I. 総合技術開発報告書概要

補助事業名 環境研究総合推進費補助金次世代循環型社会形成推進技術基盤整備事業

(平成 26 年度~平成 27 年度)

所 管 環境省

研究課題名 廃CRTファンネルガラス等の無害化技術の実証化研究

研究番号 3J142001

研究代表者名 門木秀幸(鳥取県衛生環境研究所)

総事業費 12,018,380円(うち平成27年度:6,868,765円)

国庫補助金 5,989,000円(うち平成27年度:3,415,000円)

研究事業期間 平成26年6月2日~平成28年3月31日

技術開発のキーワード ブラウン管ファンネルガラス、回転炉床、塩化揮発、鉛、落じん灰、金属回収

共同技術開発者 なし

成果の概要

1. はじめに(技術開発の背景等)

ブラウン管(Cathod Ray Tube: CRT)は、テレビ受像器、コンピューターのディスプレイ等として広く利用され、特にブラウン管型テレビは、我が国の高度経済成長とともに普及し、情報媒体として私たちの生活に欠かせない製品となった。しかし、液晶テレビ(LCD)等の薄型テレビの登場により、ブラウン管型テレビの需要は世界的にも減少している。我が国では、特定家庭用機器再商品化法(いわゆる家電リサイクル法)においてブラウン管型テレビの再商品化が義務付けられている。ブラウン管テレビのうちガラス部分はテレビの重量の約 $50\sim60\%$ を占めており、ブラウン管型テレビの再商品化を進めるためにはガラスの再商品化が不可欠である。

ブラウン管ガラスは、Ba、Srを含むパネルガラス、Pbを含むファンネルガラスに大きく分けられ、重量は少ないがパネルガラスとファンネルガラスを接合するフリットとネック部から構成されている。従来、CRT ガラスは、パネルガラスとファンネルガラスに分割(P/F 分割)され、ガラスカレットとして、新たなブラウン管の原料としてリサイクル(水平リサイクル)されてきた。しかし、テレビの需要がブラウン管型から薄型テレビに転換しつつある中、水平リサイクルの持続は困難である。

ブラウン管ガラスのうちファンネルガラスは、Pb0 を 20~30%含む鉛ガラスである。Pb は微量でも毒性を有する重金属であることから、ファンネルガラスをそのままで土木資材等の用途にリサイクルして環境中で利用することは困難である。ファンネルガラスから Pb を分離回収し、ガラスの無害化することが重要となる。

これまでの基礎的な研究により、 $Ca(OH)_2$ を添加することで効率的な Pb 除去を可能とする塩化揮発法を開発した。本研究は、実証試験によるファンネルガラスからの Pb 除去の連続処理技術の確立及び無害化したガラスのリサイクル技術の確立を目的とした。

さらに、一般廃棄物焼却残渣に含まれる金属資源の資源化を目的として、塩化揮発法を応用し一般廃棄物の落じん灰からの有用金属の分離回収について検討した。

2. 技術開発の目的

塩化揮発法によるファンネルガラスからの効率的な Pb 分離技術について、実証試験による連続処理技術の確立及び無害化したガラスのリサイクル技術の確立を目的とした。

具体的には次のことについて検討を行った。

・連続処理(連続投入・連続排出)の実証

ファンネルガラスの処理の実証実験を行うことを目的として設置した回転炉床式焼成炉を用いて、ファ ンネルガラスの塩化揮発処理の連続処理の実証を行う。

・ガラスからの Pb 除去・無害化の確認

ファンネルガラスからの Pb の揮発除去の確認を行うとともに、処理した後の処理物の環境安全性の確認評価を行う。

・Pb の分離回収

揮発除去した Pb は、実証施設における排ガス処理工程で回収するとともに、その品質について分析、評価を行う。

・処理物を利用した再生製品の試作

Pb 除去処理を行った後の処理物のリサイクル方法として、樹脂系断熱剤の原料(添加剤)としての有用性を検討する。

・焼却残渣(落じん灰)への応用

塩化揮発法の応用として、一般廃棄物焼却施設から排出される落じん灰から金属資源を回収することについて検討した。

また、実証実験施設は $1 \sim 2 \text{kg/}$ 時の処理能力を有する施設とした。本研究は廃 CRT ファンネルガラスの資源活用と Pb の環境影響の低減の達成を目的とするものである。

3. 技術開発の詳細

(1) 実証施設の概要

塩化揮発法でファンネルガラスの連続的な処理を行うために実証施設へ要求される技術的な事項は次のとおりと考えられる。

- ・ファンネルガラスと塩化剤等の混合物を定量的に供給できること。
- ・ファンネルガラスを急速加熱できること。
- ・十分な熱処理時間(最大2時間)を設定できること。
- 連続して熱処理及び連続的な排出が可能であること。
- ・揮発分離した Pb を回収可能な排ガス処理工程を有すること。

Pb の揮発分離はファンネルガラスの微粒子と塩化剤の混合物が高温で熱処理されことで、ガラス粒子の表面で重金属の塩素化反応が進行し、同時に揮発分離される。揮発率を向上させるにはガラス粒子の粒径を小さくし、粒子の表面積を十分に大きくする必要がある。しかし、Pb を含むファンネルガラスは低融点(軟化点:約 650℃)であるが、一方で塩化揮発の反応温度は重金属の塩化物を揮発させるために十分に高温である必要がある。(塩化鉛の沸点:約 950℃)。もし、ファンネルガラスを徐々に昇温して熱処理すると、Pb が塩化揮発される前にガラスの溶融がはじまり、その結果、ガラスの表面積が減少し、Pb の揮発分離が阻害されるとともに、焼成炉の炉材等と融着し炉を著しく損傷することが懸念される。ファンネルガラスガラスを急速に加熱することにより、ガラスが溶融する前に、Pb を揮発分離することで、焼成炉の中でガラスが溶融することなく熱処理を行うことが可能となると考えられる。そのために本実証研究では電気加熱方式の回転炉床式焼成炉を採用した。

この焼成炉では、まず試料としてファンネルガラスを $45 \mu m$ 以下になるまで粉砕を行い、塩化カルシウム等の薬剤と所定の割合で混合したものを作成する。あらかじめ炉内は昇温して高温 $(1,100^{\circ})$ に保持する。試料を定量供給装置に充填し、投入口より一定の時間間隔で連続的に投入する。投入された試料は炉床まで落下し、室温から高温まで急速に加熱処理され、Pb が揮発分離される。ガラスは Pb が分離されたために、溶融することなく、炉床との融着も防ぐことができる。炉床は回転し、試料は投入口から排出口までの間で熱処理される。熱処理時間は炉床の回転速度により調整される。焼成処理された試料(処理物)は、遮蔽板に引っかかることで、排出口に落とされ炉内から連続的に排出される。炉床と遮蔽板との間には僅かに隙間があいているため、一部の試料は炉内に残留する。また、揮発分離した塩化鉛は、ガス冷却塔での析出及びスクラバーにおける洗浄液への吸収により回収される。

平成27年度の最終的な実証施設の概要及び計測機器の位置を図1に示す。

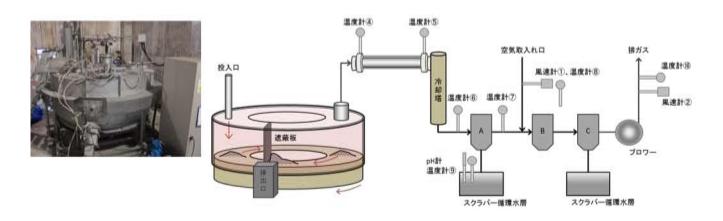


図1 実証施設の概要

(2) ファンネルガラスからの Pb 除去の実証試験結果

平成 26 年度の結果、実験室での予備試験の結果を踏まえた上で、平成 27 年度に投入量を 1.08kg/時間として実施した結果について以下にまとめる。

1) 試料調整

ファンネルガラスを微粉砕(〈45μm)して調整した。ファンネルガラスの Pb 含有量は 20. 6%であった。 2)方法

試料の投入量は 1.08kg/時間とした。 $CaCl_2 \cdot 2H_20$ 及び $Ca(OH)_2$ の配合条件は CI/Pb として 14、 $Ca(OH)_2/CI$ として 0.15 として試験を行った。スクラバーには水を循環水として注入し、スクラバーA、B、C の水量はあらかじめ計量した。スクラバーA の水にはあらかじめ NaOH を添加し、pH を 12 以上のアルカリ性とした。スクラバーA については、pH 及び水温センターを設置し、連続的に測定した。実験中は pH10 以上のアルカリ性を維持するために、pH 値が低下したら適宜 NaOH を添加した。炉床の回転速度は、投入口から排出口までの移動時間が 1 時間となるように設定した。焼成処理の間、炉内圧はアナログ圧力計で、 $-5\sim -3Pa$ に維持した。焼成炉の温度を 1,100 に昇温させた後、混合試料の投入を行った。投入は試料をあらかじめ 90g に小分けし、投入用の円筒に充填して、5 分毎に焼成炉内に投入した。

3) 実証試験結果

実証試験では、ファンネルガラスの連続投入及び連続的な熱処理に成功した。表1に実証試験の結果を示す。ここで、「排出物」とは、炉内の排出口位置に取り付けられている遮蔽板により投入物の一部が炉床から剥ぎ取られ炉内から連続的に排出されるものを示す。「炉内残留物(排出口)」とは、遮蔽板により炉床から落とされているが排出口に入らずに排出口付近に残留していた処理物を示す。「炉内残留物(炉床上)」とは、炉床上に残留していた処理物を示す。

「排出物」の含有量試験(環告 19 号法)結果は 59mg/kg となり基準値(150mg/kg)に適合した。溶出試験(環告 46 号法)結果は 0.003mg/L であり、基準値(0.01mg/L)に適合した。

「炉内残留物 (排出口)」は、含有量試験 (環告 19 号法) 結果は 50mg/kg となり、基準値 (150mg/kg) に適合した。溶出試験 (環告 46 号法) 結果は 0.002mg/L であり、基準値 (0.01mg/L) に適合した。

「炉内残留物(炉床)」は、含有量試験(環告 19 号法)は 175mg/kg であり、基準値(150mg/kg)を超過した。溶出試験(環告 46 号法)の結果は 0.007mg/L であり、基準値(0.01mg/L)に適合した。炉床から脱落した処理物(排出物、炉内残留物(排出口))の含有量、溶出量とも目標とする基準値まで処理されたことを確認した。一方、炉床上に接触して残留した処理物(炉内残留物(炉床))は比較的 Pb の残留濃度が高い結果となった。

揮発分離した Pb は冷却工程で回収される。その内、石英冷却管からは Pb 含有量が 67.3% (PbCl₂として 90.3%) の付着物として回収された。一方、スクラバーで回収された沈殿物は 56.5% (Pb (0H)₂として 65.8%) と比較的含有量が低かった。これは、排ガス系統の配管の腐食により配管に由来する Fe 等がスクラバーに混入したためと考えられた。

	公会 专具	全含有量 溶出試験					験		
	土占有里	環告 19 号	環	告 46 号		玛	景告 13 号		
	Pb	Pb	Pb	рН	EC	Pb	рН	EC	
	mg/kg	mg/kg	mg/kg		S/m	mg/kg		S/m	
排出物	159	59	0.003	10.81	2. 34	0.003	10. 7	2. 36	
炉内残留物(排出口)	179	50	0. 002	11. 48	1.56	0. 002	11.5	1.57	
炉内残留物 (炉床)	883	172	0. 007	11.69	0. 246	0.007	11. 7	0. 246	
基準値	_	150	0. 01	_	_	0.3	_	_	

表 1 処理物の分析結果

4)物質収支

図 2 に Pb の物質収支の結果を示す。投入したファンネルガラス中の Pb の総量に対して約 0.21%がガラス中に残留したと推計された。この結果から Pb の除去率は 99.8%であった。揮発した Pb についてスクラバーA での回収量は、 $130\,g$ (30%)に対して、スクラバーB 及びスクラバーC では、それぞれ $1.7\,g$ (0.39%) と $1.3\,g$ (0.3%) と低値であった。石英冷却管での回収量は、 $26\,g$ (6.0%) であった。排ガス冷却工程全体での回収量は実測できなかったため、以上のデータと排ガスの測定結果から算出すると、排ガス冷却工程全体で、 $270\,g$ (65%) が除去、回収されていると推計された。

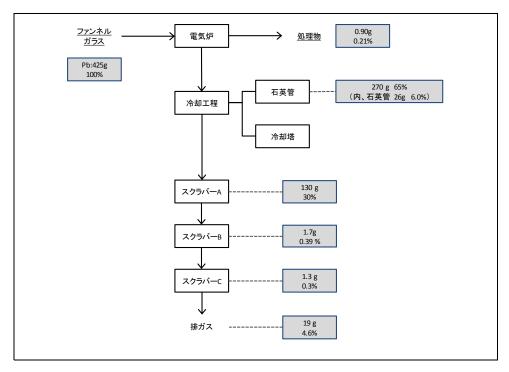


図2 Pbの物質収支

5)回収物の XRD 分析

石英冷却管の付着回収物の分析から、Pb は塩化物として回収されたことが確認された。ファンネルガラスを処理した後の処理物の主成分は珪酸カルシウムであることが確認された。

(3) 処理物を利用した再生製品の試作試験

Pb 揮発除去後の処理物の再生利用方法として、樹脂系の断熱材の添加剤としての有用性を確認するために、実際に処理物を利用して断熱材の試作及び試験を行った。

試作方法は、樹脂、炭酸カルシウム等の充填剤と混練して、まず比較体(ファンネルガラス処理物は使用しないもの)を作成した。また、充填剤の一部をファンネルガラス処理物に置き換えて、その添加量を30wt%、40wt%、50wt%の3条件として試作した。図3に試作した断熱材の外観写真を示す。



図 3 ファンネルガラス処理物を添加した断熱剤:添加量 50wt%

3)性能評価結果

表 2 に性能試験の評価結果を示す。

項目		比較体 添加量 30wt%		添加量 40wt%	添加量 50wt%	
曲げ強度	曲げ強度 N/mm²		0. 28 0. 35		0. 38	
圧縮強度	${\sf N/mm^2}$	0. 18	0. 24	0. 24	0. 23	
引張強度	N/mm^2	0.30	0. 33	0. 37	0. 38	
熱伝導率	W/mK	0. 047	0.046	0.045	0.045	
吸水量	$g/100cm^2$	0. 02	0. 02	0. 01	0. 02	
燃焼試験	${\sf MJ/m^2}$	4	4	4	4	

表 2 試作した断熱剤の性能評価の結果

試作試験の結果、ファンネルガラス処理物の添加量を 50wt%まで増加させても断熱剤として発泡・成型が可能であることが確認された。添加量の増加は、曲げ強度、圧縮強度、引張強度を向上させた。一方、熱伝導率及び燃焼試験については、添加量の増加は性能へ影響しなかった。この結果からファンネルガラス処理物は断熱剤の材料として有用であると考えられた。

(4)経済性評価

回転炉床式焼成炉の設計及び平成 27 年度の実証試験の結果等を基礎として、ファンネルガラスの処理コストの試算を試みた。費用については約 40%を薬品費が占める結果となった。塩素化剤などの薬品費の低減が課題であることが示された。ファンネルガラスの処理コストは約 83 円/kg~と試算された。

(5) 焼却残渣 (落じん灰) への応用

一般廃棄物焼却残渣のリサイクルは、一般廃棄物の再資源化率の向上、最終処分場の延命化に大きく寄与することとなる。灰溶融処理は焼却残渣等の減容化及びスラグ、メタル分離による金属回収が可能であり、焼却灰の無害化及び資源化技術として普及が図られてきた。しかし近年は、地球温暖化対策として CO2 排出量削減の必要性や維持管理経費が高いこと等の問題が指摘されている。今後、灰溶融処理の見直しとともに、灰溶融処理以外の資源化方法の検討が必要である。

一般廃棄物焼却施設(ストーカー式)から排出される落じん灰は Cu、Zn、Pb 等の金属の含有量が高く、 貴金属である Au 等も含まれている。金属濃度が高い落じん灰を焼却灰と分離排出し、落じん灰中の金属を 分離回収することができれば、焼却残渣に含まれる金属資源の有効利用を図るとともに、焼却灰中の重金 属濃度を低減させ、再資源化に伴う環境影響の低減に寄与することが期待される。

そこで本研究では、塩化揮発法の応用として落じん灰に含まれる金属の分離技術について検討した。図4に落じん灰に塩素化剤として $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を添加して揮発分離処理を行った結果を示す。

塩化剤として $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を添加して揮発処理を行った結果、Cu、Zn、Pb、Au については、塩化剤の添加量の増加とともに揮発率が上昇し、2mmol-Cl/g で 80%以上、4mmol-Cl/g で 90%以上の揮発率が得られた。 Ni、Mn については、Cl の添加量が 4mmol-Cl/g 以上において揮発率の上昇が見られた。Fe、Cr は、ほとんど揮発分離されなかった。この結果から Cl の添加条件によって、落じん灰からの Cu、Zn、Pb、Au の選択的な分離が可能であることが示された。Pb は有害な重金属であり Pb の除去は、落じん灰を土木資材等として利用する上でも重要である。落じん灰を分離排出し、塩化揮発による金属回収を行うことで、溶融処理に替わる焼却灰中の金属資源リサイクル技術としての活用が期待された。

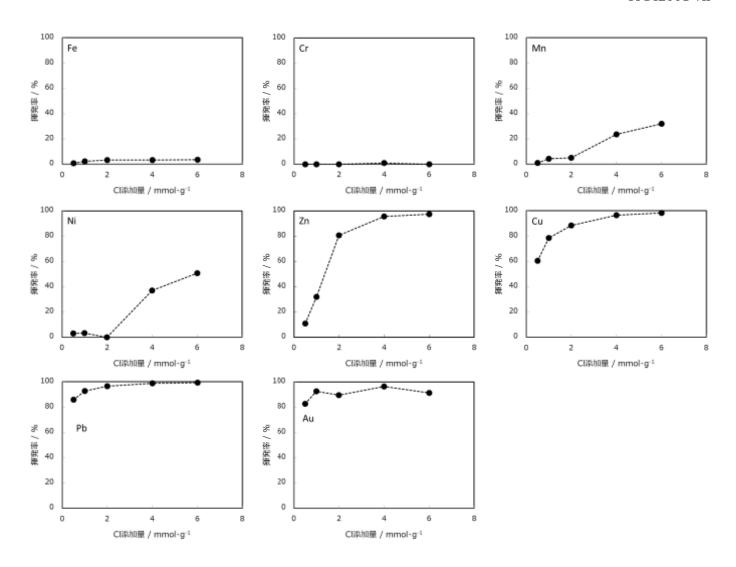


図 4 落じん灰の Au 揮発率と塩化剤の添加量 熱処理条件:温度:1,100℃、処理時間:2 時間、Cl源:CaCl₂・2H₂0

4. 実証施設の設置場所等

鳥取県境港市昭和町 5-17 三光(株)敷地内

5. 開発した技術がもたらす効果

(1)技術的貢献度

ファンネルガラスからの Pb 除去については、塩化揮発法に関する先行研究の成果により、99.9%以上の極めて高い除去率を達成し、特許出願中である。しかし、バッチ試験での結果が実証スケールでの連続処理が技術的に実施可能かどうかは不明であった。ファンネルガラスの連続的な処理には急速加熱が重要と考えられ、炉体との融着による閉塞の問題も想定される。本研究ではこれらの課題に対応するために回転炉床式の焼成炉を用い、塩化揮発による Pb 除去処理を実証することに成功した。Pb の除去率は 99%以上、処理した後のガラス処理物は土壌汚染対策法の基準値に適合することを確認した。また、処理物のリサイクル方法の一つとして断熱剤の添加剤としての有効性を技術的に確認した。ブラウン管ファンネルガラスの循環利用が不可能な現状をふまえて開発した本技術は、使用済みファンネルガラスがら Pb を除去してガラスを無害化し再資源化する新たなリサイクル技術となる。また、本技術は焼却残さ(落じん灰)

からの有用金属の回収技術としての応用が可能である。

(2) 得られた成果の実用化

今後、世界的にもブラウン管テレビの需要の減少にともない大量に発生するブラウン管ガラスの適正な処理が必要となると考えられる。特に、Pb を高濃度に含有するファンネルガラスについては環境への影響に留意する必要ある。本研究では、ファンネルガラスからの塩化揮発による Pb 除去及びリサイクルが技術的に実施可能であることが確認し、活用が期待される。しかし、処理コストについては、よりいっそうの削減が必要と考えられ、今後の課題である。落じん灰中の有用金属の回収技術としての塩化揮発法の応用についても検討した。これまで一般廃棄物焼却灰のリサイクル技術として実施されている溶融処理は焼却残渣等の減容化及びスラグ、メタル分離による金属回収を可能とする。しかし CO2 排出や維持管理経費等の問題も指摘され、今後、灰溶融処理の見直しとともに、灰溶融処理以外の資源化方法が求められる。本研究の成果により塩化揮発法が落じん灰からの有用金属の分離技術として応用可能であることを確認した。落じん灰は金属濃度が高く、焼却施設から分離排出し、含有する金属を回収・リサイクルすれば、金属資源の有効利用と焼却灰中の重金属による環境負荷の低減に寄与することが期待される。

(3) 社会貢献への見込み

使用済みブラウン管ファンネルガラスは、今後世界的に発生量が増加すると推測され、開発した技術はPbを含むガラスの無害化によるリサイクルの推進に寄与するものと期待される。また、落じん灰に関する成果は、国内の一般廃棄物の焼却灰を想定したものである。溶融処理の見直しにより従来メタルとして回収されていた金属資源がリサイクルされなくなる可能性がある。焼却残渣の全てから金属の回収を行うのではなく、金属の含有量が高い落じん灰を分離して焼却施設から排出し、そこから金属資源を塩化揮発処理により分離回収することで、貴金属を含む有用金属の再資源化に貢献することができる。我が国は金属資源の多くを海外に依存しており、そのリサイクルは資源の安定供給の観点からも重要である。焼却灰そのもののPb等の重金属の含有量の低減と落じん灰からの重金属の分離による無害化により、環境負荷の削減にも貢献し、処分場の延命化にもつながるものと考えられる。

6. 技術開発の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

特に記載すべき事項はない

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

(2) 主な口頭発表(学会等)

1) 小林拓史、門木秀幸、成岡朋弘、有田雅一、三輪昌輝、江澤あゆみ: 平成 26 年度廃棄物資源循環 学会春の研究発表会 (2014)

「塩化揮発法によるブラウン管ファンネルガラスからの鉛分離技術の実証」

2) 小林拓史、門木秀幸、成岡朋弘、有田雅一、三輪昌輝、江澤あゆみ:地域イノベーション創出 2014 in とっとり(2014)

「塩化揮発法によるブラウン管ファンネルガラスからの鉛分離技術の実証」

- 3) 門木秀幸、居藏岳志、成岡朋弘、藤森崇、吉岡敏明:第57回鳥取県公衆衛生学会(2014) 「廃ブラウン管ファンネルガラスからの鉛除去技術の実証」
- 4) 門木秀幸、居藏岳志、成岡朋弘、藤森崇、吉岡敏明:第60回中国地区公衆衛生学会(2014) 「塩化揮発による廃ブラウン管ファンネルガラスからの鉛除去」
- 5) 門木秀幸、居藏岳志、成岡朋弘、藤森崇、吉岡敏明:平成 26 年度全国環境研究協議会廃棄物資源 循環学会年会併設研究発表会(2014)

「塩化揮発による廃ブラウン管ファンネルガラスからの鉛除去」

6) 小林拓史、門木秀幸、成岡朋弘、有田雅一、三輪昌輝、江澤あゆみ:山陰発技術シーズ発表会 in とっとり 2014 (2014)

「塩化揮発法によるガラスからの重金属の分離技術」

7) 小林拓史、門木秀幸、成岡朋弘、有田雅一、三輪昌輝、江澤あゆみ:第 41 回環境保全・公害防止 研究発表会(2014)

「廃ブラウン管ファンネルガラスからの鉛除去技術の実証 (第1回)」

8) 小林拓史、門木秀幸、成岡朋弘、有田雅一、三輪昌輝、江澤あゆみ、吉川正明:平成 27 年度廃棄 物資源循環学会春の研究発表会 (2015)

「塩化揮発法によるブラウン管ファンネルガラスからの鉛分離技術の実証」

- 9) 門木秀幸:山陰(鳥取・島根)発 新技術説明会(2015) 「塩化揮発法による廃ガラスからの重金属の分離」
- 10) 小林拓史、門木秀幸、成岡朋弘、有田雅一、三輪昌輝、江澤あゆみ、吉川正明:第 58 鳥取県公 衆衛生学会(2015)

「廃ブラウン管ファンネルガラスからの鉛除去技術の実証」

7. 研究者略歴

研究代表者:門木 秀幸

鳥取大学大学院工学研究科修了、工学博士、現在、鳥取県衛生環境研究所リサイクルチーム長

共同技術開発者

なし

Ⅱ. 総合技術開発報告書

3J142001 廃CRTファンネルガラス等の無害化技術の実証化研究

[要旨]

ブラウン管(Cathod Ray Tube: CRT)型テレビに使用されているブラウン管ガラスは、主にパネルガラス、ファンネルガラスから構成される。ファンネルガラスは Pb を 20%~30%程度含むガラスである。リサイクルのためには Pb の環境への影響に配慮する必要がある。本研究では、ファンネルガラスから Pb を塩化揮発法により分離し、ガラスを無害化する技術について実証することを目的とした。実証施設の方式は回転炉床式焼成炉とした。塩化揮発法は微粉砕したガラスに塩化剤を混合し、ガラス中の PbO を塩素化し、微粒子表面から揮発分離する方法である。

実証試験の結果、ファンネルガラスからの Pb 除去について連続的な処理に成功した。予備試験の結果からファンネルガラス (Pb: 20.6%) に対して $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ の添加量は Cl/Pb=14 (ファンネルガラス中の Pb に対する添加した Cl のモル比)、 $Ca(OH)_2$ の添加量は $Ca(OH)_2/Cl=0.15$ (添加した Cl に対する $Ca(OH)_2$ のモル比)とした。投入量 1.08kg/時間で処理を行った処理物について Pb の分析を行った。この結果、土壌汚染対策法の含有量試験(環境省告示 19 号法)の結果は 59mg/kg となり、基準値 150mg/kg に適合した。物質収支の試算を行った結果、投入した Pb に対して処理物に残留する Pb は 0.21%であり、約 99.8%の高い除去率を達成した。揮発した $PbCl_2$ は 排ガス処理工程で回収された。Pb の約 65%が排ガス冷却工程において、約 30%が一段目のスクラバーにおいて回収されたことが試算された。

Pb の除去処理を行った後の処理物を利用して断熱材の試作を行った。処理物の添加量を 50wt% まで増加させても断熱材として発泡・成型が可能であることを確認した。試作した断熱剤の物性 評価の結果、処理物の添加量の増加により強度は向上した。また、以上の結果からファンネルガラスの処理コストの試算を行った。

さらに、塩化揮発法の一般廃棄物落じん灰への適用について検討した。落じん灰には、Fe、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、Au 等の有用金属が含有している。落じん灰に塩化剤として $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を添加して 1,100 で熱処理し、各金属の揮発率を分析した。Cu、Zn、Pb、Au の揮発率は 90%以上と高い揮発率が得られ、選択的な分離が可能であると考えられた。この成果により、塩化揮発法は焼却灰中の金属資源リサイクル技術としての活用が期待される。

1 はじめに

(1) 背景

ブラウン管(Cathod Ray Tube: CRT)は、テレビ受像器、コンピューターのディスプレイ等として広く利用され、特にブラウン管型テレビは、我が国の高度経済成長と伴に普及し、情報媒体として私たちの生活に欠かせない製品となった。しかし、液晶テレビ(LCD)等の薄型テレビの登場により、ブラウン管型テレビの需要は世界的にも減少している。

我が国では、特定家庭用機器再商品化法(いわゆる家電リサイクル法)において、ブラウン管型テレビの再商品化が義務付けられている。ブラウン管テレビのうちガラス部分は、テレビの重量の約50~60%を占めており、ブラウン管型テレビの再商品化を進めるためにはガラスの再商品化が不可欠である。

