

## 廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 溶融飛灰中の重金属の分離除去技術の開発(K1646)

国庫補助金精算所要額(円) = 38,636,000 円

研究期間(西暦) = 2002-2004

研究年度(西暦) = 2002-2004

代表研究者名 = 朝倉祝治 (横浜国立大学大学 大学院)

共同研究者名 = 2002 年度 岡崎慎司 (横浜国立大学大学 大学院)、  
藏屋英介 (横浜国立大学大学 大学院)、  
2003 年度 藏屋英介 (横浜国立大学大学 大学院)、  
古舘雄一 (株式会社トムシック)  
2004 年度 横山 隆 (横浜国立大学大学 大学院)、  
古舘雄一 (株式会社トムシック)

### 1. 研究目的

ゴミの大部分は焼却処分されているが、その際焼却灰や飛灰が発生する。これらの灰の中には、低沸点の重金属や現在問題視されているダイオキシンなどの有機塩素化合物等が含まれている。そこで灰の減容化、重金属の固定化、ダイオキシンの分解処理の目的から、灰をスラグ溶融する方法がとられているが、この方法においても、飛灰よりも重金属濃度が高い溶融飛灰が発生する。これらの灰は、最終的には最終処分場に送られているが、最終処分場の残余年数が逼迫していることもあり、重金属の無害化の方法や回収技術の開発が望まれている。

そこで、著者らは溶融飛灰中に高濃度で蓄積されている鉛化合物に着目し、これを溶融塩、還元剤としてのアルミニウム(Al)、鉛(Pb)回収のためのスズ(Sn)を用いて、還元・分離・回収技術の確立を試みた。これは3段階の反応プロセスから成り立っている。酸化

鉛(PbO)を例にそのプロセスを以下に示す。

- (1) 溶融塩への鉛化合物の溶解  $\text{PbO} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{O}^{2-}$
- (2) 還元剤による鉛化合物の還元  $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}(\text{金属})$
- (3) 金属鉛の分離と回収  $\text{Pb}(\text{金属}) + \text{Sn} \rightarrow \text{Pb-Sn}(\text{合金})$

本研究では、1年目に溶融飛灰に対する溶融塩や還元剤の種類と添加量の比率、雰囲気等が与える影響について検討し、2年目においては Al を還元剤として、溶融飛灰に含まれる鉛化合物を還元し、Pb を回収する技術の可能性について検討するとともに、溶融塩処理の最適条件を探索して、それを基に大型炉を試作し、溶融塩による溶融飛灰の処理の大型化の可能性について調べた。さらに3年目においては、Al を還元剤として、溶融飛灰に含まれる鉛化合物を還元した後、Pb を Sn で合金化させ回収する技術と、それが大型炉に適用できるか否かについて検討した。

## 2. 研究方法

1年目の基礎研究において、塩化ナトリウム(NaCl)や塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)などの安価な溶融塩を反応媒体とし、さらに Al やマグネシウムなどを還元剤として、反応温度を 600 ~ 700 ℃ にすることによって溶融飛灰中の Pb などの重金属を含む化合物を還元できることを見出したので、2年目、3年目においては、まず溶融飛灰中の鉛化合物として存在していると考えられる PbO、塩化鉛(PbCl<sub>2</sub>)と溶融飛灰を用いて、溶融塩中の鉛化合物を還元する最適条件の確立と、これに Sn を添加した場合における Pb の最適回収条件の確立とを検討した。すなわち、PbO、PbCl<sub>2</sub> あるいは溶融飛灰を 0.3 ~ 1g 秤量し、これと溶融塩 5g、Al 0.1 ~ 2g、および Sn 0 ~ 1.8g を反応容器に入れ、空气中、600 ~ 700 ℃ で4時間反応させた(以下これを小型反応炉実験と略記する)。ここで用いた溶融塩は NaCl-CaCl<sub>2</sub>系であり、混合割合はCaCl<sub>2</sub>のモル分率が52mol%となるようにした。この混合比の塩の融点が 500 ℃ であることから、上記の反応温度を設定した。熱処理後の試料については、水溶性成分と非水溶性成分とを分離し、これらの溶液について、原子吸光フレイム分光光度計によって鉛量を測定した。また溶融塩処理によって得られた Sn 無添加試料については、X線回折により結晶相を同定した。

