キルン焼成法による焼却炉飛灰中 各種金属の揮発分離技術*

松野基次¹ 友田勝博² 中村崇³

Analysis of Reaction and Mechanism in Heavy Metal Volatilization of Incinerator Fly Ash Roasting

by Mototsugu MATSUNO^{a*}, Katsuhiro TOMODA^a, and Takashi NAKAMURA^b

a. Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., 5-11-3, Sinbashi, Minato-ku, Tokyo, 105-8716,
Japan (*Corresponding author: E-mail mototsugu.matsuno@ni.smm.co.jp)

b. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University
(IMRAM)

A novel detoxification process for incinerator fly ash was proposed, and the removal mechanism of heavy metals from the fly ash was investigated. The process comprises of roasting the fly-ash extrudates with a rotary kiln, and removes heavy metals by chloridizing volatilization, giving harmless resultant extrudates which contain immobilized heavy metals at trace concentration. The developed roasting technique was unique, as it utilized chlorine originally contained in the fly ash and did not need additional chlorine source. Our detailed investigation proved that appropriate control of bed layer in the kiln could keep reductive atmosphere that should enhance volatilization of metals at either chloride or metals form.

The extrudates derived from the process, compared to conventional chelate-solidified ash or to melting solid matter, showed less metals elution at leachate test, as well as contained descended metals content which satisfied the soil environmental standards revised recently.

KEY WORDS : Incinerator Fly Ash, Chloride Volatilization, Recycle, Roasting

1. はじめに

焼却炉飛灰は重金属類を含むことから特別管理廃棄物に指定され処分に際して無害化が義務付けられている。我国では特に重金属類を徹底的に除去しかつ溶出を防止した無害化技術が強く望まれており、技術開発とともにメカニズムの理論解析及びその具体的実証が必要である。更にリサイクルの観点からも、残成分そのものを有効活用できる飛灰処理技術が強く望まれている。

本開発技術はロータリーキルンを用いた高温焼成法であり、重金属類は塩化物や金属形態で揮発分離される^{1-10,12,13)}。また本開発技術は従来の無害化技術とは異なり、重金属を低レベルまで除去する技術を含むものであり、残存量、溶出量ともに新土壌汚染対策法の汚染土壌評価基準値を充分満足するものである。

本開発技術は焼却炉飛灰類に含有される塩成分を利用した塩化揮発法であるとともに、同時に飛灰類に含有される炭素成分を利用した還元揮発法でもある。その目的は有害重金属類の高度分離除去であり、鉄鋼業における副産物、リサイクル物等のいわゆる二次鉄源から重金属を除去し、鉄鋼二次原料製造を目的とする塩化揮発法⁹⁾とは、目的も技術も異なるものである。

本報告は有害物である飛灰類の新しい技術に関するメカニズム解析とその具体的実証結果について報告する。

なお最も問題とされる成分である鉛に関しては既に報告した¹⁴⁾。今回はその他問題成分であるカドミウム (Cd)、クロム (Cr) の他、有価金属である Zn 等に関し、実証試験結果を用いて、除去メカニズム及び除去条件などについて Pb と比較しつつ確認し考察する。特に低温度において Pb の塩化揮発を実現するには塩化水素分圧を高める必要があるが、SO₂ ガスの関与があれば塩素源の添加がなくても可能性がある。しかしながら Zn の場合は Pb の場合よりさらに高い塩化水素分圧を必要とするため、比較的低温度領域で塩化揮発を期待するよりも、比較的高温度領域の還元揮発を期待するほうが実用的であることが推察される。なおダイオキシン類 (DXNs) に関しては焼成ペレット、排ガスとも充分低く別途報告した^{6,8-10)} とおり問題はなかった。