ブラウン管ガラスは、Ba、Sr を含むパネルガラス、Pb を含むファンネルガラスに大きく分けられ、重量は少ないがパネルガラスとファンネルガラスを接合するフリットとネック部から構成されている。

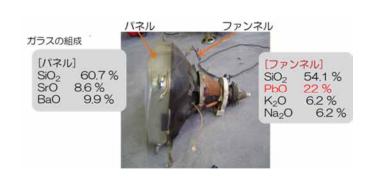


図1 ブラウン管ガラスの組成1)

従来、ブラウン管ガラスは、パネルガラスとファンネルガラスに分割(P/F 分割)され、ガラスカレットとして、新たなブラウン管ガラスの原料としてリサイクル(水平リサイクル)されてきた。しかし、近年テレビの需要はブラウン管型から薄型テレビに転換しつつある。特に、我が国では、2011年のテレビ放送の地デジ化により廃ブラウン管型テレビの排出量が増加するとともに、不法投棄等の不適正処理の増加が報告された。今後、水平リサイクルの停止により、不適正な処理による環境汚染の未然防止が必要とされる。

ブラウン管ガラスのうち、テレビの後ろ側のファンネルガラスは、PbO を 20~30%含む鉛ガラスである。Pb は微量でも毒性を有する重金属であることから、ファンネルガラスをそのままで土木資材等の用途にリサイクルして環境中で利用することは困難である。また、最終処分を行う場合、Pb の溶出 ²⁾の問題が指摘されている。

一方、Pb はバッテリー原料等として世界的な需要は高く、307 万 t (2006 年) もの鉛鉱石を生産しており、ファンネルガラス中の Pb を金属資源として分離・再利用することも重要である。また、ガラスを無害化し、リサイクルすることで持続的な廃ブラウン管のリサイクルを達成することが期待される。

(2) 塩化揮発法の概要

本研究では、塩化揮発法によりファンネルガラスからの Pb 分離技術の確立を目的とした。

塩化揮発法は、金属または金属化合物に、無機または有機塩素化合物あるいは塩化水素などの 塩化剤を反応させて金属塩化物を生成させることで、揮発分離する方法である。本実証研究の基 礎となった研究成果³⁾の概要について以下に説明する。

1) PVC による Pb の塩化揮発

図 1 にブラウン管ファンネルガラスに塩化剤としてポリ塩化ビニル (PVC) を添加して、塩化揮発試験を行った結果を示す。ここで、Cl/Pb は、添加した PVC 中の Cl とファンネルガラス中のPb のモル比を示す。また、残留 Pb 濃度は、塩化揮発処理を行った後の残渣中のPb 含有量を示す。

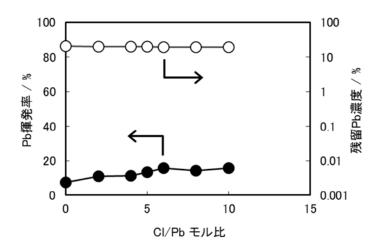


図 2 PVC 添加量と Pb 揮発率及び残留 Pb 濃度 Cl/Pb: 鉛ガラス中の Pb と添加した Cl のモル比、 焼成時間: 2hr、温度 1,100℃、粒径: <45μm

PVC を塩化剤とした場合、添加量を増加させても Pb 揮発率は約 16%と低く、除去が不十分であった。PVC と Pb の反応は、第 1 段階として、PVC の熱分解に伴う HCl の放出が起こり、次に、HCl とガラス中の PbO が反応してガラス粒子の表面から PbCl₂ が揮発分離される(式 1)と考えられる。

$$SiO_2$$
-PbO(s)+HCl(g) $\rightarrow SiO_2(s)$ +H₂O(g)+PbCl₂(g) ($\stackrel{\bigstar}{\precsim}$ 1)

しかし、PVC が熱分解して HCI を放出する温度は、約 250~350℃と低い。1,100℃の高温下で熱処理すると熱分解が急激に進行し、HCI が発生とともに速やかに揮散してしまうと考えられる。この結果、ガラス中の PbO と十分に反応が進まないため、PVC による Pb 揮発率は低値となったと考えられた。

そこで、PVC を塩化剤として添加したとき、Pb と Cl の反応を補助する薬剤として Ca(OH) $_2$ の添加効果について検討を行った。図 $_3$ に PVC と Ca(OH) $_2$ を添加して揮発試験を行った結果を示す。ここで、Ca(OH) $_2$ 添加量は、添加した Cl と Ca(OH) $_2$ のモル比が $_3$ 0.75 となるように添加した。

PVC に $Ca(OH)_2$ を併せて添加した結果、Pb 揮発率は大きく増加した。PVC の添加量が Cl/Pb=10 のとき、Pb 揮発率は 99.96%と極めて高い値が得られた。処理後のガラス中の Pb 含有量は 89mg/kg となった。この値は、土壌汚染対策法の含有量基準(指定区域指定基準)に適合するものである。 $Ca(OH)_2$ を添加することで、PVC による Pb の揮発分離が可能となったのは、PVC の熱分解により発生する HCl を $Ca(OH)_2$ が捕捉し、PbO と Cl との反応の補助的な役割を行うためと考えられた。

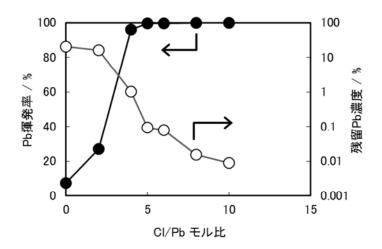


図 3 PVC 及び Ca(OH)₂ 添加による塩化揮発試験の結果 Ca(OH)₂ 添加量:Ca(OH)₂/Cl=0.75、Cl/Pb: 鉛ガラス中の Pb に対する添加した Cl のモル比、焼成時間:2hr、温度 1,100℃、粒径:<45μm

2) CaCl₂·2H₂O による Pb の塩化揮発

 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を塩化剤とした時の Pb 揮発率と処理後のガラス中の Pb 含有量の結果を図 4 に示す。 ここで、Cl/Pb は、添加した $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 中の Cl とファンネルガラス中の Pb のモル比を示す。

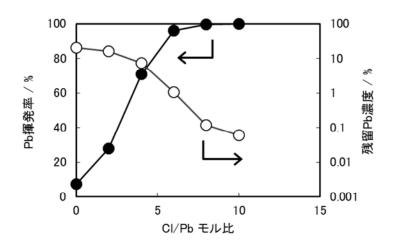


図 4 CaCl₂·2H₂O の添加量と Pb 揮発率及び残留 Pb 濃度 Cl/Pb:鉛ガラス中の Pb と添加した Cl のモル比、焼成時間:2hr、温度 1,100℃、粒径:<45μm

 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を塩化剤とした場合、Clの添加量の増加とともに Pb 揮発率は上昇し、Cl/Pb=10 では、Pb 揮発率は、99.75% となった。処理後のガラス中の Pb 含有量も 600mg/kg まで低下した。処理後のガラスは、白色の焼成物となっており、透明なガラス状に溶融していなかった。ファンネルガラスと $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ の反応は次式により進むと考えられる。

$$SiO_2$$
-PbO (s) $+CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (l) $\rightarrow CaSiO_3$ (s) $+ PbCl_2$ (g) $+H_2O$ (g) (\sharp 2)

鉛ガラスの軟化点(約 650 $^{\circ}$ C) は低いが、鉛ガラスと塩化剤の混合物を 1,100 $^{\circ}$ Cで急速に加熱することにより鉛ガラスが溶融する前に、PbO が PbCl₂ (沸点:950 $^{\circ}$ C) として揮発除去され、結果として、ガラスの融点が上昇する。このためガラスは溶融しないで粒子の表面積が大きい状態のまま、Pb の揮発が促進されると考えられた。

3) CaCl₂に対する Ca(OH)₂の添加効果

図 4 に CaCl₂·2H₂O と併せて Ca(OH)₂を添加して揮発試験を行った時の結果を示す。

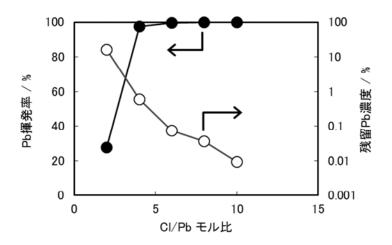


図 5 CaCl₂·2H₂O 及び Ca(OH)₂ 添加による塩化揮発試験の結果 Cl/Pb:鉛ガラス中の Pb と添加した Cl のモル比、焼成時間: 2hr、温度 1,100℃、粒径: <45μm

ここで、 $Ca(OH)_2$ 添加量は $Ca(OH)_2/Cl=0.25$ とした。 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ についても、 $Ca(OH)_2$ を添加することで Pb 揮発率は向上することが確認された。 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 添加量を Cl/Pb=10、 $Ca(OH)_2$ 添加量を $Ca(OH)_2/Cl=0.25$ としたとき、Pb 揮発率は、99.96%、残留 Pb 濃度は 93mg/kg まで低減された。 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を塩化剤とした場合でも $Ca(OH)_2$ を添加することで、Pb 揮発率は大きく向上した。

以上の結果から塩化剤が PVC 、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ のいずれを用いても $Ca(OH)_2$ を添加することでファンネルガラスからの Pb について 99.9%以上の除去率を得ることができた。処理した後の Pb 含有量は土壌汚染対策法の基準に適合することが確認された。

以上のバッチ試験の結果を基礎として、ファンネルガラスの無害化が連続的に実施可能かどうかを検討し、Pb 及び無害化されたガラスのリサイクル方法の確立を目的として、ブラウン管ファンネルガラスの連続的な処理の実証を行うこととした。実証試験においては、塩化剤は排ガスの発生量がより少なく実証試験機の設計が比較的容易な CaCl₂・2H₂O を用いた。

2. 技術開発の目的

これまでの塩化揮発によるファンネルガラスからの Pb 除去に関する研究成果を元に、本実証研究では、ファンネルガラスからの Pb 除去技術について連続的な処理の実証を行う。また、分離回収した Pb 及び無害化処理したガラスの両方をリサイクルすることを目的として技術的な検討を行う。

具体的には次のことについて検討を行った。

・連続処理(連続投入・連続排出)の実証

ファンネルガラスの処理の実証実験を行うことを目的として設置した回転炉床式焼成炉を用いて、ファンネルガラスの塩化揮発処理の連続処理の実証を行う。

・ガラスからの Pb 除去・無害化の確認

ファンネルガラスからの Pb の揮発除去の確認を行うと伴に、処理した後の処理物の環境安全性の確認評価を行う。

・Pb の分離回収

揮発除去した Pb は、実証施設における排ガス処理工程で回収するとともに、その品質について分析、評価を行う。

- ・処理物を利用した再生製品の試作
- Pb 除去処理を行った後の処理物のリサイクル方法として、樹脂系断熱剤の原料(添加剤)としての有用性を検討する。
- ・焼却残渣(落じん灰)への応用

また、実証実験施設は 1~2kg/時の処理能力を有する施設とした。本研究は廃 CRT ファンネルガラスの資源活用と Pb の環境影響の低減の達成を目的とするものである。

3 技術開発の詳細

(1) 実証施設の概要

塩化揮発法でファンネルガラスの連続的な処理を行うために実証施設へ要求される技術的な事項は次のとおりと考えられる。

- ・ファンネルガラスと塩化剤等の混合物を定量的に供給できること。
- ・ファンネルガラスを急速加熱できること。
- ・十分な熱処理時間(最大2時間)を設定できること。
- ・連続した熱処理及連続的な排出が可能であること。
- ・揮発分離した Pb を回収可能な排ガス処理工程を有すること。

このうち特に2番目の要件が技術的にも難しく重要となると考えられた。Pb の揮発分離は、ファンネルガラスの微粒子と塩化剤の混合物が高温で熱処理されことで、ガラス粒子の表面で Pb の塩素化反応が進行し、同時に揮発分離される。揮発率を向上させるにはガラス粒子の粒径を小さくし、粒子の表面積を十分に大きくする必要がある。しかし、Pb を含むファンネルガラスは低融点(軟化点:約 650℃)であるが、一方で塩化揮発の反応温度は重金属の塩化物を揮発させるために十分に高温である必要がある。(塩化鉛の沸点:約 950℃)。もし、ファンネルガラスを徐々に昇温して熱処理すると、Pb が塩化揮発される前にガラスの溶融がはじまり、その結果、ガラスの表面積が減少し、Pb の揮発分離が阻害されるとともに、焼成炉の沪材等と融着し炉を著しく損傷することが懸念される。ファンネルガラスを急速に加熱することにより、ガラスが溶融する前に、Pb を揮発分離することで、焼成炉の中でガラスが溶融することなく熱処理を行うことが可能となると考えられる。そのために本実証研究では電気加熱方式の回転炉床式焼成炉を採用した。実証施設の概要を図 6 に示す。

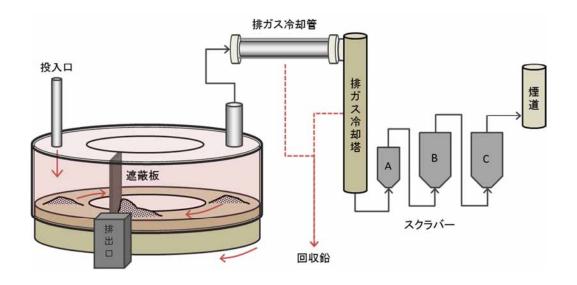
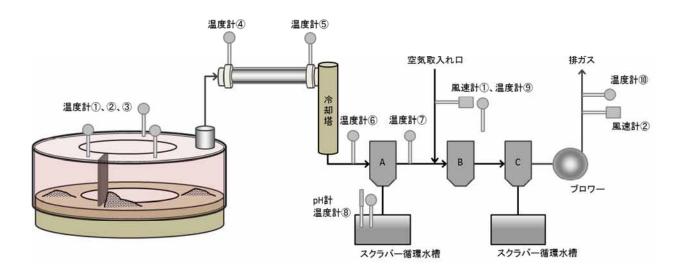


図6 実証施設の概要

この焼成炉では、まず試料としてファンネルガラスを $45\mu m$ 以下になるまで粉砕を行い、 $CaCl_2$ ・ $2H_2O$ 等の薬剤と所定の割合で混合したものを作成する。あらかじめ炉内は昇温して高温 $(1,100^{\circ}C)$ に保持する。試料を定量供給装置に充填し、投入口より一定の時間間隔で連続的に投入する。投入された試料は炉床まで落下し、室温から高温まで急速に加熱処理され、Pb が揮発分離される。ガラスは溶融することなく炉床との融着による炉内の閉塞の問題もない。

炉床は回転し、試料は投入口から排出口までの間で熱処理される。熱処理時間は炉床の回転速度により調整される。焼成処理された試料(処理物)は、遮蔽板に引っかかることで、排出口に落とされ炉内から連続的に排出される。炉床と遮蔽板との間には僅かに隙間があいているため、一部の試料は炉内に残留する。また、揮発分離した Pb は、排ガス冷却工程での析出及びスクラバーにおける洗浄液への吸収により回収される。平成 27 年度の最終的な実証施設における計測機器の場所及び写真を図 7~27 に示す。



温度計	温度計①、②、③	焼成炉内の温度を3ゾーンに分けて温度を計測
	温度計④	排ガス冷却管入口温度
	温度計⑤	排ガス冷却管出口(冷却塔入口)温度
	温度計⑥	スクラバー入口温度
	温度計⑦	スクラバー出口温度
	温度計⑧	風量計付属温度計 (取入れ空気の温度)
	温度計⑨	スクラバー循環水の温度
風速計	風量計①	空気取り入れ口の風量(ブロワーの吐出量の調整ができ
		ないため、空気の取入れを行って炉内の圧力を調整)
	風量計②	排ガスの風量を計測
pH 計	pH計(温度計付	スクラバーA の循環水の pH 測定(スクラバー循環水は
	き)	NaOH により pH 調整)

図 7 回転炉床式焼成炉における計測機器の位置



図8 回転炉床式焼成炉の外観

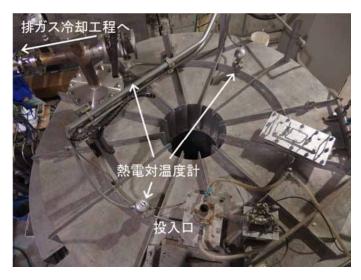


図 9 焼成炉の上部

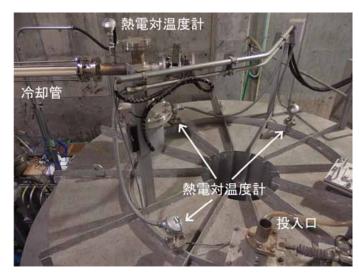


図 10 焼成炉の上部



図 11 炉床回転部



図 12 排出口



図 13 操作盤から見た焼成炉



図 14 炉内圧力計 (アナログ式)



図 15 排ガス冷却工程



図 16 炉本体と排ガス冷却工程の配置



図 17 石英製排ガス冷却管



図 18 冷却塔



図19 冷却塔及びスクラバーAの配置



図 20 スクラバーA



図 21 スクラバーA 出口の温度計⑥



図 22 空気取入口、スクラバーBの配置



図 23 空気取入れ口の風量計①



図 24 スクラバーB



図 25 スクラバーC

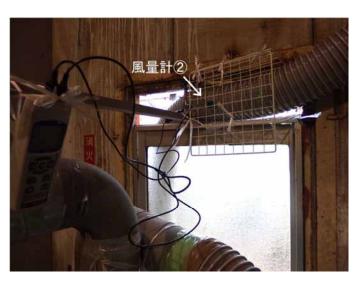


図 26 排ガス出口の風量計②

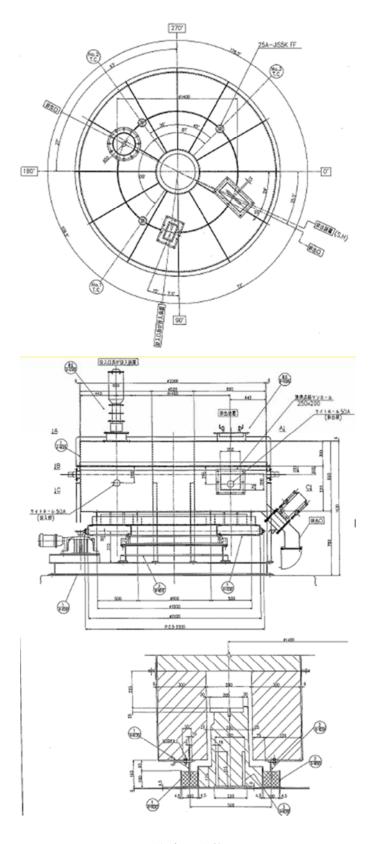


図 27 焼成炉本体の図面

(2) 塩化揮発処理の予備試験

平成 26 年度までの実証試験の結果については、巻末に資料集としてまとめた。平成 26 年度には、ファンネルガラスの塩化揮発処理について実証試験を行ったが、Cl/Pb=10、 $Ca(OH)_2/Cl=0.25$ 、焼成温度 1,100 $\mathbb C$ で処理を行ったが、処理物の含有量(環告 19 号試験)は基準値を超過した。投入試料のペレット化、焼成温度の上昇(1,150 $\mathbb C$)について試験を行ったが十分に改善されなかった。しかし、配合を Cl/Pb=12、 $Ca(OH)_2=0.20$ とした試験では、含有量(環告 19 号試験)の基準値への適合が確認された。

すなわちファンネルガラスの塩化揮発条件として、塩化剤($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)、添加剤($Ca(OH)_2$)の添加量は Pb の揮発率に大きく影響を与える。そこで平成 27 年度はファンネルガラスに対する $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 及び $Ca(OH)_2$ の詳細な添加条件について、実験室内でのバッチ試験により予備試験を行って最適条件を決定することとした。

1) 材料

ブラウン管ファンネルガラスを粉砕し、目開き $45\mu m$ の篩を通過させて試料を作成した。用いたファンネルガラスの Pb 含有量は 20.1 wt% であった。

2) 実験方法

ファンネルガラス $0.4\,\mathrm{g}$ 、塩化剤として $\mathrm{CaCl_2\cdot 2H_2O}$ (和光純薬工業社製、特級)、及び $\mathrm{Ca(OH)_2}$ (和光純薬工業社製、特級)を所定の重量を計量し、メノウ乳鉢で十分に混合した後、アルミナるつぼに移し入れた。 $1,100^{\circ}$ に加熱した管状電気炉に試料を入れ、炉内に $0.4\mathrm{L/min}$ の流速で、純空気を流しながら、2 時間加熱して、 Pb を揮発除去した。るつぼを室温に取り出して冷却し、焼成された試料とるつぼの質量と事前に計量したるつぼの質量から、焼成後の試料の重量を算出した。

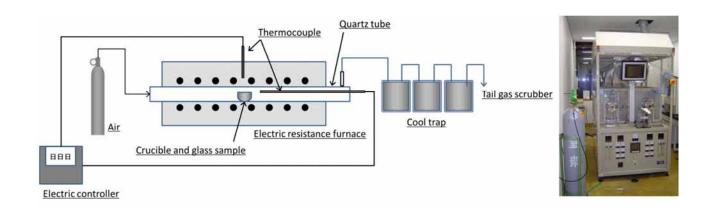


図 28 管状電気加熱炉

3)分析方法

焼成した試料をるつぼごと 200mL の PTFE 製容器に入れた。純水 80mL、フッ化水素酸 10mL、硝酸 10mL を加え、容器を密閉し、2 時間、超音波洗浄機により、超音波を照射して、試料を分

解した。次に、分解液を PTFE 製の $500 \, \text{mL}$ メスフラスコに移し入れ、るつぼ及び分解容器を硝酸 $15 \, \text{mL}$ で洗い込んだのち、純水で希釈して $500 \, \text{mL}$ に定容した。ICP 発光分光分析装置(セイコーインスツルメンツ社、SPS3500)で分解液中の Pb の濃度を分析し、ガラス中に残留する Pb 含有量及び Pb 揮発率を算出した。

4) 結果

図 29、30 にファンネルガラスに $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 及び $Ca(OH)_2$ を添加して揮発試験を行った結果を示す。ここで、揮発率は次式により算出した値を示す。

 $A = B / C \times 100$

A: Pb の揮発率 (%)

B: るつぼに計量したファンネルガラス中の Pb の量 (mg)

C:熱処理後のるつぼ内に残留した Pb の量 (mg)

この実験で用いたファンネルガラス微粉砕試料中の Pb 含有量は 20.1wt%であった。 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ の添加量は、ファンネルガラス中の Pb と $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ として添加した Cl のモル比 Cl/Pb=12 または 14 とし、 $Ca(OH)_2$ の添加量を、添加した Cl に対するモル比として、 $Ca(OH)_2$ /Cl= $0\sim 0.356$ まで変化させた。

 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ の添加量を Cl/Pb = 12 とした図 29 の結果からは、 $Ca(OH)_2$ の添加量が増加すると、Pb 揮発率は向上し、残留 Pb 濃度は低減するが、 $Ca(OH)_2/Cl = 0.2$ 以上では、Pb の揮発率は減少し、残留 Pb 濃度も上昇する結果となった。最適の条件は、 $Ca(OH)_2/Cl = 0.175$ であり、この時の Pb の揮発率は 99.9%以上、残留する Pb 濃度は 110mg/kg であった。

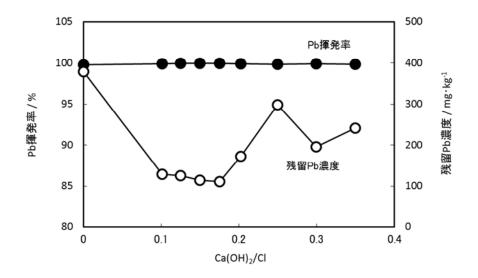


図 29 塩化揮発によるファンネルガラスの Pb 揮発試験結果、温度 1,100℃、焼成時間 2 時間、ファンネルガラス 0.4g、CaCl₂·2H₂O 添加量 Cl/Pb=12

図 30 に $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ の添加量を Cl/Pb=14 とした時の結果を示す。同様に、 $Ca(OH)_2$ の添加量の増加とともに Pb 揮発率は向上し、残留 Pb 濃度は低減したが、 $Ca(OH)_2/Cl=0.2$ 以上では Pb の揮発率は減少し、残留 Pb 濃度も上昇する結果となった。Cl/Pb=12 の結果と比較し、さらに残留 Pb 濃度を低減することができ、 $Ca(OH)_2/Cl=0.15$ 、0.175 付近が最適と考えられた。Pb の揮発率は 99.9%以上であり、残留する Pb 濃度はそれぞれ 53、42mg/kg であった。

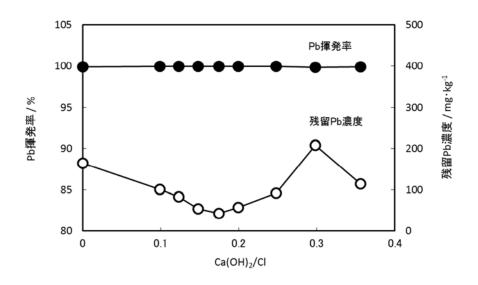


図 30 塩化揮発によるファンネルガラスの Pb 揮発試験結果、温度 1,100℃、焼成時間 2 時間、ファンネルガラス 0.4g、CaCl₂·2H₂O 添加量 Cl/Pb=14

すなわち $Ca(OH)_2$ の添加により Pb の除去率は向上するが、過剰な添加は逆に Pb の揮発を阻害することに留意が必要である。以上の結果から、ファンネルガラスに対する $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ の添加量は Cl/Pb=14 とした。また、 $Ca(OH)_2$ の添加量は $Ca(OH)_2/Cl=0.15\sim0.2$ の間で大きな差がないため薬品代の削減も考慮し、 $Ca(OH)_2/Cl$ として 0.15 として実証試験を行うこととした。

5) 廃バランサーの利用について

廃洗濯機から回収される廃バランサー液から $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を回収し再利用することを検討するために、廃バランサー液の晶析と回収物の XRD 分析を行った。しかし、本実験において廃バランサーの晶析から回収された析出物は NaCl が主成分であったため、廃バランサーを利用した塩化揮発試験は実施しなかった。

(3) ファンネルガラスからの Pb 除去の実証試験

ここでは予備試験の結果を踏まえた上で、平成 27 年度に実施した実証施設による塩化揮発処理 の結果について報告する。

1) 第1回実証試験

a 試料調整方法

CRT ファンネルガラスは、まずジョークラッシャーにより粗破砕した後、アルミナ製ボールミルにより微粉砕した。粉砕したガラスを目開き $45\mu m$ のふるいを通過させふるい上は再度微粉砕し、ふるい下をファンネルガラスの微粉砕試料とした。微粉砕した試料に $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、(和光純薬工業社製、特級)、 $Ca(OH)_2$ (和光純薬工業社製、特級)を混合し、焼成用の試料とした。図 31 に試料調整のフローを示す。また、図 32 に調整した試料の外観を示す。

b 分析方法

ファンネルガラス中の Pb の含有量の分析は次の手順で行った。微粉砕したファンネルガラス 0.2g を 100mL のポリ製容器に入れた。フッ化水素酸 10mL、硝酸 10mL を純水で 100mL まで希釈した混酸 50mL を加え、容器を密閉し、超音波洗浄機により、2 時間超音波を照射して、試料を分解した。次に、分解液を PTFE 製の 500mL メスフラスコに移し入れ、るつぼ及び分解容器を硝酸 15mL で洗い込んだのち、純水で希釈して 500mL に定容した。

ICP 発光分光分析装置(セイコーインスツルメンツ社、SPS3500)で分解液中の Pb の濃度を分析した。

第1回実証試験で用いたファンネルガラス中のPb含有量は、21.2%であった。

c 実験方法

実証機のスクラバー水は、水を循環水として注入した。スクラバーA、B、Cの水量はあらかじめ計量した。スクラバーAの水にはあらかじめ NaOH を添加し、pH を 12 以上のアルカリ性とした。スクラバーA については、pH 及び水温センターを設置し、連続的に測定した。実験中は pH10以上のアルカリ性を維持するために、pH 値が低下したら適宜 NaOH を添加した。

