



Title	溶融飛灰中重金属の連続抽出による形態分析に関する研究
Author(s)	岡田, 敬志; 鈴木, 賢; 東條, 安匡; 松藤, 敏彦
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 13, 111-114
Issue Date	2005-11-16
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/1344">http://hdl.handle.net/2115/1344</a>
Type	bulletin (article)
Note	第13回衛生工学シンポジウム(平成17年11月17日(木)-18日(金)北海道大学クラーク会館). 一般セッション. 3 廃棄物. 3-8
File Information	3-8_p111-114.pdf



[Instructions for use](#)

### 3-8 溶融飛灰中重金属の連続抽出による形態分析に関する研究

○岡田敬志、鈴木賢、東條安匡、松藤敏彦（北海道大学）

#### 1. はじめに

溶融飛灰は粗鉛と同程度のPb、Znを含むため、山元還元することが資源の有効活用、環境保全から望ましい。本研究室では、2年前より薬剤による金属回収について研究を行っているが、溶融飛灰によって金属回収率が異なっている<sup>1)</sup>。これは化合物形態の違いによるものと考えられる。

重金属の形態分析には、XRD、XPS等の機器分析法、逐次抽出法などがある。逐次抽出法は、抽出溶媒の種類から化合物をグループ化、定量化する手法だが、形態は明確に同定できていない。

そこで、本研究では逐次抽出法に着目し、従来の手法をもとに①溶融飛灰中Pbの形態分析手法の基礎的検討、②溶融飛灰の形態分析、③回収に適した化合物組成となる溶融方法の検討、を目的とした。

#### 2. 研究の流れ

まず、①文献より溶融飛灰のPb化合物を設定し、それらの標準試薬を用い、種々の溶媒で抽出実験を行う。②各Pb化合物を選択的に抽出できる溶媒を選択し、連続抽出フローを作成する。③連続抽出の問題点の検討、手法の改良を行う。最後に、④改良したフローに従って溶融飛灰Pb形態を分析し、回収に適した溶融条件を考察した。本研究では、灰溶融13施設を対象とした(表1)。

表1 実験対象とする溶融飛灰

アーケ式		プラズマ式				コークスベッド式	
A2	A3	P1	P2	P4	P5	C1	
表面溶融式			電気抵抗式			計	
S1	S2	R1	R2	R3	R4	13施設	

表2 対象Pb化合物及び抽出条件

対象鉛化合物	溶媒	濃度	攪拌時間	温度
Pb PbCl <sub>2</sub>	蒸留水	-	1h	25°C
PbO Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5mol/L	3h	25°C
PbO <sub>2</sub> PbSO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	1mol/L	3h	25°C
PbS PbCO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	1vol%	3h	25°C
	NaOH	0.5mol/L	10min	90°C

#### 3. 形態分析手法の検討

##### 3-1. 抽出実験 — 標準試薬 —

ビーカーに標準試薬0.5gと溶媒50mlを入れ、攪拌する。攪拌後、遠心分離し、上澄み液を0.1μmメンブレンフィルタで吸引ろ過した。残渣に蒸留水を適量加え、再度遠心分離し、上澄み液を0.1μmメンブレンフィルタで吸引ろ過をした。原子吸光光度法により液中Pb濃度を測定した。対象としたPb化合物、溶媒、抽出条件を表2に示す。

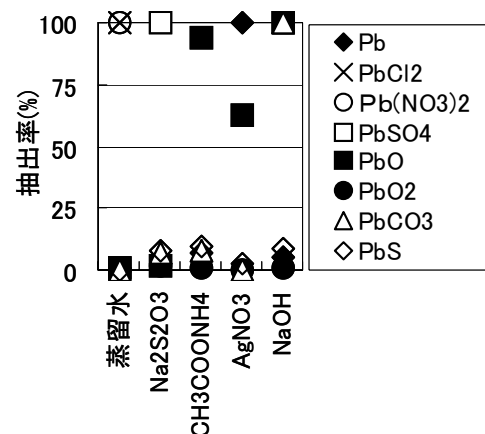


図1 標準試薬抽出率

図1に実験結果を示す。各溶媒で、特定のPb化合物が100%抽出され、それ以外は抽出率が10%以下と低く、各溶媒でPb化合物をある程度選択的に抽出できた。AgNO<sub>3</sub>抽出では、Pb以外にPbOが60%程度抽出されるが、AgNO<sub>3</sub>の前に、CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>でPbOを抽出すればよい。また、PbO<sub>2</sub>、PbSは難溶解性でどの溶媒でも抽出できないため、①PbO<sub>2</sub>は600℃でPbOに分解しNaOHで抽出、②PbSはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>でPbSO<sub>4</sub>に酸化し、CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>で抽出する。

