

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6558620号  
(P6558620)

(45) 発行日 令和1年8月14日(2019.8.14)

(24) 登録日 令和1年7月26日(2019.7.26)

(51) Int. Cl. F 1  
**B 0 9 B** 3/00 (2006.01) B 0 9 B 3/00 3 0 4 J  
**B 2 2 C** 5/00 (2006.01) B 2 2 C 5/00

請求項の数 2 (全 6 頁)

|           |                               |           |                                    |
|-----------|-------------------------------|-----------|------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-96794 (P2014-96794)    | (73) 特許権者 | 504160781<br>国立大学法人金沢大学            |
| (22) 出願日  | 平成26年5月8日(2014.5.8)           |           | 石川県金沢市角間町ヌ7番地                      |
| (65) 公開番号 | 特開2015-213859 (P2015-213859A) | (74) 代理人  | 100114074<br>弁理士 大谷 嘉一             |
| (43) 公開日  | 平成27年12月3日(2015.12.3)         | (72) 発明者  | 長谷川 浩<br>石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内 |
| 審査請求日     | 平成29年4月27日(2017.4.27)         | (72) 発明者  | 澤井 光<br>石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内  |
|           |                               | (72) 発明者  | 塚越 義則<br>石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鋳物廃砂中の有害金属の除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

キレート剤と、アンミン錯体形成補助剤としてのアンモニアとが添加された pH 10 . 0 以上のアルカリ性水溶液にて鋳物廃砂を洗浄することを特徴とする鋳物廃砂中に含まれる有害金属の除去方法。

【請求項2】

前記キレート剤はアミノポリカルボン酸であることを特徴とする請求項1記載の鋳物廃砂中に含まれる有害金属の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属製品の鋳造工程にて排出される鋳物廃砂の再資源化を図るのに有用な鋳物廃砂中に含まれる有害金属の除去方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属製品の製造方法の1つに鋳造技術がある。

この鋳造技術の分野においては、多量の鋳物用の砂が使用されている。

鋳造に供した後の砂は、鋳物廃砂として最終処分場にて埋め立てられる。

近年、最終処分量の削減を目的に鋳物廃砂の一部は、路盤材等として再資源化されている。

しかし、例えば銅合金を用いた鑄造の場合には、鑄造中にCu, Pb, Sn等の鑄造用合金に起因する有害金属も含まれることになり、再資源化するにはこれらの有害金属を除去する必要があった。

この種の有害金属の除去方法としては、比較的高濃度の塩酸水溶液を用いて加熱洗浄する方法も考えられるが、洗浄装置としてプラント化するには洗浄液による設備の腐食が問題となる。

特許文献1には、無水液体アンモニア単独又は溶媒和電子と併用して処理する有害金属を含有する土壌の除染方法を開示するが、同技術も特殊な条件下での処理方法であり、もっと汎用性があり、温和な条件からなる除染方法が求められていた。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特表平10-505902号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、温和な条件下で汎用性があり、プラント化が容易な鑄物廃砂に含まれる有害金属の除去方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

20

本発明に係る鑄物廃砂に含まれる有害金属の除去方法は、キレート剤が添加されたpH10.0以上のアルカリ性水溶液にて鑄物廃砂を洗浄することを特徴とする。

本発明は、pH10.0を超える程度の比較的弱いアルカリ性水溶液中にキレート剤を添加することで、重金属で有害とされるCu, Pb, Sn等の金属を除去することができる。

上記金属と錯体を形成し水溶液中に溶出させるのを促進するには、キレート剤の他にアンミン錯体形成補助剤を加えてもよい。

【0006】

本発明におけるキレート剤は、pH10.0以上のアルカリ性水溶液中にて重金属イオンと多座配位子による錯体を形成する水溶性キレート剤であれば特に制限はないが、比較的安価に入手できるものとしては、アミノポリカルボン酸が例として挙げられる。

