【 論 文 】

溶融飛灰中重金属の塩化揮発に及ぼす未燃炭素の影響

中山 勝也*・酒井 啓介**・河地 貴浩**・田島 善直**
水野 賀夫**・渡辺 藤雄**・松田 仁樹**・高田 満*

【要 旨】 溶融飛灰中の重金属の塩化揮発に及ぼす未燃炭素の影響を調べるために、溶融飛灰および炭素分を含まない模擬飛灰を用いて温度 873–1,173 K、窒素流通下で加熱実験を行った。

その結果、溶融飛灰中の鉛、亜鉛の揮発率は温度の上昇とともに増加し、1,173 K でいずれもほぼ 100% となったのに対して、模擬飛灰のそれは 85%, 25% に留まった。溶融飛灰中のこれら金属酸化物は CaCl_2 との塩素化反応と未燃炭素による還元反応が併発的に起こり、塩化物 (PbCl_2 , Pb_2OCl_2 , ZnCl_2) および単体金属 (Pb , Zn , Cu) になることを認めた。

溶融飛灰中の重金属酸化物の還元は、炭素当量比 R_c に影響され、1,173 K, $R_c = 1.25 - 13.63$ では鉛の揮発率はほぼ 100%, 亜鉛についても $R_c = 13.63$ ではほぼ 100% の揮発率となった。一方、銅は R_c の増加とともに揮発率は減少し、 $R_c = 4$ 以上で約 5% 以下となった。

キーワード：未燃炭素，還元，重金属，揮発，溶融飛灰

1. はじめに

都市ごみの溶融処理の普及にともない、粗鉍石並みの鉛、亜鉛を含有する溶融飛灰の排出量は、年間 10 万 ton 以上に達すると推定されている¹⁾。これに対して、溶融飛灰から重金属を再資源化する方法としては、湿式法では、酸抽出・アルカリ沈殿処理^{2,3)}および溶媒抽出^{4,5)}、乾式法では、還元揮発^{1,6-8)}および塩化揮発法⁹⁻¹³⁾などが提案、検討されている。著者らも、溶融飛灰から効率的に重金属を回収することを目的として、塩化揮発法を適用した鉛、亜鉛、銅の揮発・分離回収の検討を行い、実溶融飛灰に対して HCl ガス¹⁴⁾、塩酸¹⁵⁾ならびに溶融飛灰に含まれる無機塩素化合物 (NaCl , KCl , CaCl_2)¹⁶⁾ を塩素化剤とする重金属の塩素化反応ならびに重金属塩化物の揮発挙動を明らかにしている。

一方、還元反応を利用した溶融飛灰中の鉛、亜鉛の揮

発挙動については、たとえば非鉄金属製錬での MF 法による溶融飛灰中の亜鉛、鉛の分離回収^{1,6)}が進められている。さらには還元剤としてポリ塩化ビニルまたは炭素粉末を添加したときの亜鉛、鉛の揮発挙動⁷⁾、ならびに溶融飛灰に含まれる亜鉛、鉛の化合物形態の還元反応への影響⁸⁾についての検討が行われている。これらの金属分離操作はいずれも炭素などの還元剤を被処理物に対して外部より添加したものであるが、著者らはこれまでの一連の研究の中で、無機塩素化合物 (NaCl , KCl , CaCl_2) による溶融飛灰中重金属の塩化揮発に対して、含有する未燃炭素がその揮発挙動に及ぼす影響について検討した¹⁶⁾。その結果、窒素流通下、加熱温度 1,173 K、処理時間 120 分後の溶融飛灰中の亜鉛の揮発率は、含有炭素量によって大きく異なり、それぞれ 100% (C 含有量：9.56 wt%)、約 68% (C 含有量：3.66 wt%)、約 18% (C 含有量：2.31 wt%) となることを認めた¹⁶⁾。しかしながら未燃炭素分が溶融飛灰中の重金属の揮発挙動に及ぼす影響についてはいまだ不明な部分が多い。

そこで本研究では、上記、筆者らの前報¹⁶⁾の研究結果を踏まえて、無機塩素化合物による重金属の塩化揮発に及ぼす溶融飛灰中の未燃炭素の影響を検討した。具体的には、含有未燃炭素量の異なる計 6 種類の溶融飛灰を試料に選り、未燃炭素量と鉛、亜鉛および銅の揮発率との

