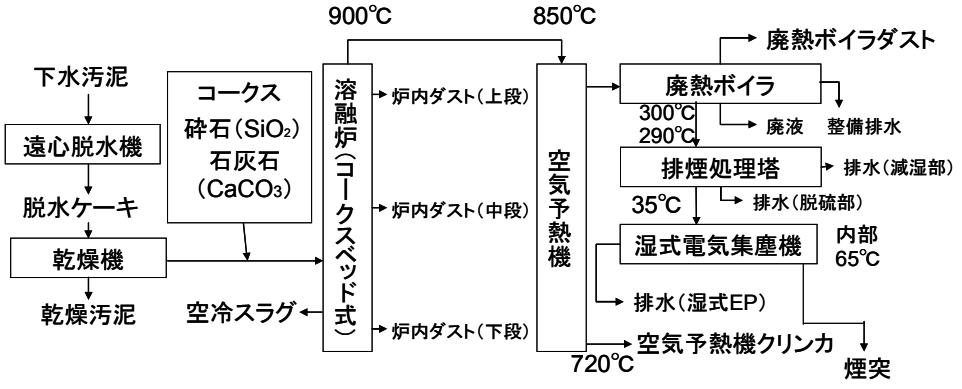


図 4.4.3　汚泥溶融施設 D のフロー図

表 4.4.3　施設 D の投入物，発生物の各種データ

施設D	項目	灰分量(t/day)	Au濃度(mg/kg)	Au量(g/day)
INPUT	乾燥汚泥+消石灰	5.84 （26.9）	0.0599	1.61
	コークス	0.589 （6.28）	0.0233	0.146
	石灰石	0.323	0.0729	0.0421
	砕石	0.187	0.139	0.0260
合計		**6.94**	－	**1.83**
OUTPUT	炉内ダスト	0.119	2.89	0.345
	スラグ	4.25	2.37	10.07
	空気予熱器ダスト	0.0203	9.44	0.19
	廃熱ボイラーダスト	0.0230	49.8	1.14
	廃熱ボイラ整備排水SS	0.00000197	153	0.0003
	スクラバ排水（湿式EP）SS	0.0039	N.A.	－
	スクラバ排水（排煙処理塔）SS	0.0018	N.A.	－
合計		**4.42**	－	**11.8**

灰分ベースで単純日換算したものと，それぞれの場所でサンプリングした試料の Au 濃度を表 4.4.3 に示す。また，表 4.4.3 には投入物と発生物それぞれの合計値と，投入物と発生物中に含まれる Au の合計値を計算したものも示す。乾燥汚泥，コークスの灰分量は，括弧内の値は，投入ベースでの値である。

まず，投入量と発生量に着目すると，投入量合計の約 45%を投入乾燥ケーキの灰分が占めていた。また，発生量に関しては 9 割以上をスラグが占めている。灰分の物質収支は投入量合計約 7t に対して発生量合計が約 4.5t と，概ね整合していた。また，Au 濃度に関しては炉内ダスト 2.89mg/kg，空気予熱機ダスト 9.44mg/kg，廃熱ボイラダスト 49.8mg/kg，廃熱ボイラ整備排水中の固形分 153mg/kg となり，施設 B，C と同じく溶融排ガス処理工程を進むごとに発生物中 Au 濃度が濃縮される傾向となった。

Au の物質収支に関しては，投入物中が約 1.8g/日，発生物中が約 12g/日となり，発生物が投入物の 5 倍以上となった。この原因としては施設 C と同じく，一番発生物中の Au 量に寄与しているスラグの Au 濃度が採取した部分によってばらつきが大きいことなどであると推測された。

4.4.4　総括

まず，本項で測定した主要な投入物，発生物の一日あたりの質量と Au 濃度を整理したものを表 4.4.4 に示す。施設 B の投入汚泥は発生量，Au 濃度ともに，乾燥ケーキベースに換算して示している。平均濃度を見ると，廃熱ボイラダストが 41.4mg/kg と一番大きかった。なお，廃棄物からの金回収

表 4.4.4　主要な投入物，発生物の一日あたりの重量と Au 濃度

	発生量(t/日)				濃度(mg/kg)			
	施設B	施設C	施設D	平均	施設B	施設C	施設D	平均
投入汚泥（乾燥ケーキ）	14.6	24.4	26.9	22.0	1.48	0.122	0.0599	0.554
スラグ	5.04	3.75	3.56	4.12	0.428	3.61	2.37	2.14
廃熱ボイラダスト	0.0504	0.00813	0.023	0.0272	35.8	38.7	49.8	41.4
スクラバ排水SS	0.00374	0.00124	0.00587	0.00362	9.82	43.0	-	26.4

業者へのヒヤリングによると，金鉱石の相場動向にも左右されるが，20mg/kg が一つの目安として考えているところもあり，廃熱ボイラダストの Au 濃度はこれを上回った。発生量は一日あたり平均約 27kg とそれほど大きくはないが，非常に資源的価値の高い残渣であると言えた。

また，これまでの考察により，どの施設にも共通して溶融処理過程を追うごとに Au が濃縮される傾向が見られた。Au は常温では化合物を作りにくいため [17]，脱水ケーキ中では単体で存在することが考えられる。それが溶融炉に投入され，1400℃を超える高温状態で融解し，液体となる(Au の融点は 1064℃)。Au 単体の沸点は 2800℃であり揮発する可能性は少ないが，液体となった Au は固体の状態よりも反応性を増して，他の元素と反応して沸点の低い化合物に変化して揮発する可能性が考えられる(例として塩化金(Ⅲ)は Cl_2 中 200℃で昇華する [13])。このようにして揮発した Au 化合物が溶融工程を進んでいきながら，濃縮されたと考えられた。

施設ごとのスラグの平均濃度を比較すると，施設 B，C，D でそれぞれ 0.428mg/kg，3.61mg/kg，2.37mg/kg となった。また，投入ケーキの濃度はそれぞれ 0.330mg/kg，0.122mg/kg，0.06mg/kg となった。溶融方式は施設 B，D がコークスベッド式，施設 C が表面溶融方式であったが，特に濃度と方式に関係性は見られなかった。スラグにおいては，どれも 100mg の試料の 2 回測定によって濃度を算出した値であるが，発生したスラグの測定箇所によっても濃度はばらつきが大きいため，測定回数を増やしてより信頼できる濃度を得ることが必要であると考えた。そうすることによって Au の物質収支の改善も見られるであろうと考える。

汚泥の処理方式として本節では溶融処理に注目したが，4.3 節で測定した汚泥焼却灰の Au 濃度は平均約 3mg/kg であった。濃度を比較すると，溶融スラグの Au 濃度はこれと同じかやや少ない濃度であった。しかし，廃熱ボイラや空気予熱機から発生するダスト量はスラグほど多くはないものの，いずれの施設においても濃度はスラグの数倍から数 10 倍のオーダーで存在しており資源としてのポテンシャルは高いと考えられた。廃棄物からの金精錬を行う業者へのヒヤリングによると，20mg/kg が Au 回収対象としての目安となると言われている。したがって，汚泥焼却灰になんらかの前処理を施すことで 3mg/kg の濃度が 20mg/kg 程度まで濃縮できるとすれば，発生量を考慮しても十分な資源的価値を持つと言えるが，発生量は少ないものの初めからその目安を満たしている廃熱ボイラダストや整備排水の固形分を得られるという意味では溶融処理も有用であると言える。溶融スラグは溶融施設で発生する廃棄物の中で特に高濃度に Au を含んでいるわけではなく，Au 回収源として有用であるとは言えなかった。ダストなどの溶融残渣に関しては，回収対象としての目安である 20mg/kg を超えているものも見られたため，これまで産業廃棄物としてコストをかけて処理されてきたものを，Au 回収のために売却することができると考えられる。

4.5 各種溶媒抽出実験による抽出方法の検討

ここまでは，廃棄物熱処理残渣の貴金属の回収源としての資源的価値を調査するために，複数の施設から採取した試料の元素組成や濃度の調査を行った。本節ではまず初めに，有価金属の回収阻害元素の蒸留水への溶出および，有価金属の洗浄後残渣への濃縮を目的として各種試料の蒸留水洗浄実験を行った。

さらに，蒸留水洗浄による有価金属の濃縮効果が最も高かった溶融飛灰 E の洗浄後残渣に対して，溶融飛灰中の鉛や亜鉛の回収プロセスの副産物としての貴金属の抽出を目的として各種溶媒を用いて溶媒抽出を行った。最後に，貴金属の濃度が比較的高かった汚泥焼却灰 V に対して，河合 [21]が溶融飛灰からの亜鉛，鉛の回収を目的に検討した 4 段階逐次抽出実験を適用した。濱岡 [6]の報告によると，4 段階逐次抽出の最終残渣に Au が濃縮されたことから，本研究では貴金属元素を最終残渣に濃縮することを目的とした。

4.5.1 蒸留水洗浄実験

4.5.1.1 洗浄前後の基本データ

表 4.5.1，図 4.5.1 に洗浄残渣の質量割合と洗浄水の pH を示す。洗浄残渣の質量割合と pH の相関係数は-0.187 となり，両者の間に明確な相関関係は見られなかった。都市ごみ焼却残渣に関しては，灰溶融飛灰 E を除くすべての試料において pH が 10 以上となり，洗浄後の蒸留

表 4.5.1 洗浄残渣の質量割合と洗浄水の pH

項目			洗浄残渣割合(%)	pH
都市ごみ	焼却灰	B2	89.9	11.3
		D1	93.5	12.3
		D2	92.5	12.2
	焼却飛灰	B2	62.3	12.6
		D1	49.1	10.3
		D2	56.7	10.3
	灰溶融飛灰	E	14.1	6.02
		F	33.9	12.8
	ガス化溶融飛灰	K	63.7	11.3
		N	60.5	12.8
下水汚泥	焼却灰	V	98.0	5.93
		Q	95.9	9.61
		R	94.3	7.06
	溶融施設残渣	溶融飛灰	89.1	6.1
		炉内ダスト	78.7	9.6
		空気予熱機（後段）	83.9	5.64
		廃熱ボイラダスト	85.9	3.09

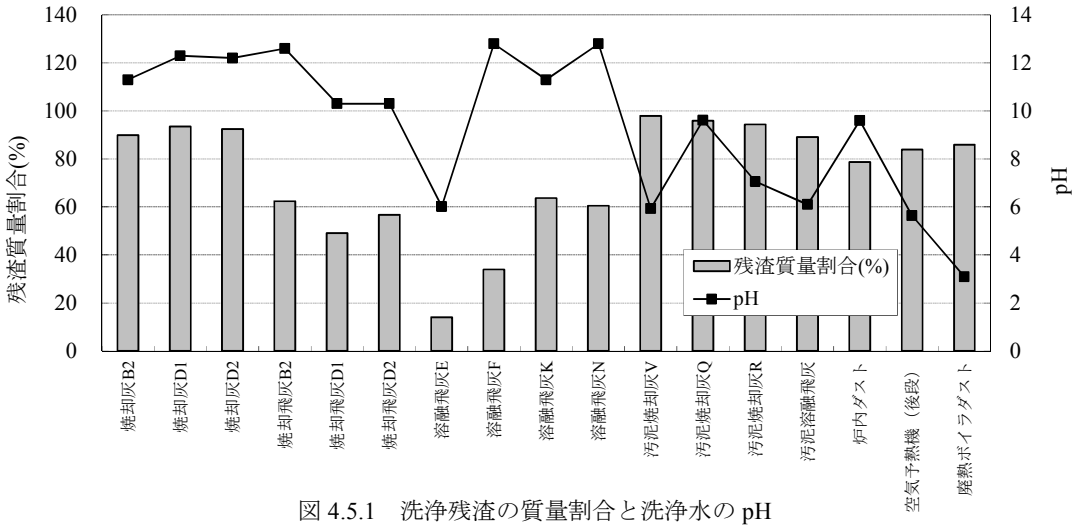


図 4.5.1 洗浄残渣の質量割合と洗浄水の pH

水はアルカリ性を示す傾向が見られた。また，下水汚泥施設残渣に関しては，焼却灰はpH約6～10の範囲であり，試料によって異なった。溶融施設残渣に関しては，廃熱ボイラダスト洗浄後の蒸留水がpH約3と酸性を示し，その他は約6～10の範囲となり，焼却灰と同じような傾向を示した。

続いて表4.5.2，表4.5.3に本実験で濃度測定を行った都市ごみ焼却残渣と汚泥熱処理残渣の組成を示す。なお，単位がmg/kgのものに関しては水溶性元素であるCl, Ca, K, Naは ICP-AES，その他の元素は ICP-MS の測定結果であり，wt%で表されているものはすべて XRF の結果である。

表 4.5.2　都市ごみ焼却残渣の組成

焼却灰D1			焼却飛灰D1			溶融飛灰E			溶融飛灰K		
元素名	含有量	単位	元素名	含有量	単位	元素名	含有量	単位	元素名	含有量	単位
O	44.4	wt%	O	26.4	wt%	Cl	318000	mg/kg	O	21.9	wt%
Ca	130800	mg/kg	Ca	170000	mg/kg	K	126420	mg/kg	Cl	170000	mg/kg
Si	11.0	wt%	Cl	161000	mg/kg	O	16.6	wt%	Ca	161000	mg/kg
C	8.93	wt%	Na	44560	mg/kg	Na	116780	mg/kg	K	85800	mg/kg
Al	6.22	wt%	K	42770	mg/kg	Zn	73035	mg/kg	Na	77520	mg/kg
B	5.24	wt%	Si	5.26	wt%	S	3.79	wt%	Si	6.86	wt%
Na	20400	mg/kg	S	3.30	wt%	Si	3.27	wt%	C	4.18	wt%
Fe	16174	mg/kg	Al	2.83	wt%	Pb	15930	mg/kg	Al	2.84	wt%
Mg	1.51	wt%	Zn	13933	mg/kg	Cu	0.592	wt%	S	2.59	wt%
K	15050	mg/kg	Mg	1.51	wt%	Sn	0.528	wt%	Mg	1.71	mg/kg
Cl	6950	mg/kg	Fe	5436	mg/kg	Ca	6868	mg/kg	Ti	1.42	wt%
P	0.912	wt%	Ti	0.747	wt%	Fe	34244	mg/kg	Zn	10508	mg/kg
Ti	0.589	wt%	P	0.578	wt%	Br	0.417	wt%	P	1.20	wt%
Zn	6831	mg/kg	Pb	2208	mg/kg	Al	0.397	wt%	Fe	3971	mg/kg
S	0.286	wt%	Br	0.192	wt%	P	0.0536	wt%	Cu	0.426	wt%
Pb	410	mg/kg	Au	0.427	mg/kg	Mn	0.0172	wt%	Pb	2028	mg/kg
Cu	0.121	wt%	Ag	16.3	mg/kg	Au	1.12	mg/kg	Sn	0.115	wt%
Au	1.68	mg/kg	Sb	239	mg/kg	Pd	0.106	mg/kg	Au	0.832	mg/kg
Ag	2.72	mg/kg				Pt	0.128	mg/kg	Ag	16.2	mg/kg
Sb	57	mg/kg				Ag	36.0	mg/kg	Sb	688	mg/kg
						Sb	2086	mg/kg			

表 4.5.3　汚泥熱処理残渣の組成

汚泥焼却灰V			汚泥溶融飛灰			空気予熱機(後段)		
元素名	含有量	単位	元素名	含有量	単位	元素名	含有量	単位
O	48.0	wt%	O	45.6	wt%	O	45.5	wt%
P	13.5	wt%	Sn	11.1	wt%	P	17.6	wt%
Si	9.90	wt%	Ca	95000	mg/kg	C	13.6	wt%
Al	7.14	wt%	P	7.95	wt%	Si	6.56	wt%
Ca	95200	wt%	Si	6.18	wt%	Ca	65120	mg/kg
C	3.83	wt%	S	4.50	wt%	K	9933	mg/kg
Mg	3.10	wt%	C	4.14	wt%	Al	2.66	wt%
K	31770	wt%	Al	3.17	wt%	Na	19600	mg/kg
Ba	0.800	wt%	K	31995	mg/kg	Fe	73306	mg/kg
Fe	9374	mg/kg	Zn	13955	mg/kg	Zn	3384	mg/kg
Zn	16013	wt%	Fe	4990	mg/kg	Mg	0.646	wt%
Na	5545	mg/kg	Na	5615	mg/kg	Ti	0.195	wt%
Cl	1430	mg/kg	Mg	0.425	wt%	Cl	0.158	wt%
F	0.461	wt%	Cu	0.260	wt%	Ba	0.104	wt%
Ti	0.379	wt%	Ti	0.220	wt%	S	0.0917	wt%
S	0.377	wt%	Pb	3561	mg/kg	Cu	0.0794	wt%
Cu	0.1105	wt%	N	0.199	wt%	Pb	346	mg/kg
Mn	0.0698	wt%	Cl	1430	mg/kg	Cl	690	mg/kg
Sr	0.0518	wt%	Au	88.6	mg/kg	Sn	0.0671	wt%
Cr	0.0164	wt%	Ag	136	mg/kg	Mn	0.0253	wt%
Ni	0.012	wt%	Sb	45.3	mg/kg	Sr	0.0252	wt%
Pb	92.9	mg/kg				Au	13.6	mg/kg
Pd	4.96	mg/kg				Ag	100	mg/kg
Pt	0.568	mg/kg				Sb	154	mg/kg
Au	4.44	mg/kg						
Ag	36.0	mg/kg						
Sb	12.3	mg/kg						

蒸留水洗浄前後の全体の質量の変化に着目すると，各試料の種類ごとの平均残留割合を大きい順に並べると，汚泥焼却灰(96.1%)＞都市ごみ焼却灰(92.0%)＞汚泥溶融施設残渣(66.0%)＞都市ごみガス化溶融飛灰(62.1%)＞都市ごみ焼却飛灰(56.0%)＞都市ごみ灰溶融飛灰(24.0%)となった。この結果から，焼却物が都市ごみであっても汚泥であっても焼却灰は蒸留水洗浄による減容効果は小さいことがわかった。また，今回の蒸留水洗浄実験に用いたすべての試料において K，Cl，Na，Ca のそれぞれの濃度と残渣質量割合の寄与率 R^2 を求めた結果，R^2K = -0.850，R^2Cl = -0.955，R^2Na = -0.910，R^2Ca= -0.308 となり，4 元素の合計と残渣質量割合の寄与率は，R^2All = -0.893 となった

したがって，特に K，Cl，Na の 3 元素の濃度に関しては残渣の質量と強い負の相関を持つことがわかった。また，Ca の相関係数は他の元素と比較して小さくなった。橋本らの報告によると [14]，水洗回数を 1 回，2 回，5 回と増やしたときに K，Cl，Na の 3 元素は最初の 1 時間 1 回洗浄でほとんどが溶出しその後溶出は大きく変化しなかったが，Ca に関しては回数を増やすごとに溶出率が増加することがわかっている。したがって，本実験で Ca の相関係数が他の元素と比較して小さくなったのは K，Cl，Na と比較して溶出せずに残存した Ca 量が多かったためであると考えられた。

また，同じ都市ごみ溶融飛灰でも灰溶融飛灰に関しては平均で 24.0%しか残留せず，ガス化溶融飛灰に関しては平均で 62.1%と減容効果は大きく異なった。また，汚泥熱処理残渣はすべての試料において洗浄後の残渣割合が約 78%以上あり，蒸留水洗浄による減容効果は都市ごみ焼却残渣と比べて小さいことがわかる。

4.5.1.2　水溶性元素(Cl，Ca，K，Na)

ここからは本実験で濃度測定を行った元素を水溶性元素，主要元素，貴金属およびレアメタル元素の 3 つに分けて考察していくこととする。まずは，本実験でできるだけ蒸留水中に溶出させたい元素である Cl，Ca，K，Na に関して考察する。

図 4.5.2 に Cl，Ca，K，Na の溶出率を示す。溶出率は以下の式で計算した。

$$\text{溶出率(\%)}=(\text{溶出液中の各元素量})\div(\text{洗浄前含有量}) \tag{4.5}$$

Cl に関しては，都市ごみ焼却灰 D1，空気予熱機(後段)以外はすべて 97%以上が蒸留水に溶出した。また，都市ごみ焼却灰 D1，空気予熱機(後段)の溶出率はそれぞれ 70.5%,66.4%であった。この理由として，都市ごみ焼却灰 D1，空気予熱機(後段)の粒径が他の試料に比べて大きく，比表面積が小さいため，溶媒との接触面が比較的少なく Cl の溶出率が低くなったことが考えられた。なお，焼却灰 D1 の粒度分布は，0.5mm 以下が 30.0%，0.5mm から 1mm までが 9.8%で 1mm 以上が 60.2%

であった[15]。

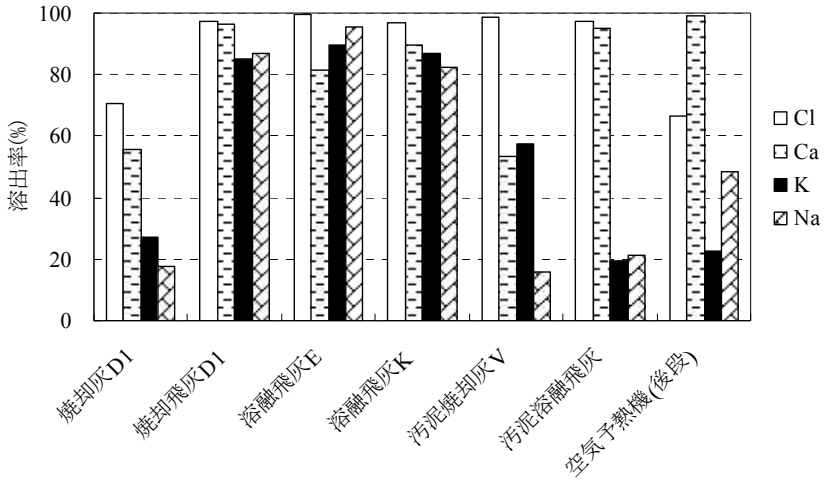


図 4.5.2　Cl，Ca，K，Na の溶出率

Ca に関しては，都市ごみ焼却灰 D1，汚泥焼却灰 V の溶出率がそれぞれ 55.5%，53.2%と比較的低くなったのに対して，それ以外の試料は 80%以上の高い溶出率を示した。溶出率が比較的低い傾向を示した試料2つは共に焼却灰であり，焼却の過程で難溶性塩であるフリーデル氏塩が生成することが原因の一つとして考えられた[14]。

K に関しては，都市ごみ焼却灰 D1，汚泥溶融飛灰，空気予熱機(後段)の溶出率が 19～27%と比較的低い値を示し，下水汚泥焼却灰は約 57%であった。それ以外は約 85%～90%の範囲に収まった。都市ごみ焼却灰，汚泥溶融飛灰，空気予熱機(後段)，下水汚泥焼却灰のすべて K の濃度は約 30,000mg/kg 以下であり，都市ごみ焼却飛灰 D1，溶融飛灰 E，溶融飛灰 K と比較すると K の濃度は小さい。K 化合物の溶解度は比較的高いものが多く，抽出残渣に残留している K の化学形態は推定できなかった。今後残渣に対して XAFS を用いるなどして K の化学形態を調べる必要性があると考えられた。

Na に関しては，都市ごみ焼却灰 D1，汚泥溶融飛灰，汚泥焼却灰 V の溶出率が約 15～20%と低い値を示した。空気予熱機(後段)は約 50%が溶出した。焼却飛灰 D1，溶融飛灰 E，溶融飛灰 K に関しては約 80～95%と比較的高い溶出率を示した。この傾向は同じ水溶性元素である K と同じであった。Na の溶出率が低かった試料に関しては，K 同様に化学形態の推定をするには XAFS 分析などが必要であると考えられた。

試料ごとに比較すると，焼却飛灰 D1，溶融飛灰 E，溶融飛灰 K に関しては 4 つの元素全てにおいて 80%以上が蒸留水に溶出し，非常に多くの元素が蒸留水中に移行した。蒸留水への溶出率が高い 3 試料に共通して言えることは Cl の濃度が 16～32%と非常に高いということである。朱らの報告によると[16]，焼却飛灰に対して行った XAFS 分析の結果，Cl の組成は 15%が NaCl，10%が KCl，51%が $CaCl_2$ であり，これらの合計は約 76%となり，本研究においても水溶性の高いこれらの Cl 化合

物が蒸留水中に移行したと考えられた。

汚泥溶融飛灰に関してはClとCaは溶融飛灰E, Kと同じく高い溶出率を示したが, KとNaに関してはともに約20%しか溶出しないという結果が得られた。$CaCl_2$の溶解度は, 20℃で75g/100g水[17]と非常によく溶けることが知られており, 溶出したClとCaは大部分が$CaCl_2$である可能性が示唆された。また, 都市ごみ焼却灰D1と, 汚泥焼却灰Vを比較すると, CaとNaに関してはどちらもそれぞれ約55%, 約17%程度の溶出率を示した。Cl, Kに関してはどちらも汚泥焼却灰Vのほうが高い溶出率を示した。

4.5.1.3　主要元素(Zn, Pb, Fe)

次は, 今回用いた試料中に比較的高濃度で含まれるZn, Pb, Feについて考察する。蒸留水洗浄残渣の残留率を図4.5.3に示す。今回は対象元素を蒸留水に抽出することが目的ではなく, 残渣にできるだけ移行させて資源的価値の高い残渣を得ることが目的であるため, 溶出率ではなく残留率を用いた。式(4.6)に残留率の計算方法を示す。

残留率(%)=100×(1-溶出液中の各元素量/洗浄前含有量)　(4.6)

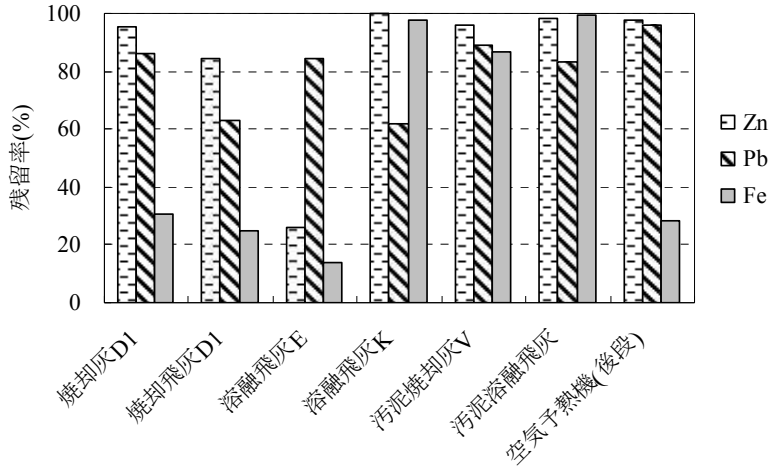


図4.5.3　Zn, Pb, Feの残留率

Znに関しては, 都市ごみ焼却灰D1, 溶融飛灰K, 汚泥溶融飛灰, 汚泥焼却灰V, 空気予熱機(後段)のすべてにおいて95%以上のZnが蒸留水洗浄後の残渣に移行した。Znは溶融飛灰Eで26.3%しか残渣に移行しなかった。表4.5.4に河合[21]が2つの都市ごみ溶融飛灰に対して同じ条件で蒸留水洗浄実験を行った結果を示す。この結果を見ると, 溶融飛灰Aに対して洗浄操作を行った後の蒸留水のpHは12.4でZnは0.1%しか

表4.5.4　河合の蒸留水洗浄実験結果

	溶融飛灰A	溶融飛灰B
Zn	0.1	2.3
Pb	47.2	0.3
pH	12.4	6.9

溶出していないのに対し，pH が 6.9 となった溶融飛灰 B の洗浄液には 2.3%が移行している。今回の実験結果を見ても，pH が中性である洗浄後の蒸留水により多くの Zn が移行しており，傾向は一致していた。舩附の報告によると[18]，蒸留水に対して種々の Zn 化合物の溶解実験の結果，ほぼ 100%の溶出率を示したのは，$ZnCl_2$，$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ などの化合物であった。したがって，本研究で用いた溶融飛灰の Zn の化学形態はここで示したような水溶性の高いものが比較的多かったと考えられた。洗浄後蒸留水の pH がそれぞれ約 5.9，約 6.1，約 5.64 とほぼ中性を示した汚泥溶融飛灰，汚泥焼却灰 V，空気予熱機(後段)において Zn はほとんど洗浄後蒸留水に移行しなかった。これら汚泥熱処理残渣は共通して P を多く含んでおり，Zn の化学形態が都市ごみと比べ $Zn_2P_2O_7$,$Zn(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 等不溶性のリン酸亜鉛化合物[17]などである可能性が示唆された。

Pb に関しては，すべての試料において 60%以上が洗浄後残渣に残留した。また，洗浄後の蒸留水の pH が 12.4 である溶融飛灰に関しては，洗浄後蒸留水に約 47%が移行しており，pH が 6.9 となった溶融飛灰に関しては 0.3%しか移行しなかった。なお，舩附の報告によると[18]，溶融飛灰の蒸留水抽出実験において，$PbCl_2$ など高い溶解性を持つ化合物は，洗浄水の pH が中性であれば溶出せず水酸化物として沈殿し，アルカリ性の場合抽出される試料もあるが，溶出した Pb の一部が水酸化物として再沈殿することが確認されており，本実験結果と一致していた。本実験の溶融飛灰 E と溶融飛灰 K において確認すると，前者の洗浄後の蒸留水は pH が約 6 であり Pb の溶出率は 15.5%であり，後者は pH が 11.3 で溶出率が 38.4%と同様の傾向を示した。しかし，洗浄後蒸留水の pH が 10.3 となった焼却飛灰 D1 においては Pb が約 37%溶出しており，Zn と同様溶出に寄与するパラメーターは pH のみではなく試料の性状など複数あることが示唆された。

Fe に関しては，溶融飛灰 K，汚泥溶融飛灰，汚泥焼却灰 V，の 3 つは 85%以上が残留した。それ以外の試料に関しては残留割合が約 30%以下となり大部分が洗浄後の蒸留水に移行した。洗浄後の蒸留水の pH と Fe の溶出率に相関はみられなかった。また，都市ごみ焼却残渣は溶融飛灰 K を除き，比較的 Fe の残留率が低くなった。溶融飛灰 E と溶融飛灰 K で灰溶融，ガス化溶融と溶融形式が違うことにより Fe の化学形態が異なることが原因として考えられた。

4.5.1.4　貴金属およびレアメタル元素(Au, Ag, Sb)

続いて，本研究で対象元素とした貴金属およびレアメタルである Au，Ag，Sb について考察する。なお，Pd，Pt に関しても測定は行ったが，洗浄前の試料中濃度が非常に小さく，溶液中の含有量を測定する際にほとんどの試料において定量下限を下回り，またその低濃度ゆえに物質収支が大きく合わなかったため，今回の測定結果は信頼できないと考えた。蒸留水洗浄残渣の残留率を図 4.5.4 に示す。なお，残留率は，Zn，Pb，Fe の残留率と同じ方法で計算した。

まず，Sb に関してはすべての試料において 90%以上が蒸留水洗浄後の残渣に残留した。このこと

から，Sb は都市ごみ焼却残渣，汚泥熱処理残渣の両方において難溶性の形態で存在していることが考えられた。なお，本研究で用いた試料である溶融飛灰 D1 の XAFS 解析で蒸留水洗浄前の飛灰と洗浄後の飛灰中の Sb の化学形態は 5 価であることを確認済みである[19]。

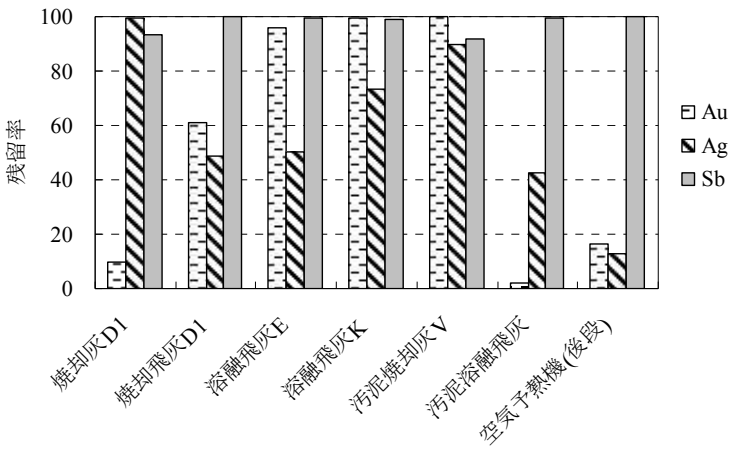


図 4.5.4　Au，Ag，Sb の残留率

Au と Ag に関しては，どちらも貴金属であり，蒸留水にはあまり溶出せず大部分が溶媒に移行することが推測されたが，実験結果によると溶出率は試料ごとに大きく異なる結果となった。焼却飛灰，溶融飛灰の溶媒抽出を試みた濱岡の報告によると[6]，Ag の蒸留水への移行は 0.08～22.6%と本実験と同じくばらつきが大きくなる傾向が見られた。溶媒抽出過程における Au の挙動に関しては先行研究がなく，pH や蒸留水洗浄前の濃度とも相関関係は見られず，溶出率を明確に決定づける因子はわからなかった。

4.5.2　洗浄後残渣の溶媒抽出実験

本項では，溶融飛灰中の鉛や亜鉛の回収プロセスの副産物としての貴金属の抽出を目的として蒸留水洗浄後の残渣を対象試料として各種溶媒を用いて溶媒抽出実験を行った。そこで，Zn，Pb，Fe などの主要元素と，Sb，Au について考察を行った。なお，Pd，Pt に関しても濃度測定は行ったが，洗浄前の試料中濃度が非常に小さく，溶液中の含有量を測定する際にほとんどの試料において定量下限を下回り，またその低濃度ゆえに物質収支が大きく合わなかったため，今回の測定結果は信頼できないと考えた。

本実験では，供試試料として溶融飛灰 E を用いた。本溶融飛灰の選択理由としては，4.5.1 の蒸留水洗浄実験で用いた試料中で最も減容効果が高く元飛灰の約 14.4%となり，対象元素の残渣への濃縮効果が高いと考えられたためである。表 4.5.5，表 4.5.6 にそれぞれ溶融飛灰 E とその蒸留水洗浄残渣の組成を示す。溶融飛灰 E は Cl，K，Na の水溶性元素が合計約 65%と大変多いことが特徴である。実験条件を表 4.5.7 に示す。

表 4.5.5　溶融飛灰 E の組成

元素名	含有量	単位	分析機器
Cl	318000	mg/kg	XRF
K	126420	mg/kg	XRF
O	16.6	wt%	XRF
Na	116780	mg/kg	XRF
Zn	73035	mg/kg	ICP-MS
S	3.79	wt%	XRF
Si	3.27	wt%	XRF
Pb	15930	mg/kg	ICP-MS
Cu	0.592	wt%	XRF
Sn	0.528	wt%	XRF
Ca	6868	mg/kg	XRF
Fe	34244	mg/kg	ICP-MS
Br	0.417	wt%	XRF
Al	0.397	wt%	XRF
P	0.0536	wt%	XRF
Mn	0.0172	wt%	XRF
Au	1.12	mg/kg	ICP-MS
Pd	0.106	mg/kg	ICP-MS
Pt	0.128	mg/kg	ICP-MS
Ag	36.0	mg/kg	ICP-MS
Sb	2086	mg/kg	ICP-MS

表 4.5.6　蒸留水洗浄後飛灰の組成

元素名	含有量	単位	分析機器
O	41.0	wt%	XRF
Zn	136108	mg/kg	XRF
Si	12.9	wt%	XRF
Pb	95502	mg/kg	XRF
Cl	6.50	wt%	XRF
C	5.77	wt%	ICP-MS
K	4.79	wt%	XRF
Na	4.40	wt%	ICP-MS
Fe	33165	mg/kg	XRF
S	2.72	wt%	XRF
Sn	1.89	wt%	XRF
Cu	1.84	wt%	XRF
Al	1.68	wt%	ICP-MS
Sb	14705	mg/kg	ICP-MS
Ca	0.912	wt%	XRF
P	0.211	wt%	XRF
Mg	0.197	wt%	XRF
Au	7.62	mg/kg	ICP-MS
Ag	112	mg/kg	ICP-MS

表 4.5.7　実験条件

	硫酸	硝酸	塩酸	熱水	酢酸	酢酸NH_4	酢酸Na	クエン酸	水酸化Na
撹拌時間（min）	60	60	60	60	60	60	60	60	5
液固比（L/S）	20	5	5	－	20	20	10	20	10
撹拌速度（rpm）	200	200	200	200	200	200	200	200	200
濃度	3.88vol%	3N	3N	－	1N	1N	3N	1N	3N
温度（℃）	25	25	25	90	25	25	25	25	90

4.5.2.1　実験結果と考察

10g の蒸留水洗浄後の溶融飛灰に対して行った抽出プロセスの各種データを表 4.5.8 に示す。なお，抽出残渣割合は，蒸留水洗浄前の元飛灰を 100%として計算したものを示した。抽出前の溶融飛灰に含まれていた各金属を 100%として，蒸留水，各種溶媒への抽出割合を表 4.5.9 に示す。また，Au, Sb, Fe, Zn, Pb の蒸留水，各種溶媒への抽出割合をそれぞれ図 4.5.5，図 4.5.6，図 4.5.7，図 4.5.8，図 4.5.9 に示す。

Au は塩酸に最も抽出され，他の溶媒は 47.9-61.6%の間に収まった。最も残留したのは熱水であった。熱水を用いた貴金属の溶媒抽出実験を行った先行研究は見られなかったため，詳しい Au の溶出機構はわからなかった。

Sb，Zn は硫酸，硝酸，塩酸，酢酸，クエン酸など抽出後 pH が 4 以下となった溶媒では，多くが溶媒に抽出されることがわかった。したがって，溶融飛灰中の Sb は酸性の溶媒に多く抽出されることが

表 4.5.8　抽出プロセスの各種データ

	元飛灰	蒸留水	硫酸	硝酸	塩酸	熱水	酢酸	酢酸NH4	酢酸Na	クエン酸	水酸化Na
抽出後質量(g)	-	10.0	5.43	5.03	4.45	7.29	5.09	5.36	6.37	5.27	7.30
残さ割合（%）	100	14.4	7.65	7.08	6.27	10.3	7.17	7.55	9.44	7.42	10.8
抽出後pH	-	6.02	0.73	0.32	1.10	5.90	3.75	7.00	8.10	2.00	13.7

表 4.5.9　蒸留水，各種溶媒への抽出割合

	蒸留水	硫酸	硝酸	塩酸	熱水	酢酸	酢酸NH_4	酢酸Na	クエン酸	水酸化Na
Au	4.18	39.1	42.2	59.2	34.2	47.9	44.1	37.8	45.8	38.9
Sb	0.747	63.5	59.6	67.9	36.8	49.5	36.0	37.7	64.0	36.7
Fe	86.4	9.74	7.80	10.0	7.96	11.0	8.63	7.40	9.84	6.92
Pb	15.6	0.980	20.6	63.9	58.6	34.9	69.0	58.9	43.3	74.0
Zn	73.8	22.7	23.2	23.8	2.30	21.2	10.9	3.72	21.6	4.72

わかった。Sb に関しては次節で XAFS を用いた化学形態分析を行う。Zn が硫酸，硝酸，塩酸に溶けて残渣に残留した Zn は約 5%となった。これは先行研究の結果と一致していた[20]。

Fe は蒸留水に約 86%が抽出されるため，残渣に残る割合は非常に低く，2.7～6.7%の範囲に収まった。

Pb は，硫酸中に約 1%しか抽出されなかった。これは硫酸には不溶性の鉛化合物がそのまま残留し，一度溶媒に溶けた Pb もほとんどが硫酸鉛として再沈殿したものと考えられる[18]。

続いて各プロセス残渣の各金属の濃度を表 4.5.10 に示す。また，図 4.5.10 に，元飛灰の Au，Sb 濃度を 1 として蒸留水抽出残渣や各種溶媒抽出残渣の濃度比を示す。図 4.5.11 に Fe，Zn，Pb に関して各種溶媒抽出残渣の濃度比を示す。まずは図 4.5.10 について考察していく。蒸留水洗浄後の残渣の Au，Sb 濃度はそれぞれ元飛灰の 6.80 倍，7.05 倍となり，非常に残渣への濃縮効果が大きかった。

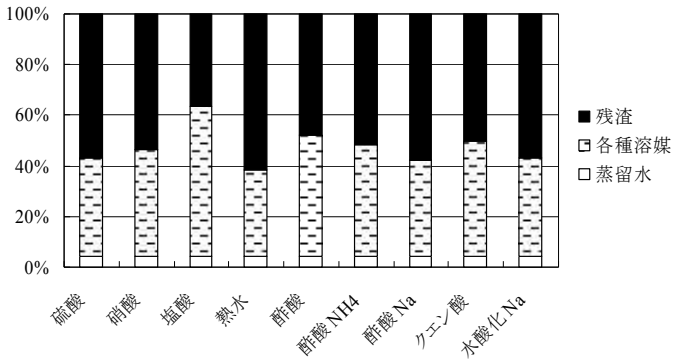


図 4.5.5　Au の各種溶媒への抽出割合

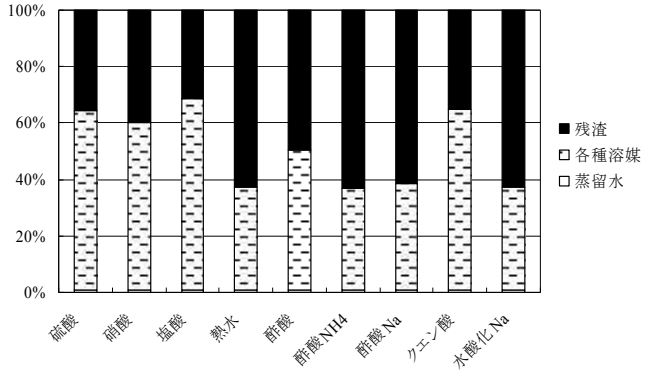


図 4.5.6　Sb の各種溶媒への抽出割合

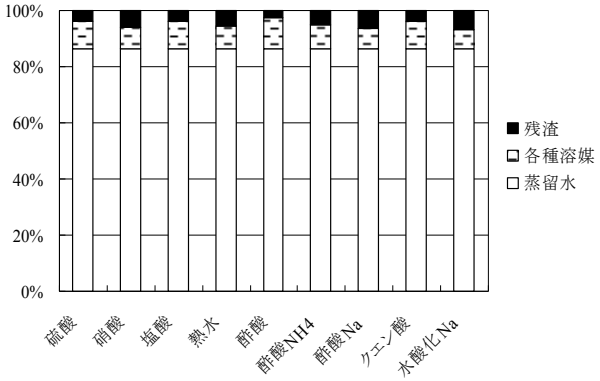


図 4.5.7　Fe の各種溶媒への抽出割合

Au は，蒸留水洗浄後に対して硫酸，硝酸，酢酸，酢酸アンモニウム抽出を行った後の残渣においてはさらに濃度が大きくなった。最も濃度が大きくなったのは酢酸抽出残渣で，元飛灰の 7.65 倍の 7.67mg/kg であった。これは Au の鉱石品位の約 5mg/kg を上回っている。しかし，蒸留水抽出後の残渣の濃度と比較すると濃縮割合は 1.1 倍程度で，濃縮効果は蒸留水抽出と比較すると高くなかった。化学形態は XAFS 分析を行わなかったため推定できなかった。

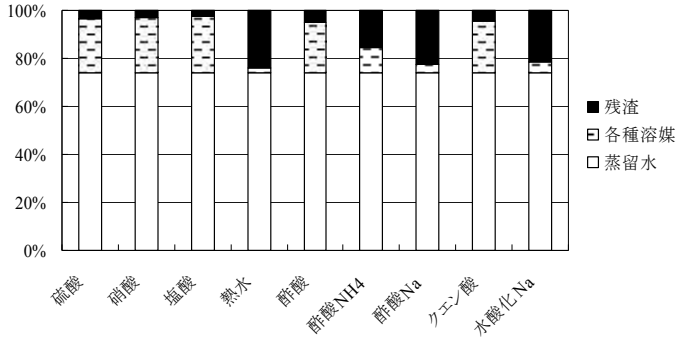


図 4.5.8　Zn の各種溶媒への抽出割合

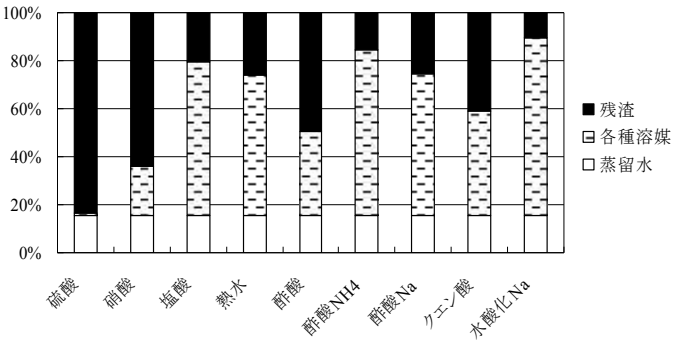


図 4.5.9　Pb の各種溶媒への抽出割合

Sb は，蒸留水洗浄後の酢酸，酢酸アンモニウム抽出の残渣においてさらに濃度が大きくなった。最も濃度が大きくなったのは酢酸アンモニウム抽出残渣で，元飛灰の 8.38 倍の 17485mg/kg であった。これはアンチモンの鉱石品位 12100mg/kg を上回っていた。しかし，蒸留水抽出後の残渣の濃度と比較すると濃縮割合は 1.19 倍程度で，濃縮効果は蒸留水抽出と比較すると高くなかった。化学形態に関しては次節の XAFS 分析で推定した。