以上より、図2の連続抽出フローを作成した。どの溶媒でも抽出されないPb化合物をマイクロウェーブ分解で分析し、残留態Pbとする

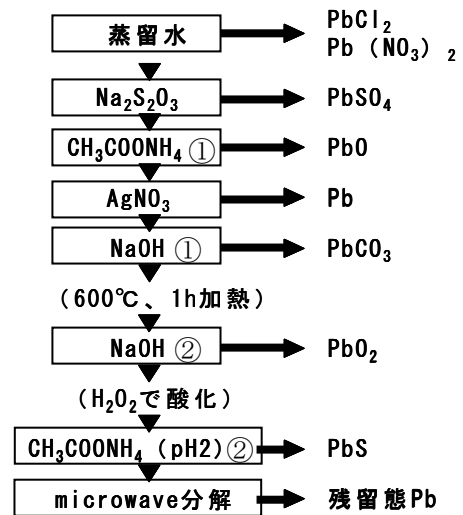


図2 連続抽出フロー

### 3-2.連続抽出実験-実験条件の検討-

Pb含有量が13%~1.4%の計4種類の溶融飛灰を選択し、試料2.5gに対し、各溶媒の液量は50mLとして図3の連続抽出を行った。結果を図3に示すが、R3、C1、A3の残留態が50%以上となった。各溶媒の抽出条件を検討した結果、以下の問題点が確認され、条件の変更が必要となった。

- (1)Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : アルカリではPbが抽出されない。  
→pH=7に調整
- (2)NaOH① : ZnがOH<sup>-</sup>を消費、Pbが抽出されない。  
→液量100mLで複数回抽出

図4はNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>抽出の結果である。pH調整でPb抽出量が増加した。Pb<sup>2+</sup> : SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (モル比) がほぼ1 : 1となり、イオンバランスがとれている。よって、抽出が阻害されず、PbSO<sub>4</sub>が抽出できたと言える。

図5はNaOH抽出の結果である。いずれの試料、特に最もPb含有量の高いR3も、抽出回数が3回でPb抽出量が一定となり、Pb抽出が完了したと言える。

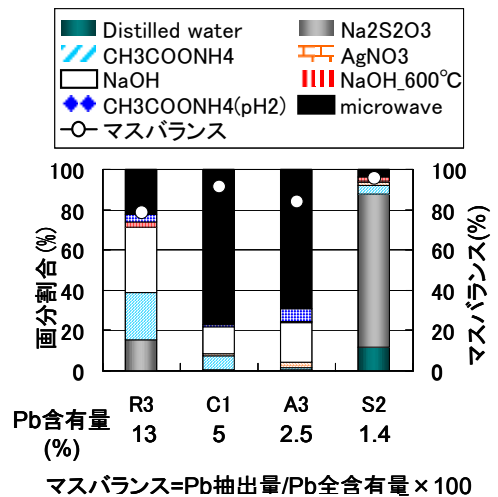


図3 連続抽出結果

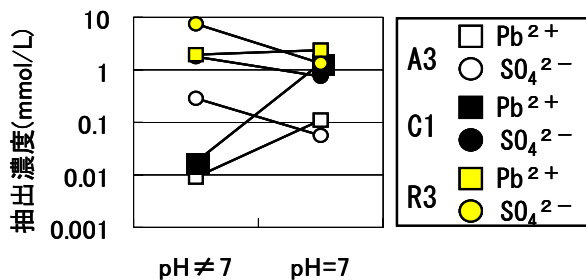


図4 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>抽出結果

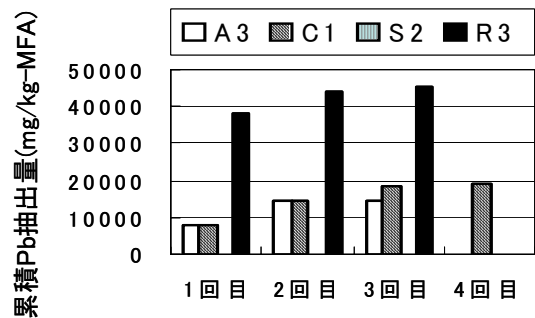


図5 NaOH抽出結果

この結果より、表 3 のように抽出条件を決定した。以降では、各溶媒へのPb画分を、図 3 に基づき、選択的に抽出されるPb化合物として表す。また、残留態Pbを安定な $PbSiO_3 \cdot nSiO_3$ と仮定して示す。