原稿受付 2006. 3. 20 原稿受理 2006. 9. 19

* 新東工業 (株) 開発部

** 名古屋大学大学院 エネルギー理工学専攻

連絡先：〒464-8603 名古屋市中千種区不老町

名古屋大学大学院 エネルギー理工学専攻 松田 仁樹

E-mail: matsuda@nuce.nagoya-u.ac.jp

関係、および揮発回収物、固体反応残渣中に存在する金属化合物の X 線回折分析結果より、溶融飛灰中の重金属酸化物の塩化あるいは還元反応とこれに起因する鉛、亜鉛、銅の揮発挙動を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料およびその性状

2.1.1 溶融飛灰

実験に供した溶融飛灰 (A-F) の試料性状を Table 1 に示す。溶融飛灰 A および D は都市ごみ焼却灰、B、C は都市ごみ、E、F は ASR (Automobile shredder residue) を溶融処理した際に生成した飛灰である。なお溶融飛灰 A は電気式灰溶融炉、C-F はコークスベッド式溶融炉、B はガス化溶融炉から排出された溶融飛灰であり、B-F についてはバグフィルター直前の煙道で消石灰吹き込みされたものである。

溶融飛灰中 A-F には鉛、亜鉛が多量に含まれているほか、1.11–9.56 wt% の未燃炭素分が存在する。一例として Fig. 1 に、溶融飛灰 F の X 線回折分析結果を示す。本図より、加熱処理前の溶融飛灰に含まれる鉛、亜鉛、銅はそれぞれ PbO、ZnO、CuO として存在していることがわかる。またナトリウム、カリウム、カルシウムは、いずれも塩化物の形態 (NaCl、KCl、CaClOH) を有することを確認している。なお、原灰の溶融飛灰の平均粒径は、約 10 μm 前後であり、もともと微粒子となっているが、原灰中には一部、粒子同士が付着して粒径が大

きくなっているものも存在するため、これらを十分、再微粉化させた後、ふるいをを用いてすべて粒径を 75 μm 以下に調製した。

2.1.2 模擬飛灰

実際の溶融飛灰に含まれる未燃炭素による重金属の塩化揮発に及ぼす影響を検討するために、炭素を含まない模擬溶融飛灰を調製した。

ここでは溶融飛灰の中で未燃炭素分が最も多い溶融飛灰 F を選んだ。溶融飛灰 F に含まれる重金属 (Pb、Zn、Cu) ならびに無機塩素化合物 (Ca、Na、K) の含有量は、市販の特級試薬である PbO、ZnO、CuO、Ca(OH)₂、CaCl₂、NaCl、KCl および Al₂O₃ を混合、調製して決定した。ここで塩化カルシウムは、溶融飛灰 F では CaClOH として存在しているが、CaClOH 試薬は市販されていないため、ここでは CaCl₂ として添加した。また、SiO₂ について、焼却飛灰中の PbO、ZnO は、CaCl₂

Fig. 1 X-ray analysis of molten fly ash F

Table 1 Chemical composition of model and molten fly ashes

		Molten Fly Ash					Model ash	
		A	B	C	D	E	F	F
Wt%	C	3.66	2.31	1.11	2.44	1.54	9.56	0
	H	0.41	0.69		0.73	1.43	1.65	0
	N	0	0		0	0.01	0	0
mg/kg	Pb	24000	16000	5000	4800	18000	20000	20000
	Zn	120000	20000	24000	17000	60000	28000	28000
	Cu	1500	2700	2000	370	2900	3800	3800
	Fe	10000	800	8900	11000	1200	11200	0
	Cd	190	120	93	58	24		0
	Ca	82000	130000	218000	150000	308000	194400	194400
	Na	104000	166000	51000	97000	38000	54200	54200
	K	156000	77000	56000	110000	6700	68900	68900
	Si	16000	1200	73000	46000	1600	37400	0
	Al	15000	400	21000	22000	600	7900	78000
	Cl ⁻	188000	268000	96000	190000	182000	220000	220000
	R _{Cl}	1.35	8.87	3.20	9.27	2.44	5.31	5.31
	R _C	1.54	4.52	2.19	7.04	1.25	13.63	0