2. 試験設備及び試験方法

大型キルン実証試験に先立ち、静置式試験装置^{1,17)}による基礎試験も行い、各重金属の残留量および溶出量の予備調査を実施した。

また Fig.1 には本新技術の大型キルンを使用した実証試験処理フローを示した。実証試験キルン寸法は 0.9mφ×12mL、設計回転数は 1～6 rpm、設計処理能力は 100kg/h である。

大型キルンによる実証試験は、Fig.1 のように、まず焼却飛灰にコークス等の添加剤を加え、ミキサーで混合、振動ミルで粉碎した後、水を加え押出成形して直径 10mm×長さ 5～15mm の柱状ペレットを得る。乾燥後、ロータリーキルンに投入、1000℃以上で焼成した。試験ごとの焼成温度は各組成で安定処理が可能な最高温度近傍で実施した。なお塩化物反応に必要な塩素源は特に添加せず、また還元剤であるコークスも炭素濃度約 5mass% を目標

* 2003 年 12 月 11 日受付 2004 年 7 月 6 日受理

1. 住友金属鉱山(株) 技術本部 知的財産部部長 兼 エネルギー・環境事業部

2. 住友金属鉱山(株) エネルギー・環境事業部 事業室課長

3. 工博 東北大学教授 多元物質科学研究所

[著者連絡先] FAX 03-3436-7738 (住友金属鉱山(株)・松野)

E-mail: mototsugu.matsuno@ni.smm.co.jp

キーワード: 焼却炉飛灰, 塩化物揮発, リサイクル, 焼成法

Fig. 1 Flow sheet of the fly ash treatment process.

Table 1 Typical chemical compositions of the fly ash used in the tests (Unit : mass%).

Type of fly ash	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	PbO	SO ₃	Cl	C
A(EP ash)	10.2	5.8	1.3	15.8	2.9	12.7	12.0	1.3	0.2	10.8	23.8	0.8
B(Ca ash)	1.3	3.5	0.8	39.6	4.3	3.9	4.0	0.3	0.1	3.7	13.3	1.9
C(EP ash)	20.2	13.0	1.5	17.0	3.2	9.1	8.5	2.4	0.8	4.8	13.0	2.4

EP ash : Ash collected with the electric precipitator

Ca ash : Ash collected with the bag filter to which slack lime was added

Table 2 The volatilization behavior of the various heavy metals (Basic test).

Element	Residual percent in the sintered pellet(%)					Elution (mg/L) ^{(*)1}				
	Pb	Zn	Cd	Cr	S	Pb	Zn	Cd	Cr	Cl
Before roasting	0.48	3.38	0.01	0.02	1.99	-	-	-	-	-
Roasting temperature (°C)	950	0.01	0.75	0.01	0.02	1.53	0.01	580	0.03	0.01
		0.01	0.69	0.01	0.02	1.54	-	-	-	-
		0.01	0.07	0.01	0.02	1.63	0.01	0.5	0.01	200
		0.01	0.07	0.01	0.02	1.64	-	-	-	-
Roasting temperature (°C)	1000	0.01	0.04	0.01	0.02	-	0.01	34	1.4	0.57
		0.01	0.03	0.01	0.02	-	-	-	-	-
		0.01	0.01	0.01	0.02	0.87	0.01	0.5	0.01	1.7
		0.01	0.01	0.01	0.02	0.93	-	-	-	-
Roasting temperature (°C)	1050	0.01	0.01	0.01	0.02	0.87	0.01	0.5	0.01	1.7
		0.01	0.01	0.01	0.02	0.93	-	-	-	-
		0.01	0.01	0.01	0.02	0.87	0.01	0.5	0.01	1.7
		0.01	0.01	0.01	0.02	0.93	-	-	-	-
Roasting temperature (°C)	1100	0.01	0.01	0.01	0.02	0.87	0.01	0.5	0.01	1.7
		0.01	0.01	0.01	0.02	0.93	-	-	-	-
		0.01	0.01	0.01	0.02	0.87	0.01	0.5	0.01	1.7
		0.01	0.01	0.01	0.02	0.93	-	-	-	-

Atmosphere : Nitrogen gas (flow rate : 1L/min.)