表 3 連続抽出条件

	濃度	液量 (mL)	時間 (min)	温度 (°C)	pH	回数
蒸留水	-	50	60	25	7	1
$Na_2S_2O_3$	0.5mol/L	50	10	25	7	1
$CH_3COONH_4$ ①	1mol/L	50	10	25	7	1
$AgNO_3$	1%	50	10	25	7	1
$NaOH$ ①	0.5mol/L	100	10	90	-	3
$NaOH$ ② (600°C加熱後)	0.5mol/L	50	10	90	-	1
$CH_3COONH_4$ ② ( $H_2O_2$ 酸化後)	1.8mol/L	50	30	25	2	1
microwave	HNO3: 3mL HCl: 9mL					

#### 4. 溶融飛灰の形態分析

分析結果を図 6 に示す。多くの試料で $PbSO_4$ 画分割が多い。これは式 (1) の反応によると予想される。R1 は、水溶性である $PbCl_2$ 、 $Pb(NO_3)_2$ の画分割が 80%以上と、他の試料とは異なっている。

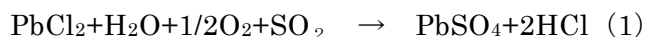


表 4 Pb 形態分析結果

サンプル名	Pb化合物画分割 (%)													
	A2	A3	P1	P2	P4	P5	C1	S1	S2	R1	R2	R3	R4	
$PbCl_2 + Pb(NO_3)_2$	0.0	0.0	2.6	0.3	0.8	1.1	0.2	0.1	4.3	<b>85.2</b>	3.5	0.1	0.5	
<b><math>PbSO_4</math></b>	<b>9.1</b>	<b>7.0</b>	<b>75.4</b>	<b>38.9</b>	<b>61.3</b>	<b>62.8</b>	<b>41.4</b>	<b>95.2</b>	<b>91.6</b>	<b>13.2</b>	<b>84.3</b>	<b>32.2</b>	<b>69.3</b>	
PbO	0.5	0.9	3.5	1.9	3.4	3.0	1.8	1.6	1.6	0.4	4.7	24.1	11.2	
Pb	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.0	0.1	0.3	0.2	0.8	8.3	
<b><math>PbCO_3</math></b>	<b>55.9</b>	<b>70.4</b>	<b>1.3</b>	<b>35.0</b>	<b>27.8</b>	<b>13.1</b>	<b>36.9</b>	<b>2.0</b>	<b>1.7</b>	<b>1.0</b>	<b>6.5</b>	<b>39.0</b>	<b>4.0</b>	
$PbO_2$	8.4	9.5	5.9	10.5	2.4	11.9	0.7	0.2	0.1	0.0	0.5	1.2	1.5	
PbS	1.3	2.6	6.8	7.8	2.4	6.8	2.0	0.2	0.2	0.0	0.3	0.0	0.2	
$PbSiO_3 \cdot nSiO_2$	24.7	9.6	4.3	5.4	1.6	1.2	16.9	0.7	0.4	0.0	0.0	2.6	4.9	

#### 4-1. 水抽出による金属回収の可能性

図 6 にCl量と水溶性Pb割合の関係を示す。Na, K, CaはPbよりClと結合し易い。 $\{Cl - (Na + K + Ca)\} / Pb \gg 0$  ならば、ClがPbに対し過剰にあると言える。R1 ではClが過剰で水溶性割合が 80%と高い。このPbは $PbCl_2$ と予想され、水抽出での回収の可能性がある。

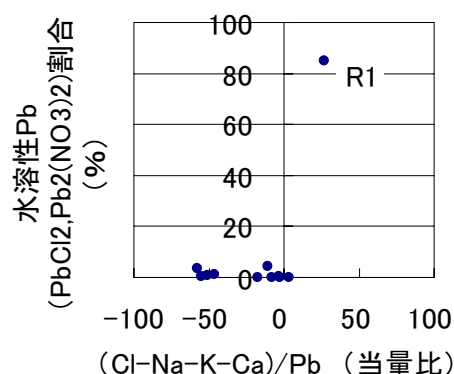


図 6 Cl量と水溶性 Pb 割合

#### 4-2. 薬剤抽出

Pb化合物を酸・アルカリへの溶解性から、易溶解性と難溶解性とに定義した (図 7)。また、Pb化合物割合と薬剤回収法<sup>1)</sup>での平均Pb回収率も図 7 に示す。易溶解性Pbからある程度回収率を推定できた。Pb回収率向上は、難溶解性Pbの減少が重要である。

