

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】

減圧加熱/塩化揮発の組合わせによる固体残渣類の完全無害化と重金属の高効率分離回収・再資源化

【国庫補助金精算所要額(円)】 34,243,000 (複数年の総計)
(英数は半角で。以下同じ。)

【研究期間(西暦)】 2004-2007

【代表研究者名】 松田 仁樹 (名古屋大学エネルギー理工学専攻)

【共同研究者名】 小島 義弘 (名古屋大学エコトピア科学研究所)
窪田 光宏 (名古屋大学エネルギー理工学専攻)

【序 章】

1. 持続可能な社会形成

我が国において、1960年代の高度経済成長期に端を発した「大量生産・大量消費・大量廃棄型」の社会経済システムは、人類に様々な利便性をもたらしてきた反面、自然の有する能力を超えた負荷を自然環境に与え、地球温暖化、砂漠化、酸性雨、オゾンホールなどの様々な地球規模の環境問題を引き起こしてきた。1992年のブラジル・リオデジャネイロで開催された国連環境開発会議(地球サミット)では、世界約180ヶ国が参加し、持続可能な開発の達成を誓約する「環境と開発に関するリオ宣言」並びにその具体的行動計画である「アジェンダ21」が採択され、持続可能な開発こそが人類の安全並びに繁栄を保障するものであるとの共通認識がなされた。このため、我が国では、2000年6月に循環型社会基本法を施行し、循環型社会の形成に向けた新たな取り組みを始めている。この法律は、廃棄物等の発生量が増大し、資源の循環利用が十分に行われていない状況を鑑み、廃棄物・リサイクル対策を総合的かつ計画的に推進するための基盤を確立することを目標としている。

2. 一般廃棄物の溶融処理

このため一般廃棄物については、さらなる減容化、再資源化を目指して、溶融処理の導入が進められている。溶融処理では、一般廃棄物を最大2000Kほどの温度で溶融することにより、一般廃棄物のうち約25%が溶融スラグとして排出される。その排出量は、2001年度で約30万トンに達し、これは、埋め戻し材、セメント骨材等に再利用されている。その一方で、溶融処理によって発生した溶融飛灰は、可採年数が20-40年の鉛、亜鉛、銅を粗鉱と同程度含んでいるにもかかわらず、そのほとんどが埋立処分されている。今、溶融飛灰中の重金属がすべて山元還元されるとすると、鉛は年間22,000トン、亜鉛は9,000トンと国内内需の2%に匹敵すると言われている。

このため、これまで様々な手法によって溶融飛灰からの重金属の回収が検討されてきた。その一例を Table 1 に示す。本図より、湿式処理では、酸抽出、アルカリ沈殿処理によって重金属を、段階的に沈殿分離している。この方法では、重金属の高純度精製が可能であるが、廃液処理が必要なこと、含有ダイオキシンの処理が必要などの課題がある。

一方、乾式処理では、既存の非鉄製錬設備を利用した金属の回収が検討されている。しかしいずれの設備も、大量エネルギー消費型のプロセスであり、金属の回収にかかるエネルギー資源の消耗が懸念される。

Table 1 溶融飛灰からの重金属回収方法

	手法	特徴および課題
湿式	酸抽出、アルカリ沈殿	・重金属を段階的に沈殿分離 ・廃液処理が必要 ・別途ダイオキシン処理が必要
	還元揮発（半溶鉱炉法）	・既存の非鉄製錬プロセスを応用 ・前処理（水洗による無機塩の洗出し）が必要
乾式	塩化揮発（光和法）	・製鉄集塵ダストの処理。 ・Cu, Pb, Zn, Au, Ag, Cdなどの除去可能 ・重金属回収部は湿式プロセス
	塩化揮発／減圧加熱の組合せ処理	・塩素資源の有効利用（廃塩酸、無機塩、PVC等） ・減圧加熱処理を利用した金属の揮発速度促進（省エネルギー化） ・減圧度調整による金属塩化物の選択的揮発 ・N₂雰囲気下、ハーゲンマイヤー法に準拠したダイオキシンの分解効果

3. 減圧加熱/塩化揮発法

そこで本研究では、より省エネルギーでの金属回収を目指して、重金属を低沸点塩化物として揮発させる塩化揮発法に着目し、これに減圧加熱を組み合わせ、減圧加熱/塩化揮発法を提案した。この方法では、塩素資源の有効利用ができるとともに、減圧加熱処理を利用した金属の揮発促進が期待できる。また、減圧度の調整による金属塩化物の選択的揮発、さらにはハーゲンマイヤー法に準拠したダイオキシン類の分解効果が期待できる。