および SiO_2 との反応により、 PbCl_2 、 ZnCl_2 および CaSiO_3 を生成することが報告されている¹⁷⁾。しかしながら本研究では、熔融飛灰 F 中に SiO_2 の存在は認められず、また後述する熔融飛灰 F の加熱処理後の残渣からも CaSiO_3 の存在が認められていないことから、本実験での模擬飛灰 F の調製にあたり SiO_2 は除外した。本試料性状を Table 1 に併せて示す。この模擬飛灰 F は、熔融飛灰のときと同様に乳鉢で粉碎し、ふるいを用いてすべて粒径を $75\mu\text{m}$ 以下に調製した。

2.2 実験装置および方法

実験条件を Table 2 に示す。実験では、Fig. 2 に示す石英製反応管型揮発装置を使用した。熔融飛灰および模擬飛灰はあらかじめ 393 K で 2 時間乾燥させたものの約 2 g を試料皿（内径 40 mm ×高さ 5 mm ）に採取し、これを温度 $873\text{--}1,173\text{ K}$ 、窒素流通雰囲気下（流量 500 mL/min 、滞留時間 1.2 min ）の反応管内に挿入した。

一定温度で 120 分間の加熱後、試料皿中の固体残渣を採取し、これを王水（ $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:3$ ）に溶解し、ICP 発光分光分析装置（㈱ パーキンエルマージャパン、Optima 3300 DV）を用いて、溶解液中の重金属濃度を測定した。この測定値を用いて重金属の揮発率 V_M

(%) を式(1)から算出した。

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

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

さらに熔融飛灰の加熱処理実験後の試料皿に残存する固体残渣および揮発回収物に含まれる金属成分は、X 線回折装置（㈱ リガク、RINT 2500 TTR）によって同定した。

3. 結果と考察

3.1 熔融飛灰と模擬飛灰からの鉛、亜鉛、銅の揮発挙動

Fig. 3 に実験開始 120 分後における、熔融飛灰 F および模擬飛灰 F からの鉛、亜鉛、銅の揮発率の温度変化を示す。本図より、熔融飛灰 F 中の鉛（○印）は 973 K まではほとんど揮発しないが、約 $1,073\text{ K}$ あたりから揮発率は急激に増加し、 $1,123\text{ K}$ 以上ではほぼ 100% に達している。これに対して模擬飛灰 F 中の鉛（●印）では、 873 K の比較的低温度から揮発が認められるが、 $1,173\text{ K}$ の高温においても揮発率は約 85% に留まっている。つぎに、熔融飛灰 F 中の亜鉛（△印）では、約 973 K 以上で温度上昇とともに急激に揮発を起し、 $1,073\text{ K}$ 以上の揮発率はほぼ 100% を示したのに対して、模擬飛灰 F 中の亜鉛（▲印）では、加熱温度の上昇にもかかわらず揮発率は低く、 $1,173\text{ K}$ においても約 25% に留まった。さらに熔融飛灰 F の銅（□印）では、加熱温度の増加にともなう揮発率の増加がほとんど認められず、 $1,173\text{ K}$ でも 5% 程度となったのに対して、模擬飛灰 F 中の銅（■印）では、 $1,173\text{ K}$ で約 45% の揮

Table 2 Experimental conditions

Sample weight [g]	2.0
Temperature [K]	873, 973, 1023, 1073, 1123, 1173
Treating time [min]	1, 10, 30, 60, 120
Atmosphere	N_2
N_2 Gas flow rate [mL/min]	500

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

Fig. 3 Effect of temperature on Pb, Zn and Cu volatilization for model and molten fly ash F: treating time 120 min, N_2 atmosphere

発率となった。

3.2 未燃炭素分の有無による鉛、亜鉛、銅の揮発率の相違

Fig. 3 に示した溶融飛灰 F と模擬飛灰 F からの鉛、亜鉛、銅の揮発挙動の相違について、溶融飛灰 F を用いて加熱温度 1,173 K、加熱開始 5 分後の排ガスをサンプリングして CO、CO₂ ガス濃度を測定したところ、CO が約 3.5%、CO₂ が約 0.75% 検出された。

このことから溶融飛灰 F の実験の場合、反応管内部は還元雰囲気となっているため、以下に、未燃炭素による重金属の還元反応について、3.2.1 に塩素化反応および還元反応の平衡論的検討、3.2.2 に金属塩化物および単体金属の揮発挙動、さらに 3.2.3 で実際の溶融飛灰の加熱実験後で得られた固体残渣ならびに揮発回収物中の金属成分分析結果を示し考察をおこなった。

