

学 位 論 文 題 名

都市ごみ溶融飛灰山元還元のための飛灰中金属の
化合物形態および Pb, Zn 濃縮方法に関する研究

学位論文内容の要旨

現在、我が国において廃棄物の溶融処理が普及している。溶融処理とは、都市ごみ焼却施設から発生した焼却残渣あるいは都市ごみそのものを 1200 から 1800 °C の高温条件下で溶融する技術であり、固化物であるスラグは土木資材として再利用される。溶融飛灰は有害金属濃度が高いため、多くはキレート処理及びセメント固化処理によって重金属類を不溶化し、埋立処分されている。しかし、廃棄物中に含まれる重金属 (Pb, Zn) を揮発させ、高濃度に濃縮することができるため、廃棄物からの重金属回収技術として注目すべき中間処理方法であると考えられる。

近年、非鉄精錬業界を中心に溶融飛灰中の重金属を精錬所において回収する事例も増えてきたが、溶融飛灰中 Pb, Zn の濃縮や不純物除去の乾式前処理は、エネルギー消費量、処理コストが大きい。本論文は都市ごみ溶融飛灰からの経済的で環境負荷の小さい重金属回収を実現するために、有効な前処理方法を明らかにすることを目的とした。溶融飛灰の性状は、溶融方式や被溶融物などにより大きく変化する可能性があり、それによって適用すべき前処理方法も異なるものと考えられる。本論文では、まず溶融飛灰性状ごとに適用すべき前処理方法を明らかにし、各方法の評価を行った。次に溶融飛灰性状に影響を与える要因を調査し、金属回収に適した溶融炉運転条件を明らかにした。

第 1 章は序論であり、研究の背景と目的について述べた。また、検討対象とする前処理法を、エネルギー消費量が少ない湿式法 (水洗処理、化学抽出法) とした。

第 2 章では、溶融飛灰の性状に応じた前処理法の選択を検討した。灰溶融 19 施設、ガス化溶融 4 施設より溶融飛灰を採取し、消石灰吹き込みの有無、炉形式などの異なる溶融飛灰に対して水洗処理、化学抽出法を用いた。難水溶性物質の主成分は Ca と Si であり、Si 含有量が多い (おおよそ 5% 以上) 溶融飛灰は Ca 濃度によらず Pb, Zn の抽出が困難であった。Ca 含有量が多い (おおよそ 10% 以上) 溶融飛灰は化学抽出が必要である。Ca 及び Si 含有量が少ない (おおよそ 2% 以下) 溶融飛灰は水洗処理によって Pb, Zn を濃縮でき、Pb, Zn の含有量が数 % と低い場合には低濃度のアルカリあるいは酸による簡易的な化学抽出が適用できる。いずれも、精錬原料として十分な品位が得られた。Ca は消石灰吹き込み、Si はバグフィルタろ布のコーティング剤、焼却飛灰の混合が、高含有量の要因である。また、ガス化溶融施設、コークスベッド式灰溶融施設の溶融飛灰は Si 含有量が高い。

第 3 章では、最も安価な前処理法である洗浄による可溶性塩類の除去について検討した。精錬施設においては Cl の規制が厳しいため、蒸留水、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、蒸留水に CO_2 を通気したもの の 4 種類の溶媒について Cl の除去効果を比較した。 Na_2CO_3 が最も Cl 除去に効果的であり、残留

する難溶解性 Cl は溶融飛灰中 Si 量との相関が見られた。 Na_2CO_3 洗浄により得られた残渣の Cl 含有量が 0.2% 以下であり、ISP 精錬の基準値を満足していた。さらに Na_2CO_3 は繰り返し利用することが可能であり、薬剤コストを低減できる。

第 4 章では、2 章において化学抽出が必要と判断された Ca 含有量の高い溶融飛灰に対し、化学抽出法であるアルカリ抽出、硝酸抽出、塩化物リーチング、アルカリ―塩酸抽出、硫酸―チオ硫酸ナトリウム抽出の比較検討を行った。アルカリ―塩酸抽出が、低コストで品位の高い Pb と Zn 回収物が得られた。この方法は、Pb, Zn の他に有害金属である Cd も回収することができる。他の方法は回収金属の品位、処理コストの点から効率的ではなかった。