減圧加熱/塩化揮発法では、まず溶融飛灰に含まれる重金属に塩素化剤を添加することにより、低沸点の重金属塩化物にする。次に、減圧加熱プロセスでは、重金属の揮発は、系内の重金属分圧と重金属の飽和蒸気圧の差を駆動力として進行するため、減圧条件下ではより短期間で揮発が可能となり、より省エネルギーでの重金属の揮発分離ができる。さらに重金属の揮発速度の差が最も大きくなる減圧加熱条件で処理を行なうことにより、重金属の個別分離が期待できる。

4. 本研究の内容

本研究では、資源・環境の両面から多種の金属を高濃度で含む溶融飛灰を「エネルギー・ミニマム」処理し、金属の効率的な分離回収・再資源化を可能とする資源循環型社会の早期実現に不可欠な固体廃棄物の適正処理技術の確立を目指す。

本研究での検討課題は大別して以下の2項目に集約される。

- (i) 廃棄物中 Cl 源、廃塩酸などの各種塩素化剤による金属塩化物の生成挙動の把握
- (ii) 減圧下での重金属塩化物の高効率分離・回収の検討

本研究では、まず各種塩素化剤による金属塩化物の生成挙動の把握として、第1章では、溶融飛灰由来の NaCl、KCl、CaCl₂ を利用する重金属の塩化揮発について検討した。溶融飛灰中には、塩素化剤である NaCl、KCl、CaCl₂ と還元剤である未燃炭素が共存していることから、第2章では、溶融飛灰中重金属の塩化揮発に及ぼす未燃炭素の影響について検討し

た。第3章では、常温での塩素化反応ができる塩素化剤として塩酸を用いたときの熔融飛灰中重金属の塩化揮発を調べ、含有カルシウムが及ぼす影響を検討した。一方、減圧加熱下での重金属塩化物の高効率分離・回収として、まず、減圧条件下での熔融飛灰からの鉛、亜鉛、銅の塩化揮発促進効果を第4章で検討した。第5章では、減圧下における重金属の揮発速度に及ぼす重金属組成および共存灰成分の影響を、実熔融飛灰および模擬試料を用いて検討した。

【第1章 都市ごみ熔融飛灰に含まれる NaCl, KCl, CaCl₂ の重金属揮発挙動に及ぼす影響】

【第2章 熔融飛灰中重金属の塩化揮発に及ぼす未燃炭素の影響】

1. 目的

第1章では、熔融飛灰由来の NaCl、KCl および CaCl₂ を利用する重金属の塩化揮発を検討した。一方、熔融飛灰中は、重金属の還元に影響をされると考えられる未燃炭素を含んでいることから、第2章では、熔融飛灰中重金属の塩素化に及ぼす未燃炭素の影響について検討した。

2. 実験

2.1 試料性状

NaCl、KCl および CaCl₂ が重金属の塩素化に及ぼす効果について検討するために、鉛、亜鉛および銅酸化物に対して CaCl₂、NaCl および KCl を当量添加した模擬試料 A - C を調製した。ここで塩素当量比は、以下の式を用いて算出した。

$$R_{Cl} = N_{Cl} / (N_{Cu} + N_{Pb} + N_{Zn}) \quad (1)$$

ここで、 N_{Cl} は試料中の無機塩素化合物に含有する Cl 量 (mol)、 N_{Cu} 、 N_{Pb} および N_{Zn} はそれぞれ試料中の銅、鉛および亜鉛がすべて塩化物となるために必要な Cl 量 (mol) である。

一方、無機塩素化合物による熔融飛灰中重金属の塩素化反応について検討するにあたり、

今回実験で用いた熔融飛灰 F の X 線回折分析結果を Fig. 1 に示す。本図より熔融飛灰中の重金属は、いずれも酸化物 (PbO、ZnO、CuO)、Na、K および Ca は塩化物 (NaCl、KCl、CaClOH) として存在していることを確認した。そこで模擬飛灰 F を調製するにあたり、熔融飛灰 F 中の重金属ならびにナトリウム、カリウム、カルシウム含有量が同じとなるように、重金属は酸化物、

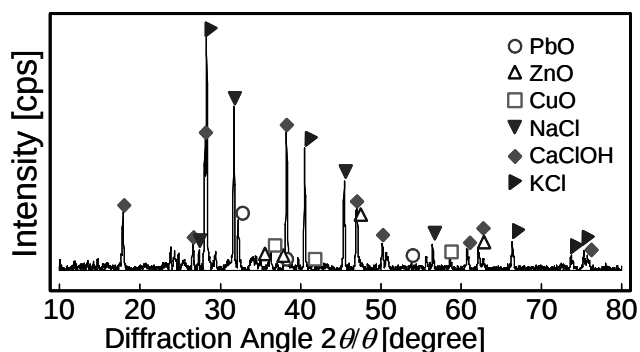


Fig. 1 X-Ray Analysis of Molten Fly Ash F

Na、K および Ca は塩化物として市販の特級試薬を混合、調製して模擬飛灰を作成した。これらの熔融飛灰および模擬飛灰の塩素当量比は、5.31 で重金属の塩素化に対して十分含まれている。