3.2.1 重金属酸化物の塩化および還元反応の平衡論的検討

溶融飛灰中重金属の塩素化反応に及ぼす未燃炭素の影響について、式(2)–(4)の無機塩化物 (CaCl₂, NaCl, KCl) による塩素化反応、未燃炭素をカーボンと仮定した金属酸化物の還元反応 (式(5)) および CO ガスによる還元反応 (式(6)) の平衡定数を、市販の熱力学平衡計算ソフト (㈱ 科学技術社, MALT 2) を用いて調べた。ここで溶融飛灰 F 中の塩化カルシウムは Fig. 1 の結果より、CaClOH として存在しているが、使用した市販の熱力学平衡計算ソフトに熱力学データが存在しないため、本研究では溶融飛灰中の塩化カルシウムを CaCl₂ と仮定して平衡論的検討をおこなった。

ここで、Me は重金属 (Pb, Zn, Cu) を表わす。

Fig. 4 に、温度 873–1,173 K での酸化鉛、酸化亜鉛、酸化銅に対する無機塩素化合物 (NaCl, KCl, CaCl₂) による塩素化反応ならびに炭素による還元反応の平衡計算結果を示す。本図より、酸化鉛、酸化亜鉛、酸化銅の塩素化反応は CaCl₂ > NaCl > KCl の順で起こりやすいことがわかる。この塩素化反応の傾向は、前報¹⁶⁾の実験的検討で報告した結果とも一致する。一方、金属酸化物 (PbO, ZnO, CuO) と炭素または CO ガスとの還元反応の平衡定数と塩素化反応のそれを比較すると、いずれの金属酸化物も還元反応の方が大きいことがわかる。また、

単体金属 (Pb, Zn, Cu) と CaCl₂ との塩素化反応の平衡定数は、金属酸化物のそれと比べて低いことがわかる。

以上の結果より溶融飛灰中の酸化鉛、酸化亜鉛、酸化銅はおもに CaCl₂ によって塩素化されると考えられる。また、本実験条件下では未燃炭素が存在する溶融飛灰では金属酸化物の還元反応が優先的に進行し、また生成した単体金属は、CaCl₂ による塩素化反応が酸化金属と比べて進みにくくなると考えられる。

3.2.2 重金属塩化物および単体金属の熱重量曲線

次に塩素化反応および還元反応によって生成した溶融飛灰中の金属塩化物および単体金属の揮発挙動を考察するため、Fig. 5 に塩化物 (PbCl₂, ZnCl₂, CuCl₂)、単体金属 (Pb, Zn, Cu) 特級試薬の窒素流通下 (100 mL/min) での昇温 (昇温速度: 5 K/min) にともなう重量変化 (TGA 曲線) を示す。

本図より、PbCl₂ は、温度 773 K 付近から重量減少が

Fig. 4 Equilibrium diagram of chlorination and reduction of metal oxides

Fig. 5 TGA results of weight decrease by volatilization of reduced metals and metal chlorides: heating rate 5 K/min, N₂-gas flow rate 100 mL/min

認められ 973 K ではほぼ揮発が完了しているのに対して、Pb の重量減少は約 1,073 K から始まっており、 PbCl_2 に比べて約 300 K ほど高くなっている。また ZnCl_2 および Zn は、それぞれ 673 K および 973 K 付近から急激な重量減少が認められ、Pb の場合と同様に Zn の方が ZnCl_2 に比べて 300 K ほど高い。ここで Zn は 1,273 K でも約 18% の重量減少しか認められていないが、1,273 K で保持した結果、重量減少は進行することを確認した。一方、 CuCl_2 は、373 K で水分の蒸発による重量減少が認められた後、623 K 付近から重量減少が認められるのに対して、金属銅は 1,273 K 以下での重量減少は認められないことがわかった。

以上の結果より、熔融飛灰中に生成した金属鉛 (Pb) および金属亜鉛 (Zn) の揮発挙動として、塩化鉛 (PbCl_2) および塩化亜鉛 (ZnCl_2) よりも 300 K 程度高い温度から揮発が進行すると考えられる。また金属銅は揮発せずに固体残渣中に残存することが考えられる。

