産業廃棄物処理における塩化揮発法の適用*

——同和精鉱の現状——

小 林 荘 二**

Treatment of Industrial Waste in the Chloride Volatilization
Plant at Amagasaki Works

Soji KOBAYASHI

1. 塩化揮発法による焼鉱処理の概要

銅、鉛、亜鉛等非鉄金属鉱石の優先浮選法の進歩に伴い、随伴して生産される硫化鉄精鉱は、微粉化し、それにつれて硫化鉄鉱を原料とする硫酸工場での焙焼法は、以前の塊鉱を対象としたヘレシヨフ式多段炉から、流動焙焼方式へ変化し、脱硫後産出される硫酸焼鉱も更に微粉化する情勢となった。従って、これら硫酸焼鉱の製鉄原料への利用の為に、浸出槽等で、水又は稀硫酸で通水脱銅を行っていた、浸出脱銅法は、微粉化による通水性の低下により、操業は困難になって来た。この様な情勢の下で、塩化揮発法による、硫酸焼鉱の高度利用法が、同和鉱業グループの手によって開発実施された。

同和精鉱(株)は昭和44年3月、同和鉱業(株)より分離独立し、同和鉱業岡山製錬所の硫酸センターから発生する硫酸焼鉱を主原料として、塩化揮発法により、原料中に含まれる、銅、金、銀、鉛、亜鉛等非鉄金属類の除去及び、これらの分離回収と、かくして非鉄金属類を除去した後の、酸化鉄分を製鉄高炉用原料として資源化する目的で、従来の浸出脱銅法を止め、塩化揮発プラントを新に建設し、同44年12月から操業を開始した。

塩化揮発法による硫酸焼鉱処理の原理は、温度及び雰囲気を適当に調節することにより、焼鉱中に混在する非鉄金属類の殆ど総てを、これら金属の塩化物として揮発除去し、又併せて焼鉱中に残存する硫黄も、酸化物として揮発脱硫すると共に、鉄分はヘマタイトとしてそのまま残留せしめ、不純物の少い製鉄原料として利用する。揮発除去した非鉄金属分は、これらの塩化物の混合溶液

として採集されるので、金属置換法、中和法等を適宜活用して夫々の金属を夫々分別採取して資源化する。金属塩化物を生成する為の塩化剤としては、塩化カルシウム溶液を使用し、加熱及び金属の塩化反応を容易にする目的で、原料焼鉱は、塩化カルシウム溶液添加後、適当な水分含有量の下で、ペレット状に成型した後、乾燥及び焼成する。焼成工程に於ては、金属類の除去及び脱硫が行われると同時に、ヘマタイト微粉の焼結も行われるから、大型高炉の原料として、十分使用に耐える丈の物理性状を持ったヘマタイトペレットが生産される。

ペレット製造及び金属回収工程を夫々、第1図、第2図に示す。

第1図 ペレット製造工程

* 昭和56年5月27日本会第66回例会において発表
** 同和精鉱(株)代表取締役
昭和56年4月10日受理

第2図 液処理工程

第1表 塩化揮発回収液組成 (g/l)

Cu	Zn	Pb	H ₂ SO ₄	HCl
13	20	2	20	80

これら鉍酸類は、金属酸化物或は水酸化物の溶解能力を有しているので、伸銅工場、鍍金工場、なっせん工場、等、銅、亜鉛類を取扱う工場等に於て、公害処理として排水中和等において発生したスラッジ類や、ガス集塵施設によって捕集したダスト類を当工場に集荷し、塩化揮発回収液中の鉍酸を利用し、これら滓類中の銅、亜鉛分を抽出し、揮発回収液中の鉍酸の中和と、銅、亜鉛分の濃度アップを図った後、金属回収プラントに送液している。これら滓類は、ボールミル又は直接に浸出槽に投入し、揮発回収液にて、解砕及び浸出を行い、濃縮、濾過後、浸出液は、金属回収行程へ、濾過残渣はペレット原料に混入し、未抽出の金属類の完全回収を計っている。現在集荷処理している滓類は、月間約 300t (乾量) であり、銅品位は 3～42%，亜鉛は最高50%程度である。