また、溶融飛灰中の重金属に対する未燃炭素の当量比を式(2)を用いて算出した。

$$R_C = M_C / (M_{Cu} + M_{Pb} + M_{Zn}) \quad (2)$$

ここで、 M_C は溶融飛灰中の未燃炭素含有量(mol)、 M_{Cu} 、 M_{Pb} および M_{Zn} はそれぞれ溶融飛灰中の酸化銅、酸化鉛、酸化亜鉛を還元するのに必要な炭素量(mol)である。本式より求めた溶融飛灰 F の炭素当量比は、13.63 となり、溶融飛灰中の重金属を還元するのに十分含まれていると考えられる。

2. 2 塩化揮発実験装置

実験で用いた塩化揮発実験装置を Fig. 2 に示す。実験では、試料を石英皿に装填し、反応管最上部に設置した。次に窒素ガスを流入させると共に、電気炉を所定温度まで加熱した後、石英皿を電気炉中央まで移動させ、一定時間保持した。実験後、石英皿はステンレスワイヤーを巻き上げて取り出すことにより加熱処理実験の 1 サイクルとした。実験後、残渣は王水を用いて酸溶解し、得られた残渣中の重金属含有量から式(3)を用いて揮発率を算出した。

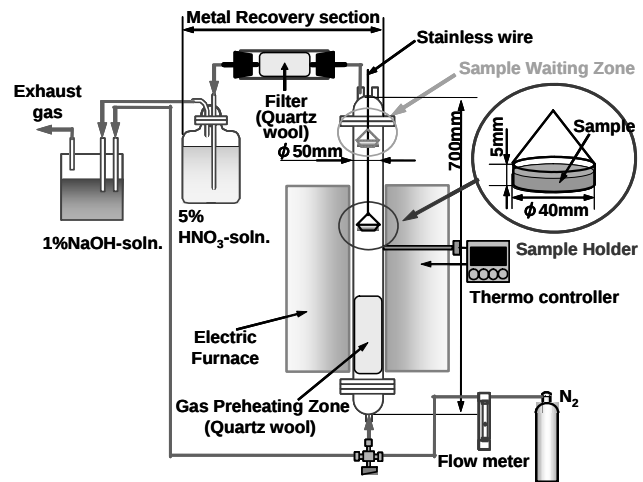


Fig. 2 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

$$V_M = 100 \times (1 - (M_R / M_S)) \quad (3)$$

ここで M_R (mg) および M_S (mg) は試料残渣ならびに実験前の溶融飛灰に含まれる重金属含有量である。

3. 結果および考察

3. 1 NaCl, KCl, CaCl₂ が重金属の塩素化に及ぼす影響

無機塩素化合物が重金属の塩素化に及ぼす影響を Fig. 3 に示す。本図より、サンプル A - C 中の鉛は、加熱開始とともに揮発率が増加し、保持時間 15 min 以降は、いずれの模擬飛灰も揮発率の増加が緩やかとなることが分かる。保持時間 120 min での鉛の揮発率を比較すると、 $CaCl_2 > NaCl > KCl$ の順に大きくなることが分かり、これは PbO と $CaCl_2$ 、 $NaCl$ および KCl との塩化反応の平衡定数の値と、