Sintering time : 60min.

(*)1)Measuring method of elution : Notification No.46 of Japan

に必要な量添加調整した。排ガスは水噴霧により 200℃ 以下まで急冷し、二次飛灰はバグフィルターで回収した。排ガス中には塩化水素 (HCl) ガス等が含まれることからスクラバーを使用し、活性炭吸着装置を通して大気放出した。なおベッド層内ガス分析用サンプルは、瞬時キルンを停止し、シェルに設けたノズルからサンプリングパイプをベッド層中間部に装入し吸引して採取した。

Table 1 には一連の本試験に使用した代表的飛灰組成例を示した。試験では本技術が広範囲な組成で処理が可能であることを確認するため、これら組成の大きく異なる各種飛灰類を使用した。

3. 試験結果

3・1 各重金属の揮発と溶出の概要

Table 2 に基礎試験 (装置¹⁷⁾) における各重金属等の残留濃度、溶出濃度等に関し、焼成温度の影響について調査した試験結果を総括的に示した。試験試料は鉛、亜鉛の高い飛灰を使用した。Pb は 950℃ の高温では充分揮発除去が期待でき、Zn もさらに温度を高くすることで揮発が可能であることがわかる。また特に Zn の溶出量が不規則な結果を示しており、残留量と無関係な動きをすることが推察される。

3・2 キルン内温度推移と各成分の挙動

これまでの基礎試験における知見 (装置^{1,17)}) などを確認し、か

Fig. 2 Amounts of Cd, Zn, Pb and Cl remaining in pellets within rotary kiln.

Fig. 3 Residual Cd in the roasted pellet.

つ大型キルンにおける各成分の実際の挙動を調査した。Fig. 2 に装入から排出にいたるペレット内各成分のキルン内挙動を一覧して示した。これらより本実証試験条件では Pb, Zn, Cd ともそれぞれ特有な減少曲線を示しており、揮発形態や揮発条件が金属により異なる可能性がある事が推察される。

Pb は比較的低温領域から徐々に減少し始め、900 ~ 950℃ 付近から急激な減少に転じ、更に昇温や時間の経過に伴い徐々に減少している。更に塩素 (Cl) の減少挙動と定性的に類似しており、これら成分との関係が推察される。

一方 Cd は約 900℃ から急激な減少が起こり、かつ約 1000℃ 付近で減少はほぼ終了している点の特徴である。減少曲線も比較的単一で、塩素など他成分との類似性も見られない。

これに対し、Zn は 30% 程度しか揮発しておらず、また約 950℃ 付近で顕著に減少が現れていることから、明らかに高温部のみで起こっている点の特徴である。

3・3 焼成ペレット中 Cd, Zn 残留量

Fig. 3 に実証試験における焼成ペレット内 Cd 残留量を示した。試験条件は、組成 (SiO₂, Al₂O₃, CaO, Na₂O), 装入量 (70 ~ 300kg/h), 回転数 (1.5 ~ 2.5rpm), 飛灰比率 (20 ~ 80%) 他について設定を変えて実施した。なお今回の実証試験では Fe は Fe₂O₃ 換算 6%, C は 5% に一定とし、焼成温度は組成に応じて対応、また酸素濃度は排ガス中濃度 2% 程度で実施した。Fig. 3 に示されるように試験条件を変えても Cd の残留量への影響は見られず、いずれの試験データも新土壌汚染防止法評価基準 (Cd ≤ 0.015%) などと比較して充分低い結果となった。なお図中、Cd 分析値の 0.001% 未満は目盛 0.0009% にプロットした。

また、Zn に関しては今回の大型キルン実証試験では充分な還元条件を与えなかったため揮発はあまり促進されなかった。

3・4 キルン内ガス分析結果

Table 3 に実証試験キルン内ガス分析結果を示した。この結果からベッド層内では酸素濃度も低く、900℃ 付近では Zn に対しては

Table 3 The CO, CO₂ and O₂ concentrations measured in the bed layer of the kiln.

