非鉄金属リサイクルの現状について

日 野 順 三*・宮 林 良 次*

Recent Operation of Nonferrous Metal Recycling

Junzo HINO and Yoshitsugu MIYABAYASHI

1. は じ め に

日鉱三日市リサイクル株式会社では、遊休亜鉛製錬設備を活用して、産業廃棄物の焼却処理と二次亜鉛原料からの亜鉛リサイクルを実施している。産業廃棄物の焼却処理においては、難処理廃棄物であるシュレッダーダストを主体に、重金属を含有する廃棄物を焼却し、その焼却残渣を亜鉛リサイクル工程にて処理することにより、非鉄金属を回収している。本プロセスはリサイクル・マイン・パーク (RMP) 構想に基づいた技術開発の国家プロジェクトにおいて開発されたものであり、シュレッダーダストから非鉄金属を回収することによる無害化処理を目指している。平成8年より実施している産業廃棄物からの非鉄金属リサイクル操業の現状について、以下に報告する。

2. シュレッダーダスト処理の現状

一般に使用済みの自動車は解体業者によって解体され、部品等が回収された後、シュレッダー業者に持ち込まれる。これらはシュレッダーによって破碎され、鉄及び銅、アルミ等が選別、回収されているが、その残渣としてシュレッダーダストと呼ばれる廃プラスチック、金属およびガラス屑等の混合物が発生する。

近年、香川県の豊島において、不法投棄されたシュレッダーダストが原因と見られる有害ガスおよび土壌汚染が発生した。このような社会問題を背景に、シュレッダーダストは、「管理型最終処分場」に埋立処分することが義務づけられた。しかし、シュレッダーダストを受入れる管理型処分場が不足しており、現在受入れている管理型処分場も残余容量が少ないことから、近い将来埋立処分が困難となると予想されている。そのため、シュレ

ダーダストから重金属を回収する再資源化・無害化処理技術の必要性が増してきている¹⁾。

このような社会的ニーズを背景として、シュレッダーダストから非鉄金属を効率的に回収し、環境汚染の防止と資源リサイクルを図ることを目的として、通産省においてリサイクル・マイン・パーク (RMP) 構想が提案された。日鉱金属グループは本構想に基づいた技術開発プロジェクトに参画し、シュレッダーダストの焼却による非鉄金属回収の技術開発に取り組んできた。

3. 処理プロセスの概要

本プロセスは遊休の亜鉛製錬設備と技術²⁾を活用して、効率的な非鉄金属のリサイクルにより、廃棄物の無害化を図ることを目的としており、その特徴を以下に挙げる。

- a. シュレッダーダストから銅、鉛、亜鉛を回収することによる無害化処理
- b. 遊休の亜鉛製錬設備を活用することによる設備投資額の低減
- c. 焼却残渣を亜鉛製錬処理して亜鉛を地金化し、銅及び鉛を濃縮して製錬原料として回収
- d. 非鉄金属製錬所のネットワークを活用した銅、鉛及び亜鉛の省エネルギー回収
- e. 金属回収残渣も製錬スラグとしてセメント原料に再資源化

図1にプロセスの概念図を示す³⁾。シュレッダーダストの焼却は、遊休の亜鉛製錬の電熱蒸留炉を改造したストーカ炉で行っている。また、焼却によって発生した焼却灰及び飛灰は既存亜鉛製錬工程において処理している。これらに含まれる亜鉛は蒸留亜鉛として回収し、銅は銅滓、鉛は鉛滓として回収し、既存の銅、鉛製錬所に送って各々地金としている。

* 日鉱三日市リサイクル(株)
平成11年4月16日受理

図3 シュレッダーダスト焼却時の熱バランス例

混合して焼却する方法に変更した。焼却炉はシュレッダーダスト等の完全燃焼のために一次燃焼室（ストーカー炉）と二次燃焼室からなる。焼却灰が熔融すると炉内に鑄付きが生じ、後工程で鉄屑と焼却灰の分離が難しくなるため、一次燃焼室の温度は1,000～1,200℃に管理している。シュレッダーダストを単独で焼却した場合の焼却炉の熱バランス例を図3に示す。入熱の大部分はシュレッダーダストの燃焼熱で、出熱は排ガス顕熱と放散熱が主体であった。

