

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：51401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23710099

 研究課題名（和文） 都市資源である溶融灰に含まれる金属塩の形態解明と  
 硫化物の高効率除去に関する研究

 研究課題名（英文） Studies on clarification of metal forms in molten fly ashes  
 and high-efficiency removal of sulfur compounds

研究代表者

野中 利瀬弘 (NONAKA RISEHIRO)

秋田工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：20400525

研究成果の概要（和文）：

本研究は、溶融灰に含まれる有用金属を効率良く回収するプロセスの開発を目的として、灰中金属の形態解明と、カルシウム系・鉄系化合物の添加による硫化物の形態転換を試みた。CaCO<sub>3</sub>を添加することで、硫黄の除去率は1073 Kで53.9-66.1%に達し、同時に鉛の硫化反応は大きく抑制されることが明らかとなった。また、形態転換された硫黄はNaやK, Ca, Feと硫酸塩を形成し、固相中で安定化していることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

To develop an efficient recovery process of valuable metals from molten fly ashes, chlorination behavior and chemical form changes of lead and sulfur with CaCO<sub>3</sub>, CaO and Fe were investigated. In the case of CaCO<sub>3</sub> addition, removal extent of sulfur from mixed sample was achieved to 53.9 - 66.1% at 1073 K, and lead sulfurization was suppressed. Metal sulfate (M : Na, K, Ca, Fe) were formed in solid phase by the addition of CaCO<sub>3</sub> and CaO.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：リサイクル技術，カーボクロリネーション反応，化学形態分析

## 1. 研究開始当初の背景

近年、レアメタルのような希少資源を含む産業廃棄物の循環利用と併せて、ユビキタス元素を用いた代替材料の研究開発が推進されており、ここ10年以内で先端材料用の原料としてのベースメタル需要が著しく増大することが予想される。例えば亜鉛は、液晶ディスプレイに使用されるインジウム系薄膜を代替する透明導電膜や薄膜太陽電池、既存のガリウム系LEDに代わる高輝度紫外線LEDとしての実用化が検討されている。また、鉛はハンダなどでフリー化が進められている一方、その電気的特性を代替する材料の開

発および普及は未だ進まず、PZT圧電材料や鉛蓄電池用電極としての需要が十数年程は継続すると予想される。今後、海外依存しない先端材料の開発および資源循環・転換技術の開発は、日本が「科学技術創造立国」として発展する上で、世界に先駆けて行っていくべき課題の一つと言える。

さて、国内資源の乏しい我が国において、鉛や亜鉛、銅などの金属を鉱石以上に含有するとして注目されている都市資源の一つに『溶融飛灰』がある。これらは原料組成が多様であり、塩素を高濃度で含むことから、従来型の鉱石を対象とした硫酸浸出技術や熱

処理工程では、多元素分離に対応することが技術的にもコスト的にも実用化が困難である。そのため、企業側でも敬遠しているのが現状である。また、多元素の反応が考えられる都市資源の分離精製を行うにあたって、同種の金属を含む数種類の化合物や共存元素が含まれるような、自然界にない複雑系の反応に関する学術的な知見、実験・解析例は少ない。そのため、連続的な分離反応を制御するために必要な反応機構の解明は、資源化学や分離工学、反応工学などの領域にまたがる新たな複雑系の科学に関する分野の構築に繋がるものである。

申請者らはこれまで、多元素の同時分離を少ないステップで達成し、液処理量や設備コストを低減し得る塩化・還元揮発反応を利用した二次資源中レアメタルの分離精製技術の開発を長期的に行ってきた。例えば超硬工具スクラップの W リサイクル工程で発生するレアメタル含有浸出滓に対して、添加剤による形態変化と塩化・還元揮発法とを併用し、70%以上の分離率を達成した[1]。これは類似の系で最も高い Gaballah et al. (1997)らの結果を 23 - 40%上回る優れたものであり、二次資源に対して添加剤を併用した塩化・還元反応が非常に高い有用性を持つことを実証した。さらに、申請者は前述のような難分離性の鉛や亜鉛を含む溶融飛灰に対して塩化・還元反応を適用した研究も継続的に行っており、これまで未解明であった溶融飛灰中亜鉛の初期組成と塩化揮発反応に伴う形態変化、亜鉛の存在形態と各々の揮発分離挙動の詳細、そして共存するカルシウムや反応促進剤の影響を明らかにしている[2]。さらに、灰中亜鉛と鉛の選択分離を目的とした検討において、 $PbO$ 、 $PbSO_4$ 、 $PbS$ 、 $M-Pb$  の経時変化を詳細に追跡したところ、加熱に伴う  $PbS$  の形成が鉛の塩化物への転換と揮発分離を抑制していることを明らかにした。