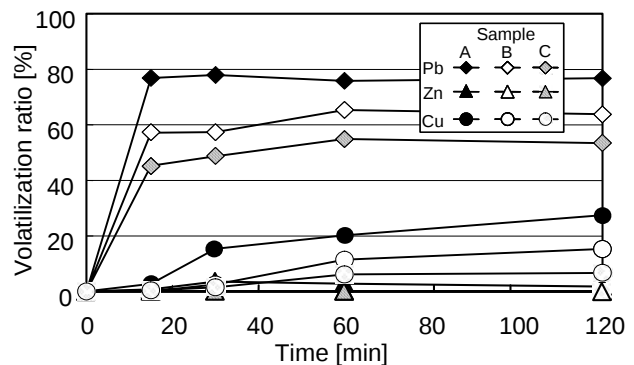


Fig. 3 Effect of Hold Time on Metal Volatilization: Temperature 1023 K

傾向的に一致した。

3.2 溶融飛灰 F と模擬飛灰 F からの鉛、亜鉛、銅の揮発挙動

溶融飛灰中の無機塩素化合物が重金属の塩化揮発に及ぼす影響について調べるため、Fig. 4 に、溶融飛灰 F および溶融飛灰 F 中の重金属および無機塩素化合物の含有量を模擬した模擬飛灰 F を用いて、重金属の揮発率と加熱温度との関係と比較した結果を示す。本図より、模擬飛灰 F 中の鉛、亜鉛および銅は、いずれも温度 1023 K 以上から揮発率が増加していることが分かる。この原因としては、温度の上昇と共に含有する CaCl_2 (融点: 1045 K)、 NaCl (融点: 1074 K)、 KCl (融点: 1043 K) が溶融し、塩素化が促進されたことが原因であると推測される。

模擬飛灰 F と溶融飛灰 F との結果を比較してみると、鉛は、溶融飛灰 F では 1123 K 以上ではほぼ 100% に達しているのに対して、模擬飛灰 F では、約 85% に留まっている。亜鉛は、溶融飛灰 F では、1073 K 以上ではほぼ 100% を示したのに対して、模擬飛灰 F では 1173 K においても約 25% に留まった。銅は、溶融飛灰 F では、1173 K で 5% 程度の揮発率に対して、模擬飛灰 F では 45% の揮発率となった。この揮発率の相違について、模擬飛灰 F は、溶融飛灰 F 中の重金属ならびに無機塩素化合物の組成と同じであることから、溶融飛灰中の他の灰成分が重金属の揮発に影響していることが考えられた。

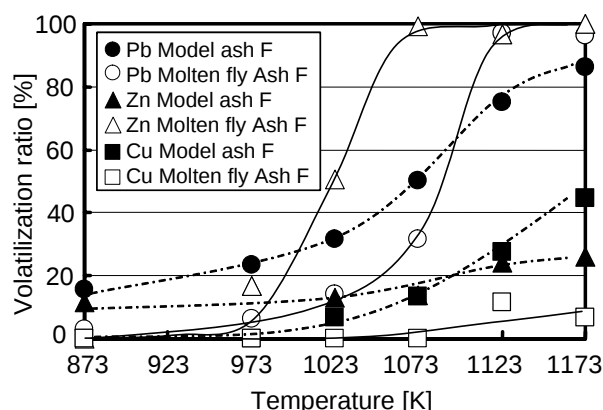


Fig. 4 Effect of Temperature on Pb, Zn and Cu Volatilization for Model and Molten Fly Ash F: Treating Time 120 min

3.3 溶融飛灰 F 残渣の X 線回折分析結果

そこで溶融飛灰 F を 1173 K で加熱した時の、各処理時間 (1 min、10 min、30 min、60 min、120 min) で得られた残渣の X 線回折分析を行った結果を Fig. 5 に示す。本図より、1173K の加熱温度で得られた残渣中の重金属成分としては、処理時間 1、10 min では酸化物 (ZnO 、 CuO) および単体金属 (Pb、Cu) が確認され、30 min 以降は、Cu のみが確認された。この原因として、金属銅は、本実験条件では、揮発しないことに加えて、さらに金属銅は、酸化銅に比べて含有する無機塩素化合物との塩素化反応の平衡定数が低いためと考えられる。

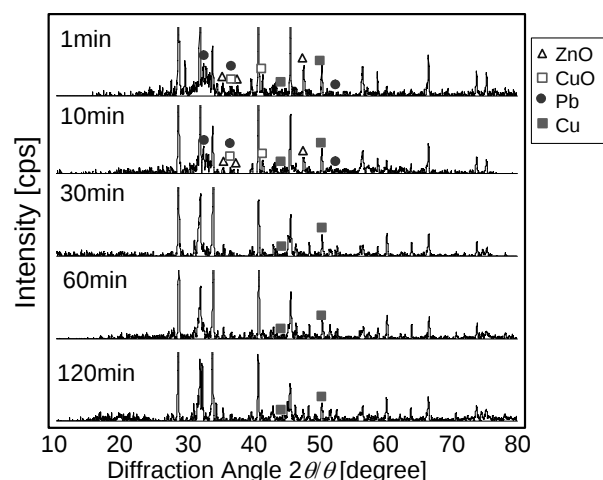


Fig. 5 X-Ray Analysis of Solid Residue in Molten Fly Ash F: Heating Temperature 1173 K