表 4.5.10　各プロセス残渣の金属濃度(mg/kg)

	元飛灰	蒸留水抽出後	硫酸	硝酸	塩酸	熱水	酢酸	酢酸NH_4	酢酸Na	クエン酸	水酸化Na
Au	1.12	7.62	8.30	8.48	6.54	6.72	8.57	7.67	7.24	7.552	6.20
Sb	2086	14705	9758	11688	10438	12698	16570	17485	14310	9902	12686
Fe	34244	33165	17460	28252	19794	18955	14567	22736	23802	17512	22374
Zn	73075	136108	33839	31576	28761	170353	58739	148727	183391	45178	152890
Pb	15930	95502	173836	143615	52108	40135	125886	32596	45385	88279	16222

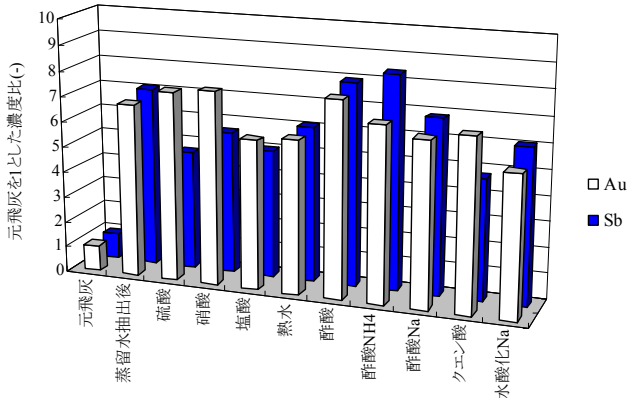


図 4.5.10　各抽出残渣の Sb,Au の濃度比(元飛灰=1)

続いて，図 4.5.11 に関して考察していく。Fe はすべての溶媒抽出後残渣において濃度が蒸留水洗浄後残渣を下回る値となった。したがって，Fe の多くは溶媒の方に移行していると言えた。Zn は酢酸アンモニウム，熱水，水酸化ナトリウム，酢酸ナトリウム，酢酸で蒸留水抽出後の濃度の2倍以上濃度が濃くなった。Pb は熱水，酢酸アンモニウム，水酸化ナトリウムの 3 つの溶媒抽出後残さが蒸留水抽出後残さの濃度を下回った。

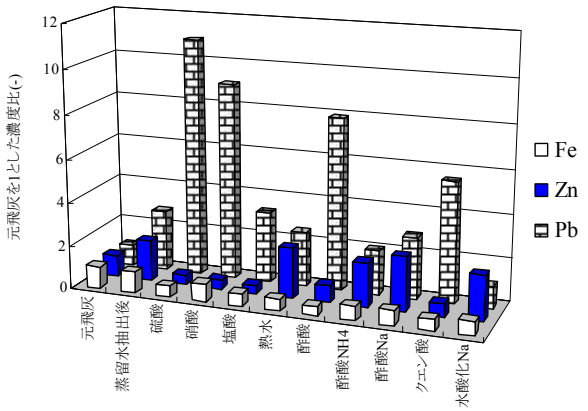


図 4.5.11　各抽出残渣の Fe，Zn，Pb の濃度比　(元飛灰=1)

ここからは全体の実験結果を踏まえて各種溶媒抽出の効果を総括する。まず，蒸留水洗浄に関しては，溶融飛灰の Fe：86.4%が抽出され，回収対象ではない Fe の除去効果は高いことが確認された。さらに，回収対象金属である Sb，Au も蒸留水洗浄残渣にそれぞれ約 99%，96%が移行したため，蒸留水洗浄による貴金属の濃縮効果は高かった。さらに，蒸留水洗浄後の各種溶媒の抽出効果について考察する。

本実験での回収対象元素である Au，Sb については蒸留水洗浄後の溶媒への抽出率はそれぞれ 34.2-59.2%，36.0-67.9%となった。Au，Sb のどちらの抽出率も共に最も多かったのは塩酸であった。しかし，Au，Sb の一方の金属のみが選択的に抽出される溶媒は見られなかった。

先行研究で Zn，Pb の抽出溶媒として用いられていなかったが比較のために本研究で実験を行った熱水，酢酸について述べる。熱水は，水酸化ナトリウム抽出の温度と同じとして比較した。熱水には，Pb，Zn がそれぞれ約 58.6%，約 2.30%抽出された。これはどちらも水酸化ナトリウムの溶出率を下回った。さらに，Au，Sb に関してはそれぞれ 34.2%，36.8%が抽出された。水酸化ナトリウムの抽出率はそれぞれ 38.9%，36.7%と同程度の Au，Sb が抽出されたことがわかる。熱水は試薬コストがかからないため安価であり，サーマルリサイクルなどで温度を上げるコストさえ抑えることができれば，Au，Sb の回収溶媒として有用である可能性が示唆された。酢酸については，酢酸アンモニウムとの比較のために用いたが，Zn は酢酸アンモニウムの約 2 倍の 21.2%が溶出し，Pb は約 0.5 倍しか溶出しないという結果となった。また，Au，Sb の溶出率はどちらも酢酸アンモニウムを上回り，それぞれ 47.9%，49.5%となったものの，酢酸アンモニウムのそれぞれの溶出率は 44.1%，36.0%と顕著な差は見られなかった。したがって，Zn の含有量が多い試料に対しては酢酸，Pb の含有量が多い試料に対しては酢酸アンモニウムを用いるなどの工夫をすることで，よりたくさんの Pb，Zn を回収でき，副次的に Au，Sb も回収できると考えた。

酢酸ナトリウムによる抽出に関しては，Pb，Zn の抽出率はそれぞれ 58.9%，3.72%，Au，Sb の抽出

率はそれぞれ 37.8%, 37.7%とすべての元素において熱水と同程度しか抽出されなかったため, 試薬コストを考えると Au, Sb の抽出溶媒としては熱水の方が有用であると考えられた。
最後に硫酸, 硝酸, 塩酸, クエン酸に関して考察する。これらは全て抽出後の pH が 2 以下である酸性の溶媒である。塩酸が Au, Sb, Zn, Pb の全ての元素において最も抽出率が高く, それぞれ 59.2%, 67.9%, 63.9%, 23.8%となった。塩酸は Pb, Zn のどちらも高い抽出率であるため, Pb, Zn 同時精錬の過程に組み込むことで副産物として Au, Sb も回収できると考えた。

4.5.2.2　X 線吸収微細構造(XAFS)

Zn, Pb に関しての溶融飛灰の山元還元は既に実用化されており, XAFS を用いた溶融飛灰中の Zn, Pb の化学形態に関する研究も既にいくつか存在する [21), 22)]。しかし, 本研究で対象元素である Au, Pt, Pd, Sb, Ag に関しては溶融飛灰からの回収事例はなく, 溶媒抽出過程における化学形態に関する研究に関しても, 先行研究は乏しい。

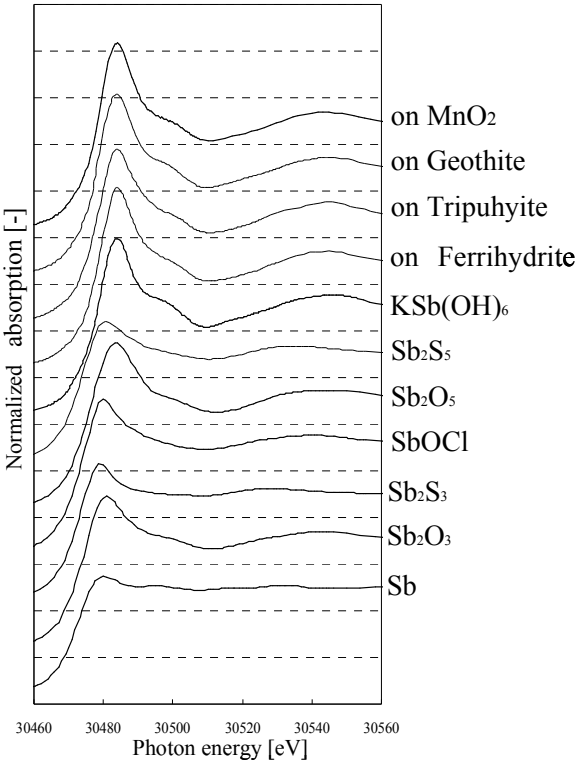


図 4.5.12　標準試料の Sb-スペクトル

各種溶媒により抽出を試みた Au と Sb であるが, Au は貴金属のため化学的に安定であるという性質を持ち, 常温状態では単体として存在していることが考えられる。一方, 都市ごみに流入する Sb は難燃助剤などに含まれる三酸化アンチモン(Ⅲ)が主であることが考えられ [11), これは焼却および溶融処理過程で化学形態が変化する可能性が高い。そこで本研究では, 本研究では Sb に着目して, 溶融飛灰の蒸留水と各種溶媒を用いた溶媒抽出実験の各段階抽出後の残渣においての化学形態の変化について調査するため, Sb-XAFS 測定を行った。

図 4.5.12, 図 4.5.13 に今回用いた標準試料と元飛灰, 各抽出残渣の Sb-XANES スペクトルを示す。まず標準試料を目視で確認すると, 0 価の Sb メタルは第一ピークが非常に小さく, なだらかなスペクトルを描く。また, ピークトップの高さを見ると, MnO_2 に吸着された 5 価アンチモンが一番高く, on Geothite から $KSb(OH)_6$ まではピークトップの高さ, エネルギー共にほぼ一致しており, 形状も似ている。5 価のピークトップが最も高エネルギー側の 30485eV 付近で見られ, Sb_2O_5 はピークトップの高さがかなり小さい。各種物質に吸着された上の 4 つのスペクトルと $KSb(OH)_6$ のスペクトルは 30495-30510eV においてやや中央に盛り上がりが見られるが, Sb_2O_5 や Sb_2S_5 には見られない。

まず，図 4.5.14 に元飛灰のスペクトル（実線）と蒸留水抽出後のスペクトル(点線)を重ねて示す。この図を見る限りでは，蒸留水抽出前後でスペクトルに変化は見られないため，蒸留水抽出によってアンチモンの化学形態が変わることはないと考えられた。実際に 90%以上が蒸留水抽出残渣に移行している。また，ピークトップの位置から，アンチモンは 5 価であることが考えられた。

また，表 4.5.9 における硫酸からクエン酸までの第二段抽出残渣のスペクトルも同様に重ねあわせて観察したが，特に変化は見られなかった。

次に，蒸留水洗浄後残渣と，第二段の各種溶媒抽出残渣の化学形態を比較するために，変化の見られなかった第二段抽出残渣から代表として塩酸抽出残渣を重ねあわせたものを図 4.5.15 に示す。

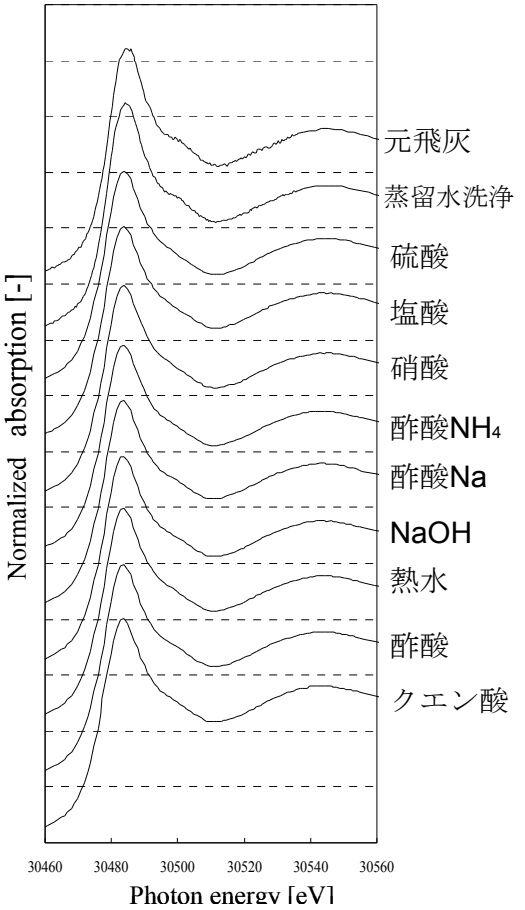


図 4.5.13　元飛灰，抽出後残渣の Sb-スペクトル

ピークトップが塩酸抽出後のほうが若干低くなっており，30495-30510eV で蒸留水洗浄後に見られた中央の盛り上がりが見られない。この特徴は，Sb_2O_5 に見られる傾向である。なお，Sb_2O_5 は難溶性であるため [13]，図 4.5.6 で最終的に残渣に残留した Sb が Sb_2O_5 であり，溶媒に抽出された Sb 化合物の形態は吸着態であることが示唆された。

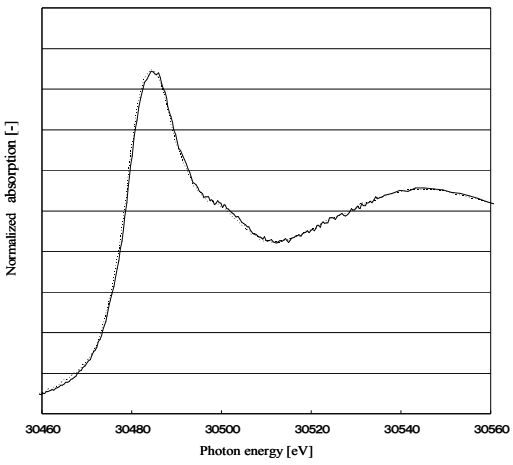


図 4.5.14　蒸留水洗浄前後の

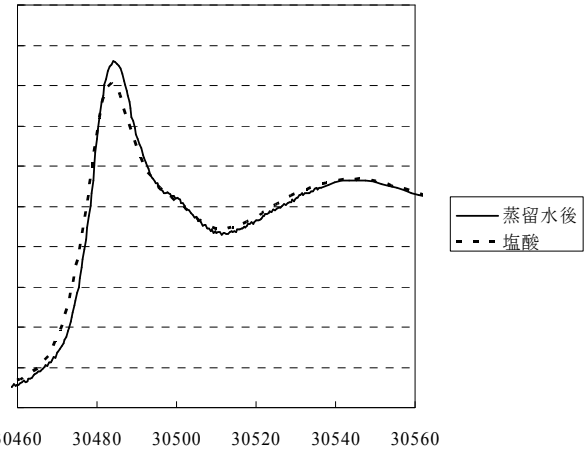


図 4.5.15　蒸留水洗浄後と

4.5.3　4 段階逐次抽出実験

本実験では汚泥焼却灰を用いて4段階逐次抽出実験を行った。実験は2回行い，その平均値をとった。溶媒により抽出された量と残渣中の量を測定し，溶媒に抽出された量と残渣に残った和を100%として割合で表すことにした。また，表中に示した pH はすべて攪拌後のものである。本実験における物質収支は Ag 以外の元素については 80～120%の範囲内にあった。Ag に関しては 2 回実験したうち一つは物質収支がとれなかった。それぞれの濃度を見ると，明らかに濃度測定時にコンタミネーションなどの影響があると考えられたため，Ag のデータに関してはもう一方のデータを採用した。なお，採用したデータに関しての物質収支は 87%であった。

4.5.3.1　供試試料

本実験では他の汚泥焼却灰と比べて特に，対象元素である貴金属 Au, Pd, Pt の濃度が高かったため汚泥焼却灰 V を選択した。汚泥焼却灰 V の組成を表 4.5.12 に示す。また，参考に河合が 4 段階逐次抽出実験に用いた溶融飛灰 2 つの組成を表 4.5.13 に示す。下水汚泥焼却灰の組成の特徴として，溶融飛灰に多く含まれる水溶性元素である Na, K, Cl の含有量が少ないことが挙げられる。このことは，4.5.1 項の蒸留水洗浄実験で汚泥焼却灰は減容効果が小さいことからも確認できる。

表 4.5.11　下水汚泥焼却灰 V の組成

元素名	含有量	単位	分析機器
O	48.0	wt%	XRF
P	13.5	wt%	XRF
Si	9.90	wt%	XRF
Al	7.14	wt%	XRF
Ca	6.65	wt%	XRF
C	3.83	wt%	XRF
Mg	3.10	wt%	XRF
K	2.24	wt%	XRF
Ba	0.800	wt%	XRF
Fe	23569	mg/kg	ICP-MS
Zn	0.662	wt%	XRF
F	0.461	wt%	XRF
Ti	0.379	wt%	XRF
S	0.377	wt%	XRF
Cu	0.1105	wt%	XRF
Mn	0.0698	wt%	XRF
Sr	0.0518	wt%	XRF
Cr	0.0164	wt%	XRF
Ni	0.012	wt%	XRF
Pb	92.9	mg/kg	ICP-MS
Pd	4.96	mg/kg	ICP-MS
Pt	0.568	mg/kg	ICP-MS
Au	4.44	mg/kg	ICP-MS
Ag	36.0	mg/kg	ICP-MS
Sb	12.3	mg/kg	ICP-MS

表 4.5.12　河合の溶融飛灰の組成

元素名	濃度		単位	分析機器
	溶融飛灰A	溶融飛灰B		
Na	106000	168000	mg/kg	ICP-AES
Mg	1630	1230	mg/kg	ICP-AES
Al	1140	1700	mg/kg	ICP-AES
P	1660	1160	mg/kg	ICP-AES
K	140000	146000	mg/kg	ICP-AES
Ca	124000	85000	mg/kg	ICP-AES
Mn	44	102	mg/kg	ICP-AES
Fe	1730	1970	mg/kg	ICP-AES
Cu	1150	2290	mg/kg	ICP-AES
Zn	32300	35200	mg/kg	ICP-AES
Cd	155	206	mg/kg	ICP-AES
Pb	10100	13000	mg/kg	ICP-AES
Ti	-	158	mg/kg	ICP-AES
Cl	332000	342000	mg/kg	XRF
O	139000	184000	mg/kg	XRF
S	23900	14300	mg/kg	XRF
Si	2570	4310	mg/kg	XRF
Br	3060	3740	mg/kg	XRF
Sn	2060	2370	mg/kg	XRF
Ag	4.35	102	mg/kg	NAA
Se	0.179	14.5	mg/kg	NAA
As	83	61.6	mg/kg	NAA
Sb	940	1210	mg/kg	NAA
Hg	40.4	23.6	mg/kg	NAA

表 4.5.13　4 段階逐次抽出実験の抽出割合(%)と pH

	蒸留水	酢酸NH_4	硫酸	酢酸Na	最終残渣
Sb	14.1	0.0	51.6	0.0240	34.3
Ag	10.5	0.808	0.0	1.87	86.9
Zn	4.13	5.86	78.6	0.0442	11.4
Pb	11.0	2.78	9.20	0.0	77.1
Fe	13.1	0.0	63.9	7.36	15.6
Au	0.0	71.6	10.4	0.0217	17.9
Pd	15.0	52.1	0.0	0.0	33.0
Pt	0.0	63.2	0.981	0.0674	35.7
pH	5.93	6.90	0.73	7.50	-

4.5.3.2　下水汚泥焼却灰の抽出

4 段階逐次抽出実験の抽出割合と pH を表 4.5.14, 図 4.5.16 に示す。なお, 測定濃度が定量下限未満であったものについては 0.0 と表記した。さらに, 比較のため河合が溶融飛灰に対してまったく同じ条件で行った 4 段階逐次抽出実験の抽出割合と pH を表 4.5.15, 図 4.5.17 に示す。pH で特に大きく異なるのは蒸留水抽出液であった。溶融飛灰の蒸留水抽出液の pH がアルカリ性を示しているのは, 溶融飛灰が含んでいる水溶性塩の溶解によって水酸化物イオンが増大したことが原因だと考えられた。一方, 汚泥焼却灰には水溶性塩がほとんど存在していなかったため, pH は低い値を示したと考えられる。

ここからは元素ごとに考察していく。まず, 河合の溶媒抽出実験の対象元素であった, Zn と Pb に関して考察する。

Zn については硫酸に約 78.6%が分画され, 残渣には約 11.4%が残留した。河合の結果では酢酸

表 4.5.14　4 段階逐次抽出割合(%)と pH

	蒸留水	酢酸NH_4	硫酸	酢酸Na	最終残渣
Zn	0.1	59.1	34.1	3.8	2.8
Pb	47.2	1.9	0.3	34.7	15.9
pH	12.4	8.8	0.8	6.7	-

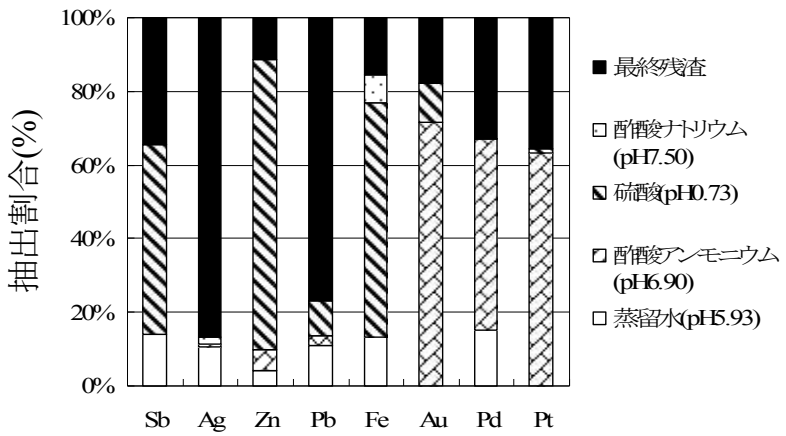


図 4.5.16　4 段階逐次抽出結果と pH

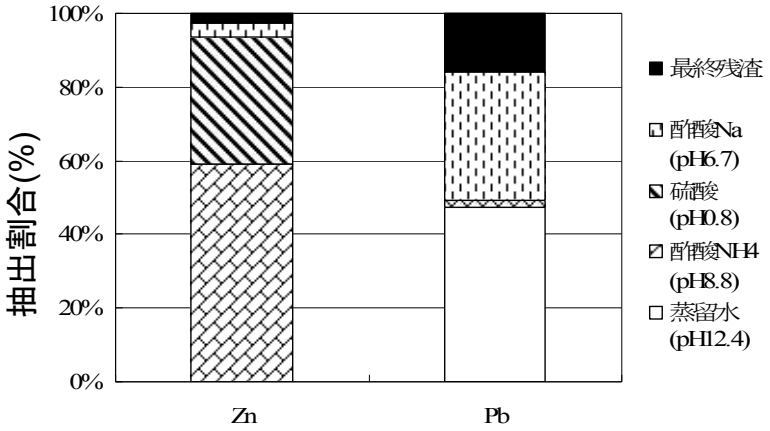


図 4.5.17　河合の 4 段階逐次抽出結果と pH

表 4.5.15　逐次抽出前の試料濃度と最終残渣の濃度(mg/kg)

	Sb	Ag	Zn	Pb	Fe	Au	Pd	Pt
抽出前	12.3	63.7	7540	92.9	23569	4.44	4.96	0.568
最終残渣	11.2	94.1	1342	117	6925	1.29	3.42	0.570

アンモニウムに約 59.1%が溶解したが，本実験では約 5.86%の溶解であった。酢酸アンモニウム抽出後の pH が本実験では 6.9 であったが，河合の実験では 8.8 と異なっていたことが原因の一つであると考えられた。

Pb に関しては，河合の実験では約 47.2%が蒸留水に抽出されたのに対し，本実験では 11.0%しか抽出されなかった。

続いて，Au，Pd，Pt に関して考察する。Au，Pd，Pt はいずれも酢酸アンモニウムによく抽出され，それぞれ約 71.6%，約 52.1%，約 63.2%が溶解した。これらの金属はいずれも貴金属であり，似た挙動を示した。

Sb と Fe に関しては，Zn と同じく硫酸に多くが移行し，それぞれ約 51.6%，約 63.9%が抽出された。

Ag に関しては最終残渣への残留が他の測定元素と比較しても一番大きく，86.9%が残留した。

ここで，表 4.5.16 に逐次抽出前の試料濃度と最終残渣の濃度を示した。本研究で濃縮させる目的元素であった貴金属およびレアメタルの Sb，Ag，Au，Pd，Pt のうち，最終残渣中に濃縮された金属は Ag のみであり，その濃縮率は約 1.5 倍であった。これは，前述したとおり各段階の抽出操作で目的元素が溶媒中へ移行してしまった割合が高かったことに起因している。したがって，汚泥焼却灰の残渣への貴金属濃縮方法として 4 段階逐次抽出法は有用であるとは言えなかった。

参考文献

1)　上本道久：検出限界と定量下限の考え方，ぶんせき, 2010.5，pp.216-221 (2010)

2)　Ronald Hoogerbrugge，A.K. Djien Liem：HOW TO HANDLE NON-DETECTS?，*ORGANOHALOGEN COMPOUNDS*, Vol45, pp.13-16 (2000)

3) Eiji Fujimori, Kazuaki Minamoto, Hiroki Haraguchi: Comparative Study on the Distributions of Precious Metals (Ru, Rh, Pd, Pt, and Au) in Industial Waste Incineration Ashes as Determined by Tellurium Coprecipitation and ICP-MS, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.78, pp.1963-1969 (2005)
4) 貴田晶子, 宮崎徹, 倉持英敏:製品中のレアメタルを含む多元素分析法, 廃棄物資源循環学会誌, Vol.22, No.1, pp.19-27 (2011)
5) 樋口能士:焼却灰, 焼却飛灰, 溶融飛灰におけるレアメタルの賦存量と回収可能性に関する調査研究,「大阪湾圏域における廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」調査研究報告書 (2008)
6) 濱岡真由:都市ごみ焼却残さにおける銀, パラジウムの賦存量と回収方法の検討, 京都大学特別研究 (2009)
7) Chang-Hwan Jung, Masahiro Osako:Leaching characteristics of rare metal elements and chlorine in fly ash from ash melting plants for metal recovery, *Waste Management*, Vol.29, Issue 5, pp.1532–1540 (2009)
8) 肴倉宏史, 大迫政浩, 鄭昌煥:溶融飛灰・溶融メタルの処理・処分と資源化の現状に関する調査, 都市清掃 62, Vol.288, pp.191-197 (2009)
9) 平成 15 年版環境白書 環境省(2003)
10) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課:日本の廃棄物(平成 21 年度版) (2011)
11) JOGMEC Virtual 金属資源情報センター HP, http://www.jogmec.go.jp/mric_web/ 2011.12.20 閲覧
12) 産業調査会 事典出版センター:実用水の処理・活用大事典(2011)
13) 日本化学会:化学便覧 基礎編 I 改訂3版(1984)
14) 橋本瞳:都市ごみ焼却灰中塩素の低減に関する検討, 第 17 回廃棄物学会研究発表回講演論文集, pp.586-588(2008)
15) 武田信生, 吉原福全, 樋口能士, 高岡昌輝, 大下和徹, 嶋田真次, 村上忠弘, 向井明, 内海尚樹:平成20年度廃棄物処理等科学研究費補助金研究報告書 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(K2002)(2009)
16) Fenfen Zhu, Masaki Takaoka, Kazuyuki Oshita,Yoshinori Kitajima:Chlorides behavior in raw fly ash washing experiments,Journal of Hazardous Materials,vol.178,pp.547-552(2010)
17) 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五:岩波 理化学辞典 第 5 版
18) 舩附淳志:廃棄物熱処理残渣中重金属に対する逐次抽出法の確立, 京都大学修士論文(2005)

19) 角壯志:都市ごみ焼却残さ中の希少金属の賦存量と回収に関する基礎的検討, 京都大学卒業研究(2010)
20) 河端博昭, 木成寿秀, 片山学:溶融飛灰からの重金属分離回収技術, 第 7 回廃棄物学会研究発表回講演論文集, pp.488-490 (1996)
21) 河合利幸:溶媒抽出法による溶融飛灰からの亜鉛および鉛の回収, 京都大学修士論文(2003)
22) 蔵本康宏:飛灰中重金属の化学形態推定手法に関する研究, 京都大学修士論文(1999)
23) 肴倉宏史, 小口正弘, 寺園淳:焼却・溶融実処理プロセスにおける希少金属等 54 元素の分配と変動, 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp.407-408 (2010)

謝辞

本研究の遂行にあたり、具体的な実験では京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻博士 2 回生の鄭智勲君、同専攻修士 2 回生の李艶林さんに大変お世話になりました、ICP 分析装置等、分析機器類の使用においては担当管理専門員の塩田憲司技術職員にお世話になりました。ここに記して感謝の意を表します。

また、サンプルをご提供いただきました自治体の方々にも感謝いたします。

研究発表（学会・研究会等）

- Yanlin Li, Masaki Takaoka, Kazuyuki Oshita, Shinsuke Morisawa, Kenji Shiota: Removal of organochlorine compound from municipal solid waste incineration fly ash by micro-bubble flotation, Proceedings of the 18th Seminar of JSPS-MOE Core University Program on Urban Environment, Beijing, China, 2010.10
- 李艷林、高岡 昌輝、大下和徹、水野忠雄、森澤眞輔、塩田憲司：マイクロバブル浮選による都市ごみ焼却飛灰中有機塩素化合物の分離除去に関する研究、第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会、（石川）2010.11

第 5 章　結論

本研究ではテルル共沈法を前処理とした貴金属濃度測定方法の確立，都市ごみ焼却残渣および下水汚泥焼却灰の貴金属濃度の把握および賦存量の評価，テルル共沈法を前処理とした下水汚泥溶融施設残渣の金濃度の把握，各種溶媒抽出実験を廃棄物熱処理残渣に適用することによる貴金属の溶媒抽出挙動の把握を目的とした。以下に研究で得られた知見をまとめる。

5-1　まとめ

(1) Pd, Pt, Au といった，貴金属に特化した前処理であるテルル共沈法を用いた ICP 質量分析を用いることで，貴金属を微量しか含まず，かつ干渉物質が混在している廃棄物熱処理残渣のような試料に対しても精度の高い濃度測定が行えることを確認した。なお，この前処理を用いることで従来のホットプレート分解を前処理とする測定よりも精度の高い測定が行うことでき，さらにその濃度測定値は中性子放射化分析による測定結果とも強い相関を持っていた。したがって，試料中の貴金属の測定においてテルル共沈法を前処理として用いることは有用であると言えた。

(2) テルル共沈法を前処理とした測定濃度を用いて，一年間に発生する都市ごみ焼却残渣の中に含まれる各金属の賦存量を計算し，年間の都市ごみ焼却残渣中の各金属の賦存量が国内総需要を占める割合(供給ポテンシャル)を試算した結果，Au は約 2.2%，Ag は約 10.4%，Pd は約 0.9%，Pt は約 0.9%，Sb は約 11.4%となった。Ag と Sb に関しては都市ごみ焼却残渣の持つ供給ポテンシャルはベースメタルと比較しても高く，有用な資源としての可能性が示唆された。また，汚泥焼却灰に関して同様に供給ポテンシャルを試算した結果，Au は約 0.8%，Ag は約 1.0%，Pd は約 1.35%，Pt は約 0.3%，Sb は約 0.04%となった。試算の結果，Pd に関しては都市ごみよりも供給ポテンシャルが大きかった。

(3) 下水汚泥溶融施設では汚泥溶融飛灰の Au 濃度が 88.7mg/kg，廃熱ボイラダストの Au 濃度が 35.8～49.8mg/kg となり，汚泥溶融施設残渣には非常に高濃度で Au が濃縮されることがわかった。ヒヤリングの結果，金回収業者の受け入れの濃度を目安として 20mg/kg としているところも見られ，空気予熱機ダストなどの残渣においても，さらなる簡易処理で濃縮することによって貴金属を山元還元できる可能性があることが示唆された。

(4) 各種熱処理残渣に蒸留水洗浄実験を行ったところ，都市ごみ灰溶融飛灰の減容効果が最も高く平均で約 76%の減容効果が見られた。

(5) 灰溶融飛灰に対して各種溶媒を用いた貴金属の抽出実験を行った結果，対象金属である Au，Sb，Pb，Zn，が最も溶媒によく移行したのは塩酸であり，それぞれ元飛灰の 59.2%，67.9%，63.9%，23.8%が溶媒に移行した。

(6) 汚泥焼却灰に 4 段階逐次抽出を行ったところ，第 2 段抽出液の酢酸 NH4 に Au，Pd，Pt がそれ

ぞれ 71.6%, 52.1%, 63.2%抽出された。しかし, 最終残渣中に濃縮された金属は Ag のみであり, その濃縮率は約 1.5 倍であった。汚泥焼却灰の貴金属濃縮方法として 4 段階逐次抽出法は有用であるとは言えなかった。

5-2 今後の展望と課題

本研究で廃棄物熱処理残渣の貴金属およびレアメタルの濃度を測定したことで, 特に, 都市ごみ焼却残渣中の Pd の濃度において既存の報告よりもオーダーが 1～2 桁低い濃度で含まれていたことがわかった。本研究では貴金属, 主に Au, Pd, Pt, についての精度の高い濃度測定を行なって各種焼却残渣の供給ポテンシャルなどを試算した。今後, 他の元素濃度を測定するときも, 実際に供給ポテンシャルを計算し, 現実的に廃棄物熱処理残渣中に入ってくる量なのか考慮する必要がある。

汚泥溶融施設残渣に関しては, 貴金属およびレアメタルの濃度という観点からみると, 非常に資源としてのポテンシャルを秘めていると考えられた。しかしながら, 都市ごみ焼却残渣とは大きく性状が違うため, これまで以上にその試料の特性を理解して貴金属の回収に効果的な方法を確立していく必要がある。

謝辞

本研究の遂行にあたり，具体的な実験では京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士 2 回生の角壮志君に大変お世話になりました，ICP 分析装置等，分析機器類の使用においては担当管理専門員の塩田憲司技術職員にお世話になりました。ここに記して感謝の意を表します。

中性子放射化分析は，京都大学原子炉実験所にて，平成 23 年度共同利用実験(2368)にて実施しました。実施にあたっては，同実験所福谷哲先生，京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士 1 回生の山口修史君，西本芳洋君にご協力いただきました。ここに記して感謝の意を表します。

また，XAFS 測定については，Photon Factory 課題 2011G174 にて同施設 AR-NW10A で，および SPring-8 課題 2011B1235 にて同施設 BL01B1 で，それぞれ行いました。ビームライン担当者の方々をはじめ施設スタッフの皆様にお世話になりました。ここに記して感謝の意を表します。

また，種々の廃棄物焼却残渣のサンプルをご提供いただきました数々の自治体の方々にも感謝いたします。

研究発表（学会・研究会等）

なし

第 3 編　溶融を中心とした廃棄物熱処理残渣の貴金属回収源としての資源的価値

第 1 章　序論　3-1

1.1　研究背景

1.2　研究目的

1.3　総合報告書:第 3 編の構成

参考文献

第 2 章　文献調査　3-6

2.1　日本における廃棄物熱処理残渣の現状

2.1.1　都市ごみ焼却および溶融

2.1.2　下水汚泥焼却および溶融

2.2　レアメタル

2.2.1　現状と課題

2.2.2　各種金属の需給・相場動向

2.2.2.1　貴金属(金, 銀)

2.2.2.2　白金族金属(パラジウム, 白金)

2.2.2.3　アンチモン

2.3　有価金属回収の実例

2.3.1　廃棄物からの貴金属回収

2.3.2　溶融飛灰からの亜鉛・鉛回収

2.4　溶媒抽出法に関する先行研究

2.4.1　塩酸抽出

2.4.2　クエン酸抽出

2.4.3　水酸化ナトリウム水溶液抽出

2.4.4　4 段階逐次抽出

参考文献

第 3 章　実験方法　3-23

3.1　本章の概要

3.2　供試試料

3.2.1　都市ごみ焼却残渣

3.2.2　下水汚泥焼却灰

3.2.3　下水汚泥溶融処理に関連する投入物と発生物

3.3 試料の前処理
3.3.1 ホットプレートを用いた酸分解(HP 分解)
3.3.2 テルル共沈法
3.4 分析方法および測定の原理
3.4.1 ICP 質量分析（ICP-MS；Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry）
3.4.2 ICP 発光分析(ICP-AES；Inductively Coupled Atmic Emission Spectrometry)
3.4.3 イオンクロマトグラフィー
3.4.4 蛍光 X 線分析(XRF；X-ray Flouorescence)
3.4.5 中性子放射化分析(NAA；Neutron Activation Analysis)
3.4.6 X 線吸収微細構造(XAFS)
3.4.6.1 測定原理
3.4.6.2 測定施設の概要
3.4.6.3 測定条件とサンプル準備
3.4.6.4 解析
3.5 蒸留水洗浄実験
3.5.1 概要
3.5.2 実験方法
3.6 洗浄後残渣の溶媒抽出実験
3.6.1 概要
3.6.2 実験方法
3.7 4 段階逐次抽出実験
3.7.1 概要
3.7.2 実験方法
参考文献

第 4 章 実験結果および考察 3-40
4.1 供試試料の組成
4.2 測定方法の精度確認
4.2.1 テルル共沈法(Au, Pd, Pt)
4.2.1.1 回収率試験
4.2.1.2 同一サンプルの繰り返し測定試験
4.2.1.3 テルル共沈法と NAA 分析結果との結果比較
4.2.1.4 都市ごみ焼却残渣の測定結果比較
4.2.2 HP 分解(Ag, Sb)

4.3 廃棄物熱処理残渣の貴金属賦存量の推定
4.3.1 都市ごみ焼却残渣の濃度測定結果
4.3.2 下水汚泥焼却灰の濃度測定結果
4.3.3 賦存量の推定
4.4 下水汚泥溶融施設における Au の挙動
4.4.1 施設 B
4.4.2 施設 C
4.4.3 施設 D
4.4.4 総括
4.5 各種溶媒抽出実験による抽出方法の検討
4.5.1 蒸留水洗浄実験
4.5.1.1 洗浄前後の基本データ
4.5.1.2 水溶性元素(Cl, Ca, K, Na)
4.5.1.3 主要元素(Zn, Pb, Fe)
4.5.1.4 貴金属およびレアメタル元素(Au, Ag, Sb)
4.5.2 洗浄後残渣の溶媒抽出実験
4.5.2.1 実験結果と考察
4.5.2.2 X 線吸収微細構造(XAFS)
4.5.3 4 段階逐次抽出実験
4.5.3.1 供試試料
4.5.3.2 下水汚泥焼却灰の抽出
参考文献

第 5 章 結論 3-81
5.1 まとめ
5.2 今後の展望と課題

謝辞
研究発表リスト

第 3 編　溶融を中心とした廃棄物熱処理残渣の貴金属回収源としての資源的価値

第 1 章　序論

1.1　研究背景

今日，国内における都市ごみの年間総排出量は平成12年以降減少の一途をたどっており，平成21年度は平成12年の約84％の約4625万トンとなっている [1)]。また，都市ごみの約75%が焼却処理されており，発生した都市ごみ焼却残渣は平成21年現在，約467万トンにのぼる。そのうち資源化されているものは約100万トンであり，着実に増えてはいるものの依然として資源化量の3倍以上が埋立処分されている[1)]。また，年間約4億トン排出される産業廃棄物に目を向けると，約4割を占めている下水汚泥 [2)]についても，その約7割が焼却処理され年間約153万トンの汚泥焼却灰が発生している。

これら廃棄物の最終処分場の残余年数は平成10年度以降増加傾向にあるものの，処分場の数および絶対量は減少傾向にある。したがって，最終処分場の確保や資源の有効利用の観点から，廃棄物熱処理残渣のさらなる資源化，再利用が求められているとともに，溶融処理など，さらなる最終処分量の減容・減量化が進められている。

しかし，一般廃棄物焼却施設で発生する焼却灰や焼却飛灰を処理する溶融施設については，運営経費の増大が施設を管理する自治体等の財政を圧迫する要因になっている。主な経費は熱源費と炉（特に耐火物）の補修費であり，これらのほか腐食や摩耗のため設備や部品の更新を余儀なくされている。したがって，経費削減策として，溶融炉への負荷の量的削減に加え，溶融対象物の質的改変を通じて耐火物の長寿命化，設備の腐食進行の緩和，排ガス処理設備の負荷の削減等を図る方策が重要である。

溶融炉への負荷の量的削減，溶融対象物の質的改変としては，特に焼却飛灰中には水溶性塩類が多く含まれることから，湿式処理が有効であると考えられる。また，前述したように焼却飛灰中には，重金属類が多く含まれるとともに，レアメタル等の有価金属も多く含まれることから，湿式処理や溶融処理自身と同時に，これらを回収することができれば，溶融炉への負荷削減および，有用資源の確保につながる。しかし、焼却灰や焼却飛灰、溶融飛灰等の廃棄物熱処理残渣中のレアメタル等の有価金属については、濃度情報や、賦存量などが明確になっておらず、これらの資源的価値や、焼却灰、焼却飛灰については、溶融炉への負荷削減のための水洗における挙動を明らかにする必要がある。

金属資源の現状に目を転じると，さまざまなハイテク部品や新しい産業プロセスに貴金属およびレアメタルが利用され，それら資源の枯渇の加速が近年著しい。これらの資源は鉱石としての偏在が著しく，供給不安があり，また採掘に伴う環境負荷も大きいことが知られている[3)]。最近では，資源の枯渇や価値を表わす指標として，従来からの埋蔵量や静的耐用年数，価格などではなく，関与物質

総量や，資源枯渇加速係数などの新たな指標が提案されている。関与物質総量とは，鉱石の採掘における土砂などの隠れた物質フローまでを考慮する量で貴金属やレアアースなどでは高い数値が示されている[3]。また資源枯渇加速係数は，鉄を基準としてある金属元素を1 トン使用することは鉄を何トン使用したのに匹敵する程度資源枯渇を早めるのか，という数値である[4]。関与物質総量と資源枯渇加速係数の観点から考えると，特に金，銀，白金，パラジウムなど貴金属に関しては資源枯渇の面でも，環境へのインパクトの面でも非常に大きな位置を占めており，代替材料の開発や，循環型利用システムの構築が急務となっている。また，鉱業審議会が定めたレアメタル31鉱種[5]に含まれるアンチモンに関しても，関与物質総量は貴金属と比べると10分の1程度まで落ちるものの，資源枯渇加速係数は非常に高く，既存埋蔵量可採年数は12年と金属の中で最も逼迫している[4]。これまでに述べた金属種のリサイクルに関しては，自動車触媒としてパラジウム，プラチナの回収[6]や，平成23年に使用済携帯電話からの金，銀の回収促進を目的に，環境省を中心として設立された「携帯電話リサイクル推進協議会」など[7]，官民一体となって様々な取り組みが進められている。携帯電話リサイクル推進協議会の報告によると，参画企業等における平成22年度使用済み携帯電話回収は，回収された店舗数が約10,900店舗，回収された数は約762万台となった[8]。しかしながら，現時点では回収システムがあるパソコンや携帯電話などの製品でも製品回収率はそれぞれ8%[9, 10] (回収台数/出荷台数×100)，17%[11]程度であり十分であるとは言いがたい。したがって，リサイクルされずに廃棄された製品中に含まれる貴金属およびレアメタルが都市ごみ熱処理残渣中に存在していると考えられる。

一方，下水汚泥についても2008年には長野県の汚泥処理施設から排出される溶融飛灰が金精錬業者に年間1,000万円以上で売却されるなどの事例があり，今後静脈系システムに流入し，最終的な熱処理工程で濃縮される廃棄物熱処理残渣中貴金属およびレアメタルの資源的価値を評価する必要があろう。

1.2 研究目的

廃棄物熱処理残渣中の貴金属やレアメタルの資源的価値を評価する場合，まずその濃度を正確に求める必要がある。都市ごみ焼却残渣中の貴金属やレアメタル濃度に関する研究ではその濃度が微量であるがゆえに，スクリーニング的に複数の金属を同じ前処理方法を用いて測定した例が多い。濃度は金属種によっては干渉物質の影響を受けるため誤差が大きくなってしまう場合がある[12]。例えば，都市ごみ焼却残渣を対象試料としてICP質量分析により濃度測定を行った樋口[13]の報告によると，パラジウムについては焼却飛灰，焼却灰の濃度がそれぞれ12mg/kg，13mg/kgと鉱石品位である0.2～3.2mg/kg[14]よりかなり高い。

一方，藤森ら[15]は白金族元素および金(Au)のICP質量分析による濃度測定における干渉物質を除去する前処理方法として，テルル共沈法を提案している。テルル共沈法はICP質量分析の際に目的元素と同じ質量電荷比を持つ多原子イオンの誤認識により過大に濃度が測定される原因となる干

渉物質を前処理の段階で共沈分離によって除去することで，より正確に濃度を測定するための前処理である。藤森らは類似サンプルである食品を主とした産業廃棄物焼却残さを対象にテルル共沈法という前処理を用いて測定したパラジウム濃度は，0.125～0.517mg/kgであり，樋口の結果と比較すると大きな差異が認められている。対象としている物質が都市ごみ焼却残渣と産業廃棄物焼却残渣で異なるものの分析方法の違いが影響していると想定される。そこで，本研究では、まず、テルル共沈法を前処理とした濃度測定方法の確立を行って、都市ごみ焼却残渣および下水汚泥焼却灰の貴金属の濃度測定にテルル共沈法を適用し，より正確な貴金属濃度の把握および賦存量の評価を第一の目的とした。