第 5 章では、溶融飛灰からの Pb, Zn 回収方法を金属回収物の品位、コスト、環境安全性の 3 点について定量的評価を行った。水洗処理、 Na_2CO_3 洗浄、簡易化学抽出法は、回収金属の品位が高く、処理コストは安価であり、回収金属を売却することで利益が得られる。また、埋立残渣が発生しないため、環境負荷も低い。

2-5 章において、溶融飛灰の元素組成によって化学抽出法の Pb, Zn 抽出率が大きく異なる結果となった。これは Pb, Zn 化合物の形態が異なるためと考えられる。また、このような溶融飛灰の元素組成、金属の化合物形態は、溶融炉の運転条件によっても影響を受ける。そこで 6 章では化合物形態を、7 章では溶融炉の運転条件を検討した。第 6 章では、逐次抽出法を応用して溶融飛灰中 Pb の化合物形態を推定し、各化合物形態の生成要因について考察した。大部分の溶融飛灰は PbCO_3 、 PbCO_4 を主成分とし、Pb 回収には化学抽出が必要になる。Si 及び過剰な Ca は、難抽出性化合物形成の原因となる。また、水溶性の PbCl_2 は、Cl 含有量の高い焼却飛灰を被溶融物とする場合に著しく多く、水抽出によって Pb を回収できる。しかし、過剰に Ca が存在する場合は、 PbCl_2 の生成が阻害される。

第 7 章では、実験炉を用いて焼却残渣の溶融実験を行い、重金属の揮発挙動及び溶融飛灰中 Pb, Zn の化合物形態を調査した。 N_2 雰囲気、温度 1400 °C が最適な運転条件であり、Pb, Zn はほぼ 100% 溶融飛灰へと移行し、金属濃縮を阻害する Al, Fe, Cu, Ca, Si は大部分がスラグへと残留させることができる。この条件において、中性飛灰と焼却灰を混合溶融すると溶融飛灰中の Pb, Zn は難水溶性となり水洗処理が適用できる。一方、消石灰飛灰と焼却灰を混合溶融すると溶融飛灰中の Pb, Zn は水溶性となり水抽出が適用できる。

以上のように、本論文は、溶融飛灰性状ごとに適用すべき前処理法を明らかにし、金属の品位、コスト、環境安全性の観点から有効な前処理法を示した。さらに飛灰性状に影響を与える要因を調査し、金属回収に適した溶融条件を示した。最後に都市ごみ溶融処理における最適な金属回収システムを示し、経済的で環境負荷の少ない重金属回収の実現に貢献する成果を得た。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	松 藤 敏 彦
副 査	教 授	名 和 豊 春
副 査	教 授	恒 川 昌 美
副 査	助教授	広 吉 直 樹

学 位 論 文 題 名

都市ごみ溶融飛灰山元還元のための飛灰中金属の 化合物形態および Pb, Zn 濃縮方法に関する研究

現在、都市ごみ焼却施設から発生した焼却残渣あるいは都市ごみそのものを 1200℃から 1800℃の高温条件下で溶融する溶融処理が増えている。溶融飛灰は有害金属濃度が高いため有害な廃棄物とされ、安定化処理後に埋立処分することとなっている。しかし、高濃度に含まれる重金属(Pb,Zn)は、有用な金属資源とみなすことができる。近年精錬所において回収する事例も増えてきたが、溶融飛灰中 Pb,Zn の濃縮や不純物除去の乾式前処理は、エネルギー消費量、処理コストが大きい。本論文は経済的で環境負荷の小さい重金属回収を実現するために、有効な前処理方法を明らかにすることを目的とした。溶融飛灰の性状は、溶融方式や被溶融物などにより大きく変化する可能性がある。本論文では、まず溶融飛灰性状ごとに適用すべき前処理方法を明らかにし、各方法の評価を行った。次に溶融飛灰性状に影響を与える要因を調査し、金属回収に適した溶融炉運転条件を明らかにした。