3. 4 熔融飛灰F回収物のX線回折分析結果

処理時間 120 min 後に得られた回収物中の X 線回折分析結果を Fig. 6 に示す。

本図より、鉛は Pb および Pb_2OCl_2 の形態で、亜鉛は Zn の形態で確認され、 $ZnCl_2$ の存在は認められなかった。ここで原灰中の重金属は、Fig.1 の結果より、いずれも酸化物の形態で存在している。このことから、熔融飛灰中の酸化鉛については、未燃炭素による還元と無機塩素化合物による塩素化が同時に起こることにより揮発が進行していると考えられる。一方、亜鉛および銅については、未燃炭素による還元反応が塩素化反応に比べて優先的に進行したために、亜鉛は金属亜鉛として揮発し、銅は金属銅として残渣中に残存したものと考えられる。

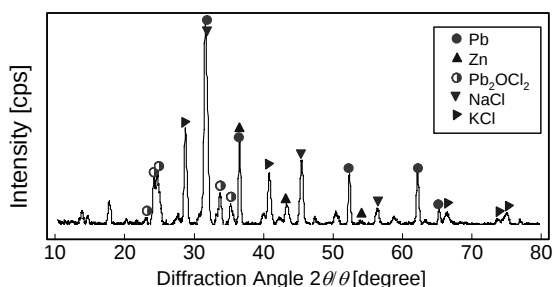


Fig. 6 X-Ray Patterns of Metal Chlorides and Reduced Metals Volatilized from Molten Fly Ash F: Heating Temperature 1173 K, Treating Time 120 min

【第3章 塩酸含浸・加熱処理による都市ごみ熔融飛灰中重金属の塩化揮発挙動におよぼすカルシウム含有量の影響】

1. 目的

第3章では、熔融飛灰に塩素化剤として塩酸を添加したときの飛灰中の重金属酸化物の塩化揮発反応として次の二つの反応、すなわち、塩酸と重金属およびカルシウムとの塩化反応と、塩化カルシウムと重金属との塩化反応を想定し、飛灰中のカルシウム分が銅、鉛、亜鉛の塩化揮発におよぼす影響について検討した。

2. 実験

実験では、カルシウム含有量の異なる熔融飛灰として、バグフィルタでの熔融飛灰の捕集時に消石灰吹き込みを行っていない熔融飛灰 A と消石灰吹き込みを行っている熔融飛灰 B を使用した。塩酸添加量が重金属の塩素化に及ぼす影響を調べるために、熔融飛灰 B と同じ金属含有量の模擬飛灰 B を調製した。塩酸含浸処理については、熔融飛灰に対して塩酸を添加した後、約 5 min 間混合し、これをマッフル炉で乾燥させたものを実験試料として用いた。ここで、塩酸添加における塩素当量比は、式(4)を用いて算出した。

$$R'_{Cl} = N_{Cl} / (N_{Me} + N_{Ca}) \quad (4)$$

ここで、 N_{Cl} は塩酸に含有する Cl 量(mol)、 N_{Me} および N_{Ca} は、試料中の重金属およびカルシウム分がすべて塩化物となるために必要な Cl 量(mol)である。実験は、Fig. 2 の実験装置を用いて行い、加熱後の残渣中の重金属含有量を調べ、式(3)によって重金属の揮発率を求めた。

3. 結果および考察

3.1 重金属揮発率に及ぼす塩酸添加量の影響

重金属の揮発率に及ぼす塩酸添加量の影響について、Fig. 7 に、模擬飛灰 B を用いて温度 1123 K、保持時間 120 min、窒素流通下での実験を行った結果を示す。本図より、鉛および亜鉛は、塩酸の添加量の増加に伴い重金属の揮発率は向上し、重金属と水酸化カルシウムの当量以上 ($R'_{Cl} > 1.0$) の塩酸添加量で、ほぼ 100% の揮発率となることが分かった。銅は、塩酸添加量にかかわらず約 10% の低い揮発率に留まった。この原因を調べるために、当量 ($R'_{Cl} = 1.0$) での塩酸含浸処理後の飛灰の X 線回折分析を行なった結果、塩化鉛、塩化亜鉛、塩化銅を確認した。このことから、銅が揮発しにくい原因としては、塩化銅の飽和蒸気圧が本実験では、塩化亜鉛が沸点以上、塩化鉛が 32 kPa、塩化銅が 5 kPa と小さかったことに起因すると考えられる。

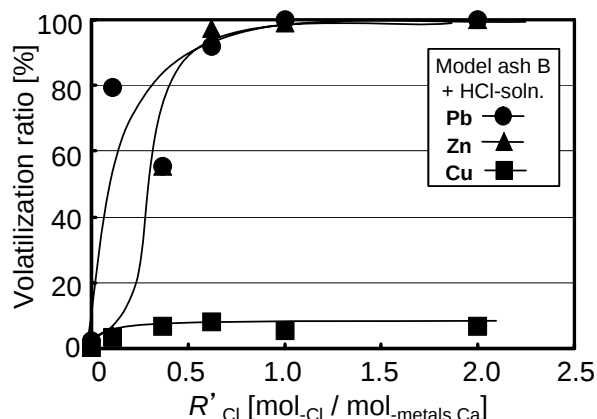


Fig. 7 Effect of Chlorinating Agent on Volatilization Ratio: Temperature 1123 K, Hold Time 120min