また、下水汚泥溶融に関連しては、長野県での金回収事例があったものの，他地域の下水汚泥溶融施設においては溶融処理過程で発生する残渣中の金の挙動に関する知見がほとんどないため，下水汚泥熱処理残渣の資源的価値は定まっていない。そこで，本研究ではテルル共沈法を前処理として下水汚泥溶融施設残渣の金濃度の把握、賦存量の評価を第二の目的とした。

さらに、これまで，廃棄物熱処理残渣中の有価金属の抽出という観点から，焼却残渣中に高濃度で含まれる亜鉛，鉛を対象として都市ごみ焼却飛灰や溶融飛灰に対して各種溶媒を用いて回収阻害物質を除去，あるいは目的元素を抽出する方法に関する研究が盛んに行われてきた [16)~22)]。このように広く実用化促進に向けた研究が行われてきた結果，実際に溶融飛灰が亜鉛，鉛の回収源として資源化されてきた。しかし，廃棄物熱処理残渣中には貴金属およびレアメタルが含まれており，溶融炉への負荷削減を考慮した場合に、これら元素の水洗や、各種溶媒抽出における挙動はまだ十分な知見が得られていない。そこで，本研究では水洗および各種溶媒抽出操作が各種熱処理残渣の減容効果や貴金属，レアメタル，水溶性元素の挙動などに与える影響を把握することを第三の目的とした。

1.3 総合報告書:第3編の構成

本総合報告書の第3編は5章から構成される。

第2章では本研究で対象とする廃棄物熱処理残渣，各種金属，回収の実例や研究に関する知見を得るために文献調査を行い，日本の廃棄物熱処理残渣の現状やレアメタルおよび貴金属の現状，課題，さらに有価金属回収の実例や研究についてまとめた。

第3章では本研究で用いた試料およびその前処理や測定の方法，分析機器，実験条件や方法などに関してまとめた。

第4章では各種対象元素の濃度測定の前処理方法の比較検討を行った後，廃棄物熱処理残渣の濃度実測および抽出，濃縮方法の検討を行った。

第5章では，以上のことをまとめ，今後の展望と課題について述べた。

参考文献

1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課：日本の廃棄物処理(平成 21 年度版)，http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h21/data/env_press.doc　2012.01.27 閲覧
2) 環境省廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課：産業廃棄物の排出及び処理状況等（平成２０年度実績）について，
http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=16960&hou_id=13377 2012.1.24 閲覧
3) 原田幸明: 希少資源・元素の現状，まてりあ 46(8)，pp.543-548(2007)
4) 物質・材料研究機構：元素戦略アウトルック「材料と全面代替戦略」，pp5-21(2007)
5) 資源エネルギー庁資源・燃料部鉱物資源課：「レアメタル確保戦略」の公表について，
http://www.meti.go.jp/press/20090728004/20090728004.html 2012.1.26 閲覧
6) PGM（白金系メタル）その 11～パラジウムの供給，経済ニュース，サーチナ HP
http://news.searchina.ne.jp/disp.cgi?y=2009&d=0904&f=business_0904_012.shtml 2011.12.20 閲覧
7) 環境省 HP，報道発表資料，平成 23 年 6 月 28 日 携帯電話リサイクル推進協議会の設立について（お知らせ）http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=13937　2012.01.06 閲覧
8) 携帯電話リサイクル推進協議会 HP，平成２２年度使用済み携帯電話の回収実績，
http://www.meti.go.jp/policy/kaden_recycle/kra/result_2010.htm　2012.01.27 閲覧
9) 使用済みパソコンの回収および再資源化実績，パソコン 3R 推進センター
http://www.pc3r.jp/center/recycle_result_old.html　2011.12.20 閲覧
10) 電気情報技術産業協会 HP，我が国におけるパーソナルコンピュータの平成 18 年度第 3 四半期(18 年 10～12 月)出荷実績， http://it.jeita.or.jp/statistics/pc/h18_3q/index.html 2010.1.13 閲覧
11) 平成 20 年度の携帯電話・PHS におけるリサイクルの取り組み状況について，社団法人電気通信事業者協会 http://www.tca.or.jp/press_release/2009/0721_321.html 2011.12.20 閲覧
12) 貴田晶子，宮崎徹，倉持英敏：製品中のレアメタルを含む多元素分析法，廃棄物資源循環学会誌，Vol.22，No.1，pp.19-27(2011)
13) 樋口能士：焼却灰，焼却飛灰，溶融飛灰におけるレアメタルの賦存量と回収可能性に関する調査研究，「大阪湾圏域における廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」調査研究報告書（2008）
14) JOGMEC Virtual 金属資源情報センター HP, http://www.jogmec.go.jp/mric_web/　2011.12.20 閲覧
15) Eiji Fujimori，　Kazuaki Minamoto，　Hiroki Haraguchi：Comparative Study on the Distributions of Precious Metals (Ru，　Rh，　Pd，　Pt，　and Au) in Industial Waste Incineration Ashes as Determined by Tellurium Coprecipitation and ICP-MS，*Bull. Chem. Soc. Jpn.* ，　vol.78，

pp.1963-1969(2005)
16) 河端博昭，木成寿秀，片山学：溶融飛灰からの重金属分離回収技術，第 7 回廃棄物学会研究発表回講演論文集，pp.488-490(1996)
17) Seham Nagib，K.Inoue：Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching, *Hydrometallurgy*,vol.56,pp.269-292(2000)
18) 河合利幸：溶媒抽出法による溶融飛灰からの亜鉛および鉛の回収，京都大学修士論文(2003)
19) 齋藤千愛，岡田治樹，Monica Joy Titus，吉岡敏明，溝口忠昭：有機酸を用いた都市ごみガス化溶融飛灰からの重金属浸出，廃棄物学会論文誌，Vol.18，No.3，pp.157-166(2007)
20) Chang-Hwan Jung, , Masahiro Osako:Leaching characteristics of rare metal elements and chlorine in fly ash from ash melting plants for metal recovery，*Waste Management*，Vol.29，Issue 5，pp.1532–1540(2009)
21) 武田信生 : 揮発法を用いたごみ焼却飛灰からの重金属の分離回収技術に関する研究，平成 7 年度～平成 8 年度科学研究費補助金(基盤研究(A)(2))研究成果報告書(1997)
22) 岡田敬志，松藤敏彦，東條安匡：Ca，Si含有量に基づく溶融飛灰からのPb，Zn回収方法選択に関する研究，廃棄物学会論文誌，Vol.18，No.1，pp.8-19(2007)

第2章　文献調査

本章では，まず日本における廃棄物熱処理の現状について述べる。次に，レアメタルの現状，課題や本研究で対象とした各金属に関する需給，相場動向を整理した。最後に有価金属回収の実例と溶媒抽出法に関する先行研究をまとめた。

2.1　日本における廃棄物熱処理残渣の現状

廃棄物は都市ごみと産業廃棄物に大別されるが，本章では都市ごみと下水汚泥の焼却処理および溶融処理に関して調査した。下水汚泥は産業廃棄物の約 43.6%(平成 20 年度)を占める代表的な産業廃棄物であり，処理状況を見ても減量化処理の占める割合が 86%と産業廃棄物の中でも最も多い[1)]。そのため，焼却および溶融処理を現状調査の対象とした。

2.1.1　都市ごみ焼却および溶融[2)]

廃棄物の処分方法として世界的には埋立処分が主流であるが，日本は国土が狭く人口が大都市に集中することから，埋立量削減のための中間処理として一般に焼却処理を行っている。国内におけるごみの年間総排出量は，平成 21 年度は 4625 万トンと平成 12 年以降減少の一途をたどっており，その量は平成 12 年の約 84%となっている。また，平成 21 年度における日本の都市ごみの焼却率は 74.6%であり，焼却処理に伴って生成した都市ごみ焼却残渣は約 467 万トンにのぼる。図 2.1.1 に平成 21 年度の全国のごみフローを示す。埋立処分量と資源化量に着目すると，資源化量は 671 万トンであり，これは埋立処分量である 507 万トンを上回っている。平成 16 年度の資源化量と埋立処分量はそれぞれ約 670 万トンと約 800 万トンであり，この 5 年間で逆転している。しかし，焼却残渣に限定すると，約 100 万トンが資源化されているものの，依然としてその 3 倍以上の 360 万トンが埋立処分されている。また，埋立処分されるものは直接最終処分，焼却処分，中間処理残渣の 3 つであるが，焼却残渣が約 70%を占めているため，焼却残渣の有効利用が埋立削減に与える影響は大きい。最終処分場の残余年数は平成 10 年度以降増加傾向にあり，平成 21 年度現在で全

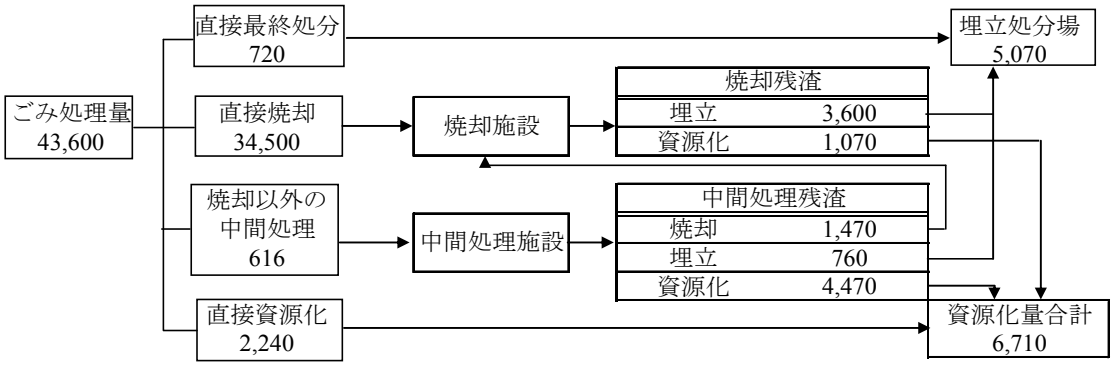


図2.1.1　日本のごみ処理フロー(平成21年)［単位:千トン］

国平均 18.7 年となっている。しかし，最終処分場の数は増減を繰り返しながらも減少傾向にあり，最終処分場の確保や資源の有効利用の観点から，さらなる最終処分量の減容化に対する努力が不可欠であり，焼却残渣のさらなる資源化，再利用が求められている。

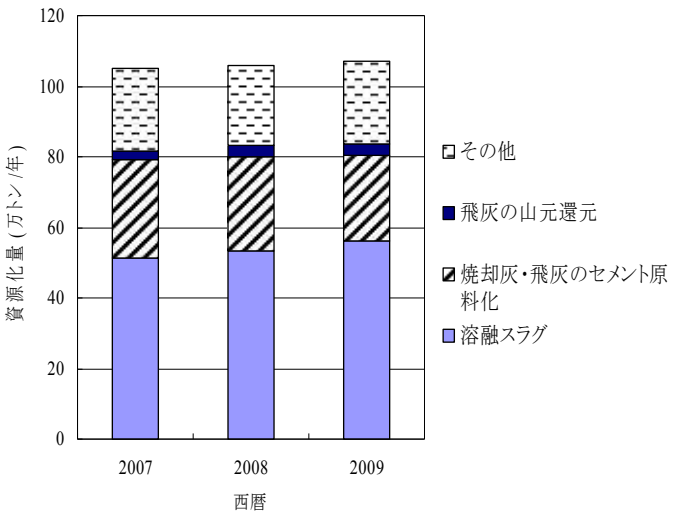


図2.1.2　一般廃棄物焼却灰・飛灰の資源化量

図 2.1.2 に平成 19 年から平成 21 年の都市ごみ焼却灰，焼却飛灰の資源化量の推移を示す。この図からは約半数以上が溶融スラグとして利用されていることがわかる。また，スラグの有効利用率は平成 14 年以降上昇し，平成 21 年度は 85.5%に達している[3)]。

溶融スラグ以外の焼却残渣の有効利用では，セメント原料化が大きな割合を占めている。しかし，我が国のセメント生産量は平成 12 年度が 8237 万トンであったものが，2009 年度には 5838 万トンまで落ち込んでいる[4)]。その間に，セメント工場でのリサイクル技術の発達で，1 トンあたり 450kg まで廃棄物，副産物が利用可能となっているものの，今後も安定的に焼却残渣の受け入れが行われるかどうかは不透明な部分がある。

飛灰の山元還元に関しては，図 2.1.2 より過去 3 年増加傾向にあることがわかる。また，図 2.1.3[3)]に溶融施設の稼働推移を示す。この図を見てもわかるとおり，現在も溶融処理施設は都市ごみ溶融，下水汚泥溶融共に増加傾向にあり，都市ごみ溶融処理残渣の発生量の観点からも，有効利用を促進することは非常に重要であると言える。

本研究で対象とした都市ごみ溶融飛灰には灰溶融飛灰とガス化溶融飛灰の 2 種類があり，年間の発生量に着目すると，ガス化溶融飛灰は 13 万 6 千トン，灰溶融飛灰は 5 万 9 千トン，合計で 19 万 5 千トンが発生していると推計されており，溶融施設に対して行ったアンケート調査によると約 25%は溶融飛灰の山元還元を行っているという[8)]。

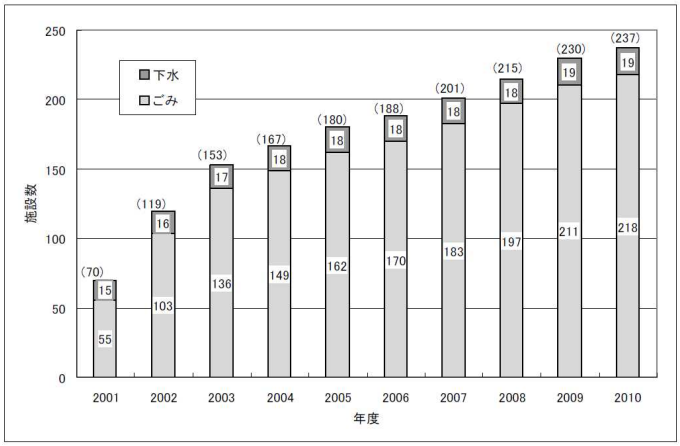


図2.1.3　溶融施設の稼働推移

最後に，各種文献により調査された都市ごみ焼却残渣（焼却灰，焼却飛灰，灰溶融飛灰，ガス化溶融飛灰）に関して，各焼却残渣の発生量，本研究の対象元素である金，銀，白金，パラジウム，アン

チモンの平均濃度，各金属の鉱石品位をまとめたものを表 2.1.1[5)-8)] に示した。

表 2.1.1　都市ごみ焼却残渣中の Pd，Pt，Au，Ag，Sb の平均濃度および鉱石品位(単位:mg/kg)

	n	焼却灰	n	焼却飛灰	n	灰溶融飛灰	n	ガス化溶融飛灰	鉱石品位[5)]
Pd	1	13[5)]	1	12[5)]	16	10[8)]	10	2.9[8)]	0.2-3.2
Pt	1	0.106[6)]	1	0.195-0.4[5)]	1	0.0804[6)]		-	0.19-4.53
Au	1	0.5-0.866[5)]	1	0.5-0.564[5)]		-		-	5
Ag	1	9.1[5)]	1	24[5)]	16	10[8)]	10	38[8)]	3.1-494
Sb	18	67[7)]	7	352[7)]	2	470[7)]	10	-	12100

2.1.2　下水汚泥焼却および溶融 [9), 10)]

下水道普及率の向上および高度下水処理プロセスの拡充によって，発生汚泥量は年々増加しており，その利用方法も様々である。表 2.1.2 に平成 19 年度の汚泥の処理，利用状況を示した [11)]。こ

表2.1.2　下水汚泥の処理及び利用状況(汚泥発生時乾燥重量ベース、平成19年度、国土交通省調べ)　[DS-t/年]

引き渡し先での処理後の汚泥形態	最終的な利用または処分形態									合計	%
	埋立処分	緑農地利用	建設資材利用		固形燃料	その他有効利用	海洋還元	場内ストック	その他		
			セメント化	セメント化以外							
生汚泥	3	3	0	0	0	0	0	0	10	16	0.0
濃縮汚泥	65	132	22	16	0	0	0	0	0	235	0.0
消化汚泥	0	0	4721	0	1	0	0	0	0	4722	0.2
脱水汚泥	27872	34830	107136	16427	1305	3120	0	167	101	190958	8.5
移動脱水車汚泥	44	389	13	33	0	0	3	0	0	482	0.0
コンポスト	51	242784	0	344	0	0	0	48	0	243227	10.8
機械乾燥汚泥	5122	31681	8892	0	11660	0	0	0	0	57355	2.5
天日乾燥汚泥	145	623	0	0	0	0	0	85	0	853	0.0
炭化汚泥	1	1353	1605	259	1709	959	0	7	88	5981	0.3
焼却灰	483964	14454	733294	291972	0	1265	0	249	1797	1526995	67.8
溶融スラグ	5059	0	11959	199985	0	0	0	3132	131	220266	9.8
合計	522326	326249	867642	509036	14675	5344	3	3688	2127	2251090	100
%	23.2	14.5	38.5	22.6	0.7	0.2	0.0	0.2	0.1	100	

の表によると，汚泥焼却灰は乾燥重量ベースで年間約 153 万トン発生しており，これは処理汚泥全体約 225 万トンの約 7 割を占めている。図 2.1.4 [12)]に平成元年から平成 20 年までの下水汚泥発生量(固形物量)とリサイクル率の推移を示す。この図を見ると，90 年代以降，建設資材利用が大きく進展し，特に 90 年代半ばからはセメント資源化が有効利用の大きな割合を占めるようになっており，平成 20 年

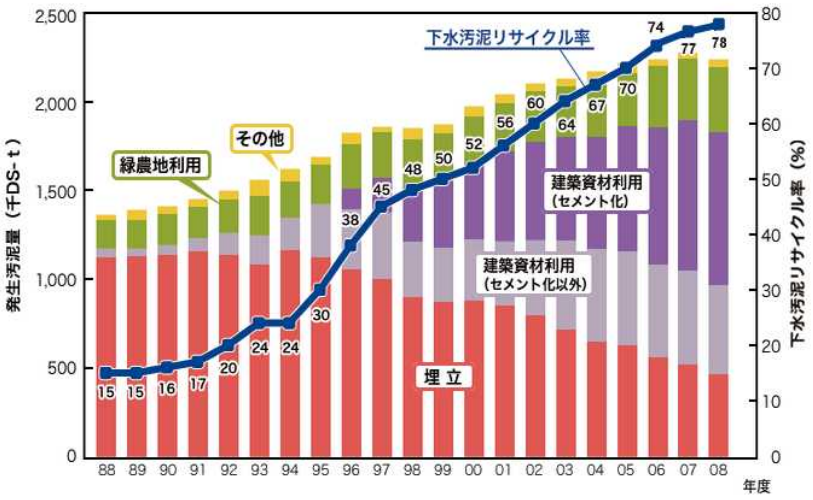


図2.1.4　下水汚泥発生量（固形物量）とリサイクル率の推移

現在，全体の約 64%を占めている。しかし，セメント資源化は汚泥運搬の点で地域が限定されること，また，セメント工場の周辺地域等では有効利用がセメント資源化だけに偏る傾向があり，リスク管理の観点から有効利用の多様化が課題とされている。

有効利用の割合が徐々に増えて 6 割を越えるようになる中で緑農地利用は約 14%と安定している。引き続き安定した利用が望まれるが，最近では汚泥からのリン回収の技術開発が注目されている。リンは窒素，カリウムと並んで植物の生育に必要な最も重要な元素の一つであり，新しい利用分野の開拓も期待されている。その他利用としては汚泥の嫌気性消化によるエネルギー回収や炭化による燃料化が検討されている。

下水汚泥焼却に関しては，焼却プロセスにおいて有機物，無機物の様々な反応が高温で生じ，酸性ガスや重金属，有機汚染物質の排出を伴うため，環境汚染対策が必須である。また，近年地球温暖化防止の観点から積極的な廃熱回収により省エネルギー化，排ガス量の低減化が求められるとともに，温室効果ガスである一酸化二窒素の発生抑制も求められている。焼却処理の中では流動床タイプが圧倒的に多く，約 8 割を占め，残りは多段焼却炉，階段式ストーカ炉，その他としてロータリーキルン型焼却炉や炭化炉などが含まれている [13)]。

汚泥焼却処理後の有効利用においては，灰やスラグを有償で売却することが条件となる。焼却灰については脱水汚泥の種類によって用途が分かれている。石灰系汚泥の焼却灰は，そのままで路盤材やセメント原料に使用される。高分子系汚泥の焼却灰は，有機系高分子凝集剤を用いて脱水した汚泥を焼却したもので，近年主流となっており，これらはそのままコンクリート二次製品製造に利用されるか，焼成してタイルやブロックとして利用される。また，焼却炉形式によっても用途は異なり，流動床焼却炉の灰はパウダー状であり，ブロックやれんがなどの二次加工品に利用しやすく，階段式ストーカ炉の灰は塊状で転圧が効き，透水性や保水性に優れているため路床材や路盤材などに利用できる。

下水汚泥の溶融処理の対象物は乾燥汚泥と焼却灰の二つである。乾燥汚泥の場合，焼却と溶融が同室内で行われるため，汚泥そのものの発熱量での溶融が期待できる。一方，焼却灰の場合，有機分は既にほとんど熱分解しているため乾燥汚泥に比べて汚泥そのものの発熱量はあまり期待できないのが特徴である [14)]。溶融スラグはダイオキシン等の有害物質を含まず，重金属類の溶出についても土壌環境基準を満足した科学的に安定した物質であるものについては，主に建設資材に利用されることが多い。

2.2 レアメタル

2.2.1 現状と課題

レアメタルは [15]，経済産業省の鉱業審議会レアメタル総合政策特別小委員会において，「地球上の存在量が稀であるか，技術的・経済的な理由で抽出困難な金属のうち，現在工業用需要があり，今後も需要があるものと，今後の技術革新に伴い新たな工業用需要が予測されるもの」と定義されている。31 鉱種（レアアースは 17 鉱種を総括して 1 鉱種）を対象としているが、この定義を踏まえ、鉱種は資源探査の進展、技術の進展、工業用需要の動向等の情勢変化に応じて見直しがあり得るものである。通常は厳密に定義されずに使われており，産業上の用途の変化により取り上げられる金属種も変化するという特徴がある。

なお，本研究では貴金属である金，銀と，一般にレアメタルと呼ばれる金属の中でも特に白金，パラジウム，アンチモンに注目した。なお，白金，パラジウムはルテニウム，イリジウム，ロジウム，オスミウムと併せて白金族元素に分類され，白金族元素は金，銀と併せて貴金属にも分類されている。

レアメタルは耐熱，耐食，磁性，蛍光などの金属特性を活用して電子機器や電気部品，情報機器，通信部品などあらゆる製品に使用されており，日本のハイテクノロジー産業の国際競争力を維持，発展させるためには欠かせない素材であり，世界的に需要は著しく伸びている。世界のレアメタル市場の規模は 2000 年以降急拡大を続けており，我が国のレアメタルの消費量も IT や自動車向けを中心とした主要な産業分野において拡大傾向を示すものが多い。さらに，レアメタルは地域偏在性が高く，急激な価格変動による供給リスクがあることから，その安定供給を確保することが必要である。一例として，中国は従来より多種の鉱物資源の生産・輸出国であったが，経済発展に伴う国内需要の増大で輸出奨励から国内需要を優先する方針に転換し，アンチモン，タングステン，希土類などの価格が高騰する大きな要因となっている [16]。我が国でもレアメタルの確保が国家的課題となっており，1983 年度から始まった備蓄制度では供給リスクが大きい7種類のレアメタルの備蓄を行っている [17]。また，近年ではレアメタルの代替材料開発プロジェクトも進んでおり，2007 年より対象となっていた「透明電極向けインジウム」「希土類磁石向けディスプロシウム」「超硬工具向けタングステン」に加え，2009 年度より「排ガス浄化向け白金族」「精密研磨向けセリウム」「蛍光体向けテルビウム，ユーロビウム」の三鉱種が追加された [18]。例として，ネオジム銅合金を原料に拡散することでディスプロシウムを使用せずに磁力保持することが可能になるなど，実際に成果を挙げている金属種も見られている [19]。今後はレアメタルのリサイクル技術だけでなく，代替材料を用いることによるレアメタル依存の軽減と双方向で取り組んでいく必要があると言える。

2.2.2　各種金属の需給・相場動向 [20), 21)]

2.2.2.1 貴金属(金, 銀)

(1) 金

表 2.2.1 に 2004 年から 2009 年までの金の需給推移を示した。かつて日本には新潟県の佐渡など有名な金山が複数あったが, 現在稼働中であるのは鹿児島県の菱刈鉱山のほぼ一つのみである。同鉱山は金含有率が非常に高く, 鉱石 1t 中に平均約 40g の含有量であるが [22)], これは世界の鉱山平均値のおよそ 10 倍といわれており, 年間 7～9t の金が採掘されている。しかし我が国において純粋に金鉱山から採取される金は新産金のわずか 1 割程度となっており, 新産金の多くは, 銅, 鉛, 亜鉛鉱山から産出された鉱石を輸入し, 貴金属スクラップなどの二次原料と共に処理し, 亜鉛などの精錬工程で副産物として生産される。これら新産金は, 最終工程が電気分解で産出されることから電気金とも呼ばれ, 二次原料のみから生産される再生金とは区別されている。2009 年における我が国の新産金は 87t と対前年比約 7%増となった。また, 2009 年の再生金の総生産量は約 18 トンとなっており, これは同年総需要約 109 トンの約 17%であった。

国内需要は, 近年の金価格高騰の影響もあり, 需要は減少傾向にある。特に 2008 年から 2009 年にかけての消費需要の落ち込みはリーマンショックが大きく影響を与えていると考えられる。

金の相場動向としては, 2007 年 1 月時点で 1900～2200$/kg を推移していたが, 5 年後の 2012 年 1 月 18 日現在で 5000$/kg を超えており, 金価格は年を追うごとに高騰している。

表2.2.1　金の需給推移

		2004	2005	2006	2007	2008	2009
供給	新産金	133	149	129	146	81	87
	再生金	30	30	50	37	39	18
	輸入	20	33	14	12	11	5
	私的保有放出	47	67	102	65	51	28
	供給計	230	279	295	260	182	138
需要	電気通信機, 機械部品	134	118	126	125	85	55
	歯科, 医療	14	13	13	12	12	10
	メッキ	17	14	18	22	14	5
	その他(消費)	9	18	26	27	27	18
	消費需要(小計)	174	163	183	187	138	88
	宝飾品	27	25	22	23	22	16
	美術, 工芸品	2	2	2	1	1	1
	メタル	1	1	1	1	1	1
	その他(退蔵)	2	2	3	4	4	4
	私的保有	76	62	39	29	29	22
	国内需要計	206	193	211	246	166	109
	輸出	13	83	58	64	78	46
	需要計	219	276	269	280	244	155
需要ー供給		-11	-3	-26	20	62	17

(2)銀

表 2.2.2 に 2004 年から 2009 年までの銀の需給推移を示した。国内では現在も銀を含有する鉱石が生産されているが生産量は年々減少しており, 国内の供給全体に占める割合はわずかである。新産銀の多くは, 金と同じく, 亜鉛などの精錬工程で副産物として生産される。これら新産銀は, 最終工程が電気分解で産出されることから電気銀ともよばれ, 二次加工業者でスクラップのみを原料として製造される再生銀とは区別される。2009 年における我が国の新産銀は 1866t であった。また 2009

年には再生銀の生産が 327t であり，これは同年総需要の約 23%であった。2009 年の銀の国内需要は 1,393t となっており，その約 30%を写真感光材料用が占めた。

銀の相場動向としては，2007 年 1 月時点で 30～50$/kg を推移していたが，4 年後に約 130$/kg で一度ピークを迎え，5 年後の 2012 年 1 月 18 日現在で 100$/kg 近くとなっている。

表2.2.2　銀の需給推移

		2004	2005	2006	2007	2008	2009
供給	国内鉱出	50	32	34	11	12	
	海外鉱出	1402	1467	1566	1141	1191	
	スクラップ出	319	259	317	299	272	
	その他出	437	445	336	478	568	
	新産銀計	2208	2203	2253	2263	2043	1866
	再生銀	219	192	228	392	253	327
	輸入	1706	1288	1839	1545	2098	1344
	供給計	4133	3683	4321	4200	4394	3537
需要	写真感光材料	1243	969	1005	1069	691	445
	その他硝酸銀	307	299	308	241	226	126
	接点	260	209	189	193	198	109
	銀ろう	105	102	107	105	97	77
	展伸材	248	214	221	212	196	134
	その他	434	386	412	443	462	501
	国内需要計	2597	2179	2242	2263	1870	1393
	輸出	602	1119	1605	2206	1953	1697
	需要計	3199	3298	3847	4469	3823	3090
需要ー供給		-934	-385	-474	269	-571	-447

2.2.2.2 白金族金属(パラジウム，白金)

(1)パラジウム

表 2.2.3 に 2000 年から 2009 年までのパラジウムの需給推移を示した。2009 年の内需の内訳を見ると，依然として自動車触媒が多く，約 5 割を占めている。同年における我が国の新産パラジウムは 2t であった。また再生パラジウムの生産は 10t であり，これは同年総需要の約 11%であった。需要供給共に年度毎に変動はあるものの，増減に明確な傾向は特に見られなかった。

表2.2.3　パラジウムの需給推移

		2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
供給	国内新産		3	5	2	4	4	6	3	2	2
	国内再生						10	11	12	11	10
	国内回収		14	12	14	12	13	20	19	24	27
	輸入	87	54	49	60	63	77	80	82	75	65
	計	87	71	65	76	79	95	105	104	101	94
需要	触媒	32	29	28	31	36	41	47	52	54	31
	電気	31	8	4	7	7	7	8	9	9	6
	歯科	15	15	16	16	16	20	16	16	16	14
	宝飾	5	4	5	5	5	3	2	1	2	1
	その他	0	0	0	0	0	9	11	10	9	10
	内需計	83	57	54	59	65	79	85	90	91	63
	輸出	21	21	23	13	14	12	18	19	17	24
	計	103	78	77	72	79	91	102	109	108	88
需要-供給		16	6	12	-4	0	-3	-3	5	7	-7

パラジウムの相場動向としては，2007 年 1 月時点で約 1200$/kg であったが，2009 年に一度およそ半分の約 600$/kg まで下落したが，5 年後の 2012 年 1 月 18 日現在で 900$/kg 近くとなっている。またわが国の主要な輸入相手国は南アフリカ(37t, 45.6%)，ロシア(25t, 31.0%)などである [20)]。

(2)白金

表 2.2.4 に 2000 年から 2009 年までの白金の需給推移を示した。2009 年の内需の内訳を見ると，パラジウムと同様に自動車触媒が多く，約 4 割を占めている。我が国の新産白金は 10 年間変わらず 1t であった。また再生白金の生産は 10t であり，これは同年総需要の約 17%であった。需要供給共に年度毎に変動はあるものの，増減に明確な傾向は特に見られなかった。

白金の相場動向としては，2007 年 1 月時点から 2008 年にかけて約 3800$/kg から約 6400$/kg に高騰したが，2009 年に著しい下落を見せピークの半分以下の約 2500$/kg まで下落したが，2012 年 1 月 18 日現在で約 4500$/kg となっている。わが国での主な輸入相手国は南アフリカ(50t)であり全輸入量の 78%を占めている [20]。

表2.2.4　白金の需給推移

		2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
供給	国内新産		1	1	1	1	1	1	1	1	1
	国内再生						7	11	14	14	10
	国内回収		5	4	5	5	5	7	15	16	13
	輸入	55	52	53	51	63	62	67	65	78	64
	計	55	58	58	56	69	67	75	81	94	78
需要	触媒	14	17	22	22	29	31	27	27	33	15
	電気	3	2	2	1	2	7	10	10	9	7
	ガラス	2	3	2	3	3	3	7	7	10	5
	宝飾	30	25	26	20	18	11	10	8	10	6
	その他	1	1	2	1	1	5	7	5	6	6
	内需計	50	48	53	47	52	58	60	58	68	39
	輸出	7	9	7	7	5	10	14	19	20	21
	計	57	57	60	54	57	68	74	78	88	60
需要−供給		1	-1	2	-2	-12	0	-1	-3	-6	-18

2.2.2.3 アンチモン

国内でのアンチモン鉱石の採掘は 1969 年に中瀬鉱山を最後に終了し [23]，全て中国，オーストラリア，ボリビアからの輸入に切り替わった。その後は更に，前処理やスラグ処理および亜硫酸ガスの回収などが必要となる鉱石からの生産を取り止め，主要最終製品である三酸化アンチモンの国際マーケットでの競争力を得るために地金からの三酸化アンチモンの生産へと切り替わった。なお，世界全体で生産されるアンチモン鉱石の約 87%を中国に依存しているのが現状である。アンチモン鉱石の不足および中国を中心とした需要増加により，2009 年現在，世界の需給バランスは若干需要過多となっている。表 2.2.5 に 2004 年から 2009 年までのアンチモンの需給推移を示した。三酸化アンチモンに関して，輸入量は変化が小さいが，輸出に関して 2004 年と比べると若干減少傾向がある。また，くずや塊，粉の輸入は減少傾向にある。

表2.2.5　アンチモンの需給推移

		2004	2005	2006	2007	2008	2009
塊，粉	輸入	8092	7349	7285	7482	6740	3845
	輸出	434	254	316	407	436	622
三酸化Sb	輸入	6562	6342	6777	6430	6456	6406
	輸出	2152	1796	1807	1856	1470	1563
くず，その他	輸入	84	86	60	60	60	40
	輸出	30	10	5	6	13	4
合計	輸入	14738	13777	14122	13972	13256	10291
	輸出	2616	2060	2129	2269	1919	2189
	輸入-輸出	12122	11717	11993	11703	11337	8102

アンチモンの相場動向としては，2007 年 1 月時点で約 2.6$/kg であったが，コンスタントに高騰していき，2010 年から現在までは約 6$/kg 付近を小さく変動している。

2.3　有価金属回収の実例

本節では，まず初めに本研究で対象としている貴金属のリサイクル事例として各種廃棄物からの回収事例を調査した。また，本研究で対象とする廃棄物熱処理残渣の中でも有価金属の回収が行

われている実例として溶融飛灰の山元還元が挙げられる。溶融飛灰の山元還元では溶融飛灰中の鉛や亜鉛の回収が行われているが，本研究ではそのプロセスの副産物として貴金属を回収することができるのではないかと考えた。そこで，溶融飛灰からの亜鉛，鉛の回収事例の調査を行った。

2.3.1 廃棄物からの貴金属回収

まず，産業廃棄物については，歯科治療時発生スクラップからのパラジウムの回収[24]など，高価格の貴金属の回収がなされている。また，2008 年より長野県諏訪建設事務所が管理する同市の下水処理施設で汚泥焼却灰を処理する過程で発生する溶融飛灰が金を含む有価物として売却されているという事例が報告されている[25), 26)]。回収される以前の溶融処理の目的は主に汚泥焼却灰中のヒ素溶出防止のための溶融結晶化処理であり，発生する溶融スラグに関しても人工骨材として有効利用を行ってきたが，汚泥溶融飛灰が約 1.89kg/t の濃度の金を含むことがわかってからは，焼却灰等も含め，年間 4,000 万円を超える有価物として金属精錬会社に売却が行われている。約 5mg/kg と言われている金の鉱石品位の数百倍の濃度であり，都市鉱山として一躍有名となった携帯電話のプリント回路基板の金濃度，約 1.2kg/t をも上回っている[27)]。都市ごみについても，リサイクル業者を中心に自動車触媒としてのパラジウム，プラチナの回収[28)]が行われており，平成 23 年には環境省を中心として使用済携帯電話からの金，銀の回収促進を目的に「携帯電話リサイクル推進協議会」が設立されるなど[29)]，官民一体となって様々な取り組みが進められている。携帯電話リサイクル推進協議会の報告によると，参画企業等における平成 22 年度使用済み携帯電話回収は，回収された店舗数が約 10,900 店舗，回収された数は約 762 万台となった[30)]。しかしながら，現時点では回収システムがあるパソコンや携帯電話などの製品でも製品回収率はそれぞれ 8%[31), 32)] (回収台数/出荷台数×100)，17%[33)]程度であり十分であるとは言いがたい。したがって，リサイクルされずに廃棄された製品中に含まれるレアメタルが都市ごみ焼却残渣中に存在していると考えられる。

2.3.2 溶融飛灰からの亜鉛・鉛回収

都市ごみ焼却残渣は大きくは焼却灰，焼却飛灰，溶融飛灰の 3 つに大別されるが，その中でも亜鉛，鉛回収資源として受け入れられているものが溶融飛灰である。その要因の一つとして，水洗処理によって容易に除去できる水溶性の塩類である塩化ナトリウムや塩化カリウムの含有率が極めて高いことが挙げられる。また，目的元素である亜鉛，鉛も溶融飛灰の中に数%オーダーで含まれているため，水洗処理後の残渣を製錬工程に組み込むことのメリットが大きい。溶融飛灰の前処理法には，湿式法として水洗処理，化学抽出，乾式法として溶鉱炉やロータリーキルンでの高温処理による重金属の揮発濃縮法がある。このうち乾式法は生産性が非常に高い半面，エネルギー消費量が大きく，

設備の耐熱化や耐塩素化のためのコストアップという欠点があり，湿式法は投入エネルギーが少なくて済む反面，廃水の処理にコストがかかることが欠点である[34]。

溶融飛灰の性状は溶融炉の形式や被溶融物の種類，消石灰吹き込みの有無などにより異なり，岡田らは難溶性物質の主成分である Ca，Si の含有量に基づく回収方法の選択を提案している[35]。ガス化溶融飛灰については，灰溶融飛灰よりも排ガス量が多く，粒子が飛散するために飛灰へ Si が混入しやすくなり[36]，また，Si の含有量が少ない飛灰ほど濃縮効率が上がるという報告[37]があることから，ガス化溶融飛灰や Si を混入した溶融飛灰については亜鉛や鉛の回収対象試料としてはあまり適していないと言える。したがって，最も亜鉛，鉛の回収に適している溶融飛灰は灰溶融飛灰である。

日本の主要な亜鉛，鉛の精錬プロセスは亜鉛精錬，ISP 精錬，鉛精錬の 3 つであり，それぞれについての受け入れ基準が設けられている。各プロセスの受け入れ基準を表 2.3.1[35), 37)]にまとめた。比較すると，亜鉛製錬は除くべき元素が多く，特に Cl に関する基準値が厳しい。ISP 精錬は Sn の基準値が亜鉛精錬により厳しく，鉛精錬は Cl のみを考慮すればよい点が特徴である。なお，Cl，Sn，Si，Fe は通常鉱石中にはほとんど含まれない。したがって，たとえ含有量が基準を超えた溶融飛灰であっても，鉱石と混合することで精錬原料として用いることは可能である。

表2.3.1 受け入れ基準

元素(%)	基準値		
	亜鉛精錬	ISP精錬	鉛精錬
Pb	－	－	＞40
Zn	＞50	＞40	－
Cl	＜0.01	＜0.2	＜0.1
Sn	＜0.8	＜0.05	－
Si	＜2	＜3.5	－
Fe	＜8	－	－

現在実施されている山元還元の具体的なプロセスについては水洗処理の後に既存の精錬プロセスに入るものが通例である。

2.4 溶媒抽出法に関する先行研究

本研究では溶媒抽出法を用いた溶融飛灰中の鉛や亜鉛の回収プロセスの副産物として貴金属の抽出を検討した。そこで，ここでは既存文献で用いられた各種溶媒抽出の亜鉛，鉛回収の最適条件を調査した。

2.4.1 塩酸抽出

河端ら[38]は，溶融飛灰に対して行う塩酸，硝酸，硫酸を用いた溶媒抽出実験を行っている。その中で河端は亜鉛，鉛，銅の最適な抽出溶媒は塩酸であり，すべての金属の溶解率 80%を満たし，薬剤使用量の経済性を考慮した上での最適条件は塩酸濃度 3N，固液比 5，溶解時間 1h であると結論付けている。図 2.4.1 に酸の種類とターゲット重金属溶解率の関係を，図 2.4.2 に溶融飛灰溶解条件（塩酸濃度，固液比）を示した。図 2.4.2 より，4N 硝酸を用いた抽出では鉛がほとんど溶出せず，

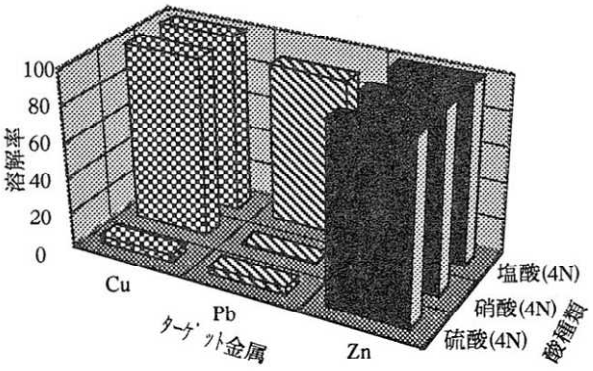


図2.4.1　酸の種類とターゲット重金属溶解率の関係

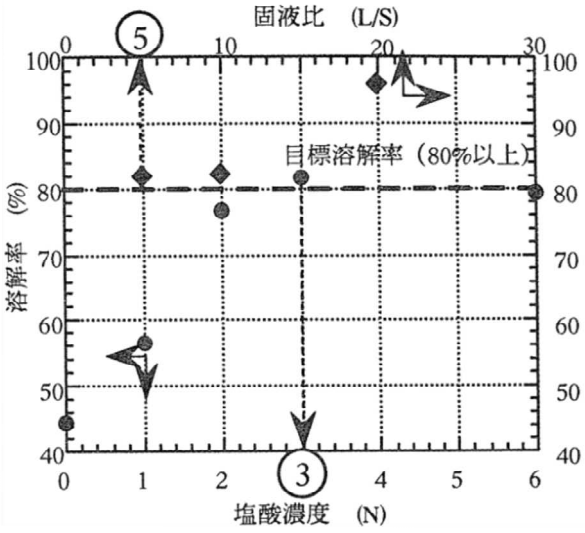


図2.4.2　溶融飛灰溶解条件

硫酸に関しては鉛と銅が溶出しにくいという傾向がみられ，すべての金属を溶解する溶媒は 3 つのうち塩酸だけであることがわかる。また，図 2.4.2 より，目標溶解率 80%を満足する塩酸濃度は 3N であり，固液比 5，10，15 のどれも溶解率 80%を満足しているため，固液比 5 を採用していることがわかる。

2.4.2　クエン酸抽出

齋藤ら 39)は，K 市都市ごみ流動床式ガス化溶融炉の飛灰からの亜鉛，鉛，銅の浸出特性を pH スタット法(撹拌しながら pH を一定に保つために適宜酸を滴下する実験方法)によって検討した。なお，この試料は，バグフィルター捕集灰であり，ガス冷却塔のガス下流側で，消石灰吹き込み前の場所から採取したものである。前処理として蒸留水浸出を行った残さにクエン酸を用いた定 pH 浸出では濃度 0.001M，pH4 の条件下で Zn，Pb，Cu の浸出率はそれぞれ 64，64，91%であった。この浸出の利点として，pH スタット法では，ケイ酸塩の溶解を抑制したままで重金属を浸出させることが可能であり，難ろ過性のゲル状ケイ酸が生成しないことが挙げられる。クエン酸(ここでは，$CitH_2$ と表す)を添加した際の重金属類の溶出反応は次のように考えられる。クエン酸は重金属含有酸化物の表面で錯体を形成し，これにより重金属が溶出する((2-1)式)。重金属のクエン酸錯体は液中へ移動するが，液中では(2-2)式の反応によって金属イオンとクエン酸に乖離する。

$$MO + CitH_2 \rightleftarrows CitM + H_2O \quad (2\text{-}1)$$

$$CitM + 2H^+ \rightarrow CitH_2 + M^{2+} \quad (2\text{-}2)$$

その後，クエン酸は再び重金属酸化物表面に接近し，錯体を形成して重金属を溶出する。重金属酸化物を構成する金属イオンが水和イオンとなって溶液中に溶出する反応は極めて遅いが，クエ

ン酸イオン等と錯体を形成する場合には，結果的に水和イオンが生成し，したがって溶解反応が速やかに進行するものと考えられる[40]。

また，反応温度を 25℃から 50℃に上昇させると，亜鉛，鉛の浸出率はそれぞれ 82，73%から 45，60%に低下した。これは，反応温度が上がることによって固体表面上でのケイ酸の析出反応が進行しやすく，これによってその後の重金属の溶出が抑制されるものと考えられた。

2.4.3　水酸化ナトリウム水溶液抽出

Nagib ら[41]は電気集塵機から採取した焼却飛灰の蒸留水洗浄残渣に対して水酸化ナトリウム水溶液を用いて，亜鉛，鉛の浸出に関する攪拌時間，温度，固液比，濃度の最適条件について検討した。表 2.4.1 に実験条件を示す。溶媒温度の保持はホットプレートで温められた油浴によっておこない，撹拌はマグネティックスターラーつきホットプレートで行った。その結果，図 2.4.3 のフローが最適であると結論づけた。しかし，この操作ではフローに示されるように，水酸化ナトリウム水溶液抽出の後に塩酸洗浄を行っており，最適条件はそれぞれの溶媒の合計の回収率が鉛，亜鉛それぞれ 98%，68.6%となる最適条件である。図 2.4.4 に水酸化ナトリウム水溶液単体抽出の温度変化による実験結果を示す。この図によると，90℃の方が鉛の溶出が大きく，約 50%が溶液中に抽出された。

表2.4.1 浸出最適条件

攪拌時間(min)	5,30,45,60,90,180,240
温度(℃)	30，50，90
固液比（L/S）	7，15，25
濃度(mol/L)	0.25,0.5,0.75,1,2,3,5

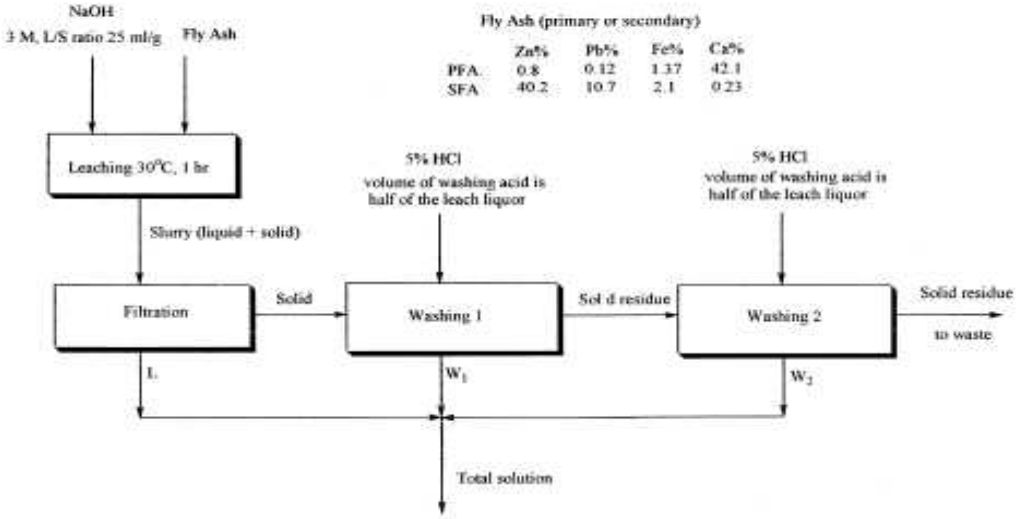


Fig. 13. Recommended flow sheet of alkaline leaching of fly ash using sodium hydroxide solution process.

