

REV. NO.	DATE	DESCRIPTION	BY	CHKD.
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				

図-3.2.11 プラントの機器配置図

表-3.2.15 設備機器の仕様

設備名	機器名	数量	容量・能力
抽出処理設備	飛灰サイロ	1	5 m ³
	計量供給装置	1	1.5 m ³ /h (dry)
	抽出槽	1	3 m ³
	汚泥貯槽 1	1	3 m ³
	凝集槽 1 送液ポンプ	2	60 l/min
	凝集槽 1	1	0.4 m ³
	脱水機 1	2	50 m ³ /h
	ケーキバンカ 1	1	10 m ³
抽出液処理設備	ろ液槽	1	2 m ³
	不溶化槽送液ポンプ	2	5 l/min
	不溶化槽	1	2 m ³
	汚泥貯槽 2	1	3 m ³
	凝集槽 2 送液ポンプ	2	65 l/min
	凝集槽 2	1	0.5 m ³
	沈殿槽	1	15 m ³
	沈殿槽汚泥引抜ポンプ	2	125 l/min
	汚泥貯槽 3	1	8 m ³
	凝集槽 3 送液ポンプ	2	8 l/min
	凝集槽 3	1	0.05 m ³
	脱水機 2	2	1 m ³
	ケーキバンカ 2	1	10 m ³
	上澄水槽	1	2.5 m ³
	上澄水返送ポンプ	2	1.2 m ³ /h
攪拌ブロワ	2	0.4 m ³ /min	
薬品設備	高分子凝集剤自動溶解装置	1	3 m ³
	高分子凝集剤注入ポンプA	2	5000 ml/min
	高分子凝集剤注入ポンプB	2	2000 ml/min
	高分子凝集剤注入ポンプC	2	500 ml/min
	水硫化ソーダ受入槽	1	5 m ³
	水硫化ソーダ移送ポンプ	2	50 l/min
	水硫化ソーダ希釈槽	1	1 m ³
	水硫化ソーダ注入ポンプ	2	210 ml/min
用水設備	工水供給装置	1	
電気設備	制御盤	1	

6. まとめ

塩化錯イオン抽出と硫化処理を結合した金属回収プロセスの有効性を実験により検証した。また、プラントの試設計により実用の可能性を示した。この金属回収プロセスの新規性、有効性は塩化錯イオン抽出プロセスに基づく。塩化錯イオン抽出プロセスの特徴を整理して以下に示す。

1) プロセス原理の特徴

塩化錯イオン抽出プロセスは、廃棄物に含まれる重金属の抽出過程において、塩素イオンが高濃度に存在するとき、重金属の溶解を制限する化合物の溶解度を超えて、重金属が塩化錯イオンとして溶出する原理に基づく。したがって、アルカリ性領域における重金属の抽出や硫酸イオンの存在下における鉛の抽出のように難溶性化合物の溶解度により重金属の溶出が制限される場合に有効となる。塩化カルシウム溶液による抽出処理では、鉛塩化錯イオンの生成効果に加えて、高濃度な Ca^{2+} による SO_4^{2-} 濃度の低減により Pb^{2+} 濃度の制限が緩和される効果により、鉛溶解濃度を高めることができる。排ガスに消石灰噴霧（塩化水素除去）したときのダストは塩化カルシウムを高濃度に含み、この塩化カルシウムを利用することにより薬剤を添加することなしに鉛を抽出できる。塩化錯イオン抽出プロセスの特徴をまとめてつぎに示す。

- ① 塩化錯イオン抽出プロセスは、重金属の溶解濃度を増加させて、重金属の溶解制限を緩和することを基本原理とする。
- ② 廃棄物が硫酸塩を共存しても塩化カルシウム溶液により鉛を高率に抽出できる。
- ③ 塩化カルシウムと消石灰を含むダスト、飛灰から、酸など薬剤の添加なしに鉛を高率に抽出できる。
ただし、亜鉛、カドミウムの抽出率は低く、pH調整なしにこれらを高率で抽出することは難しい。
- ④ 抽出した重金属は硫化処理により硫化物として回収できる。