3.2 塩酸添加による都市ごみ溶融飛灰の重金属揮発挙動の比較

塩酸添加による都市ごみ溶融飛灰の重金属揮発挙動の比較について、Fig. 8 に、温度 1123 K、保持時間 120 min、窒素流通下での揮発率を示す。本図より、溶融飛灰 A、B ともに塩酸添加前では、鉛は 95%、亜鉛は 30、90%、銅は 10、20% となった。亜鉛および銅での揮発率の相違は、溶融飛灰 A および B の炭素当量比が、1.5 および 9.2 と溶融飛灰 B のほうが大きかったことに起因すると考えられる。次に、塩酸を添加するとカルシウム含有量、未燃炭素量によらず、鉛、亜鉛は 99% 以上の揮発率が得られることが分かった。

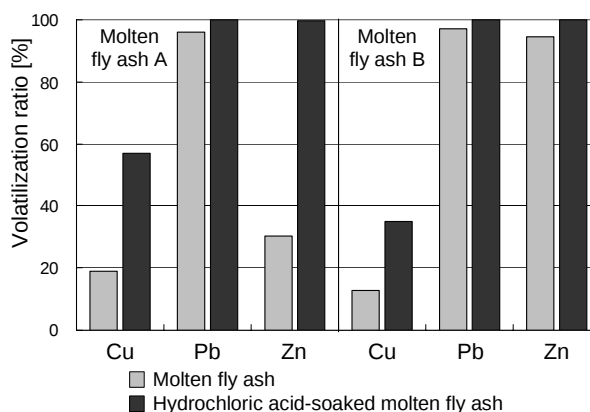


Fig. 8 Effect of Hydrochloric Acid on Volatilization Ratio from Molten Fly Ashes: Temperature 1123K, Hold Time 120min, Equivalent Ratio R'_{Cl} 1.2

【第4章 減圧条件下での溶融飛灰からの亜鉛、鉛、銅の塩化揮発促進】

【第5章 減圧下における溶融飛灰中重金属の塩化揮発に及ぼす灰組成の影響】

1. 目的

第4章では、塩酸含浸処理した溶融飛灰からの $ZnCl_2$ 、 $PbCl_2$ および $CuCl$ の減圧加熱下で

の揮発促進効果を調べ、含有多成分重金属塩化物の揮発促進に及ぼす加熱温度ならびに減圧度の影響を検討するとともに、第5章では、減圧下における溶融飛灰中重金属塩化物の揮発に及ぼす灰組成の影響を検討した。

2. 実験

2.1 減圧加熱/塩化揮発実験装置

実験で使用した減圧加熱塩化揮発実験装置を Fig. 9 に示す。本装置は、窒素ガス供給部、反応部、重金属揮発物回収部および真空ポンプで構成されている。実験では、第3章での塩酸含浸処理法に準拠して、重金属およびカルシウムに対して当量の塩酸を添加した溶融飛灰を、反応管内に挿入し、真空ポンプによって反応管内を真空排気した後、反応管内に窒素を流入させて、圧力を調整した後、電気炉内に反応管を挿入して、一定時間加熱を行った。実験後、残渣を、王水を用いて酸溶解し、残渣中の重金属濃度から式(3)を用いて揮発率を算出した。

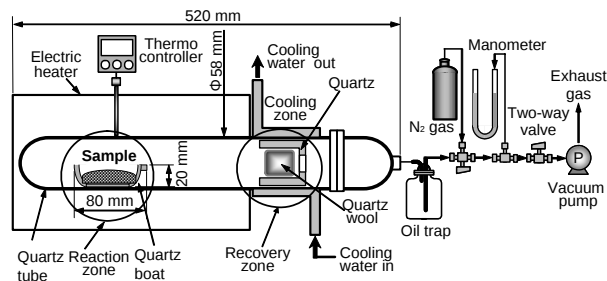


Fig. 9 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

2.2 実験条件

試料は、第1章で使用した溶融飛灰Fを使用した。減圧加熱による重金属の揮発促進効果については、温度 873 K および 1123 K で、圧力を、常圧下から本実験装置の最大到達圧力である 1.3 kPa の範囲とした。ここで、1123 K での塩化鉛、塩化亜鉛および塩化銅の飽和蒸気圧は、それぞれ 101.3 kPa 以上、35 kPa、6.5 kPa と、常圧では、鉛、銅は融点 - 沸点の間、亜鉛は沸点以上であり、圧力 1.3 kPa では、鉛、亜鉛、銅のいずれも沸点以上となる。重金属の揮発に及ぼす減圧度の影響については、温度 873 および 1123 K で、保持時間を 120 min としたときの揮発率と減圧度 (1.3 - 101.3 kPa) との関係を調べた。