図2.4.3　最適フロー

また，岡田ら[35]は，Nagib らの方法に基づき，溶融飛灰を用いて再度実験行った。最適条件を図 2.4.5 のように設定した。

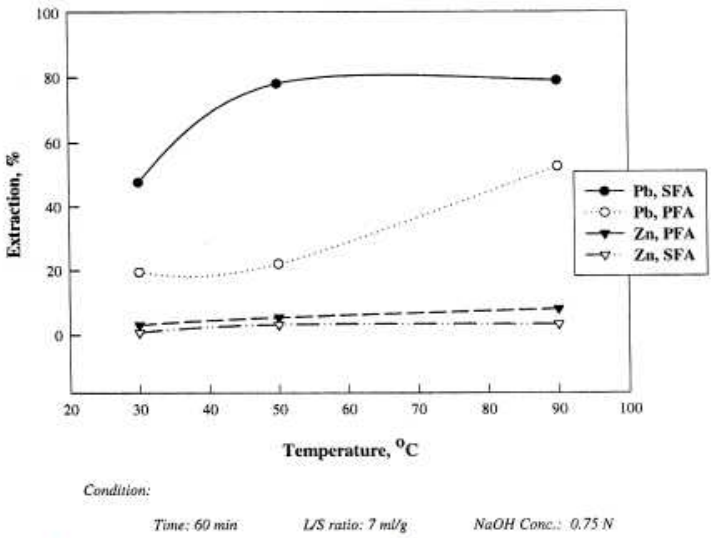


Fig. 11. Effect of leaching temperature on Pb, Zn dissolution from primary, secondary fly ash.

図2.4.4　NaOH水溶液抽出の温度変化による実験結果

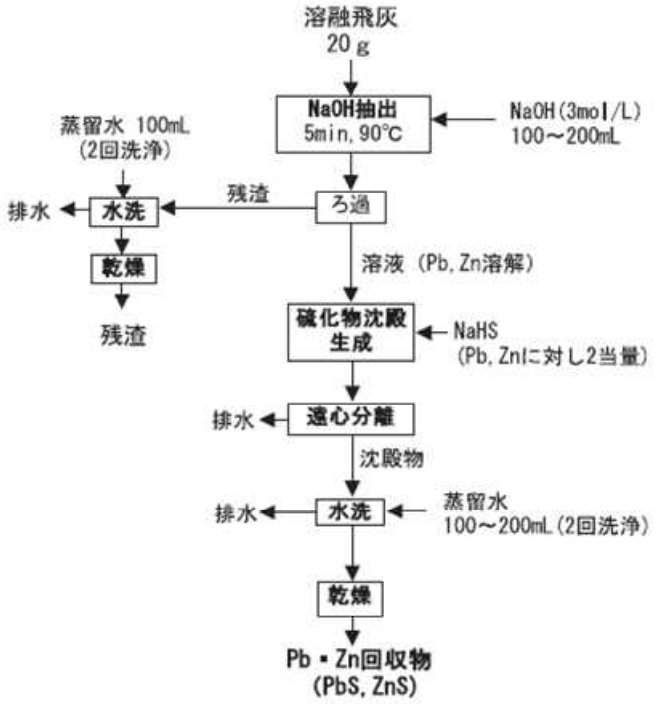


図2.4.5　最適プロセス

2.4.4　4 段階逐次抽出

河合ら[42)]は，溶融飛灰に対して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て亜鉛，鉛の効果的な回収方法について検討した。その中で河合は図 2.4.6 のフローで行われる 4 段階抽出において，溶融飛灰中の 97%の亜鉛と 85%の鉛が分離抽出された。また，抽出残渣の重量は元飛灰の 10%となった。また，他の溶融飛灰 4 種類へ同条件で実験操作を行ったところ，亜鉛はいずれの溶融飛灰でも 100%近く抽出され，鉛に関しては 35～90%と灰の性状によって結果は様々であった。

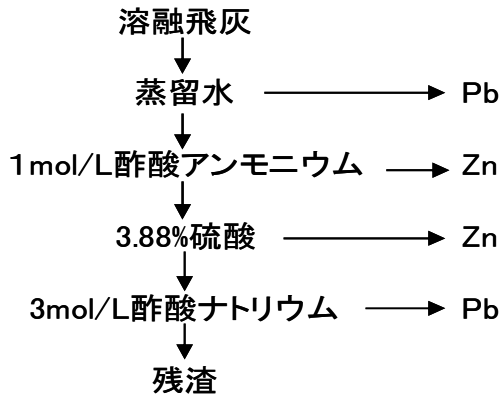


図2.4.6　抽出プロセス

参考文献

1) 環境省廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課：産業廃棄物の排出および処理状況等（平成 20 年度実績）について（お知らせ），
http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=16960&hou_id=13377 2012.1.24 閲覧
2) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課：日本の廃棄物処理(平成 21 年度版)，
http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/h21/data/env_press.doc 2012.01.27 閲覧
3) (社)日本産業機械工業会エコスラグ利用普及センター，2010 年度版エコスラグ有効利用の現状とデータ集 (2011)
4) セメント協会：セメント需給実績 (2010)
5) 樋口能士：焼却灰，焼却飛灰，溶融飛灰におけるレアメタルの賦存量と回収可能性に関する調査研究，「大阪湾圏域における廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」調査研究報告書 (2008)
6) 濱岡真由：一般廃棄物焼却残さにおける銀，パラジウムの賦存量と回収方法の検討，京都大学特別研究 (2009)
7) Chang-Hwan Jung, , Masahiro Osako:Leaching characteristics of rare metal elements and chlorine in fly ash from ash melting plants for metal recovery, *Waste Management*, Vol.29, Issue 5, pp.1532–1540 (2009)

8) 肴倉宏史, 大迫政浩, 鄭昌煥:溶融飛灰・溶融メタルの処理・処分と資源化の現状に関する調査, 都市清掃 62, Vol.288, pp.191-197(2009)
9) 産業調査会 事典出版センター:実用水の処理・活用大事典(2011)
10) 日本下水道協会:SEWAGE WORKS IN JAPAN 2007 Sludge Treatment and Beneficial Use of Sludge in Japan(2007)
11) 石井宏幸, 山口祐司:下水汚泥資源利用の動向と今後の課題について, 再生と利用, Vol.34, No.127,pp.60(2010)
12) 日本下水道協会 HP, 下水道資料室, http://www.jswa.jp/data-room/data.html 2012.01.27 閲覧
13) 日本下水道協会:平成 20 年度下水道統計 21 汚泥焼却設備(2010)
14) 川上寛明:下水汚泥焼却灰の溶融時におけるリンおよび重金属類の挙動, 京都大学修士論文
15) 資源エネルギー庁資源・燃料部鉱物資源課:「レアメタル確保戦略」の公表について, http://www.meti.go.jp/press/20090728004/20090728004.html 2012.1.26 閲覧
16) 馬場洋三:レアメタルをとりまく環境, 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成, 秀和システム, pp.172-180(2007)
17) レアメタル備蓄制度の背景と歴史, 希少金属備蓄グループ(2005)
http://www.jogmec.go.jp/mric_web/organization/japan/g3/history/history.html 2011.12.20 閲覧
18) エコロジーエクスプレス HP, レアメタル資源確保政策の最新動向,
https://www.ecologyexpress.jp/content/trend/20090610trend.html 2012.01.26 閲覧
19) 独立行政法人物質・材料研究機構 HP, プレスリリース, 重希土類元素ジスプロシウムを使わない高保磁力ネオジム磁石,
http://www.nims.go.jp/news/press/2010/08/p201008301.html 2012.01.26 閲覧
20) JOGMEC Virtual 金属資源情報センター HP,
http://www.jogmec.go.jp/mric_web/ 2012.1.18 閲覧
21) Metalprices.com
http://www.metalprices.com/
22) 住友金属鉱山株式会社 HP, 拠点紹介:菱刈鉱山,
http://www.smm.co.jp/corp_info/domestic/hishikari/kyoten.html 2012.01.24 閲覧
23) 日本精鉱株式会社 HP:中瀬金山,
http://www.nihonseiko.co.jp/company/nakase.html 2012.01.26 閲覧
24) 金銀パラジウム合金(金パラ), よくわかる！e-歯の大事典 HP
http://utnh.net/ha/100.html 2011.12.20 閲覧

25) 世界の水事情 HP, ニュース, 2011 年 1 月 26 日, 長野県　下水汚泥に金脈あり。金を含む下水汚泥処理物質 9トン, 2265 万円で落札,
http://water-news.info/1189.html 2012.1.19 閲覧

26) 長野日報 HP, 2009 年 1 月 16 日, 社会 下水汚泥から「金」売却し終末処理場の維持費に,
http://www.nagano-np.co.jp/modules/news/article.php?storyid=13241 2012.1.19 閲覧

27) Vinh Hung Haa, Jae-chun Lee: Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.178, No.1–3, pp1115–1119(2010)

28) PGM（白金系メタル）その 11～パラジウムの供給, 経済ニュース, サーチナ HP
http://news.searchina.ne.jp/disp.cgi?y=2009&d=0904&f=business_0904_012.shtml
2011.12.20 閲覧

29) 環境省 HP, 報道発表資料, 平成 23 年 6 月 28 日 携帯電話リサイクル推進協議会の設立について（お知らせ）
http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=13937 2012.01.06 閲覧

30) 携帯電話リサイクル推進協議会 HP, 平成22年度使用済み携帯電話の回収実績,
http://www.meti.go.jp/policy/kaden_recycle/kra/result_2010.htm 2012.01.27 閲覧

31) 使用済みパソコンの回収および再資源化実績, パソコン 3R 推進センター
http://www.pc3r.jp/center/recycle_result_old.html 2011.12.20 閲覧

32)電気情報技術産業協会 HP, 我が国におけるパーソナルコンピュータの平成 18 年度第 3 四半期(18 年 10～12 月)出荷実績,
http://it.jeita.or.jp/statistics/pc/h18_3q/index.html 2010.1.13 閲覧

33) 平成 20 年度の携帯電話・PHS におけるリサイクルの取り組み状況について, 社団法人電気通信事業者協会
http://www.tca.or.jp/press_release/2009/0721_321.html 2011.12.20 閲覧

34) 武田信生：揮発法を用いたごみ焼却飛灰からの重金属の分離回収技術に関する研究, 平成 7 年度～平成 8 年度科学研究費補助金(基盤研究(A)(2))研究成果報告書(1997)

35) 岡田敬志, 松藤敏彦, 東條安匡：Ca, Si 含有量に基づく溶融飛灰からの Pb, Zn 回収方法選択に関する研究, 廃棄物学会論文誌, Vol.18, No.1, pp.8-19 (2007)

36) C.H.Jung, T.Matsumoto, N.Tanaka：Behavior of metals in ash melting and gasification-melting of municipal solid waste (MSW), *Waste Management*, Vol.25, No.3, pp.301-310(2005)

37) 廃棄物研究財団：スリムウェイト推進研究, 平成 5 年度報告書, pp.79-130(1994)

38) 河端博昭, 木成寿秀, 片山学：溶融飛灰からの重金属分離回収技術, 第 7 回廃棄物学会研究発表回講演論文集, pp.488-490(1996)

39) 齋藤千愛, 岡田治樹, Monica Joy Titus, 吉岡敏明, 溝口忠昭:有機酸を用いた都市ごみガス化溶融飛灰からの重金属浸出, 廃棄物学会論文誌, Vol.18, No.3, pp.157-166(2007)

40) O.S. Pokrovsky, J. Schotta, A. Castillo:Kinetics of brucite dissolution at 25°C in the presence of organic and inorganic ligands and divalent metals , *Geochimica et Cosmochimica Acta ,* Vol69,No.4,pp.905–918(2005)

41) Seham Nagib, K.Inoue : Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching, *Hydrometallurgy*, Vol.56, pp.269-292(2000)

42) 河合利幸:溶媒抽出法による溶融飛灰からの亜鉛および鉛の回収, 京都大学修士論文(2003)

第3章　実験方法

3.1　本章の概要

本研究では，廃棄物熱処理残渣の貴金属回収源としての資源的価値を調査するため，複数の施設から採取した廃棄物熱処理残渣を用いて元素組成の調査と対象元素の抽出を行った。図 3.1.1 に実験の流れ，表 3.1.1 に使用した試薬と購入先を示す。本研究の内容は，濃度測定の精度確認，各種試料の濃度測定，回収方法の検討の 3 つに大別される。本章では，供試試料，実験の方法や条件，分析方法についてまとめた。

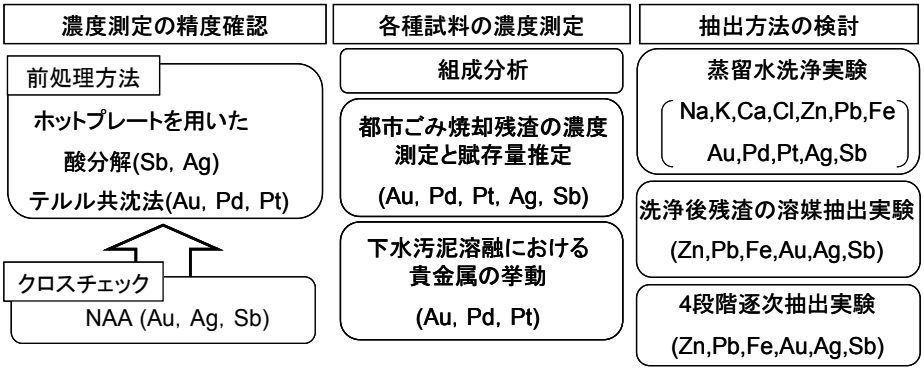


図 3.1.1　実験の流れ

表 3.1.1 使用した試薬と購入先

試薬名	購入先
硝酸(電子工学用)	ナカライテスク
塩酸(精密分析用)	和光純薬工業
フッ化水素酸(特級)	和光純薬工業
過塩素酸(特級)	和光純薬工業
塩化ナトリウム(特級)	和光純薬工業
塩化テルル(Ⅳ)	和光純薬工業
塩化すず(Ⅱ)水和物(精密分析用)	和光純薬工業
硫酸(精密分析用)	和光純薬工業
酢酸(精密分析用)	和光純薬工業
酢酸アンモニウム(特級)	和光純薬工業
酢酸ナトリウム(特級)	ナカライテスク
クエン酸(食品添加物)	和光純薬工業
炭酸カルシウム(特級)	ナカライテスク
Zn標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Pb標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Fe標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Pt標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Pd標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Au標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Sb標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Ag標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Mg標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Rh標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Y標準液(1000ppm)	和光純薬工業
K標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Na標準液(1000ppm)	和光純薬工業
Ca標準液(1000ppm)	和光純薬工業

3.2 供試試料

3.2.1 都市ごみ焼却残渣

都市ごみ焼却残渣試料は，焼却灰，焼却飛灰，灰溶融飛灰，ガス化溶融飛灰に大別される。本研究では，焼却灰 8 サンプル，焼却飛灰 7 サンプル，灰溶融飛灰 5 サンプル，ガス化溶融飛灰 7 サンプルの計 27 個を用いた。表 3.2.1 に焼却灰，焼却飛灰の試料名と焼却炉形式，試料採取月を示す。表 3.2.2 に溶融飛灰の試料名と溶融炉形式，試料採取月を示す。溶融飛灰 D は焼却灰 D1，D2，焼却飛灰 D1，D2 と同じ施設で採取したものである。なお，C1，C2 など，記号が同じで番号が違うものについては，同施設の異なる炉から採取されたものである。

表 3.2.1　都市ごみ焼却灰，焼却飛灰の各種データ

	試料名		形式	試料採取日
	焼却飛灰	焼却灰		
施設A	焼却飛灰A（1,2号混合）	焼却灰A1	ストーカ	2008年6月
		焼却灰A2		
施設B	焼却飛灰B1	焼却灰B1		
	焼却飛灰B2	焼却灰B2		
施設C	焼却飛灰C1	焼却灰C1		
	焼却飛灰C2	焼却灰C2		
施設D	焼却飛灰D1	焼却灰D1		2008年8月
	焼却飛灰D2	焼却灰D2		

表 3.2.2　都市ごみ溶融飛灰の各種データ

種類	試料名	形式	試料採取日
灰溶融飛灰	溶融飛灰D	プラズマ式	2008年8月
	溶融飛灰E	表面	2011年7月
	溶融飛灰F	プラズマ式	2001年4月
	溶融飛灰G	表面	2003年10月
	溶融飛灰H	電気抵抗式	2003年10月
ガス化溶融飛灰	溶融飛灰I	流動床式	2008年4月
	溶融飛灰J		2010年12月
	溶融飛灰K		2011年8月
	溶融飛灰L		2011年8月
	溶融飛灰M		2011年8月
	溶融飛灰N		2010年6月
	溶融飛灰O	シャフト炉式	2011年7月

3.2.2 下水汚泥焼却灰

下水汚泥焼却灰は 8 施設から採取した計 8 個のサンプルを用いた。表 3.2.3 に下水汚泥焼却灰の試料名と焼却炉形式, 試料採取月を示す。

表 3.2.3　下水汚泥焼却灰の各種データ

試料名	形式	試料採取日
汚泥焼却灰P	流動床	2011年7月
汚泥焼却灰Q		2011年7月, 11月
汚泥焼却灰R		
汚泥焼却灰S		
汚泥焼却灰T		
汚泥焼却灰U		2011年7月
汚泥焼却灰V		2011年7月, 11月
汚泥焼却灰W		2011年7月

3.2.3 下水汚泥溶融処理に関連する投入物と発生物

下水汚泥溶融処理廃棄物は, 4 施設から採取した計 26 サンプルを用いた。表 3.2.4 に採取した施設ごとに試料名と試料採取月を示す。図 3.2.1, 図 3.2.2, 図 3.2.3 に施設 B, C, D の採取フロー図を示す。

表 3.2.4　下水汚泥溶融施設残渣データ

採取施設	種類	試料名	試料採取日
A	旋回溶融	下水汚泥溶融飛灰	2010年6月
B	コークスベッド	コークス	2011年7月
		スラグ	
		石灰石	
		砕石	
		炉内ダスト	
		湿式電気集塵機ダスト	
		廃熱ボイラダスト	
		予熱機前段	
		予熱機後段	
		脱水ケーキ	
		スクラバ排水	
C	表面溶融	乾燥汚泥	2011年7月
		鉄粉	
		スラグ	
		消石灰	
		廃熱ボイラダスト	
		スクラバ排水	
D	コークスベッド	砕石	2011年9月
		石灰石	
		乾燥汚泥	
		整備時廃熱ボイラ	
		コークス	
		炉内ダスト下段	2011年10月
		炉内ダスト中段	
		炉内ダスト上段	2011年9月
		空気予熱機クリンカ	
		スラグ(空冷)	
		スクラバ排水(湿式EP)	
		スクラバ排水(減湿部)	
		スクラバ排水(脱硫部)	

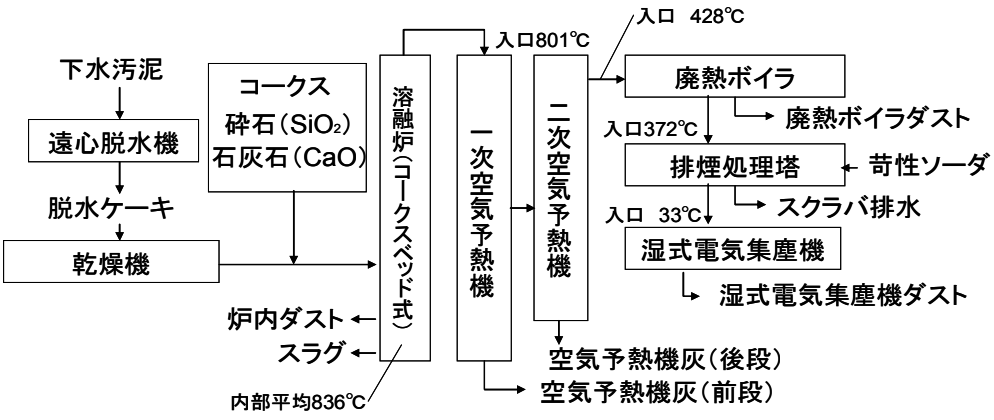


図 3.2.1　汚泥溶融施設 B のフロー図

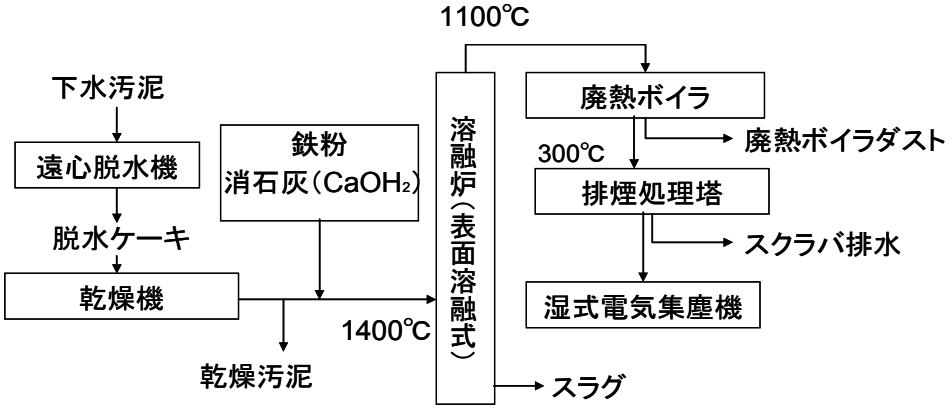


図 3.2.2　汚泥溶融施設 C のフロー図

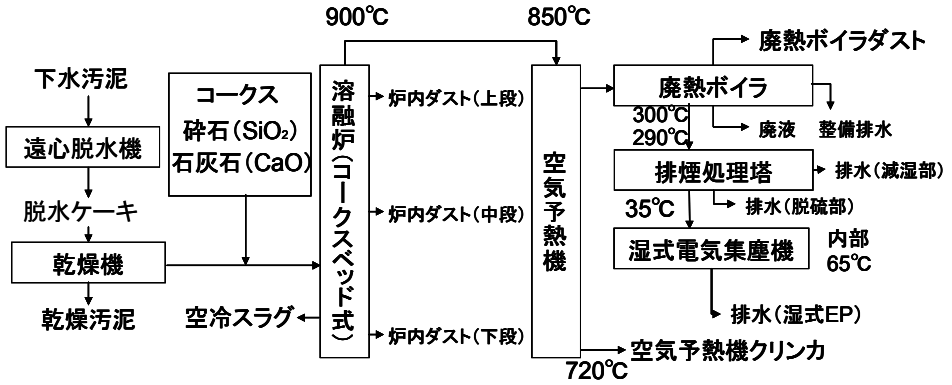


図 3.2.3　汚泥溶融施設 D のフロー図

3.3 試料の前処理

3.3.1 ホットプレートを用いた酸分解(HP 分解)

50mg の試料を PTFE ビーカーに入れ，フッ化水素酸 5mL，王水 5mL，過塩素酸 1mL を加え，時計皿で蓋をして温度 180℃のホットプレート上で 4 時間程度加熱した。放熱後，さらにフッ化水素酸 5mL，王水 5mL，過塩素酸 1mL を加え，乾固手前のシラップ状になるまで 4 時間程度加熱し，0.45μm ニトロセルロースメンブランフィルター(ADVANTEC 社製，型番：10520100)で吸引ろ過したものを 1mol/L 硝酸で検量線の範囲に濃度が収まるよう適宜メスアップした。

なお，この前処理方法は樋口 [1)]が都市ごみ焼却残渣に用いたものである。樋口は内標準物質としてイットリウム(Y)を用いているが，YO^+と Pd^+の質量数が共に 105 で等しく，Pd の ICP 質量分析に影響を与えるため，内標準物質であるロジウム(Rh)を 0.1μg/L の濃度で添加した。Rh の焼却残渣中の濃度は，ICP 質量分析の結果，都市ごみ焼却灰，焼却飛灰，溶融飛灰のすべてにおいて 0.05mg/kg 以下であるという報告 [2)]があり，これは同報告で紹介されている Y 濃度 2.5-12.6 mg/kg よりも十分に小さく，一般に内標として使われている Y よりも誤差の影響は少なく，内標準物質として用いて良いと考えた。

3.3.2 テルル共沈法 [3)]

テルル共沈法は，ICP 質量分析の際に目的元素と同じ質量電荷比を持つ多原子イオンの誤認識により過大に濃度が測定される原因となる干渉物質を共沈分離によって除去することで，より正確に濃度を測定するための前処理である。以下に実験手順を示す。

100mL PTFE ビーカーに試料約 300mg を入れ，フッ化水素酸 10mL，王水 10mL を添加し，さらにクロロ錯体形成のため，1%塩化ナトリウム水溶液 1mL を添加して，ケイ酸塩無機物の分解と過剰フッ化水素酸の蒸発のために 150℃のホットプレート上で 8 時間温め乾固させた。乾固した後，冷却してから過塩素酸 7mL と濃硝酸 2mL を加え 230℃で 8 時間加熱した。続いてサンプルを完全に分解するために王水 12mL を加え 4 時間加熱し，乾固させた。その後に，貴金属塩をクロロ錯体に完全転換するために残渣に濃塩酸 5mL を加えて乾固させる操作を 2 回繰り返した。残渣に 1M 塩酸 50mL を加え溶解し，溶液のうち 40mL をホウケイ酸ガラスビーカーに移し変え塩酸濃度を 6M に調節後，1000μg/mL の塩化テルル溶液 1.5mL を添加した。さらに塩化スズによる白金族金属および金の還元のため，4.6%塩化スズ溶液を 10mL 滴下，150℃で 90 分，黒色沈殿物が凝固し溶液が透明になるまで加熱した。冷却後，黒色沈殿物を 0.45μm ニトロセルロースメンブランフィルター(ADVANTEC 社製，型番：10520100)でろ過して少量の脱イオン水で洗浄した。沈殿物とニトロセルロースメンブランフィルター(ADVANTEC 社製，型番：10520100)は 4mL の王水で溶かし，乾燥するまで加熱した。最後に 1mol/L 王水で検量線の範囲に濃度が収まるよう適宜メスアップした。メスアッ

プの際，内標準物質であるロジウム(Rh)を 0.1μg/L の濃度で添加した。

なお，回収率試験として，試料約 300 mg の代わりに，標準溶液を用いてパラジウム，白金，金濃度をすべて 0.1mg/L に調整した 1 mol/L 塩酸 1mL を用いて上記と同じ手順で実験を 3 回行った。したがって，最終的に ICP 質量分析による Pd, Pt, Au 濃度の測定結果が 0.8μg/L となれば 100%の回収率を得られたことになる。

3.4 分析方法および測定の原理

3.4.1 ICP 質量分析（ICP-MS；Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry）

ICP 質量分析法は [4]，高周波誘導結合アルゴンプラズマを光源とした質量分析法であり，ネブライザーで霧状にした溶液試料を，アルゴンのキャリアーガスでプラズマ中に送り込むことで，試料中の原子は励起され原子スペクトルを発光するが，同時にその一部はイオン化する。そのイオンを計測するのが ICP 質量分析法である。

表 3.4.1 測定対象元素と用いた質量数

元素	質量数
Au	197
Ag	107
Pd	105
Pt	195
Sb	121
Fe	57
Zn	66
Pb	208
Rh	103

内標準元素として標準試料溶液，実試料溶液のすべてに Rh を 0.1mg/L の濃度となるように添加し，前処理に HP 分解を用いたものは 1mol/L の硝酸，テルル共沈法を用いたものは 1mol/L の王水でメスアップした。表 3.4.1 に測定対象元素と用いた質量数を示す。なお，本実験では ICP 質量分析装置として横河アナリティカルシステムズ株式会社製の HP4500 を使用した。

3.4.2 ICP 発光分析（ICP-AES；Inductively Coupled Atmic Emission Spectrometry）

ICP 発光分析法は [4]，高周波誘導結合アルゴンプラズマを光源とした分析法であり，ネブライザーで霧状にした溶液試料を，アルゴンのキャリアーガスでプラズマ中に送り込むことで，試料中の原子を励起し発光した原子スペクトルの波長データから定性分析を，また標準溶液を測定して得られた検量線との比較から定量分析を行う方法である。

表 3.4.2 ICP-AES の測定対象元素と吸光波長

	吸光波長(nm)	測定方向
Na	589.6	Axial
K	766.5	Axial
Ca	184.0	Axial
Y	360.1	Axial
Y	224.3	Axial

本研究では 5 点検量線によるイットリウム(Y)固定内標準法により定量分析を行った。内標準法は，物理干渉の影響を補正し測定精度を向上できる。標準試料溶液，実試料溶液のすべてに Y を 1mg/L の濃度となるように添加し，1mol/L の硝酸でメスアップした。表 3.4.2 に ICP-AES の測定対象元素と吸光波長を示す。なお，本実験では ICP 発光分析装置として Thermo ELECTRON 製の IRIS Intrepid を使用した。

3.4.3　イオンクロマトグラフィー

イオンクロマトグラフィーは，イオン交換基を持つ固定相を用いることで，無機イオン，有機酸といったイオン性物質の分離を行う装置であり，イオンによりイオン交換体上で保持される時間的長さが異なることを利用して，試料中のイオンを分離する。溶液の電気伝導度等を利用し検出することで対象とする試料中イオンの定性分析および定量分析をすることができる。

本実験で塩素イオンの定量には島津製作所製の HIC-20A SUPER を用いた。試料の前処理は 2N 硝酸を用いた抽出法を用いた。これは，日本コンクリート工学協会 (Japan Concrete Institute；JCI)が定めた JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析法」[5]に基づくものである。標準液はナカライテスクの陰イオン標準液を用い，検量線は 0，0.5，1，2，5，10mg/L として，得られた結果から希釈分を補正して試料中の塩素濃度を求めた。

3.4.4　蛍光 X 線分析(XRF；X-ray Flouorescence)

蛍光 X 線分析は[4]，試料に X 線を照射した際に放出される各元素特有の蛍光 X 線を検出し，試料中に含まれる元素組成を定性分析および定量分析するものである。本実験では波長分散式(WD)蛍光 X 線分析装置(島津製作所製，XRF-1800)を使用した。

試料は高速振動試料粉砕機により粉砕し粉末状にした約 5g をアルミキャップ(39.7mmφ×11.3mmH)にとり，ブリケットプレス機(島津製作所製 MP-35)によりシリンダ内圧 30t，加圧時間 15 秒で成形したものを測定した。

検出されない C～U 以外の元素は微量であり，検出された C～U までの元素でサンプルが 100%構成されると考えて，相対濃度をそのまま測定試料の元素濃度と考えた。

3.4.5　中性子放射化分析（NAA；Neutron Activation Analysis）[6)～10)]

中性子放射化分析(以下 NAA)とは，分析試料に熱中性子を照射して原子核と反応させ，そこから放出される放射線を測定して分析を行うものである。ここで放出される β 線や γ 線のエネルギーは放射性核種の半減期とともに放射性核種固有のものである。NAA では，β 線が連続スペクトルを示すエネルギーを放出するのに対して，γ 線は一定エネルギーのスペクトルを与える。また，β 線に比べ γ 線は透過力が強いことやエネルギー分解能の優れた Ge 半導体検出器による測定の容易さから，分析には γ 線を用いることが多い。γ 線エネルギー分解能の優れた Ge 半導体検出器を放射能の測定に用いることにより，化学分離をせずに多元素を同時に分析できる。そのため，放射化後に目的元素の化学分離操作を伴う RNAA(Radiochemical Neutron Activation Analysis)やその他の NAA 法と区別して，機器中性子放射化分析(INAA：Instrumental Neutron Activation Analysis)とも呼ばれる。Ge 半導体検出器を用いても γ 線のスペクトルが重なることがあるが，これは放射性核種

の半減期の違いを利用して測定時期を変えることにより，目的元素核種以外の γ 線によるバックグラウンドを低減させた状態で目的元素核種の γ 線を測定するなど，スペクトルの分解能増大と同様の効果を得ることができる。

ある元素を W(g)含む試料に中性子を照射したとき，(n,γ)反応により特定エネルギーの γ 線放出する放射性核種が生成されたとすると，その核種の誘導放射能 A(Bq)は以下の式(3.1)によって決定される。

$$A = \frac{W \times \theta \times N_A \times \sigma \times \phi \times 10^{-24} \times \{1 - \exp(-\varepsilon T_{irr}/T_i) \times \exp(-\varepsilon T_w/T_i)\}}{M} \qquad (3.1)$$

θ: 元素中の標的核種の存在率

N_A: アボガドロ数

σ: 熱中性子反応断面積(barn)

φ: 熱中性子束密度(n/cm^{2}s)

ε: 0.693(= ln2)

Ti: この反応でできる核種の半減期(h)

$Tirr$: 熱中性子照射時間(h)

Tw: 照射後取り出しまでの冷却時間(h)

M: 原子量

誘導放射能が精度よく計測されると，式(3.1)により目的元素の含有量が求められる。ここで，熱中性子束密度 φ は変動するために，校正用試料を同様にして測定して，式(3.1)より照射時の φ を求める。このような方法はフラックスモニタ法と呼ばれている。一般には，既知量の目的元素を含む比較標準試料を作成して分析試料と同時に照射し，得られた放射能の比較から分析試料中の目的元素を定量する方法(比較法)が用いられている。

放射化分析には以下のような優れた特徴がある。

・分析感度が高い

・非破壊分析である

・多元素同時分析である

・試料中の化学形態，化学平衡に影響されない

・試料の前処理が必要ないので，微量分析の際に問題となる試薬などによる汚染(不純物の混入)の恐れがない

熱中性子反応断面積 σ が大きい元素ほど熱中性子との反応性が高く，感度が高くなる。生成する放射性核種の寿命が短いほうが放射化されやすいが，半減期が数秒未満のような極端に短寿命な核種の場合は照射から測定までの時間が限られ，特殊な設備が必要な場合もある。照射後試料の取り扱い易さから，半減期数時間以上の核種の生成する元素が主な分析対象となることが多い。短所は放射能計測における計数誤差，熱中性子との反応性が低い元素や生成核種の半減期が極端に短い元素や γ 線を放出しない生成核種の元素のように中性子放射化分析に適さない元素(C, N, O, P, S, Pb, Bi など)がある，乾燥試料であることなどがあげられる。

本研究では，乾燥した廃棄物熱処理残渣約 50~100mg をポリエチレン袋に二重に封入し，さらに外袋で封入して供試試料とした。熱中性子の照射は京都大学原子炉実験所圧気輸送管(照射孔：Pn-2)において行った。照射時間は，半減期が数日程度までの短寿命核種分析用試料においては照射時間 10 分，冷却時間約 24 時間で，半減期が数週間程度までの中寿命核種分析用試料においては照射時間 60 分，冷却時間約 7 日で，半減期が数週間以上の長寿命核種分析試料においては照射時間 60 分，冷却時間約 1 カ月で行った。放射能計測には，4096 チャンネル波高分析機付き Ge 半導体検出器 GEM-25185d(SEIKO EG&G 社製)を用いた。計測時間は短寿命核種および中寿命核種は 3600 秒で，長寿命核種は 7200 秒でそれぞれ行った。分析に使用した核種データを表に示した。生成放射能の計算は，計測データを以下のソフトで解析し，比較法により各試料中の元素濃度を定量した。比較法のための標準試料には都市ごみ焼却飛灰の標準試料である BCR176 を用い，約 25~50mg 封入したものを他の試料と同時に照射した。

解析には，InteractiveNAA，pkarea(SPECanal)，Fitzpeaks [11]の 3 種類のソフトを，整合性をとりつつ用いた。

3.4.6 X 線吸収微細構造(XAFS)

本研究では，試料を溶解などにより破壊することなく特定元素の化学形態の推定が可能な X 線吸収微細構造(XAFS)分析により，溶融飛灰，およびそれに種々の溶媒による処理を行った残渣中のアンチモン Sb について化学状態の推定および比較を行った。以下にその原理および実験方法を記す。

3.4.6.1 測定原理 [12]

図 3.4.1 に X 線吸収スペクトル模式図を示す。原子に X 線があたると，弾性散乱(Thomson 散乱)，回折，非弾性散乱(コンプトン散乱，ラマン散乱)といった現象が観察される。これらのうち内殻電子励起に伴うエネルギー損失であるラマン散乱を利用した測定法が，X 線吸収分光(XAS；X-ray Absorption Spectroscopy)である。X 線吸収スペクトルは，図 3.4.1(a)(X 線吸収スペクトル模式図)の

ように，内殻準位での吸光度の急激な立ち上がり(吸収端)と以降の緩やかな減衰を繰り返す。このうち，各吸収端付近の微細構造を X 線吸収微細構造(XAFS：X-ray Absorption Fine structure)と呼ぶ(図 3.4.1(b))。

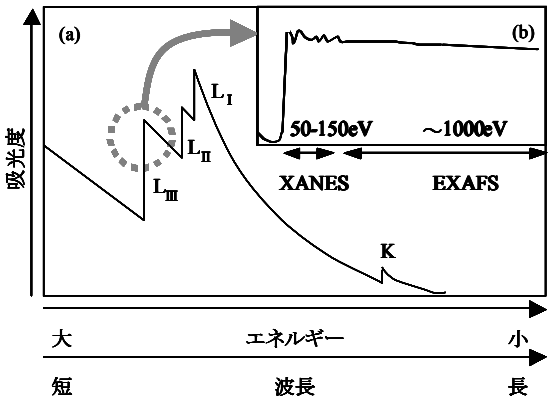


図3.4.1　X線吸収スペクトル模式図

XAFS は主に 2 つの部分に大別される。試料に照射する X 線のエネルギーを低エネルギー側から高エネルギー側へと徐々に変化させると，対象元素固有のエネルギーで急激に吸収が起こり，その後高エネルギー側にかけて吸収強度がゆっくりと減少する。急激な吸収が起こる際の X 線のエネルギーを特性吸収端エネルギーと呼ぶ。吸収端近くに現れる比較的鋭い吸収を X 線吸収端微細構造(XANES：X-ray Absorption Near Edge Structure)と呼ぶ。それよりも高エネルギー側で約 1000eV の広い範囲にわたって弱い周期的吸収が出現する。この吸収が広域 X 線吸収微細構造(EXAFS：Extended X-ray Absorption Fine Structure)である。

X 線のエネルギーが対象原子の K 殻，L 殻などの軌道電子を励起させるに十分な値より大きくなると，X 線は共鳴吸収され光電子が球面波として放出される。吸収原子から直接放出される球面波（直接波）と，その波が周辺の原子（散乱原子）により散乱される散乱波との間に干渉がおこり，吸収端から高エネルギー側約 50-1000eV の領域に，この干渉に由来する EXAFS の振動が観測される。

一方，吸収端から約 50eV 以内に観測される鋭い振動が XANES である。この領域では光電子の運動エネルギーが小さいため，光電子は周囲の原子から強い散乱を受け，直接波と多重散乱波との干渉が重要になる。また，XANES は内殻電子がフェルミレベル近傍の空準位に励起される過程に対応するため，吸収原子の電子状態に関する情報を含んでいる。

3.4.6.2 測定施設の概要

本研究の XAFS 測定は大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構(KEK)物質構造科学研究所放射光科学研究施設の PF-AR(Photon Factory-Advanced Ring for pulse X-rays)内のビームライン AR-NW10A，(財)高輝度光科学研究センターの SPring-8(Super Photon ring-8GeV)内のビームライン BL01B1 で行った。PF-AR，および SPring-8 における蓄積リングの電子エネルギーはそれぞれ 6.5GeV，および 8GeV であり，臨界エネルギーはそれぞれ 26.3keV，および 28.9keV である。ビームラインは光源，フロントエンド部，輸送チャンネル部および実験ハッチからなる。PF-AR NW10A は 8-42keV，SPring-8 BL01B1 は 3.8-113keV までの放射光を調整でき，各施設とも可変傾斜配置二結晶分光器により，一組の分光器で広エネルギー領域の分光が可能である。

3.4.6.3 測定条件とサンプル準備

本研究では，Sb を対象として XAFS 測定を行った。

各元素の既知物質からなる標準試料の XAFS 測定は，試料上流および下流の電離箱(ionization chamber)でのカウントの比を用いる透過法により行った。透過法用サンプルは，試料に吸収係数調整用の窒化ホウ素(BN)を加えさらにめのう乳鉢で約 15 分混合し，フーリエ変換赤外分光分析装置(FT-IR)用の錠剤成型機でディスク状に成型後，ポリエチレンバックにシーラーで密封して供試した。溶融飛灰および溶媒処理残渣中の Sb の XAFS 測定は，Sb 濃度が約 10,000~20,000mg/kg のものは標準試料同様透過法で，10,000mg/kg 未満のものは光源と 90°の向きに設置した 19 素子 Ge 半導体検出器(19-SSD : 19 elements Solid State Detector)を用いる蛍光法により行った。蛍光法用サンプルは，溶融飛灰および溶媒処理残渣を乾燥機中 105℃で乾燥後ポリエチレンバッグに保存したものを供試した。代表的な測定条件を表 3.4.3 に示す。また，今回用いた標準試料を表 3.4.4 に，XAFS 測定を行ったサンプルを表 3.4.5 に示す。

表 3.4.3　代表的な測定条件

Element	Sb
Edge	K
Monochromator	Si(311)
Initial energy(eV)	30156
Final energy(eV)	31790
Step(eV)	0.5～10
Facility	PF-AR NW10A SPring-8 BL01B1

表 3.4.4　用いた標準試料

Sb化合物
$KSb(OH)_6$
Tripuhyite
Sb(V) sorbed on delta-MnO2
Sb(V) sorbed on Goethite
Sb(V) sorbed on Ferrihydrite
Sb_2O_5
Sb_2O_3
Sb_2S_5
Sb_2S_3
Sb

表 3.4.5　XAFS 測定サンプル

測定サンプル
溶融飛灰E
蒸留水洗浄残渣
硫酸抽出残渣
硝酸抽出残渣
塩酸抽出残渣
熱水抽出残渣
酢酸抽出残渣
酢酸NH_4抽出残渣
酢酸Na抽出残渣
クエン酸抽出残渣
水酸化Na抽出残渣

3.4.6.4 解析

本研究では Sb K-edge XAFS について XANES および EXAFS 解析を行った。以下に解析手順を示す。

・XANES

計測された X 線吸収スペクトルには，注目している核電子による吸収以外に，他の元素や他の核電子による吸収などが含まれるので，まずこれらを除去する必要がある。これらの除去は吸収端よりも低いエネルギー側(pre-edge)の区間を選んで適当な式で表し，吸収端より高エネルギーの領域へ外挿したものを差し引くことにより行う。規格化は対象となるスペクトルを定量的に扱うために行い，おおよそ吸収端後 50eV 前後の高さを 1 とする。こうして得た測定試料のスペクトルを標準試料のスペクトルと比較し，試料のスペクトルが標準試料によって表されると考え，指紋的な解析(パターンフィッティング)を行い指紋的に解析した。これは，測定試料のスペクトルを標準試料のスペクトルの線形重ね合わせ(LCF: Linear Combination Fit)で表現することにより，測定試料中対象元素のおおよその化学形態存在比

(対象元素あたりの mol%元素)を求めることができる。その際，標準物質のスペクトルの和で合成されるスペクトルと対象試料のスペクトルとの差を表す値を R 値と呼び，R 値の値が小さいほど合成スペクトルが対象試料のスペクトルをよく再現できている。R 値は以下の式で表わされる。

$$R = \frac{\sum (XANES_{measd} - XANES_{calcd})^2}{\sum (XANES_{measd})^2} \quad (3.2)$$