また、二次燃焼室では燃焼熱の有効活用のために廃液を噴霧して同時に焼却している。この二次燃焼室には重油バーナーが設置しており、常時出口温度を850℃以上に自動制御している。焼却炉の排ガスは12～16 km³/時発生しており、ダイオキシン類の再合成を防止するため、焼却炉の上部に設置した冷却室において、水の噴霧により190℃に急冷し、マルチクロンで飛灰を除去する。さらに、排ガスは洗浄塔、ダストチャンパー、中和塔及びミストコットレルを通して、硫黄酸化物、塩化水素を除去し、完全な清澄ガスとした後、排突から大気放出する。排ガス中の塩化水素、硫黄酸化物及び窒素酸化物は各々10 mg/Nm³未満、10 ppm未満、40 ppm未満に、ばいじん濃度は0.001 g/Nm³未満まで低下させ、排突より大気放出している。また、焼却排ガスの湿式処

図4 焼却量の推移

理によって発生する排水は塩酸酸性の排水で重金属を溶解していることから、排水処理工程において二段中和法により重金属を完全に除いて放流する。なお、排水処理で回収された中和物は、亜鉛製錬工程に繰返して処理している。

平成8年11月に本設備がスタートしてからの焼却量の推移を図4に示す。操業開始直後はシュレッダーダストに起因する各種操業トラブル等で処理量が低下したが、最適処理条件の把握と操業改善によって処理能力が向上し、現在では設備設計能力である3 t/時の安定した操業を実施している。

(2) 焼却残渣

シュレッダーダストの焼却時に発生する焼却灰は焼却炉下部から連続排出され、飛灰はマルチクロンで回収される。焼却灰及び飛灰の発生比率はシュレッダーダストの含有成分によって変動するが、それぞれ35～40%、3～5%程度であった。焼却灰及び飛灰の分析例を表3に示す。焼却灰の主成分は、珪酸、鉄、アルミニウムで、銅は5～8%、亜鉛は2～5%、鉛は1%前後であった。一方、飛灰の主成分は塩素、亜鉛、鉛、珪酸および鉄で、銅は0.3～1%、亜鉛は5～10%、鉛は1～3%、塩素10～20%であった。焼却物中の銅は主として焼却灰に移行し、鉛および亜鉛はそれぞれ40%、30%程度が飛灰に移行していた。

また、シュレッダーダスト、焼却灰及び焼却飛灰の溶出試験結果を表4に示す。シュレッダーダストには埋立

表3 焼却灰及び飛灰の分析例

(単位：%)

	Cu	Pb	Zn	Fe	Al	SiO ₂	Cl	CaO	S
焼却灰	6.7	0.81	2.7	11.3	8.1	28.0	2.1	9.3	1.0
飛灰	0.44	2.1	8.2	4.9	1.9	8.2	16.0	6.4	6.4

表 4 溶出試験結果例

単位：mg/l

	A s	Z n	P b	C d	C u
埋立基準	0.3	—	0.3	0.3	—
シュレッダーダスト	<0.005	3.97	0.51	0.002	0.10
焼却灰	<0.005	0.02	<0.005	<0.002	0.01
飛灰	<0.005	65.5	1.17	4.11	0.06

基準をオーバーするものもあったが、焼却灰は埋立基準を満足していた。これは、焼却時に鉛、亜鉛等の揮発元素が飛灰に移行したことにより、溶出性が低下したためと判断される。

(3) 操業課題とその対策

焼却炉の運転研究によって幾つかの操業上の問題点が明らかになった。その一つがシュレッダーダストの付着水による燃焼状態の変動で、シュレッダーダストは通常自然発火を防止するために散水しており、5～25％程度の水分が付着している。焼却炉に投入すると、付着水が蒸発した後に着火することから、付着水の変動により燃焼状態が変動し、安定した燃焼が得られなかった。この対策として、投入直後の着火源として常時20％程度の乾いた廃プラスチックを混合処理する方法に変更し、安定した燃焼が得られるようになった。

また、廃プラスチックに含まれる塩素によって、塩化亜鉛などの金属塩化物が発生し、排ガス煙道、ファン内部でのダスト付着が生じた。付着ダストは低融点で、吸湿性があり、強固な付着物となる。このため、付着物は