これらの結果を踏まえ、当該研究では高選択性を有する灰中金属の分離技術を実用化することを目的として、複数種存在する硫化物の中間生成体の形態推移、ならびに各種硫黄形態が及ぼす反応機構への寄与を明らかにし、硫黄トラップ剤として代表的な材料である  $Ca$  や  $Fe$  系添加剤を併用した熱処理による硫化物生成抑制を試みる。なお、各添加剤は廃石膏ボードや溶融炉メタルの有効利用を考慮した形態の試薬を用い、高分離率と選択性向上の双方の達成を図る。

[1] 野中利瀬弘, 船山齊, 菅原勝康「超硬スクラップ中タンタルとニオブの塩化揮発挙動」化学工学論文集 (査読有), 第 35 巻, 第 4 号, pp. 403-410 (2009)

[2] 山口洋平, 野中利瀬弘, 菅原勝康「溶融

飛灰の塩素化における亜鉛の形態変化と塩化揮発挙動」化学工学論文集 (査読有), 第 34 巻, 第 2 号, pp.291-296 (2008)

## 2. 研究の目的

新規導電性薄膜や圧電材料のような先端材料に利用できる亜鉛や鉛などの金属を、都市資源である溶融飛灰から高い選択性を持って分離し、同時に残渣の安全化を達成できる乾式プロセスの開発を目的とする。そのために、金属を塩化物に転換・ガス化して 100% 分離できる熱処理条件、反応促進剤はすでに見出しているが、次は金属濃度が異なる灰や、硫黄濃度が高く安定な灰試料へ適用できるよう、汎用性をさらに拡大する必要がある。当該研究では、鉛の塩化反応と分離を阻害する灰中の硫黄に着目し、存在形態の種類と存在量比を明らかにすると共に、2 種の硫黄トラップ剤を添加したときの鉛の形態変化と転換挙動を詳細に調べ、最も効果的な添加剤を決定し、鉛分離率を向上させることを目的とする。

## 3. 研究の方法

実験には、産業廃棄物や煤塵に由来する硫黄を含有する溶融飛灰 Ash A ( $Pb$ : 1.38 %,  $Zn$ : 11.2 %,  $Cl$ : 16.1 %,  $S$ : 2.5 %) および Ash G ( $Pb$ : 0.95 %,  $Zn$ : 9.72 %,  $Cl$ : 15.0 %,  $S$ : 6.3 %) を、それぞれ -42 +65 mesh に分級したものをを用いた。灰試料中の硫黄とカルシウムが等モル量となるよう、試薬級の  $CaCO_3$  もしくは  $CaO$  を粉末状で添加し、混合試料を調製した。試料粉末をアルミナボートに約 1 g 量り取り、横型管状炉に設置した反応管中央部へ設置し、窒素ガス気流中 (1 L / min), 昇温速度 20 K / min で 1073 K まで加熱した後に、0 - 120 min 保持した。加熱前後の試料は、JIS 規格に基づき目的元素を溶出させ、ICP ならびにイオンクロマトグラフィーによる測定を行った。併せて、鉛形態と硫黄の分配状態を明らかにするため、逐次抽出により酢酸可溶分 ( $PbO$ )、酢酸アンモニウム可溶分 ( $PbSO_4$ )、塩化鉄-塩化ナトリウム可溶分 ( $PbS$ )、硝酸可溶分 ( $M-Pb$ ) の 4 種に分類した。反応前後の硫黄の形態同定と元素分析は、XRD, EPMA, および CHNS を用いて行った。

## 4. 研究成果

平成 23 年度は鉛の塩化反応と分離を阻害する灰中の硫黄に着目し、存在形態の種類と存在量比を明らかにすると共に、硫黄トラップ剤を添加したときの鉛の形態変化と転換挙動を詳細に調べ、最も効果的な添加剤を決定し、鉛分離率の向上を目指した。具体的な成果は以下の通りである。

i-1) 溶融飛灰試料の結晶構造解析と逐次抽

出を組み合わせるにより、硫黄含有率が1.8~6.3%と幅広く高濃度で含まれていること、存在形態がZnSやFeSのほか、硫酸塩などで存在しており、熔融処理の種別や処理温度、原料種に関わらず、前述のような類似の形態で硫黄が含まれていることを明らかにした。

i-2) 含有硫黄化合物との接触により発生するPbS生成反応の抑制を目的として、灰中硫黄とCaCO<sub>3</sub>を所定量混合した試料を調製・加熱（当該申請の管状炉を使用）し、逐次抽出法を用いて鉛化合物の形態変化と揮発挙動を調べた。その結果、Metal/Sulfur比が小さい硫黄高含有試料において、熱処理時の固相中PbS量を0%に抑えることができ、顕著なPbSの生成抑制効果があることを見出した。これにより、従来の単独加熱処理に比べて鉛の揮発率を25.2%向上させ、1/6の加熱保持時間で97%以上の揮発率を達成することができた。

ii) Caの存在形態の同定のため、CaOを灰試料へ混合し、前述と同様の実験条件で形態変化と揮発挙動を追跡した。炭酸塩の添加時とは異なり、酸化物添加によるPbS生成抑制効果は灰試料によって有無が別れることが明らかとなった。