・EXAFS

EXAFS 振動は，主に吸収原子の周辺約 3～4Åの原子分布を反映するといわれる。第一近接原子はほぼこの範囲に含まれ，第二近接原子の変化も得られる可能性がある。

解析は，測定データからバックグラウンドによる吸収分を除き EXAFS 振動を抽出し，強度をエネルギー(eV)から波数(/Å)の関数に変換し k^3 の重みをかける。以上より得られる関数は sin 関数でありフーリエ変換を行うと結合距離に対応した対象元素を中心とする動径構造関数が得られる，という手順で行う。通常，EXAFS 抽出振動の形状比較および指紋的解析(XANES のパターンフィッティングと同様)，またはフーリエ変換スペクトルのカーブフィッティングを行う。カーブフィッティングは，フーリエ変換スペクトルをピーク毎に分けて逆フーリエ変換を行い，McKale の一回散乱理論や FEFF の多重散乱理論を用いて計算された理論スペクトルと比較することにより，結合距離や位相数などをもとめる。

以上の XANES 解析および EXAFS 解析は XAFS 解析用ソフト REX-2000 Ver.2.5（理学電機社製）を用いて行った。

3.5 蒸留水洗浄実験

3.5.1 概要

本研究で扱う試料の種類は大きく分けると，都市ごみ焼却灰，都市ごみ焼却飛灰，都市ごみ灰溶融飛灰，都市ごみガス化溶融飛灰，下水汚泥焼却灰，下水汚泥溶融施設残渣の 6 つに大別される。都市ごみ溶融飛灰の溶媒抽出法に関する研究は種々存在し，抽出の第一段目に蒸留水を用いた洗浄を行うことで，金属回収を阻害する Na，K，Ca，Cl などの水溶性元素を大量に溶解させ，その後の有価金属回収をスムーズに行えることが知られている[13)~15)]。しかし，今回扱う都市ごみ焼却残渣以外の下水汚泥焼却灰や下水汚泥溶融施設残渣に関しての知見は乏しい。そこで，都市ごみ溶融飛灰からの金属回収の前処理として広く用いられている蒸留水洗浄の効果の比較を 6 つの残渣に対して行った。測定元素は，水溶性が高く，有価金属回収の阻害物質として知られている Na，K，Cl，Ca，さらに本研究の対象元素である Fe，Pb，Zn，Au，Pd，Pt，Ag，Sb の計 12 元素の測定を行った。

3.5.2　実験方法

試料 5.0g を 100mL のポリエチレン容器にとり，蒸留水を 50mL 加えて 1 時間の振とう抽出を行った。なお，固液比に関しては，河合が実験で求めた最適条件である 10 とした [16]。振とう機は YAMATO 製 SA300 を用いた。振とう後の残渣は 5 種 C のろ紙でろ過した後，105℃の乾燥機で約一日乾燥を行った。なお，実験条件は全て河合 [16]が実験により求めた最適条件を用いた。表 3.5.1 に実験で用いた廃棄物熱処理残渣試料と評価項目を示す。都市ごみ焼却灰と焼却飛灰は同じ施設のものをそれぞれ 3 つ用いた。都市ごみ溶融飛灰については，灰溶融飛灰のうち溶融形式の違う溶融飛灰 E, F を，ガス化溶融飛灰のうち比較的濃度が大きくかつばらつきが少なく測定できていたガス化溶融飛灰 K, N を選択し，下水汚泥焼却灰は 8 つあるうちの貴金属濃度が比較的高かったもの汚泥焼却灰 V，比較的低かった汚泥焼却灰 Q，平均値に近かった汚泥焼却灰 R を代表して選択し，その中でも 3.8 節の実験に用いるものを濃度測定の対象試料とした。下水汚泥溶融飛灰は 1 つしかなかったためそれを用いた。その他の下水汚泥溶融処理中に発生する各種サンプルに関しては金属の含有濃度が比較的高かった 3 つを同じ施設 B から代表して選択した。施設 B の選択に関しては，施設 C はサンプリングした発生固形物がスラグと廃熱ボイラダストだけで種類が乏しく，施設 D はサンプリングした時期が試料によって若干ではあるが違ったため，同じ実験操作の比較対象試料として施設 B の試料が一番適切であると考えた。

表 3.5.1　実験で用いた廃棄物熱処理残渣試料と評価項目

評価項目		pH	減容化率	洗浄前後の元素分布
都市ごみ焼却灰	焼却灰B2	○	○	
	焼却灰D1	○	○	○
	焼却灰D2	○	○	
都市ごみ焼却飛灰	焼却飛灰B2	○	○	
	焼却飛灰D1	○	○	○
	焼却飛灰D2	○	○	
都市ごみ灰溶融飛灰	溶融飛灰E	○	○	○
	溶融飛灰F	○	○	
都市ごみガス化溶融飛灰	溶融飛灰K	○	○	○
	溶融飛灰N	○	○	
下水汚泥焼却灰	下水汚泥焼却灰V	○	○	○
	下水汚泥焼却灰H	○	○	
	下水汚泥焼却灰P	○	○	
下水汚泥溶融施設残渣	下水汚泥溶融飛灰	○	○	○
	施設B炉内ダスト	○	○	
	施設B廃熱ボイラダスト	○	○	
	施設B空気予熱機後段	○	○	○

3.6　洗浄後残渣の溶媒抽出実験

3.6.1　概要

3.6 で行った蒸留水洗浄実験において特に減容効果の大きかった都市ごみ溶融飛灰の洗浄後残渣を試料として，亜鉛や鉛の回収に一般的に用いられているものを中心とした各種溶媒を用いて溶媒抽出を行った。溶媒抽出法は，水溶液中に ppm オーダーの薄い濃度で含まれている貴金属の分

離，回収には溶液の撹拌に要するエネルギーが大きくなることから必ずしも適していない[17]とされているが，亜鉛，鉛の回収プロセスの副産物として貴金属の回収が行えると考え実験を行った。溶媒抽出の過程における金，銀，アンチモン，白金，パラジウムの挙動を明らかにすることが本実験の目的である。なお，本実験では前述の 5 元素および溶融飛灰中の主要金属である亜鉛，鉛，鉄の濃度，抽出率も併せて測定を行った。

3.6.2　実験方法

本実験では，溶融飛灰からの亜鉛，鉛の回収の際に副産物として貴金属やレアメタルも副産物として回収できれば循環型利用のプロセス構築に寄与するところは大きいと考え，既存の研究で焼却飛灰および溶融飛灰中の亜鉛や鉛の溶媒抽出が検討されてきたものを中心に，硫酸，硝酸，塩酸，熱水，酢酸，酢酸アンモニウム，酢酸ナトリウム，クエン酸，水酸化ナトリウムの計 9 つの溶媒に対して各種条件で実験操作を行い貴金属およびレアメタルの挙動を把握した。以下にその詳細を示す。

(1) 硫酸，硝酸，塩酸，酢酸，酢酸アンモニウム，酢酸ナトリウムについて

これらの溶媒を用いた実験は全て常温条件下で行った。以下に実験手順を示す。

蒸留水洗浄後の残渣 10g をガラスビーカーにとり，後述する固液比で溶媒を入れた後にジャーテスタ(MIYAMOTO CORPORATION 製，JAR-TESTER)を用いて後述の時間攪拌した。攪拌後は 3000rpm で 10 分遠心分離してから 0.45μm メンブランフィルター(ADVANTEC 社製，型番：10520100)を用いて吸引ろ過により固液分離した。残渣にはイオン交換水を少量加え，再度 3000rpm で 5 分遠心分離してから吸引ろ過した。この洗液も先に固液分離したものに加えた。ろ過を終えた残渣は 105℃の乾燥機で約一日乾燥させた。

(2)熱水，水酸化ナトリウムについて

これらの溶媒を用いた実験は溶媒の温度条件を 90℃で固定して行った。これは，岡田ら[18]が行った水酸化ナトリウム水溶液での溶媒抽出の実験における最適条件を用いた。熱水については，温度が同じ条件においての比較対象として水酸化ナトリウム水溶液と同じ 90℃と定めて実験を行った。以下に実験手順を示す。

蒸留水洗浄後の残渣 10g をガラスビーカーにとり，90℃に加熱した溶媒を入れた後に，マグネチックスターラー付きのホットプレート上の 90℃の湯浴中で攪拌した。撹拌にマグネチックスターラー付きのホットプレートを用いたのは先行研究の岡田らと同じである。なお，攪拌後の操作は(1)と同じである。

(3)クエン酸について

クエン酸を用いた実験は，0.0001M クエン酸を入れたガラスビーカーに，1M 塩酸を滴下しながら pH4 で維持させながら行った。なお，これは斎藤ら [19]の行った実験において最も亜鉛と鉛を抽出できた最適条件を用いた。以下に実験手順を示す。

蒸留水洗浄後の残渣 10g をガラスビーカーにとり，クエン酸濃度 0.0001M を入れた後に，マグネチックスターラー付きのホットプレートで撹拌した。pH メーターを入れたままで 1M 塩酸を滴下しながら pH をおよそ 4 で固定した。撹拌にマグネチックスターラー付きのホットプレートを用いたところも先行研究の齋藤ら [19]と同じである。なお，攪拌後の操作は(1)と同じである。

表 3.6.1 に実験条件を示す。なお，亜鉛や鉛の回収を目的としている研究が見当たらなかったが，代表的な酸である硝酸，酢酸，試薬を加えない熱水に関しても実験を行った。硝酸の実験条件は比較のため塩酸と同じにした。酢酸の実験条件は比較のため酢酸アンモニウムの条件と同じとした。熱水は比較のため水酸化ナトリウムの温度と同じとした。

表 3.6.1　実験条件

	硫酸	硝酸	塩酸	熱水	酢酸	酢酸アンモニウム	酢酸ナトリウム	クエン酸	水酸化ナトリウム
撹拌時間(min)	60	60	60	60	60	60	60	60	5
液固比(L/S)	20	5	5	–	20	20	10	20	10
撹拌速度(rpm)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
濃度	3.88vol%	3N	3N	–	1N	1N	3N	1N	3N
温度(℃)	25	25	25	90	25	25	25	25	90

3.7　4 段階逐次抽出実験

3.7.1　概要

河合 [16]は都市ごみ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効果的な回収法を検討している。逐次抽出法とは [20]，各種溶媒により，重金属を逐次抽出していくもので，重金属の存在形態別に選択的に分画を行うことができる。河合はこの抽出法において 1 段階目に水を，2 段階目に酢酸アンモニウムを，3 段階目に硫酸を，4 段階目に酢酸ナトリウムを用いるプロセスにより溶融飛灰中の 97%の亜鉛と 85%の鉛を抽出した。このとき純度 49%の亜鉛回収物と純度 45%の鉛回収物が得られ，残渣重量は元飛灰の 10%となった。一方，本研究で行った各種廃棄物熱処理残さの貴金属の濃度測定では，下水汚泥焼却灰中の貴金属の濃度が都市ごみ溶融飛灰の数倍高いという結果が得られた。そこで，過去に溶融飛灰を対象として行われた 4 段階逐次抽出実験を下水汚泥焼却灰に適用し，各金属が亜鉛や鉛と抽出され，その精錬工程で副産物として回収できるのかどうかを検討するために，本実験を行った。

3.7.2　実験方法

抽出プロセスは図 3.7.1 の通りである。1 段目の蒸留水による抽出では，試料 20gをビーカーにとり，表 3.7.1 の最適条件により抽出を行った。攪拌にはジャーテスタ(MIYAMOTO CORPORATION 製，JAR-TESTER)を用いた。攪拌後そのままろ過するとろ紙がつまりやすいという理由から 3000rpm で 10 分遠心分離してから 0.45μm メンブランフィルター(ADVANTEC 社製，型番：10520100)を用いて吸引ろ過により固液分離した。残さには蒸留水を少量加え，再度 3000rpm で 5 分遠心分離してから吸引ろ過した。この洗液も先に固液分離したものに加えた。

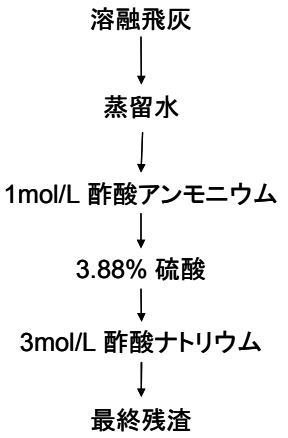


図 3.7.1　抽出プロセス

表 3.7.1　最適条件

	抽出溶媒	固液比(L/S)	攪拌時間	抽出溶媒濃度
一段階目	蒸留水	10	1h	-
二段階目	酢酸アンモニウム	20		1mol/L
三段階目	硫酸	20		3.88vol.%
四段階目	酢酸ナトリウム	10		3mol/L

次に 2 段目として酢酸アンモニウムによる抽出を行った。蒸留水による抽出後の残さを 105℃の乾燥機で約 1 日乾燥させたものに対して，河合 [16]の実験における最適条件により抽出を行い，蒸留水の場合と同様の方法で固液分離し（洗液には蒸留水を使用），溶液中の各元素濃度を測定した。
3，4 段目についてはそれぞれ硫酸，酢酸ナトリウムを用いて同様に抽出，固液分離を行った。各段階で攪拌後に抽出液の pH を pH メーター(堀場製作所製，pH METER D-22)で測定した。

参考文献

1) 樋口能士：焼却灰，焼却飛灰，溶融飛灰におけるレアメタルの賦存量と回収可能性に関する調査研究，「大阪湾圏域における廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」調査研究報告書（2008）
2) 肴倉宏史，小口正弘，寺園淳：焼却・溶融実処理プロセスにおける希少金属等 54 元素の分配と変動，第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集，pp.407-408 (2010)
3) Eiji Fujimori，Kazuaki Minamoto，Hiroki Haraguchi：Comparative Study on the Distributions of Precious Metals (Ru，Rh，Pd，Pt，and Au) in Industial Waste Incineration Ashes as Determined by Tellurium Coprecipitation and ICP-MS，*Bull. Chem. Soc. Jpn.*，Vol.78，pp.1963-1969 (2005)

4) 泉美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝哲夫:機器分析のてびき 3, 共立出版, pp.43-72 (1996)
5) 日本コンクリート工学協会:JCI-SC4 硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法, JCI 規準集, pp.106-126(2004)
6) 中塚大輔:京都大学大学院工学研究科修士論文(1999)
7) 橋本芳一, 大歳恒彦著、日本分析化学会編:機器分析実技シリーズ, 放射化分析法・PIXE 分析法, 共立出版株式会社 (1986)
8) 環境庁監修, 浮遊粒子状物質対策検討会:浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル, 東洋館出版社, (1997)
9) 伊藤泰男, 海老原充, 松尾基之 監修・編集, 放射化分析研究会:放射化分析ハンドブック 確度の高い多元素同時微量分析への実践, 社団法人日本アイソトープ協会(2004)
10) 高岡昌輝, 中塚大輔, 武田信生, 藤原健史:ごみ焼却飛灰中元素の定量に関する蛍光 X 線分析法の適用性, 廃棄物学会論文誌, 11(6), pp.333-342 (2000)
11) Fitspeaks:http://www.jimfitz.demon.co.uk/fitzpeak.htm 2012.2.2 閲覧
12) 太田俊明:X 線吸収分光法－XAFS とその応用－, アイシーピー (2002)
13) 水谷聡, 渡辺信久, 橋本健:溶融飛灰からの重金属類と塩分の湿式分離の試み, 第 16 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.893-895 (2006)
14) 橋本瞳:都市ごみ焼却灰中塩素の効率的除去と除去機構の解明, 京都大学工学研究科 都市環境工学専攻 修士論文 (2007)
15) 岡田敬志, 牧志諒, 東條安匡, 松藤敏彦:溶融飛灰中の塩素除去法に関する研究, 第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.619-621 (2006)
16) 河合利幸:溶媒抽出法による溶融飛灰からの亜鉛および鉛の回収, 京都大学修士論文(2003)
17) 坂本大輔, 山川徹郎, 成田弘一, 田中幹也:溶媒含浸法を利用した有用金属回収技術の開発－溶媒含浸繊維によるパラジウムの回収－, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, Vol.5 , pp. 10-13 (2006)
18) 岡田敬志, 松藤敏彦, 東條安匡:Ca, Si 含有量に基づく溶融飛灰からの Pb, Zn 回収方法選択に関する研究, 廃棄物学会論文誌, Vol.18, No.1, pp.8-19 (2007)
19) 齋藤千愛, 岡田治樹, Monica Joy Titus, 吉岡敏明, 溝口忠昭:有機酸を用いた都市ごみガス化溶融飛灰からの重金属浸出, 廃棄物学会論文誌, Vol.18, No.3, pp.157-166 (2007)
20) 高岡昌輝, 蔵本康宏, 武田信生, 藤原健史:逐次抽出法による飛灰中の亜鉛, 鉛, 銅およびカドミウムの化学形態推定, 土木学会論文集, No.685/VII-20, pp.79-90(2001)

第 4 章　実験結果および考察

4.1　供試試料の組成

都市ごみ焼却残渣の組成を表4.1.1に示す。また，下水汚泥熱処理残渣の組成を表4.1.2に示す。なお，本組成はXRFを用いて2回測定し，平均値を示した。

表 4.1.1　都市ごみ焼却残渣の組成　(N=2)　単位: wt%

	Si	Al	Fe	Ca	Mg	P	Na	K	Cl	Pb	Zn	Cu	Mn	Ti
焼却灰A1	8.98	5.93	3.33	16.7	1.12	1.03	N.D.	1.06	9.9	0.0332	0.373	0.339	0.0652	0.656
焼却灰A2	12.5	7.43	2.91	13.1	1.49	1.07	2.57	0.853	0.815	0.0466	0.444	0.0719	0.0761	0.437
焼却灰B1	10.8	5.29	3.02	9.99	1.21	1.65	1.76	1.14	1.04	0.0245	0.124	0.105	0.0725	0.533
焼却灰B2	10.3	4.5	2.25	10.3	1.21	1.77	1.72	1.12	1.23	0.0871	0.193	0.11	0.0621	0.47
焼却灰C1	14.9	7.4	2.98	9.73	1.18	0.734	2.58	0.967	0.727	0.0465	0.212	0.0964	0.0829	0.433
焼却灰C2	13.1	7.54	2.76	12.7	1.51	0.875	2.33	1.23	0.863	0.0433	0.359	0.153	0.0744	0.573
焼却灰D1	11	6.22	2.15	13.5	1.51	0.912	2.29	1.1	0.977	0.149	0.408	0.121	0.0677	0.589
焼却灰D2	10.5	8.05	3.12	12.2	1.55	0.861	2.05	0.958	0.936	0.0245	0.237	0.408	0.0776	0.613
焼却飛灰B2	2.64	1.24	0.305	26	0.876	0.336	2.93	3.53	17.3	0.173	1.04	0.0713	0.032	0.351
焼却飛灰C2	5.65	3.34	0.692	16.2	2.13	0.636	6.68	5.23	13.4	0.262	1.27	0.194	0.0549	0.88
焼却飛灰D1	5.26	2.83	1.02	22.1	1.51	0.578	6.39	6.16	21.2	0.227	1.71	0.0831	0.0606	0.747
焼却飛灰D2	4.38	2.00	0.686	18	1.12	0.399	5.82	5.97	21	0.217	1.52	0.068	0.046	0.485
溶融飛灰E	3.27	0.397	0.467	0.514	0.0536	11.5	20	34.1	1.56	6.17	0.592	0.0172	N.D.	N.D.
溶融飛灰F	0.15	0.162	0.308	21.8	0.341	0.0963	7.85	6.96	31.2	0.386	1.41	0.856	0.0175	N.D.
溶融飛灰G	0.0515	0.0871	0.0354	0.143	N.D.	0.0418	14.4	20.9	33.2	1.03	5.32	0.239	N.D.	N.D.
溶融飛灰H	0.27	0.233	0.866	0.394	N.D.	0.155	15.1	9.17	27.2	4.63	15.4	0.0247	N.D.	N.D.
溶融飛灰I	5.42	1.77	0.728	19.1	0.93	0.704	8.12	6.01	25.1	0.243	0.877	0.364	0.0436	0.729
溶融飛灰J	5.42	1.77	0.631	20.4	0.902	0.605	4.38	3.61	12.7	0.126	0.869	0.353	0.0322	0.544
溶融飛灰K	6.86	2.84	0.932	16.7	1.71	1.20	9.28	8.32	19.7	0.217	1.28	0.426	0.0436	1.42
溶融飛灰L	6.84	3.12	1.46	14.2	1.69	1.07	8.47	6.15	17.9	0.292	1.78	0.617	0.154	1.4
溶融飛灰N	6.08	1.79	0.786	18.7	0.987	0.706	5.92	5.31	18.9	0.169	1.07	0.175	0.0304	0.739
溶融飛灰O	3.09	2.09	0.467	18.8	0.803	0.528	7.45	6.05	15.8	0.776	4.4	0.237	0.0755	0.403

表 4.1.2　下水汚泥熱処理残渣の組成　(N=2)　単位: wt%

施設A	下水汚泥溶融飛灰	O 45.6	Sn 11.1	Ca 8.07	P 7.95	Si 6.18	S 4.5	C 4.14	Al 3.17	K 3.11	Zn 1.88	Fe 1.82	Na 0.739	Mg 0.425	Cu 0.26	Ti 0.22	Pb 0.202	N 0.199	Ba 0.0645	As 0.0624	Bi 0.0579	Cr 0.0569	Mn 0.0543	Cl 0.0273	Rb 0.0221	Ga 0.0148	Ni 0.0147	Br 0.011
施設B	コークス	C 87.4	O 7.67	Si 1.96	Al 1.03	Fe 0.478	S 0.464	Ca 0.434	Na 0.124	K 0.122	Mg 0.119	Ti 0.0663	P 0.0561	W 0.0453	Sr 0.0239	Ba 0.0169												
	スラグ	O 40.9	Ca 22.7	Si 14	Al 6.61	P 4.12	Fe 3.67	C 3.27	Mg 2.17	K 0.61	S 0.508	Ti 0.486	Ba 0.419	Na 0.328	Sr 0.0681	Mn 0.0458	Cu 0.0331	Zr 0.0313	Cr 0.025	W 0.0192	Co 0.0121							
	石灰石	O 46.2	Ca 34.5	C 18.9	Si 0.178	P 0.0459	Fe 0.0442	Al 0.0282	Sr 0.0173	Mn 0.0116																		
	砕石	O 50.9	Si 21	C 7.51	Ca 5.97	Al 5.91	Fe 2.65	Mg 2.09	K 1.96	Na 1.34	Ti 0.362	P 0.0992	Mn 0.0436	Pb 0.023	Sr 0.0203	S 0.0185	Cr 0.015	Zr 0.014										
	炉内ダスト	O 39.7	C 22.5	Ca 12.3	P 8.88	Si 5.93	Al 3.26	Fe 2.39	K 1.87	Mg 0.937	S 0.712	Na 0.495	Ti 0.233	Ba 0.191	Cr 0.138	Zn 0.132	Cl 0.0991	Cu 0.0807	Sr 0.0322	Mn 0.0314	Ni 0.0163							
	湿式電気集塵機(WEP)ダスト	O 52.9	Si 35.5	C 5.03	Ag 1.87	P 1.41	Sn 0.621	I 0.584	Br 0.322	K 0.318	Fe 0.278	Cl 0.275	Al 0.235	Ca 0.205	Mg 0.0913	Zn 0.0739	S 0.0533	Ti 0.042	Na 0.0406	Pb 0.0394	Cr 0.0286	Hg 0.0274	Mn 0.0133	Bi 0.0104				
	廃熱ボイラダスト	O 48.3	P 18.5	Si 10.4	K 7.55	C 6.12	Ca 1.9	Al 1.84	Zn 1.41	Fe 1.39	Na 1.27	Mg 0.456	Sn 0.166	Ti 0.165	Pb 0.132	Cu 0.0654	Cl 0.0417	S 0.0305	Ba 0.028	Cr 0.0276	Ga 0.0253	Mn 0.0225	Rb 0.0215	Zr 0.01				
	空気予熱機前段	O 47.9	P 18.4	Si 8.58	Ca 7.12	C 4.73	K 4.51	Al 3.2	Fe 1.94	Na 1.08	Zn 0.976	Mg 0.752	Ti 0.278	S 0.0851	Cu 0.0808	Ba 0.0712	Pb 0.0573	Mn 0.0422	Sn 0.0422	Sr 0.0214	Rb 0.0169	Cr 0.0157	Zr 0.0119					
	空気予熱機後段	O 45.5	P 17.6	C 13.6	Si 6.56	Ca 5.42	K 4.53	Al 2.66	Fe 1.42	Zn 1.17	Mg 0.646	Ti 0.195	Cl 0.158	Ba 0.104	S 0.0917	Cu 0.0794	Pb 0.0709	Sn 0.0671	Mn 0.0253	Sr 0.0252	Cr 0.0164	Rb 0.015	Zr 0.0113	Ga 0.0105				
	脱水ケーキ	C 53.8	O 33.2	Si 3.65	P 2.41	Al 1.59	Ca 1.54	S 1.08	Fe 0.986	Mg 0.535	K 0.512	Cl 0.171	Na 0.13	Zn 0.123	Ti 0.122	Ba 0.0644	Cu 0.0295	I 0.0228	Cr 0.0136	Mn 0.0128	W 0.0109							
施設C	乾燥後投入ダスト	C 49.6	O 32.9	N 6.52	Si 2.27	P 2.22	Fe 1.54	S 1.32	Al 1.22	Ca 0.959	Mg 0.432	K 0.371	Na 0.18	Cl 0.132	Zn 0.107	Ti 0.0752	Ba 0.0484	Mn 0.0351	Cu 0.0314	I 0.0132								
	鉄粉	Fe 86.9	O 9.4	C 2.74	Si 0.424	Al 0.357	Ca 0.058	Ti 0.043	S 0.0282	P 0.0242	Mn 0.0214	Cr 0.0129																
	スラグ	O 44.3	Fe 15	Si 11.2	P 8.28	Ca 7.21	Al 5.69	C 2.55	Mg 1.82	K 1.61	Na 0.866	Ba 0.576	Ti 0.355	Mn 0.16	S 0.148	Cu 0.0947	Sr 0.044	Zn 0.0436	Cr 0.0392	W 0.0339	Zr 0.03	Cl 0.0191	Ni 0.0165					
	消石灰	Ca 52.4	O 47.3	Si 0.134	Sr 0.0874	S 0.0652	Fe 0.0449	Al 0.0435	P 0.0111																			
	廃熱ボイラダスト	O 45.5	P 11.7	B 6.26	Si 6.23	Fe 6.12	Zn 4.97	Ca 3.96	C 3.92	Na 2.78	K 2.71	S 2.26	Al 1.31	Mg 0.502	Sn 0.448	Cl 0.346	Cr 0.285	Pb 0.147	Cu 0.123	Ti 0.107	Ni 0.102	Mn 0.073	Ba 0.061	Br 0.0312	Sr 0.0201	Ga 0.0155	Bi 0.0106	Zr 0.01
施設D	砕石	O 52.7	Si 23.6	Ca 8.99	Al 5.88	Fe 2.53	Mg 1.99	K 1.91	Na 1.69	Ti 0.34	S 0.104	P 0.103	Mn 0.0522	Sr 0.031	W 0.0205	Cr 0.0157	Zr 0.0116											
	石灰石	O 52.9	Ca 46	Si 1.02	Sr 0.027	Al 0.0217	Fe 0.0187	P 0.018	Cr 0.0132																			
	乾燥汚泥	C 50.3	O 34.1	Ca 3.17	N 2.95	Si 2.54	P 2.47	Al 1.64	Mg 0.693	S 0.69	Fe 0.541	K 0.454	Na 0.0959	Ti 0.0694	Zn 0.0642	Ba 0.0594	Cl 0.0577	Mn 0.0234	Cu 0.0207	Sr 0.01								
	整備時廃熱ボイラ	O 46.4	P 26.1	K 13.8	Si 3.09	C 2.99	Na 2.62	Zn 2.3	Ca 0.977	Mg 0.763	Fe 0.28	Al 0.201	Cu 0.15	Pb 0.106	Sn 0.105	Mn 0.0439	Rb 0.0264	Ga 0.02	Ti 0.0175	Cr 0.0148								
	炉内ダスト下段	O 44.4	Ca 18.7	P 10.2	Si 9.69	Al 5.7	C 3.29	K 2.38	Fe 1.92	Mg 1.5	Na 0.519	S 0.375	Zn 0.353	Ti 0.318	Ba 0.283	Cu 0.0724	Mn 0.0559	Sr 0.0484	Sn 0.0374	Zr 0.0219	Cr 0.0138							
	炉内ダスト中段	O 48.1	P 23.1	K 8.45	Si 7.6	Ca 5.66	Al 2.5	Na 1.33	Zn 1.04	Fe 0.979	Mg 0.636	Ti 0.246	Cu 0.0788	Sn 0.0694	Pb 0.0504	Ba 0.0429	Mn 0.0364	Sr 0.0181	Cr 0.0178	Rb 0.016								
	炉内ダスト上段	O 48.2	P 23.8	K 6.34	Ca 6.03	Si 5.28	C 2.89	Al 2.34	Fe 2.25	Na 0.898	Mg 0.747	Zn 0.666	Ti 0.353	Cu 0.072	Mn 0.0523	Pb 0.0308	Sn 0.0298	Sr 0.0191	Rb 0.0147	Cr 0.0131	S 0.0101							
	空気予熱器	O 48.4	P 24.6	K 9.93	Si 5.75	Ca 3.9	Al 2.97	Fe 1.5	Na 1.08	Mg 0.635	Zn 0.595	Ti 0.258	Sn 0.102	Cu 0.0817	Ba 0.0492	Pb 0.0393	Mn 0.0369	Cr 0.0193	Rb 0.0192	Sr 0.0163	Ga 0.0128							
	スラグ	O 43	Ca 22.3	Si 13.4	Al 6.49	P 5.25	Mg 3.2	C 2.74	Fe 1.41	K 0.571	Ti 0.414	Ba 0.409	Na 0.372	S 0.265	Mn 0.0907	Sr 0.0687	W 0.028	Cu 0.0249	Zr 0.0192	Cr 0.0166								
下水汚泥焼却灰	施設P	O 48.1	P 12.5	Si 10.9	Fe 9.27	Al 6.32	Ca 5.06	Mg 2.44	K 2.02	S 0.638	Ba 0.573	Zn 0.535	Na 0.499	Ti 0.436	Mn 0.201	Cu 0.177	Cr 0.0491	Sr 0.0478	Sn 0.0391	Zr 0.035	Ni 0.0326	Cl 0.0269	Pb 0.016	Br 0.0079				
	施設Q	O 48.9	Si 15.1	Al 8.02	P 7.7	Fe 6.7	C 3.73	Ca 3.37	Mg 1.78	K 1.72	Zn 0.638	Ti 0.619	Na 0.419	Mn 0.36	Ba 0.31	S 0.214	Cr 0.133	Cu 0.116	Ni 0.034	Sn 0.0278	Zr 0.0267	Sr 0.0264	Cl 0.025	Co 0.0206	Pb 0.0128	Rb 0.0072	Br 0.0038	
	施設R	O 49.2	P 12.4	Si 12.2	Al 6.7	Ca 5.12	Fe 4.03	C 3.04	Mg 2.62	K 1.97	Ba 0.698	Mn 0.606	S 0.474	Ti 0.459	Zn 0.268	Cu 0.12	Sr 0.0435	Cr 0.0202	Pb 0.0093	Ni 0.0086	Y 0.0063	Rb 0.0044	Mo 0.0039					
	施設S	O 48.6	P 15.6	Si 10.5	Al 6	Ca 5.35	Mg 3.66	C 3.45	K 2.5	Fe 2.47	Ba 0.614	Ti 0.417	Zn 0.246	S 0.244	Cu 0.143	Mn 0.143	Sr 0.0386	Cr 0.0163	Ni 0.01	Br 0.0046	Mo 0.0042	Rb 0.0034						
	施設T	O 48.8	P 15.1	Si 8.91	Ca 6.27	Al 6.01	Fe 4.31	Mg 3.28	C 2.83	K 2.12	Ba 0.611	S 0.45	Ti 0.443	Zn 0.387	Cu 0.144	Mn 0.114	Sr 0.0573	Ni 0.049	Sn 0.0348	Cr 0.0339	Co 0.0139	Pb 0.0094	Mo 0.0043	Br 0.004				
	施設U	O 49.2	Si 15.5	Fe 8.49	P 7.91	Al 7.11	C 3.49	Ca 2.61	K 1.78	Mg 1.71	Ti 0.529	Na 0.413	Ba 0.336	Zn 0.3	S 0.171	Mn 0.158	Cu 0.109	Cr 0.0473	Zr 0.0299	Sr 0.0246	Ni 0.0172	Ta 0.0166	Pb 0.0115	Rb 0.0075	Br 0.007			
	施設V	O 48	P 13.5	Si 9.9	Al 7.14	Ca 6.65	C 3.83	Mg 3.1	Fe 2.71	K 2.24	Ba 0.8	Zn 0.662	F 0.461	Ti 0.379	S 0.377	Cu 0.111	Mn 0.0698	Sr 0.0518	Cr 0.0164	Ni 0.012	Br 0.0081	Mo 0.0036	Rb 0.0012					
	施設W	O 48.1	P 14.4	Si 9.31	Ca 6.76	Al 6.66	Mg 3.79	C 2.85	K 2.38	Fe 2.33	Zn 1.36	Ba 0.706	S 0.558	Ti 0.36	Cu 0.214	Mn 0.167	Sr 0.0615	Cr 0.0257	Zr 0.017	Ni 0.0117	Co 0.0083							

4.2 測定方法の精度確認

本研究では主に金(Au), パラジウム(Pd), 白金(Pt), 銀(Ag), アンチモン(Sb)の 5 元素を濃度測定および回収の目的元素とした。そこで, 本節ではテルル共沈法を前処理とした Pd, Pt, Au 濃度分析の精度確認のために, 回収率試験, 同一サンプルの繰り返し測定試験, 中性子放射化分析(NAA)による測定濃度とのクロスチェック, 従来の混酸を用いたホットプレート(以下, HP)分解を前処理とした測定濃度との比較を行った。さらに, HP 分解を前処理とした Sb, Ag 濃度分析についても NAA による測定濃度とのクロスチェックを行った。

また, 本研究では非常に微量な元素の濃度測定を行うため, 定量下限値を以下の式に従って求めた。

$$X = \mu + 10\sigma \tag{4.1}$$

X:定量下限値(信号強度)

μ :ブランク信号の平均値

σ :ブランク信号の標準偏差

以上の考え方に関しては上本 [1)]の文献を参考にした。また, 定量下限値を下回ったサンプル濃度に対する推定値としては Ronald ら [2)]の報告を参考に, 以下のように定量下限値の 1/2 として定めることとした。

$$Y = 0.5X \tag{4.2}$$

Y:推定値

X:定量下限値

Ronald らはこの計算方法を適用することで, 推定値を 0 としたもの, 推定値を定量限界値と同じにしたものと比べ, 統計的誤差が飛躍的に少なくなったと報告している。本研究で定量下限値を下回った元素濃度に関しては, 以上の式で求めた推定値をその値とした。

4.2.1 テルル共沈法(Au, Pd, Pt)

4.2.1.1 回収率試験

既知濃度の標準溶液を用いた回収率試験を 3 回行った結果, Pd, Pt, Au の平均回収率はそれぞれ 94.1%, 96.5%, 106%, 相対標準偏差はそれぞれ 3.26%, 4.33%, 26.7%となった。藤森 [3)]の報告によると, Pd, Pt, Au の回収率はそれぞれ 98.0%, 99.7%, 93.7%であり(n=3), 相対標準偏差はそれぞれ 3.5%, 1.4%, 3.9%となっており, 回収率は概ね一致した。比較すると, Au の相対標準偏差が若干

高い値となったが，回収率の平均値としては 10%以内の誤差に収まっており，複数個の平均で濃度を測定する限りは問題ないと考えた。

4.2.1.2　同一サンプルの繰り返し測定試験

この実験では，本研究で用いた試料の中でも，前処理の酸分解過程で溶け残りがないサンプルである溶融飛灰 E を選択し，テルル共沈法を用いた結果と，HP 分解のみを用いた結果の二つを比較するために，計 8 回の濃度測定を行い，その平均やばらつきを比較した。8 回測定の結果を表 4.2.1 に示した。

表 4.2.1　8 回繰り返し測定の結果

	Au		Pd		Pt	
	HP	Te	HP	Te	HP	Te
Ave(mg/kg)	1.55	1.16	0.232	0.110	0.0590	0.0184
SD(mg/kg)	0.276	0.116	0.0895	0.00772	0.0163	0.00168
RSD(%)	17.8	10.0	38.6	7.03	27.7	9.16
MAX(mg/kg	1.94	1.38	0.385	0.121	0.0950	0.0211
MIN(mg/kg)	1.12	0.953	0.0987	0.0970	0.0396	0.0154

測定平均値に着目すると，Au，Pd，Pt のすべての元素において，テルル共沈法を前処理として用いた濃度測定結果が HP 分解の値よりも小さくなった。これは，主に，テルル共沈を用いることにより，ICP-MS に正の誤差を与える干渉物質が除去されたことに起因すると考えられた。

また，相対標準偏差に着目すると，Au は HP 分解が 17.8%であるのに対し，テルル共沈法は 10.0%，Pd は HP 分解が 38.6%であるのに対し，テルル共沈法は 7.03%，Pt は HP 分解が 27.7%であるのに対し，テルル共沈は 9.16%となった。すべての金属に関してテルル共沈を用いた結果のほうがばらつきは小さく，テルル共沈法による実験結果は，精度が高いと考えられた。

4.2.1.3　テルル共沈法と NAA 分析結果との結果比較

ここでは，テルル共沈法を前処理として用いた濃度測定結果と NAA の測定結果を比較した。なお，テルル共沈法の結果は焼却灰，焼却飛灰は 3 回，それ以外は全て 2 回測定の平均値を用いた。NAA の結果に関しては，同一サンプルを 2 つ測定し，その測定値の平均を用いた。また，それぞれの NAA サンプルの濃度については都市ごみ焼却飛灰の標準物質である BCR の量を 2 段階に変化させたものを検量線のための試料として用い，未知試料の濃度をこの 2 段階の BCR でそれぞれ算出し，その平均値を用いた。それぞれの方法で測定した Au 濃度を表 4.2.2 に示す。また，X 軸にテルル共沈法により求めた Au 濃度，Y 軸に NAA の測定で求めた濃度をとったものを図 4.2.1 に示す。近似直線の傾きは 0.773，R^2 値は 0.923 となった。この近似曲線の傾きは，NAA の濃度測定値

はテルル共沈法による濃度の約 8 割程度となることを示している。しかし，表 4.2.2 においてそれぞれの要素を確認すると，14 サンプル中 10 個のサンプルにおいて NAA の濃度測定値はテルル共沈の測定濃度よりも大きいことからサンプルによる偏りがあると考えられた。この近似直線の傾きは施設 C の廃熱ボイラダスト(テルル共沈濃度：38.1mg/kg，NAA 濃度：29.1mg/kg)，施設 D の廃熱ボイラダスト(テルル共沈濃度：49.8mg/kg，NAA 濃度：22.3mg/kg)や施設 A の下水汚泥溶融飛灰(テルル共沈濃度：88.6mg/kg，NAA 濃度：73.0mg/kg)など，高濃度のサンプルに大きく依存している。NAA の測定に用いた 2 つの BCR の Au 含有量は約 1mg/kg であり，絶対量としてこれらの測定試料よりも小さかったこともその原因として考えられる。したがって，Au をこれらの試料と同じオーダーで含む既知試料を BCR に加えて用いるか，BCR の絶対量を増やしたものをひとつ加えて検量線を引くなどの工夫をすれば，高濃度サンプルにおいても整合性が得られるものと推測する。

続いて，都市ごみ焼却残渣 4 試料の HP 分解を前処理とした ICP 質量分析による Au 濃度と NAA

表 4.2.2　Au 濃度測定結果の比較(mg/kg)

試料名	Au濃度	
	Te	NAA
焼却灰B1	0.708	0.917
焼却飛灰D1	0.427	1.11
ガス化溶融飛灰O	0.886	1.14
ガス化溶融飛灰I	0.852	1.59
施設A：下水汚泥溶融飛灰	9.63	8.53
施設B：空気予熱機前段	13.6	16.0
施設B：空気予熱機後段	35.8	36.2
施設B：廃熱ボイラダスト	38.7	29.1
施設C：廃熱ボイラダスト	88.6	73.0
施設D：炉内ダスト（下段）	0.573	0.788
施設D：炉内ダスト（中段）	0.426	1.01
施設D：炉内ダスト（上段）	7.67	9.76
施設D：空気予熱機	9.44	9.74
施設D：廃熱ボイラダスト	49.8	22.3

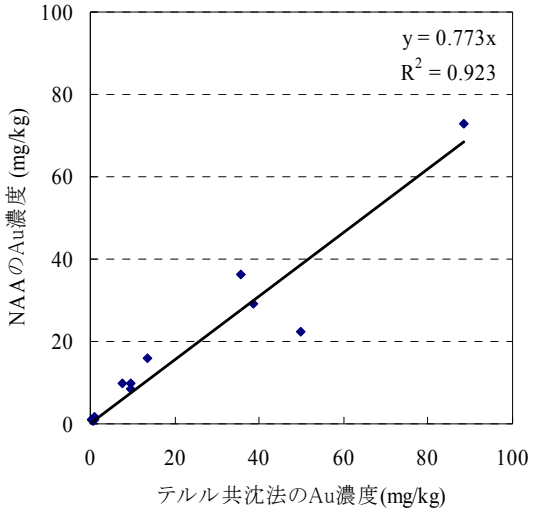


図 4.2.1　テルル共沈法と

表 4.2.3　HP 分解と NAA の Au 測定濃度(mg/kg)

	HP	NAA
焼却灰B1	1.58	0.917
焼却飛灰D1	0.554	1.11
溶融飛灰O	0.588	1.14
ガス化溶融飛灰I	0.383	1.59

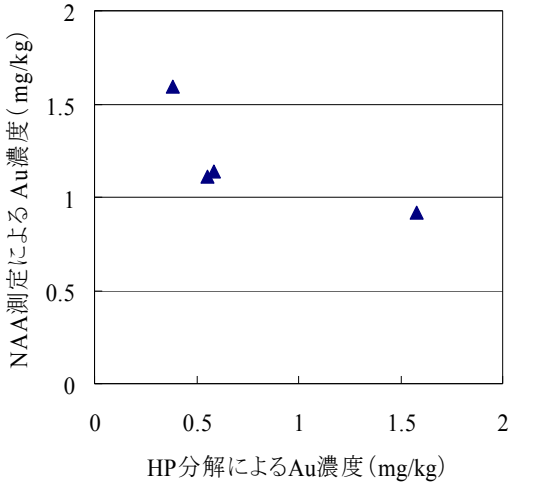


図 4.2.2　HP 分解と NAA の Au 濃度比較(mg/kg)

の測定濃度を表 4.2.3 に示す。さらに, X 軸に HP 分解により求めた Au 濃度, Y 軸に NAA の測定で求めた濃度をとったものを図 4.2.2 に示す。この図に着目すると, HP 分解による Au 測定濃度と NAA による Au 測定濃度には相関が見られないことがわかる。HP 分解による測定濃度の相対標準偏差は焼却灰 B1, 焼却飛灰 D1, 溶融飛灰 O, 溶融飛灰 I でそれぞれ 32.0%, 6.88%, 46.9%, 27.0%となっており, 試料によってばらつきが大きいものが存在する。これは, HP 分解の際に用いる混酸のみでは Au が完全に溶解しないことなどが原因で生じたものと考えられた。

4.2.1.4 都市ごみ焼却残渣の測定結果比較

焼却灰(n=8)に対して行ったテルル共沈法を用いた結果と, それを用いない HP を用いた酸分解の結果の比較を表 4.2.4 に, 焼却飛灰(n=7)の結果を表 4.2.5 に, 溶融飛灰(n=12)の結果を表 4.2.6 に示す。

表 4.2.4 焼却灰の濃度測定結果(mg/kg)

	HP分解						Te共沈法					
	濃度			相対標準偏差			濃度			相対標準偏差		
	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値
Pd	0.0553	0.836	0.472	4.64	37.6	20.3	<0.00875	0.393	0.131	1.89	165	44.4
Pt	<0.0222	0.155	0.0953	9.46	31.0	20.6	0.0225	0.226	0.0771	0.359	79.9	17.7
Au	0.176	2.67	1.22	11.8	135	53.8	0.107	1.68	0.521	1.21	29.0	11.6

表 4.2.5 焼却飛灰の濃度測定結果(mg/kg)

	HP分解						Te共沈法					
	濃度			相対標準偏差			濃度			相対標準偏差		
	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値
Pd	0.126	1.25	0.595	4.46	134	29.1	0.0426	0.116	0.0789	4.50	61.5	17.4
Pt	0.0671	1.40	0.465	7.60	47.4	21.1	0.0446	0.128	0.0700	4.41	42.4	22.1
Au	0.358	0.726	0.526	6.88	40.2	21.3	0.202	0.661	0.348	0.535	18.8	7.68

表 4.2.6 溶融飛灰の濃度測定結果(mg/kg)