定期的に取り除くことにより対応しており、今後の技術課題である。また、焼却炉で発生した排ガスには、塩化水素が高濃度に含まれることから、鋼材部分の腐食が生じた。特に、冷却室排水槽、洗浄塔排水タンクなどでは腐食が顕著であったので、材質を樹脂などに変更した。この他、鉄片、空缶などの金属片による搬送設備のトラブルが多発したことから、その対策として鉄片分離装置を設置して、トラブル発生を防止した。

5. 焼却残渣からの金属回収

シュレッダーダスト等の焼却によって発生する焼却残渣は日鉱三日市リサイクル機構内にある既存の亜鉛製錬工程において処理している。焼却残渣を亜鉛製錬処理することにより、亜鉛を蒸留亜鉛として回収すると同時に、鉛と銅をそれぞれ鉛滓、銅滓として濃縮し、製錬原料としてそれぞれ回収している。さらに、回収された鉛滓および銅滓は日鉱金属㈱佐賀製錬所に送り、鉛および銅地金に製錬している⁴⁾。

(1) 亜鉛回収技術

焼却灰中の珪酸、鉄及びアルミニウム等の主成分は亜鉛製錬における溶剤成分であることから、亜鉛製錬原料と混合して処理している。飛灰は揮発成分の亜鉛、鉛が濃縮しているが、珪酸含有率が8～12％と高く、鉛が2％と低かったため、焼却灰と同様に亜鉛製錬原料と混合して焼結工程で鉛を再揮発させ、焼結ダストから鉛を鉛滓として回収している。既存の亜鉛製錬設備は国内で発生する亜鉛滓等の二次原料から蒸留亜鉛をリサイクルしている二次亜鉛製錬設備で、1,200 t/月の蒸留亜鉛生産

図 5 二次亜鉛製錬フローシート

表 5 亜鉛製錬処理における回収物の分析例

単位：％

	C u	P b	Z n	F e	Sb	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
蒸留亜鉛	0.01	0.87	99.1	0.01	0.003	-	-	-
銅 滓	20.2	0.57	3.50	31.1	0.04	15.1	15.6	5.12
鉛 滓	2.96	48.2	4.38	0.42	0.004	1.68	1.14	0.47

能力がある。亜鉛製錬設備は図5に示すように造粒・焼結工程、電熱蒸留工程、ダスト処理工程、残渣処理工程および排ガス処理工程から成り立っており、通常の一次亜鉛製錬と同様の設備構成である。

焼結工程では、焼却残渣を亜鉛滓などの二次亜鉛原料及び粉コークスとバグミルで混合し、ペレタイザーで造粒する。亜鉛原料ペレットはドワイトロイド型焼結機により焼結する。焼結鉱は還元剤の粒コークスと混合され、プレヒータで予熱した後、電熱蒸留炉に連続装入して、2,500～4,500 kW の電力にて還元溶錬している。炉内で、焼結鉱中の酸化亜鉛は還元され亜鉛蒸気となりコンデンサーに導かれる。亜鉛蒸気はコンデンサー内の溶体亜鉛に接触して急冷、凝縮し、蒸留亜鉛として回収される。焼却残渣の処理を開始したことにより、焼結鉱中の亜鉛品位は数％程度低下したが、操業上特に問題はなかった。回収した蒸留亜鉛の分析例を表5に示す。

一方、焼結鉱に含有される銅は一部の鉄とともに電熱蒸留炉で還元され、銅-鉄合金としてスラグ中に濃縮している。この亜鉛製錬スラグを粉碎し、磁選することにより、銅-鉄合金を銅滓として回収している。回収された銅滓の分析値を表5に示す。また、亜鉛製錬スラグは、従来、工場敷地内の管理型最終処分場に埋立処分していたが、セメント原料等への利用を推進している。亜鉛製錬スラグの溶出試験結果を表6に示す。土壤環境基準を満足しており、再資源化が可能なスラグである。

次に、焼結時の排ガスを集塵し、回収したダストには鉛等の揮発元素が濃縮していることから、ダスト処理工程において処理している。ダストに硫酸を添加し浸出することで、亜鉛等の金属元素を溶解し、鉛は硫酸鉛の形で浸出残渣として分離している。この浸出残渣を乾燥したものが鉛滓で、回収された鉛滓の分析値を表5に示す。