#### (1) $PbSiO_3 \cdot nSiO_3$

図 8 に試料のSi含有量と $PbSiO_3 \cdot nSiO_3$ 割合の関係を示す。Siが増加すると $PbSiO_3 \cdot nSiO_3$

割合が増える。Siは溶融時の粒子飛散の影響が予想され、これが少ない条件を選択すべきである。

### (2) PbO<sub>2</sub>

図 9 に Na+K+Ca と PbO<sub>2</sub>画分割合の関係を示す。Na,K,CaはPbより陰イオンと結合し易く、Clより過剰に存在する

場合にはさらに他の陰イオンと結合する。この時Pbの結合相手が不足し、酸素と結合しPbO<sub>2</sub>になると予想される。消石灰吹込みによるCa増加が影響するため、その抑制がPbO<sub>2</sub>生成の減少になる。

### (3) PbS

図 10 にPbSとPbSO<sub>4</sub>割合の関係を示す (△はプラズマ式)。共にS化合物だが、両者には見られない。ただし、プラズマ式溶融飛灰でPbS割合が高い傾向であった。PbS割合は電気抵抗式や表面溶融式で少なかった。

□ 易分解性Pb化合物: PbCl<sub>2</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、PbO、PbSO<sub>4</sub>、PbCO<sub>3</sub>、Pb  
 ■ 難溶解性Pb化合物: PbO<sub>2</sub>、PbS、PbSiO<sub>3</sub>·nSiO<sub>3</sub>

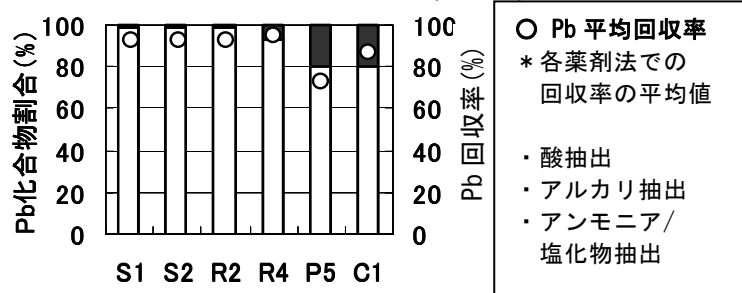


図 7 Pb 化合物割合と薬剤法による Pb 回収率

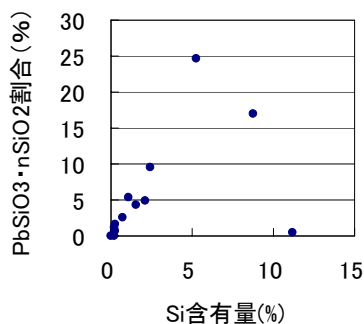


図 8 Si含有量とPbSiO<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>割合

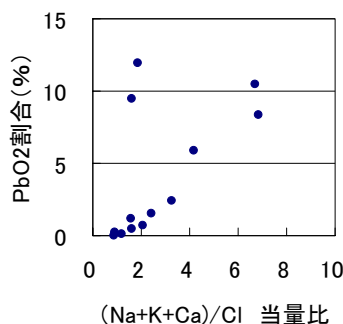


図 9 Na, K, Ca量とPbO<sub>2</sub>割合

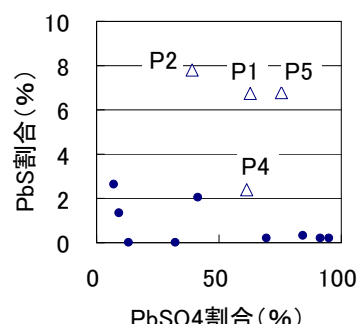


図 10 PbSとPbSO<sub>4</sub>割合

## 5.まとめ

Pb 化合物の、連続抽出による形態分析法を検討した。種々の溶融飛灰に対してこの手法を適用したところ、Pb 回収には以下の溶融条件が望ましいといえる。

[水抽出]: 被溶融物のCl量が多く、PbCl<sub>2</sub>が形成される溶融飛灰。

[薬剤抽出]: 難溶解性Pb化合物が生成されにくい条件を選択する。①PbSiO<sub>3</sub>·nSiO<sub>3</sub>: 粒子飛散の抑制、②PbO<sub>2</sub>: Ca(OH)<sub>2</sub>吹込み量の抑制、③PbS: 電気抵抗、表面溶融炉を選択。

## 参考文献

1) 岡田敬志, 東條安匡, 田中信壽, 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 745-747, 2004