3.2.3 固体残渣および揮発回収物中の重金属化合物形態

Fig. 6 ~ 8 に熔融飛灰 F 中の重金属の還元および塩化反応挙動を調べるために、1,023 K、1,173 K の加熱温度の下、処理時間 1 分、10 分、30 分、60 分、120 分間で得られた固体残渣、および 1,173 K、120 分後の揮発回収物の X 線回折分析結果を示す。

Fig. 6 より、1,023 K の加熱処理後に得られた固体残渣中の重金属成分としては、処理時間 1、10 分では酸化物 (PbO , ZnO , CuO)、塩化物 (PbCl_2 , ZnCl_2) および単体金属 (Pb, Zn, Cu) の存在を確認した。処理時間の経過に伴って、30 分では塩化物 (PbCl_2 , ZnCl_2)、60 分では酸化物 (PbO , CuO) の存在が認められなくなり、

Fig. 6 X-ray analysis of solid residue in molten fly ash F: heating temperature 1023 K, N_2 atmosphere

最終的に 120 分では、酸化物 (ZnO) および単体金属 (Pb, Zn, Cu) のみが確認された。一方、Fig. 7 での 1,173 K の加熱温度で得られた固体残渣中の重金属成分としては、処理時間 1、10 分では酸化物 (ZnO , CuO) および単体金属 (Pb, Cu) が確認され、30 分以降は、Cu のみが確認された。また Fig. 8 での 1,173 K、120 分後に得られた揮発回収物中には、鉛は Pb および Pb_2OCl_2 の形態で、また亜鉛は Zn の形態で確認され、 ZnCl_2 の存在は認められなかった。

以上の結果より、加熱初期における熔融飛灰中の鉛、亜鉛については、未燃炭素による還元と無機塩素化合物 (おもに CaCl_2) による塩素化が同時に起こっていると考えられる。一方、処理時間の経過とともに、未燃炭素による酸化物 (PbO , ZnO , CuO) の還元反応が塩素化反応に比べて優先的に進行するとともに、生成した Pb, Zn および Cu が CaCl_2 との塩素化反応が進みにくくなり、Pb, Zn, Cu が固体残渣中に残存したものと考えら

Fig. 7 X-ray analysis of solid residue in molten fly ash F: heating temperature 1173 K, N_2 atmosphere

Fig. 8 X-ray patterns of metal chlorides and reduced metals volatilized from molten fly ash F: heating temperature 1173 K, treating time 120 min, N_2 atmosphere

れる。ここで温度 1,173 K の場合では、加熱温度の増加によって、ZnO の還元反応が塩素化反応よりも進んだために、ZnCl₂ が生成しなかったものと推測され、さらに重金属酸化物の還元および塩素化反応によって生成した Pb, Zn, Pb₂OCl₂ が速やかに揮発したために、固体残渣中にそれらが残存しなかったものと推測される。

3.2.4 溶融飛灰中重金属の塩素化および還元揮発挙動

Fig. 4～8 で得られた結果に基づいて、Fig. 3 の溶融飛灰 F ならびに模擬飛灰 F 中各金属の揮発挙動の相違は以下のように説明される。鉛については、模擬飛灰 F では PbO は CaCl₂ との塩素化反応によって生成した PbCl₂ が揮発すると考えられる。一方、溶融飛灰 F では PbO は CaCl₂ との塩素化反応に加えて未燃炭素による還元反応が進行し、PbCl₂, Pb₂OCl₂ ならびに金属鉛 (Pb) が生成される。しかし加熱時間の経過とともに、炭素分による還元反応が優先的に進み、金属鉛 (Pb) として揮発が進行する。このとき Pb は 1,073 K 以下では揮発しないため、このことから Fig. 3 の結果で溶融飛灰 F 中の鉛は、温度 1,073 K 以下では模擬飛灰 F に比べて揮発率が低く、それ以上の温度では塩化鉛の揮発に加えて金属鉛が揮発するため、模擬飛灰 F に比べて揮発率が増大したものと考えられる。