炉床の回転速度は、投入口から排出口までの移動時間が1時間となるように設定した。焼成処理の間、炉内圧はアナログ圧力計で、-5~-3Paに維持した。

焼成炉の温度を 1,100℃に昇温させた後、混合試料の投入を行った。投入は試料をあらかじめ 30g に小分けし、投入用の円筒に充填して、10 分毎に焼成炉内に投入した。図 33 に試料投入の様子を示す。

本実験での試料投入量は 0.18kg/時間となる。表 1~3 に実験条件の一覧を示す。

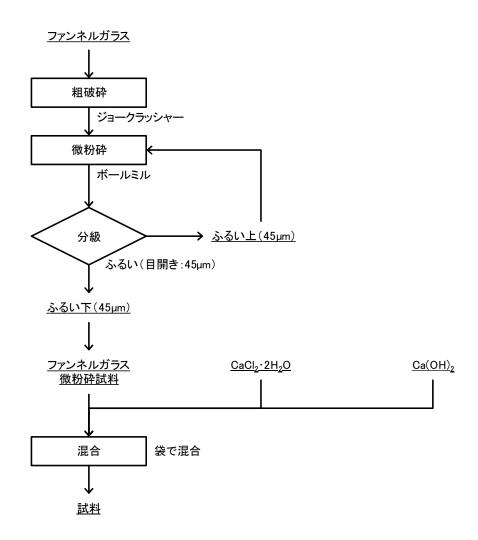


図 31 試料調整の手順



図 32 調整した試料の外観



図 33 試料の投入の様子

表 1 ファンネルガラス

粒度	<45 μm
Pb 含有量	212,000 mg/kg

表 2 調整試料

衣 2 胸 走 附 7							
	項目	値					
ファンネルガラス中含有量	Pb	212,000	mg/kg				
混合割合	ファンネルガラス	0.452	kg				
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.476	kg				
	Ca(OH) ₂	0.720	kg				
	合計	1.0	kg				
調整試料中の含有量	Pb	95.7	mg/kg				
		462	mmol/kg				
	Cl	229	mg/kg				
		6,470	mmol/kg				
	Ca(OH) ₂	972	mmol/kg				
モル比	C1/Pb	14					
	Ca(OH) ₂ /Cl	0.15					

^{*} Pb 含有量分析条件: PbG 微粉砕試料 0.2g に 10%フッ化水素・硝酸溶液 50ml を加えて超音波分解 2 時間、溶液中の Pb を ICP-AES で定量

^{**} 混合方法:試料調整方法を参照

表 3	焼成条件
11)	が水木 IT

焼成温度	1,100	$^{\circ}$
焼成時間*	1	時間
試料投入方法	30	g/10 分
試料投入量	0.18	kg/時間
投入回数	26	口
Pb 投入量	2.9	g/10 分
(Pb 換算)	17.2	g/時間
吸引圧	-5∼-3	Pa

* 焼成時間:投入口から排出口までの炉床の

移動時間が1時間

d 塩化揮発の実証試験結果

表 4~8 に実証試験の結果の一覧を示す。

本実験では、ファンネルガラスの連続投入を行い、炉床上に載ったガラスが炉床の回転と共に移動し、連続的な熱処理が行えることが確認された。しかし、投入量が少なく、炉内の排出口位置に取り付けられている遮蔽板には接触せず、炉内から排出されるものは確認されなかった。このため処理した物は、焼成炉を停止させ、炉内温度を低下させた後、焼成炉の点検口から回収した。(炉内残留物)

炉内残留物の分析結果では、Pb の含有量は、660mg/kg であった。また、土壌汚染対策法に規定される含有量試験(環告 19 号法)の結果は 135mg/kg であり、基準値(150mg/kg)に適合した。環告示 46 号法の結果は、0.011mg/L であり、わずかに土壌環境基準(0.01mg/L) を超過する結果となった。

揮発分離された Pb は排ガス冷却工程とスクラバーにより回収される。このうち石英冷却管内に付着した回収物について Pb 含有量を分析した結果を表 6 に示す。Pb の含有量は 55.7%であった。

排ガスとしての Pb の排出量は排ガス中の Pb 濃度測定値に時間を乗じることで推計した。しかし、排ガスの排出時間が不明であるために、各実験日の投入時間に 10 分間を足した時間を排出時間と仮定した

排ガスの測定結果は、0.77mg/m³と低い値であった。これは、平成 26 年度までの結果と比較して低い値(「8 資料」参照)となった。平成 27 年度には、ガス冷却工程に石英冷却管を追加した結果、スクラバーの入口温度を約 120℃程度まで低下させることができるようになった。このことが要因の一つと予測されるが、具体的な Pb の除去メカニズムについては不明であり、今後の課題である。

	全含有量	含有量	溶出試験			試験			
		環告 19 号	環告 46 号		環告 13 号				
		Pb	Pb	pН	EC	Pb	pН	EC	
	mg/kg	mg/kg	mg/kg		S/m	mg/kg		S/m	
排出物	1	_		_			_	1	
炉内残留物 (排出口)	_	_	_	_	_	_	_		
炉内残留物 (炉床)	660	135	0.011	11.91	91.6	0.017	11.83	89.1	
基準値	_	150	0.01	_		0.3	_		

表 4 処理物の分析結果

- * 環告 19 号法: 試料 6g に 1N HCl200ml を加えて 2 時間振とう、20 分間静置、0.45μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-AES で定量
- ** 環告 46 号法: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3,000rpm で 20 分間遠心分離、 $0.45\mu m$ メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量
- *** 環告 13 号法: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3,000G で 20 分間遠心分離、1μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

			,			
找	投入量		kg/時間	Pb 含有量	Pb 残留量	
総	投入量	0.78	kg	mg/kg	mg	
処理物の	処理物の発生量の推計		g			
	排出物	_	g	_	_	
	排出口残留物		g	_	_	
	炉床残留物	168	g	660	111	
	(炉内損失)	249.3	g	660	165	
	合計 27					

表 5 処理物中の Pb 残留量

* 炉内損失:回収できずに、炉内で損失した重量。含有量は、炉内残留物の値を準用

表 6	ガス冷却管	(石英冷却管)	回収物
10	74 / 111 ml D		

		重量 /g	水量 /L	Pb 含有量		Pb 質量 /mg	Pb 回収量 /mg
元 基 签	回収物	5.74	_	557,000	mg/kg	3,200	2 200
石英管	水(洗浄液)	_	_	_	mg/L	_	3,200

		重量	水量	Pb 含有量	Pb 質量	実験開始時	Pb回収量
		/g	/L	FU 占有 里	/mg	/mg	/mg
スクラバーA	沈殿物	25.5	1	56,7000 mg/kg	1,4500	865	12 700
	水(ろ液)	_	60	2.12 mg/L	127	803	13,700
スクラバーB	水	-	198	5.25 mg/L	1040	86.3	953
スクラバーC	水	_	80	0.818 mg/L	65.4	37.8	27.7

表 7 スクラバー水分析結果

表 8 排ガス分析結果

平均風速	8.46	m/s
断面積	0.0177	m^2
運転時間の合計	4	時間
排ガス排出時間	260	分
排ガス量	0.149	Nm^3/s
排ガス中の Pb 濃度	0.77	mg/m^3
Pb 排出量	1,800	mg

^{*} 排ガス排出時間:各試験日の連続運転時間に 10 分間を足 したもの

e 物質収支

図 35 にファンネルガラスの処理過程における Pb の物質収支の分析結果を示す。

投入したファンネルガラス中の Pb の量に対して、約 0.37%がガラス中に残留したと推計された。この結果から Pb の除去率は 99.6%であった。揮発した Pb は、ガス冷却工程で排ガス中から回収された後、スクラバーA、B、C で処理される。

スクラバーAでの回収量は、13.7g(18%)に対して、スクラバーB及びスクラバーCでは、それぞれ 1.0g(1.3%)と 0.03g(0.04%)であった。スクラバーAと比較してスクラバーB、スクラバーCの回収量は低い値となったが、これは、スクラバーにより回収が容易な形態の Pb は 1 段目で除去されるためと考えられた。

石英冷却管での回収量は、3.2g(4.3%)であった。排ガス冷却工程全体での回収量は実測できなかったため、以上のデータと排ガスの測定結果から算出すると、排ガス冷却工程全体で、57.9g(77%)が除去回収されていると推計された。

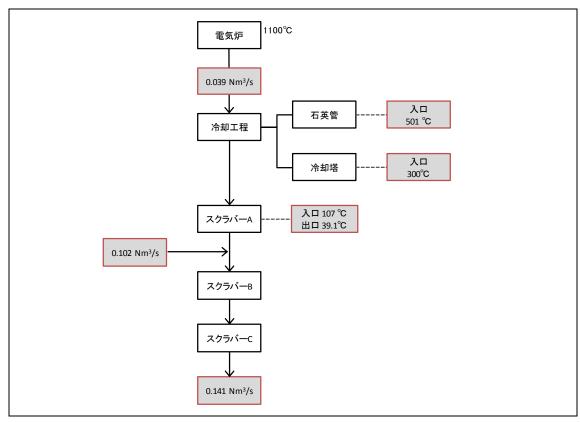


図 34 ガスの平均温度と平均流量

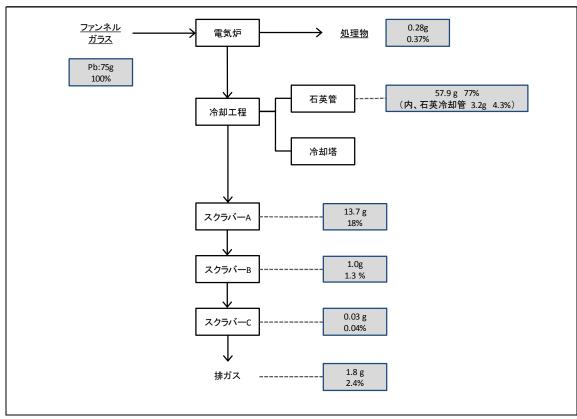


図 35 Pb の物質収支

f 回収物の XRD 分析結果

石英冷却管で回収された付着物についての XRD 分析結果を図 36 に示す。この結果から冷却工程において Pb は塩素化物として回収されることが確認された。

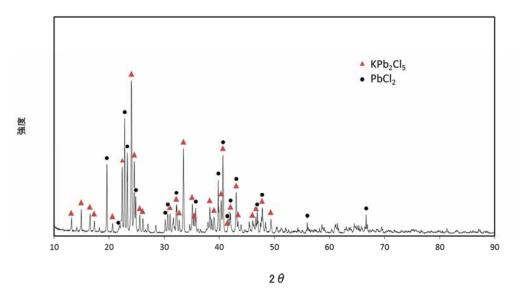


図 36 石英製冷却管の付着回収物の XRD

処理した後のガラスの XRD 分析結果を図 37 に示す。ファンネルガラスを処理した後の処理物の主成分は珪酸カルシウムであることが確認された。

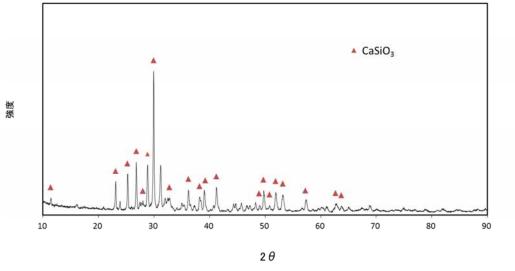


図 37 炉内残留物の XRD 分析結果

2) 第2回実証試験

a 試料調整

試料調整は第1回と同様に調整した。ファンネルガラスを再粉砕して、再度分析を行った。この時のファンネルガラスの Pb 含有量は 20.6% であった。

b 方法

第1回目の実証試験の結果が良好であったため、試料の投入量を増やして 1.08kg/時間として実証試験を行うこととした。 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 及び $Ca(OH)_2$ の配合条件は第1回目の実証試験と同様に Cl /Pb として 14、 $Ca(OH)_2$ /Cl として 0.15 として試験を行った。

表 9~11 に実験条件の一覧を示す。

表 9 ファンネルガラス

粒度	<45 μm
Pb 含有量	206000 mg/kg

表 10 調整試料

	項目	値			
ファンネルガラス中含有量	Pb	206000	mg/kg		
混合割合	ファンネルガラス	0.460	kg		
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.469	kg		
	Ca(OH) ₂	0.710	kg		
	合計	1.0	kg		
調整試料中の含有量	Pb	95	mg/kg		
		456	mmol/kg		
	Cl	226	mg/kg		
		6386	mmol/kg		
	Ca(OH) ₂	958	mmol/kg		
モル比	Cl/Pb	14			
	Ca(OH) ₂ /Cl	0.15			

^{*} Pb 含有量分析条件: PbG 微粉砕試料 0.2g に 10%フッ化水素・硝酸溶液 50ml を加えて超音波分解 2 時間、溶液中の Pb を ICP-AES で定量

^{**} 混合方法:試料調整方法を参照

	表 11	焼成条件	
温度		1,100	$^{\circ}\!\mathbb{C}$
時間*		1	時

焼成 焼成時間 1 時間 試料投入方法 90 g/10 分 試料投入量 1.08 kg/時間 投入回数 50 回 Pb 投入量 8.5 g/10 分 (Pb 換算) 102 g/時間 吸引圧 -5~-3 Pa

* 焼成時間:投入口から排出口までの炉床の

移動時間が1時間

第1回と同様にスクラバーには水を循環水として注入し、スクラバーA、B、Cの水量はあらか じめ計量した。スクラバーAの水にはあらかじめ NaOH を添加し、pH を 12 以上のアルカリ性と した。スクラバーA については、pH 及び水温センターを設置し、連続的に測定した。実験中は pH10以上のアルカリ性を維持するために、pH値が低下したら適宜 NaOHを添加した。

炉床の回転速度は、投入口から排出口までの移動時間が1時間となるように設定した。焼成処 理の間、炉内圧はアナログ圧力計で、-5~-3Paに維持した。

焼成炉の温度を 1,100℃に昇温させた後、混合試料の投入を行った。投入は試料をあらかじめ 90gに小分けし、投入用の円筒に充填して、5分毎に焼成炉内に投入した。この時の投入量は1.08kg/ 時間となる。

d 塩化揮発の実証試験結果

表 12~16 に実証試験の結果の一覧を示す。

本実験においても、ファンネルガラスの連続投入を行い、連続的な熱処理が行えることが確認 された。また、投入量を増加させたために、炉内の排出口位置に取り付けられている遮蔽板によ り投入物の一部が炉床から剥ぎ取られ炉内から連続的に排出されるもの(「排出物」)を確認した。

また、炉内に残留した処理物は、焼成炉を停止させ炉内温度を低下させた後、焼成炉の点検口 から回収した。炉床上に残留していた処理物を「炉内残留物(炉床上)」とした。炉内には遮蔽板 により炉床から落とされているが排出口に入らずに排出口付近に残留していた処理物もあったた め、これを「炉内残留物(排出口)」とした。

排出物の分析結果では、Pb の全含有量は 160mg/kg、土壌汚染対策法に規定される含有量試験 (環告 19 号法) は 59mg/kg となり、基準値(150mg/kg) に適合した。

環告示 46 号法による溶出試験の結果は、0.003mg/L であり、土壤環境基準(0.01mg/L) にも適 合した。

炉内残留物(排出口)の分析結果では、Pb の全含有量は 180mg/kg、土壌汚染対策法に規定さ れる含有量試験(環告 19 号法)は 50mg/kg となり、基準値(150mg/kg)に適合した。

環告示 46 号法による溶出試験の結果は、0.002mg/L であり、土壌環境基準 (0.01mg/L) にも適合した。

しかし、炉内残留物(炉床)の分析結果では、Pb の含有量は 880mg/kg、土壌汚染対策法に規定される含有量試験(環告 19 号法)は 175mg/kg であり、基準値(150mg/kg)を超過した。一方、環告 46 号法の結果は 0.007mg/L であり、土壌環境基準(0.01mg/L)の溶出基準には適合した。炉床から脱落した処理物(排出物、炉内残留物(排出口))に含まれる Pb 含有量と比較すると、炉床上に接触して残留した処理物(炉内残留物(炉床))は比較的 Pb の残留濃度が高い結果となった。

揮発分離した Pb について、石英冷却管からは Pb 含有量が 67.3% (PbCl₂ として 90.3%) の付着回収物として回収された。一方、スクラバーで回収された沈殿物は 56.5% (Pb(OH)₂ として 65.8%) と比較的含有量が低かった。これは、排ガス系統の配管の腐食により配管に由来する Fe 等がスクラバーに混入したためと考えられた。

排ガスとしての Pb の排出量は排ガス中の Pb 濃度測定値に時間を乗じることで推計した。しかし、排ガスの排出時間が不明であるために、各実験日の投入時間に 10 分間を足した時間を排出時間と仮定した。

なお、第2回目の実証試験では排ガスの測定を行わなかった。このため排ガス中の Pb 排出量の推計には第3回目の測定値を用いた。

	全含有	含有量 溶					溶出試験			
		環告 19 号	環	告 46 号		環分	告 13 号			
	量	Pb	Pb	pН	EC	Pb	pН	EC		
	mg/kg	mg/kg	mg/kg		S/m	mg/kg		S/m		
排出物	159	59	0.003	10.81	2.34	0.003	10.7	2.36		
炉内残留物(排出口)	179	50	0.002	11.48	1.56	0.002	11.5	1.57		
炉内残留物 (炉床)	883	172	0.007	11.69	0.246	0.007	11.7	0.246		
基準値	_	150	0.01	_	_	0.3	_	_		
	·	·	·			·				

表 12 処理物の分析結果

^{*} 環告 19 号法: 試料 6g に 1N HCl200ml を加えて 2 時間振とう、20 分間静置、0.45μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-AES で定量

^{**} 環告 46 号法: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3,000rpm で 20 分間遠心分離、 $0.45\mu m$ メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

^{***} 環告 13 号法: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3,000G で 20 分間遠心分離、 $1\mu m$ メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

投入量		1.08	kg/時間	Pb 含有量	Pb 残留量	
総投入量		4.5	kg	mg/kg	mg	
処理物の発生量の推計		2,410	g			
	排出物	72	g	159	11.4	
	排出口残留物	319	g	179	57.1	
	炉床残留物	668	g	883	590	
	(炉内損失)	1,350	g	179	241	
	合計					

表 13 処理物中の Pb 残留量

^{*} 炉内損失:回収できずに、炉内で損失した重量。含有量は、炉内残留物の値を準用

			1 17	ン ハロカ B		1 1×10		
		重量		水量	Pb 含有量		Pb 質量	Pb 回収量
			/g	/L	го д	PD 占有里		/mg
	工	回収物	37.6	_	673,000	mg/kg	25,300	25 500
	石英管	水(洗浄液)	友) — 0.5		453 mg/L		226	25,500

表 14 ガス冷却管 (石英管) 回収物

表 15 スクラバー水分析結果	
-----------------	--

		重量	水量	Pb 含有量		Pb 質量	実験開始	Pb回収量
		/g	/L			/mg	時の Pb 量	/mg
スクラバーA	沈殿物	229	_	56,5000	mg/kg	130,000	1780	128,000
A J J A R	水(ろ液)	_	45	1.70	mg/L	76.6	1760	120,000
スクラバーB	水	_	200	8.54	mg/L	1710	37.2	1.670
スクラバーC	水	_	80	36.8	mg/L	2940	1,670	1,270

表 16 排ガス分析結果

平均風速	7.63	m/s
断面積	0.0177	m^2
運転時間の合計	4	時間
排ガス排出時間	270	分
排ガス量	0.133	Nm^3/s
排ガス中の Pb 濃度	8.99	mg/m^3
Pb 排出量	19,400	mg

^{*} 排ガス排出時間:各試験日の連続運転時間に 10 分間を足 したもの

^{**} 排ガス中の Pb 濃度は第3回実証試験の結果を準用

d 物質収支

図 39 に Pb の物質収支の結果を示す。

投入したファンネルガラス中の Pb の量に対して約 0.21%がガラス中に残留したと推計された。この結果から Pb の除去率は 99.8%であった。揮発した Pb は、ガス冷却工程で排ガス中から回収された後、スクラバーA、B、C で処理される。

スクラバーA での回収量は、 $130 \, \mathrm{g}$ ($30 \, \mathrm{w}$) に対して、スクラバーB 及びスクラバーC では、それぞれ $1.7 \, \mathrm{g}$ ($0.39 \, \mathrm{w}$) と $1.3 \, \mathrm{g}$ ($0.3 \, \mathrm{w}$) であった。第 $1 \, \mathrm{回目の実証試験}$ と同様にスクラバーA と比較してスクラバーB、スクラバーC の回収量は低い値となった。

石英冷却管での回収量は、26g (6.0%) であった。排ガス冷却工程全体での回収量は実測できなかったため、以上のデータと排ガスの測定結果から算出すると、排ガス冷却工程全体で、270g (65%) が除去、回収されていると推計された。

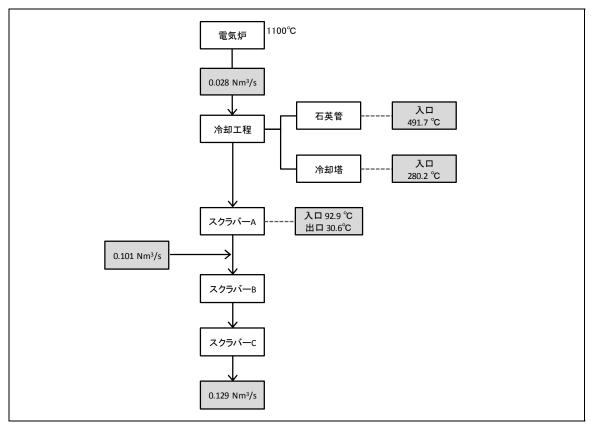


図 38 ガスの平均温度と平均流量

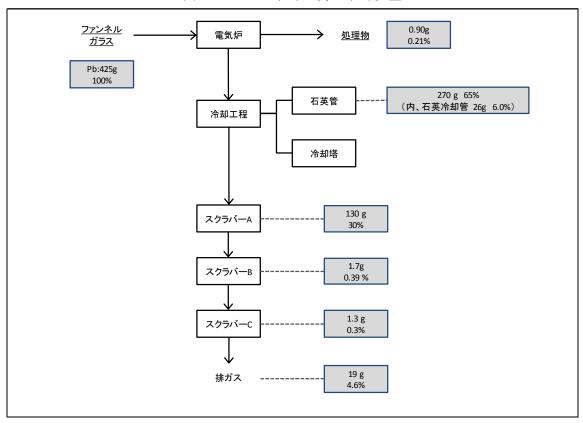


図 39 Pb の物質収支

e 回収物の XRD 分析結果

石英冷却管で回収された付着物についての XRD 分析結果を図 40 に示す。この結果から冷却工程において Pb は塩素化物として回収されることが確認された。

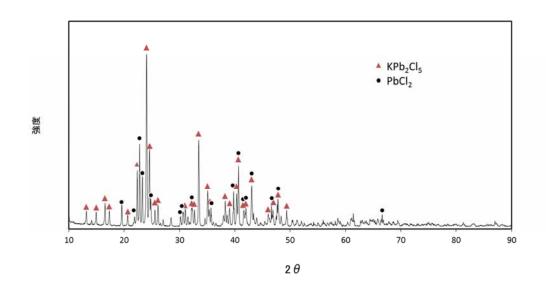


図 40 石英製冷却管の付着回収物の XRD

処理した後のガラスの分析結果を図 41 に示す。ファンネルガラスを処理した後の処理物の主成分は排出物、炉内残留物(排出口)、炉内残留物(炉床)ともに珪酸カルシウムであることが確認された。

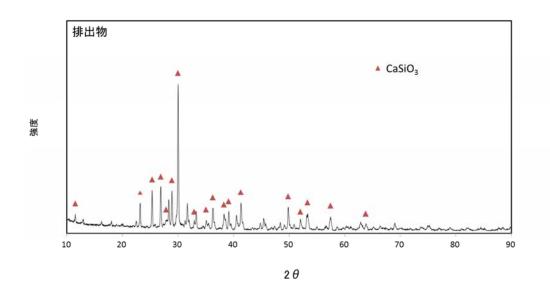


図 41 ファンネルガラス処理物の XRD 分析結果

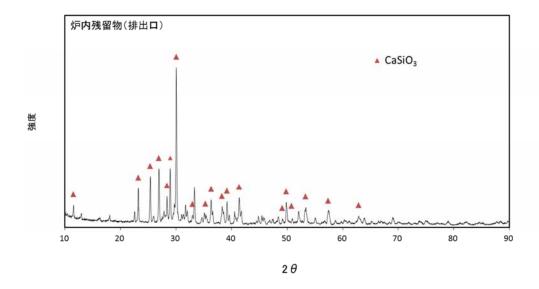


図 42 ファンネルガラス処理物の XRD 分析結果

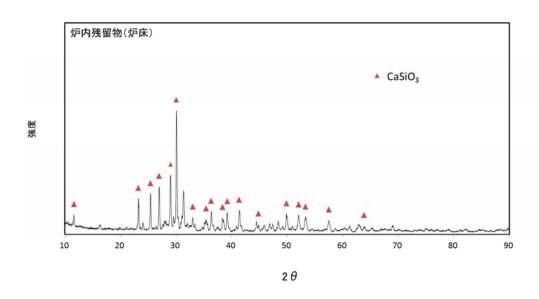


図 43 ファンネルガラス処理物の XRD 分析結果

3) 第3回実証試験

a 試料調整

試料調整は第2回と同じ試料を用いた。この試料調整に用いたファンネルガラスの Pb 含有量は 20.6%であった。 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 及び $Ca(OH)_2$ の配合条件は第1回目の実証試験と同様に Cl /Pb として 14、 $Ca(OH)_2$ /Cl として 0.15 とした。

b 方法

第2回目の実証試験と同じ処理条件で排ガスの計測を行うことを目的として行った。試料の投入量は1.08kg/時間として行った。

表 17~19 に実験条件の一覧を示す。

表 17 ファンネルガラス

	. ,
粒度	<45 μm
Pb 含有量	206,000 mg/kg

表 18 調整試料

女 10 phi E p (47)						
	項目	ſ	直			
ファンネルガラス中含有量	Pb	20,6000	mg/kg			
混合割合	ファンネルガラス	0.460	kg			
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.469	kg			
	Ca(OH) ₂	0.710	kg			
	合計	1.0	kg			
調整試料中の含有量	Pb	95	mg/kg			
		456	mmol/kg			
	Cl	226	mg/kg			
		6,390	mmol/kg			
	Ca(OH) ₂	958	mmol/kg			
モル比	Cl/Pb	14				
	Ca(OH) ₂ /Cl	0.15				

^{*}Pb 含有量分析条件:PbG 微粉砕試料 0.2g に 10%フッ化水素・硝酸溶液 50ml を加えて超音波分解 2 時間、溶液中の Pb を ICP-AES で定量

^{**} 混合方法:試料調整方法を参照

表	19	焼成条件

焼成温度	1,100	$^{\circ}$ C
焼成時間*	1	時間
試料投入方法	90	g/10 分
試料投入量	1.08	kg/時間
投入回数	18	回
Pb 投入量	8.5	g/10 分
(Pb 換算)	102	g/時間
吸引圧	-5∼-3	Pa

* 焼成時間:投入口から排出口までの炉床の

移動時間が1時間

第1回と同様にスクラバーには水を循環水として注入し、スクラバーA、B、Cの水量はあらかじめ計量した。スクラバーAの水にはあらかじめ NaOH を添加し、pH を 12以上のアルカリ性とした。スクラバーA については、pH 及び水温センターを設置し、連続的に測定した。実験中はpH10以上のアルカリ性を維持するために、pH 値が低下したら適宜 NaOH を添加した。