	HP分解						Te共沈法					
	濃度			相対標準偏差			濃度			相対標準偏差		
	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値
Pd	0.109	0.922	0.455	1.19	56.9	17.5	<0.00875	0.503	0.193	1.58	61.5	11.2
Pt	<0.0222	0.242	0.109	2.55	26.5	13.1	0.0130	0.321	0.102	1.84	42.4	15.6
Au	0.151	1.76	0.753	10.3	105	40.8	0.215	1.39	0.825	0.535	18.8	7.48

まず, 金属ごとにテルル共沈法を用いた結果と HP 分解の結果を比較していくことにする。Pd について, テルル共沈法の平均濃度を 1 としたときの HP 分解の濃度は, 焼却飛灰(7.54)＞焼却灰(3.61)＞溶融飛灰(2.36)となった。Pt については焼却飛灰(6.64)＞焼却灰(1.23)＞溶融飛灰(1.08) となった。Au については焼却灰(2.35)＞焼却飛灰(1.51)＞溶融飛灰(0.913)となった。すべての金属において溶融飛灰の値が最も低くなった。また, Au に関しては一番大きいものでも 2.35 となっており, テルル共沈法の測定結果と HP 分解の結果に差は小さかった。Pd に関しては灰の種類にかかわらず HP 分解の場合比較的濃度が過大に測定される傾向があった。これは焼却残渣の中に含まれる ICP 質量分析時における干渉物質として働く元素が他の金属に比べて多いことが原因と考えられた。

同位体などを考慮して藤森 [3]が調査した干渉物質を以下に述べる。Pd(105)に関しては，Cu，Y，Sr が $^{65}Cu^{40}Ar^{+}$，$^{89}Y^{16}O^{+}$，$^{88}Sr^{16}O^{1}H^{+}$が $^{105}Pd^{+}$と誤認識される元素であり，Pt に関しては $^{179}Hf^{16}O^{+}$，Au に関しては $^{179}Ta^{16}O^{+}$が挙げられている。Ar は ICP 質量分析の際にキャリアガスとして用いられる元素であり，また Cu に関しても焼却残渣中の濃度は Zn や Pb に匹敵するオーダーで存在しているため，比較的低濃度でしか焼却残渣に存在しない Sr，Y，を含む多原子イオンよりも影響が大きいと考えられる。また，質量数 106 に Cd があり，質量数 106 の Pd も同位体比 27.3%で存在しているが，今回測定に用いた Pd の質量数は，同位体比で 22.3%存在している質量数 105 の Pd を用いたため，干渉元素とはなり得なかったと考えられる。テルル共沈法の平均 Pt 濃度を 1 としたときの HP 分解の Pt 濃度に着目すると，焼却飛灰のみ 6.64 と，他の焼却灰(1.23)，溶融飛灰(1.08)と比べ値が大きくなった。本実験では測定していないが，Pt と質量数が等しい干渉物質である $^{179}Hf^{16}O^{+}$の原因物質となる Hf(179)の濃度が焼却飛灰において，他と比べ高いことが可能性として示唆された。

次に，相対標準偏差について評価する。表 4.2.4～4.2.6 を見ると，相対標準偏差が比較的大きいものは，HP 分解に関しては焼却灰の Au(53.8%)，溶融飛灰の Au(40.8%)であったが，他はテルル共沈法と HP 分解の測定結果の両方において概ね約 20%以下であった。HP 分解の相対標準偏差が 40%を超えるものは焼却灰，溶融飛灰の 2 つあり，その元素はともに Au であった。これは，HP 分解に用いる混酸では Au が溶けにくく，固形物としてろ過により取り除かれてしまうことで，それぞれの測定値がばらついたことが考えられた。

HP 分解による濃度を X 軸，テルル共沈法による濃度を Y 軸として都市ごみ焼却残さ全 27 サンプルの Pd，Pt，Au 濃度の測定結果をプロットしたものをそれぞれ図 4.2.3，図 4.2.4，図 4.2.5 に示す。 なお，近似直線を引くときの切片は 0 とした。

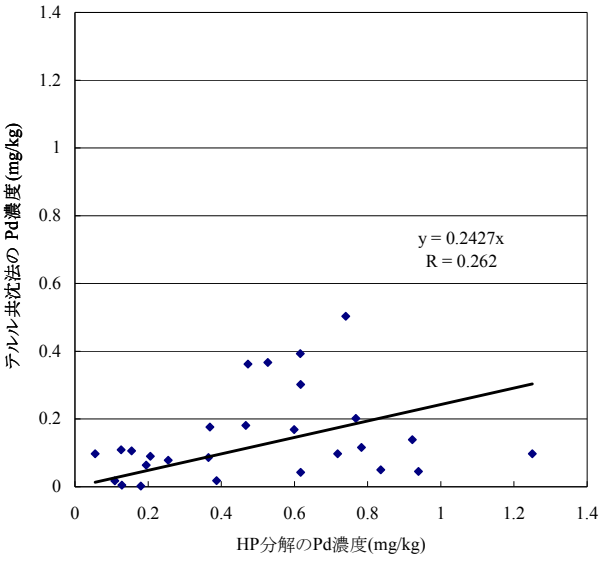


図 4.2.3　HP 分解とテルル共沈法の Pd 濃度比較(mg/kg)

図 4.2.3 より，Pd 濃度の近似直線の傾きは 0.243 であり，テルル共沈法の濃度が HP 分解の濃度の約 0.243 倍程度となることを示しているが，全体として HP 分解の濃度が大きくなる傾向はあり，相関係数 R は 0.262 となり，わずかであるが正の相関があると言えた。

次に，図 4.2.4 に関して，二つの Pt 濃度測定結果の相関係数を求めたところ，0.00561 となり，これら二つの測定結果に相関関係は見られなかった。特に，HP 分解による Pt 濃度が 0.4mg/kg を超える 3 点の存在の影響が大きいと考え

られた。これら 3 つの試料はすべて焼却飛灰であり，前述のテルル共沈法と HP 分解の Pt 濃度比較の部分にて言及したとおり，干渉要因となる元素 Hf(179)の濃度が焼却飛灰だけ大きいことに起因すると考えられた。また，この 3 点を除外して，原点を通過する近似直線を引いたところ，傾きは 0.846，相関係数は 0.713 となった。この近似直線は，テルル共沈法による Pt 濃度が HP 分解による Pt 濃度の約 0.85 倍となることを示しており，Pd と比較すると測定濃度の差異は小さかった。

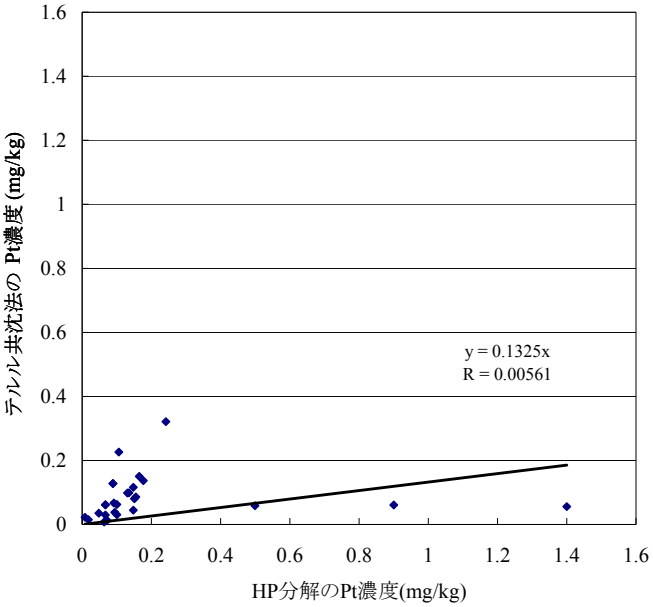


図 4.2.4　HP 分解とテルル共沈法の Pt 濃度比較(mg/kg)

図 4.2.5 の Au に関して，まず Pt と同じく相関係数を求めたところ，0.403 となり，ある程度の傾向はみられるものの，相関があるとはいえなかった。

以下にこれまでの結果を総括して各元素に対する HP 分解を前処理とする濃度測定と，テルル共沈法を前処理とする濃度測定を比較，評価する。

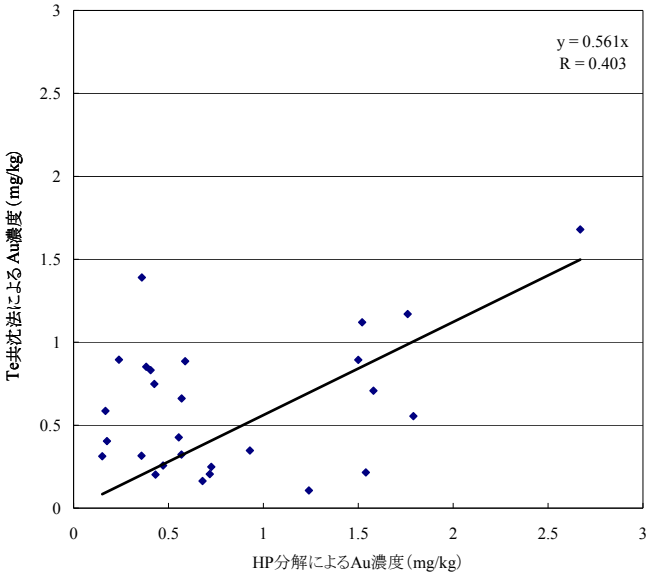


図 4.2.5　HP 分解とテルル共沈法の Au 濃度比較(mg/kg)

Au に関しては平均値の観点からは濃度の差が大きかった焼却灰で HP 分解が，テルル共沈法の 2.35 倍とそれほどの誤差が見られなかったが，相対標準偏差の観点からは HP 分解による濃度のばらつきが大きいことがわかった。HP 分解を前処理として Au 濃度を測定する際は測定サンプル数を増やすなどの工夫が必要であろうと考えられた。また，テルル共沈法は NAA 測定濃度との比較において明確に濃度が一致してはいなかったが R^2 値は 0.923 と強い正の相関が見られた。また，テルル共沈法と HP 分解の濃度測定結果に相関が見られなかったことも考慮すると，Au 濃度測定においてテルル共沈法は HP 分解よりも優れた前処理と言えた。

Pt に関しては特に焼却飛灰において HP 分解の濃度はテルル共沈法よりも約 7 倍大きく測定されることがわかった。さらに，HP 分解による Pt 濃度が 0.4mg/kg を超える焼却飛灰 3 試料を除外したもので HP 分解とテルル共沈法の相関を見ると，相関係数 0.713 の近似直線が得られた。したがって，

焼却灰および溶融飛灰のPtの濃度を測定するときはどちらの前処理を用いてもそれほど差は見られないが，焼却飛灰のPt濃度測定を行う際はテルル共沈法を用いる方がよいことがわかった。Pdに関しては，灰の種類にかかわらずPtよりもHP分解において過大に測定される傾向が大きいことがわかった。HP 分解とテルル共沈法に相関関係は見られなかったことと，HP 分解の Pd 濃度測定結果がPt，Au と比較して最も過大に測定される傾向があったことから，HP 分解を前処理とすると干渉元素の影響を多大に受けることが考えられるため，テルル共沈法を用いるのが最適であると考えられた。

4.2.2 HP 分解(Ag，Sb)

ここでは，HPを用いた酸分解を前処理として用いた Ag，Sb の測定結果と NAA の測定結果を比較した。なお，HP 分解の結果は焼却灰，焼却飛灰は 3 回，それ以外は全て 2 回測定の平均値，NAA の結果に関しては，同一サンプルを 2 つ測定し，その測定値の平均を用いた。また，それぞれのサンプルの濃度においては BCR2 つを用いた濃度換算値の平均値をその値としている。それぞれの方法で測定した Sb，Ag 濃度を表 4.2.7 に示す。また，X 軸に HP 分解により求めた濃度，Y 軸に NAA の測定で求めた濃度をとったものを Sb，Ag においてそれぞれ図 4.2.6，図 4.2.7 に示す。

表 4.2.7　Sb,Ag の濃度測定結果の比較(mg/kg)

	Sb		Ag	
	HP	NAA	HP	NAA
焼却飛灰C1	675	653	61.1	56.7
焼却飛灰C2	542	610	55.7	70.1
焼却飛灰D1	239	555	64.8	58.4
溶融飛灰L	437	385	70.9	33.1
溶融飛灰N	588	519	76.8	29.7
中央:空気予熱機前段	106	93.8	209	218
中央:空気予熱機後段	154	153	100	324
下水汚泥焼却灰P	10.9	59.4	12.9	51.1
下水汚泥焼却灰Q	9.89	34.0	92.5	31.8
下水汚泥焼却灰R	13.3	24.1	30.5	31.8
下水汚泥焼却灰S	10.1	10.3	92.4	32.3
下水汚泥焼却灰T	8.27	10.9	57.2	219
下水汚泥焼却灰U	16.1	18.8	41.8	21.2
下水汚泥焼却灰V	12.3	10.9	36.0	42.1
下水汚泥焼却灰W	12.5	13.7	25.7	33.6

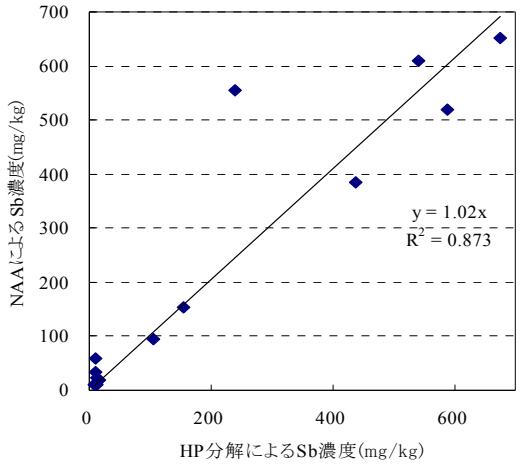


図 4.2.6　Sb 濃度の比較(mg/kg)

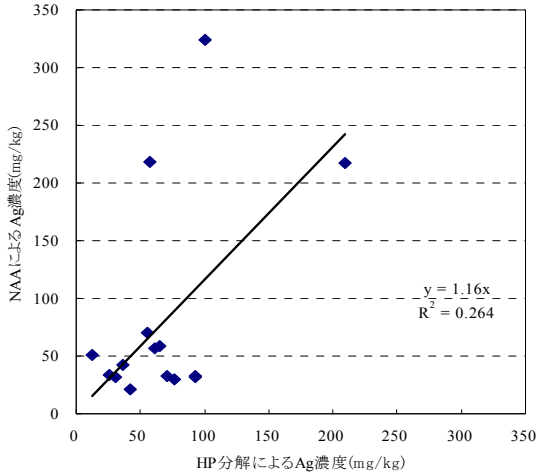


図 4.2.7　Ag 濃度の比較(mg/kg)

まず，Sb に関しては，近似直線の傾きは 1.02，R^2 値は 0.873 となった。このクロスチェックの結果より，2 つの測定方法による濃度の誤差は大きくなく，HP 分解を前処理として用いた濃度測定結果は信頼してよいものと考えられた。

Ag に関しては，近似直線の傾きは 1.16，R^2 値は 0.264 となった。傾きは 1 に非常に近い値を示しており，二つの測定方法による濃度測定結果は比較的近い傾向がある。しかし，R^2 値は小さくなっており，ばらつきは大きい。この原因として，測定方法での前処理が考えられる。本測定のように前処理の酸の一部に王水を用いた ICP 質量分析では AgCl や AgBr などの溶け残りが発生し，測定値にばらつきがでるため，6M の塩酸を用いてクロロ錯体として Ag を溶解させる Ag 単独測定のための前処理方法も提案されており [4]，より信頼できる測定にはさらなる工夫の余地があると言える。また，NAA 測定においても約 65mg/kg の BCR の 2 点検量による測定値であるため，Ag 濃度が高い試料については，今後 BCR を増やすなどの工夫をする余地がある。本研究では Sb の測定と同時に HP 分解で前処理をして測定した濃度を用いることにした。

4.3 廃棄物熱処理残渣の貴金属賦存量の推定

本節では，本研究の対象元素である貴金属である金，銀，白金，パラジウムとレアメタルであるアンチモンの各種都市ごみ焼却残渣(都市ごみ焼却灰，都市ごみ焼却飛灰，都市ごみ灰溶融飛灰，都市ごみガス化溶融飛灰)および下水汚泥焼却灰の濃度を測定し，年間に排出される都市ごみ焼却残渣の各金属の賦存量および供給ポテンシャルを推定することを目的とした。濃度測定の前処理は，金，白金，パラジウムの 3 元素はテルル共沈法，銀，アンチモンに関しては HP 分解を用いた。なお，アンチモンの都市ごみ焼却飛灰のデータに関しては，試料量の都合上，焼却飛灰 A，B1 を除いた 5 つの濃度のデータを検討した。

4.3.1 都市ごみ焼却残渣の濃度測定結果

表 4.3.1 に Au，Ag，Pt，Pd，Sb の灰種別の濃度，相対標準偏差，最大値，最小値を示す(焼却灰：n=8，焼却飛灰：Sb は n=5，それ以外は n=7，灰溶融飛灰：n=5，ガス化溶融飛灰：n=7)。また，それぞれの金属について，試料毎の各金属の平均濃度比較を図 4.3.1～図 4.3.5 に示す。さらに，比較のために表 4.3.2 [5), 6), 7), 8)]に，既存文献の測定データをまとめたものを示す。なお，Pd および Ag の溶融飛灰に関しては国立環境研究所の報告データ [8]，Sb のデータに関しては鄭らのデータ [7]，白金の焼却灰および灰溶融飛灰に関しては濱岡のデータ [6]，それ以外は樋口らのまとめたデータ [5]を記載した。

表 4.3.1　各種灰総合データ

項目		Pd	Pt	Au	Ag	Sb
焼却灰	平均濃度(mg/kg)	0.118	0.0777	0.521	20.9	90.0
(n=8)	標準偏差(mg/kg)	0.114	0.0650	0.477	18.8	78.7
	最大値(mg/kg)	0.393	0.226	1.68	51.2	316
	最小値(mg/kg)	0.00214	0.0225	0.107	4.35	34.0
焼却飛灰	平均濃度(mg/kg)	0.0914	0.0604	0.348	56.0	453
(Sb: n=5, Others: n=7)	標準偏差(mg/kg)	0.0591	0.0335	0.144	19.1	165
	最大値(mg/kg)	0.225	0.128	0.661	79.2	675
	最小値(mg/kg)	0.0449	0.0192	0.202	18.0	239
溶融飛灰(灰溶融)	平均濃度(mg/kg)	0.0715	0.0434	0.829	40.9	567
(n=5)	標準偏差(mg/kg)	0.0579	0.0540	0.384	17.6	649
	最大値(mg/kg)	0.139	0.128	1.17	69.1	2090
	最小値(mg/kg)	0.0050	0.0130	0.215	23.5	11.4
溶融飛灰(ガス化溶融)	平均濃度(mg/kg)	0.287	0.116	0.770	67.5	426
(n=7)	標準偏差(mg/kg)	0.141	0.0880	0.303	41.5	166
	最大値(mg/kg)	0.503	0.321	1.39	131	688
	最小値(mg/kg)	0.147	0.0272	0.313	8.36	244

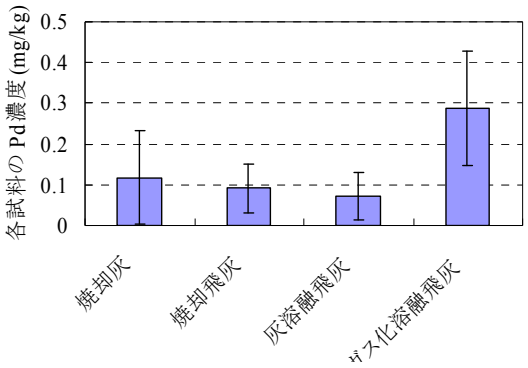


図 4.3.1　試料毎の Pd 平均濃度比較(mg/kg)

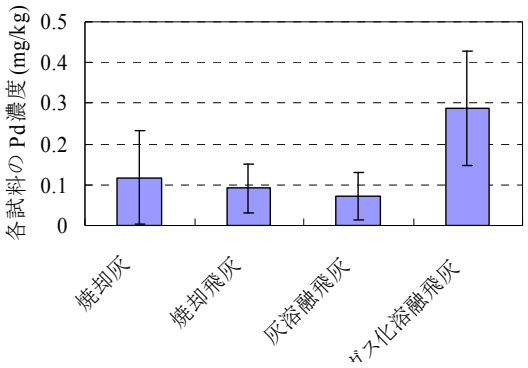


図 4.3.2　試料毎の Pt 平均濃度比較(mg/kg)

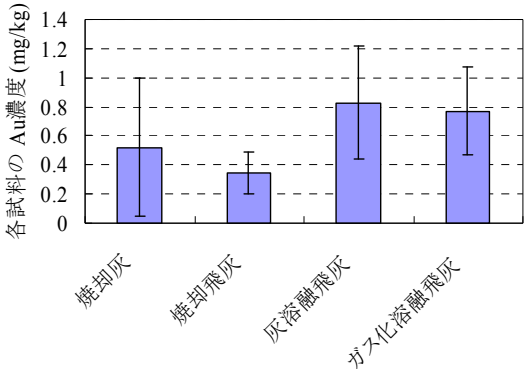


図 4.3.3　試料毎の Au 平均濃度比較(mg/kg)

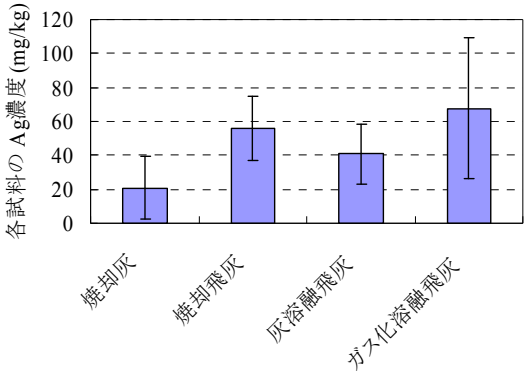


図 4.3.4　試料毎の Ag 平均濃度比較(mg/kg)

Pd の濃度に関しては，ガス化溶融飛灰(0.287mg/kg)＞焼却灰(0.118mg/kg)＞焼却飛灰(0.0914mg/kg)＞灰溶融飛灰(0.0715mg/kg)となった。この結果は同じ白金族元素の Pt と同じ傾向であった。これらの金属は貴金属であり，融点は Pd，Pt それぞれ 1550℃，1770℃と共通して融点が高

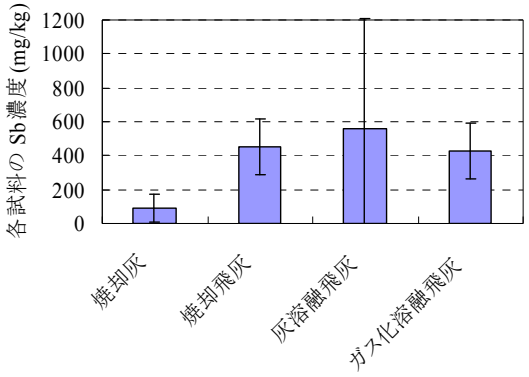


図 4.3.5　試料毎の Sb 平均濃度比較(mg/kg)

表 4.3.2　既存文献の濃度測定データ(mg/kg)

	n	焼却灰	n	焼却飛灰	n	灰溶融飛灰	n	ガス化溶融飛灰	鉱石品位[5)]
Pd	1	13[5)]	1	12[5)]	16	10[8)]	10	2.9[8)]	0.2-3.2
Pt	1	0.106[6)]	1	0.195-0.4[5)]	1	0.0804[6)]		-	0.19-4.53
Au	1	0.5-0.866[5)]	1	0.5-0.564[5)]		-		-	5
Ag	1	9.1[5)]	1	24[5)]	16	100[8)]	10	38[8)]	3.1-494
Sb	18	67[7)]	7	352[7)]	2	470[7)]	10	-	12100

いことが，飛灰よりも焼却灰の濃度が高い原因の一つであると考えられた。また，同様の理由で灰溶融飛灰にもそれほど移行しないことが考えられた。また，特に濃度が大きかったガス化溶融飛灰の最大値と最小値の差は約 3.4 倍であり，他の試料と比べて採取場所による濃度の固体差は小さく，Pd の回収源としては比較的安定した濃度を示した。また，焼却灰，焼却飛灰，灰溶融飛灰，ガス化溶融飛灰の文献値はそれぞれ 12mg/kg，11mg/kg，10mg/kg，2.9mg/kg となっており，ガス化溶融飛灰以外の傾向は一致していた。しかしながら，ガス化溶融飛灰は本研究での測定濃度よりオーダーが一桁大きく，それ以外の焼却灰，焼却飛灰，灰溶融飛灰はオーダーが二桁大きかった。この原因として，Pd の ICP 質量分析の際の干渉物質となる $CuAr^+$の構成元素である Cu を除去しない前処理方法や YO^+の構成元素となる内標準物質 Y を，表 4.3.2 に掲載した文献の測定では用いていることが考えられた。

Pt の濃度に関しては，前述の Pd と同じくガス化溶融飛灰(0.116mg/kg)＞焼却灰(0.0777mg/kg)＞焼却飛灰(0.0604mg/kg)＞灰溶融飛灰(0.0434mg/kg)となった。各試料の濃度の大きさは Pd と同じ傾向を示し，その要因も同じ白金族である Pd と同様であると考えられた。ただし，最大値と最小値の間にはオーダーが一桁変わるほどの差があり，Pd と比べるとそれぞれの試料の採取場所による濃度の個体差は大きく，Pt 回収源として考えた場合は，比較的不安定であると言えた。また，焼却灰，焼却飛灰，灰溶融飛灰，ガス化溶融飛灰の文献値はそれぞれ 0.106mg/kg，0.195-0.4mg/kg，0.0804mg/kg，データなし，となっており，これらの濃度は本研究の測定濃度とオーダーは一致していた。この原因として，Pt の ICP 質量分析の際の干渉物質である HfO^+の構成元素である Hf の試料

中の存在量が濃度測定に影響を与えるほど大きくなかった可能性が示唆された。なお，Hfの焼却残渣中濃度に関しては，肴倉らの報告では，都市ごみ焼却灰，焼却飛灰，溶融飛灰ともに 0.25mg/kg 以下であり[23]，国内需給[11]を見ても 2006 年は年間 2,300kg と需要は少なく，さらにその約 90%は用途として原子炉制御棒に用いられており，内標準物質である Y(肴倉らの報告では，2.5~12.6mg/kg[23])やベースメタルであり飛灰に濃縮される傾向がある Cu と比較すれば低濃度であることが推測できる。

Au の濃度に関しては，灰溶融飛灰(0.829mg/kg)＞ガス化溶融飛灰(0.770mg/kg)＞焼却灰(0.521mg/kg)＞焼却飛灰(0.348mg/kg)となった。Au 濃度は Pd や Pt とは違い，灰溶融飛灰の濃度が大きく，ガス化溶融飛灰とほぼ同じ平均濃度なった。この原因として，Pd，Pt の融点は 1550℃，1770℃であるのに対し，Au は 1064.4℃と比較的容易に融解するために溶融炉に投入した灰中の Au が溶融飛灰に移行しやすいことが考えられた。また，焼却灰，焼却飛灰の文献値はそれぞれ 0.5-0.866mg/kg，0.5-0.564mg/kg となっており，これは本研究の測定濃度と一致していた。Au の ICP 質量分析の際の干渉物質として TaO+があるが，Ta に関しても Pt の干渉物質の構成元素である Hf と同様に肴倉らの報告では 0.25mg/kg 以下と報告されており[23]，Cu や Y と比較すると試料中の存在量が測定に影響を与えるほど大きくはないと考えられた。

Ag 濃度に関しては，ガス化溶融飛灰(67.5mg/kg)＞焼却飛灰(56.0mg/kg)＞灰溶融飛灰(40.9mg/kg)＞焼却灰(20.9mg/kg)となった。また，相対標準偏差は焼却灰が一番大きかった。最大値と最小値を比較すると，焼却灰とガス化溶融飛灰は一桁オーダーが違い，焼却灰やガス化溶融飛灰は試料の採取場所による濃度の個体差が比較的大きくなったが，焼却飛灰，灰溶融飛灰は約 3～4 倍の範囲に収まった。

Agの濃度測定は，焼却灰，焼却飛灰，共に今回の行った前処理は文献と同じく混酸を用いたHP分解であったため，測定における違いは内標準物質であった。本研究では Rh を用いたのに対し，文献では Y を用いていた。測定結果を比較すると，文献での灰溶融飛灰とガス化溶融飛灰の濃度はそれぞれ100mg/kg，38mg/kg，本研究の濃度測定ではそれぞれ40.9mg/kg，67.5mg/kgとなった。どちらの溶融飛灰に関しても文献と本研究の濃度の差異は約 2～2.5 倍程度であり，試料採取場所による個体差によるものが大きく，内標準物質Yは干渉元素ではないため影響していないと考えられた。

Sb の濃度に関しては，灰溶融飛灰(567mg/kg)＞焼却飛灰(453mg/kg)＞ガス化溶融飛灰(426mg/kg)＞焼却灰(90.0mg/kg)となった。また，相対標準偏差は灰溶融飛灰が一番大きくなった。最大値と最小値を比較すると，焼却灰と灰溶融飛灰は一桁オーダーが違ったが，焼却飛灰，ガス化溶融飛灰は約 3 倍程度の差に収まった。Sb に関しても文献と本研究における測定方法の違いは内標準物質であったが，Ag と同様 Y は Sb の干渉元素とはならないため影響はないと考えられた。

4.3.2　下水汚泥焼却灰の濃度測定結果

表 4.3.3 に下水汚泥焼却灰 8 サンプルにおける金，銀，白金，パラジウム，アンチモン濃度を示す。なお，濃度測定における前処理方法は 4.3 節と同じである。さらに，Pd 濃度と他の 4 元素の濃度の相関係数を表 4.3.4 に示す。参考として都市ごみ焼却残さの相関係数も併せて示した。下水汚泥焼却灰は Pd 濃度と Pt 濃度の相関係数が 0.956 となり，非常に強い相関を示した。都市ごみ焼却残渣の Pd 濃度と Pt 濃度の相関も 0.515 であり他の元素と比べると高い数値であった。汚泥焼却灰は都市ごみよりも白金族元素である Pd，Pt を同時に回収しやすいと言え，回収源としてより適していると考えられた。なお，Pd 以外の 4 元素においてそれぞれの相関を調べたが特に相関関係にある元素は見られなかった。

表 4.3.3　下水汚泥焼却灰の濃度測定結果　(mg/kg)

	Pd	Pt	Au	Ag	Sb
下水汚泥焼却灰P	1.35	0.293	4.14	12.9	10.9
下水汚泥焼却灰Q	1.45	0.239	1.64	92.5	9.89
下水汚泥焼却灰R	2.30	0.428	2.13	30.5	13.3
下水汚泥焼却灰S	3.42	0.450	2.90	92.4	10.1
下水汚泥焼却灰T	4.30	0.497	3.48	57.2	8.27
下水汚泥焼却灰U	1.09	0.227	1.78	41.8	16.1
下水汚泥焼却灰V	4.96	0.568	4.44	36.0	12.3
下水汚泥焼却灰W	4.42	0.596	3.10	25.7	12.5
平均(mg/kg)	2.91	0.412	2.95	48.6	11.7
標準偏差(SD)	1.56	0.144	1.05	29.9	2.42
相対標準偏差(RSD)	53.4	34.9	35.5	61.5	20.8
最大値(mg/kg)	4.96	0.596	4.44	92.5	16.1
最小値(mg/kg)	1.09	0.227	1.64	12.9	8.27

表 4.3.4　各試料の Pd 濃度と他金属濃度の相関係数

	Pt	Au	Ag	Sb
汚泥焼却灰	0.956	0.585	-0.0331	-0.309
都市ごみ焼却残渣	0.515	0.181	0.416	0.100

続いて，都市ごみ焼却残渣と汚泥焼却灰の種類別の Pd，Pt，Au，Ag，Sb 濃度および相対標準偏差を表 4.3.5，図 4.3.6，図 4.3.7，図 4.3.8，図 4.3.9，図 4.3.10 に示す。

まず濃度に着目すると，Pd，Pt，Au に関してはどれも下水汚泥焼却灰の濃度が最も大きく都市ごみ焼却残渣よりも豊富であった。Ag に関しては都市ごみと同程度のオーダーで含まれていた。Sb に関しては都市ごみと比較すると濃度は小さかった。Sb の下水汚泥焼却灰濃度が小さくなった理由として，主な使用用途は難燃助剤であるため，下水汚泥よりも都市ごみ中に流入してくるものの方が多

表 4.3.5　各種試料の濃度および相対標準偏差

	濃度(mg/kg)					相対標準偏差(%)				
	汚泥焼却灰	焼却灰	焼却飛灰	灰溶融飛灰	ガス化溶融飛灰	汚泥焼却灰	焼却灰	焼却飛灰	灰溶融飛灰	ガス化溶融飛灰
Pd	2.91	0.118	0.0914	0.0715	0.287	53.4	96.4	64.7	80.9	49.0
Pt	0.412	0.0777	0.0604	0.0434	0.116	34.9	83.7	55.4	124	75.6
Au	2.95	0.521	0.348	0.829	0.770	35.5	91.6	41.4	46.3	39.3
Ag	48.6	20.9	56.0	40.9	67.5	61.5	90.1	34.1	42.9	61.5
Sb	11.7	90.0	453	329	426	20.8	87.5	36.3	115	39.0

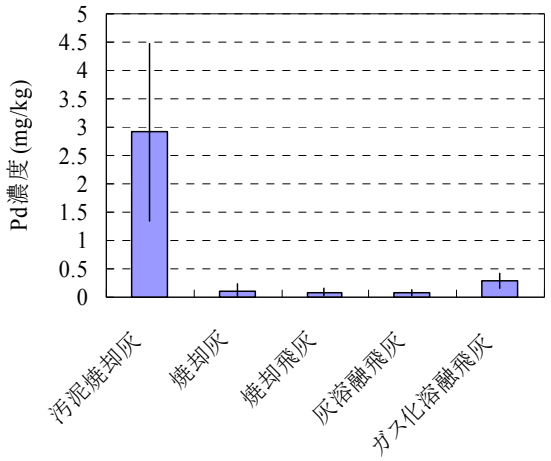


図 4.3.6　各試料の Pd 濃度比較(mg/kg)

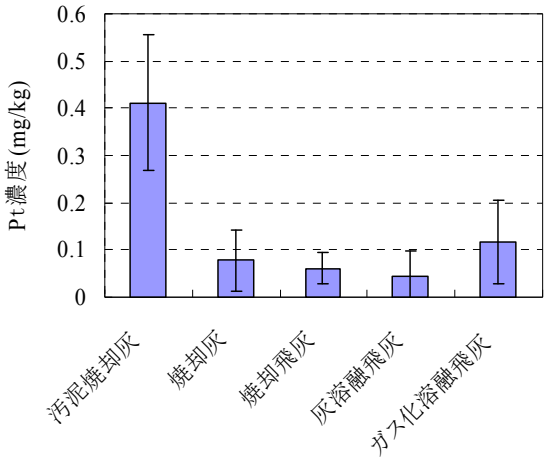


図 4.3.7　各試料の Pt 平均濃度比較(mg/kg)

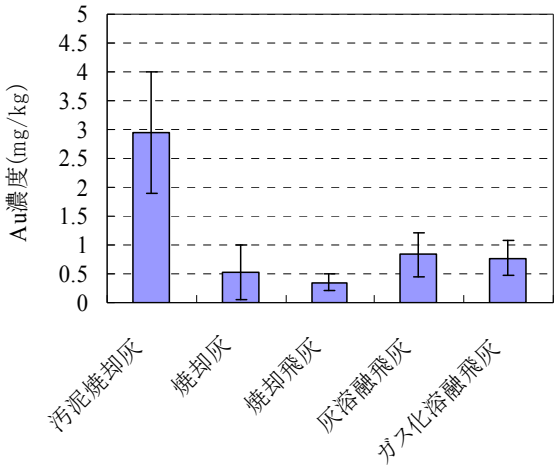


図 4.3.8　各試料の Au 濃度比較(mg/kg)

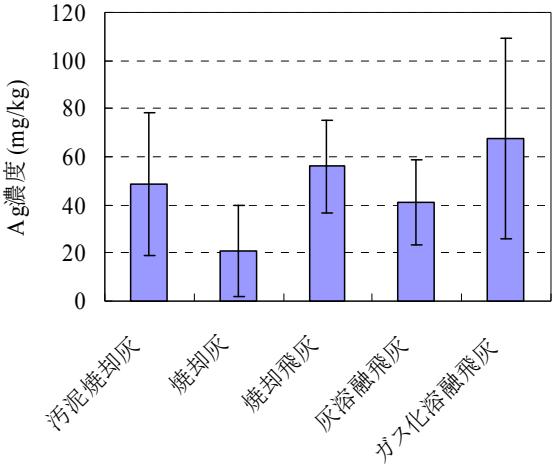


図 4.3.9　各試料の Ag 平均濃度比較(mg/kg)

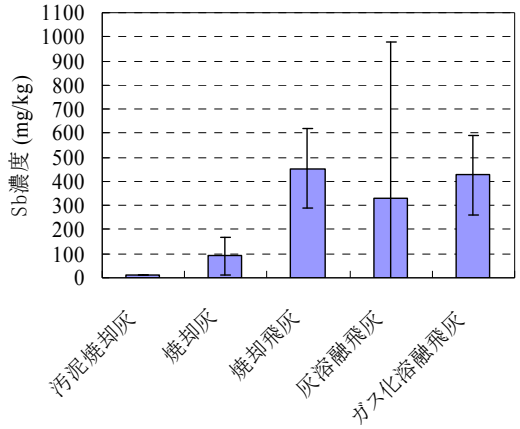


図 4.3.10　各試料の Sb 濃度比較

いことが考えられた。各金属のマテリアルフローなどと併せた考察に関しては賦存量および供給ポテンシャルの試算の節で述べることにする。

表 4.3.5 の各試料の相対標準偏差に着目すると，すべての元素において，汚泥焼却灰は都市ごみ焼却灰よりも相対標準偏差が小さくなった。したがって，汚泥焼却灰は都市ごみ焼却灰と比較して

採取地による個体差が小さく，資源的価値は安定していると言えた。また，金属ごとに見ても，下水汚泥焼却灰の相対標準偏差は Pt, Au, Sb が一番小さく，Pd はガス化溶融飛灰に次いで小さく，銀はやや大きく焼却飛灰，灰溶融飛灰に次いで小さかった。Au, Pt は濃度も大きく，かつばらつきも小さいので，下水汚泥焼却灰は安定してこれらの金属の回収源となる可能性を持っていると言えた。前処理方法を工夫することでさらにこれらの金属を濃縮できれば有価物回収資源としてのシステムを確立することも可能であると考えられた。

4.3.3 賦存量の推定

表 4.3.6 に，それぞれの都市ごみ焼却残さの測定濃度平均，年間発生量，各金属の年間総需要，そしてそれらを用いて計算した年間の都市ごみ焼却残渣の各金属の賦存量と供給ポテンシャルを示す。なお，焼却飛灰の発生量は，直接焼却処理量の 3%程度 [9]であるので，2009 年の直接焼却処理量 [10]の 3%として計算した。さらに，焼却灰は 2009 年の焼却残渣発生量 [10]から焼却飛灰発生量とガス化溶融飛灰発生量を減算したものを用いた。なお，ガス化溶融飛灰が焼却残渣に含まれることは確認済みである。また，各種溶融飛灰発生量に関しては，溶融施設を対象として行われたアンケート調査結果に基づき推計された [8]。国内需要量は 2009 年度統計 [11]を参照した。

表 4.3.6 年間の都市ごみ焼却残渣の各金属の賦存量と供給ポテンシャル

	(A)含有量(mg/kg)				(B)年間賦存量(t/y)		(C)国内総需要 (t/y)	供給ポテンシャル [(B)/(C)]×100(%)
	焼却灰 a1(8試料平均)	焼却飛灰 a2(7試料平均)	灰溶融飛灰 a3(5試料平均)	ガス化溶融飛灰 a4(7試料平均)	焼却残渣 (=P1×a1+P2×a2)	溶融飛灰 (=P1×a3+P2×a4)		
Pd	0.131	0.0914	0.0714	0.280	0.553	0.0423	63	0.944
Pt	0.0777	0.0604	0.0434	0.129	0.334	0.0201	39	0.908
Au	0.521	0.348	0.829	0.822	2.18	0.161	109	2.15
Ag	20.9	56.0	40.9	83.8	131	13.8	1393	10.4
Sb	103	453	329	426	828	91.4	8102	11.4
Pb	568	2200	30500	3040	4263	2213	289000	2.24
Zn	2940	13900	56800	17100	24665	5677	524000	5.79

P1=3496千t 焼却灰の発生量， P2=1035千t 焼却飛灰の発生量， P3=59千t 灰溶融飛灰の発生量， P4=136千t ガス化溶融飛灰の発生量

表 4.3.7 に，年間の下水汚泥焼却灰の測定濃度平均，年間発生量，各金属の年間総需要，そしてそれらを用いて計算した年間の賦存量と供給ポテンシャルを示す。下水汚泥焼却灰の年間発生量は 291,800 トンとした [12]。なお，計算方法は都市ごみの年間供給ポテンシャルと同じとし，参考にベースメタルである亜鉛と鉛の供給ポテンシャルを計算したものも併せて示した。以下，金属ごとにそれぞれの賦存量や供給ポテンシャルに関して考察していくことにする。

表 4.3.7 年間の汚泥焼却灰の各金属の賦存量と供給ポテンシャル

	含有量(mg/kg)	賦存量(t/年)	国内総需要(t/年)	供給ポテンシャル(%)
Pd	2.91	0.849	63	1.35
Pt	0.412	0.120	39	0.308
Au	2.95	0.861	109	0.790
Ag	48.6	14.2	1393	1.02
Sb	11.7	3.40	8102	0.0420
Pb	73.8	21.5	289000	0.00745
Zn	5500	1605	524000	0.306

まず，都市ごみにおいて既存文献と濃度測定結果が一番かけ離れていた Pd に関しては，焼却残渣，溶融飛灰を併せた供給ポテンシャルは約 0.9%，下水汚泥焼却灰の供給ポテンシャルは約 1.35%となった。下水汚泥焼却灰に関して供給ポテンシャルが高くなった理由について考察する。2 章で示した Pd の主な用途を参照すると，国内需要の約 5 割を自動車触媒が占めており(31 トン)，歯科材料が 14 トンと続き，さらに電気製品が 6 トンとなっている。したがって，歯科材料から下水への流入や，自動車触媒や電気製品の生産過程の工場排水などへ Pd が混入している可能性が示唆された。なお，この試算に用いた各種焼却残渣発生量，年間国内需要量などの数値と既存文献の Pd 濃度を用いて仮に供給ポテンシャルを試算した場合，焼却残渣のみで約 95%，溶融飛灰で約 1.6%となった。Pd の主な用途が自動車触媒や歯科材料であり，それらが都市ごみ中へ混入する可能性は極めて少ないことを考慮すると，これらの値は非現実的な数値であると思われ，本研究の供給ポテンシャルが比較的妥当な数値であると考えられた。このように，ある有用金属が高濃度で含まれると示唆されたときには実際の需要量やマテリアルフローによる廃棄物へのその金属の混入可能性などを総合的に検討する必要がある。

Pt に関しては都市ごみ，下水汚泥焼却灰の供給ポテンシャルはそれぞれ約 0.9%，約 0.3%となり，都市ごみ焼却残さのポテンシャルが下水汚泥焼却灰を上回った。マテリアルフローを見ると，白金の年間国内需要 39 トン(2009 年)のうち 15 トンは触媒，次いで電気製品が 7 トン，宝飾品が 6 トンと続く。Pd と同様に，下水汚泥への主な流入源としてこれら製品の工場排水が考えられた。また，都市ごみへの流入はベースメタルと比較しても少なく，小型電子機器や使用済み携帯電話のリサイクルが整備されていくと今後もさらに流入は少なくなることが予想される。

Au に関しては都市ごみ，下水汚泥焼却灰の供給ポテンシャルはそれぞれ約 2.2%，約 0.79%となった。主な使用用途を見ると，年間国内需要 109 トンのうち，約 5 割を電気通信機，機械部品 55 トンが占めていた。Pd，Pt と同様下水汚泥に流入する Au の多くはこれらの製品の生産，メッキ工程の過程などに発生する工場排水に含まれている可能性が示唆された。また，都市ごみ焼却残渣の供給ポテンシャルは約 2.2%であり，下水汚泥よりも焼却処理に持ち込まれる廃棄物に Au が流入する割合が高いことがわかった。しかし，今後小型電化製品や使用済み携帯電話のリサイクルが進むとすればこの傾向は弱まると考えられた。また，都市ごみ焼却残渣の中で最も濃度大きかった灰溶融飛灰の 0.829mg/kg は金の鉱石品位である約 5mg/kg[11)]の約 17%程度であった。さらに，溶融飛灰は蒸留水で洗浄することによって塩類を除去し，減容効果が期待できることから，水洗を施すことで鉱石品位に到達する可能性があるため，コストのかからない水洗処理での資源化の可能性が示唆された。

Ag に関しては都市ごみ，下水汚泥焼却灰の供給ポテンシャルはそれぞれ 10.6%，1.02%となった。また，銀の鉱石品位は 3.1～494mg/kg であり[11)]，どちらの焼却残渣も濃度はこれに収まっていた。Ag