2) 対象とする廃棄物の種類

廃棄物の焼却処理や熔融処理で発生したダスト、飛灰のように塩と重金属を含有する廃棄物を処理対象とする。とくに、排ガスに消石灰噴霧したときのダストは塩化カルシウムを高濃度に含み、薬剤の添加なしに鉛を高率に抽出できることから処理対象として最適である。通常、ダストは有害金属のうち鉛を最も高濃度に含有することから、抽出残渣を埋立処分しても環境負荷を低減できる。

3) 回収金属の形態と再生利用方法

抽出液の循環過程において重金属は硫化処理により硫化物として回収される。塩化カルシウムと消石灰を含むダストから回収した硫化物は硫化鉛を主体とする。この硫化物は製錬原料として利用の可能性はある。

3. 3 シュレッダーダスト熔融処理後のスラグからの金属回収

1. 研究の目的

前年度の研究では、熔融状態のスラグから、炭素粉末を還元剤とした還元反応により鉄、銅等の金属が回収されることを実験室規模で確認したが、これらの回収条件を主体に考えたため、スラグ側に残留する微量成分にはあまり注目しなかった。今年度は、スラグの有効利用を目的として、金属回収後の残留成分のうち、クロムと塩素に着目し、これらの物質の挙動と除去する方法について検討することとした。

1) スラグからクロム、塩素を除去する方法の調査

2) シュレッダーダスト熔融スラグを試料として、小型電気炉により熔融状態とし、残留する除去に有効と考えられる薬剤を添加した場合の温度、添加率、除去効率等について実験的検討を行う。

2. スラグ中のクロム除去

(1) クロム化合物に関する平衡論的検討

スラグ中のクロム（以下Cr）の除去実験を行う前に、Cr化合物の挙動を化学平衡計算によって予め予測することとした。なお、化学平衡計算による挙動予測は次のように考えた。

mモルの物質Aとnモルの物質Bが化学反応によって、oモルの物質Cとpモルの物質Dに変化する反応を考える。



この時、反応の平衡定数Kは温度のみによって決まり、次のように定義される。

$$K = k_1 / k_2 \quad (b)$$

ここで、

k₁ ; 右へ進む反応の反応速度定数

k₂ ; 左へ進む反応の反応速度定数

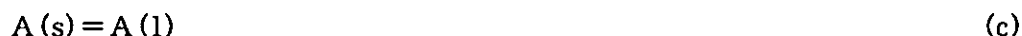
したがって、K > 1の温度域においては、反応の進行によって、(1)式右辺の生成物が生成する方向にあり、逆の場合は左辺の物質が生成する側の反応となる。

今、Crの各種反応を想定して、入手可能な化学熱力学データをもとにして、平衡計算を行い、挙動推定を行うこととする。

なお、クロムはII価、III価、IV価、V価、VI価として化合物を作るが、一番安定なのはIII価、およびVI価である¹⁾。従って、ここでは、まずIII価とVI価の酸化物について考える。

①前報で報告した実験では、熔融温度1600℃以下の場合、鉄(Fe)と銅(Cu)の合金が回収された。FeとCuの融点はそれぞれ1540℃と1083℃なのでこれまでの実験温度範囲では融解条件下にあったと考えられる。

一方、上記(a)式の左辺を化合物Aの固体、右辺をAの液体とする次の式



の平衡定数Kを計算し、K = 1の温度を求めれば化合物Aの融点となる。

Cr、Cr₂O₃、CrO₃について次の式のKを計算すると表1の(1)～(3)式のようになり、Cr、Cr₂O₃の融点は1600℃以上となる(Crの融点=1860℃、Cr₂O₃の融点=～2300℃²⁾)。CrO₃の融点は200℃以下(196℃²⁾)であり、この物質のみ低温で融解することになる。