炉床の回転速度は、投入口から排出口までの移動時間が1時間となるように設定した。焼成処理の間、炉内圧はアナログ圧力計で、-5~-3Paに維持した。

焼成炉の温度を 1,100℃に昇温させた後、混合試料の投入を行った。投入は試料をあらかじめ 90g に小分けし、投入用の円筒に充填して、5分毎に焼成炉内に投入した。この時の投入量は 1.08kg/時間となる。

c 結果

本試験においても、ファンネルガラスの連続投入を行い、連続的な熱処理が行えることが確認された。しかし、投入量が少なく、炉内の排出口位置に取り付けられている遮蔽板には接触せず、 炉内から排出されるものは確認されなかった。このため炉内に残留した処理物は、焼成炉を停止させて炉内温度を低下させた後、焼成炉の点検口から回収した。(炉内残留物)

炉内残留物の分析結果を表 20 に示す。Pb の全含有量は 844mg/kg であった。土壌汚染対策法に 規定される含有量試験(環告 19 号法)は 224mg/kg であり、基準値(150mg/kg)を超過した。環 告示 46 号法の結果は 0.012mg/L であり、わずかに土壌環境基準(0.01mg/L)を超過した。

揮発分離した Pb について、石英冷却管からは Pb 含有量が 69.9% (PbCl₂として 93.8%) の付着 回収物として回収された。一方、スクラバーで回収された沈殿物は 57.0% (Pb(OH)₂として 66.4%) と比較的含有量が低かった。これは、排ガス系統の配管の腐食により配管に由来する Fe 等がスクラバーに混入したためと考えられた。

排ガスとしての Pb 排出量の推計には排ガス中の Pb 濃度の測定値に時間を乗じることで推計した。しかし、排ガスの排出時間が不明であるために、各実験日の投入時間に 10 分間を足した時間を排出時間と仮定した。排ガスの測定結果は、8.99mg/m3 と低い値であった。

	全含有量	含有量	溶出			試験			
		環告 19 号	環告 46 号		環告 13 号				
		Pb	Pb	pН	EC	Pb	pН	EC	
	mg/kg	mg/kg	mg/kg		S/m	mg/kg		S/m	
排出物	_	_	_	_	_	_	_	1	
炉内残留物(排出口)	_	_	_	_	_	_	_	-	
炉内残留物 (炉床)	844	224	0.012	11.74	153	0.016	11.67	140	
基準値	_	150	0.01	_	_	0.3	_	_	

表 20 処理物の分析結果

- * 環告 19 号法: 試料 6g に 1N HCl200ml を加えて 2 時間振とう、20 分間静置、 $0.45\mu m$ メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-AES で定量
- ** 環告 46 号法: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3,000rpm で 20 分間遠心分離、 $0.45\mu m$ メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量
- *** 環告 13 号法: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3,000G で 20 分間遠心分離、1μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

衣 21							
投入量		1.08	kg/時間	Pb 含有量	Pb 残留量		
総	投入量	1.62	kg	mg/kg	mg		
処理物の	発生量の推計	867	g				
	排出物	_	g	_	_		
	排出口残留物	_	g	_	_		
	炉床残留物	474	g	844	564		
	(炉内損失)	199	g	844	168		
	731						

表 21 処理物中の Pb 残留量

^{*} 炉内損失:回収できずに、炉内で損失した重量。含有量は、炉内残留物の値を準用

表 22	ガス冷却答	(石茁答)	回収物

		重量	水量	Pb 含有量		Pb 質量	Pb 回収量
		/g	/L	FU 占 行 里		/mg	/mg
石英管	回収物	11.7	_	699,000	mg/kg	8,180	0.410
	水(洗浄液)	_	0.5	461	mg/L	230	8,410

		重量	水量	Pb 含有量		Pb 質量	実験開始時	Pb回収量
		/g	/L			/mg	の Pb 量	/mg
フカラバーA	沈殿物	84.7	_	57,0000	mg/kg	48,200	2.270	46 000
スクラバーA	水(ろ液)	_	52.5	0.404	mg/L	21.2	2,270	46,000
スクラバーB	水	_	200	17.0	mg/L	3,400	7.4	3,390
スクラバーC	水	_	80	15.8	mg/L	1,270	312	953

表 23 スクラバー水分析結果

表 24 排ガス分析結果

平均風速	7.67	m/s
断面積	0.0177	m^2
運転時間の合計	1.5	時間
排ガス排出時間	100	分
排ガス量	0.131	Nm^3/s
排ガス中の Pb 濃度	8.99	mg/m^3
Pb 排出量	7,080	mg

^{*} 排ガス排出時間:各試験日の連続運転時間に 10 分間を足 したもの

d 物質収支

図 44 にガスの平均温度と平均流量の結果を示す。また、図 45 に Pb の物質収支の結果を示す。 投入したファンネルガラス中の Pb の量に対して、ガラス中に残留した Pb は約 0.48%であり、Pb の揮発除去率は 99.5%であった。揮発した Pb は、ガス冷却工程で除去された後、スクラバーA、B、C で処理される。スクラバーA での回収量は $46\,\mathrm{g}$ (30%) であり、スクラバーB 及びスクラバーC では、それぞれ $3.4\,\mathrm{g}$ (2.2%) と $1.0\,\mathrm{g}$ (0.62%) であり、これまでの結果と同様にスクラバーA と比較して B 及び C の回収量は低い値となった。

^{**} 排ガス中の Pb 濃度は第3回実証試験の結果を準用

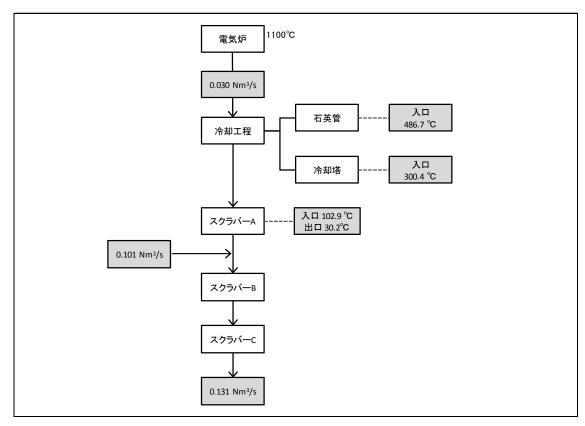


図 44 ガスの平均温度と平均流量

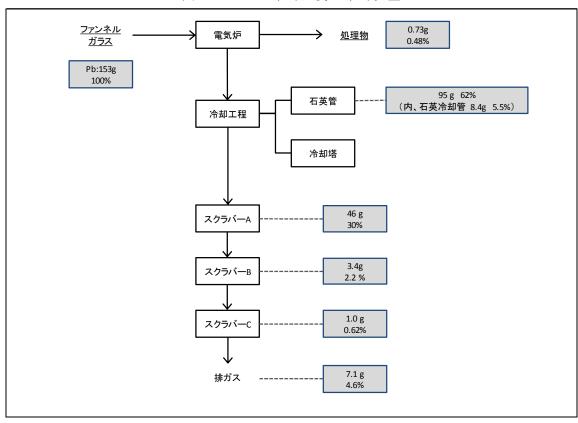


図 45 Pb の物質収支

石英冷却管での回収量は 8.4 g (5.5%) であった。排ガス冷却管での回収量は実測できないために、以上のデータと排ガスの測定結果から算出すると、95g (62%) が冷却工程で除去されていると推計された。

(3) 処理物を利用した再生製品の試作試験

Pb の揮発分離を行った後の処理物の再生利用方法として、樹脂系の断熱材の添加剤としての有用性を確認するために、実際に処理物を利用して断熱材の試作及び試験を行った。

1) 試料

処理物を 80μm 以下に粉砕して試作用の材料とした。

2) 断熱材の試作条件

樹脂、炭酸カルシウム等の充填剤と混練して、まず比較体 (ファンネルガラス処理物は無使用) を試作した。また、充填剤の一部をファンネルガラス処理物に置き換えて、その添加量を 30wt%、40wt%、50wt%の 3 条件について試作した。

原料を金型に投入して加熱後、水冷により発泡倍率を調整した。金型を除圧し、発泡体を取り 出して加工し断熱材を作成した。以下に試作した断熱材の外観写真を示す。

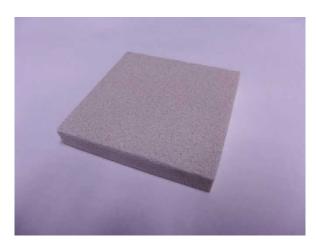


図 46 比較体 (ファンネルガラス無使用)



図 47 ファンネルガラス処理物を添加した断熱 剤:添加量30wt%

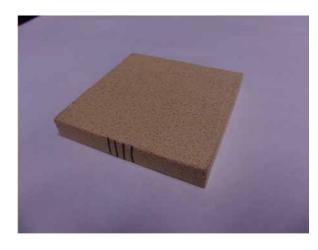


図 48 ファンネルガラス処理物を添加した断熱 剤:添加量 40wt%



図 49 ファンネルガラス処理物を添加した断 熱剤:添加量 50wt%

3)性能評価項目

性能評価項目について表 25 に示す。

表 25 断熱剤試作品の性能評価項目

項目	試験方法
曲げ強度	JIS A 9511
圧縮強度	JIS A 9511
引張強度	JIS K 6767
熱伝導率	非定常法(プローブ法)
吸水量	JIS A 9511 アルコール法
燃焼試験	コーンカロリーメーター

4) 性能評価結果

表 26 に性能試験の評価結果を示す。

表 26 試作した断熱剤の性能評価の結果

項目		比較体	添加量 30wt%	添加量 40wt%	添加量 50wt%
曲げ強度	N/mm ²	0.28	0.35	0.37	0.38
圧縮強度	N/mm^2	0.18	0.24	0.24	0.23
引張強度	N/mm^2	0.30	0.33	0.37	0.38
熱伝導率	W/mK	0.047	0.046	0.045	0.045
吸水量	$g/100cm^2$	0.02	0.02	0.01	0.02
燃焼試験	MJ/m^2	4	4	4	4

試作試験の結果、ファンネルガラス処理物の添加量を 50wt%まで増加させても断熱剤として発泡・成型が可能であることが確認された。

また、比較体に対して、添加量を増加させると、曲げ強度、圧縮強度、引張強度が向上し、断熱材の機械的な性能の向上が見られた。

熱伝導率及び燃焼試験については、添加量を増加させても、比較体とほぼ同程度の結果となった。この結果から、少なくも処理物の添加量の増加がこれらの性能へ影響しないことが確認された。

(4) 経済性評価

回転炉床式焼成炉の実証施設の設計及び平成 27 年度の実証試験の結果等を基礎として、ファンネルガラスの処理コストの試算を試みた。表 27~表 35 に結果を示す。

ここでは、まず基礎的な想定として、10年間でファンネルガラスを90,000t処理すると仮定し、年間必要処理量を9,000t/年とした。 実験における薬剤の配合割合から薬剤添加量を決定し、総処理量を算出した。

年間稼働日数を 300 日/年とし、年間稼働時間 7,200 時間/年とした。焼成炉設置基数を 8 基として、2 炉を 1 施設 (排ガス処理等の施設を共用) として配置すると仮定し、4 施設とした。以上から、1 基あたりの処理能力 340kg/h・基とした。そして、炉床面積(有効) 7.9 m²、投入物の積層高さ 49mm、かさ比重 890kg/m³(実測)とした。

以上の想定から、実証施設の設計を元に施設設置費についてについてメーカーからヒアリング し、償却期間を 10 年としてイニシャルコストを算出した。また、土木、建築コストについてもメ ーカーからの概算についてヒアリングした。

ランニングコストについては、電気、水、重油の単価と消費量の推計及び実験結果に基づく薬 品費の推計から算出した。

資源売却費としては、処理物の断熱材原料としての売却費と Pb の売却費を見込んだ。

以上の結果を、図 50 に示す。費用については約 40%を薬品費が占める結果となった。塩化剤などの薬品費の低減が課題であることが示された。

処理物及び Pb の金属資源としての売却費を見込みファンネルガラスの処理経費を試算した結果、ファンネルガラス 1kg あたりの処理経費は、約83円/kg~と推計された。

表 27 基本的な設定値

項目			単位	備考
処理	量(ファンネルガラス)	90,000	t	
処理	年数	10	年	
年間	処理量	9,000	t/年	
薬剤	添加割合	ファンネル	νガラス:Ca	$ACl_2 \cdot 2H_2O : Ca(OH)_2 46 : 46.9 : 7.1$
	薬剤 CaCl ₂ ·2H ₂ O 添加量	9,176	t/年	
	薬剤 Ca(OH)2添加添加量	1,389	t/年	
総処	理量(ファンネルガラス+薬	19,565	t/年	
剤)				
年間	稼働日数	300	日/年	
1 日	の運転時間	24	時間/日	
年間	稼働時間	7,200	時間/年	
焼成	焼成炉設置基数		基	4 施設(2 基/施設)に配置
1 基	当たりの処理能力	340	kg/h·基	

表 28 焼成炉の設計

項目	単位		備考			
炉床面積(有効)	7.9	m^2	炉床面積計算:			
严	7.9	m	中心円 φ4.5m、炉床幅 0.62m、安全率 0.9			
積層高さ	49	mm				
かさ比重	890	kg/m ³				
1 基当たり最大処理量	345	kg/基				

表 29 イニシャルコストの概算

項目	価格	単位	数量	単位	価格	単位
(微粉砕機) *	50,000,000	円/基	2	基	100,000,000	円/施設
焼成炉	100,000,000	円/基	2	基	200,000,000	円/施設
再燃焼炉	30,000,000	円/基	1	基	30,000,000	円/施設
鉛回収装置	20,000,000	円/基	1	基	20,000,000	円/施設
排ガス処理設備	80,000,000	円/基	1	基	80,000,000	円/施設
排水処理設備	60,000,000	円/基	1	基	60,000,000	円/施設
制御管理システム	50,000,000	円/基	1	基	50,000,000	円/施設
工事関係(ダクト・移送設備)	100,000,000	円/基	1	基	100,000,000	円/施設
合 計	640,000,000	円/施設				
償却年数	10	年				
イニシャルコスト (1施設あ)	たり)				64,000,000	円/年

表 30 土木・建築イニシャルコストの概算 (1 施設当たり)

項目		単位
(建設費) *	450,000,000	円/施設
イニシャルコスト	15,000,000	円/年(償却年数30年)

表 31 ランニングコスト (1 施設あたり)

	項目	使用量	単位	単価	単位	使用価格	単位
電気		500	kwh	14	円/kwh	7,000	円/時間
水		1	m3/h	200	円/m³	100	円/時間
重油		10	L/h	100	円/L	1,000	円/時間
薬品代	<u>.</u> V					17,379	円/時間
	塩化カルシウム	2,294	t	30	円/kg	9,584	円/時間
	水酸化カルシウム	347	t	18	円/kg	873	円/時間
	水酸化ナトリウム	1,069	t	47	円/kg	6,922	円/時間
人件費	人件費 (オペレーター)		人	1,500	円/h	4,500	円/時間
合 計	合 計 29,9						円/時間

表 32 年間経費(1施設あたり)

項目	金額	単位	備考
電気	50,400,000	円/施設	
水	720,000	円/施設	
重油	7,200,000	円/施設	
薬品代	125,130,082	円/施設	
オペレーター (3名)	32,400,000	円/施設	
年間メンテナンス (年平均)	5,000,000	円/施設	消耗品込み
一般経費(5%)	11,042,504	円/施設	
合計	231,892,586	円/施設	

表 33 処理費用

	項目	金額	単位	金額	単位
イニ	シャルコスト(施設・建築)	79,000,000	円/施設	35	円/kg
ラン	ニングコスト				
	電気・水道・燃料	58,320,000	円/施設	26	円/kg
	薬品代	125,130,082	円/施設	56	円/kg
	人件費	32,400,000	円/施設	14	円/kg
	維持管理・その他経費	16,042,504	円/施設	7	円/kg
処理	単価	310,892,586	円/施設	138	円/kg

公 5					
項目		単位	備考		
焼成ガラス生産量	2,617	t /年			
単価	30	円/kg	ヒアリング		
売却費	78,505,435	円/年			
処理単価	-35	円/kg			

表 34 処理物の売却費

表 35 回収 Pb の売却費の試算

項目		単位		
処理量 (Pb)	463	t/年		
鉛回収量 (スクラバー)	142	t/年		
鉛回収量 (水酸化鉛換算)	166	t/年		
スクラバー沈殿量	252	t/年		
鉛回収量 (冷却工程)	296	t/年		
鉛回収量(塩化鉛換算)	398	t/年		
冷却工程回収物総量	440	t/年		
売却費	45,132,887	円/年		
処理単価	-20	円/kg		

^{*} 資源売却費は、回収鉛化合物の売却費から回収物の総量に係る運賃の差として推計

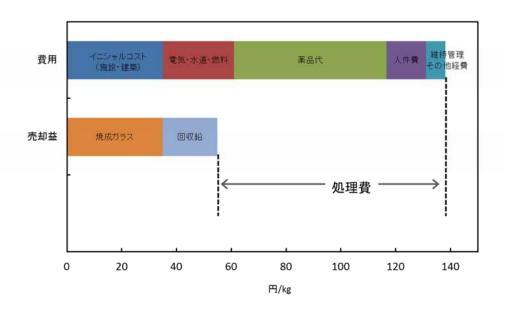


図 50 ファンネルガラスの処理経費の試算結果の例

(5) 焼却残渣(落じん灰)への応用

1) はじめに

一般廃棄物の焼却量は平成 25 年度実績 4)で約 3515 万 t/年、焼却残渣の埋立量は約 333 万 t/年 とされている。鳥取県においては、156 千トンが焼却処理され、14 千トンの焼却残渣が埋立処分されている。焼却残渣の資源化を進めることができれば、一般廃棄物の再資源化率の向上、最終処分場の延命化に大きく寄与することとなる。

灰溶融処理は焼却残渣等の減容化及びスラグ、メタル分離による金属回収が可能であり、焼却灰の無害化及び資源化技術として普及が図られてきた。しかし近年は、地球温暖化対策として CO2排出量削減の必要性や維持管理経費が高いこと等の問題が指摘されている。今後、灰溶融処理の見直しとともに、灰溶融処理以外の資源化方法として、セメント原料化等の土木材料としての利用が進められることが考えられる。しかし、土木材料としての焼却灰の利用では、溶融処理においてメタルとして回収されていた金属資源の再資源化は困難となる。

一方、山本ら⁵⁾は、一般廃棄物ストーカ式焼却炉から排出される落じん灰について性状を調査し、落じん灰は Cu、Zn、Pb 等の金属の含有量が高く、貴金属である Au 等も含まれることを報告している。金属濃度が高い落じん灰を焼却灰と分離排出し、落じん灰中の金属を分離回収することができれば、焼却残渣に含まれる金属資源の有効利用を図るとともに、焼却灰中の重金属濃度を低減させ、再資源化に伴う環境影響の低減に寄与することが期待される。

そこで本研究では、一般廃棄物焼却施設から排出される落じん灰に含まれる金属の分離を目的 として実験的な検討を行った。

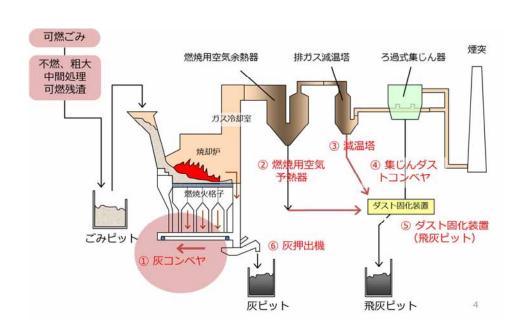


図 51 一般廃棄物焼却施設の構造の例:ここで落じん灰とは燃焼火格子の間隙から落下して灰コンベアにより排出される灰

2) 実験方法

a 落じん灰

落じん灰は、一般廃棄物焼却施設から排出された落じん灰を採取し、500μmの篩いでふるい分けを行った。篩い下の試料をさらに乳鉢と超遠心粉砕機により<80μmまで粉砕した。

試料中の金属含有量の分析は、まず、粉砕した試料をアルカリ溶融した後、王水で加熱分解した。分解液中の Fe は ICP 発光分光分析装置(セイコーインスツルメンツ社、SPS3500)により、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、Au は ICP 質量分析装置(アジレントテクノロジー社、Agilent 7700)によりを分析して各金属の揮発率を算出した。

b 塩化揮発試験

落じん灰 0.6g 及び塩化剤(Cl 源)として $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を所定の量を計量し、乳鉢により混合した後、試料をアルミナ製るつぼに移し入れた。ここで、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ の添加量は、落じん灰 1g あたりの Cl としての添加量として、 $0.5 \sim 6$ mmol-Cl/g とした。

1,100℃にあらかじめ昇温した管状式電気炉に入れ、2時間、空気雰囲気下で熱処理した後、室温に取り出して急冷した。

るつぼ中の残渣の分析はアルカリ溶融法により分析した。まず、熱処理したるつぼに融剤を添加してアルカリ溶融した後、ビーカーに移し入れ、王水により加熱分解した。分解液中のFe、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、Auを分析して各金属の揮発率を算出した。

c 実験結果

i 落じん灰の分析結果

表 36 に本研究で使用した落じん灰中の金属含有量を示す。

落じん灰中には有用金属として、Mn、Ni、Cu、Znが含有され、Au も 9.2mg/kg 含まれていた。また、重金属である Pb は 8,200mg/kg 含まれており、この落じん灰を土木材料等の環境中で利用させる資材に再利用する場合は、Pb の分離除去による無害化が必要と考えられた。

公 50 H 070八十0 亚洲百日至				
項目	mg/kg			
Fe	74,000			
Cr	410			
Mn	2,700			
Ni	290			
Cu	10,000			
Zn	16,000			
Pb	8,200			
Au	9.2			

表 36 落じん灰中の金属含有量

ii 落じん灰の塩化揮発試験結果

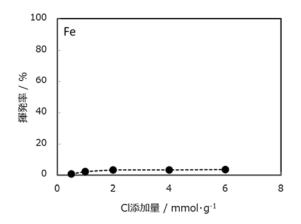
図 1 に塩化剤($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)を添加し 1,100 \mathbb{C} 、2 時間熱処理した時の各金属の揮発率の結果を示す。ここで揮発率 A とは、次式のより算出した。

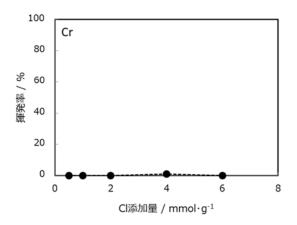
$A = B / C \times 100$

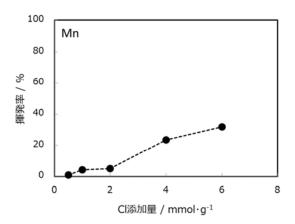
A: 金属 M の揮発率

B: るつぼに計量した試料中の金属 M の量 (mg)

C: 熱処理後のるつぼ内に残留した金属 M の量 (mg)







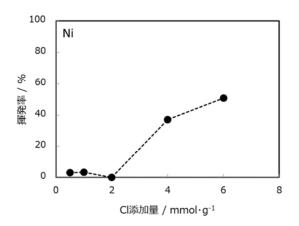
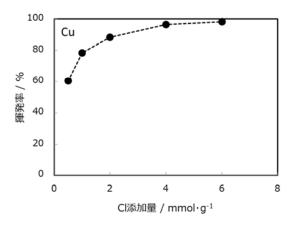
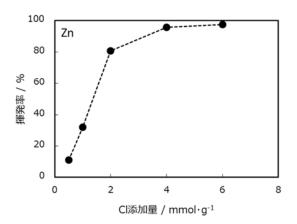
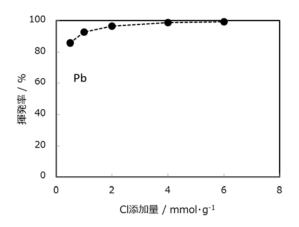
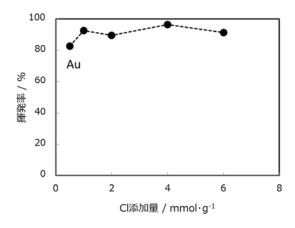


図 55 落じん灰の Ni 揮発率と塩化剤の添加量、熱処理条件、温度:1,100℃、処理時間:2 時間、Cl 源: CaCl₂·2H₂O









塩化剤として $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ を添加して揮発分離処理を行った結果、Cu、Zn、Pb、Au については、塩化剤の添加量の増加と伴に揮発率が上昇し、2mmol-Cl/g で 80%以上、4mmol-Cl/g で、90%以上の揮発率が得られた。Ni、Mn については、Cl の添加量が 4mmol-Cl/g 以上において揮発率の上昇が見られた。Fe、Cr は、ほとんど揮発分離されなかった。この結果から Cl の添加条件によって、落じん灰からの Cu、Zn、Pb、Au の選択的な分離の可能性が示された。

iii まとめ

一般廃棄物の落じん灰を対象として塩化揮発により、Cu、Zn、Pb、Au の揮発分離が可能であることが確認された。Pb は有害な重金属であり Pb の除去は、落じん灰を土木資材等として利用する上でも重要である。落じん灰を分離排出し、塩化揮発による金属回収を行うことで、溶融処理に替わる焼却灰中の金属資源リサイクル技術としての活用が期待された。

4. 実証施設の設置場所等

鳥取県境港市昭和町 5-17 三光(株)敷地内

5. 本研究により得られた成果

(1) 技術的貢献度

CRT ファンネルガラスの循環利用が不可能な現状をふまえて開発した本技術は、使用済みファンネルガラスガラスから Pb を除去してガラスを無害化し、ガラスの新たなリサイクル方法を提案するものである。

ファンネルガラスからの Pb 除去については、塩化揮発法に関する先行研究の成果により、99.9% 以上の極めて高い除去率を達成しており、特許出願中 ⁶である。しかし、バッチ試験で確認された反応が実証スケールでの連続処理により実施可能かどうかは不明であった。特に、ファンネルガラスの連続的な処理には急速加熱が重要と考えられ、炉体との融着による閉塞の問題も想定される。

本実証研究ではこれらの課題に対応するために回転炉床式の焼成炉を用いた。そして回転炉床式焼成炉がファンネルガラスの連続的な処理に適しており、塩化揮発による Pb 除去処理を実証することに成功した。Pb の除去率は 99%以上で、処理した後のガラス処理物は Pb について土壌汚染対策法の基準に適合し、環境安全性を確認した。また、処理物のリサイクル方法の一つとして断熱剤の添加剤としての有効性を技術的に確認した。

以上の研究成果により、ファンネルガラスからの Pb 除去による無害化技術及び無害化したガラスの新たなリサイクル技術を確立した。

また、本技術は焼却残さ(落じん灰)からの有用金属の回収技術としての応用が可能であることも実験的に確認した。

(2)得られた成果の実用化

今後、世界的にもブラウン管テレビの需要の減少にともない大量に発生するブラウン管ガラスの適正な処理が必要となると考えられる。特に、Pbを高濃度に含有するファンネルガラスについては環境への影響に留意する必要ある。本研究では、ファンネルガラスからの塩化揮発による Pb除去及びリサイクルが技術的に実施可能であることが確認し、活用が期待される。しかし、処理コストについては、よりいっそうの削減が必要と考えられ、今後の課題である。特に薬品費等の削減が重要と考えられた。

さらに塩化揮発法の応用として、落じん灰中の有用金属の回収技術としての活用について検討した。従来、一般廃棄物焼却灰の溶融処理は焼却残渣等の減容化及びスラグ、メタル分離による金属回収が可能であり、焼却灰の無害化及び資源化技術として普及が図られてきた。しかし CO₂ 排出や維持管理経費等の問題も指摘され、今後、灰溶融処理の見直しとともに、灰溶融処理以外の資源化方法が求められる。

本研究の成果により塩化揮発法が落じん灰からの有用金属の分離技術として応用が可能であることを見出した。落じん灰は金属濃度が高く、焼却施設から分離排出し、含有する金属を回収・リサイクルすれば、金属資源の有効利用と焼却灰中の重金属による環境影響の低減に寄与することが期待される。