第 1 章は序論であり、研究の背景と目的について述べた。また、検討対象とする前処理法を、エネルギー消費量が少ない湿式法(水洗処理、化学抽出法)とした。

第 2 章では、溶融飛灰の性状に応じた前処理法の選択を検討した。灰溶融 19 施設、ガス化溶融 4 施設より溶融飛灰を採取し、消石灰吹き込みの有無、炉形式などの異なる溶融飛灰に対して水洗処理、化学抽出法を用いた。難水溶性物質の主成分は Ca と Si であり、Si 含有量が多い飛灰は Ca 含有量によらず Pb, Zn の抽出が困難であり、Ca 含有量が多い飛灰は化学抽出が必要である。Ca,Si とともに含有量が少ない飛灰は水洗処理によって Pb,Zn を濃縮でき、Pb, Zn の含有量が数%と低い場合には低濃度のアルカリあるいは酸による簡易的な化学抽出により濃縮できる。いずれも、精鉱並みの品位が得られた。

第 3 章では、最も安価な前処理法である洗浄による可溶性塩類除去について検討した。精錬施設においては Cl の規制が厳しいため、蒸留水、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、蒸留水に CO_2 を通気したものの 4 種類の溶媒について除去効果を比較した。 Na_2CO_3 が最も Cl 除去に効果的であり、残留する難溶性 Cl は溶融飛灰中 Si 量との相関が見られた。 Na_2CO_3 洗浄により得られた残渣の Cl 含有量は ISP 精錬の基準値を満足し、 Na_2CO_3 はの繰り返し利用が可能であることを示した。

第4章では、2章において化学抽出が必要と判断されたCa含有量の高い溶融飛灰に対し、化学抽出法であるアルカリ抽出、硝酸抽出、塩化物リーチング、アルカリ-塩酸抽出、硫酸-チオ硫酸ナトリウム抽出を比較した。これらの方法のうちアルカリ-塩酸抽出が最も低コストであり、品位の高いPbとZn回収物が得られた。この方法は、Pb、Znの他に有害金属であるCdも回収できる。

第5章では、溶融飛灰からのPb、Zn回収方法を金属回収物の品位、コスト、環境安全性の3点について定量的評価を行った。水洗処理、 Na_2CO_3 洗浄、簡易化学抽出法は、回収金属の品位が高く、処理コストは安価であり、埋立残渣が発生しないため環境負荷も低い。

第6章では、逐次抽出法を応用して溶融飛灰中Pbの化合物形態を推定し、各化合物形態の生成要因について考察した。大部分の溶融飛灰は PbCO_3 、 PbSO_4 を主成分とし、Pb回収には化学抽出が必要になる。Si及び過剰なCaは、難抽出性化合物形成の原因となる。また、水溶性の PbCl_2 は、Cl含有量の高い焼却飛灰を被溶融物とする場合に著しく多く、水抽出によってPbを回収できる。しかし、過剰にCaが存在する場合は、 PbCl_2 の生成が阻害される。

第7章では、実験炉を用いて焼却残渣の溶融実験を行い、重金属の揮発挙動及び溶融飛灰中Pb、Znの化合物形態を検討した。 N_2 雰囲気においてPb、Znはほぼ100%溶融飛灰へと移行し、阻害元素であるAl、Fe、Cu、Ca、Siを大部分スラグへと残留させることができる。被溶融物を中性飛灰とするとPb、Znは難水溶性、消石灰飛灰とすると水溶性となり、それぞれ水洗、水抽出で容易に濃縮できる。

これを要するに著者は、溶融飛灰性状ごとにどのような前処理法が適しているかを明らかにし、水洗処理については可溶性塩類の効果的な洗浄方法、化学抽出については金属の品位、コスト、環境安全性の観点から有効な前処理法を示した。さらに飛灰性状を推定し、金属回収に適した性状となる溶融条件を示した。本論文の成果は、従来は埋立処分されていた溶融飛灰から金属資源を回収するための有用な知見を提供するもので、廃棄物工学、リサイクル工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。