Sampling Point (Temp.)	No.6 (650 °C)	No.3 (900 °C)	No.2 (1000 °C)
CO %	0.97	6.5	54
CO ₂ %	4	514	17
O ₂ %	<0.1	<0.1	<0.1
CO ₂ /CO	55	2.1	0.31

Table 4 The HCl, SO₂ and O₂ gas concentrations measured in the test kiln.

Sampling Point (Temp.)	No.6 (650 °C)			No.3 (900 °C)			No.2 (1000 °C)		
Gas	SO ₂	HCl	O ₂	SO ₂	HCl	O ₂	SO ₂	HCl	O ₂
Gas Layer (%)	0.22	0.044	0.4	5.0	0.13	1.8	0.41	0.059	<1
Bed Layer (%)	0.0035	0.0012	<0.1	1.2	0.015	<0.1	0.061	0.005	<0.1

おおむね還元雰囲気は得られている。また 1000℃ 付近では後述の Fig.12 に示すように金属状亜鉛安定領域を示し、処理条件の調整により酸化亜鉛 (ZnO) の還元が進む可能性もうかがえる。

また Table 4 にはキルン内ガス層およびベッド層の HCl ガス濃度等の測定値を示した。全体的に比較的低い測定値を示した。

4. 考 察

4・1 カドミウム (Cd) の揮発形態

Cd の挙動に関しては他の成分との関係が見られず (Fig.2), かつ一定温度領域で速やかに低濃度まで減少しその後は安定している 4,6,8-10,13,14)。これは揮発除去機構が Pb と異なることを示唆していると考えられる。

Cd は焼成キルン装入時は Pb, Zn と同様酸化物で供給される。また焼成による Cd 揮発物質形態はこの場合塩化物形態と金属形態が考えられる。それぞれの蒸気圧は熱力学データ (「非鉄金属製錬」日本金属学会) より計算して Fig.4 に示した。これらから金属状カドミウムは蒸気圧が非常に高く、また Fig.7 に示すように CdCl₂ 蒸気圧も PbCl₂ と同等と高い。従って Cd 化合物は非常に揮発しやすく、いずれの化合物でも容易に揮発除去が可能である事がわかる。一方塩化反応における標準自由エネルギーを Cd と Pb について比較すると、式 (1)(2) のようになり、温度依存性を考慮しても、Pb と比較して塩化反応は起こりにくいことがわかる 4,9,10,13,14)。(熱力学データは日本金属学会「非鉄金属製錬」)。

このように Cd の塩化反応は Pb と比較して起こりにくく、現実的にも試験結果として 900℃ 付近までは全く起こっていない。また 900 ~ 1000℃ 付近の限られた温度領域でのみ Cd は Pb より優先的に除去されており単純に塩化物揮発では説明しにくい。

次に金属状カドミウムの揮発に関して、塩化反応と還元反応を熱力学データ (熱力学データは日本金属学会「非鉄金属製錬」) をもとに計算して比較検討した。

式 (1)(3) に各反応式及び熱力学データを示した。また Fig.5 には両反応の標準自由エネルギーの比較及び温度依存性を示した。これによれば Cd は温度の上昇とともに生成しやすい傾向にあり、かつ高温領域では塩化反応よりも還元反応のほうが起こりやすいことがわかる。

以上の知見および Cd の場合減少が高温で始まっていること

Fig. 4 Vapor pressure of each Cd compound.

Fig. 5 Relation between ΔG° and temperature.