表1 クロムの反応平衡定数

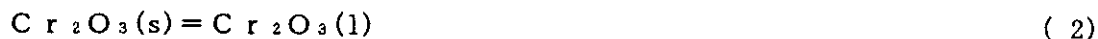
式No.	反応式	Kが-から+に変わる温度(°C)
1	$Cr=Cr(1)$	>1600
2	$Cr_2O_3=Cr_2O_3(1)$	>1600
3	$CrO_3=CrO_3(1)$	196
4	$CrO_3(1)=CrO_3(g)$	>1600
5	$Cr_2O_3+1.5O_2(g)=2CrO_3$	>1600
6	$Cr_2O_3+1.5C=2Cr+1.5CO_2(g)$	>1600
7	$Na_2O+Cr_2O_3=Na_2O\cdot Cr_2O_3$	<0
8	$Na_2O\cdot Cr_2O_3+3C=2Cr+Na_2O+1.5CO_2(g)$	>1600
9	$Na_2O\cdot Cr_2O_3+1.5C=2Cr+CaO+1.5CO_2(g)$	>1600
10	$K_2O+Cr_2O_3=K_2O\cdot Cr_2O_3$	<0
11	$CaO+Cr_2O_3=CaO\cdot Cr_2O_3$	<0
12	$CaO\cdot Cr_2O_3+1.5C=2Cr+CaO+1.5CO_2(g)$	>1600
13	$CaO\cdot Cr_2O_3+3C=2Cr+CaO+3CO(g)$	1350-1400
14	$MgO+Cr_2O_3=MgO\cdot Cr_2O_3$	<0
15	$MgO\cdot Cr_2O_3+1.5C=2Cr+MgO+1.5CO_2(g)$	>1600