表 6 スラグの溶出試験結果例

単位：mg/l

	A s	P b	C d
土壤環境基準	0.01	0.01	0.01
製錬スラグ	< 0.005	< 0.01	< 0.01

シュレッターダスト等の焼却残渣を亜鉛製錬処理した時の亜鉛、銅、鉛の回収率は、それぞれ97％、95％、93％程度あり、比較的高い回収率が得られている。しかし、焼却灰に含まれる金属片による設備トラブル、焼却飛灰に含まれる塩素に起因する排ガス処理設備のダスト付着トラブル等が発生しており、今後改善すべき課題となっている。

(2) 銅回収技術

亜鉛製錬工程で回収した銅滓は日鉱金属㈱佐賀製錬所に送って、銅回収を実施している。銅滓は粒状の銅-鉄合金が主成分であり、金属成分の酸化熱のみで熔融する。そのため、銅製錬においては自溶炉等の精鉱溶解炉よりも転炉での処理が適しており、省エネルギーの観点から銅転炉での処理を行っている。銅滓の処理フローシートを図6に示す。

転炉の造カン期に吹錬中に、銅滓を5～10 t/回程度装入して熔融した。銅滓処理操作においては、スラグの流動性低下も発生せず、鉄の酸化反応熱により、燃料を必要とせずに溶解できることが分かった。また、シュレッターダストに含まれる Sb, Ni 等による電気銅の成分へ

図 6 銅滓処理フローシート

図7 鉛滓処理フローシート

の影響が懸念されたが、特に問題はなかった。

(3) 鉛回収技術

シュレッターダストから回収した鉛滓は鉛品位が45%程度と高いことから、比較的良好な鉛原料と判断される。しかし、亜鉛、銅等の含有率が高いことから、佐賀閼製錬所において、鉛製錬処理試験を実施した。

鉛滓処理フローシートを図7に示す。鉛製錬工程では鉛滓を鉛原料及び粉コークスと混合して、ロータリードライヤーで乾燥後、鉛電気炉に装入して還元溶錬した。鉛電気炉では鉛メタルとスラグの他、スパイスとマットが生成する。そのため、これらをスラグと一緒に排出し、粉碎後、銅製錬で処理した。一方、鉛電気炉より排出された鉛メタルは除渣鍋にて処理し、ドロスを析出分離した。さらに、故鉛炉において銅を銅滓として分離した後、ハリス処理を行い、錫、砒素及び亜鉛をスカムとして析出分離して、粗鉛を铸造した。

鉛滓に起因する操業上の問題は特になく、順調に処理できたが、亜鉛と銅の含有濃度が高いため、スラグとマットの量が多くなり、銅製錬の鉛滓単独処理時より、鉛

表7 シュレッターダストからの銅、鉛、亜鉛の回収率
単位：%

産出物	銅	鉛	亜鉛
蒸留亜鉛	0.0	2.6	97.0
粗鉛	0.0	75.4	0.0
電気銅	92.0	0.0	0.0
亜鉛製錬スラグ	5.3	7.5	2.1
銅製錬スラグ	2.7	14.5	0.9
回収率	92.0	78.0	97.0

回収率が若干低下した。

(4) 非鉄金属の回収率

シュレッターダストを焼却処理し、その残渣を亜鉛製錬、銅製錬及び鉛製錬において処理した場合の非鉄金属の総合回収率を表7に示す。シュレッターダストからの銅、鉛、亜鉛の回収率はそれぞれ92%、78%、97%であった。本プロセスにより、シュレッターダストを無害化すると同時に、高い回収率で銅、鉛、亜鉛を地金化できることが判った。

6. ま と め

日鉱三日市リサイクル㈱では、シュレッターダストの処理技術開発に取り組み、非鉄金属リサイクルによる無害化処理プロセスの操業を実施している。本プロセスはシュレッターダストを焼却し、既存製錬設備を利用して焼却残渣より非鉄金属を回収するもので、幾つかの課題は残るものの、極めて高い回収率で銅、鉛及び亜鉛を地金化できることが分かった。

参 考 文 献

- 1) 西山 孝：“シュレッターダストの処理の現状と課題”，資源と素材，113 (1997) p. 140-144.
- 2) 川端輝満：“日鉱亜鉛㈱における亜鉛製錬”，資源と素材，109 (1993) 79-84.
- 3) 日野順三，宮林良次：“非鉄製錬技術を活用したシュレッターダストからの金属回収試験”，第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集，(1998) p. 468-470
- 4) 日野順三，片桐知己：“シュレッターダストからの金属回収技術”，資源と素材，113 (1997) p. 161-165