[2] 鉄鋼の酸洗い廃液の利用

鉄鋼業等において、塩酸を用いて酸洗い作業を行った後の廃液は、塩化鉄を主成分とし、若干の余剰酸を含有する溶液である。酸洗対象の鉄鋼類が、クリーンな一次産品である場合は、廃液中に含まれるその他不純物も、比較的少量である為、これらに対しては、ルスナー法の活用により、塩酸回収と、磁性材料等への用送が期待される比較的高純度の酸化鉄としての、再資源化が既に実施されている。然し、伸線工場とか、製釘工場とかにおいて、リサイクル原料を活用することの多い場合には、酸洗い廃液中には、亜鉛、鉛等の不純物を相当量含有するものが多く、これらについては、分解生成物である酸化鉄の用送が制限され、ルスナー法による熱分解処理が直ちに適用できない。

廃液中に若干含有される余剰塩酸 (約 3～4%) は、上述の滓類溶解用に利用することも可能であるが、この際不純物として溶存する、亜鉛、鉛類は金属回収液処理工程において、回収され得るものの、同時に溶存する塩化鉄中の鉄分は、水酸化鉄として液処理行程中において酸化沈殿除去する必要がある、回収水酸化鉄は、ペレット原料として、くり返し回収は可能であるが、高水分の為ハンドリングに難点があり、且つ焼鉍に比べ、塩化揮発成績は必ずしも満足すべきものではない。又鉄の酸化に余分な酸化剤を必要とし、塩素分は全く活用されないことになる。

塩化鉄は、塩化カルシウムと同様、塩化揮発法における塩素源として利用できる筈であるが、焼成工程に先立つペレットの乾燥は、最高 300°C 程度で行われるので、

2. 塩化揮発プラントを利用した産業廃棄物の再資源化

硫酸製造工業における最近の原料事情の変化に伴い、即ち銅、鉛、亜鉛等の製錬業における、SO₂ 排ガスの完全回収による硫酸生産、又一部硫黄焚による硫酸製造等の為に、硫酸原料としての硫化鉄精鉍の需要は減退し、従って当社に供給される、硫酸焼鉍量も激減して来た。

当尼崎工場のプラント能力は、ノルマル 28,000t/月、最大 30,000t/月 であるが、最近の実績によれば 6,000t/月 程度であり、約プラント能力の 20% に過ぎない。従ってプラント余力の活用を為、各種産業廃棄物の再資源化を図り、幾分かでもプラント稼働率の向上に努めている。

[1] 銅、亜鉛類含有滓類の処理

硫酸焼鉍中の含有非鉄金属類を、塩化除去する為に添加される塩化カルシウム量は、これら非鉄金属類の約 2 倍当量添加される必要がある。過剰当量の塩化カルシウムは、燃料及び燃焼空気中の水分と反応して、塩酸を形成し、揮発された塩化金属フェームと共に、ロータリキルンのガス洗浄設備に於て、洗浄塔循環水中に塩酸として回収される。又焼鉍中に残存する硫黄も、ロータリキルン中の焼成工程において、酸化脱硫されるが、脱硫除去される硫黄の約半分は SO₄ 形態となっており、矢張り塩酸と共に硫酸として、回収金属塩化物溶液中に捕集される。換言すれば、各非鉄金属の分離回収の原液である塩化揮発回収液は、目的金属以外に、塩酸、硫酸等の鉍酸を含有した酸液である。第 1 表に、回収液の代表例を示す。

塩化鉄はこの段階で相当量無効分解してしまう。従って塩化鉄を塩素源として活用する為、前以て消石灰を添加し、塩化カルシウムに変えた後、乾燥工程を経て塩化揮発に供する。この場合は、鉄分、塩素分、鉛、亜鉛等含有成分はすべて活用又は回収することができる。

現在集荷中の塩化鉄溶液は、月間約 1000t であり、その組成は種々変動している為、酸分の高いものは、そのまま滓類溶解用に供し、亜鉛分の高いものは、直ちに金属回収工程に入れて直接回収を計る。その他のものは、原料乾燥工程に撒布して、塩化カルシウムの代用に供する。