次に小型反応炉実験の結果を基に、容量約 26L の円筒形反応容器を用いて、溶融塩による溶融飛灰処理の最適条件を検討した。溶融飛灰 3kg、NaCl-CaCl<sub>2</sub> 混合塩 12kg、Al 1kg、および Sn 0、3kg を反応容器に入れ、大型電気炉にて種々の温度で加熱して、30分

ごとに試料を採取し、小型反応炉実験と同様の分析を行った。

### 3. 結果と考察

小型反応炉を用いて、Al を還元剤とし、熔融塩中における PbO、PbCl<sub>2</sub> の還元処理について検討した。還元反応式は、次のように考えている。



PbO を処理した場合、初期鉛量の 76wt% を金属鉛に還元することができた。また PbCl<sub>2</sub> では 90wt% であった。この結果より、熔融塩に溶解させた鉛化合物を、還元剤によって金属鉛に還元できることが明らかとなった。

還元処理によって生成した金属鉛を分離・回収する方法を検討するため、Pb を合金化するための金属として Sn に着目し、熔融塩中に Sn を加えて PbO の還元・回収処理を行った。Sn/PbO のモル比の増加にともない、Pb-Sn 合金の割合が増大し、回収率が向上しているのが認められた。モル比が 23 の時が最も高く、84wt% を合金として回収することができた。

熔融飛灰中の Pb の含有率は 0.7wt% であり、このうち 35wt% は PbCl<sub>2</sub> と考えられる水溶性成分であった。この飛灰を熔融塩に入れて還元処理したところ、黒色の粒が得られた。これは X 線回折により金属鉛であることが明らかとなった。また 1.8g の Sn を添加して 1g の熔融飛灰を還元したところ、Sn と合金化した鉛量は初期鉛量の 40wt% であり、水溶性成分は全く検出されなかった。

これらの結果を踏まえて、容量約 26L の大型炉を用いて熔融飛灰 3kg 中に含まれる鉛化合物を Al と Sn で還元・回収する実験を行った。まず Sn 無添加の場合では、アルミニウム表面に還元析出させて回収できた Pb は、熔融飛灰の鉛含有量に対し 1.2 wt% であった。一方 Sn を添加した場合は、Sn と合金化した鉛量は 8.8wt% であった。

### 4. 結論

熔融塩 (NaCl-CaCl<sub>2</sub>) 中で Al を還元剤として、熔融飛灰に含まれる鉛化合物を還元した後、Pb を Sn で合金化させ、回収する技術の可能性について検討した。結果として、以下のことが明らかとなった。

(1) 熔融塩に溶解した鉛化合物を Al で還元することで、PbO では 76wt%、PbCl<sub>2</sub> では

90wt%を金属鉛に還元できた。

- (2) 熔融塩に Sn を添加し、PbO を還元処理した場合、最大で鉛成分の 84wt%を Pb-Sn 合金として回収できた。
- (3) 本処理法を熔融飛灰に適用したところ、飛灰に含まれる Pb の 40wt%を Pb-Sn 合金として回収できた。
- (4) 容量約 26L の大型炉を用いて熔融飛灰 3kg 中に含まれる鉛化合物を Sn で回収する実験では、Pb の回収率は 8.8wt%であった。

これは熔融塩を用いて熔融飛灰中の鉛化合物を溶解させ、これを還元剤によって Pb に還元した後、Sn で合金化して Pb を熔融塩から分離し回収する方法が有用であることを示唆するものであり、大型炉に改良を加え、さらに鉛回収のための的確な反応条件を確立するとともに、Sn との接触効率を向上させることにより、Pb の回収率を飛躍的に改善させることができるものと考えている。このような視点から熔融飛灰の重金属除去に取り組んだ例はなく、斬新かつ独創的であり、廃棄物処理技術への革新的な波及効果も期待できると考えている。