からも、主に金属状 Cd として揮発していることがわかる。従来の報告から、Cd と Pb は除去挙動が異なり揮発機構が異なることが予想されたが、以上のように高温では CdO は還元されて金属状となり、速やかに揮発分離していることがわかる。

次に反応促進に必要な CO 分圧を計算し、試験条件との整合性を確認する。還元反応の場合式 (3) より以下のように計算される。

$$K_3 = \alpha_{\text{Cd}^\circ} \times P_{\text{CO}_2} / \alpha_{\text{CdO}} \times P_{\text{CO}}$$

$$\Delta G^\circ_{1173\text{K}} = -55.6 \text{ kJ}$$

(α_{Cd° : 金属 Cd の活量, P_{CO_2} : CO₂ ガスの分圧)

これらより還元反応に必要な $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2}$ 比は比較的高く、900℃ で約 1.0 であり、実測値例の 0.31 (1000℃) では CdO は充分還元されて金属状になることがわかる。

以上より CdO の還元反応はキルン内の中温度領域から始まり、また高温領域で活発に起こることがわかる。

実際 Cd の減少は主に 900℃ から 1000℃ の温度領域で発生していることから 4,6,8-10,13,14), Cd の揮発除去は主に還元反応による金属形態 (Cd°) で起こっている事があらためて確認できる。

また溶出データ (Fig.6) から溶出に与える焼成温度の影響がうかがわれ、温度が十分に高温であれば溶出量も容易に低レベルにとどめることが可能である事が推察される。

また Table2 の基礎調査結果には各成分の揮発除去難易性ととも、重金属溶出量も示したが、溶出量は残留量とは対応関係が薄く、別の要素の影響を強く受けることが示唆される。

4・2 Zn の揮発除去機構について

4・2・1 飛灰処理における Zn の揮発解析 今回のキルン実証試験では充分な還元条件を与えなかったこともあり、Zn 残留濃度は概ね 0.7% 程度までの減少にとどまった。また Zn の減少は 900 ~ 950℃ 付近から見られ、塩素の減少挙動に類似することから、揮発機構は還元揮発のほか塩化物揮発の可能性が考えられる。

Fig. 6 Cd elution results of roasted pellet.

Fig. 7 Vapor pressure of various metal chlorides.

Fig.7に各重金属塩化物の蒸気圧を比較して示した(熱力学データは日本金属学会「非鉄金属製錬」)。ZnCl₂の蒸気圧はPbCl₂と比較しても非常に高い事がわかる。これはZnが塩化物になれば速やかに揮発する事を示すものである。しかしながら式(4)より以下のように計算されるように、

$$\Delta G^{\circ}_{1173} = 0.5 \text{ (kJ)}$$

$$K_4 = \alpha^{1/2}_{\text{ZnCl}_2} + P^{1/2}_{\text{H}_2\text{O}} / \alpha^{1/2}_{\text{ZnO}} \times P_{\text{HCl}}$$

Znの場合塩化物生成反応が比較的起こりにくく、かつ900℃以上では反応そのものが起こりにくいことから^{4,6,8-10,13,14}、あえて塩化物形態で揮発除去する場合は例えばCaCl₂などの塩化水素源を添加してP_{HCl}を高める必要がある¹¹⁾。

$$\Delta G^{\circ}(\text{J}) = -54,450 + 46.89 \times T$$

(熱力学データは日本金属学会「非鉄金属製錬」)

ここでZnCl₂、ZnOの活量を1と仮定し、ベッド層の水蒸気分圧を可能性の高い領域の10⁻³～10⁻⁶atmと仮定すると、ベッド層における式(4)の平衡HCl分圧は概ね10^{-1.5}～10⁻³atmと比較的高い値が必要となり、外部から塩化水素源を添加しない限り塩化反応は起こりにくいことがわかる。なおキルンベッド層中の水蒸気分圧は、精度ある実測が難しいため、ZnCl₂生成のHCl平衡分圧は確定できないが、ZnCl₂生成が確認されないことから、ベッド層中水蒸気分圧は少なくとも10⁻⁶atm(HCl生成平衡水蒸気分圧)以上、かつ実測下限値(10⁻³atm未満)の間にあると推定される。