温度(°C)	反応式1	反応式2	反応式3	反応式4	反応式5	反応式6	反応式7	反応式8	反応式9	反応式10	反応式11	反応式12	反応式13	反応式14	反応式15
200	3.04E-02	3.88E-09	1.78E-23	4.27E-09	5.53E-47	4.80E-22	1.15E-09	2.20E-84	9.29E-09	2.10E+06	2.64E-53	5.05E-68	7.13E+03	7.76E-51	
250	4.33E-02	2.57E-08	1.55E-20	3.35E-09	3.10E-41	3.56E-20	8.71E-82	9.29E-74	5.36E+05	5.79E-47	6.17E-59	2.71E+03	1.14E-44		
300	5.87E-02	1.27E-07	3.89E-18	2.99E-09	1.70E-36	6.20E+18	2.74E-55	5.39E-65	6.74E+04	2.36E-37	3.69E-45	6.20E+02	2.57E-35		
350	7.66E-02	5.02E-07	3.86E-16	2.91E-09	1.59E-32	2.05E+17	7.72E-50	1.21E-57	1.52E+04	1.26E-33	8.12E-40	3.49E+02	1.09E-31		
400	9.68E-02	1.66E-06	1.86E-14	3.01E-09	3.79E-29	1.14E+16	3.34E-45	2.16E-51	1.01E+03	2.02E-30	3.21E-35	2.12E+02	1.44E-28		
450	1.19E-01	4.75E-06	5.09E-13	3.27E-09	3.05E-26	9.93E+14	3.27E-41	5.19E-46	8.27E+03	1.24E-27	3.17E-31	1.38E+02	7.43E-26		
500	1.44E-01	1.21E-05	8.83E-12	3.66E-09	1.02E-23	1.06E+14	9.68E-38	2.48E-41	4.88E+03	3.45E-25	1.01E-27	9.42E+01	1.79E-23		
550	1.70E-01	2.80E-05	1.06E-10	4.19E-09	1.68E-21	1.56E+13	1.08E-34	3.17E-37	3.06E+03	5.01E-23	1.27E-24	6.73E+01	2.27E-21		
600	1.98E-01	5.97E-05	9.35E-10	4.89E-09	1.53E-19	2.85E+12	5.37E-32	1.36E-33	2.02E+03	4.22E-21	7.25E-22	5.00E+01	1.70E-19		
650	2.28E-01	1.19E-04	6.41E-09	5.76E-09	8.51E-18	6.28E+11	1.36E-29	2.33E-30	1.39E+03	2.24E-19	2.14E-19	3.82E+01	8.15E-18		
700	2.59E-01	2.22E-04	3.55E-08	6.85E-09	3.11E-16	1.61E+11	1.93E-27	1.85E-27	9.94E+02	8.02E-18	3.58E-17	3.00E+01	2.66E-16		
750	2.91E-01	3.95E-04	1.64E-07	8.19E-09	7.98E-15	4.72E+10	1.69E-25	7.55E-25	7.34E+02	2.05E-16	3.70E-15	2.42E+01	6.24E-15		
800	3.24E-01	6.71E-04	6.46E-07	9.89E-09	1.51E-13	1.59E+10	9.82E-24	1.77E-22	5.56E+02	3.92E-15	2.50E-13	1.98E+01	1.10E-13		
850	3.58E-01	1.10E-03	2.23E-06	1.18E-08	2.18E-12	5.50E+09	3.97E-22	2.53E-20	4.32E+02	5.81E-14	1.18E-11	1.65E+01	1.52E-12		
900	3.93E-01	1.79E-03	6.86E-06	1.42E-08	2.51E-11	1.15E+09	1.17E-20	2.36E-18	3.43E+02	6.90E-13	4.02E-10	1.40E+01	1.69E-11		
950	4.29E-01	2.64E-03	1.91E-05	1.71E-08	2.36E-10	9.09E+08	2.60E-19	1.52E-16	2.27E+02	5.52E-11	2.08E-07	1.04E+01	1.20E-09		
1000	4.64E-01	3.93E-03	4.85E-05	2.05E-08	1.86E-09	4.00E+08	4.66E-18	7.16E-15	1.89E+02	3.88E-10	3.33E-06	9.164	8.01E-09		
1050	5.00E-01	5.69E-03	1.14E-04	2.48E-08	1.25E-08	1.84E+08	6.82E-17	2.57E-13	1.60E+02	2.38E-09	4.39E-05	8.12	4.67E-08		
1100	5.36E-01	8.07E-03	2.50E-04	2.94E-08	7.34E-08	8.93E+07	8.21E-16	7.06E-12	1.36E+02	1.29E-08	4.84E-04	7.257	2.42E-07		
1150	5.72E-01	1.12E-02	5.14E-04	3.50E-08	3.79E-07	4.34E+07	8.74E-15	1.61E-10	1.17E+02	6.24E-08	4.55E-03	6.535	1.12E-06		
1200	6.08E-01	1.53E-02	1.00E-03	4.17E-08	1.75E-06	2.92E+07	8.66E-14	3.26E-09	1.02E+02	2.74E-07	3.70E-02	5.925	4.72E-06		
1250	6.43E-01	2.04E-02	1.86E-03	4.95E-08	7.32E-06	9.22E+06	7.39E-13	5.38E-08	8.97E+01	1.10E-06	2.64E-01	5.406	1.82E-05		
1300	6.77E-01	2.70E-02	3.29E-03	5.86E-08	2.80E-05	5.08E+06	5.50E-12	7.43E-07	7.94E+01	4.04E-06	1.669	4.96	6.46E-05		
1350	7.11E-01	3.51E-02	5.60E-03	6.91E-08	9.83E-05	2.72E+06	3.62E-11	8.71E-06	7.07E+01	1.36E-05	9.483	4.575	2.14E-04		
1400	7.45E-01	4.50E-02	9.10E-03	8.12E-08	3.21E-04	1.51E+06	2.13E-10	8.80E-05	6.34E+01	4.41E-05	4.88E+01	4.239	6.60E-04		
1450	7.77E-01	5.70E-02	1.46E-02	9.53E-08	9.77E-04	8.63E+05	1.13E-09	7.77E-04	5.72E+01	1.32E-04	2.29E+02	3.945	1.92E-03		
1500	8.08E-01	7.15E-02	2.25E-02	1.11E-07	2.80E-03	5.11E+05	5.48E-09	6.05E-03	5.18E+01	3.75E-04	9.91E+02	3.687	5.27E-03		
1550	8.39E-01	8.86E-02	3.36E-02	1.30E-07	7.57E-03	3.11E+05	2.43E-08	4.21E-02							
1600	8.68E-01	1.09E-01	4.91E-02	1.51E-07	1.94E-02	1.95E+05	9.97E-08	2.64E-01							