30

アミノポリカルボン酸からなるキレート剤の例としては、EDTA (Ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid), IDS (Iminodisuccinate), IDA [N-(2-Hydroxyethyl)iminodiacetic acid], NTA (Nitrilotriacetic acid), DTPA (Diethylenetriamino-N,N,N',N'',N''-pentaacetic acid), HIDS (Hydroxyiminodisuccinic acid), IDA (Iminodiacetic acid), EDDS [(S,S)-Ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid], MGD (Methylglycine-N,N-diacetic acid), GLDA [N,N-Bis(carboxymethyl)-L-glutamic acid]等が挙げられる。

なお、HIDS, IDA, EDDS, MGD及びGLDAは、生分解性キレート剤である。

40

【0007】

本発明におけるアンミン錯体形成補助剤の例としては、アンモニア及びアミン類が挙げられ、安価である点ではアンモニアが好ましい。

【0008】

本発明におけるアルカリ種は、pH10.0以上好ましくはpH12.0以上に水溶液を調整できるものであれば制限がない。

例えば、NaOH, KOH, CaOH等が挙げられるが、安価である点ではNaOHが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

50

本発明における有害な重金属の除去方法にあつては、水溶性キレート剤を用いることでpH 10.0 ~ 13.0程度の水溶液からなる温和な条件下で鑄物廃砂を洗浄するだけで、この鑄物廃砂中の有害な重金属を除去できるのでプラント化が容易である。

また、本発明においては、アンモニア等のアンミン錯体形成補助剤を少量加えるとさらに高い除去効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】キレート剤の有無によるアルカリ濃度に対する金属の抽出率の比較を示す。

【図2】キレート剤の種類による有害金属の除去率を示す。

【図3】アンモニアの添加有無による有害金属の除去率の変化を示す。

10

【図4】除去試験に供した鑄物廃砂の成分表を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

鑄物廃砂に含まれる有害金属の除去例を以下具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0012】

有害重金属の除去試験として、銅合金の金属製品を鑄造した後の鑄物廃砂を用いた。

鑄物廃砂の成分をマイクロ波加熱分解 / ICP - AES法及びEDXRF分析法を用いて分析した結果を図4の表に示す。

また、廃砂の表面を蛍光X線分析装置を備えた電界放出型走査型電子顕微鏡にて観察したところ、Pbは砂表面を覆うダスト状の物質に局在し、Cu, Snは砂とは独立した比較的大きな粒子として認められた。

20

図4の成分分析結果及び廃砂の表面観察からSi, Alは主に砂の成分であり、重金属Zn, Cu, Pb, Snのうち、Znは砂を構成する成分である。

このことから、湿式洗浄による除去評価をCu, Pb, Snの3つの成分にて行った。

【0013】

まず、Cu, Pbに関してキレート剤の有無におけるOH<sup>-</sup>濃度と抽出率について調査した。

鑄物廃砂0.5gを、キレート剤として50mmol/lになるようにEDTA(エチレンジアミン四酢酸)を添加したもの、及び添加しないそれぞれの水5mlの洗浄液に混合した。

30

アルカリ性は、NaOHを用いて調整した。

洗浄は、25℃, 24hr, 180rpmの震とう条件にて実施した。

洗浄後は、ガラス繊維濾紙にて吸引濾過固液分離した。

濾液中のCuとPbの金属量をICP発光分析により求めた。

その結果を図1のグラフに示す。

[EDTA] = 0mmol/lの左グラフと[EDTA] = 50mmol/lの右のグラフを比較すると、キレート剤EDTAの存在により弱いアルカリ性にてCu, Pbのいずれも高い抽出率を示した。

これにより、[OH<sup>-</sup>] = 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol/lのpH 10.0以上あればよく、好ましくはpH 12.0以上さらに好ましくは[OH<sup>-</sup>] = 0.1 ~ 0.4 mol/lの範囲で充分であった。

40

【0014】

次に[NaOH] = 0.2 mol/lのアルカリ性水溶液に各種アミノポリカルボン酸[APCs] = 50mmol/lになるようにキレート剤を添加した5mlの洗浄液に鑄物廃砂0.5gを混合し、25℃, 24hr, 180rpmの震とう条件にて洗浄した。