(3) 社会貢献への見込み

ブラウン管ファンネルガラスについては、今後世界的に発生量が増加すると推測され、Pb を含

むガラスの無害化によるリサイクルの推進に寄与するものと期待される。

また、落じん灰に関する成果は主に国内の一般廃棄物焼却灰を対象ととするものである。溶融処理の見直しにより従来メタルとして回収されていた金属資源がリサイクルされなくなる可能性がある。焼却残渣の全てから金属の回収を行うのではなく、金属の含有量が高い落じん灰を分離して焼却施設から排出し、そこから金属資源を塩化揮発処理により分離回収することで、貴金属を含む有用金属の再資源化に貢献することが考えられる。焼却灰そのものの Pb 等の重金属の含有量の低減と落じん灰からの重金属の分離による無害化により、環境負荷の削減にも貢献するものと考えられる。

6. 技術開発の主な発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)> 特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)> 特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表 (学会等)

1) 小林拓史、門木秀幸、成岡朋弘、有田雅一、三輪昌輝、江澤あゆみ: 平成 26 年度廃棄物資源 循環学会春の研究発表会 (2014)

「塩化揮発法によるブラウン管ファンネルガラスからの鉛分離技術の実証」

2) 小林拓史、門木秀幸、成岡朋弘、有田雅一、三輪昌輝、江澤あゆみ:地域イノベーション創 出 2014 in とっとり (2014)

「塩化揮発法によるブラウン管ファンネルガラスからの鉛分離技術の実証」

- 3) 門木秀幸、居藏岳志、成岡朋弘、藤森崇、吉岡敏明:第57回鳥取県公衆衛生学会(2014) 「廃ブラウン管ファンネルガラスからの鉛除去技術の実証」
- 4) 門木秀幸、居藏岳志、成岡朋弘、藤森崇、吉岡敏明:第60回中国地区公衆衛生学会(2014) 「塩化揮発による廃ブラウン管ファンネルガラスからの鉛除去」
- 5) 門木秀幸、居藏岳志、成岡朋弘、藤森崇、吉岡敏明:平成 26 年度全国環境研究協議会廃棄物 資源循環学会年会併設研究発表会(2014)

「塩化揮発による廃ブラウン管ファンネルガラスからの鉛除去」

6) 小林拓史、門木秀幸、成岡朋弘、有田雅一、三輪昌輝、江澤あゆみ:山陰発技術シーズ発表会 in とっとり 2014 (2014)

「塩化揮発法によるガラスからの重金属の分離技術」

7) 小林拓史、門木秀幸、成岡朋弘、有田雅一、三輪昌輝、江澤あゆみ:第41回環境保全・公害 防止研究発表会(2014)

「廃ブラウン管ファンネルガラスからの鉛除去技術の実証(第1回)」

8) 小林拓史、門木秀幸、成岡朋弘、有田雅一、三輪昌輝、江澤あゆみ、吉川正明:平成27年度 廃棄物資源循環学会春の研究発表会(2015)

「塩化揮発法によるブラウン管ファンネルガラスからの鉛分離技術の実証」

- 9) 門木秀幸:山陰(鳥取・島根)発 新技術説明会(2015)
 - 「塩化揮発法による廃ガラスからの重金属の分離」
- 10) 小林拓史、門木秀幸、成岡朋弘、有田雅一、三輪昌輝、江澤あゆみ、吉川正明:第58 鳥取 県公衆衛生学会(2015)

「廃ブラウン管ファンネルガラスからの鉛除去技術の実証」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4)「国民と科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

7. 引用文献

- 1) E. Bernardo, G. Scarinci, S. Hreglich, Foam glass as a way of recycling glasses from cathode ray tubes, Glass Sci Technol, Vol.78, pp.7-11 (2005)
- 2) 肴倉宏史,杉田創,井本由香利,駒井武,山下勝,赤井智子,ブラウン管ガラスからの Pb 溶出量に対する微細粒子の影響,廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集,2009,553-554.
- 3) 吉岡敏明、平成 25 年度環境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書、難循環ガラス素材廃製品の適正処理に関する研究関する研究(3K113008)、平成 26 年 3 月.
- 4) 環境省、一般廃棄物処理事業実態調査結果(平成 25 年度)、http://www.env.go.jp/recycle/waste_t ech/ippan/index.html
- 5) 山本浩、横山隆、大下和徹、高岡昌輝、武田信生、一般廃棄物焼却プロセスにおける有価金属の落じん灰への移行挙動の解明、廃棄物学会論文誌、Vol.18、No.5、pp.314-324 (2007)
- 6) 門木秀幸,成岡朋弘,居藏岳志,吉岡敏明,藤森崇,ガラスからの重金属の分離方法,特開 2014-94366

8. 資料: 実証試験の記録

平成26年度 第1回実証試験

概要

試料調製: C1/Pb=10、Ca(OH)₂/C1=0.25、試料投入: 15g/10 分(Pb 換算: 10.0g/時間)

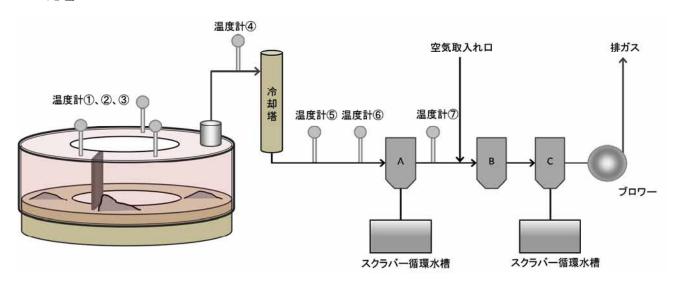
焼成温度:1100℃、焼成時間:2時間

結果:環告 19 号 Pb 含有量について未達成

1. 実施日

焼成: 平成 26 年 10 月 22~23 日、試料回収: 10 月 24 日

2. 処理フロー



3. センサー類

温度計	温度計①、②、③	焼成炉内を3ゾーンに分けた炉内温度
	温度計④	冷却塔入口温度
	温度計⑤	冷却塔出口温度
	温度計⑥	スクラバー入口温度
	温度計⑦	スクラバー出口温度

4. 記録

4.1 平成 26 年 10 月 22 日

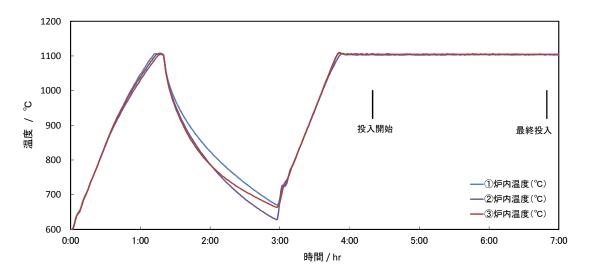


図 温度計 (焼成炉内) の記録結果 (平成 26 年 10 月 22 日)

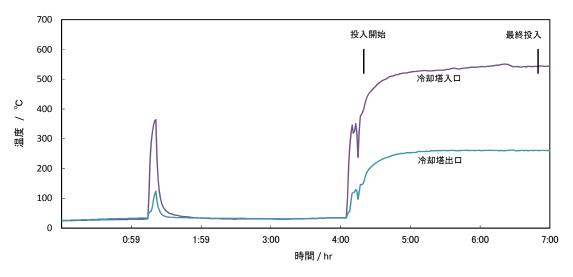


図 温度計(冷却塔)の記録結果(平成26年10月22日)

4.2 平成 26 年 10 月 23 日

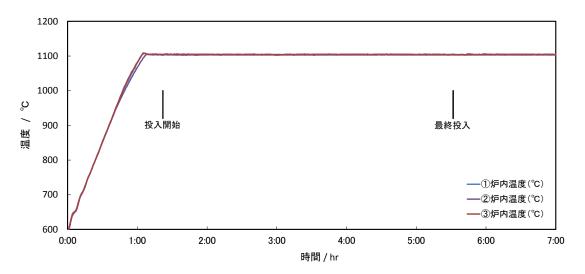


図 温度計(焼成炉内)の記録結果(平成 26 年 10 月 23 日)

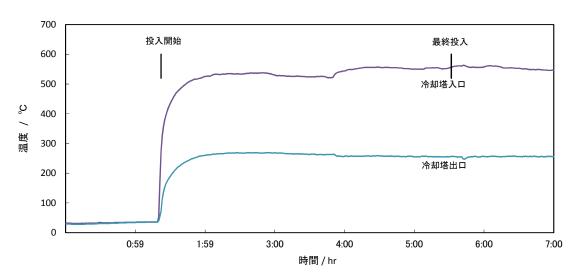


図 温度計(冷却塔)の記録結果(平成26年10月23日)

5. 実験結果

5.1 ファンネルガラス

粒度	<45	μm
Pb 含有量	218000	mg/kg

5.2 試料調製

	項目	項目 分析値	
PbG 中含有量	Pb	218000	mg/kg
	PbG	0.510	kg
混合割合	CaCl ₂ • 2H ₂ O	0.390	kg
(化石)割石	Ca (OH) 2	0.100	kg
	合計	1.00	kg
	Pb	111	mg/kg
		536	mmol/kg
調整試料中の含有量	C1	188	mg/kg
	C1	5310	mmol/kg
	Ca (OH) 2	1350	mmol/kg
er a He	C1/Pb	10.0	
モル比	Ca(OH) ₂ /C1	0. 25	

Pb 含有量分析条件: PbG 微粉砕試料 0.2g に 10%フッ化水素・硝酸溶液 50ml を加えて超音波分解 2 時間、溶液中の Pb を ICP-AES で定量

混合方法:試料調整方法を参照

5.3 焼成条件

焼成温度	1100	$^{\circ}$
焼成時間*	2	時間
試料投入方法	15	g/10 分
試料投入量	0.09	kg/時間
投入回数	42	旦
Pb 投入量	1.70	g/10 分
(Pb 換算)	10.0	g/時間
吸引圧	-10~-5	Pa

^{*}投入口から排出口までの移動時間が2時間

5.4 処理物の分析結果

2. 2								
	^ ^				溶出	試験		
	全含有量	環告 19 号*	珍	景告 46 号	**	環	告 13 号*	***
	Pb	Pb	Pb	рН	EC	Pb	рН	EC
	mg/kg	mg/kg	mg/kg		(mS/m)	mg/kg		(mS/m)
排出物	854	355	0.007	12.2	97.4	0.004	12.1	96.5
炉内残留物 (炉床1)	1030	403	0.005	12.2	95.6	0.006	12.1	100
炉内残留物(炉床2)	1170	410	0.008	12.1	93. 9	0.010	12.1	95.5
基準値	_	150	0.01		_	0.3	_	_

*環告 19 号分析条件:試料 6gに 1NHC1200ml を加えて 2 時間振とう、20 分間静置、0. 45μmメンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-AES で定量

**環告 46 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000rpm で 20 分間遠心分離、0.45μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

***環告 13 号分析条件: 試料 5g に超純木 50ml を加えて 6 時間振とう、3000g で 20 分間遠心分離、1.00μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

5.5 処理物中の Pb 残留量

投入	人量	0.09	kg/時間	Pb 含有量	Pb 残留量
総投	入量	0.63	kg	mg/kg	mg
処理物の発生量	の推計	337	g	1170	393
	排出物	-	g	854	ı
	炉床残留物1	ı	g	1030	I
	炉床残留物2	ı	g	1170	I
	(炉内損失)	-	g		-
				合計	393

5.6 排ガス分析

平均風速	8. 42	m/s
断面積	0.017	m^2
運転時間の合計	7	時間
排ガス排出時間	440	分
排ガス量	0.124	Nm^3/s
排ガス中の Pb 濃度	3.2	${\rm mg/m^3}$
Pb 排出量	10400	mg

5.7 物質収支/Pb

	Pb の分配	時間当たり	分配割合
	/g	g/min	/%
投入量	70.0	0.194	100.
処理物	0.39	0.00110	0. 56
冷却工程	59. 1	0.164	84.5
スクラバーA			
スクラバーB			
スクラバーC			
排ガス	10.4	0.0290	14.9

*冷却工程(スクラバー含):[投入量]-[処理物]-[排ガス]

6. 運転記録

日付	時間	イベント	(1) 炉内温度	(2) 炉内温度	(3) 炉内温度:	(4) 炉内差圧	(5) 冷却塔	(6) 冷却塔	(7) スクラバーA	(8) スクラハ* -A	スクラバー		備考
			1	2	3	, , , , , , ,	入口	出口	入口	出口	1 pH	3 pH	
			(°C)	(°C)	(°C)	(Pa)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(-)	(-)	
0月22日	08:34 09:15	ヒーターON→600°C 600°C→1100°C	28 598	26 599	26 593	7 7	19 25	18 26	18 27	18 22			
	10:37	ヒーターOFF	1,058	1,055	1,053	9	232	91	45	31			
	12:12	ヒーターON→1100°C	671	628	664	10	31	32	33	22			
	13:24	アルカリ追加	1,104	1,104	1,105	-1	317	90			11	9	スクラバーA: 2mol/LNaOH100mL
	13:35	試料投入1回目	1,104	1,104	1,106	0	401	155			11	7	スクラバーC: 2mol/LNaOH50mL
	13:45	試料投入2回目	1,104	1,103	1,105	-1	475	217	196	40	11	7	
	13:55	試料投入3回目	1,104	1,103	1,105	-1	503	237	216	41	11	7	
	14:05	試料投入4回目	1,104	1,104	1,106	-2	516	249	229	41	11	7	
	14:11	排ガス測定開始	1,104	1,103	1,105	-1	521	252	233	42		_	
	14:15 14:25	試料投入5回目 試料投入6回目	1,104 1,104	1,103 1,103	1,105 1,105	-1 -1	523 528	253 257	235 241	42 42	10 8	7 7	
	14:30	アルカリ追加	1,104	1,103	1,105	-2	528	257	241	42	11	7	スクラバーA: 2mol/LNaOH90mL
	14:35	試料投入7回目	1,104	1,103	1,106	-1	529	260	244	43	11	7	N
	14:45	試料投入8回目	1,103	1,104	1,106	-1	531	261	246	43	11	7	
	14:55	試料投入9回目	1,105	1,103	1,104	-1	535	260	246	44	11	7	
	15:05	試料投入10回目	1,104	1,104	1,105	-1	538	261	247	45	9	7	
	15:15	試料投入11回目	1,104	1,103	1,105	-1 -1	541	261	248	45	8	7 7	フクラバーA・2mal/I NaOU400
	15:20 15:25	アルカリ追加 試料投入12回目	1,104 1,104	1,104 1,104	1,105 1,105	-1 -1	542 544	261 261	248	46	11 11	7	スクラバーA: 2mol/LNaOH100mL
	15:35	試料投入13回目	1,104	1,104	1,105	0	550	260	247	46	11	7	
	15:45	試料投入14回目	1,104	1,104	1,105	0	542	261	248	46	10	7	
	15:55	試料投入15回目	1,104	1,104	1,105	-1	541	261	247	46	9	7	
	16:05	試料投入16回目	1,104	1,104	1,105	-1	543	261	247	46	8	7	
	16:10	排ガス測定終了	1,103	1,104	1,105	-1	543	261	220	4.4			
10月23日	18:34 07:53	ヒーターOFF	1,103 341	1,104	1,105	0	519 45	255 31	239	18			
10/12/1	09:20	ヒーターON→600°C	311	299	316	11	33	31	33	20			
	09:58	600°C→1100°C	594	595	590	12	32	29	30	21			
	11:10	アルカリ追加	1104	1104	1105	13	36	36					
	11:15	スクラバーON	1104	1103	1105	13	36	36					
	11:20	試料投入1回目	1102	1105	1105	-1	273	72	105	38	11	7	
	11:30 11:40	試料投入2回目 試料投入3回目	1104 1104	1103 1102	1106 1105	0	450 496	201 236	178 213	40 40	11 10	7 7	
	11:50	試料投入4回目	1104	1102	1105	1	516	253	233	41	9	7	
	12:00	試料投入5回目	1104	1103	1105	1	527	262	244	42	9	7	
	12:10	試料投入6回目	1104	1102	1104	1	532	266	251	42	8	7	
	12:13	アルカリ追加	1104	1103	1105	1	533	266			11		スクラバーA:2mol/LNaOH100mL
	12:20	試料投入7回目	1104	1103	1105	1	535	268	256	43	11	7	
	12:30 12:40	試料投入8回目 試料投入9回目	1103 1104	1103 1103	1105 1105	1	534 536	268 269	257 258	43 43	10 10	7 7	
	12:50	試料投入10回目	1104	1103	1105	0	537	269	258	43	10	7	
	13:00	試料投入11回目	1103	1103	1105	1	528	268	258	44	10	7	
	13:06	水追加	1104	1103	1105	2	528	267					
	13:10	試料投入12回目	1104	1103	1105	2	527	266	254	44	9	7	
	13:20	試料投入13回目	1104	1103	1105	1	526	264	253	44	9	7	
	13:30 13:40	試料投入14回目 試料投入15回目	1103 1103	1102 1103	1105 1105	2	524 525	264 262	252 251	44 44	9	7 7	
	13:42	武科技人 IS回日 アルカリ追加・吸引E		1103	1105	2	525	262	201	44	11	1	スクラバーA:2mol/LNaOH100mL
	13:50	試料投入16回目	1103	1103	1105	-1	534	261	260	44	11	7	
	14:00	試料投入17回目	1103	1103	1105	-1	547	258	271	44	11	7	
	14:10	試料投入18回目	1104	1103	1105	-1	553	257	274	45	11	7	
	14:20	試料投入19回目	1104	1103	1104	-1	556	257	276	45	10	7	
	14:30	試料投入20回目	1104	1103	1105	-1	555	258	277	46	10	7	
	14:40 14:50	試料投入21回目 試料投入22回目	1104 1103	1103 1103	1105 1105	-1 -1	555 552	257 256	277 276	46 46	10 10	7 7	
	15:00	試料投入23回目	1103	1103	1105	-2	550	255	276	46	10	7	
	15:10	試料投入24回目	1104	1103	1105	-2	554	255	277	46	10	7	
	15:20	試料投入25回目	1104	1103	1104	-2	553	256	277	46	9	7	
	15:30	試料投入26回目	1104	1103	1105	-1	556	256	277	46	9	7	
	15:35		1103	1103	1104	-1	561	254				_	投入口をつつく
	15:45	解消	1103	1103	1106	0	557	254			7	7	7.4=15-A . 217.N-01400
	15:50 16:00	アルカリ追加	1105 1104	1103 1103	1104 1105	-2 -1	556 560	257 256			11 9	7 7	スクラバーA: 2mol/LNaOH100mL
	16:10		1104	1103	1105	-1 -1	559	256			8	7	
	16:11	アルカリ追加	1103	1103	1105	-2	559	256			11	7	スクラバーA:2mol/LNaOH100mL
	16:20		1104	1103	1105	-1	554	257			10	7	
	17.55	ヒーターOFF	1104	1103	1105	-1	537	253					

平成26年度 第2回実証試験

概要

○第1回実証試験の結果を受けて投入試料をタブレット化

試料調製: C1/Pb=10、Ca(OH)₂/C1=0.25、試料投入: タブレット 15g/10 分(Pb 換算: 9.6g/時間)、

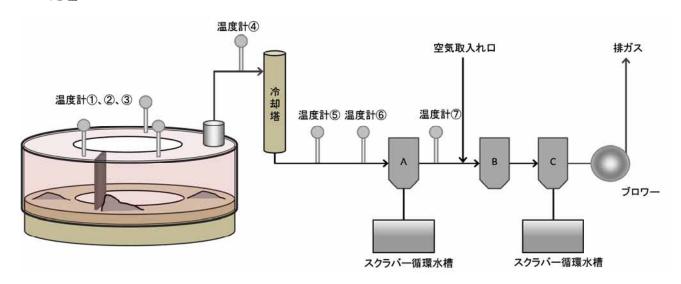
焼成温度:1100℃、焼成時間:2時間

結果:環告 19 号 Pb 含有量及び環告 46 号 Pb 溶出量について未達成

1. 実施日

焼成: 平成 26 年 11 月 28 日、試料回収: 12 月 2 日

2. 処理フロー



3. センサー類

温度計	温度計①、②、③	焼焼成炉内を 3 ゾーンに分けた炉内温度
	温度計④	冷却塔入口温度
	温度計⑤	冷却塔出口温度
	温度計⑥	スクラバー入口温度
	温度計⑦	スクラバー出口温度

4. 記録

4.1 平成 26 年 11 月 28 日

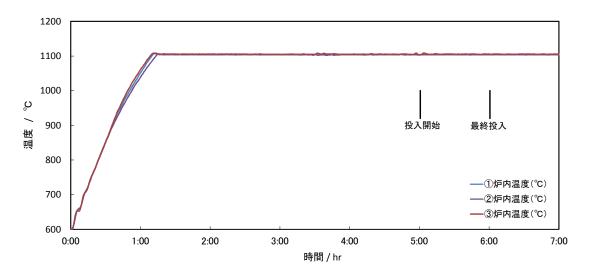


図 温度計 (焼成炉内) の記録結果 (平成 26 年 11 月 28 日)

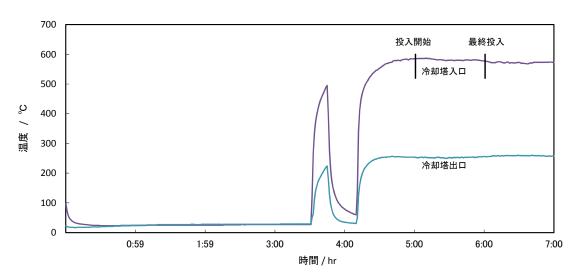


図 温度計(冷却塔)の記録結果(平成26年11月28日)

5. 実験結果

5.1 ファンネルガラス

粒度	<45	μm
Pb 含有量	201000	mg/kg

5.2 試料調製

	項目	分析	斤値
PbG 中含有量	Pb	201000	mg/kg
	PbG	0.528	kg
	CaCl ₂ • 2H ₂ O	0.377	kg
混合割合	Ca (OH) 2	0.0949	kg
	合計	1.00	kg
	DI	106	mg/kg
	Pb	513	mmol/kg
調整試料中の含有量	C1	182	mg/kg
	C1	5130	mmol/kg
	Ca (OH) 2	1280	mmol/kg
97. at . lde	C1/Pb	10.0	
モル比	Ca(OH) ₂ /C1	0. 25	

Pb 含有量分析条件: PbG 微粉砕試料 0.2g に 10%フッ化水素・硝酸溶液 50ml を加えて超音波分解 2 時間、溶液中の Pb を ICP-AES で定量

混合方法:試料調整方法を参照

5.3 焼成条件

焼成温度	1100	$^{\circ}$ C
焼成時間*	2	時間
試料投入方法	15	g/10 分
試料投入量	0.09	kg/時間
投入回数	7	日
Pb 投入量	1.6	g/10 分
(Pb 換算)	9. 6	g/時間
吸引圧	-10~-5	Pa

^{*}投入口から排出口までの移動時間が2時間

5.4 処理物の分析結果

	全含有量	有効含有量溶出試験							
	至百月重	環告 19 号*	珍	景告 46 号	**	環告 13 号***			
	Pb	Pb	Pb	рН	EC	Pb	рН	EC	
	mg/kg	mg/kg	mg/kg		(mS/m)	mg/kg		(mS/m)	
排出物	_	_	_	_	_	_	_	_	
炉内残留物 (炉床1)	1610	600	0.074	12.1	64.7	0.074	12.0	65. 5	
炉内残留物(炉床2)	_	_	_	_	_	_	_	_	
基準値	_	150	0.01	_	_	0.3	_	_	

*環告 19 号分析条件: 試料 6gに 1NHC1200ml を加えて 2 時間振とう、20 分間静置、0.45μmメンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-AES で定量

**環告 46 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000rpm で 20 分間遠心分離、0.45μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

***環告 13 号分析条件: 試料 5g に超純木 50ml を加えて 6 時間振とう、3000g で 20 分間遠心分離、1.00μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

5.5 処理物中の Pb 残留量

投入	し 量	0.09	kg/時間	Pb 含有量	Pb 残留量
総投	0.105	kg	mg/kg	mg	
処理物の発生量	56. 2	g	1610	90.7	
	排出物	-	g	-	_
	炉床残留物1	-	g	1610	_
	炉床残留物 2	-	g	-	_
	(炉内損失)	-	g	-	_
				合計	90.7

5.6 排ガス分析

平均風速	8.42	m/s
断面積	0.017	m^2
運転時間の合計	1	時間
排ガス排出時間	70	分
排ガス量	0.124	Nm^3/s
排ガス中の Pb 濃度	3.2	${\rm mg/m^3}$
Pb 排出量	1660	mg

5.7 物質収支/Pb

	Pb の分配	時間当たり	分配割合	
	/g	g/min	/%	
投入量	11. 1	0.186	100	
処理物	0.09	0.00151	0.81	
冷却工程				
スクラバーA	9. 39	0 157	84. 3	
スクラバーB	9. 39	0. 157	84.3	
スクラバーC				
排ガス	1. 66	0.0277	14.9	

*冷却工程(スクラバー含):[投入量]-[処理物]-[排ガス]

6. 運転記録

日付	時間	イベント	1	(2) 炉内温度 ②	(3) 炉内温度 ③	(4) 炉内差圧	(5) 冷却塔 入口	(6) 冷却塔 出口	(7) スクラバ-A 入口	(8) スクラバ-A 出口	スクラバー 1 pH	スクラバー 3 pH	備考
			(°C)	(°C)	(°C)	(Pa)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(-)	(-)	
11月28日	07:57	ヒーターON→600°C											
	09:09	600°C→1100°C	602	601	597	5	98	22					
	10:20	1100℃到達	1105	1090		7	25	26					
	12:00	邪魔板脱落確認	1104	1104		7	27	28					邪魔板脱落、炉内周回
	12:20	投入口開閉部異常	1104	1104	1106	7	27	29					清掃により解消
	12:30		1104	1104	1106	7	27	29					回転数(18Hz→60Hz)
	13:06	邪魔板落下場所確認	1104	1104	1105	9	89	38					
	13:20	スクラバーon	1104	1104	1105	-9	140	51			7	7	
	14:10	試料投入1回目	1103	1104	1104	-2	586	253	271	44	7	7	回転数(60Hz→18Hz)
	14:20	試料投入2回目	1104	1104	1105	-2	586	253	270	44	7	7	
	14:25	アルカリ追加	1104	1104	1106	-5	584	252			10)	スクラバー1:2mol/LNaOH100mL
	14:30	試料投入3回目	1104	1104	1106	-5	582	254	267	46	10	7	
	14:40	試料投入4回目	1104	1104	1105	-4	580	252	268	45	5 9	7	
	14:50	試料投入5回目	1104	1104	1106	-3	579	254	266	45	5 8	3 7	
	15:00	試料投入6回目	1104	1104	1105	-4	581	255	265	45	5 7	7	
	15:05	アルカリ追加	1104	1104	1106	-4	580	255			10)	スクラバー1:2mol/LNaOH100mL
	15:10	試料投入7回目	1104	1104	1105	-5	577	256	267	45	5 10	7	
	15:20		1100	1101	1101	-4	567	262			g	7	
	15:30		1,104	1,104	1,105	-4	574	259			8	3 7	
	15:40		1,104	1,104	1,105	-4	572	259			9	7	
	17:24	ヒーター OFF	1100	1,101	1,101	-4	567	262					

平成26年度 第3回実証試験

概要

○投入試料を粉末に戻し、焼成温度を 1100℃から 1150℃に変更

試料調製: C1/Pb=10、Ca(OH)₂/C1=0.25、試料投入: 15g/10 分(Pb 換算: 9.6g/時間)、

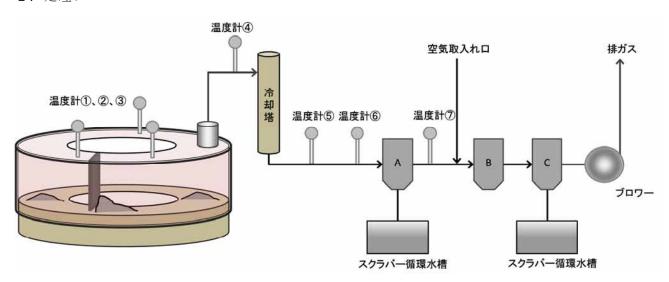
焼成温度:1150℃、焼成時間:2時間

結果:環告 19 号 Pb 含有量及び環告 46 号 Pb 溶出量について未達成

1. 実施日

焼成:平成26年12月18日、試料回収:12月22日

2. 処理フロー



3. センサー類

温度計	温度計①、②、③	焼焼成炉内を 3 ゾーンに分けた炉内温度
	温度計④	冷却塔入口温度
	温度計⑤	冷却塔出口温度
	温度計⑥	スクラバー入口温度
	温度計⑦	スクラバー出口温度