表1(続き) クロムの反応平衡定数

式No.	反応式	Kが-から+に変わる温度
16	$MgO \cdot Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + MgO + 3CO(g)$	1300-1350
17	$2Fe_2O_3 + 4Cr_2O_3 = 4FeO + Cr_2O_3 + O_2(g)$	1300-1350
18	$FeO \cdot Cr_2O_3 + 4C = 2Cr + Fe + 4CO(g)$	1200-1250
19	$CuO + Cr_2O_3 = CuO \cdot Cr_2O_3$	<0
20	$CuO \cdot Cr_2O_3 + 1.5C = 2Cr + CuO + 1.5CO_2(g)$	>1600
21	$CuO \cdot Cr_2O_3 + 2C = 2Cr + Cu + 1.5CO_2(g)$	900-950
22	$CuO \cdot Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + Cu + 3CO(g)$	1250-1300
23	$CuO \cdot Cr_2O_3 + 4C = 2Cr + Cu + 4CO(g)$	900-950
24	$ZnO + Cr_2O_3 = ZnO \cdot Cr_2O_3$	<0
25	$ZnO \cdot Cr_2O_3 + 1.5C = 2Cr + 1.5CO_2(g)$	>1600
26	$ZnO \cdot Cr_2O_3 + 2C = 2Cr + Zn + 2CO_2(g)$	>1600
27	$ZnO \cdot Cr_2O_3 + 3C = 2Cr + Zn + 3CO(g)$	1350-1400
28	$ZnO \cdot Cr_2O_3 + 4C = 2Cr + Zn + 4CO(g)$	1250-1300
29	$Cr_2O_3 + 1.5Si = 2Cr + 1.5SiO_2(g)$	<0