が使われる主な製品として写真感光材料があり，2009 年では総需要 1393 トンのうち 445 トンを占める。都市ごみ焼却残さ中の Ag は廃棄された印画紙に含まれる Ag 由来のものが多いと考えられたが，デジタルカメラの普及によって今後この流入量はさらに減っていくものと思われる。実際に 2007 年には 1069 トンが写真感光材料として使われていたが 2009 年には約 4 割まで落ちている。その他の Ag の用途として，展伸材(134 トン)や接点(109 トン)などが挙げられるが，展伸材は主に銀器や装身具として用いられており，下水汚泥への流入は考えにくい。石油化学の銀触媒として用いられるものや，電気製品の製造工程での工場排水などがその由来であると考えられた。また，近年では生活，住環境に伴い抗菌材等への使用も増加傾向にあり今後さらに排水への流入増加も考えられる。

Sb に関しては都市ごみ，下水汚泥焼却灰の供給ポテンシャルはそれぞれ 11.4%，0.042%となった。賦存量で考えると都市ごみ焼却残渣のポテンシャルは高かったが，都市ごみ焼却残渣の濃度は 103～453mg/kg であり，これは鉱石品位である 12100mg/kg[11]と比較すると非常に小さく，濃度の点からは資源的価値は高くないと考えられた。アンチモンを含む製品としては難燃助剤が最も多く，年間 3757 トンが出荷されている [11]。難燃助剤は各種プラスチック，ゴム，繊維，塗料などに用いられており，それらの廃棄物の大部分が都市ごみ焼却残渣に流入していることが都市ごみの Sb 供給ポテンシャルが高くなっている原因と考えられた。

4.4 下水汚泥溶融施設における Au の挙動

第 2 章の文献調査で触れたように，長野県諏訪市で発生する下水汚泥溶融飛灰には Au が 1.89g/kg の高濃度で含まれていることがわかっており，実際に年間 1,000 万円を超える高額で金属精錬会社に売却が行われている。そこで，本節では 3 箇所の下水汚泥溶融施設においてサンプリングした試料中の Au 濃度を測定し，溶融過程での挙動を調査し，下水汚泥溶融飛灰以外の溶融施設で発生する廃棄物についての Au 含有量を把握することを目的として濃度測定を行った。

まず，初めに施設のフロー図と各部の温度を示し，それぞれの箇所で排出される試料の発生量と Au 濃度を施設ごとに表にまとめた。各施設の試料の投入量および発生量は，稼働期間中に発生した量を稼働日数で割った，単純日換算とした。ただし，投入汚泥は高温で溶融処理されて揮発分が質量として減少するため，物質収支を計算するときに強熱減量：VTS(Volatile Total Solids)，TS(Total Solids)を考慮する必要がある。投入汚泥の溶融後に残る灰分は式(4.3)によって求めた。

$$\text{灰分(t)} = \text{脱水ケーキ投入量(t)} \times 0.01\{(100-\text{含水率}) \times (100-\text{VTS/TS} \times 100)\} \quad (4.3)$$

さらに，コークスと消石灰についても，10℃/min の速度で試料の質量減少分(TG)を測定し，1400℃まで上がってから 30 分置いたときの TG から灰分を式(4.4)によって求めた。

灰分(t)=試料投入量(t)×[{加熱前試料重量(mg)-TG(mg)}÷加熱前試料重量(mg)}]　　(4.4)

その他の投入物については全量無機分として減量しないと考えた。さらに，投入汚泥や砕石などに含まれる金が発生物にどのように分布するのかを把握し，それぞれの発生物の資源的価値に関して考察した。

4.4.1　施設 B

図 4.4.1 に施設 B のフロー図と各場所における温度を示す。また，施設から提供されたデータを元に，投入量および発生量を単純日換算したものと，それぞれの場所でサンプリングした試料中 Au 濃度を表 4.4.1 に示す。濃度は 2 回測定の平均値をその値とした。なお，フロー図中に記載している。サンプリング試料のうち湿式電気集塵機ダストに関しては発生量データがなかったため記載していない。また，表 4.4.1 には施設 B の投入物，発生物の灰分ベースのデータを示す。投入脱水ケーキの Au 濃度は，脱水ケーキを 105℃の乾燥機で約一日乾燥させた後に測定した Au 濃度に乾燥前後の質量比で補正したものを示した。また，投入物と発生物それぞれの合計値と，投入物と発生物中

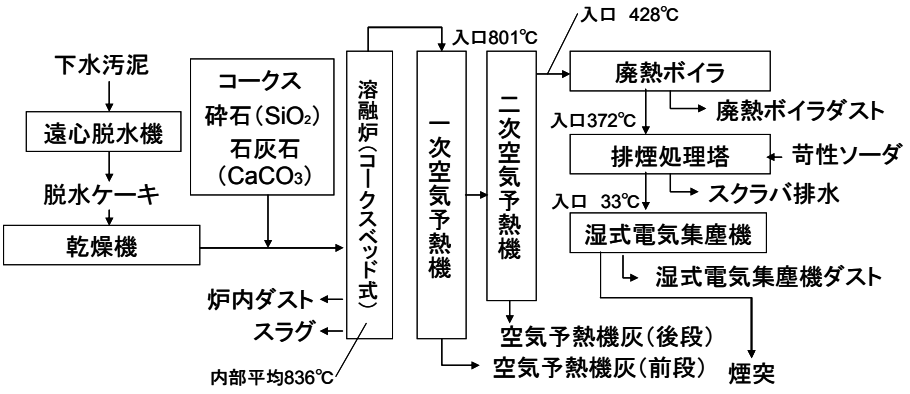


図 4.4.1　汚泥溶融施設 B のフロー図

表 4.4.1　施設 B の投入物，発生物の各種データ

施設B	項目	灰分量(t/day)	Au濃度(mg/kg)	Au量(g/day)
INPUT	脱水汚泥	3.41 （66.5）	0.33	21.9
	コークス	2.28 （10.3）	0.0226	0.233
	消石灰	0.907	0.467	0.423
	石灰石	0.589	0.100	0.104
	砕石	0.0570	0.059	0.00337
合計		**7.24**	－	**22.7**
OUTPUT	炉内ダスト	0.105	0.344	0.0360
	スラグ	5.04	0.428	2.16
	空気予熱器ダスト(前段)	0.0380	9.63	0.442
	空気予熱器ダスト(後段)		13.6	
	廃熱ボイラーダスト	0.0504	35.8	1.80
	スクラバ排水中SS	0.00374	9.82	0.0367
合計		**5.24**	－	**4.48**

に含まれる Au の合計値を計算したものも併せて示した。脱水汚泥，コークスの灰分量は，括弧内の値は，投入ベースでの値である。図 4.4.1 の各場所における温度に着目すると，溶融炉内の温度が最も高温であり，そこからは溶融工程を進んでいくごとに温度は徐々に低くなっていく。また，表 4.4.1 の各場所で採取される試料ごとの Au 濃度と併せて見ていくと，溶融排ガス処理工程を進んでいくごとに発生物中の Au 濃度は高くなる傾向にあり，溶融炉から発生する炉内ダスト，スラグ中の Au 濃度は約 0.3～0.4mg/kg 程度であったが，空気予熱機から発生するダストの濃度は約 9～14mg/kg であり，一番濃度が高いものは廃熱ボイラダストの 35.8mg/kg であった。また，発生量は多くないがスクラバ排水中 SS も Au 濃度は 9.82mg/kg と高かった。

表 4.4.1 の単純日換算の投入量と発生量に関して考察する。投入物である脱水ケーキ，コークスの灰分および砕石，石灰石の合計は 7.24t/日となった。また，固形発生物の合計は 5.24t/日となり，物質収支を見ると投入量が発生量の約 1.4 倍となり，概ね収支はあっていた。投入量と発生量の差の原因として，炉内付着物などの計算に含まれていない発生物などが考えられた。

また，Au の物質収支に関しても，投入物中が 22.7g/day，発生物中が 4.48g/day となり，投入物中の Au が発生物の約 5 倍程度となった。この原因として，一番発生物中の Au 量に寄与している脱水ケーキの Au 濃度が採取した部分によってばらつきが大きいことなどが推測された。

4.4.2　施設 C

図 4.4.2 に施設 C のフロー図と各場所における温度を示す。また，表 4.4.2 に施設から提供されたデータを元に投入量および発生量を灰分ベースで単純日換算したものと，それぞれの場所でサンプリングした試料中の Au 濃度を示す。また，表 4.4.2 には投入物と発生物それぞれの合計値と，投入物と発生物中に含まれる Au の合計値を計算したものも示す。乾燥汚泥，コークスの灰分量は，括弧内の値は，投入ベースでの値である。施設 C では湿式電気集塵機から発生するダストは非常に量が少なくサンプリングできなかった。図 4.4.2 に着目すると，施設 B と同じく溶融排ガス工程を進んでいくごとに温度は徐々に低くなっていくことがわかる。また，炉内温度は 1400℃と最も高温であり，こ

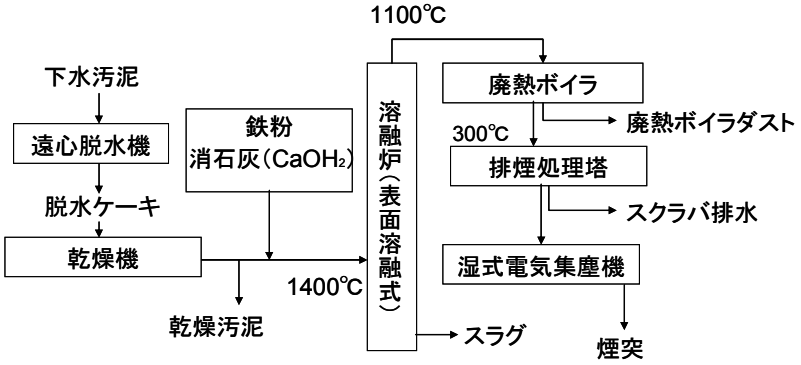


図 4.4.2　汚泥溶融施設 C のフロー図

表 4.4.2　施設 C の投入物，発生物の各種データ

施設C	項目	灰分量(t/day)	Au濃度(mg/kg)	Au量(g/day)
INPUT	乾燥汚泥	4.73(24.4)	0.122	2.97
	鉄粉	0.248	0.0387	0.00958
合計		**4.98**	－	**2.98**
OUTPUT	スラグ	3.745	3.61	13.5
	廃熱ボイラダスト	0.00813	38.7	0.314
	スクラバ排水SS	0.00124	43	0.0534
合計		**3.75**	－	**13.9**

れは 3 施設の中で最も高かった。また，表 4.4.2 の各場所で採取される試料ごとの Au 濃度と併せて見ていくと，溶融炉から行程を進んでいくごとに発生物中の Au 濃度は高くなる傾向にあり，溶融炉から発生するスラグの濃度は 3.61mg/kg であったが，廃熱ボイラダストの濃度は 38.7mg/kg であり，非常に高濃度で Au が濃縮されていた。さらに，スクラバ排水 SS 中の Au 濃度は 43.0mg/kg であり廃熱ボイラダストを上回る高濃度で Au が濃縮されていた。

表 4.4.2 の単純日換算の投入量と発生量に関して考察する。施設 C の投入の約 95%は乾燥ケーキの灰分が占めていた。また，発生物に関してはスラグが約 75%を占めていた。物質収支としては，投入量合計が 4.98t に対して発生量合計が 3.75t と概ね収支は合っていた。

Au の物質収支に関しては，投入物中が約 3g/日，発生物中が約 14g/日となり，発生物が投入物の 4 倍以上となった。この原因として，一番発生物中の Au 量に寄与しているスラグの Au 濃度が採取した部分によってばらつきが大きいことが考えられた。実際に今回 2 回測定で行ったスラグ濃度は相対標準偏差が約 40%であり，これは測定する試料による誤差として他の試料と比べても大きかった。

4.4.3　施設 D

図 4.4.3 に施設 D のフロー図と各場所における温度を示す。今回サンプリングを行ったスクラバ排水のろ過残渣は，湿式 EP，および排煙処理塔において，どちらもほとんど残らなかったため，固形分の Au 濃度は測定できなかった。また，施設から提供されたデータを元に，投入量および発生量を

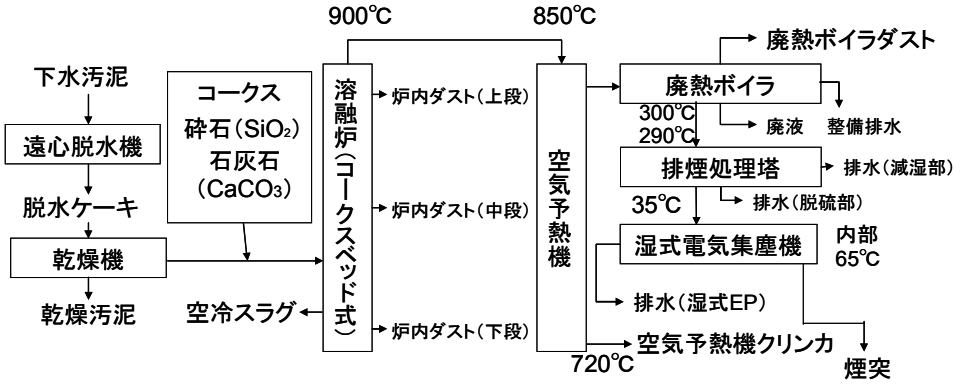


図 4.4.3　汚泥溶融施設 D のフロー図

表 4.4.3　施設 D の投入物，発生物の各種データ

施設D	項目	灰分量(t/day)	Au濃度(mg/kg)	Au量(g/day)
INPUT	乾燥汚泥+消石灰	5.84 （26.9）	0.0599	1.61
	コークス	0.589 （6.28）	0.0233	0.146
	石灰石	0.323	0.0729	0.0421
	砕石	0.187	0.139	0.0260
合計		**6.94**	－	**1.83**
OUTPUT	炉内ダスト	0.119	2.89	0.345
	スラグ	4.25	2.37	10.07
	空気予熱器ダスト	0.0203	9.44	0.19
	廃熱ボイラーダスト	0.0230	49.8	1.14
	廃熱ボイラ整備排水SS	0.00000197	153	0.0003
	スクラバ排水（湿式EP）SS	0.0039	N.A.	－
	スクラバ排水（排煙処理塔）SS	0.0018	N.A.	－
合計		**4.42**	－	**11.8**

灰分ベースで単純日換算したものと，それぞれの場所でサンプリングした試料の Au 濃度を表 4.4.3 に示す。また，表 4.4.3 には投入物と発生物それぞれの合計値と，投入物と発生物中に含まれる Au の合計値を計算したものも示す。乾燥汚泥，コークスの灰分量は，括弧内の値は，投入ベースでの値である。

まず，投入量と発生量に着目すると，投入量合計の約 45%を投入乾燥ケーキの灰分が占めていた。また，発生量に関しては 9 割以上をスラグが占めている。灰分の物質収支は投入量合計約 7t に対して発生量合計が約 4.5t と，概ね整合していた。また，Au 濃度に関しては炉内ダスト 2.89mg/kg，空気予熱機ダスト 9.44mg/kg，廃熱ボイラダスト 49.8mg/kg，廃熱ボイラ整備排水中の固形分 153mg/kg となり，施設 B，C と同じく溶融排ガス処理工程を進むごとに発生物中 Au 濃度が濃縮される傾向となった。

Au の物質収支に関しては，投入物中が約 1.8g/日，発生物中が約 12g/日となり，発生物が投入物の 5 倍以上となった。この原因としては施設 C と同じく，一番発生物中の Au 量に寄与しているスラグの Au 濃度が採取した部分によってばらつきが大きいことなどであると推測された。

4.4.4　総括

まず，本項で測定した主要な投入物，発生物の一日あたりの質量と Au 濃度を整理したものを表 4.4.4 に示す。施設 B の投入汚泥は発生量，Au 濃度ともに，乾燥ケーキベースに換算して示している。平均濃度を見ると，廃熱ボイラダストが 41.4mg/kg と一番大きかった。なお，廃棄物からの金回収

表 4.4.4　主要な投入物，発生物の一日あたりの重量と Au 濃度

	発生量(t/日)				濃度(mg/kg)			
	施設B	施設C	施設D	平均	施設B	施設C	施設D	平均
投入汚泥（乾燥ケーキ）	14.6	24.4	26.9	22.0	1.48	0.122	0.0599	0.554
スラグ	5.04	3.75	3.56	4.12	0.428	3.61	2.37	2.14
廃熱ボイラダスト	0.0504	0.00813	0.023	0.0272	35.8	38.7	49.8	41.4
スクラバ排水SS	0.00374	0.00124	0.00587	0.00362	9.82	43.0	-	26.4

業者へのヒヤリングによると，金鉱石の相場動向にも左右されるが，20mg/kg が一つの目安として考えているところもあり，廃熱ボイラダストの Au 濃度はこれを上回った。発生量は一日あたり平均約27kg とそれほど大きくはないが，非常に資源的価値の高い残渣であると言えた。

また，これまでの考察により，どの施設にも共通して溶融処理過程を追うごとに Au が濃縮される傾向が見られた。Au は常温では化合物を作りにくいため [17]，脱水ケーキ中では単体で存在することが考えられる。それが溶融炉に投入され，1400℃を超える高温状態で融解し，液体となる(Au の融点は 1064℃)。Au 単体の沸点は 2800℃であり揮発する可能性は少ないが，液体となった Au は固体の状態よりも反応性を増して，他の元素と反応して沸点の低い化合物に変化して揮発する可能性が考えられる(例として塩化金(Ⅲ)は Cl_2 中 200℃で昇華する [13])。このようにして揮発した Au 化合物が溶融工程を進んでいきながら，濃縮されたと考えられた。

施設ごとのスラグの平均濃度を比較すると，施設 B，C，D でそれぞれ 0.428mg/kg，3.61mg/kg，2.37mg/kg となった。また，投入ケーキの濃度はそれぞれ 0.330mg/kg，0.122mg/kg，0.06mg/kg となった。溶融方式は施設 B，D がコークスベッド式，施設 C が表面溶融方式であったが，特に濃度と方式に関係性は見られなかった。スラグにおいては，どれも 100mg の試料の 2 回測定によって濃度を算出した値であるが，発生したスラグの測定箇所によっても濃度はばらつきが大きいため，測定回数を増やしてより信頼できる濃度を得ることが必要であると考えた。そうすることによって Au の物質収支の改善も見られるであろうと考える。

汚泥の処理方式として本節では溶融処理に注目したが，4.3 節で測定した汚泥焼却灰の Au 濃度は平均約 3mg/kg であった。濃度を比較すると，溶融スラグの Au 濃度はこれと同じかやや少ない濃度であった。しかし，廃熱ボイラや空気予熱機から発生するダスト量はスラグほど多くはないものの，いずれの施設においても濃度はスラグの数倍から数 10 倍のオーダーで存在しており資源としてのポテンシャルは高いと考えられた。廃棄物からの金精錬を行う業者へのヒヤリングによると，20mg/kg が Au 回収対象としての目安となると言われている。したがって，汚泥焼却灰になんらかの前処理を施すことで 3mg/kg の濃度が 20mg/kg 程度まで濃縮できるとすれば，発生量を考慮しても十分な資源的価値を持つと言えるが，発生量は少ないものの初めからその目安を満たしている廃熱ボイラダストや整備排水の固形分を得られるという意味では溶融処理も有用であると言える。溶融スラグは溶融施設で発生する廃棄物の中で特に高濃度に Au を含んでいるわけではなく，Au 回収源として有用であるとは言えなかった。ダストなどの溶融残渣に関しては，回収対象としての目安である 20mg/kg を超えているものも見られたため，これまで産業廃棄物としてコストをかけて処理されてきたものを，Au 回収のために売却することができると考えられる。

4.5 各種溶媒抽出実験による抽出方法の検討

ここまでは，廃棄物熱処理残渣の貴金属の回収源としての資源的価値を調査するために，複数の施設から採取した試料の元素組成や濃度の調査を行った。本節ではまず初めに，有価金属の回収阻害元素の蒸留水への溶出および，有価金属の洗浄後残渣への濃縮を目的として各種試料の蒸留水洗浄実験を行った。

さらに，蒸留水洗浄による有価金属の濃縮効果が最も高かった溶融飛灰 E の洗浄後残渣に対して，溶融飛灰中の鉛や亜鉛の回収プロセスの副産物としての貴金属の抽出を目的として各種溶媒を用いて溶媒抽出を行った。最後に，貴金属の濃度が比較的高かった汚泥焼却灰 V に対して，河合 [21]が溶融飛灰からの亜鉛，鉛の回収を目的に検討した 4 段階逐次抽出実験を適用した。濱岡 [6]の報告によると，4 段階逐次抽出の最終残渣に Au が濃縮されたことから，本研究では貴金属元素を最終残渣に濃縮することを目的とした。

4.5.1 蒸留水洗浄実験

4.5.1.1 洗浄前後の基本データ

表 4.5.1，図 4.5.1 に洗浄残渣の質量割合と洗浄水の pH を示す。洗浄残渣の質量割合と pH の相関係数は-0.187 となり，両者の間に明確な相関関係は見られなかった。都市ごみ焼却残渣に関しては，灰溶融飛灰 E を除くすべての試料において pH が 10 以上となり，洗浄後の蒸留

表 4.5.1 洗浄残渣の質量割合と洗浄水の pH

項目			洗浄残渣割合(%)	pH
都市ごみ	焼却灰	B2	89.9	11.3
		D1	93.5	12.3
		D2	92.5	12.2
	焼却飛灰	B2	62.3	12.6
		D1	49.1	10.3
		D2	56.7	10.3
	灰溶融飛灰	E	14.1	6.02
		F	33.9	12.8
	ガス化溶融飛灰	K	63.7	11.3
		N	60.5	12.8
下水汚泥	焼却灰	V	98.0	5.93
		Q	95.9	9.61
		R	94.3	7.06
	溶融施設残渣	溶融飛灰	89.1	6.1
		炉内ダスト	78.7	9.6
		空気予熱機（後段）	83.9	5.64
		廃熱ボイラダスト	85.9	3.09

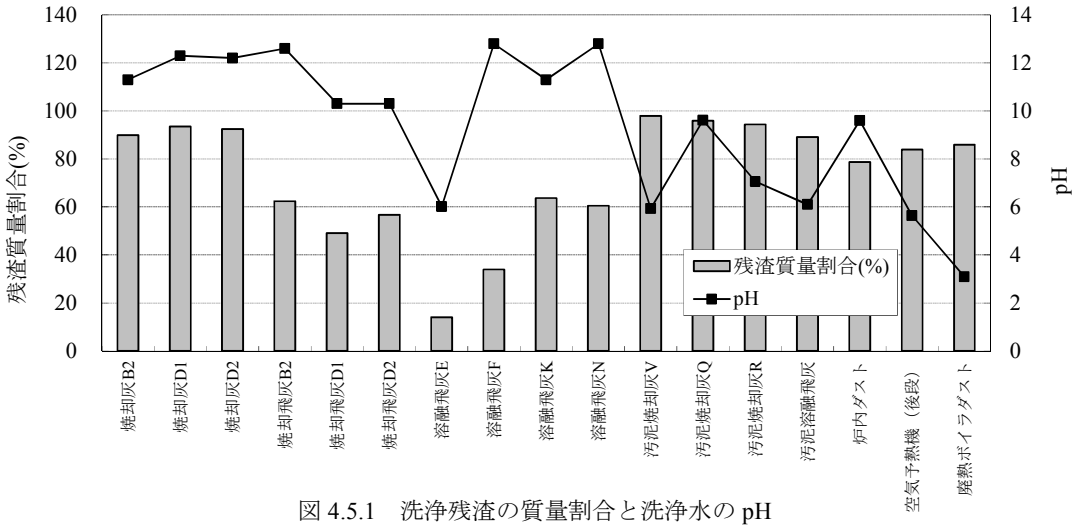


図 4.5.1 洗浄残渣の質量割合と洗浄水の pH

水はアルカリ性を示す傾向が見られた。また，下水汚泥施設残渣に関しては，焼却灰はpH約6～10の範囲であり，試料によって異なった。溶融施設残渣に関しては，廃熱ボイラダスト洗浄後の蒸留水がpH約3と酸性を示し，その他は約6～10の範囲となり，焼却灰と同じような傾向を示した。

続いて表4.5.2，表4.5.3に本実験で濃度測定を行った都市ごみ焼却残渣と汚泥熱処理残渣の組成を示す。なお，単位がmg/kgのものに関しては水溶性元素であるCl, Ca, K, Naは ICP-AES，その他の元素は ICP-MS の測定結果であり，wt%で表されているものはすべて XRF の結果である。

表 4.5.2　都市ごみ焼却残渣の組成

焼却灰D1			焼却飛灰D1			溶融飛灰E			溶融飛灰K		
元素名	含有量	単位	元素名	含有量	単位	元素名	含有量	単位	元素名	含有量	単位
O	44.4	wt%	O	26.4	wt%	Cl	318000	mg/kg	O	21.9	wt%
Ca	130800	mg/kg	Ca	170000	mg/kg	K	126420	mg/kg	Cl	170000	mg/kg
Si	11.0	wt%	Cl	161000	mg/kg	O	16.6	wt%	Ca	161000	mg/kg
C	8.93	wt%	Na	44560	mg/kg	Na	116780	mg/kg	K	85800	mg/kg
Al	6.22	wt%	K	42770	mg/kg	Zn	73035	mg/kg	Na	77520	mg/kg
B	5.24	wt%	Si	5.26	wt%	S	3.79	wt%	Si	6.86	wt%
Na	20400	mg/kg	S	3.30	wt%	Si	3.27	wt%	C	4.18	wt%
Fe	16174	mg/kg	Al	2.83	wt%	Pb	15930	mg/kg	Al	2.84	wt%
Mg	1.51	wt%	Zn	13933	mg/kg	Cu	0.592	wt%	S	2.59	wt%
K	15050	mg/kg	Mg	1.51	wt%	Sn	0.528	wt%	Mg	1.71	mg/kg
Cl	6950	mg/kg	Fe	5436	mg/kg	Ca	6868	mg/kg	Ti	1.42	wt%
P	0.912	wt%	Ti	0.747	wt%	Fe	34244	mg/kg	Zn	10508	mg/kg
Ti	0.589	wt%	P	0.578	wt%	Br	0.417	wt%	P	1.20	wt%
Zn	6831	mg/kg	Pb	2208	mg/kg	Al	0.397	wt%	Fe	3971	mg/kg
S	0.286	wt%	Br	0.192	wt%	P	0.0536	wt%	Cu	0.426	wt%
Pb	410	mg/kg	Au	0.427	mg/kg	Mn	0.0172	wt%	Pb	2028	mg/kg
Cu	0.121	wt%	Ag	16.3	mg/kg	Au	1.12	mg/kg	Sn	0.115	wt%
Au	1.68	mg/kg	Sb	239	mg/kg	Pd	0.106	mg/kg	Au	0.832	mg/kg
Ag	2.72	mg/kg				Pt	0.128	mg/kg	Ag	16.2	mg/kg
Sb	57	mg/kg				Ag	36.0	mg/kg	Sb	688	mg/kg
						Sb	2086	mg/kg			

表 4.5.3　汚泥熱処理残渣の組成

汚泥焼却灰V			汚泥溶融飛灰			空気予熱機(後段)		
元素名	含有量	単位	元素名	含有量	単位	元素名	含有量	単位
O	48.0	wt%	O	45.6	wt%	O	45.5	wt%
P	13.5	wt%	Sn	11.1	wt%	P	17.6	wt%
Si	9.90	wt%	Ca	95000	mg/kg	C	13.6	wt%
Al	7.14	wt%	P	7.95	wt%	Si	6.56	wt%
Ca	95200	wt%	Si	6.18	wt%	Ca	65120	mg/kg
C	3.83	wt%	S	4.50	wt%	K	9933	mg/kg
Mg	3.10	wt%	C	4.14	wt%	Al	2.66	wt%
K	31770	wt%	Al	3.17	wt%	Na	19600	mg/kg
Ba	0.800	wt%	K	31995	mg/kg	Fe	73306	mg/kg
Fe	9374	mg/kg	Zn	13955	mg/kg	Zn	3384	mg/kg
Zn	16013	wt%	Fe	4990	mg/kg	Mg	0.646	wt%
Na	5545	mg/kg	Na	5615	mg/kg	Ti	0.195	wt%
Cl	1430	mg/kg	Mg	0.425	wt%	Cl	0.158	wt%
F	0.461	wt%	Cu	0.260	wt%	Ba	0.104	wt%
Ti	0.379	wt%	Ti	0.220	wt%	S	0.0917	wt%
S	0.377	wt%	Pb	3561	mg/kg	Cu	0.0794	wt%
Cu	0.1105	wt%	N	0.199	wt%	Pb	346	mg/kg
Mn	0.0698	wt%	Cl	1430	mg/kg	Cl	690	mg/kg
Sr	0.0518	wt%	Au	88.6	mg/kg	Sn	0.0671	wt%
Cr	0.0164	wt%	Ag	136	mg/kg	Mn	0.0253	wt%
Ni	0.012	wt%	Sb	45.3	mg/kg	Sr	0.0252	wt%
Pb	92.9	mg/kg				Au	13.6	mg/kg
Pd	4.96	mg/kg				Ag	100	mg/kg
Pt	0.568	mg/kg				Sb	154	mg/kg
Au	4.44	mg/kg						
Ag	36.0	mg/kg						
Sb	12.3	mg/kg						

蒸留水洗浄前後の全体の質量の変化に着目すると，各試料の種類ごとの平均残留割合を大きい順に並べると，汚泥焼却灰(96.1%)＞都市ごみ焼却灰(92.0%)＞汚泥溶融施設残渣(66.0%)＞都市ごみガス化溶融飛灰(62.1%)＞都市ごみ焼却飛灰(56.0%)＞都市ごみ灰溶融飛灰(24.0%)となった。この結果から，焼却物が都市ごみであっても汚泥であっても焼却灰は蒸留水洗浄による減容効果は小さいことがわかった。また，今回の蒸留水洗浄実験に用いたすべての試料において K，Cl，Na，Ca のそれぞれの濃度と残渣質量割合の寄与率 R^2 を求めた結果，R^2K = -0.850，R^2Cl = -0.955，R^2Na = -0.910，R^2Ca= -0.308 となり，4 元素の合計と残渣質量割合の寄与率は，R^2All = -0.893 となった

したがって，特に K，Cl，Na の 3 元素の濃度に関しては残渣の質量と強い負の相関を持つことがわかった。また，Ca の相関係数は他の元素と比較して小さくなった。橋本らの報告によると [14]，水洗回数を 1 回，2 回，5 回と増やしたときに K，Cl，Na の 3 元素は最初の 1 時間 1 回洗浄でほとんどが溶出しその後溶出は大きく変化しなかったが，Ca に関しては回数を増やすごとに溶出率が増加することがわかっている。したがって，本実験で Ca の相関係数が他の元素と比較して小さくなったのは K，Cl，Na と比較して溶出せずに残存した Ca 量が多かったためであると考えられた。

また，同じ都市ごみ溶融飛灰でも灰溶融飛灰に関しては平均で 24.0%しか残留せず，ガス化溶融飛灰に関しては平均で 62.1%と減容効果は大きく異なった。また，汚泥熱処理残渣はすべての試料において洗浄後の残渣割合が約 78%以上あり，蒸留水洗浄による減容効果は都市ごみ焼却残渣と比べて小さいことがわかる。

4.5.1.2　水溶性元素(Cl，Ca，K，Na)

ここからは本実験で濃度測定を行った元素を水溶性元素，主要元素，貴金属およびレアメタル元素の 3 つに分けて考察していくこととする。まずは，本実験でできるだけ蒸留水中に溶出させたい元素である Cl，Ca，K，Na に関して考察する。

図 4.5.2 に Cl，Ca，K，Na の溶出率を示す。溶出率は以下の式で計算した。

$$\text{溶出率(\%)}=(\text{溶出液中の各元素量})\div(\text{洗浄前含有量}) \tag{4.5}$$

Cl に関しては，都市ごみ焼却灰 D1，空気予熱機(後段)以外はすべて 97%以上が蒸留水に溶出した。また，都市ごみ焼却灰 D1，空気予熱機(後段)の溶出率はそれぞれ 70.5%,66.4%であった。この理由として，都市ごみ焼却灰 D1，空気予熱機(後段)の粒径が他の試料に比べて大きく，比表面積が小さいため，溶媒との接触面が比較的少なく Cl の溶出率が低くなったことが考えられた。なお，焼却灰 D1 の粒度分布は，0.5mm 以下が 30.0%，0.5mm から 1mm までが 9.8%で 1mm 以上が 60.2%

であった[15]。

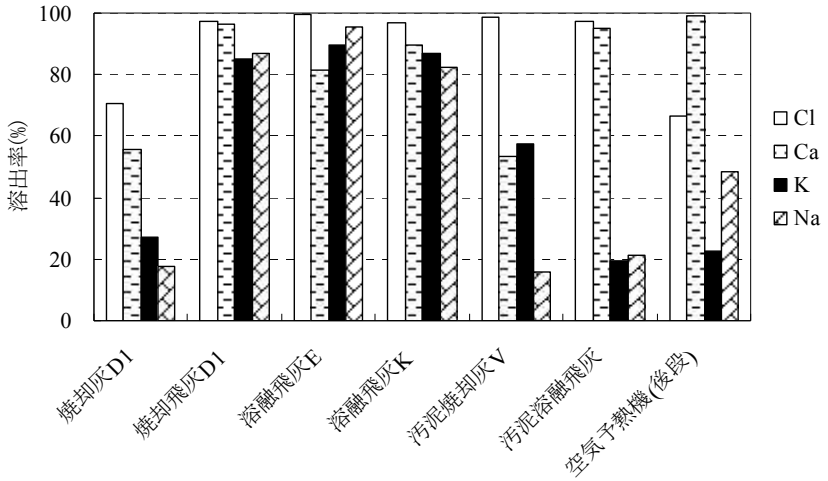


図 4.5.2　Cl，Ca，K，Na の溶出率

Ca に関しては，都市ごみ焼却灰 D1，汚泥焼却灰 V の溶出率がそれぞれ 55.5%，53.2%と比較的低くなったのに対して，それ以外の試料は 80%以上の高い溶出率を示した。溶出率が比較的低い傾向を示した試料2つは共に焼却灰であり，焼却の過程で難溶性塩であるフリーデル氏塩が生成することが原因の一つとして考えられた[14]。

K に関しては，都市ごみ焼却灰 D1，汚泥溶融飛灰，空気予熱機(後段)の溶出率が 19～27%と比較的低い値を示し，下水汚泥焼却灰は約 57%であった。それ以外は約 85%～90%の範囲に収まった。都市ごみ焼却灰，汚泥溶融飛灰，空気予熱機(後段)，下水汚泥焼却灰のすべて K の濃度は約 30,000mg/kg 以下であり，都市ごみ焼却飛灰 D1，溶融飛灰 E，溶融飛灰 K と比較すると K の濃度は小さい。K 化合物の溶解度は比較的高いものが多く，抽出残渣に残留している K の化学形態は推定できなかった。今後残渣に対して XAFS を用いるなどして K の化学形態を調べる必要性があると考えられた。

Na に関しては，都市ごみ焼却灰 D1，汚泥溶融飛灰，汚泥焼却灰 V の溶出率が約 15～20%と低い値を示した。空気予熱機(後段)は約 50%が溶出した。焼却飛灰 D1，溶融飛灰 E，溶融飛灰 K に関しては約 80～95%と比較的高い溶出率を示した。この傾向は同じ水溶性元素である K と同じであった。Na の溶出率が低かった試料に関しては，K 同様に化学形態の推定をするには XAFS 分析などが必要であると考えられた。

試料ごとに比較すると，焼却飛灰 D1，溶融飛灰 E，溶融飛灰 K に関しては 4 つの元素全てにおいて 80%以上が蒸留水に溶出し，非常に多くの元素が蒸留水中に移行した。蒸留水への溶出率が高い 3 試料に共通して言えることは Cl の濃度が 16～32%と非常に高いということである。朱らの報告によると[16]，焼却飛灰に対して行った XAFS 分析の結果，Cl の組成は 15%が NaCl，10%が KCl，51%が $CaCl_2$ であり，これらの合計は約 76%となり，本研究においても水溶性の高いこれらの Cl 化合

物が蒸留水中に移行したと考えられた。

汚泥溶融飛灰に関してはClとCaは溶融飛灰E, Kと同じく高い溶出率を示したが, KとNaに関してはともに約20%しか溶出しないという結果が得られた。$CaCl_2$の溶解度は, 20℃で75g/100g水[17]と非常によく溶けることが知られており, 溶出したClとCaは大部分が$CaCl_2$である可能性が示唆された。また, 都市ごみ焼却灰D1と, 汚泥焼却灰Vを比較すると, CaとNaに関してはどちらもそれぞれ約55%, 約17%程度の溶出率を示した。Cl, Kに関してはどちらも汚泥焼却灰Vのほうが高い溶出率を示した。

4.5.1.3　主要元素(Zn, Pb, Fe)

次は, 今回用いた試料中に比較的高濃度で含まれるZn, Pb, Feについて考察する。蒸留水洗浄残渣の残留率を図4.5.3に示す。今回は対象元素を蒸留水に抽出することが目的ではなく, 残渣にできるだけ移行させて資源的価値の高い残渣を得ることが目的であるため, 溶出率ではなく残留率を用いた。式(4.6)に残留率の計算方法を示す。

残留率(%)=100×(1-溶出液中の各元素量/洗浄前含有量)　(4.6)

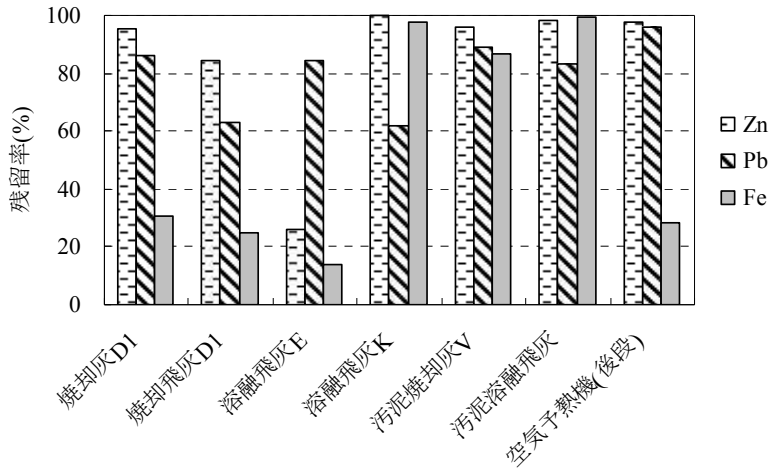


図4.5.3　Zn, Pb, Feの残留率

Znに関しては, 都市ごみ焼却灰D1, 溶融飛灰K, 汚泥溶融飛灰, 汚泥焼却灰V, 空気予熱機(後段)のすべてにおいて95%以上のZnが蒸留水洗浄後の残渣に移行した。Znは溶融飛灰Eで26.3%しか残渣に移行しなかった。表4.5.4に河合[21]が2つの都市ごみ溶融飛灰に対して同じ条件で蒸留水洗浄実験を行った結果を示す。この結果を見ると, 溶融飛灰Aに対して洗浄操作を行った後の蒸留水のpHは12.4でZnは0.1%しか

表4.5.4　河合の蒸留水洗浄実験結果

	溶融飛灰A	溶融飛灰B
Zn	0.1	2.3
Pb	47.2	0.3
pH	12.4	6.9

溶出していないのに対し，pH が 6.9 となった溶融飛灰 B の洗浄液には 2.3%が移行している。今回の実験結果を見ても，pH が中性である洗浄後の蒸留水により多くの Zn が移行しており，傾向は一致していた。舩附の報告によると[18]，蒸留水に対して種々の Zn 化合物の溶解実験の結果，ほぼ 100%の溶出率を示したのは，$ZnCl_2$，$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ などの化合物であった。したがって，本研究で用いた溶融飛灰の Zn の化学形態はここで示したような水溶性の高いものが比較的多かったと考えられた。洗浄後蒸留水の pH がそれぞれ約 5.9，約 6.1，約 5.64 とほぼ中性を示した汚泥溶融飛灰，汚泥焼却灰 V，空気予熱機(後段)において Zn はほとんど洗浄後蒸留水に移行しなかった。これら汚泥熱処理残渣は共通して P を多く含んでおり，Zn の化学形態が都市ごみと比べ $Zn_2P_2O_7$,$Zn(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 等不溶性のリン酸亜鉛化合物[17]などである可能性が示唆された。

Pb に関しては，すべての試料において 60%以上が洗浄後残渣に残留した。また，洗浄後の蒸留水の pH が 12.4 である溶融飛灰に関しては，洗浄後蒸留水に約 47%が移行しており，pH が 6.9 となった溶融飛灰に関しては 0.3%しか移行しなかった。なお，舩附の報告によると[18]，溶融飛灰の蒸留水抽出実験において，$PbCl_2$ など高い溶解性を持つ化合物は，洗浄水の pH が中性であれば溶出せず水酸化物として沈殿し，アルカリ性の場合抽出される試料もあるが，溶出した Pb の一部が水酸化物として再沈殿することが確認されており，本実験結果と一致していた。本実験の溶融飛灰 E と溶融飛灰 K において確認すると，前者の洗浄後の蒸留水は pH が約 6 であり Pb の溶出率は 15.5%であり，後者は pH が 11.3 で溶出率が 38.4%と同様の傾向を示した。しかし，洗浄後蒸留水の pH が 10.3 となった焼却飛灰 D1 においては Pb が約 37%溶出しており，Zn と同様溶出に寄与するパラメーターは pH のみではなく試料の性状など複数あることが示唆された。

Fe に関しては，溶融飛灰 K，汚泥溶融飛灰，汚泥焼却灰 V，の 3 つは 85%以上が残留した。それ以外の試料に関しては残留割合が約 30%以下となり大部分が洗浄後の蒸留水に移行した。洗浄後の蒸留水の pH と Fe の溶出率に相関はみられなかった。また，都市ごみ焼却残渣は溶融飛灰 K を除き，比較的 Fe の残留率が低くなった。溶融飛灰 E と溶融飛灰 K で灰溶融，ガス化溶融と溶融形式が違うことにより Fe の化学形態が異なることが原因として考えられた。

4.5.1.4　貴金属およびレアメタル元素(Au, Ag, Sb)

続いて，本研究で対象元素とした貴金属およびレアメタルである Au，Ag，Sb について考察する。なお，Pd，Pt に関しても測定は行ったが，洗浄前の試料中濃度が非常に小さく，溶液中の含有量を測定する際にほとんどの試料において定量下限を下回り，またその低濃度ゆえに物質収支が大きく合わなかったため，今回の測定結果は信頼できないと考えた。蒸留水洗浄残渣の残留率を図 4.5.4 に示す。なお，残留率は，Zn，Pb，Fe の残留率と同じ方法で計算した。

まず，Sb に関してはすべての試料において 90%以上が蒸留水洗浄後の残渣に残留した。このこと

から，Sb は都市ごみ焼却残渣，汚泥熱処理残渣の両方において難溶性の形態で存在していることが考えられた。なお，本研究で用いた試料である溶融飛灰 D1 の XAFS 解析で蒸留水洗浄前の飛灰と洗浄後の飛灰中の Sb の化学形態は 5 価であることを確認済みである[19]。

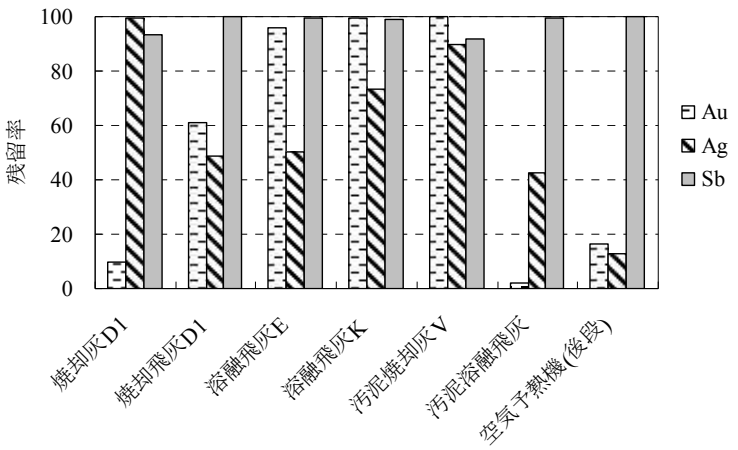


図 4.5.4　Au，Ag，Sb の残留率

Au と Ag に関しては，どちらも貴金属であり，蒸留水にはあまり溶出せず大部分が溶媒に移行することが推測されたが，実験結果によると溶出率は試料ごとに大きく異なる結果となった。焼却飛灰，溶融飛灰の溶媒抽出を試みた濱岡の報告によると[6]，Ag の蒸留水への移行は 0.08～22.6%と本実験と同じくばらつきが大きくなる傾向が見られた。溶媒抽出過程における Au の挙動に関しては先行研究がなく，pH や蒸留水洗浄前の濃度とも相関関係は見られず，溶出率を明確に決定づける因子はわからなかった。

4.5.2　洗浄後残渣の溶媒抽出実験

本項では，溶融飛灰中の鉛や亜鉛の回収プロセスの副産物としての貴金属の抽出を目的として蒸留水洗浄後の残渣を対象試料として各種溶媒を用いて溶媒抽出実験を行った。そこで，Zn，Pb，Fe などの主要元素と，Sb，Au について考察を行った。なお，Pd，Pt に関しても濃度測定は行ったが，洗浄前の試料中濃度が非常に小さく，溶液中の含有量を測定する際にほとんどの試料において定量下限を下回り，またその低濃度ゆえに物質収支が大きく合わなかったため，今回の測定結果は信頼できないと考えた。