3. 結果および考察

3.1 重金属塩化物の減圧揮発特性

溶融飛灰中の重金属塩化物の揮発率と減圧度との関係について調べた結果を Fig. 10 に示す。本図より温度 873 K の場合、 PbCl_2 、 ZnCl_2 の揮発率は、圧力の減少とともに増加し、10 kPa 以下では顕著となることが分かった。ここで 873 K における PbCl_2 の飽和蒸気圧が 0.5 kPa に対して、10 kPa 付近から揮発率が増加する原因について調べるために、回収物中の X 線回折分析を行い、重金属の化合物形態を調べた。その結果、鉛は、 KPb_2Cl_5

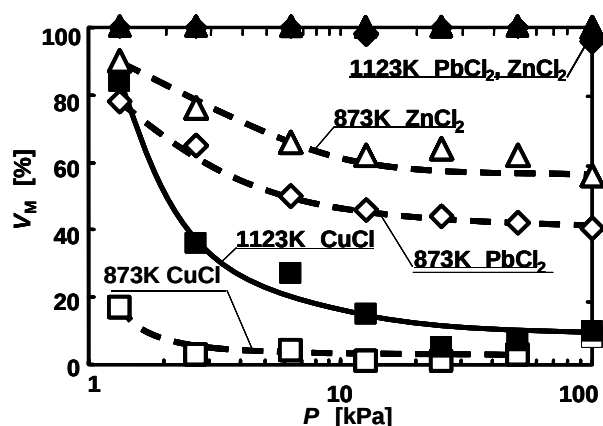


Fig. 10 Effect of Pressure on Volatilization of ZnCl_2 , PbCl_2 and CuCl : Temperatures 873 K and 1123 K: Time 120 min

という化合物を生成していることが認められた。一方、加熱温度 1123K では、 PbCl_2 、 ZnCl_2 はいずれの圧力でもほぼ 100%揮発し、銅は、1.3 kPa のときに約 85%揮発することが分かった。銅の揮発率が増加した原因としては、1123K における塩化銅の飽和蒸気圧が、6.5 kPa と、操作圧力が飽和蒸気圧以下になったためと考えられる。

3.2 多成分系重金属塩化物の揮発挙動

熔融飛灰中の多成分系重金属の揮発挙動について調べるために、単一重金属塩化物ならびに模擬飛灰 A からの各重金属の揮発量の経時変化を比較した結果を Fig. 11 に示す。本結果より、温度 973 K での ZnCl_2 、 PbCl_2 、 CuCl の揮発量は、保持時間に対して直線的に増加していることが分かる。これに対して、模擬飛灰 A からの ZnCl_2 、 PbCl_2 および CuCl の揮発量は、単一重金属塩化物のそれに比べて低く、保持時間 600 s での ZnCl_2 、 PbCl_2 および CuCl の揮発量は、 $1.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $0.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ および $0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ となることが分かった。その後、時間の経過とともに、 ZnCl_2 の揮発量の増加が緩やかとなり、保持時間 3600 s では約 $2.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ でほぼ一定となった。一方、 PbCl_2 の揮発量は保持時間の経過とともに増加し、実験開始 3600 s で $1.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ を示した。 CuCl は、ほとんど揮発が認められなかった。

この原因を調べるために、模擬飛灰 A の実験において各重金属塩化物の揮発時における金属の化合物形態を調べた。Fig. 12 に保持時間 600 s 後の回収物および残渣の X 線回折分析をおこなった結果を示す。本図より回収物および残渣ともに亜鉛、鉛および銅の化合物形態は、 ZnCl_2 、 PbCl_2 、 CuCl であることを確認した。

このことから、模擬飛灰 A での各重金属塩化物の見かけの揮発速度が、時間の経過とともに変化した原因としては、加熱初期では、 PbCl_2 および CuCl に比べて組成比の大きい ZnCl_2 が、揮発したのに対し、加熱後期では、 ZnCl_2 の揮発に伴って相対的に PbCl_2 の組成比が増加したため、 PbCl_2 の揮発量が増加したと考えられる。