またTable 4に示したキルン内P_{HCl}実測値を岩沢ら⁵⁾山口ら⁷⁾の酸化物/塩化物平衡図(Fig.8)に図示した。なお図中プロットはP_{H₂O}=10⁻⁴atmと仮定して計算した。これは酸素の場合、ベッド層中分圧(約0.0n%)がガス層分圧(2%)のほぼ10⁻²倍となることを参考例とし、更にZnCl₂生成側条件として一桁低い値を想定した(P_{H₂O}=10⁻⁴atm)ものである。

これらの結果より、HCl分圧が比較的高いベッド層内でもZnCl₂の生成は塩化材添加無しには難しいことがわかり、またPbの場合は塩化材添加無しでもベッド層で充分PbCl₂が生成することがわ

Fig. 8 Measured P_{HCl} (Bed Layer) and Chloride-Oxide Diagram of Pb, Zn.

Fig. 9 Influence of roasting temperature and retention time according to Zn vaporization (Basic test).

Table 5 Changes of Zn volatilization ratio (%) according to roasting temperature (Basic test).

Roasting temp. (°C)	Zn volatilization ratio (%)
950	82.3
	84.3
	98.7
1000	98.6
	99.2
1050	99.4
	99.8
	99.8

Reduction atmosphere
Coke increase-in-quantity addition
Roasting time is 60min.

かる。

Fig.9にはZn揮発に及ぼす焼成温度の影響と滞留時間の影響に関する基礎試験の結果を示した。これら基礎試験は飛灰ペレットを定置式加熱装置に静置し、特に還元性強化はせず通常のN₂ガス雰囲気(11/分)で行った。Fig.9に示した基礎試験結果では滞留時間の影響は不明確だが、温度の影響は比較的明確に得られ、1100℃では約75～80%の揮発率を示した。適切な条件を満たすことにより飛灰中Znについてもある程度高い揮発率が期待できることがわかる。更にC量を高め(含有量約8%),同時に温度を変化させた還元揮発試験を行ったところ、非常に高い揮発率が得られた(Table 5)。これらは還元雰囲気を与えられた結果、還元揮発反応が950℃付近では充分起こっていたことを示すものである。また更に塩化物揮発性の確認のため塩化水素源としてCaCl₂の添加試験を1050℃で行いその結果をTable 6に示した。これらCaCl₂添加試験において高いZn回収率が得られたことから、飛灰処理における塩化反応によるZn揮発除去は、一定温度領域における塩化

Table 6 Changes of Zn volatilization ratio(%) by CaCl₂ addition (Basic test).

CaCl ₂ additional	Zn voratilization ratio(%)
5	99.4
	99.2
10	99.6
	99.1
20	99.5
	99.3

Roasting temperature : 1050 °C
Atmosphere : Nitrogen gas
(flow rate : 1L/min.)
Roasting time : 60min.

Fig. 10 Relation between CO gas generation and Zn decreasing.

水素ガス分圧の向上によっても、実際面において期待できることがわかる。

4・2・2 Zn 含有飛灰からの Zn 回収における還元揮発技術適用の可能性 熔融飛灰など Zn 含有量が高い材料の場合は、有害成分の除去と同時に Zn の回収が主要な目的になり、還元性強化及び処理温度上昇による金属亜鉛としての揮発回収も有効な方法である。このため熔融炉飛灰類の還元揮発の可能性についても検討した。

飛灰類の場合、その組成の特徴から熔融温度が比較的低い化合物を多く含有しており、ペレットの融着問題を回避しつつ ZnO を還元し、充分揮発分離することが重要となる。Fig.10 に飛灰ペレットを使用した CO ガスの発生及び Zn の揮発減少状況を調査した基礎試験結果を示した。測定雰囲気については、ベッド層表面（酸化雰囲気）およびペレット内部を想定した（非酸化雰囲気）両反応を再現することを目的として、酸素 3% 含有ヘリウムガス気流中（酸化雰囲気想定）、および 100% ヘリウムガス気流中（非酸化雰囲気想定）とした。C は約 5%、また昇温速度はキルン炉に投入直後の比較的急激な昇温とキルン炉内での緩やかな昇温を模して、600℃ を分岐点として昇温速度を変えて測定した。