本実験では，供試試料として溶融飛灰 E を用いた。本溶融飛灰の選択理由としては，4.5.1 の蒸留水洗浄実験で用いた試料中で最も減容効果が高く元飛灰の約 14.4%となり，対象元素の残渣への濃縮効果が高いと考えられたためである。表 4.5.5，表 4.5.6 にそれぞれ溶融飛灰 E とその蒸留水洗浄残渣の組成を示す。溶融飛灰 E は Cl，K，Na の水溶性元素が合計約 65%と大変多いことが特徴である。実験条件を表 4.5.7 に示す。

表 4.5.5　溶融飛灰 E の組成

元素名	含有量	単位	分析機器
Cl	318000	mg/kg	XRF
K	126420	mg/kg	XRF
O	16.6	wt%	XRF
Na	116780	mg/kg	XRF
Zn	73035	mg/kg	ICP-MS
S	3.79	wt%	XRF
Si	3.27	wt%	XRF
Pb	15930	mg/kg	ICP-MS
Cu	0.592	wt%	XRF
Sn	0.528	wt%	XRF
Ca	6868	mg/kg	XRF
Fe	34244	mg/kg	ICP-MS
Br	0.417	wt%	XRF
Al	0.397	wt%	XRF
P	0.0536	wt%	XRF
Mn	0.0172	wt%	XRF
Au	1.12	mg/kg	ICP-MS
Pd	0.106	mg/kg	ICP-MS
Pt	0.128	mg/kg	ICP-MS
Ag	36.0	mg/kg	ICP-MS
Sb	2086	mg/kg	ICP-MS

表 4.5.6　蒸留水洗浄後飛灰の組成

元素名	含有量	単位	分析機器
O	41.0	wt%	XRF
Zn	136108	mg/kg	XRF
Si	12.9	wt%	XRF
Pb	95502	mg/kg	XRF
Cl	6.50	wt%	XRF
C	5.77	wt%	ICP-MS
K	4.79	wt%	XRF
Na	4.40	wt%	ICP-MS
Fe	33165	mg/kg	XRF
S	2.72	wt%	XRF
Sn	1.89	wt%	XRF
Cu	1.84	wt%	XRF
Al	1.68	wt%	ICP-MS
Sb	14705	mg/kg	ICP-MS
Ca	0.912	wt%	XRF
P	0.211	wt%	XRF
Mg	0.197	wt%	XRF
Au	7.62	mg/kg	ICP-MS
Ag	112	mg/kg	ICP-MS

表 4.5.7　実験条件

	硫酸	硝酸	塩酸	熱水	酢酸	酢酸NH_4	酢酸Na	クエン酸	水酸化Na
撹拌時間（min）	60	60	60	60	60	60	60	60	5
液固比（L/S）	20	5	5	－	20	20	10	20	10
撹拌速度（rpm）	200	200	200	200	200	200	200	200	200
濃度	3.88vol%	3N	3N	－	1N	1N	3N	1N	3N
温度（℃）	25	25	25	90	25	25	25	25	90

4.5.2.1　実験結果と考察

10g の蒸留水洗浄後の溶融飛灰に対して行った抽出プロセスの各種データを表 4.5.8 に示す。なお，抽出残渣割合は，蒸留水洗浄前の元飛灰を 100%として計算したものを示した。抽出前の溶融飛灰に含まれていた各金属を 100%として，蒸留水，各種溶媒への抽出割合を表 4.5.9 に示す。また，Au, Sb, Fe, Zn, Pb の蒸留水，各種溶媒への抽出割合をそれぞれ図 4.5.5，図 4.5.6，図 4.5.7，図 4.5.8，図 4.5.9 に示す。

Au は塩酸に最も抽出され，他の溶媒は 47.9-61.6%の間に収まった。最も残留したのは熱水であった。熱水を用いた貴金属の溶媒抽出実験を行った先行研究は見られなかったため，詳しい Au の溶出機構はわからなかった。

Sb，Zn は硫酸，硝酸，塩酸，酢酸，クエン酸など抽出後 pH が 4 以下となった溶媒では，多くが溶媒に抽出されることがわかった。したがって，溶融飛灰中の Sb は酸性の溶媒に多く抽出されることが

表 4.5.8　抽出プロセスの各種データ

	元飛灰	蒸留水	硫酸	硝酸	塩酸	熱水	酢酸	酢酸NH4	酢酸Na	クエン酸	水酸化Na
抽出後質量(g)	-	10.0	5.43	5.03	4.45	7.29	5.09	5.36	6.37	5.27	7.30
残さ割合（%）	100	14.4	7.65	7.08	6.27	10.3	7.17	7.55	9.44	7.42	10.8
抽出後pH	-	6.02	0.73	0.32	1.10	5.90	3.75	7.00	8.10	2.00	13.7

表 4.5.9　蒸留水，各種溶媒への抽出割合

	蒸留水	硫酸	硝酸	塩酸	熱水	酢酸	酢酸NH_4	酢酸Na	クエン酸	水酸化Na
Au	4.18	39.1	42.2	59.2	34.2	47.9	44.1	37.8	45.8	38.9
Sb	0.747	63.5	59.6	67.9	36.8	49.5	36.0	37.7	64.0	36.7
Fe	86.4	9.74	7.80	10.0	7.96	11.0	8.63	7.40	9.84	6.92
Pb	15.6	0.980	20.6	63.9	58.6	34.9	69.0	58.9	43.3	74.0
Zn	73.8	22.7	23.2	23.8	2.30	21.2	10.9	3.72	21.6	4.72

わかった。Sb に関しては次節で XAFS を用いた化学形態分析を行う。Zn が硫酸，硝酸，塩酸に溶けて残渣に残留した Zn は約 5%となった。これは先行研究の結果と一致していた[20]。

Fe は蒸留水に約 86%が抽出されるため，残渣に残る割合は非常に低く，2.7～6.7%の範囲に収まった。

Pb は，硫酸中に約 1%しか抽出されなかった。これは硫酸には不溶性の鉛化合物がそのまま残留し，一度溶媒に溶けた Pb もほとんどが硫酸鉛として再沈殿したものと考えられる[18]。

続いて各プロセス残渣の各金属の濃度を表 4.5.10 に示す。また，図 4.5.10 に，元飛灰の Au，Sb 濃度を 1 として蒸留水抽出残渣や各種溶媒抽出残渣の濃度比を示す。図 4.5.11 に Fe，Zn，Pb に関して各種溶媒抽出残渣の濃度比を示す。まずは図 4.5.10 について考察していく。蒸留水洗浄後の残渣の Au，Sb 濃度はそれぞれ元飛灰の 6.80 倍，7.05 倍となり，非常に残渣への濃縮効果が大きかった。

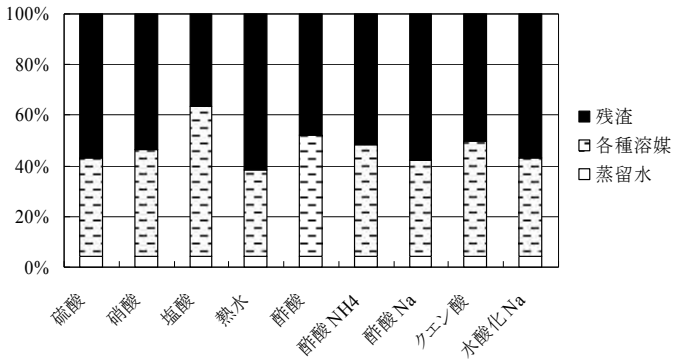


図 4.5.5　Au の各種溶媒への抽出割合

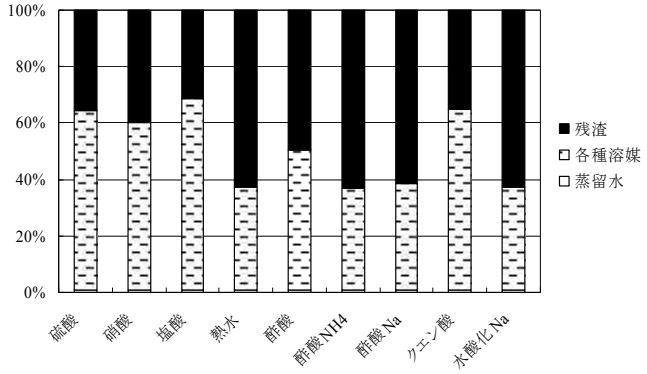


図 4.5.6　Sb の各種溶媒への抽出割合

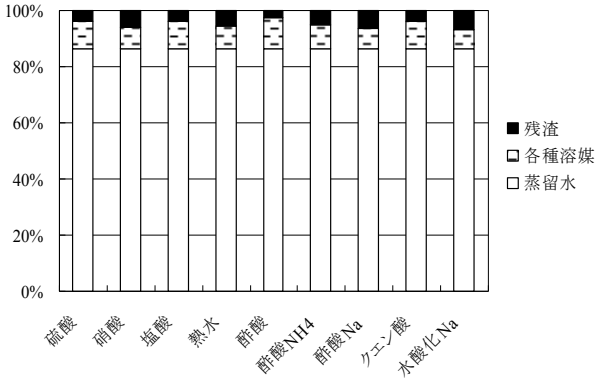


図 4.5.7　Fe の各種溶媒への抽出割合

Au は，蒸留水洗浄後に対して硫酸，硝酸，酢酸，酢酸アンモニウム抽出を行った後の残渣においてはさらに濃度が大きくなった。最も濃度が大きくなったのは酢酸抽出残渣で，元飛灰の 7.65 倍の 7.67mg/kg であった。これは Au の鉱石品位の約 5mg/kg を上回っている。しかし，蒸留水抽出後の残渣の濃度と比較すると濃縮割合は 1.1 倍程度で，濃縮効果は蒸留水抽出と比較すると高くなかった。化学形態は XAFS 分析を行わなかったため推定できなかった。

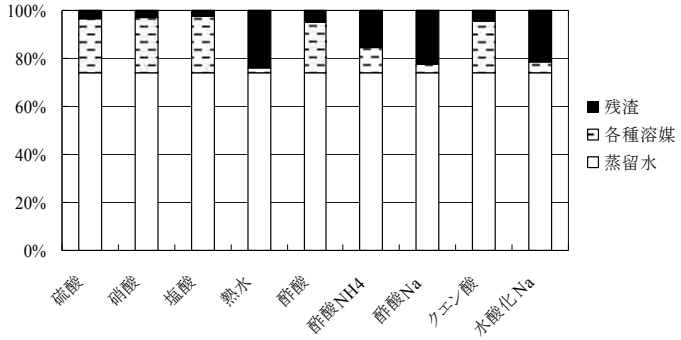


図 4.5.8　Zn の各種溶媒への抽出割合

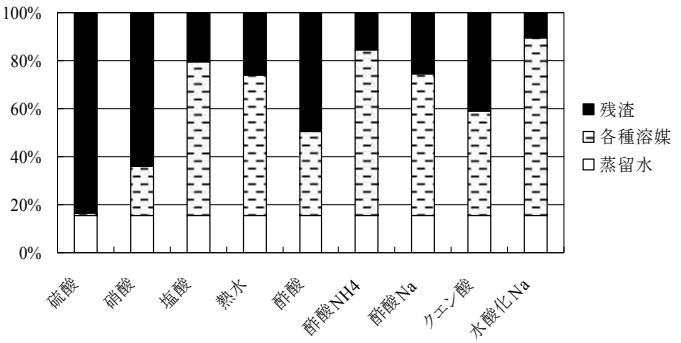


図 4.5.9　Pb の各種溶媒への抽出割合

Sb は，蒸留水洗浄後の酢酸，酢酸アンモニウム抽出の残渣においてさらに濃度が大きくなった。最も濃度が大きくなったのは酢酸アンモニウム抽出残渣で，元飛灰の 8.38 倍の 17485mg/kg であった。これはアンチモンの鉱石品位 12100mg/kg を上回っていた。しかし，蒸留水抽出後の残渣の濃度と比較すると濃縮割合は 1.19 倍程度で，濃縮効果は蒸留水抽出と比較すると高くなかった。化学形態に関しては次節の XAFS 分析で推定した。

表 4.5.10　各プロセス残渣の金属濃度(mg/kg)

	元飛灰	蒸留水抽出後	硫酸	硝酸	塩酸	熱水	酢酸	酢酸NH_4	酢酸Na	クエン酸	水酸化Na
Au	1.12	7.62	8.30	8.48	6.54	6.72	8.57	7.67	7.24	7.552	6.20
Sb	2086	14705	9758	11688	10438	12698	16570	17485	14310	9902	12686
Fe	34244	33165	17460	28252	19794	18955	14567	22736	23802	17512	22374
Zn	73075	136108	33839	31576	28761	170353	58739	148727	183391	45178	152890
Pb	15930	95502	173836	143615	52108	40135	125886	32596	45385	88279	16222

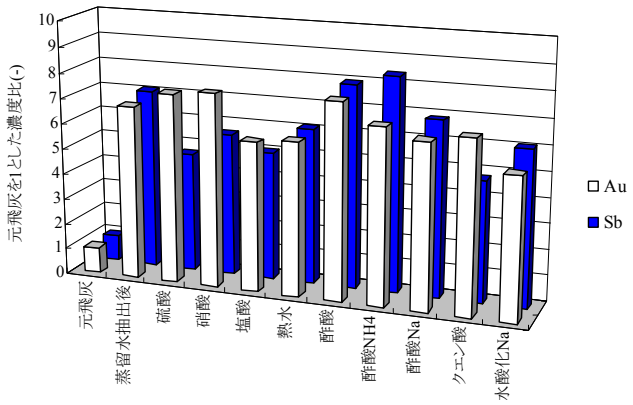


図 4.5.10　各抽出残渣の Sb,Au の濃度比(元飛灰=1)

続いて，図 4.5.11 に関して考察していく。Fe はすべての溶媒抽出後残渣において濃度が蒸留水洗浄後残渣を下回る値となった。したがって，Fe の多くは溶媒の方に移行していると言えた。Zn は酢酸アンモニウム，熱水，水酸化ナトリウム，酢酸ナトリウム，酢酸で蒸留水抽出後の濃度の2倍以上濃度が濃くなった。Pb は熱水，酢酸アンモニウム，水酸化ナトリウムの 3 つの溶媒抽出後残さが蒸留水抽出後残さの濃度を下回った。

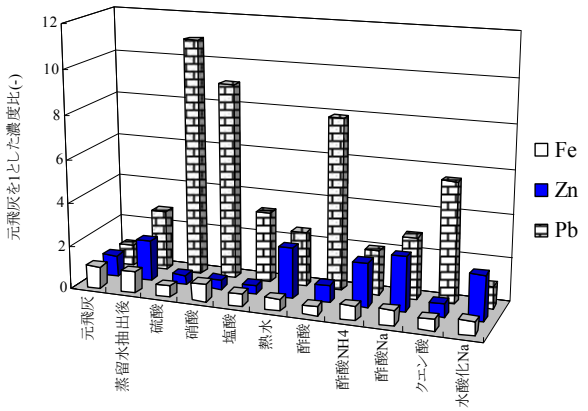


図 4.5.11　各抽出残渣の Fe，Zn，Pb の濃度比　(元飛灰=1)

ここからは全体の実験結果を踏まえて各種溶媒抽出の効果を総括する。まず，蒸留水洗浄に関しては，溶融飛灰の Fe：86.4%が抽出され，回収対象ではない Fe の除去効果は高いことが確認された。さらに，回収対象金属である Sb，Au も蒸留水洗浄残渣にそれぞれ約 99%，96%が移行したため，蒸留水洗浄による貴金属の濃縮効果は高かった。さらに，蒸留水洗浄後の各種溶媒の抽出効果について考察する。

本実験での回収対象元素である Au，Sb については蒸留水洗浄後の溶媒への抽出率はそれぞれ 34.2-59.2%，36.0-67.9%となった。Au，Sb のどちらの抽出率も共に最も多かったのは塩酸であった。しかし，Au，Sb の一方の金属のみが選択的に抽出される溶媒は見られなかった。

先行研究で Zn，Pb の抽出溶媒として用いられていなかったが比較のために本研究で実験を行った熱水，酢酸について述べる。熱水は，水酸化ナトリウム抽出の温度と同じとして比較した。熱水には，Pb，Zn がそれぞれ約 58.6%，約 2.30%抽出された。これはどちらも水酸化ナトリウムの溶出率を下回った。さらに，Au，Sb に関してはそれぞれ 34.2%，36.8%が抽出された。水酸化ナトリウムの抽出率はそれぞれ 38.9%，36.7%と同程度の Au，Sb が抽出されたことがわかる。熱水は試薬コストがかからないため安価であり，サーマルリサイクルなどで温度を上げるコストさえ抑えることができれば，Au，Sb の回収溶媒として有用である可能性が示唆された。酢酸については，酢酸アンモニウムとの比較のために用いたが，Zn は酢酸アンモニウムの約 2 倍の 21.2%が溶出し，Pb は約 0.5 倍しか溶出しないという結果となった。また，Au，Sb の溶出率はどちらも酢酸アンモニウムを上回り，それぞれ 47.9%，49.5%となったものの，酢酸アンモニウムのそれぞれの溶出率は 44.1%，36.0%と顕著な差は見られなかった。したがって，Zn の含有量が多い試料に対しては酢酸，Pb の含有量が多い試料に対しては酢酸アンモニウムを用いるなどの工夫をすることで，よりたくさんの Pb，Zn を回収でき，副次的に Au，Sb も回収できると考えた。

酢酸ナトリウムによる抽出に関しては，Pb，Zn の抽出率はそれぞれ 58.9%，3.72%，Au，Sb の抽出

率はそれぞれ 37.8%, 37.7%とすべての元素において熱水と同程度しか抽出されなかったため, 試薬コストを考えると Au, Sb の抽出溶媒としては熱水の方が有用であると考えられた。
最後に硫酸, 硝酸, 塩酸, クエン酸に関して考察する。これらは全て抽出後の pH が 2 以下である酸性の溶媒である。塩酸が Au, Sb, Zn, Pb の全ての元素において最も抽出率が高く, それぞれ 59.2%, 67.9%, 63.9%, 23.8%となった。塩酸は Pb, Zn のどちらも高い抽出率であるため, Pb, Zn 同時精錬の過程に組み込むことで副産物として Au, Sb も回収できると考えた。

4.5.2.2　X 線吸収微細構造(XAFS)

Zn, Pb に関しての溶融飛灰の山元還元は既に実用化されており, XAFS を用いた溶融飛灰中の Zn, Pb の化学形態に関する研究も既にいくつか存在する [21), 22)]。しかし, 本研究で対象元素である Au, Pt, Pd, Sb, Ag に関しては溶融飛灰からの回収事例はなく, 溶媒抽出過程における化学形態に関する研究に関しても, 先行研究は乏しい。

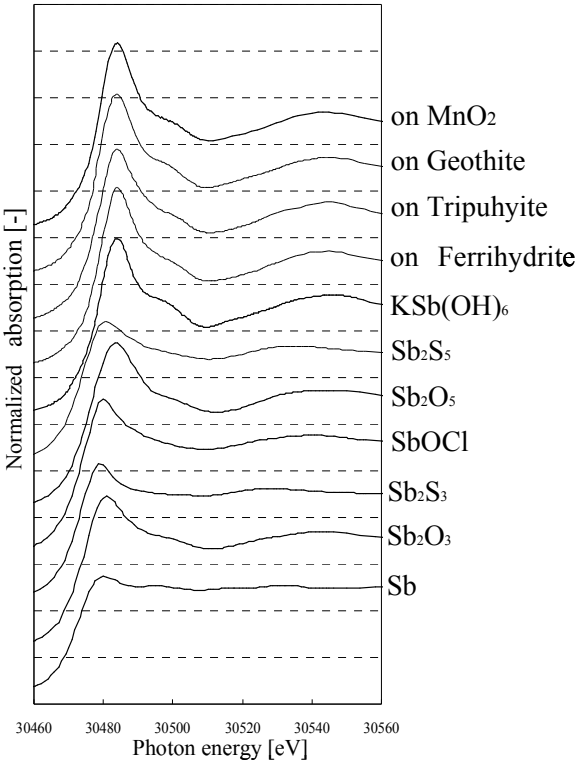


図 4.5.12　標準試料の Sb-スペクトル

各種溶媒により抽出を試みた Au と Sb であるが, Au は貴金属のため化学的に安定であるという性質を持ち, 常温状態では単体として存在していることが考えられる。一方, 都市ごみに流入する Sb は難燃助剤などに含まれる三酸化アンチモン(Ⅲ)が主であることが考えられ [11), これは焼却および溶融処理過程で化学形態が変化する可能性が高い。そこで本研究では, 本研究では Sb に着目して, 溶融飛灰の蒸留水と各種溶媒を用いた溶媒抽出実験の各段階抽出後の残渣においての化学形態の変化について調査するため, Sb-XAFS 測定を行った。

図 4.5.12, 図 4.5.13 に今回用いた標準試料と元飛灰, 各抽出残渣の Sb-XANES スペクトルを示す。まず標準試料を目視で確認すると, 0 価の Sb メタルは第一ピークが非常に小さく, なだらかなスペクトルを描く。また, ピークトップの高さを見ると, MnO_2 に吸着された 5 価アンチモンが一番高く, on Geothite から $KSb(OH)_6$ まではピークトップの高さ, エネルギー共にほぼ一致しており, 形状も似ている。5 価のピークトップが最も高エネルギー側の 30485eV 付近で見られ, Sb_2O_5 はピークトップの高さがかなり小さい。各種物質に吸着された上の 4 つのスペクトルと $KSb(OH)_6$ のスペクトルは 30495-30510eV においてやや中央に盛り上がりが見られるが, Sb_2O_5 や Sb_2S_5 には見られない。

まず，図 4.5.14 に元飛灰のスペクトル（実線）と蒸留水抽出後のスペクトル(点線)を重ねて示す。この図を見る限りでは，蒸留水抽出前後でスペクトルに変化は見られないため，蒸留水抽出によってアンチモンの化学形態が変わることはないと考えられた。実際に 90%以上が蒸留水抽出残渣に移行している。また，ピークトップの位置から，アンチモンは 5 価であることが考えられた。

また，表 4.5.9 における硫酸からクエン酸までの第二段抽出残渣のスペクトルも同様に重ねあわせて観察したが，特に変化は見られなかった。

次に，蒸留水洗浄後残渣と，第二段の各種溶媒抽出残渣の化学形態を比較するために，変化の見られなかった第二段抽出残渣から代表として塩酸抽出残渣を重ねあわせたものを図 4.5.15 に示す。

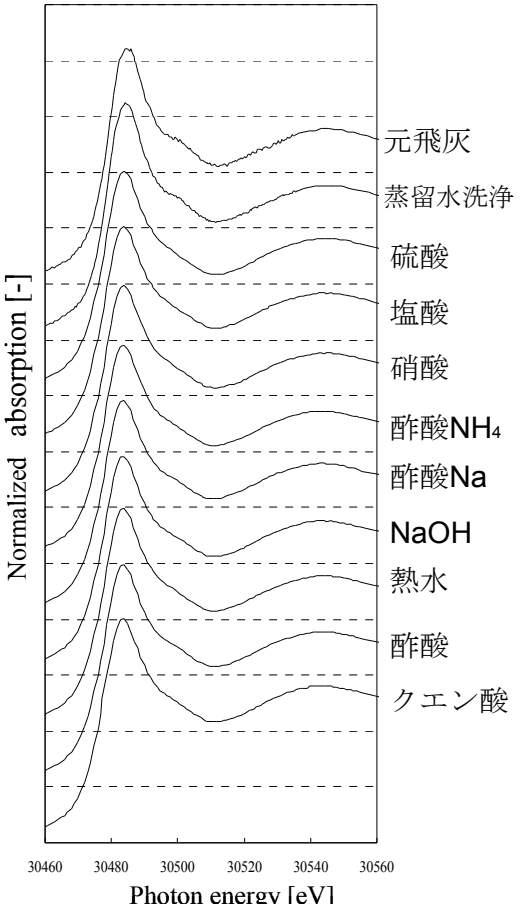


図 4.5.13　元飛灰，抽出後残渣の Sb-スペクトル

ピークトップが塩酸抽出後のほうが若干低くなっており，30495-30510eV で蒸留水洗浄後に見られた中央の盛り上がりが見られない。この特徴は，Sb_2O_5 に見られる傾向である。なお，Sb_2O_5 は難溶性であるため [13]，図 4.5.6 で最終的に残渣に残留した Sb が Sb_2O_5 であり，溶媒に抽出された Sb 化合物の形態は吸着態であることが示唆された。

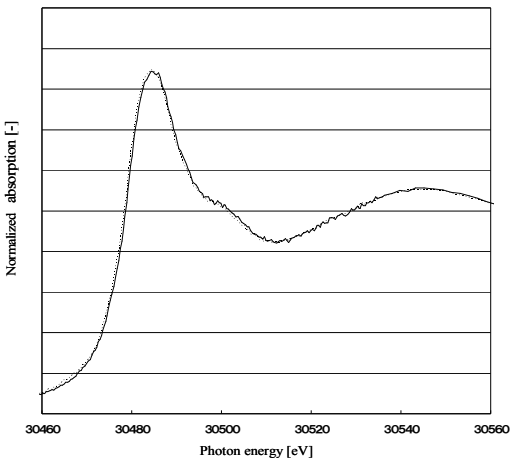


図 4.5.14　蒸留水洗浄前後の

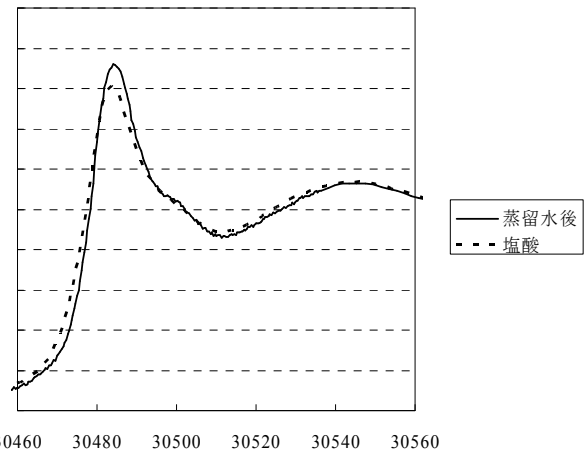


図 4.5.15　蒸留水洗浄後と

4.5.3　4 段階逐次抽出実験

本実験では汚泥焼却灰を用いて4段階逐次抽出実験を行った。実験は2回行い，その平均値をとった。溶媒により抽出された量と残渣中の量を測定し，溶媒に抽出された量と残渣に残った和を100%として割合で表すことにした。また，表中に示した pH はすべて攪拌後のものである。本実験における物質収支は Ag 以外の元素については 80～120%の範囲内にあった。Ag に関しては 2 回実験したうち一つは物質収支がとれなかった。それぞれの濃度を見ると，明らかに濃度測定時にコンタミネーションなどの影響があると考えられたため，Ag のデータに関してはもう一方のデータを採用した。なお，採用したデータに関しての物質収支は 87%であった。

4.5.3.1　供試試料

本実験では他の汚泥焼却灰と比べて特に，対象元素である貴金属 Au, Pd, Pt の濃度が高かったため汚泥焼却灰 V を選択した。汚泥焼却灰 V の組成を表 4.5.12 に示す。また，参考に河合が 4 段階逐次抽出実験に用いた溶融飛灰 2 つの組成を表 4.5.13 に示す。下水汚泥焼却灰の組成の特徴として，溶融飛灰に多く含まれる水溶性元素である Na, K, Cl の含有量が少ないことが挙げられる。このことは，4.5.1 項の蒸留水洗浄実験で汚泥焼却灰は減容効果が小さいことからも確認できる。

表 4.5.11　下水汚泥焼却灰 V の組成

元素名	含有量	単位	分析機器
O	48.0	wt%	XRF
P	13.5	wt%	XRF
Si	9.90	wt%	XRF
Al	7.14	wt%	XRF
Ca	6.65	wt%	XRF
C	3.83	wt%	XRF
Mg	3.10	wt%	XRF
K	2.24	wt%	XRF
Ba	0.800	wt%	XRF
Fe	23569	mg/kg	ICP-MS
Zn	0.662	wt%	XRF
F	0.461	wt%	XRF
Ti	0.379	wt%	XRF
S	0.377	wt%	XRF
Cu	0.1105	wt%	XRF
Mn	0.0698	wt%	XRF
Sr	0.0518	wt%	XRF
Cr	0.0164	wt%	XRF
Ni	0.012	wt%	XRF
Pb	92.9	mg/kg	ICP-MS
Pd	4.96	mg/kg	ICP-MS
Pt	0.568	mg/kg	ICP-MS
Au	4.44	mg/kg	ICP-MS
Ag	36.0	mg/kg	ICP-MS
Sb	12.3	mg/kg	ICP-MS

表 4.5.12　河合の溶融飛灰の組成

元素名	濃度		単位	分析機器
	溶融飛灰A	溶融飛灰B		
Na	106000	168000	mg/kg	ICP-AES
Mg	1630	1230	mg/kg	ICP-AES
Al	1140	1700	mg/kg	ICP-AES
P	1660	1160	mg/kg	ICP-AES
K	140000	146000	mg/kg	ICP-AES
Ca	124000	85000	mg/kg	ICP-AES
Mn	44	102	mg/kg	ICP-AES
Fe	1730	1970	mg/kg	ICP-AES
Cu	1150	2290	mg/kg	ICP-AES
Zn	32300	35200	mg/kg	ICP-AES
Cd	155	206	mg/kg	ICP-AES
Pb	10100	13000	mg/kg	ICP-AES
Ti	-	158	mg/kg	ICP-AES
Cl	332000	342000	mg/kg	XRF
O	139000	184000	mg/kg	XRF
S	23900	14300	mg/kg	XRF
Si	2570	4310	mg/kg	XRF
Br	3060	3740	mg/kg	XRF
Sn	2060	2370	mg/kg	XRF
Ag	4.35	102	mg/kg	NAA
Se	0.179	14.5	mg/kg	NAA
As	83	61.6	mg/kg	NAA
Sb	940	1210	mg/kg	NAA
Hg	40.4	23.6	mg/kg	NAA

表 4.5.13　4 段階逐次抽出実験の抽出割合(%)と pH

	蒸留水	酢酸NH_4	硫酸	酢酸Na	最終残渣
Sb	14.1	0.0	51.6	0.0240	34.3
Ag	10.5	0.808	0.0	1.87	86.9
Zn	4.13	5.86	78.6	0.0442	11.4
Pb	11.0	2.78	9.20	0.0	77.1
Fe	13.1	0.0	63.9	7.36	15.6
Au	0.0	71.6	10.4	0.0217	17.9
Pd	15.0	52.1	0.0	0.0	33.0
Pt	0.0	63.2	0.981	0.0674	35.7
pH	5.93	6.90	0.73	7.50	-

4.5.3.2　下水汚泥焼却灰の抽出

4 段階逐次抽出実験の抽出割合と pH を表 4.5.14, 図 4.5.16 に示す。なお, 測定濃度が定量下限未満であったものについては 0.0 と表記した。さらに, 比較のため河合が溶融飛灰に対してまったく同じ条件で行った 4 段階逐次抽出実験の抽出割合と pH を表 4.5.15, 図 4.5.17 に示す。pH で特に大きく異なるのは蒸留水抽出液であった。溶融飛灰の蒸留水抽出液の pH がアルカリ性を示しているのは, 溶融飛灰が含んでいる水溶性塩の溶解によって水酸化物イオンが増大したことが原因だと考えられた。一方, 汚泥焼却灰には水溶性塩がほとんど存在していなかったため, pH は低い値を示したと考えられる。

ここからは元素ごとに考察していく。まず, 河合の溶媒抽出実験の対象元素であった, Zn と Pb に関して考察する。

Zn については硫酸に約 78.6%が分画され, 残渣には約 11.4%が残留した。河合の結果では酢酸

表 4.5.14　4 段階逐次抽出割合(%)と pH

	蒸留水	酢酸NH_4	硫酸	酢酸Na	最終残渣
Zn	0.1	59.1	34.1	3.8	2.8
Pb	47.2	1.9	0.3	34.7	15.9
pH	12.4	8.8	0.8	6.7	-

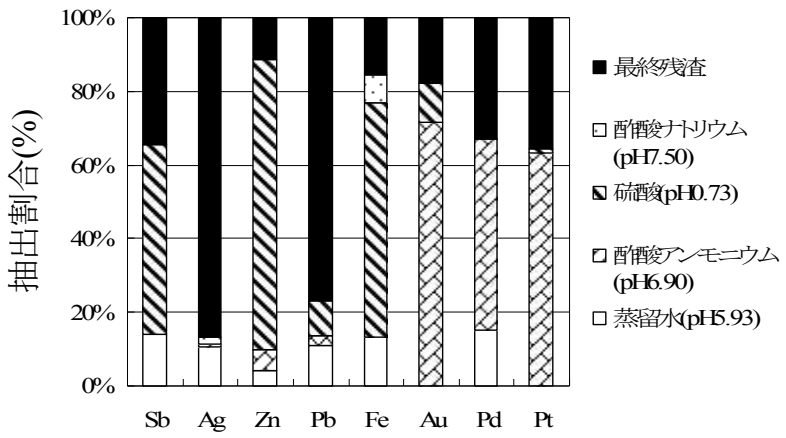


図 4.5.16　4 段階逐次抽出結果と pH

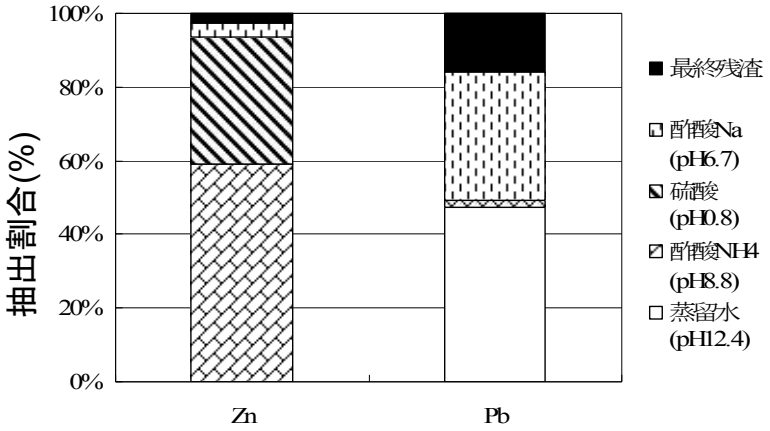


図 4.5.17　河合の 4 段階逐次抽出結果と pH

表 4.5.15　逐次抽出前の試料濃度と最終残渣の濃度(mg/kg)

	Sb	Ag	Zn	Pb	Fe	Au	Pd	Pt
抽出前	12.3	63.7	7540	92.9	23569	4.44	4.96	0.568
最終残渣	11.2	94.1	1342	117	6925	1.29	3.42	0.570

アンモニウムに約 59.1%が溶解したが，本実験では約 5.86%の溶解であった。酢酸アンモニウム抽出後の pH が本実験では 6.9 であったが，河合の実験では 8.8 と異なっていたことが原因の一つであると考えられた。

Pb に関しては，河合の実験では約 47.2%が蒸留水に抽出されたのに対し，本実験では 11.0%しか抽出されなかった。

続いて，Au，Pd，Pt に関して考察する。Au，Pd，Pt はいずれも酢酸アンモニウムによく抽出され，それぞれ約 71.6%，約 52.1%，約 63.2%が溶解した。これらの金属はいずれも貴金属であり，似た挙動を示した。

Sb と Fe に関しては，Zn と同じく硫酸に多くが移行し，それぞれ約 51.6%，約 63.9%が抽出された。

Ag に関しては最終残渣への残留が他の測定元素と比較しても一番大きく，86.9%が残留した。

ここで，表 4.5.16 に逐次抽出前の試料濃度と最終残渣の濃度を示した。本研究で濃縮させる目的元素であった貴金属およびレアメタルの Sb，Ag，Au，Pd，Pt のうち，最終残渣中に濃縮された金属は Ag のみであり，その濃縮率は約 1.5 倍であった。これは，前述したとおり各段階の抽出操作で目的元素が溶媒中へ移行してしまった割合が高かったことに起因している。したがって，汚泥焼却灰の残渣への貴金属濃縮方法として 4 段階逐次抽出法は有用であるとは言えなかった。

参考文献

1)　上本道久：検出限界と定量下限の考え方，ぶんせき，2010.5，pp.216-221 (2010)

2)　Ronald Hoogerbrugge，A.K. Djien Liem：HOW TO HANDLE NON-DETECTS?，*ORGANOHALOGEN COMPOUNDS*，Vol45，pp.13-16 (2000)

3) Eiji Fujimori, Kazuaki Minamoto, Hiroki Haraguchi: Comparative Study on the Distributions of Precious Metals (Ru, Rh, Pd, Pt, and Au) in Industial Waste Incineration Ashes as Determined by Tellurium Coprecipitation and ICP-MS, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol.78, pp.1963-1969 (2005)
4) 貴田晶子, 宮崎徹, 倉持英敏:製品中のレアメタルを含む多元素分析法, 廃棄物資源循環学会誌, Vol.22, No.1, pp.19-27 (2011)
5) 樋口能士:焼却灰, 焼却飛灰, 溶融飛灰におけるレアメタルの賦存量と回収可能性に関する調査研究,「大阪湾圏域における廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」調査研究報告書 (2008)
6) 濱岡真由:都市ごみ焼却残さにおける銀, パラジウムの賦存量と回収方法の検討, 京都大学特別研究 (2009)
7) Chang-Hwan Jung, Masahiro Osako:Leaching characteristics of rare metal elements and chlorine in fly ash from ash melting plants for metal recovery, *Waste Management*, Vol.29, Issue 5, pp.1532–1540 (2009)
8) 肴倉宏史, 大迫政浩, 鄭昌煥:溶融飛灰・溶融メタルの処理・処分と資源化の現状に関する調査, 都市清掃 62, Vol.288, pp.191-197 (2009)
9) 平成 15 年版環境白書 環境省(2003)
10) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課:日本の廃棄物(平成 21 年度版) (2011)
11) JOGMEC Virtual 金属資源情報センター HP, http://www.jogmec.go.jp/mric_web/ 2011.12.20 閲覧
12) 産業調査会 事典出版センター:実用水の処理・活用大事典(2011)
13) 日本化学会:化学便覧 基礎編 I 改訂3版(1984)
14) 橋本瞳:都市ごみ焼却灰中塩素の低減に関する検討, 第 17 回廃棄物学会研究発表回講演論文集, pp.586-588(2008)
15) 武田信生, 吉原福全, 樋口能士, 高岡昌輝, 大下和徹, 嶋田真次, 村上忠弘, 向井明, 内海尚樹:平成20年度廃棄物処理等科学研究費補助金研究報告書 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(K2002)(2009)
16) Fenfen Zhu, Masaki Takaoka, Kazuyuki Oshita,Yoshinori Kitajima:Chlorides behavior in raw fly ash washing experiments,Journal of Hazardous Materials,vol.178,pp.547-552(2010)
17) 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五:岩波 理化学辞典 第 5 版
18) 舩附淳志:廃棄物熱処理残渣中重金属に対する逐次抽出法の確立, 京都大学修士論文(2005)

19) 角壯志:都市ごみ焼却残さ中の希少金属の賦存量と回収に関する基礎的検討, 京都大学卒業研究(2010)
20) 河端博昭, 木成寿秀, 片山学:溶融飛灰からの重金属分離回収技術, 第 7 回廃棄物学会研究発表回講演論文集, pp.488-490 (1996)
21) 河合利幸:溶媒抽出法による溶融飛灰からの亜鉛および鉛の回収, 京都大学修士論文(2003)
22) 蔵本康宏:飛灰中重金属の化学形態推定手法に関する研究, 京都大学修士論文(1999)
23) 肴倉宏史, 小口正弘, 寺園淳:焼却・溶融実処理プロセスにおける希少金属等 54 元素の分配と変動, 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp.407-408 (2010)

第 5 章　結論

本研究ではテルル共沈法を前処理とした貴金属濃度測定方法の確立，都市ごみ焼却残渣および下水汚泥焼却灰の貴金属濃度の把握および賦存量の評価，テルル共沈法を前処理とした下水汚泥溶融施設残渣の金濃度の把握，各種溶媒抽出実験を廃棄物熱処理残渣に適用することによる貴金属の溶媒抽出挙動の把握を目的とした。以下に研究で得られた知見をまとめる。

5-1　まとめ

(1) Pd, Pt, Au といった，貴金属に特化した前処理であるテルル共沈法を用いた ICP 質量分析を用いることで，貴金属を微量しか含まず，かつ干渉物質が混在している廃棄物熱処理残渣のような試料に対しても精度の高い濃度測定が行えることを確認した。なお，この前処理を用いることで従来のホットプレート分解を前処理とする測定よりも精度の高い測定が行うことでき，さらにその濃度測定値は中性子放射化分析による測定結果とも強い相関を持っていた。したがって，試料中の貴金属の測定においてテルル共沈法を前処理として用いることは有用であると言えた。

(2) テルル共沈法を前処理とした測定濃度を用いて，一年間に発生する都市ごみ焼却残渣の中に含まれる各金属の賦存量を計算し，年間の都市ごみ焼却残渣中の各金属の賦存量が国内総需要を占める割合(供給ポテンシャル)を試算した結果，Au は約 2.2%，Ag は約 10.4%，Pd は約 0.9%，Pt は約 0.9%，Sb は約 11.4%となった。Ag と Sb に関しては都市ごみ焼却残渣の持つ供給ポテンシャルはベースメタルと比較しても高く，有用な資源としての可能性が示唆された。また，汚泥焼却灰に関して同様に供給ポテンシャルを試算した結果，Au は約 0.8%，Ag は約 1.0%，Pd は約 1.35%，Pt は約 0.3%，Sb は約 0.04%となった。試算の結果，Pd に関しては都市ごみよりも供給ポテンシャルが大きかった。

(3) 下水汚泥溶融施設では汚泥溶融飛灰の Au 濃度が 88.7mg/kg，廃熱ボイラダストの Au 濃度が 35.8～49.8mg/kg となり，汚泥溶融施設残渣には非常に高濃度で Au が濃縮されることがわかった。ヒヤリングの結果，金回収業者の受け入れの濃度を目安として 20mg/kg としているところも見られ，空気予熱機ダストなどの残渣においても，さらなる簡易処理で濃縮することによって貴金属を山元還元できる可能性があることが示唆された。

(4) 各種熱処理残渣に蒸留水洗浄実験を行ったところ，都市ごみ灰溶融飛灰の減容効果が最も高く平均で約 76%の減容効果が見られた。

(5) 灰溶融飛灰に対して各種溶媒を用いた貴金属の抽出実験を行った結果，対象金属である Au，Sb，Pb，Zn，が最も溶媒によく移行したのは塩酸であり，それぞれ元飛灰の 59.2%，67.9%，63.9%，23.8%が溶媒に移行した。

(6) 汚泥焼却灰に 4 段階逐次抽出を行ったところ，第 2 段抽出液の酢酸 NH4 に Au，Pd，Pt がそれ

ぞれ 71.6%, 52.1%, 63.2%抽出された。しかし, 最終残渣中に濃縮された金属は Ag のみであり, その濃縮率は約 1.5 倍であった。汚泥焼却灰の貴金属濃縮方法として 4 段階逐次抽出法は有用であるとは言えなかった。

5-2 今後の展望と課題

本研究で廃棄物熱処理残渣の貴金属およびレアメタルの濃度を測定したことで, 特に, 都市ごみ焼却残渣中の Pd の濃度において既存の報告よりもオーダーが 1～2 桁低い濃度で含まれていたことがわかった。本研究では貴金属, 主に Au, Pd, Pt, についての精度の高い濃度測定を行なって各種焼却残渣の供給ポテンシャルなどを試算した。今後, 他の元素濃度を測定するときも, 実際に供給ポテンシャルを計算し, 現実的に廃棄物熱処理残渣中に入ってくる量なのか考慮する必要がある。

汚泥溶融施設残渣に関しては, 貴金属およびレアメタルの濃度という観点からみると, 非常に資源としてのポテンシャルを秘めていると考えられた。しかしながら, 都市ごみ焼却残渣とは大きく性状が違うため, これまで以上にその試料の特性を理解して貴金属の回収に効果的な方法を確立していく必要がある。

謝辞

本研究の遂行にあたり，具体的な実験では京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士 2 回生の角壮志君に大変お世話になりました，ICP 分析装置等，分析機器類の使用においては担当管理専門員の塩田憲司技術職員にお世話になりました。ここに記して感謝の意を表します。

中性子放射化分析は，京都大学原子炉実験所にて，平成 23 年度共同利用実験(2368)にて実施しました。実施にあたっては，同実験所福谷哲先生，京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士 1 回生の山口修史君，西本芳洋君にご協力いただきました。ここに記して感謝の意を表します。

また，XAFS 測定については，Photon Factory 課題 2011G174 にて同施設 AR-NW10A で，および SPring-8 課題 2011B1235 にて同施設 BL01B1 で，それぞれ行いました。ビームライン担当者の方々をはじめ施設スタッフの皆様にお世話になりました。ここに記して感謝の意を表します。

また，種々の廃棄物焼却残渣のサンプルをご提供いただきました数々の自治体の方々にも感謝いたします。

研究発表（学会・研究会等）

・角壮志、高岡昌輝、大下和徹、水野忠雄、森澤眞輔：一般廃棄物焼却残さ中のパラジウム、白金の分析と賦存量に関する研究、第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会、（石川）2010.11