4. 記録

4.1 平成 26 年 12 月 18 日

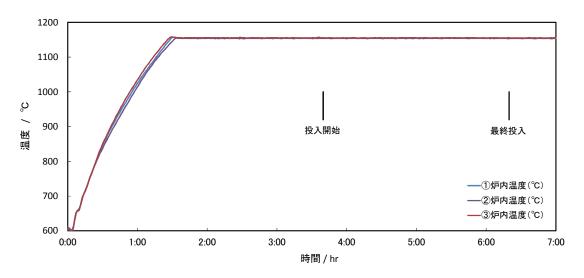


図 温度計 (焼成炉内) の記録結果 (平成 26 年 12 月 18 日)

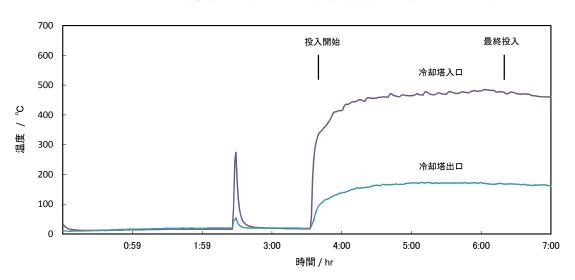


図 温度計(冷却塔)の記録結果(平成26年12月18日)

5. 実験結果

5.1 ファンネルガラス

粒度	<45	μm
Pb 含有量	201000	mg/kg

5.2 試料調製

	項目	分析	千値
PbG 中含有量	Pb	201000	mg/kg
	PbG	0.528	kg
油入割入	CaCl ₂ • 2H ₂ O	0.377	kg
混合割合	Ca (OH) 2	0.0949	kg
	合計	1.00	kg
	Pb	106	mg/kg
	PD	513	mmol/kg
調整試料中の含有量	C1	182	mg/kg
	CI	5130	mmol/kg
	Ca (OH) 2	1280	mmol/kg
77. at . lale	C1/Pb	10.0	
モル比	Ca (OH) 2/C1	0. 25	

Pb 含有量分析条件: PbG 微粉砕試料 0.2g に 10%フッ化水素・硝酸溶液 50ml を加えて超音波分解 2 時間、溶液中の Pb を ICP-AES で定量

混合方法:試料調整方法を参照

5.3 焼成条件

焼成温度	1150	$^{\circ}$
焼成時間*	2	時間
試料投入方法	15	g/10 分
試料投入量	0.09	kg/時間
投入回数	17	日
Pb 投入量	1.6	g/10 分
(Pb 換算)	9. 6	g/時間
吸引圧	-3~-1	Pa

^{*}投入口から排出口までの移動時間が2時間

5.4 処理物の分析結果

	人	有効含有量	有効含有量 溶出試験								
	全含有量	環告 19 号*	野	景告 46 号	**	環告 13 号***					
	Pb	Pb	Pb	рН	EC	Pb	рН	EC			
	mg/kg	mg/kg	mg/kg		(mS/m)	mg/kg		(mS/m)			
排出物		ı	ı		_		_	_			
炉内残留物(炉床1)	985	423	0.011	11.02	12.64	0.009	11.09	12.8			
炉内残留物(炉床2)			ı		_		_	_			
基準値	_	150	0.01	_	_	0.3	_				

*環告 19 号分析条件: 試料 6gに 1NHC1200ml を加えて 2 時間振とう、20 分間静置、0.45μmメンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-AES で定量

**環告 46 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000rpm で 20 分間遠心分離、0.45μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

***環告 13 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000g で 20 分間遠心分離、1.00μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を 1CP-MS で定量

5.5 処理物中の Pb 残留量

投入量		0.09	kg/時間	Pb 含有量	Pb 残留量
総投入量		0. 255	kg	mg/kg	mg
処理物の発生量の推計		136	g	985	134
	排出物	-	g	-	-
	炉床残留物1	-	g	985	
	炉床残留物2	-	g	I	
	(炉内損失)	-	g	-	-
				合計	134

5.6 排ガス分析

平均風速	8. 42	m/s
断面積	0.017	m^2
運転時間の合計	2. 67	時間
排ガス排出時間	170	分
排ガス量	0.124	Nm^3/s
排ガス中の Pb 濃度	3.2	${\rm mg/m^3}$
Pb 排出量	4030	mg

5.7 物質収支/Pb

	Pb の分配	時間当たり	分配割合	
	/g	g/min	/%	
投入量	27.1	0.169	100	
処理物	0.13	0.00084	0.50	
冷却工程				
スクラバーA	22.0	0 149	04 6	
スクラバーB	22.9	0.143	84.6	
スクラバーC				
排ガス	4. 03	0. 0252	14.9	

*冷却工程(スクラバー含):[投入量]-[処理物]-[排ガス]

6. 運転記録

n 4	n+ nn	4 45 1	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	備考
日付	時間	イベント		炉内温度		炉内差压	冷却塔	冷却塔	スクラハ* -A	カクラハ: -A 出口	スクラハー A pH	スクラバー C pH	順考
			①	②	3	(D.)	入口	出口	入口				
			(°C)	(°C)	(°C)	(Pa)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(-)	(-)	
12月18日	07:52	ヒーターON→600°C	1	1	1		2	2		2	!		
	08:30	600°C→1150°C	602		610	8	34	12					
	10:00	1150℃到達	1,157	1,145	1,158	10	16	19				_	
	12:00	スクラバーON	1,154	,	1,155	12	17	19	34				40.2 =
	12:10	試料投入1回目	1,154		1,155	2	335	93					投入量:15g
	12:15	アルカリ追加	1,154	,	1,156	2	358	113					スクラバー1:2mol/LNaOH100mL
	12:20	試料投入2回目	1,154		1,155	2	383	122					投入量:15g
	12:30	試料投入3回目	1,153		1,156	2	415	138					投入量:15g
	12:40	試料投入4回目	1,154		1,155	2	445	150					投入量:15g
	12:50	試料投入5回目	1,154	,	1,155	2	446	156					投入量:15g
	13:00	試料投入6回目	1,154		1,156	3	457	164	134	25			投入量:15g
	13:05	アルカリ追加	1,154	,	1,155	3	460	166			. 11		スクラバー1:2mol/LNaOH100mL
	13:10	試料投入7回目	1,154		1,155	3	459	166					投入量:15g
	13:20	試料投入8回目	1,154		1,155	2	461	167	138				投入量:15g
	13:30	試料投入9回目	1,155		1,155	3	465	172					投入量:15g
	13:40	試料投入10回目	1,154		1,155	3	466	172					投入量:15g
	13:50	試料投入11回目	1,154	, .	1,155	3	468	171	143				投入量:15g
	14:00	試料投入12回目	1,154		1,155	2	469	171	145				投入量:15g
	14:10	試料投入13回目	1,154	,	1,155	3	472	171	145	27		-	投入量:15g
	14:11	アルカリ追加	1,155		1,155	3	472	171			. 11		スクラバー1:2mol/LNaOH100mL
	14:20	試料投入14回目	1,154	,	1,155	3	475	171	144				投入量:15g
	14:30	試料投入15回目	1,154		1,155	3	480	173					投入量:15g
	14:40	試料投入16回目	1,154	, .	1,155	3	482	167	142				投入量:15g
	14:50	試料投入17回目	1,153	,	1,156	3	476	168	142	28		•	投入量:15g
	14:52	アルカリ追加	1,154		1,155	3	471	168			11		スクラバー1:2mol/LNaOH100mL
	15:10		1,154		1,155	3	470	164			9	7	
	16:59	ヒーターOFF	1,153	1,154	1,154	4	459	154					

平成26年度 第4回実証試験

概要

○試料の C1/Pb を 10→12 に変更(Ca(OH) $_2$ /C1=0.25→0.20)

試料調製: C1/Pb=12、Ca(OH)2/C1=0.20、試料投入:15g/10分(Pb 換算:8.9g/時間)、

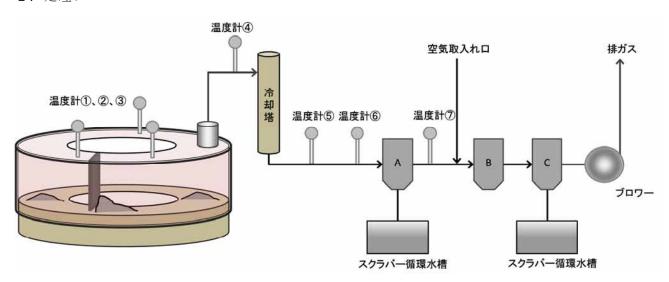
焼成温度:1150℃、焼成時間:1時間

結果:達成

1. 実施日

焼成: 平成 26 年 12 月 26 日、試料回収: 12 月 29 日

2. 処理フロー



3. センサー類

温度計	温度計①、②、③	焼焼成炉内を 3 ゾーンに分けた炉内温度
	温度計④	冷却塔入口温度
	温度計⑤	冷却塔出口温度
	温度計⑥	スクラバー入口温度
	温度計⑦	スクラバー出口温度

4. 記録

4.1 平成 26 年 12 月 26 日

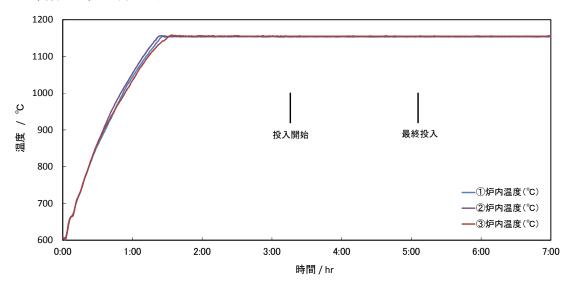


図 温度計 (焼成炉内) の記録結果 (平成 26 年 12 月 26 日)

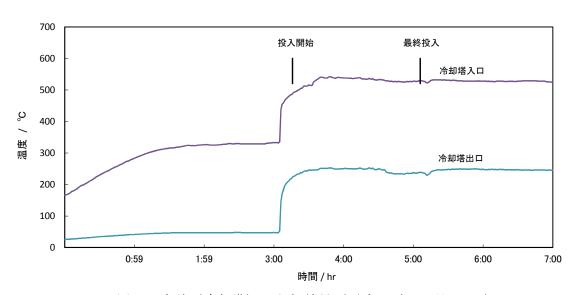


図 温度計(冷却塔)の記録結果(平成26年12月26日)

5. 実験結果

5.1 ファンネルガラス

	粒度	<45	μm
ĺ	Pb 含有量	201000	mg/kg

5.2 試料調製

	項目 分析		斤値
PbG 中含有量	Pb	201000	mg/kg
	PbG	0.493	kg
混合割合	CaCl ₂ • 2H ₂ O	0.422	kg
(化石)割石	Ca (OH) 2	0.0850	kg
	合計	1.00	kg
	Pb	99.0	mg/kg
	PD	478	mmol/kg
調整試料中の含有量	C1	203	mg/kg
	C1	5740	mmol/kg
	Ca (OH) 2	1150	mmol/kg
T. 1. Ide	C1/Pb	12	
モル比	Ca (OH) 2/C1	0. 20	

Pb 含有量分析条件: PbG 微粉砕試料 0.2g に 10%フッ化水素・硝酸溶液 50ml を加えて超音波分解 2 時間、溶液中の Pb を ICP-AES で定量

混合方法:試料調整方法を参照

5.3 焼成条件

焼成温度	1150	$^{\circ}$ C
焼成時間*	1	時間
試料投入方法	15	g/10 分
試料投入量	0.09	kg/時間
投入回数	12	旦
Pb 投入量	1.5	g/10 分
(Pb 換算)	8. 9	g/時間
吸引圧	-5~-3	Pa

^{*}投入口から排出口までの移動時間が1時間

5.4 処理物の分析結果

	人	有効含有量	溶出試験								
	全含有量	環告 19 号*	珍	景告 46 号	**	環告 13 号***					
	Pb	Pb	Pb	рН	EC	Pb	рН	EC			
	mg/kg	mg/kg	mg/kg		(mS/m)	mg/kg		(mS/m)			
排出物	_	_					_				
炉内残留物(炉床1)	423	130	0.005	12.1	62.3	0.005	12.0	64.6			
炉内残留物(炉床2)	_	_	ı				_	l			
基準値	_	150	0.01	_	_	0.3	_	_			

*環告 19 号分析条件:試料 6gに 1NHC1200ml を加えて 2 時間振とう、20 分間静置、0. 45μmメンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-AES で定量

**環告 46 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000rpm で 20 分間遠心分離、0.45μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

***環告 13 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000g で 20 分間遠心分離、1.00μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

5.5 処理物中の Pb 残留量

投入	0.09	kg/時間	Pb 含有量	Pb 残留量	
総投	0.18	kg	mg/kg	mg	
処理物の発生量の推計		96. 3	g	412	39.7
	排出物	-	g	-	-
	炉床残留物1	ı	g	412	-
	炉床残留物2	ı	go	I	
	(炉内損失)	-	g	-	-
				合計	39. 7

5.6 排ガス分析

平均風速	8. 42	m/s
断面積	0.017	m^2
運転時間の合計	1.83	時間
排ガス排出時間	120	分
排ガス量	0.124	Nm^3/s
排ガス中の Pb 濃度	3.2	${\rm mg/m^3}$
Pb 排出量	2850	mg

5.7 物質収支/Pb

	Pb の分配	時間当たり	分配割合	
	/g	g/min	/%	
投入量	17.8	0.162	100	
処理物	0.04	0.00036	0. 22	
冷却工程				
スクラバーA	15.0	0, 136	83.8	
スクラバーB	15.0	0.136	83.8	
スクラバーC				
排ガス	2.85	0. 0259	16.0	

*冷却工程(スクラバー含):[投入量]-[処理物]-[排ガス]

6. 運転記録

日付	時間	イベント	(1) 炉内温度	(2) 炉内温度	(3) 炉内温度	(4) 炉内差圧	(5) 冷却塔	(6) 冷却塔	(7) スクラバ-A	(8) スクラバ-A	(9) スクラバー	(10) スクラバー	備考
			1	2	3		入口	出口	入口	出口	A pH	C pH	
			(°C)	(°C)	(°C)	(Pa)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(-)	(-)	
12月26日	08:37	ヒーターON→600℃	4	4	4		7	7	6	7			
	09:24	600°C→1150°C	606	606	606	4	166	25	19	17			
	10:50	1150℃到達	1,156	1,155	1,142	6	313	46					
	12:00		1,154	1,154	1,155	6	329	47			7	7	
	12:28	スクラバーON	1,154	1,154	1,155	7	332	47					吸引圧調整(-5~-3Pa)
	12:33	アルカリ追加	1,154	1,153	1,155	1	464	193			11		スクラバー1:2mol/LNaOH100mL
	12:40	試料投入1回目	1,154	1,153	1,155	1	488	223	189	15	10	7	
	12:50	試料投入2回目	1,154	1,154	1,155	1	513	242	212	17	10	7	
	13:00	試料投入3回目	1,154	1,154	1,155	0	530	246	219	19	9	7	
	13:10	試料投入4回目	1,154	1,154	1,155	1	538	251	225	21	8	7	
	13:20	試料投入5回目	1,153	1,154	1,155	1	540	249	225	23	8	7	
	13:30	試料投入6回目	1,153	1,154	1,156	1	537	250	227	25	7	7	
	13:31	アルカリ追加	1,154	1,153	1,155	1	537	250			10		スクラバー1:2mol/LNaOH100mL
	13:40	試料投入7回目	1,154	1,154	1,155	1	535	250	226	27	10	7	
	13:50	試料投入8回目	1,153	1,154	1,155	1	533	249	227	28	9	7	
	14:00	試料投入9回目	1,154	1,154	1,155	1	529	244	223	29	8	7	
	14:10	試料投入10回目	1,153	1,154	1,156	2	526	234	210	30	8	7	
	14:20	試料投入11回目	1,153	1,154	1,155	2	526	235	210	31	7	7	
	14:21	アルカリ追加	1,153	1,154	1,155	1	527	235			11		スクラバー1:2mol/LNaOH100mL
	14:30	試料投入12回目	1,155	1,154	1,154	1	529	239		32	10	7	
	14:40		1,153		1,155	1	531	242			9	•	
	15:00		1,153	1,154	1,155	1	532	247			8	7	
	15:35	アルカリ追加	1,153	1,154	1,155	1	527	248			11		
	16:53	ヒーターOFF	1,153	1,154	1,155	2	521	244	218	37			

平成26年度 第5回実証試験

概要

○第4回実証試験と同条件で再検証

試料調製:C1/Pb=12、Ca(OH) $_2$ /C1=0.20、試料投入:15g/10 分(Pb 換算:8.9g/時間)、

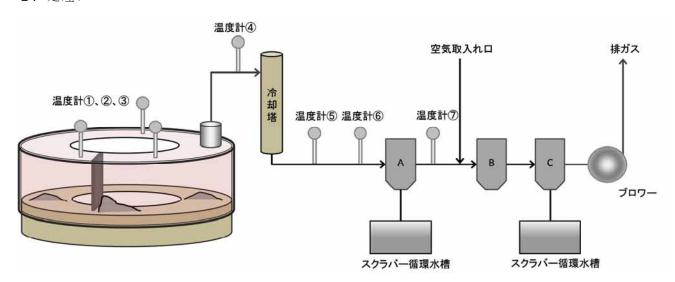
焼成温度:1150℃、焼成時間:1時間

結果:環告 19 号 Pb 含有量及び環告 46 号 Pb 溶出量について未達成

1. 実施日

焼成:平成27年1月22日、試料回収:1月22日

2. 処理フロー



3. センサー類

温度計	温度計①、②、③	焼焼成炉内を 3 ゾーンに分けた炉内温度
	温度計④	冷却塔入口温度
	温度計⑤	冷却塔出口温度
	温度計⑥	スクラバー入口温度
	温度計⑦	スクラバー出口温度

4. 記録

4.1 平成27年1月22日

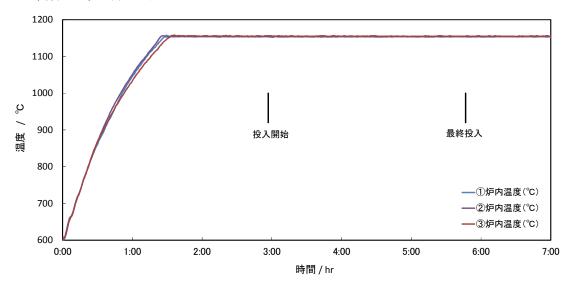


図 温度計 (焼成炉内) の記録結果 (平成27年1月22日)

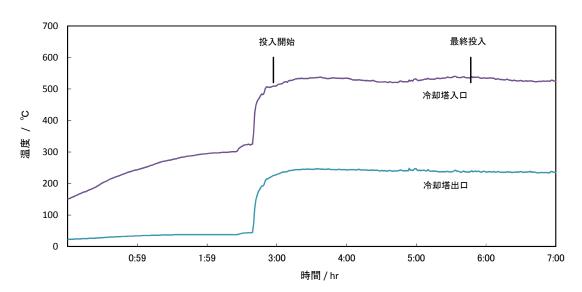


図 温度計(冷却塔)の記録結果(平成27年1月22日)

5. 実験結果

5.1 ファンネルガラス

粒度	<45	μm
Pb 含有量	201000	mg/kg

5.2 試料調製

	項目	分析值	
PbG 中含有量	Pb	201000	mg/kg
	PbG	0.493	kg
混合割合	CaCl ₂ • 2H ₂ O	0.422	kg
(任) (任) (日) (日) (日) (日) (日) (日) (日) (日) (日) (日	Ca (OH) 2	0.0850	kg
	合計	1.00	kg
	Pb	99.0	mg/kg
	PD	478	mmol/kg
調整試料中の含有量	61	203	mg/kg
	C1	5740	mmol/kg
	Ca (OH) 2	1150	mmol/kg
T. 1. Ide	C1/Pb	12	
モル比	Ca (OH) 2/C1	0. 20	

Pb 含有量分析条件: PbG 微粉砕試料 0.2g に 10%フッ化水素・硝酸溶液 50ml を加えて超音波分解 2 時間、溶液中の Pb を ICP-AES で定量

混合方法:試料調整方法を参照

5.3 焼成条件

焼成温度	1150	$^{\circ}$ C
焼成時間*	1	時間
試料投入方法	15	g/10 分
試料投入量	0.09	kg/時間
投入回数	18	旦
Pb 投入量	1.5	g/10 分
(Pb 換算)	8. 9	g/時間
吸引圧	-5~-3	Pa

^{*}投入口から排出口までの移動時間が1時間

5.4 処理物の分析結果

		^ ^ + =	有効含有量	溶出試験						
		全含有量	環告 19 号*	ij	環告 46 号**			環告 13 号***		
		Pb	Pb	Pb	рН	EC	Pb	рН	EC	
		mg/kg	mg/kg	mg/kg		(mS/m)	mg/kg		(mS/m)	
排出物	勿		_	_	_	_	_	_	_	
炉内残留物(炉床 1)	210	153	0.013	12.04	62.2	0.009	12.01	62.3	
炉内残留物(炉床 2)	_	_	_	_	_	_	_		
基準値	直	_	150	0.01	_	_	0.3	_	_	

*環告 19 号分析条件:試料 6gに 1NHC1200ml を加えて 2 時間振とう、20 分間静置、0.45μmメンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-AES で定量

**環告 46 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000rpm で 20 分間遠心分離、0.45μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

***環告 13 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000g で 20 分間遠心分離、1.00μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

5.5 処理物中の Pb 残留量

投入	0.09	kg/時間	Pb 含有量	Pb 残留量	
総投	0.27	kg	mg/kg	mg	
処理物の発生量の推計		144. 45	g	412	59. 5134
	排出物	-	g	-	-
	炉床残留物1	-	g	412	-
	炉床残留物2	-	g	I	
	(炉内損失)	-	g	-	-
				合計	59. 5134

5.6 排ガス分析

平均風速	8. 42	m/s
断面積	0.017	m^2
運転時間の合計	2. 33	時間
排ガス排出時間	170	分
排ガス量	0. 1236	Nm^3/s
排ガス中の Pb 濃度	3.2	${\rm mg/m^3}$
Pb 排出量	4034	mg

5.7 物質収支/Pb

	Pb の分配	時間当たり	分配割合	
	/g	g/min	/%	
投入量	26.8	0.167	100	
処理物	0.06	0.00037	0.22	
冷却工程				
スクラバーA	22. 7	0.142	84. 7	
スクラバーB	22.1	0.142	04. /	
スクラバーC				
排ガス	4.03	0.0252	15. 1	

*冷却工程(スクラバー含):[投入量]-[処理物]-[排ガス]

6. 運転記録

5.4	n+ 0P	4	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	/86.4V
日付	時間	イベント				炉内差圧	冷却塔	冷却塔	スクラハ°-A			スクラバー C pH	備考
			1	2	3		入口	出口	入口	出口	A pH		
			(°C)	(℃)	(°C)	(Pa)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(-)	(-)	
1月22日	08:20	ヒーターON→600°C	4				8	8					
	09:13	600°C→1150°C	601	599			151	22					
	11:53	スクラバーON	1154				361	72		34			吸引圧調整 (-5~-3Pa)
	12:00	アルカリ追加	1154				484	192			11		スクラバー1:2mol/LNaOH100mL
	12:10	試料投入1回目	1154				509	225					
	12:20	試料投入2回目	1153				523	237					
	12:30	試料投入3回目	1154				532	244					
	12:40	試料投入4回目	1154				533	246					
	12:50	試料投入5回目	1154				537	246					
	13:00	試料投入6回目	1154				534	244		27			
	13:01	アルカリ追加	1154				536	245			11		スクラバー1:2mol/LNaOH100ml
	13:10	試料投入7回目	1153				533	244					
	13:20	試料投入8回目	1153				528	244					
	13:30	試料投入9回目	1154				526	243					
	13:40	試料投入10回目	1154				522	242					
	13:50	試料投入11回目	1154				523	242					
	14:00	試料投入12回目	1154				525	243		33			
	14:01	アルカリ追加	1154				523	241			11		スクラバー1:2mol/LNaOH100mL
	14:10	試料投入13回目	1153				525	241					
	14:20	試料投入14回目	1154				531	242					
	14:30	試料投入15回目	1154				533	239					
	14:40	試料投入16回目	1153	1154	1156	0	538	239	216	37			
	14:50	試料投入17回目	1154				536	238					
	15:00	試料投入18回目	1154				537	239		38			
	15:01	アルカリ追加	1153				539	240			11		スクラバー1:2mol/LNaOH100mL
	15:10		1154				534	237			10)	
	15:20		1153				534	238			9		
	15:30		1154				529	235			9)	
	17:06	ヒーターOFF	1154	1154	1155	0	532	234					

平成27年度 第1回実証試験

概要

○平成 26 年度第 5 回実証試験の試験条件から、C1/Pb を 12→14 (Ca (0H) $_2$ /C1=0. 20→0. 15)、試

料投入量を 15g/10 分→30g/10 分、焼成温度を 1150℃→1100℃にそれぞれ変更

試料調製: C1/Pb=14、Ca(OH)₂/C1=0.15、試料投入: 30g/10 分(Pb 換算: 17.2g/時間)、

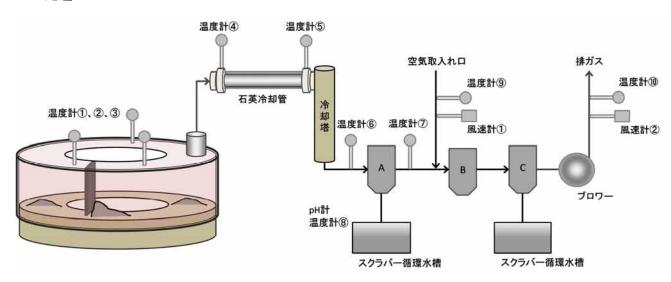
焼成温度:1100℃、焼成時間:1時間

結果:環告 46 号 Pb 溶出量について未達成

1. 実施日

焼成:平成27年12月10~11日・14日、試料回収:12月18日 (12月10日は投入無し)

2. 処理フロー



3. センサー類

_		<u> </u>				
温度計	温度計①、②、③	焼成炉内を3ゾーンに分けた炉内温度				
	温度計④	石英冷却管入口温度				
	温度計⑤	石英冷却管出口(冷却塔入口)温度				
	温度計⑥	スクラバーA 入口温度				
	スクラバーA 出口温度					
	温度計⑧ スクラバーA循環水温度					
	温度計⑨	吸気口温度				
	温度計⑩	排気口温度				
風速計	風速計①	吸気口風速				
	風速計②	排気口風速				
pH 計	pH計	スクラバーA循環水 pH(循環水は NaOH により pH 調整)				

4. 記録

4.1 平成 27 年 12 月 11 日

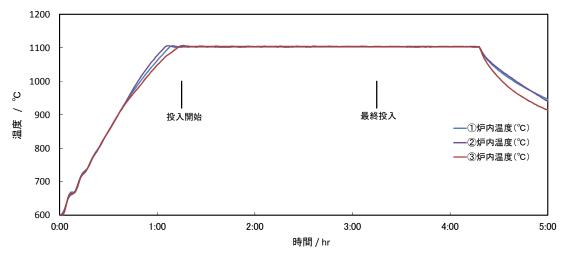


図 温度計(焼成炉内)の記録結果(平成 27 年 12 月 11 日)

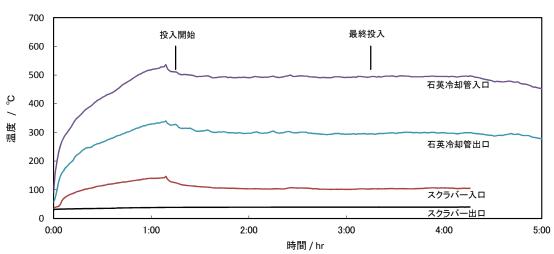


図 温度計(石英冷却管及びスクラバーA)の記録結果(平成27年12月11日)