この結果から CO ガスの発生は比較的低温度で発生し、更に酸素の存在で促進され、また同時に Zn の減少が起こっていることが確認された。従って比較的低温度における Zn の還元揮発はの場合可能であることがわかる。また Zn 揮発率に及ぼす還元雰囲気及び焼成温度は重要であり、基礎試験からは C は 5% 程度以上、焼成温度は 1000℃ 程度以上が好ましい条件であることがわかった。これら Zn の還元揮発状況を大型キルン実証試験設備において試験した結果が Fig.11 である。試験条件は装入量 100kg/h 焼成温度 1100℃ である。キルン装入口から 8m 付近はキルン内部温度は約 900℃ であり、この部分で急激に Zn 揮発率が上昇し、同時に残留 C が急減しており、Zn が還元されて揮発している様子が現れている。この結果から適切な還元条件を与えれば比較的操業温度の低い本キルン焼成法でも、飛灰中 Zn の還元揮発除去は実用的にも充

Fig. 11 Transition of Zn vaporization and residual C.

Fig. 12 Transition of the mesured atmosphere P_{CO2}/P_{CO} in the kiln bed layer.

分可能であることがわかる。

Fig.12 はブルドワ平衡図¹⁶⁾に、飛灰を使用した大型キルン実証試験におけるガス分析値をプロットしたものであり、原料飛灰ペレットが焼成キルンの入り口から出口に至るまでのベッド層内還元度の推移をあらわしている。EAFD : (Electric Arc Furnace Dust) 処理における Waelz キルンの主要還元領域の条件例も同時に 1 点示した。

EAFD 処理法である Waelz キルンは高温還元法による Zn の揮発回収を目的としており、かつ Fig.12 から判断されるように還元条件は本飛灰処理法条件と類似しており^{15,16)} 焼却飛灰類の Zn 揮発除去に関し有効かつ具体的な参考になるものである。

Fig.12 によると本飛灰処理試験条件でも、還元条件は高温領域において、FeO 安定領域から Fe^o 安定領域まで強まっている事がわかる。従って焼却炉飛灰の Zn の残留量減少に関しては、Waelz キルンと同様に、適量の還元剤の追加及び融着防止技術により、ZnO の還元揮発が充分有効であることが改めて推察される。

4・3 Cr の揮発除去性および安定化について

4・3・1 Cr の揮発性について Cr に関しては塩化物など形態により高い蒸気圧を示すものもあるが、本試験条件における揮発除去率は極めて低く、揮発分離は難しいと思われる。

Fig. 13 Relation between residual C content and Cr elution.

(熱力学データは日本金属学会「非鉄金属製錬」)
式(5)より本焼成温度条件では塩化反応が起こりにくいことは明らかである。従ってCrの塩化物揮発は本飛灰類の処理条件では難しく、むしろ溶解性の低い形態に安定させる方法が有効と思われる。乾式処理の場合酸化雰囲気にとすると、Crは比較的容易に6価になり、従って処理工程では適切な還元雰囲気を維持した条件下で焼成することによってCrを3価に維持しつつ固定化させることが重要である。Fig.13に焼成ペレット中残留炭素濃度とCr溶出量の関係を示した。EAFDからZnを回収するWaelz技術の場合、残留Cが0.2%程度あればCrの溶出量は0.01mg/l以下になることが現場操業経験として知られているが、Fig.13よりWaelz技術と同様、本飛灰焼成技術でもCrの溶出を防ぐ操業条件が比較的容易に得られることがわかる。