その後25℃, 30min, 3000rpmの遠心分離し、吸引濾過した。

濾液をICP発光分析した。

各種キレート剤によるCu, Pb, Snの除去率(%)を図2のグラフに示す。

なお、グラフ中Ctrlはコントロールの意味であり、キレート剤を添加しなかつたも

50

のである。

この結果から、Cuはキレート剤DTPA，HIDS，EDDSで80%以上の除去率を示し、EDTAでは60%以上の67.9%の除去率であった。

Pbはキレート剤EDTA，DTPA，HIDSで60%以上の除去率を示した。

SnはIDA以外のキレート剤にて60%以上の除去率を示した。

#### 【0015】

次にアンモニアの添加の有無による影響を調査した。

5mlの水に[EDTA] = 50 mmol/l，[NaOH] = 0.2 mol/l，[NH<sub>3</sub>] = 0.3 mol/lになるように添加調整し、0.5gの鋳物廃砂を混合し、25℃、24hr、180rpm震とう後に、25℃、30min、3000rpm遠心分離し、その後に濾液を吸引濾過した。

10

上記の洗浄を3回繰り返した。

ICP発光分析により金属の除去率を求めた結果を図3のグラフに示す。

Cu，Pb，Snのいずれにおいてもアンモニアの添加により除去率が向上している。

Cuにて説明すると、アンモニアを添加しなかった場合に3回の洗浄で除去率85.3%であったものが、アンモニア0.3 mol/l添加にてほぼ100%の除去率に向上した。

1回の洗浄結果を見ると、Cu，Pb，Snのいずれもアンモニアの添加により除去率が向上しているのが分かる。

アンモニアを添加した3回の洗浄にてCu，Snは、ほぼ100%除去でき、Pbは約90%の除去率であった。

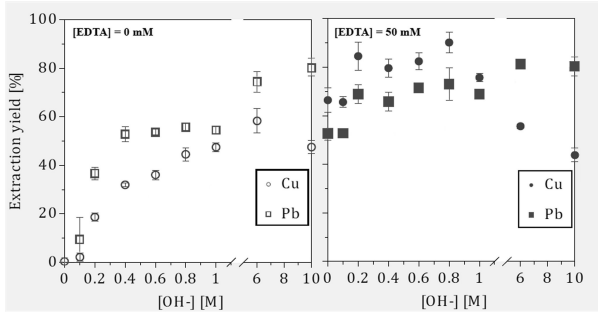
20

#### 【0016】

本発明において、キレート剤の添加量，アンモニアの添加量ともに除去する金属の量により適宜選定されるが、キレート剤の添加量は金属のモル当量の2～5倍程度がよい。

アンモニアはアンミン錯体形成補助剤として作用し、0.001 mol/l以上で添加効果が認められ、0.01～5 mol/lの範囲が実用的である。

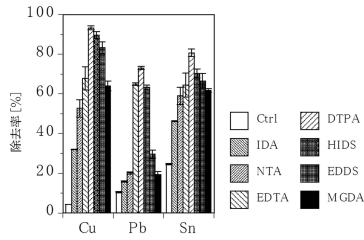
【 図 1 】



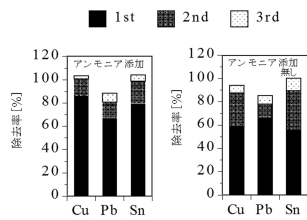
【 図 4 】

| Element                        | content/wt% |
|--------------------------------|-------------|
| MgO                            | 1.1         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.7        |
| SiO <sub>2</sub>               | 67.6        |
| SO <sub>3</sub>                | 0.5         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.4         |
| CaO                            | 0.9         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.2         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.8         |
| CuO                            | 4.9         |
| ZnO                            | 8.8         |
| SnO <sub>2</sub>               | 0.3         |
| PbO                            | 1.5         |
| Others                         | 0.3         |

【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 若林 友弥  
石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内

審査官 齊藤 光子

(56)参考文献 特開2011-121097(JP,A)  
特開2013-022629(JP,A)  
特表2001-509720(JP,A)  
Extraction of Lead and Chromium from Spent Foundry Sands Using EDTA, Air & Waste Management Association's 87th Annual Meeting and Exhibition 94-MP21.01, 1994年 6月, p1-16

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B09B1/00-5/00  
B09C1/00-10  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)