亜鉛については、模擬飛灰 F では ZnO は CaCl₂ との塩素化反応によって生成した ZnCl₂ が揮発すると考えられる。このとき模擬飛灰 F 中の亜鉛の揮発率は、1173 K でも約 25% に留まっている原因としては、式(2)の CaCl₂ による塩素化反応が平衡論的に進みにくいためと考えられる。溶融飛灰中の酸化亜鉛 (ZnO) については、溶融飛灰中の鉛と同様に、飛灰中の未燃炭素による還元反応が塩素化反応に比べて優先的に起こり、金属亜鉛 (Zn) として揮発したために、模擬飛灰中の亜鉛の揮発率と異なったものと考えられる。また、銅については、未燃炭素を含有する溶融飛灰では鉛、亜鉛と同様に CuO の還元反応が主体的に進行し、金属銅を生成すると考えられる。一方、Fig. 5 の結果より Cu は本実験温度 (873–1,173 K) では重量減少は認められないため、これらの原因によって、溶融飛灰からの銅の揮発率は低下したものと考えられる。

3.3 溶融飛灰からの重金属の揮発率と未燃炭素含有量の関係

溶融飛灰中の未燃炭素含有量が鉛、亜鉛、銅の揮発挙動に及ぼす影響を検討するため、Table 1 に掲げた炭素含有量の異なる溶融飛灰 A～F に対して、(7)式で定義される炭素当量比 R_c [-] を用いて重金属揮発率を考察した。

$$R_c = M_c / (M_{Cu} + M_{Pb} + M_{Zn}) \quad (7)$$

ここで、 M_c は溶融飛灰中の未燃炭素含有量 (mol), M_{Cu} , M_{Pb} および M_{Zn} はそれぞれ溶融飛灰中の酸化銅、酸化鉛、酸化亜鉛を還元するのに必要な炭素量 (mol) である。(7)式によって求めた各種溶融飛灰の R_c 値を Table 1 に併記した。また、溶融飛灰中の無機塩素化合物の含有量に対して、(8)式で定義する塩素当量比 R_{Cl} [-] を用いて整理すると、 R_{Cl} はいずれも 1.35–9.27 となり、本実験で使用した溶融飛灰には重金属の塩素化に必要な過剰量の塩素が含まれていることがわかる。

$$R_{Cl} = N_{Cl} / (N_{Cu} + N_{Pb} + N_{Zn}) \quad (8)$$

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

Fig. 9 および 10 に、それぞれ 1,023 K および 1,173 K において溶融飛灰 A～F を 120 分加熱した後の鉛、亜鉛、銅の揮発率と炭素当量比 R_c との関係を示す。Fig. 9 より、鉛の揮発率は $R_c = 1.25 - 1.54$ において 25–60% とかなり変動幅を有し、 R_c の増加とともに $R_c = 13.63$ では 20% 程度まで減少していることが認められる。一方、亜鉛の揮発率は R_c の増加とともに増大し、 $R_c = 13.6$ において揮発率は約 50% となった。また、銅の揮発率は炭素当量比 R_c によらず 3% 程度で推移し、きわめて低い揮発率となっている。

溶融飛灰中の鉛、亜鉛、銅は、 R_c が小さい場合には無機塩素化合物との塩素化反応によって塩化鉛、塩化亜鉛、塩化銅が生成すると考えられる。一方、 R_c の増加に伴って未燃炭素による還元反応が塩素化反応に比べて

Fig. 9 Effect of carbon equivalent ratio on metal volatilization ratio: heating temperature 1023 K, treating time 120 min, N₂ atmosphere

Fig. 10 Effect of carbon equivalent ratio on metal volatilization ratio: heating temperature 1173 K, treating time 120 min, N_2 atmosphere

進みやすくなり, Pb, Zn, Cu が生成すると考えられる。ここで Fig. 5 の TGA 曲線の結果より, 温度 1,023 K では $PbCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, Zn は揮発するが, Pb および Cu は揮発が認められていない。このことから溶融飛灰中の鉛は, R_c の増加にともなって還元反応が進み, Pb となることで揮発が減少したものと考えられる。また, 亜鉛についても, 鉛の結果と同様に R_c の増加に伴って還元反応が進行し, Zn となることで揮発率は増加すると考えられる。一方, 銅は Cu に還元されても揮発性は低く, 固体残渣中に残存したと考えられる。

さらに, 加熱温度が 1,173 K に上昇すると, Fig. 10 で認められるように, 鉛は炭素当量比 $R_c = 1.25 - 13.63$ の範囲で揮発率はほぼ 100% となった。亜鉛についても, R_c の増加に伴って揮発が進み, $R_c = 13.63$ でほぼ 100% の揮発率を示した。一方, 銅は, R_c の増加に伴って銅の揮発率が低下し, $R_c = 4$ 以上では揮発率は 5% 以下となった。