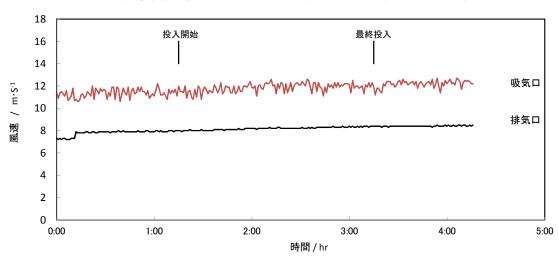


図 風速計の記録結果(平成27年12月11日)

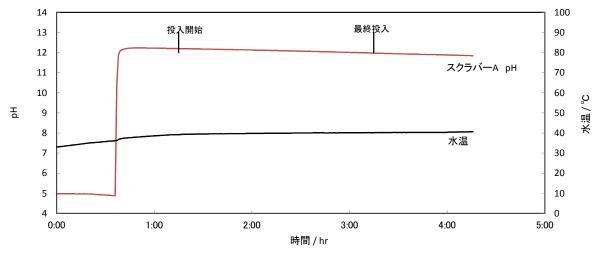


図 pH 計の記録結果(平成 27 年 12 月 11 日)

4.2 平成 27 年 12 月 14 日

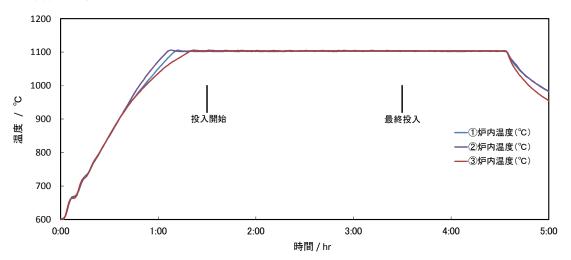


図 温度計 (焼成炉内) の記録結果 (平成27年12月14日)

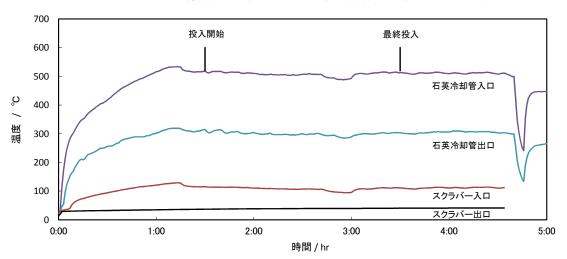


図 温度計 (石英冷却管及びスクラバーA) の記録結果 (平成 27 年 12 月 14 日)

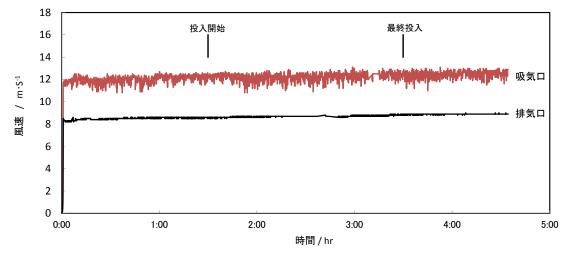


図 風速計の記録結果 (平成27年12月14日)

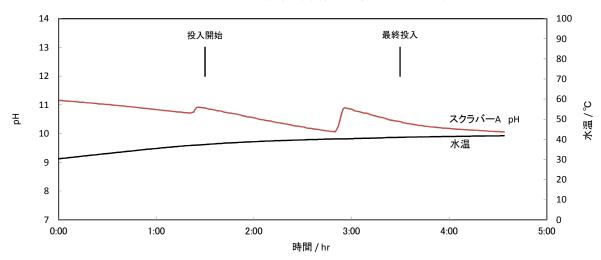


図 pH 計の記録結果 (平成 27 年 12 月 14 日)

5. 実験結果

5.1 ファンネルガラス

粒度	<45	μm
Pb 含有量	212000	mg/kg

5.2 試料調製

	項目	分析	斤値
PbG 中含有量	Pb	212000	mg/kg
	PbG	0.452	kg
混合割合	CaCl ₂ • 2H ₂ O	212000 mg/kg 0.452 kg 0.476 kg 0.0720 kg 1.00 kg 96 mg/kg 462 mmo1/kg 229 mg/kg 6470 mmo1/kg 972 mmo1/kg	kg
化	Ca (OH) 2	0.0720	kg
	合計	1.00	mg/kg kg kg kg kg mg/kg mmol/kg mg/kg
	Pb	96	mg/kg
	PD	462	mmol/kg
調整試料中の含有量	C1	229	mg/kg
	C1	6470	mmol/kg
	Ca (OH) 2	972	12000 mg/kg 0. 452 kg 0. 476 kg 0. 0720 kg 1. 00 kg 96 mg/kg 462 mmol/kg 229 mg/kg 6470 mmol/kg 972 mmol/kg
モル比	C1/Pb	14.0	
モル比	Ca (OH) 2/C1	0. 15	

Pb 含有量分析条件: PbG 微粉砕試料 0.2g に 10%フッ化水素・硝酸溶液 50ml を加えて超音波分解 2 時間、溶液中の Pb を ICP-AES で定量

混合方法:試料調整方法を参照

5.3 焼成条件

焼成温度	1100	$^{\circ}$
焼成時間*	1	時間
試料投入方法	30	g/10 分
試料投入量	0.18	kg/時間
投入回数	26	旦
Pb 投入量	2. 9	g/10 分
(Pb 換算)	17. 2	g/時間
吸引圧	-5~-3	Pa

^{*}投入口から排出口までの移動時間が1時間

5.4 処理物の分析結果

	人	有効含有量溶出試験											
	全含有量	環告 19 号*	珍	景告 46 号	**	環	環告 13 号***						
	Pb	Pb	Pb	рН	EC	Pb	рН	EC					
	mg/kg	mg/kg	mg/kg		(mS/m)	mg/kg		(mS/m)					
排出物	_	_	_		ı		_	ı					
炉内残留物(炉床1)	_	_	_		ı		_	ı					
炉内残留物(炉床2) 660		135	0.011	11.9	91.6	0.017	11.8	89.1					
基準値	_	150	0.01	_	_	0.3	_	_					

*環告 19 号分析条件: 試料 6gに 1NHC1200ml を加えて 2 時間振とう、20 分間静置、0.45μmメンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-AES で定量

**環告 46 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000rpm で 20 分間遠心分離、0.45μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

***環告 13 号分析条件: 試料 5g に超純木 50ml を加えて 6 時間振とう、3000g で 20 分間遠心分離、1.00μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

5.5 処理物中の Pb 残留量

投入	人量	0.18	kg/時間	Pb 含有量	Pb 残留量
総投	入量	0.78	kg	mg/kg	mg
処理物の発生量	の推計	417	g	_	_
	排出物 炉床残留物 1 炉床残留物 2		g	_	_
			g	_	_
			g	660	111
	(炉内損失)	249	g	660	165
				合計	275

5.6 石英冷却管回収物

	重量/g	重量/g	水量/L	Pb 含有量 Pb 質量/mg		Pb 回収量 /mg	
石英管	回収物	5.74	_	557000	mg/kg	3190	0100
	水 (洗浄液)	_	_	_	mg/L	_	3190

5.7 スクラバー水分析結果

		重量/g	水量/L	Pb 含	育量	Pb 質量/mg	実験開始時 の Pb 量	Pb 回収 量/mg
	Т						V) I U 里	里/IIIg
コカラバ・A	沈殿物	25.5		567000	mg/kg	14500	065	10700
スクラバーA	水 (ろ液)		60	2. 12	mg/L	127	865	13700
スクラバーB	水	_	198	5. 25	mg/L	1040	86. 3	953
スクラバーC	水	_	80	0.818	mg/L	65.4	37.8	27.7

5.8 排ガス分析

平均風速	8. 46	m/s
断面積	0.0177	m^2
運転時間の合計	4	時間
排ガス排出時間	260	分
排ガス量	0.149	Nm^3/s
排ガス中の Pb 濃度	0.77	${\rm mg/m^3}$
Pb 排出量	1800	mg

5.9 物質収支/Pb

0.0 1000 1000		
	Pb の分配	分配割合
	/g	/%
投入量	74. 7	100
処理物	0. 28	0.37
冷却工程	57.9	77.5
(石英管)	3. 19	4. 28
スクラバーA	13. 7	18.4
スクラバーB	0. 95	1. 28
スクラバーC	0.03	0.04
排ガス	1.80	2.40

*冷却工程:[投入量]-[処理物]-[スクラバー(A,B,C)]-[排ガス]

6. 運転記録

			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
日付	時間	イベント	炉内温度			炉内差圧			スクラパ−A	スクラハ* -A	スクラパ−A	スクラハ* -A	空気取入		排気風速	排気温度
			1	2	3		管入口	管出口	入口	出口	pН	水温	口風速	口温度		
			(°C)	(°C)	(°C)	(Pa)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)		(°C)	(m/s)	(°C)	(m/s)	(°C)
12月11日	10:41	pH計・風速計ロガ-開始	601	603	602	22	25	26	_	_	3.46	14.5		15.8	_	_
	10:42	温度計口ガ-開始	600 720	602 717	599	21	25	26 26	_	_	3.46	14.4 29.7	0.13	15.7		_
	10:56 11:01	スクラバー 1 ON スクラバー 2 , 3 ON	752	754	722 753	22 -19	24 109	65	_	_	5.30 5.29	29.7	0.61 11.30	15.9 15.4		_
	11:51	風速計(出口)再設定	1092	1103	1067	-10	616	428	_	_	4.03	42.2		16.7	_	_
	11:58	温度計(再設定)	1104	1102	1091	-10	617	431	249.0	43.1	4.00	43.3	10.90	16.5	7.3	16.6
	12:03	炉圧調整 (-20Pa → -5Paへ)	1103	1103	1104	-1	607	427	245.5		3.98	44.0	11.70	16.4	7.3	16.7
	13:33	昇温実験終了	1103	1103	1103	2	525	335	138.5	42.2	3.93	42.6	12.20	16.4	7.6	17.0
12月11日	08:34	ヒーターON	268	262	269	17	26	29								
	10:39	ロガー開始	606	603	605	18	26	28	32.3	15.8	4.97	33.0	0.47	16.7	0.1	15.5
	10:44	スクラバー2,3ON	599	598	598	18	25	28	32.3			33.1	0.43	16.4		14.5
	10:45	昇温開始(600℃→1100℃)	597	599	597	-1	91	57	35.0			33.1	11.40	15.6		
	11:21	スクラバー 1 にNaOH投入(240g)	900	900	900	1	438	280	120.1	35.7	4.88	36.2	10.80	17.0		
	11:54	炉圧調整	1106	1104	1087	4	536	340	146.7	38.5		39.0	11.70	17.1	8.0	17.1
	12:00	試料投入1回目	1102	1103	1106	4	511	328	124.5			39.2		16.2		
	12:10 12:20	試料投入2回目 試料投入3回目	1103 1103	1103 1103	1104 1104	5 6	499 497	312 308	113.5 108.9		12.18 12.17	39.4 39.6	11.70 11.50	16.6 16.7	8.0 8.0	17.1 17.0
	12:30	試料投入4回目	1103	1103	1104	5	494	302	106.9	39.0		39.7	11.90	16.1	8.1	17.0
	12:39	試料投入5回目	1103	1102	1104	5	492	299	104.6		12.13	39.7	11.50	17.0		16.9
	12:50	試料投入6回目	1103	1103	1104	5	494	302	103.3			39.8	12.10	17.3		
	13:00	試料投入7回目	1104	1103	1104	5	496	305	103.1	39.3		39.9	11.30	16.9		
	13:10	試料投入8回目	1103	1103	1104	5	499	303	106.8			40.0	11.50	16.8		
	13:20	試料投入9回目	1103	1103	1104	5	496	301	105.8			40.0	12.50	16.4	8.3	
	13:30	試料投入10回目	1103	1103	1104	5	491	294	102.1	39.5	12.04	40.0	11.90	15.9		
	13:40	試料投入11回目	1103	1103	1104	5	494	296	101.4	39.4	12.02	40.1	12.10	16.3	8.3	16.7
	13:50	試料投入12回目	1103	1103	1104	4	493	295	102.1	39.4	12.00	40.1	12.00	16.5	8.4	16.7
	14:00	試料投入13回目	1103	1103	1104	5	494	295	103.0	39.5	11.97	40.1	11.90	16.7	8.4	16.7
	15:01	ログ終了	1103	1102	1104	5	497	299	105.4	40.0	11.84	40.6	12.20	16.9	8.5	16.6
	15:03	ヒーター停止	1103	1103	1103	6	495	297								
	16:44	スクラバー2,3OFF	832	832	818	16	356	218								
12月14日	09:30	ヒーターON (→600°C)	55	54	54	10	16	16								
	10:01	600°C到達	605	609	609	12	17	18								
	11:55	ロガー開始	600	599	602	13	22	23	29.4			30.1	0.36	16.0		16.7
	12:00 13:15	昇温開始(600°C→1100°C)・スクラバー 2 ,3 ON 炉内圧調整	602	603	599 1089	13	22	24 318	29.6		11.15	30.3	0.36	16.1	0.1	16.9
	13:15	アハ圧制度 1100℃到達	1103 1103	1102 1103	1104	3	532 518	310	128.4 116.7	36.1 36.3	10.75 10.72	36.6 36.9	12.20 12.20	17.4 17.6	8.6 8.5	16.4 16.4
	13:23	スクラバー 1 に 2 MNaOH100ml投入	1103	1103	1105	3	515	306	115.4			37.0		17.7	8.6	
	13:30	試料投入1回目	1103	1102	1104	3	518	315	115.3		10.89	37.4	12.30	17.7	8.6	
	13:40	試料投入2回目	1103	1102	1104	3	517	313	113.7	37.4	10.78	37.9	12.40	17.9		
	13:50	試料投入3回目	1103	1102	1104	2	514	308	113.3			38.4	12.10	17.9		
	14:00	試料投入4回目、排ガス測定開始	1103	1102	1104	4	510	304	110.5		10.55	38.8	12.40	17.0		
	14:10	試料投入5回目	1103	1102	1104	3	507	302	109.1	38.6	10.44	39.1	11.70	17.9	8.7	16.6
	14:20	試料投入6回目	1104	1103	1104	4	505	298	107.5	38.8	10.33	39.4	12.20	17.3	_	_
	14:30	試料投入7回目	1103	1103	1104	3	507	300	107.0	39.1	10.23	39.7	12.50	17.8	_	_
	14:40	試料投入8回目	1103	1103	1104	3	506	301	106.1	39.3	10.14	40.0	12.70	16.9	_	_
	14:50	試料投入9回目、風速計(排気)電池交換	1103	1102	1104	4	493	294	96.7	39.5		40.2		17.5	8.6	
	14:53	試料投入口詰まり発生・解消	1103	1103	1104	4	489	287	95.8			40.2		17.1	8.7	16.5
	14:54	スクラバー 1 に、2MNaOH約500ml投入	1103	1103	1105	4	489	286	95.5			40.2		17.8		16.5
	15:00	試料投入10回目、排ガス測定終了	1103	1103	1104	3	493	289	95.2			40.3	13.00	17.4	8.8	
	15:10	試料投入11回目、風速計(吸気)電池交換	1103	1103	1104	3	508	300	107.1	39.9		40.5			8.7	16.6
	15:20	試料投入12回目	1103	1103	1104	3	515	304	111.7	40.2		40.8		18.0		
	15:30	試料投入13回目	1104	1103	1104	3	513	304	111.1	40.4	10.42	41.0	12.60	18.0		16.7
	16:34	ヒーター停止・ログ終了 スクラバー 2 、3 OFF 給水・サンプリング	1103	1102	1103	2	511	303	111.8	41.2	10.06	41.8	12.80	18.4	8.9	16.7
	16:41 16:45	スクラバー2,3 OFF 縮水・サンノリンク スクラバー2,3 ON	1053 1034	1057 1034	1040 1016	14 9	428 254	258 143								
		///// 4, J ON	1034	1034	1016	9	254	143								

平成27年度 第2回実証試験

概要

○試料投入量を 30g/10 分→90g/5 分に変更

試料調製: C1/Pb=14、Ca(OH)2/C1=0.15、試料投入: 90g/5分(Pb 換算: 102.1g/時間)、

焼成温度:1100℃、焼成時間:1時間

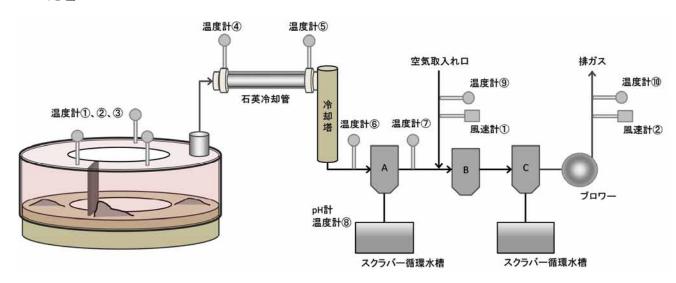
結果: 炉内 (炉床) 残留物の環告 19 号 Pb 含有量について未達成

(排出物及び炉内排出口残留物については達成)

1. 実施日

焼成:平成28年1月25日・27~29日、試料回収:2月1日 (1月25日は石英管取付のみ)

2. 処理フロー



3. センサー類

温度計	温度計①、②、③	焼成炉内を3ゾーンに分けた炉内温度
	温度計④	石英冷却管入口温度
	温度計⑤	石英冷却管出口(冷却塔入口)温度
	温度計⑥	スクラバーA 入口温度
	温度計⑦	スクラバーA 出口温度
	温度計⑧	スクラバーA 循環水温度
	温度計⑨	吸気口温度
	温度計⑩	排気口温度
風速計	風速計①	吸気口風速
	風速計②	排気口風速
pH 計	pH計	スクラバーA循環水 pH(循環水は NaOHにより pH 調整)

4. 記録

4.1 平成 28年1月27日

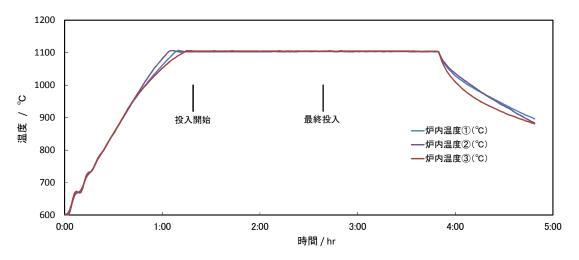


図 温度計 (焼成炉内) の記録結果 (平成28年1月27日)

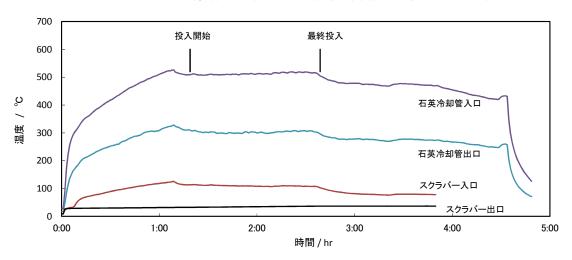


図 温度計(石英冷却管及びスクラバーA)の記録結果(平成28年1月27日)

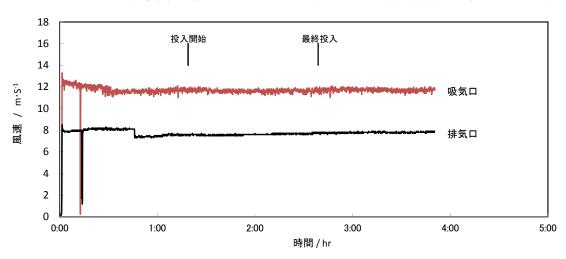


図 風速計の記録結果(平成28年1月27日)

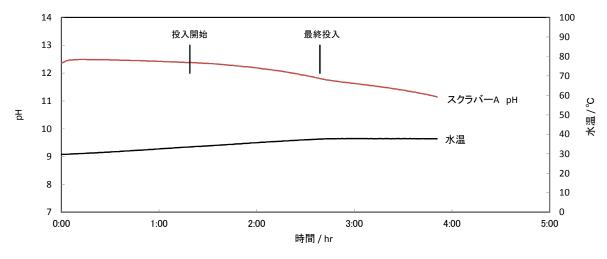


図 pH 計の記録結果(平成 28 年 1 月 27 日)

4.2 平成28年1月28日

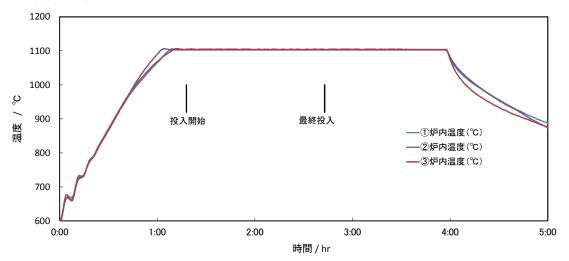


図 温度計(焼成炉内)の記録結果(平成28年1月28日)

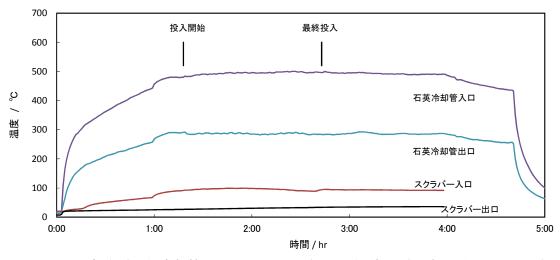


図 温度計(石英冷却管及びスクラバーA)の記録結果(平成28年1月28日)

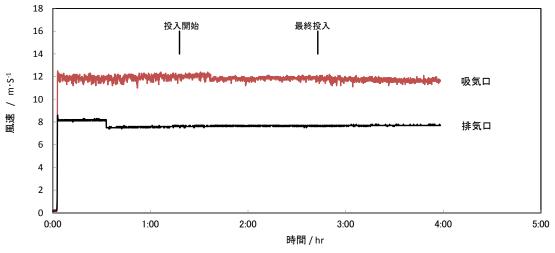


図 風速計の記録結果(平成28年1月28日)

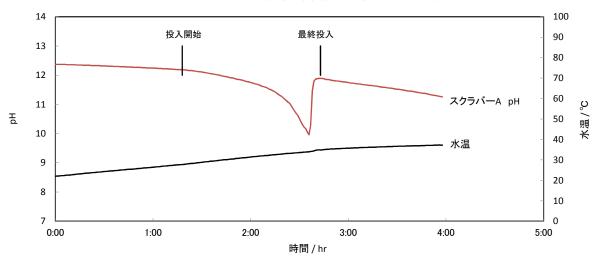


図 pH計の記録結果(平成28年1月28日)

4.3 平成 28 年 1 月 29 日

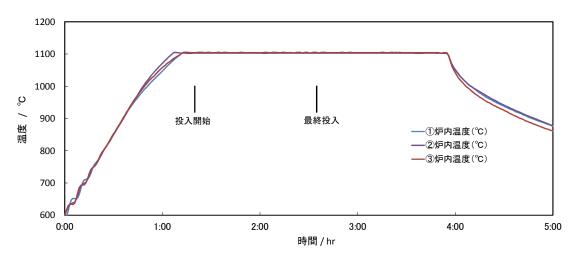


図 温度計 (炉内) の記録結果 (平成28年1月29日)

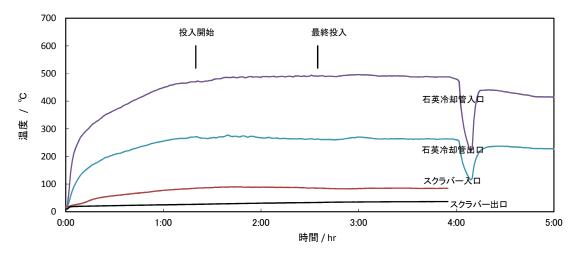


図 温度計 (石英冷却管及びスクラバーA) の記録結果 (平成 28 年 1 月 29 日)

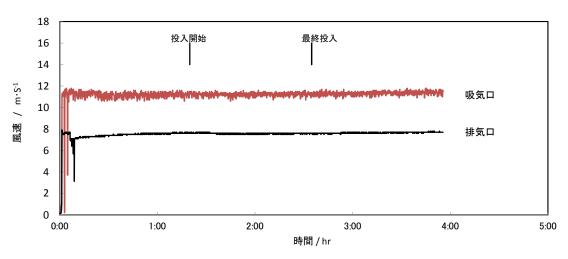


図 風速計の記録結果(平成28年1月29日)

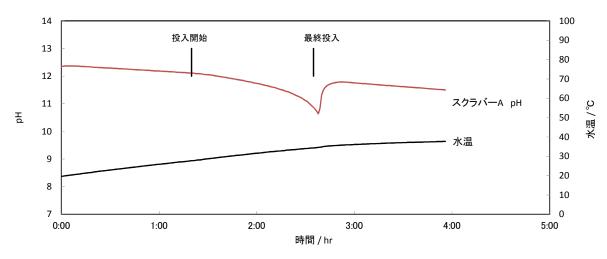


図 pH 計の記録結果 (平成 28 年 1 月 29 日)

5. 実験結果

5.1 ファンネルガラス

粒度	<45	μm
Pb 含有量	206000	mg/kg

5.2 試料調製

	項目	分析	f値
PbG 中含有量	Pb	206000	mg/kg
	PbG	0.452	kg
混合割合	CaCl ₂ • 2H ₂ O	0.476	kg
(本合計合	Ca (OH) 2	0.0720	kg
	合計	1.00	kg
	Pb	96	mg/kg
	PD	462	mmol/kg
調整試料中の含有量	61	229	mg/kg
	C1	6470	mmol/kg
	Ca (OH) 2	972	mmol/kg
T. 1. W.	C1/Pb	14.0	
モル比	Ca (OH) 2/C1	0. 15	

Pb 含有量分析条件: PbG 微粉砕試料 0.2g に 10%フッ化水素・硝酸溶液 50ml を加えて超音波分解 2 時間、溶液中の Pb を ICP-AES で定量

混合方法:試料調整方法を参照

5.3 焼成条件

焼成温度	1100	$^{\circ}$ C
焼成時間*	1	時間
試料投入方法	90	g/10 分
試料投入量	1.08	kg/時間
投入回数	50	日
Pb 投入量	8. 5	g/10 分
(Pb 換算)	102	g/時間
吸引圧	-5~-3	Pa

^{*}投入口から排出口までの移動時間が1時間

5.4 処理物の分析結果

	^ ^ + =	有効含有量 溶出試験								
	全含有量	環告 19 号* 環告 46 号**				環告 13 号***				
	Pb	Pb	Pb pH		EC	Pb pH		EC		
	mg/kg	mg/kg	mg/kg		(mS/m)	mg/kg		(mS/m)		
排出物	159	59	0.003	10.8	2.34	0.003	10.7	2.36		
炉内残留物(炉床1)	179	50	0.002	11.5	1.56	0.002	11.5	1.57		
炉内残留物(炉床2)	883	172	0.007	11.7	0.246	0.007	11.7	0.246		
基準値 -		150	0.01	_	_	0.3	_	_		

*環告 19 号分析条件: 試料 6g に 1NHC1200ml を加えて 2 時間振とう、20 分間静置、0.45 μ m メンブレンフィルターでろ 過、ろ液中の Pb を ICP-AES で定量

**環告 46 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000rpm で 20 分間遠心分離、0.45 μ m メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

***環告 13 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000g で 20 分間遠心分離、1.00 μ m メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

5.5 処理物中の Pb 残留量

投入	1.08	kg/時間	Pb 含有量	Pb 残留量	
総投	4. 5	kg	mg/kg	mg	
処理物の発生量の推計		2410	g		_
	排出物	72	g	159	11.4
	炉床残留物1	319	g	179	57. 1
	炉床残留物2	668	g	883	590
	(炉内損失)	1350	g	179	241
				合計	900

5.6 石英冷却管回収物

	重量/g	重量/g	水量/L	Pb 含	有量	Pb 質量/mg	Pb 回収量 /mg
石英管	回収物	37.6	_	673000	mg/kg	25300	05500
	水 (洗浄液)	_	0.5	453	mg/L	226	25500