〔3〕 含銅廃液の処理、及び銅クラッド鋼の活用

電子工業等におけるプリント基板の銅エッチング廃液を始め、各種含銅廃液類の発生が各所に見られる。エッチング原液としては、塩化第 2 鉄、塩化第 2 銅、過硫酸ソーダー等各種用いられ、且つ補助剤として、夫々の工場において独自の薬剤が使用されている。従って此等含銅廃液より、銅を回収する為、最も簡便且つ慣用的な鉄スクラップによる置換法を適用しても、必ずしも満足な回収成績が期待できず、銅置換後の鉄液の処理も問題である。含銅廃液の種類によっては、銅回収率数%に過ぎない場合もある。現在集荷中の銅液は、塩化銅系、塩化鉄系、水酸化銅系、硫酸銅系、過硫酸系等合計月間 1150t 程度であり、銅品位は 2～10%の範囲に変動する。

これらの中、鉄品位の低い銅液は、揮発回収液中に混入して、そのまま液処理行程中にて処理する。鉄分含有が多く且つ特殊添加成分の影響で、収銅成績不良の主として、塩化鉄系の含銅廃液は、別系統にて一旦置換法にて処理し、尚相当量の銅と塩化鉄を含有せる置換後液は、前記塩化鉄廃液と同様に、消石灰添加後、乾燥工程に撒布し、塩化カルシウムの代用とすると共に、以後の塩化揮発法により、銅及び鉄の回収利用を行っている。

近年銅資源の節減を図る目的で、主として自動車工業等において、銅クラッド鋼の使用が行われているが、これらのスクラップは、銅品位 15%程度であり、そのままでは銅製錬の原料とはなり得ない。銅板は鋼上に極めて強固に接着されている為、両者の分離は簡単ではない。鉄スクラップの代用として銅クラッド鋼を、収銅用タンブラー設備に投入し、この際、銅片は鋼の溶出と共に極く簡単に分離回収される。現在月間約 130t の銅クラッド鋼を集荷処理を行っている。

〔4〕 塩化鉄溶液の熱分解

焼鉈の塩化揮発法においては、必然的に塩酸及び硫酸の余剰酸が発生し、これを銅亜鉛等含有廃棄滓類の溶解用に活用し得る訳であるが、既述の如く原料焼鉈の大巾減に伴い、これら余剰酸の発生も減少して来る。従って集荷される含銅、含亜鉛滓類溶解用の酸不足を解消する

目的で、55年度より、集荷塩化鉄廃液及び、置換法による収銅後液の熱分解により、塩酸の回収を行っている。

回収塩酸のコスト低減の為、熱源としては、近隣都市及び諸工場より集荷した廃プラスチック、廃タイヤ及び廃油類、月間約 450t を使用し、これらを焼却炉にて焼却し、800度乃至 1000度の熱風を得ている。焼却炉は固定床式箱型焼却炉で、前後二室に分離され、前室部は底部を除き、水冷ジャケット壁によって構成されている。プラスチック及びタイヤ（チップ状に切断されたもの）等の固形物は、炉上部に設けられた開き巾約 1m×0.7m 大のダブルダンパーを経て、前室炉床面上に落下チャージされる。炉壁三面に多数配置された小孔より燃焼用空気を噴出し燃焼する。炉前方に設けられた扉を開閉して、油圧プッシャにより燃焼灰を間隔的に炉床下に排出する。後部燃焼室は、側面に廃油用バーナーを設け、燃焼炉排ガス温度に連動して、バーナー開度を自動調節し熱風温度を一定に保持する。分解炉は塩化鉄溶液用スプレーを二ヶ所に設置した中空円筒形の塔で、熱風は下部三ヶ所より分散供給され、熱分解により生成した酸化鉄の一部は、塔内を落下して下部コーン部に沈積し連続的に排出される。400度迄温度低下した熱風は、熱分解によって生成した塩酸蒸気と酸化鉄の一部を随伴し、分解炉上部より塔外に排出される。排ガスの温度は塩化鉄給液量を調節して、所定の温度に自動調節される。排ガス中の酸化鉄は、サイクロンにより分離排出される。排ガスは更に、水を循環した断熱冷却塔により、100度以下に冷却された後、中間昇圧ファンを経て、塩化揮発プラントのガス処理プラントに接続され、洗滌塔、ミストコットレルを経て、排ガス脱硫プラントを通過後、塩化揮発ガスと共に大気放出となる。ガス中塩酸蒸気及びミストは、最初の断熱冷却塔、洗滌塔及びミストコットレルで夫々吸収されて塩酸液となり、揮発回収液と共に回収される。以上の如く原理的には、諸所で既に実施されているルスナー法による塩化鉄溶液の熱分解法と全く同一であるが、分解生成物である酸化鉄は、塩化揮発法によるペレット製造原料に供する為、銅、亜鉛、鉛等を含有する所謂ダーティな塩化鉄溶液を分解原液として用いることが出来るから、更に巾広い塩化鉄処理法と考えることが出来、又分解炉に於て屢問題となる分解率についても、酸化鉄中に若干残存する塩素分は、後続する塩化揮発行程において塩素源となるから、大して問題とはならない。従って、分解率を左右する熱風の空塔速度についても、比較的経済的な数字を採用することが可能であり、分解塔は比較的サイズを小さくすることが出来る。現在の分解率は約 95%程度である。塩化揮発プラントによる、塩化鉄廃液処理の面から考えても、塩素分は一旦塩酸として、非鉄金属の溶解に供された後、塩化揮発の塩素源として、