実証試験において得られた焼成ペレットのCr溶出量は、酸化条件試験を除けば、いずれの試験条件のものも全て<0.01mg/lであった。またTable 7には公共機関による溶出試験結果を示したが、いずれも検出下限以下であった。これらよりCrは本技術により強固に安定化していることがわかる。

5. ま と め

以上キルン焼成法による飛灰類の重金属の挙動に関し検討を加えた結果、Pbは主に塩化物、Zn及びCdは主に金属形態で揮発除去される事があらためて確認された。またCrに関しては通常の操業条件では塩化反応が起こりにくく、塩化物揮発除去は難しいこ

Table 7 Result of the Cr Elution (mg/l).

Elution result by notification No.46 of Japan	Elution result at pH4	Japanese soil environmental standard
<0.01	<0.01	<0.05

とがわかった。従ってCrに関しては溶出性を抑えることが肝要であり、やや還元性雰囲気を維持することにより酸化を防止し、また処理温度を極力高めに設定することで比較的容易に安定化できることがわかった。

謝辞 本研究を推進するに当り、新エネルギー・技術開発機構、資源環境センター等のご協力を頂きました。ここに感謝いたします。

References

- 1) J.Takahashi, K.Toyabe, Y.Sakamoto and M.Matsuno : Proceedings MMIJ Autumn Meeting, (1997), CV-7, p.113.
- 2) J.Takahashi, K.Tomoda and M.Matsuno : Proc.MMIJ Fall Meeting, (2000), D3-2, pp.49-52.
- 3) K. Tomoda et. al.: Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries IV, 40th Annual Conference of Metallurgist of CIM, (Toronto, Canada, 2001), pp.125-136.
- 4) J.Takahashi, K.Tomoda and M.Matsuno : Proc.MMIJ Fall Meeting, (2001), D4-2, pp.229-232.
- 5) K.Iwasawa, S.Yamaguchi, T.Okabe and M.Maeda : Proc.MMIJ Fall Meeting, (2001), D5-4, pp.261-263.
- 6) J.Takahashi, K.Tomoda and M.Matsuno : Proc. TMS Fall Meeting, (2002), vol.2, pp.473-480.
- 7) S.Yamaguchi, K.Iwasawa, and M.Maeda : Proc. TMS Fall Meeting, (2002), vol.2, pp.457-462.
- 8) K.Tomoda and M.Matsuno : Proceedings of the 13th Study Lecture Congress, (2002), B8-3, pp.507-509, Japan Society of Waste Management Experts (JSWME).
- 9) M.Matsuno and K.Tomoda : Proc. TMS 132 Annual Meeting & Exhibition Yazawa International Symposium, (2003), Vol.1, pp.1093-1101.
- 10) M.Matsuno, K.Tomoda and J.Takahashi : Proc.MMIJ Fall Meeting, (2003), Vol. II, pp.226-227.
- 11) K.Onishi: First Symposium of molten fly ash recycling, Waseda University,(2003), "Field test for molten fly ash recycling, Speech summary".
- 12) K.Kawamoto, K.Tomoda and M.Matsuno : Proceedings of the 15th Study Lecture Congress, (2003), B-8-8, Japan Society of Waste Management Experts (JSWME).
- 13) M.Matsuno, K.Tomoda, K.Kawamoto and T.Nakamura : JSWME, Impressed.
- 14) M.Matsuno, K.Tomoda and T.Nakamura : Materials Transactions, 12(2003), Vol.44, 2481-2488.
- 15) T.Azagami, A.Yazawa : (SENKEN IHO) Bullion of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy Tohoku University, Vol.21, (1965), No.1, pp.103-112.
- 16) K.AZA and S.Ito : Proc.MMIJ Annual Meeting, (1989), D1, pp.47-50.
- 17) K.Hayashi, Y.Kubota, K.Tomoda and M.Matsuno : Proceedings of the 53th Congress of Mine and Smelting Practical Engineers, Analysis section, (2003), pp.17-20.