5.7 スクラバー水分析結果

		重量/g	水量/L	Dh ⊴	* 右 县	Pb 質量/mg	実験開始時	Pb 回収	
		里里/8	小里/L	10日行里		Pb 含有量 Pb 質量/mg の Pb 量		の Pb 量	量/mg
フカラバ・ハ	沈殿物	229	ı	565000	mg/kg	130000	965	12700	
スクラバーA	水 (ろ液)	_	45	1.70	mg/L	76.6	865	13700	
スクラバーB	水	_	200	8.54	mg/L	1710	86. 3	953	
スクラバーC	水	_	80	36.8	mg/L	2940	37.8	27.7	

5.8 排ガス分析

平均風速	7. 63	m/s
断面積	0.0177	m^2
運転時間の合計	4	時間
排ガス排出時間	270	分
排ガス量	0.133	Nm^3/s
排ガス中の Pb 濃度	8. 99	${\rm mg/m^3}$
Pb 排出量	19400	mg

5.9 物質収支/Pb

	Pb の分配	時間当たり	分配割合
	/g	g/min	/%
投入量	425	1.77	100
処理物	0.90	0.00375	0.21
冷却工程	274	1.14	64. 5
(石英管)	25. 5	0.106	6.00
スクラバーA	128	0.533	30. 1
スクラバーB	1. 67	0.00696	0.39
スクラバーC	1. 27	0.00530	0.30
排ガス	19. 4	0.0810	4.57

*冷却工程:[投入量]-[処理物]-[スクラバー(A,B,C)]-[排ガス]

6. 運転記録

日付	時間	イベント	(1) 炉内温度 ①	(2) 炉内温度 ②	(3) 炉内温度 ③	(4) 炉内差圧	(5) 石英冷却 管入口	(6) 石英冷却 管出口	(7) スクラバ-A 入口	(8) スクラパ-A 出口	(9) スクラバ-A pH	(10) スクラバ-A 水温	(11) 空気取入 口風速	(12) 空気取入 口温度	(13) 排気風速	(14) 排気温度
			(°C)	(°C)	(°C)	(Pa)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(pH)	(°C)	(m/s)	(°C)	(m/s)	(°C)
1月27日	09:05	ヒーターON														
	11:13	スクラバーA NaOH(240g)	605	601	595	9										
	11:21	昇温開始 (600°C→1100°C) スクラバーB,C ON	600 602	603 602	601	9			27.9 28.0	9.0 8.6	12.35 12.38	29.7 29.7	0.32	9.4 9.5		10.3 10.2
	11:22 11:30	スクラバーB,C ON スクラバーC NaOH (160g)追加	671	671	598 668	-2				28.7	12.38			9.5	8.00	6.7
	12:30	炉圧調整 (-6~7Pa → -5~-4Pa)	1105	1104	1088	-1				31.9	12.40			11.3	7.60	10.8
	12:40	試料投入1回目	1103	1103	1105	0				32.3	12.38	33.5		11.1	7.60	11.0
	12:50	試料投入2回目	1103	1103	1105	-1	508	303	111.2	32.9	12.35	34.0	11.90	11.5	7.50	11.2
	12:55	試料投入3回目	1104	1103	1105	0	509	303	111.9	33.2	12.33	34.3	11.60	11.3	7.60	11.3
	13:00	試料投入4回目	1103	1103	1105	-1			110.5	33.5	12.31	34.5	11.60	11.5	7.50	11.3
	13:05	試料投入5回目	1103	1103	1105	0				33.7	12.28	34.8		11.5	7.50	11.4
	13:10	試料投入6回目	1103	1103	1105	0				34.0	12.25	35.1	11.60	11.5	7.50	11.4
	13:15 13:20	試料投入7回目 試料投入8回目	1103 1103	1103 1103	1105 1105	0			109.2 108.1	34.3 34.6	12.23 12.19	35.3 35.6	11.70 11.70	11.4 11.4	7.60 7.60	11.5 11.5
	13:25	試料投入9回目	1103	1103	1105	0		301	107.5	34.9	12.15			11.4	7.60	11.5
	13:30	試料投入10回目	1104	1104	1105	0		300	106.8	35.1	12.12			11.3	7.60	11.5
	13:35	試料投入11回目	1103	1103	1105	0	514	304	108.6	35.3	12.08	36.4	11.40	11.2	7.60	11.6
	13:40	試料投入12回目	1104	1103	1105	0	515	306	109.2	35.6	12.03	36.6	11.80	11.7	7.70	11.6
	13:45	試料投入13回目	1104	1104	1105	0	516	308	108.7	35.8	11.98	36.9	11.80	11.8	7.70	11.6
	13:50	試料投入14回目	1104	1104	1105	-1				36.1	11.93		11.70	11.4	7.70	11.6
	13:55	試料投入15回目	1104	1104	1105	0			107.4	36.3	11.87	37.3	11.60	11.4	7.70	11.6
	14:00	試料投入16回目	1104	1104	1105	1			102.5	36.4	11.80	37.6		11.7	7.70	11.7
	15:10 15:55	ヒーター停止 スクラバーB.C OFF	1103 931	1103 926	1104 907	-1 7		273 257	78.0	36.6	11.17	37.7	11.60	11.8	7.90	11.8
1月28日	10.00	L-3-ON (→600°C)	331	320	301		451	231								
.,,	10:38	スクラバーA NaOH(120g) 追加	596	600	594	10	16	13								
	10:47	昇温開始(600℃→1100℃)	599	596	590	10	14	14	20.2	7.1	12.37	22.0	0.25	9.4	0.16	10.8
	10:50	スクラバーB,C ON	649	655	660	1	22	17	19.4	9.8	12.37	22.2	12.50	8.5	8.60	8.3
	11:46	炉圧調整(-3~-4Pa → -5~-4Pa)	1060	1084	1064	1	443	258	67.7	25.2	12.25	26.3	12.30	9.6	7.60	10.6
	12:05	試料投入1回目	1103	1103	1105	1			91.8	26.8	12.19		12.10	9.6	7.60	10.8
	12:10	試料投入2回目	1103	1103	1105	1			93.6	27.2				9.6	7.60	10.8
	12:15	試料投入3回目	1103	1103	1105	1				27.7	12.12			9.7	7.60	10.9
	12:20 12:25	試料投入4回目 試料投入5回目	1103 1103	1103 1103	1105 1105	1				28.1 28.6	12.08 12.03		12.00 11.60	9.9 10.1	7.50 7.60	10.9 10.9
	12:30	試料投入6回目	1103	1103	1105	2			98.4	29.0	11.97	30.0		10.1	7.70	11.0
	12:35	試料投入7回目	1103	1103	1105	1				29.5	11.91	30.4	11.80	10.2	7.60	11.0
	12:40	試料投入8回目	1103	1103	1105	1			99.0	29.9	11.85			10.4	7.70	11.1
	12:45	試料投入9回目	1103	1103	1104	1	494	287	98.6	30.3	11.78	31.2	11.70	10.3	7.60	11.1
	12:50	試料投入10回目	1103	1103	1105	1	494	284	98.0	30.7	11.70	31.6	11.70	10.6	7.60	11.2
	12:55	試料投入11回目	1103	1103	1105	2	494	285	97.3	31.1	11.61	32.0	11.80	10.4	7.70	11.2
	13:00	試料投入12回目	1103	1103	1105	1			96.2	31.5	11.49			10.7	7.70	11.3
	13:02	投入口詰まり清掃	1103	1103	1104	1			95.9	31.6	11.43			10.6	7.70	11.3
	13:05 13:10	試料投入13回目 試料投入14回目	1103 1103	1103 1103	1105 1105	1			94.9 93.0	31.8 32.1	11.31 11.08	32.7 33.1	11.90 11.80	10.8 10.6	7.60 7.60	11.3
	13:15	試料投入15回目	1103	1103	1103	1				32.1				10.0	7.70	11.4
	13:20	試料投入16回目	1103	1103	1105	1				32.7	10.70			11.0	7.70	11.4
	13:23	スクラバーA NaOH(120g) 追加	1103	1103	1105	1				32.9				11.1	7.50	11.4
	13:25	試料投入17回目	1103	1103	1105	1	496	285	88.8	33.3	11.46	34.2	12.00	11.2	7.70	11.5
	13:30	試料投入18回目	1103	1103	1104	1	496	284	93.8	33.8	11.89	34.9	11.90	11.2	7.70	11.5
	13:33	投入口詰まり清掃	1103	1103	1105	2	498	284	95.1	34.2	11.86	35.1	11.80	11.3	7.60	11.5
	14:45	ヒーター停止	1103	1103	1104	0		287	91.9	36.3	11.26	37.2	11.70	11.6	7.80	12.0
1月29日	15:28	スクラバーB,C OFF ヒーターON (→600°C)	927	926	910	11	433	253								
11/1/2917		600°C到達														
	10:36	スクラバーA NaOH (120g)追加	599	613	617	11	28	18								
		昇温開始(600℃→1100℃)	586	598	597	11				9.6	12.35	19.6	0.26	11.4	0.15	10.8
	10:46		595	612	614	12				9.6				11.4		10.8
	12:05	試料投入1回目	1103	1103	1104	2	470	271	84.6	26.6	12.11	27.7	11.20	11.8	7.60	12.8
	12:10		1103	1103	1105	2				27.0			10.90	11.9		12.9
	12:15		1103	1103	1104	2			86.5	27.6				12.0	7.70	12.9
	12:20		1103	1103	1105	2			88.3	28.2		29.2		11.8	7.60	13.0
	12:25	試料投入5回目	1103	1103	1104	2			89.1	28.7	11.96			12.0	7.60	13.0
	12:30 12:35	試料投入6回目 試料投入7回目	1103 1103	1103 1103	1104 1104	2				29.3 29.6		30.2 30.6		11.9 12.0	7.60 7.50	13.1 13.1
	12:35	試料投入8回目	1103	1103	1104	2		274		30.1	11.80		11.30	12.0	7.50	13.1
	12:45		1103	1103	1104	2				30.6				12.1	7.50	13.2
	12:50	試料投入10回目	1103	1103	1104	2				31.0		32.0		12.5	7.50	13.2
	12:55		1103	1103	1105	2			87.9	31.4	11.60			12.0	7.60	13.3
	13:00	試料投入12回目	1103	1103	1105	3				31.7	11.51	32.8		11.9	7.60	13.3
	13:05	試料投入13回目	1104	1103	1104	3		263	87.4	32.2	11.42	33.2	11.10	12.3	7.60	13.3
	13:10		1103	1103	1105	2				32.6				12.2		13.4
	13:15		1103	1103	1104	3				32.9				12.2		13.4
	13:20		1103	1103	1105	3				33.3		34.3		12.3	7.60	13.4
	13:23	スクラバーA NaOH (120g)追加 松 1 ロ 芸士 N 浩場	1103	1103	1105	2			84.9	33.6		34.6		12.4	7.50	13.4
		投入口詰まり清掃 ヒーター OFF	1103	1103	1105	2			84.0 84.5	33.9 36.5		34.8 37.7		12.3 12.4	7.60	13.5
	14:40	ヒーター OFF	1103	1102	1104	- 2	488	203	84.5	36.5	11.51	37.7	11.30	12.4	7.70	13.8

平成27年度 第3回実証試験

概要

○平成27年度第2回実証試験と同条件、排ガス測定

試料調製: C1/Pb=14、Ca(OH)2/C1=0.15、試料投入: 90g/5分(Pb 換算: 102.1g/時間)、

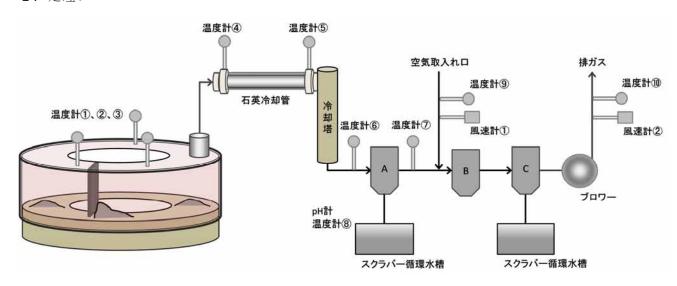
焼成温度:1100℃、焼成時間:1時間

結果:環告 19 号 Pb 含有量及び環告 46 号 Pb 溶出量について未達成

1. 実施日

焼成:平成28年2月22日・24日、試料回収:2月29日(2月22日は石英管取付のみ)

2. 処理フロー



3. センサー類

		T
温度計	温度計①、②、③	焼成炉内を3ゾーンに分けた炉内温度
	温度計④	石英冷却管入口温度
	温度計⑤	石英冷却管出口(冷却塔入口)温度
	温度計⑥	スクラバーA 入口温度
	温度計⑦	スクラバーA 出口温度
	温度計⑧	スクラバーA 循環水温度
	温度計⑨	吸気口温度
	温度計⑩	排気口温度
風速計	風速計①	吸気口風速
	風速計②	排気口風速
pH 計	pH 計	スクラバーA循環水 pH(循環水は NaOH により pH 調整)

4. 記録

4.1 平成 28年2月24日

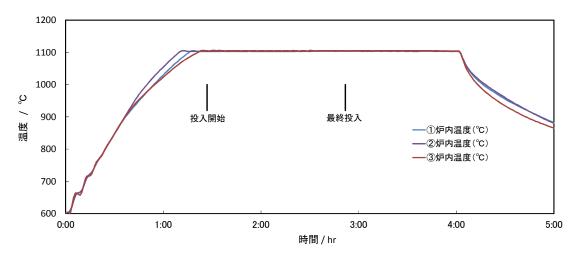


図 温度計 (焼成炉内) の記録結果 (平成 28 年 2 月 24 日)

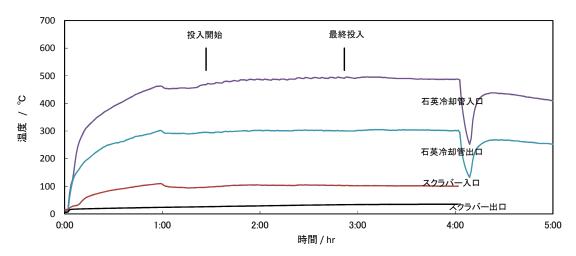


図 温度計(石英冷却管及びスクラバーA)の記録結果(平成28年2月24日)

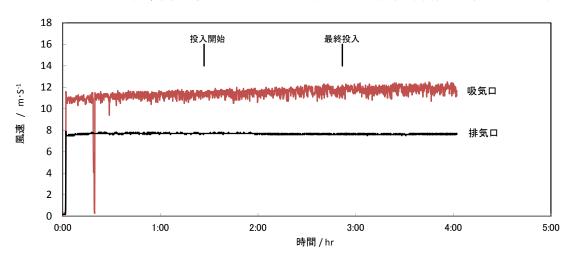


図 風速計の記録結果(平成28年2月24日)

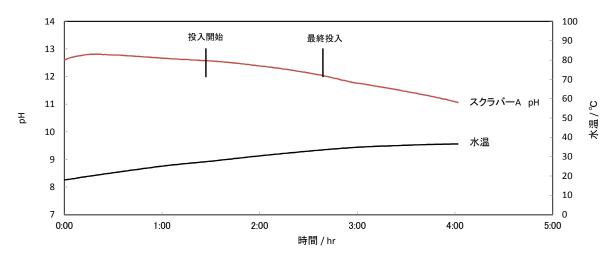


図 pH 計の記録結果(平成28年2月24日)

5. 実験結果

5.1 ファンネルガラス

粒度	<45	μm
Pb 含有量	206000	mg/kg

5.2 試料調製

	項目	分析	f値
PbG 中含有量	Pb	206000	mg/kg
	PbG	0.460	kg
混合割合	CaCl ₂ • 2H ₂ O	0.469	kg
	Ca (OH) 2	0.0710	kg
	合計	1.000	kg
	Pb	95	mg/kg
	rb	456	mmol/kg
調整試料中の含有量	C1	226	mg/kg
	C1	6390	mmol/kg
	Ca (OH) 2	958	mmol/kg
T. 1. Ide	C1/Pb	14.0	
モル比	Ca (OH) 2/C1	0. 15	

Pb 含有量分析条件: PbG 微粉砕試料 0.2g に 10%フッ化水素・硝酸溶液 50ml を加えて超音波分解 2 時間、溶液中の Pb を ICP-AES で定量

混合方法:試料調整方法を参照

5.3 焼成条件

焼成温度	1100	$^{\circ}$ C
焼成時間*	1	時間
試料投入方法	90	g/10 分
試料投入量	1.08	kg/時間
投入回数	18	田
Pb 投入量	8. 5	g/10 分
(Pb 換算)	102	g/時間
吸引圧	-5~-3	Pa

^{*}投入口から排出口までの移動時間が1時間

5.4 処理物の分析結果

	^ ^ + =	有効含有量溶出試験											
	全含有量	環告 19 号*	ij	景告 46 号	**	環告 13 号***							
	Pb	Pb	Pb	рН	EC	Pb	рН	EC					
	mg/kg	mg/kg	mg/kg		(mS/m)	mg/kg		(mS/m)					
排出物		_	_	_	_	_	_	_					
炉内残留物(炉床1)		_	_	_	_	_	_	_					
炉内残留物(炉床2)	844	224	0.012	11.7	153	0.016	11.7	140					
基準値 -		150	0.01	_	_	0.3	_	_					

*環告 19 号分析条件: 試料 6gに 1NHC1200ml を加えて 2 時間振とう、20 分間静置、0.45μmメンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-AES で定量

**環告 46 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000rpm で 20 分間遠心分離、0.45μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

***環告 13 号分析条件: 試料 5g に超純水 50ml を加えて 6 時間振とう、3000g で 20 分間遠心分離、1.00μm メンブレンフィルターでろ過、ろ液中の Pb を ICP-MS で定量

5.5 処理物中の Pb 残留量

投入	1.08	kg/時間	Pb 含有量	Pb 残留量	
総投	入量	1.62	kg	mg/kg	mg
処理物の発生量の推計		867	g	_	
	排出物		g	_	_
	炉床残留物1	_	g	_	_
	炉床残留物 2	474	g	844	400
	(炉内損失*)	393	g	844	331
				合計	731

* 炉内損失:回収できずに、炉内で損失した重量。含有量は、排出口残留物の値を準用

5.6 石英冷却管回収物

	重量/g	重量/g	水量/L	Pb 含有量		Pb 質量/mg	Pb 回収量 /mg
石英管	回収物	11.7	ı	699000	mg/kg	8180	0.410
	水 (洗浄液)		0.5	461	mg/L	230	8410

5.7 スクラバー水分析結果

		重量/g	水量/L	Pb 含有量		Pb 質量/mg	実験開始時 の Pb 量	
- 4 - 3 A	沈殿物	84.7		570000	mg/kg	48200	0070	40000
スクラバーA	水 (ろ液)	_	52. 5	0.404	mg/L	21. 2	2270	46000
スクラバーB	水	_	200	17.0	mg/L	3400	7.4	3390
スクラバーC	水	_	80	15.8	mg/L	1270	312.24	953

5.8 排ガス分析

平均風速	7. 67	m/s
断面積	0.0177	m^2
運転時間の合計	1.5	時間
排ガス排出時間	100	分
排ガス量	0.131	Nm^3/s
排ガス中の Pb 濃度	8. 99	${\rm mg/m^3}$
Pb 排出量	7080	mg

5.9 物質収支/Pb

	Pb の分配	時間当たり	分配割合
	/g	g/min	/%
投入量	153	1.70	100
処理物	0.73	0.00813	0.48
冷却工程	95.0	1.06	62.0
(石英管)	8. 41	0.0934	5.49
スクラバーA	46.0	0.511	30.0
スクラバーB	3. 39	0.0377	2.21
スクラバーC	0.95	0.0106	0.62
排ガス	7. 08	0.0786	4.62

*冷却工程:[投入量]-[処理物]-[スクラバー(A,B,C)]-[排ガス]

6. 運転記録

			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
日付	時間	イベント	炉内温度:			炉内差圧				スクラパ−A			空気取入		排気風速	排気温度
			①	2	3		管入口	管出口	入口	出口	pН	水温	口風速	口温度		
			(°C)	(°C)	(°C)	(Pa)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(pH)	(°C)	(m/s)	(°C)	(m/s)	(°C)
2月24日	09:04	ヒーター ON	10	8			-	3								
	10:38	スクラバーA NaOH (240g)、C(160g)追加	600	598	598	7	18	9								
	10:43	昇温開始(600℃→1100℃)	603	604	601	7	11	9	16.0	6.0	12.59	18.0	0.29	7.3	0.16	7.6
	10:45	スクラバーB,C ON	605	603	595	-1	11	10	15.6	6.8	12.65	18.2	11.60	6.1	7.90	7.5
	11:42	炉圧調整	1024	1049	1018	-2	463	302	110.2	23.7	12.67	25.0	11.50	7.1	7.80	9.3
	12:10	試料投入1回目、排ガス測定開始	1103	1103				295		25.9	12.58					
	12:15	試料投入2回目	1103	1103	1106	-1	471	294	98.2	26.3	12.56		11.60	7.2		
	12:20	試料投入3回目	1103	1104	1105	-1		296		26.9	12.53					
	12:25	試料投入4回目	1103	1103				299		27.3	12.51	28.7				
	12:30	試料投入5回目	1103	1103		-	481	300	103.1	27.9	12.48					
	12:35	試料投入6回目	1103	1103	1105	0	483	301	104.1	28.3	12.44	29.7	11.40	7.7		
	12:40	試料投入7回目	1103	1103	1105	-1	485	302	104.5	28.8	12.41	30.1	11.80	7.6	7.70	8.9
	12:45	試料投入8回目	1103	1103			485	301	103.6	29.3	12.37	30.6	11.50			
	12:50	試料投入9回目	1103	1103				301		29.8	12.34		11.80			
	12:55	試料投入10回目	1103	1103		-	485	301	103.2	30.2	12.30		11.40			
	13:00	試料投入11回目	1103	1103	1105	-1	485	301	102.6	30.5	12.26	31.8	11.60	7.7	7.60	8.9
	13:05	試料投入12回目	1103	1104	1105	-2	488	302	102.9	31.0	12.21	32.2	11.80	8.2	7.70	8.9
	13:10	試料投入13回目	1103	1104	1105	-1	490	303		31.5	12.16					
	13:11	投入口つまり清掃	1104	1104	1104	-1	494	304	105.0	31.6	12.16	32.7	11.40			
	13:15	試料投入14回目	1104	1104	1105	-1	490	303	104.0	31.8	12.11		11.90	8.5		
	13:20	試料投入15回目、排ガス測定終了	1104	1104	1105		491	303	103.9	32.1	12.06					
	13:25	試料投入16回目	1104	1104	1105		490	301		32.6	12.00					
	13:30	試料投入17回目	1104	1104	1105	-1	492	301	102.8	32.8	11.93	34.1	11.50	8.1	7.60	8.9
	13:35	試料投入18回目	1104	1104	1105	-1	491	300	102.2	33.1	11.86	34.4	11.60	8.3	7.70	9.0
	13:38	投入口つまり清掃	1104	1104	1105	1	494	300		33.3	11.82		11.90			
	14:45	ヒーター停止	1103	1103	1104	-1	488	303	100.5	35.2	11.06	36.6	11.30	8.7	7.70	9.1

Ⅲ. 研究概要図

【課題番号:3J142001】

廃CRTファンネルガラス等の無害化技術の実証化研究

実施期間 :平成26~27年度

研究代表者:門木秀幸、所属:鳥取県衛生環境研究所リサイクルチーム

研究開発目的

廃CRTファンネルガラス

- Pbを高濃度に含有
- 水平リサイクルは、テレビの需要の転換により将来的な持続が困難
- ファンネルガラスはPbを含有するため他用途への再利用が困難
- ガラスから鉛を分離し、無害化する技術が必要

塩化揮発法により、ブラウン管ファンネルガラスから鉛を揮発分離し、ガラスを無害化しリサイク ルする技術について実証する。 併せて、有用な金属を含有する焼却残渣(落じん灰)へ適用



実証施設の概要 回転炉床式焼成炉

特徴 ①ガラスと塩化材の混合物を定量的に供給

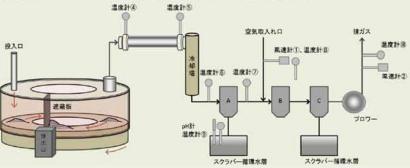
②混合物を急速加熱(~1100℃)

③連続的に熱処理(ガラスと耐火物が融着せず、又は容易に剥離すること)

4)処理時間:最長2時間で熱処理

⑤処理後のガラスが連続的に排出が可能





成果の概要

1. 連続処理(連続投入・連続排出)の実施

- 回転炉床式焼成炉による連続処理(連続投入・連続排 出)の成功

2 ガラスからのPbの除去・無害化

- 処理物(処理後のガラス)の溶出試験、含有量試験により環境安全性を確認
- XRD分析による化学形態分析



Pb除去処理後の処理物

3. Pbの分離回収と品質確認

- 焼成炉、排ガス処理工程でのPbの物質収支
- 回収Pbの化学形態分析
- 冷却工程の回収量が大きく重要

4. 処理ガラスの再生製品(断熱材)試作

処理物を再生した製品(断熱材)の試作試験を実施 処理物を添加した材料による発泡・成形に成功 試作品の物性評価から有効性を確認

試作した断熱材

5. 経済性(処理経費)の評価

実証試験の結果、実証試験機の設計を元に処理コスト を試算

6. 塩化揮発法の応用(焼却残渣への適用)

落じん灰からの塩化揮発法により有用金属の揮発分離 に成功

Cu、Zn、Pb、Auは揮発率が高く選択的な分離が可能

一般廃棄物焼却灰に含まれる金属の資源化技術として の応用が期待

[英文概要]

Demonstration Scale Study of Detoxification Technology for Waste CRT Funnel Glass

Principal Investigator: Hideyuki MONGI

Institution: Tottori Pref. Inst. of Public Health and Environmental Science

526-1 Minamidani, Yurihama-cho, Tottori, 6820704, Japan

Tel: +81-858-35-5416 / Fax: +81-858-35-5413

E-mail: eiseikenkyu@pref.tottori.jp

[Abstract]

Key Words: CRT Funnel glass, Rotary Hearth Furnace, Chloride Volatilization, Lead, Riddling Ash, Metal Recovery

Cathod ray tube(CRT) glass used CRT type TV consist of two glass primary: Funnel glass, Panel glass. Funnel glass is lead glass contained 20 $\% \sim 30\%$ of Pb. Environmental consideration is important for recycling of lead glass.

The objective of this study is to demonstrate the technology of detoxification of funnel glass by using chloride volatilization method. The method of demonstration plant was rotary hearth type heat-treating furnace. The finely milled funnel glass was mixed with chlorinating agent and the Pb was separated by heating and chlorinating.

The results of demonstration test, the continuous Pb removal treatment of fannel glass was carried out successfully. The fannel glass (Pb:20.6%) was heat treated and the Pb of treated materials was analyzed. Under the condition of that addition of CaCl₂· 2H₂O was Cl/Pb=14, addition of Ca(OH)₂ was Ca(OH)₂/Cl=0.15 and the input was 1.08kg/hr, The result of Pb contains (JLT19) was 59mg/kg and met the standard value of Soil Contamination Countermeasures Act. The 0.21% of Pb was remained in treated materials and the rate of Pb removal from funnel glass was estimated to be about 99.8%.

The volatilized PbCl₂ was recovered at off-gas treatment process. The 65% of Pb was recovered at off-gas cooling process and the 30% of Pb was recovered at first scrubber.

Insulator material was produced experimentally by using treated materials. The addition of treated materials led to increase the mechanical intensity of insulator materials. The treated material was useful as addition agent of insulator material.

The costs of fannel glass treatment were estimated on the basis of these achievements.

The application of the chloride volatilization method to the metal separation technique for the riddling ash in municipal solid waste incineration process was studied.

The ridding ash contains valuable metal: Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Pb, Au. The volatilization rates of these metals were analyzed by chloride volatilization test. As the result, the volatilization rates of Cu, Zn, Pb and Au were more than 90% and selective separation was possible. It is expected that the chloride volatilization method was used as recycling technology of ridding ash.