再度利用されることになる。又既述の如く、鉄分については、液処理によって一旦水酸化鉄の形で分離後、塩化揮発の原料として循環使用する場合に比べ、酸化鉄として原料に供給する場合の方が、揮発成績も良好であり、液処理行程における薬剤等も節減される。従って、廃プラスチック等の安価な燃料の入手が可能な限り、本法は有利な処理法と考えている。現在、月間約450tの廃棄物系燃料（発熱量約5,000キロカロリー、キログラム当り）を焼却処理して約1,000 t の塩化鉄溶液を分解し、酸化鉄約 200t、塩酸100%換算約 185t を得ている。

3. 結 び

硫酸焼鉍の塩化揮発プロセスは、元来高温における鉄及び脈石成分類と、比較的微量混在する非鉄金属との、塩化反応及び揮発反応の選択性を利用した乾式工程と、分離後の塩化物混合溶液の、化学的手法による逐次分離の湿式工程よりなるプロセスである。特長の一つとして、化学的処理法（浸出等）或は選鉍法等の適用によって、大部分の目的金属を分離した後、廃棄するには未だ相当量の有価又は公害成分等を含有する残渣が発生する場合、これ等成分を許容できる程度に迄、塩化揮発法によって除去し、且つこれらを湿式工程において回収し、一方、揮発後の残渣は、高温処理を受けている為、焼結により相当な耐圧強度と不溶性を備えている。鉄含有量の高い焼鉍については製鉄用原料として利用されるが、脈石成

分を主とした場合でも、埋立基準による溶出テストには、総ての場合に合格するから、最終廃棄物としての処理法として適当な方法の一つと云える。

塩化揮発プロセスの一つの欠点は、燃料多消費型プロセスと云う点であるが、これを産業廃棄物の資源回収の面より見れば、塩化ビニールを始め、有機合成化学の分野において、高カロリーにもかかわらず、塩素分を含有する為、設備の腐蝕その他の面で、必ずしもその発熱を十分利用できない廃棄物が相当量存在する様である。塩化揮発プラントは、単に塩素又は塩酸に対する耐蝕性を具備する丈ではなく、含有塩素分は塩化揮発の塩素源又は回収塩酸として利用可能であるから、これらの含塩素高カロリー廃棄物を代替燃料として活用することができる。

塩化揮発によって分離回収される回収液は、主としてこれら金属の塩化物溶液である。中和法によって、これらは逐次分離回収されているが、途中の適当な段階において、溶媒抽出法が簡単に適用できる機会が多い。当社においては、銅、鉄、鉛を除去した後の塩化亜鉛溶液について、有機磷酸を用いて、亜鉛を溶媒抽出し、極めて高純度の亜鉛化合物を得ている。廃棄物中の有価金属の単なる回収に止らず、高純度製品に迄、仕上げる事が比較的無理なく行える点も、塩化揮発プロセスによる廃棄物処理の一つの利点と云える。