平成24年度は、Ca化合物共存下における硫黄の放出挙動に着目し、鉛の硫化反応および塩化揮発反応のメカニズム解明を試みた。併せて、金属Feを系内に添加し、灰中の鉄が鉛の硫化反応および塩化揮発反応に及ぼす影響を追跡した。また、硫化反応抑制に著しい効果が確認されたCaCO<sub>3</sub>を用いて、二段プロセスによる鉛及び亜鉛の分離を試みた。具体的な成果は以下の通りである。

i) Ca化合物を添加して加熱することで、灰中の硫黄放出率は灰種によって大きく変化し、最大で66.1%に達することがわかった。残留硫黄の多くは固相中でCaS、FeS、ZnSなどの金属硫化物のほか、2PbO·PbSO<sub>4</sub>のような塩基性硫酸鉛、反応に伴い生成するNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaSO<sub>4</sub>のような硫酸塩を新たに形成し、残留硫黄の安定化と塩化反応促進を同時に達成していることが明らかとなった。

ii) 灰中铁濃度を増大させて加熱することにより、PbS生成反応が昇温過程で増進されることが確認された。熱力学計算の結果と併せて、加熱時に形成されるFeSがPbOの硫化反応を促進する要因となることがわかった。

iii) Ca化合物による鉛の硫化反応抑制効果

に着目し、二段階プロセスによる鉛と亜鉛の選択的分離を試みたところ、CaCO<sub>3</sub>共存下での加熱により、含有鉛をPbCl<sub>2</sub>およびM-Pbの形態で100%気相中へ分離できた。さらに亜鉛濃縮残渣（57%）へ固体炭素を添加して加熱する二段階目の反応により、含有する亜鉛はM-Znとして完全に揮発分離し、非常に高い分離率を達成できた。

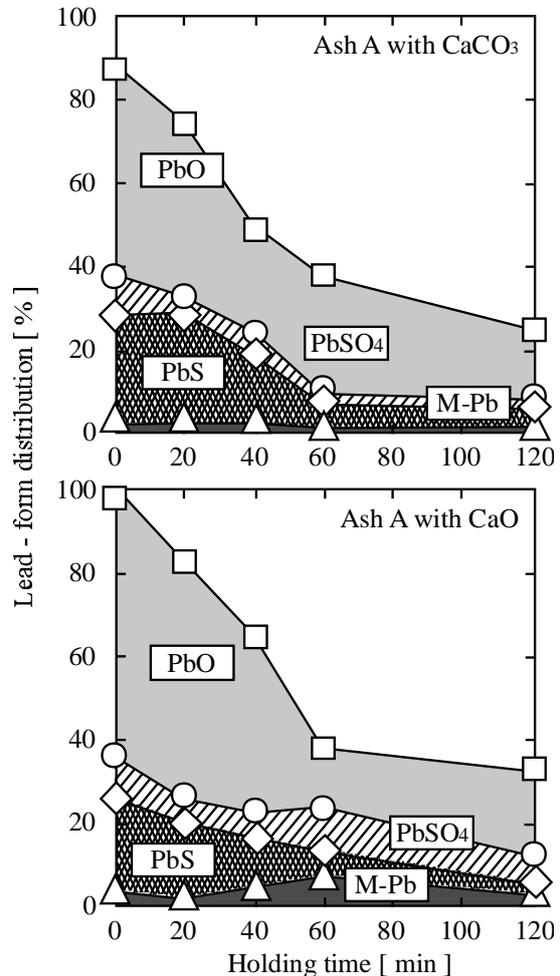


Fig. 1 Change in lead - form distribution with holding time at 1073 K for Ca added ash.

### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計0件）

〔学会発表〕（計1件）

- ① 野中利瀬弘，“塩化揮発工程における熔融飛灰中硫黄の放出挙動”，化学工学会 第78年会（2013）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

野中 利瀬弘 (NONAKA RISEHIRO)  
秋田工業高等専門学校・物質工学科・准教授  
研究者番号：20400525

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：