これらの原因として鉛の場合, PbO の塩素化反応および還元反応によって生成した塩化鉛および金属鉛が, 1,173 K ではいずれも揮発したためと考えられる。また, 亜鉛および銅の場合, いずれも 1,023 K に比べて還元反応が進んだことが原因と考えられる。

おわりに

本研究では, 各種溶融飛灰中の重金属揮発挙動に及ぼす未燃炭素の影響を調べ, 以下の知見を得た。

- 1) 溶融飛灰中の鉛, 亜鉛は温度の上昇とともに揮発率は増加し, 1,173 K ではいずれもほぼ 100% になったのに対して, 模擬飛灰のそれは 85%, 25% に留まった。一方, 溶融飛灰中の銅揮発率

は 1,173 K でそれぞれ約 10%, 約 45% であった。

- 2) 溶融飛灰中の金属酸化物 (PbO , ZnO , CuO) は, $CaCl_2$ との塩素化反応および未燃炭素による還元反応により, 塩化物 ($PbCl_2$, Pb_2OCl_2 , $ZnCl_2$) ならびに単体金属 (Pb, Zn, Cu) となることを認めた。
- 3) 溶融飛灰中の金属酸化物は, 炭素分による還元反応が無機塩素化合物による塩素化反応に比べて進みやすく, 処理時間の経過に伴って溶融飛灰中の鉛および亜鉛は Pb, Zn として揮発し, 銅は Cu として固体残渣中に残存することがわかった。
- 4) 溶融飛灰中の重金属酸化物の還元は, 炭素当量比 R_c に影響され, 温度 1,023 K における鉛の揮発率は R_c の増加とともに減少し, $R_c = 13.63$ では約 20% となった。一方, 亜鉛の揮発率は R_c の増加とともに増大し, $R_c = 13.63$ では約 50% の揮発率となったのに対して, 銅の揮発率は炭素当量比 R_c によらず 3% 程度で推移した。
- 5) 溶融飛灰中の鉛, 亜鉛, 銅と炭素当量比 R_c との関係において加熱温度が 1,173 K に上昇すると, 溶融飛灰中の鉛揮発率は, $R_c = 1.25 - 13.63$ でほぼ 100% となった。また, 亜鉛の揮発率は R_c の増加に伴って増大し, $R_c = 13.63$ でほぼ 100% となった。一方銅は, R_c の値が小さい場合には, 40% 程度の揮発率を示すが, R_c の増加に伴って銅の還元反応が進み, $R_c = 4$ 以上では揮発率は 5% 以下となった。

【謝 辞】

本研究の一部は, 平成 17 年度環境省廃棄物処理等科学研究費補助金 (K 1732) によって遂行されたことを記し, 謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 小島和浩, 上木隆司, 塩川 智, 辻本崇史: 非鉄金属製錬技術を活用した溶融飛灰処理技術の開発 —— MF プロセスによる金属回収と無害化 ——, 資源と素材, 第 121 巻, 第 7 号, pp. 341 - 345 (2005)
- 2) 泉川千秋: 固形廃棄物の処理における重金属の問題と金属リサイクリング, 資源処理技術, 第 43 巻, 第 3 号, pp. 149 - 155 (1996)
- 3) 浅野闘一, 加賀美忠和, 阿部信二: 焼却飛灰, 溶融飛灰からの重金属回収技術, 環境管理, 第 34 巻, 第 9 号, pp. 875 - 879 (1998)
- 4) 長澤松太郎, 井上 卓: 資源循環型飛灰処理システム