【終章】

本研究では、熔融飛灰中重金属の高効率分離・回収のための本提案法の操作因子を明ら

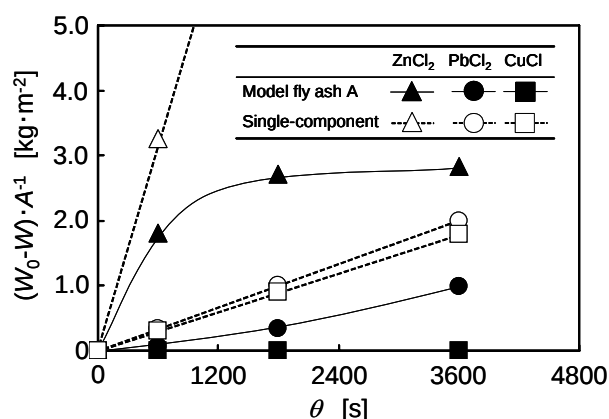


Fig. 11 Time change of volatilization rate of heavy metal chlorides at 973 K, 70 kPa

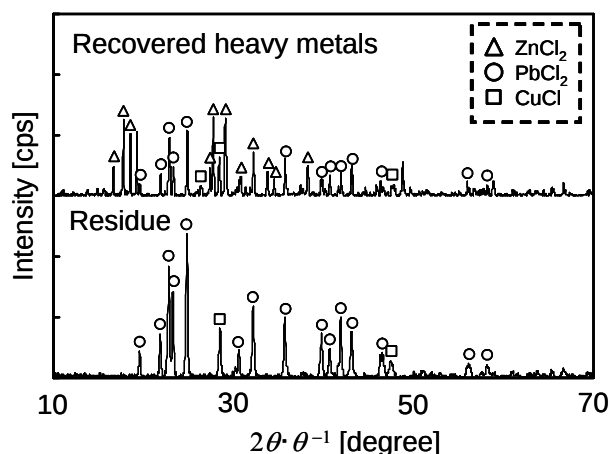


Fig. 12 XRD diffraction patterns of recovered heavy metals and residue of model fly ash A at 973 K, 70 kPa

かとした。今後の展望としては、本研究で得られた操作因子に基づいて種々の溶融飛灰からの重金属の揮発分離実験を行なう必要がある。具体的には、溶融飛灰は、溶融原料、溶融方式および捕集方式によって、含有金属形態(酸化物、硫酸化物等)とその固体内存在形態、および共存成分(NaCl, KCl, CaCl₂等)が異なることから、様々な種類の溶融飛灰を用いて重金属の回収率および回収純度を調べるとともに、残渣の溶出試験による安全性についても調べる必要がある。さらに本提案法によって処理できる廃棄物の適応範囲について把握するとともに、最近需要が増えつつある貴金属を含有した合金等からの金属の分離回収についても検討していく必要がある。

英語概要

【研究課題名】

Highly Efficient Separation and Recovery of Heavy Metals and Complete Detoxification of Solid Wastes by Chloride-Induced Volatilization under Reduced Pressure

【研究代表者及び所属】

Hitoki MATSUDA (Energy Engineering and Science, Nagoya University)

【共同研究者及び所属】

Yoshihiro KOJIMA (Ecotopia Science Institute, Nagoya University)

Mitsuhiro KUBOTA (Energy Engineering and Science, Nagoya University)

【要旨】

In the present work, a new method of chloride-induced volatilization combined with vacuum heating was proposed to recover heavy metals from solid wastes. In particular, the effect of chlorinating agent on heavy metal volatilization from molten fly ash and metal chlorides volatilization characteristic under reduced pressure were investigated.

As a result, the volatilization ratio of heavy metals was found to increase with the addition of inorganic chlorides and this increase was higher in order of CaCl₂ > NaCl > KCl. Subsequently, when the molten fly ashes were pretreated with HCl, almost 100% lead and zinc but only 10% copper were volatilized within 120 minutes at 1123 K under 101.3 KPa. When the pressure was reduced to 1.3 kPa, copper volatilization ratio increased to 85%. Then, metal chlorides volatilization rate was determined using metal chloride reagents, at 973 K and 70 kPa. The volatilization rates of ZnCl₂, PbCl₂, and CuCl were found to be constant when the metal chlorides were used separately. However, in the case of ZnCl₂-PbCl₂-CuCl mixture, ZnCl₂ volatilization rate decreased with the progress of ZnCl₂ volatilization. It was considered that ZnCl₂ volatilization rate was affected by coexisting metal chlorides of PbCl₂ and CuCl, which were volatilized simultaneously.

【キーワード】

Chloride Volatilization, Heavy Metal, Metal Chlorides, Molten Fly Ash, Reduced Pressure