- (AER プロセス)の開発, 第22回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 97-99 (2001)
- 5) 河合利幸, 高岡昌輝, 武田信生, 大下和徹: 溶媒抽出法による溶融飛灰からの亜鉛および鉛の回収, 第14回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 488-490 (2003)
 - 6) 吉田卓司, 中村 崇, 前田正史: 溶融還元法による二次飛灰の処理, 資源処理技術, 第50巻, 第2号, pp. 57-62 (2003)
 - 7) 野中利瀬弘, 菅原勝康, 菅原拓男: 溶融飛灰からの亜鉛および鉛の塩化揮発挙動, 化学工学論文集, 第30巻, 第5号, pp. 715-720 (2004)
 - 8) 野中利瀬弘, 菅原勝康, 菅原拓男, 遠田幸生: 亜鉛および鉛の塩化揮発挙動に及ぼす溶融飛灰中の形態ならびに共存元素の影響, 化学工学論文集, 第31巻, 第4号, pp. 278-284 (2005)
 - 9) 武田信生, 岡島重伸, 長澤松太郎, 峯 勝之: 塩化揮発法による飛灰中の重金属の分離に関する基礎的研究, 環境衛生工学研究, 第8巻, 第3号, pp. 185-190 (1994)
 - 10) 平岡正勝, 酒井伸一: ごみ焼却飛灰の性状と処理技術の展望, 廃棄物学会誌, 第5巻, 第1号, pp. 3-17 (1994)
 - 11) 光和精鉱(株): 光和精鉱におけるリサイクル事業, 資源と素材, 第113巻, 第12号, pp. 1165-1166 (1997)
 - 12) C. Chan and D.W. Kirk: Behaviour of Metals under the Conditions of Roasting MSW Incinerator Fly Ash with Chlorinating Agents, Journal of Hazardous Materials, Vol. B 64, pp. 75-89 (1999)
 - 13) A. Jakob and R. Moergeli: Detoxification and Recycling of Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerators — the CT Fluapur Process, Proceeding of "Recycling, Recovering, Reintegration", Vol. 2, pp. 182-186 (1999)
 - 14) 中山勝也, 山本政英, 田中誠基, 小澤祥二, 松田仁樹, 高田 満: 飛灰に含有される重金属のハロゲン化反応による乾式分離特性, 廃棄物学会論文誌, 第13巻, 第5号, pp. 271-278 (2002)
 - 15) 中山勝也, 田中誠基, 田島善直, 小島義弘, 小澤祥二, 松田仁樹, 高田 満: 塩酸含浸・加熱処理による都市ごみ溶融飛灰中重金属の塩化揮発挙動におよぼすカルシウム含有量の影響, 化学工学論文集, 第29巻, 第6号, pp. 787-794 (2003)
 - 16) 中山勝也, 田島善直, 水野賀夫, 小島義弘, 松田仁樹, 高田 満: 都市ごみ溶融飛灰に含まれるNaCl, KCl, CaCl₂の重金属塩化揮発挙動に及ぼす影響, 化学工学論文集, 第30巻, 第6号, pp. 778-785 (2004)
 - 17) S. Abe, T. Kagami, K. Sugawara and T. Sugawara: Zinc and Lead Recovery from Model Ash Compounds, Second International Conference on Processing Materials for Properties, pp. 733-736 (2000)

Effect of Unburned Carbon on Chloride-induced Volatilization of Heavy Metals from Molten Fly Ash

Katsuya Nakayama*, Keisuke Sakai**, Takahiro Kawachi**, Yoshinao Tajima**, Shigeo Mizuno**, Fujio Watanabe**, Hitoki Matsuda** and Mitsuru Takada*

* Research & Development Division, SINTOKOGIO, LTD.

** Energy Engineering and Science, Nagoya University

† Correspondence should be addressed to Hitoki Matsuda :
Energy Engineering and Science, Nagoya University
(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi, 464 – 8603 Japan)

Abstract

The effect of unburned carbon on the chloride-induced volatilization of heavy metals was investigated using model and molten fly ashes, in the temperature range of 873 – 1173 K under N_2 gas flowing condition.

As a result, it was found that the volatilization ratio of lead and zinc from the molten fly ash increased with an increase in the temperature. Almost 100% of the lead and zinc were volatilized from the molten fly ash at 1173 K. However, the volatilization ratio of lead and zinc from the model ash remained 85% and 25% respectively. It was found that metal oxides in the molten fly ash were converted to metal chlorides of $PbCl_2$, Pb_2OCl_2 , $ZnCl_2$ and reduced metals of Pb, Zn, Cu by parallel reaction of chlorination with $CaCl_2$ and reduction with unburned carbon.

Reduction of metal oxides in the molten fly ashes was envisaged in terms of carbon equivalent ratio R_c . Almost 100% of the lead was volatilized at $R_c = 1.25 - 13.63$ at 1173 K. The volatilization ratio of 100% for zinc was also achieved at $R_c = 13.63$. By contrast, the volatilization ratio of copper decreased with an increase in the R_c , resulting in less than 5 % of copper volatilization at the R_c greater than 4.0.

Key words : unburned carbon, reduction, heavy metal, volatilization, molten fly ash