温度(°C)	反応式16	反応式17	反応式18	反応式19	反応式20	反応式21	反応式22	反応式23	反応式24	反応式25	反応式26	反応式27	反応式28	反応式29
200	1.49E-65	4.80E-27	1.37E-76	1.151	4.80E-47	1.23E-37	9.19E-82	2.93E-57	3.51E+06	1.57E-53	3.49E-65	3.01E-68	8.31E-85	7.71E+24
250	1.22E-56	2.80E-23	7.18E-66	1.188	2.61E-41	2.43E-32	2.79E-53	2.64E-48	7.21E+05	4.30E-47	3.94E-57	4.59E-59	4.29E-73	2.82E+22
300	2.74E-49	3.39E-20	5.00E-57	1.22	1.39E-36	5.54E-28	2.74E-46	6.33E-41	1.95E+05	8.70E-42	1.71E-50	1.71E-51	1.96E-63	2.73E+20
350	4.02E-43	1.25E-17	1.30E-49	1.25	1.27E-32	2.47E-24	1.99E-40	9.65E-35	6.52E+04	2.44E-37	3.82E-45	2.46E-45	2.46E-55	5.52E+18
400	7.02E-38	1.85E-15	2.62E-43	1.277	2.97E-29	3.09E-21	1.92E-35	1.73E-29	2.57E+04	1.48E-33	3.39E-40	4.54E-40	1.89E-48	1.99E+17
450	2.28E-33	1.31E-13	7.00E-38	1.304	2.34E-26	1.42E-18	3.71E-31	5.67E-25	1.15E+04	2.65E-30	4.20E-36	4.21E-35	1.68E-42	1.14E+16
500	1.91E-29	5.20E-12	3.65E-33	1.331	7.69E-24	2.91E-16	1.97E-27	4.74E-21	5.72E+03	1.79E-27	1.58E-32	4.58E-31	2.57E-37	9.45E+14
550	5.24E-26	1.28E-10	5.02E-29	1.356	1.24E-21	3.08E-14	3.64E-24	1.29E-17	3.10E+03	5.42E-25	2.16E-29	1.59E-27	9.07E-33	1.07E+14
600	5.76E-23	2.10E-09	2.29E-25	1.382	1.11E-19	1.88E-12	2.81E-21	1.40E-14	1.81E+03	8.48E-23	1.28E-26	2.15E-24	9.50E-29	1.56E+13
650	2.93E-20	2.49E-08	4.15E-22	1.407	6.05E-18	7.31E-11	1.04E-18	6.99E-12	1.12E+03	7.63E-21	3.76E-24	1.31E-21	3.60E-25	2.82E+12
700	7.78E-18	2.23E-07	3.45E-19	1.432	2.17E-16	1.93E-09	2.08E-16	1.81E-09	7.24E+02	4.30E-19	6.14E-22	4.10E-19	5.77E-22	6.08E+11
750	1.19E-15	1.58E-06	1.47E-16	1.456	5.48E-15	3.66E-08	2.45E-14	2.69E-07	4.91E+02	1.63E-17	6.05E-20	7.26E-17	4.45E-19	1.52E+11
800	1.12E-13	9.18E-06	3.55E-14	1.481	1.02E-13	5.25E-07	1.83E-12	2.48E-05	3.45E+02	4.37E-16	3.87E-18	7.86E-15	1.82E-16	4.35E+10
850	7.04E-12	4.55E-05	5.23E-12	1.505	1.45E-12	5.89E-06	9.26E-11	1.51E-03	2.50E+02	8.72E-15	1.70E-16	5.57E-13	4.34E-14	1.41E+10
900	3.08E-10	1.96E-04	5.00E-10	1.529	1.64E-11	5.36E-05	3.33E-09	6.38E-02	1.87E+02	1.35E-13	5.39E-15	2.73E-11	6.42E-12	5.03E+09
950	9.84E-09	7.46E-04	3.28E-08	1.552	1.52E-10	4.05E-04	8.87E-08	1.97	1.43E+02	1.66E-12	1.29E-13	9.66E-10	6.26E-10	1.96E+09
1000	2.38E-07	2.56E-03	1.54E-06	1.575	1.18E-09	2.60E-03	1.82E-06	4.61E+01	1.11E+02	1.67E-11	2.38E-12	2.58E-08	4.23E-08	8.24E+08
1050	4.52E-06	7.98E-03	5.38E-05	1.599	7.84E-09	1.44E-02	2.95E-05	8.44E+02	8.4E+01	1.42E-10	3.53E-11	5.33E-07	2.07E-06	3.70E+08
1100	6.88E-05	2.29E-02	1.44E-03	1.621	4.52E-08	7.14E-02	3.89E-04	1.26E+04	7.15E+01	1.03E-09	4.30E-10	8.82E-06	7.56E-05	1.77E+08
1150	8.63E-04	6.11E-02	3.04E-02	1.644	2.31E-07	3.24E-01	1.58E-05	5.86E+01	6.47E-09	4.38E-09	1.20E-04	2.14E-03	8.90E-07	8.90E-07
1200	9.08E-03	1.52E-01	5.20E-01	1.657	1.05E-06	1.327	3.95E-02	1.67E+06	4.88E+01	3.60E-08	8.1E-08	1.35E-03	4.79E-02	4.71E-07
1250	8.17E-02	3.57E-01	7.336	1.689	4.34E-06	4.937	3.16E-01	1.50E+07	4.10E+01	1.79E-07	2.87E-07	1.30E-02	8.73E-01	2.60E-07
1300	6.38E-01	7.91E-01	8.72E+01	1.711	1.63E-05	1.69E+01	2.207	1.17E+08	3.49E+01	8.01E-07	1.90E-06	1.08E-01	1.32E+01	1.50E+07
1350	4.37E+00	1.671	8.87E+02	1.733	5.67E-05	5.34E+01	1.36E+01	7.99E+08	3.00E+01	3.28E-06	1.12E-05	7.89E-01	1.68E+02	8.91E+06
1400	2.67E+01	3.374	7.82E+03	1.755	1.83E-04	1.58E+02	7.55E+01	4.85E+09	2.60E+01	1.23E-05	5.93E-05	5.099	1.83E+03	5.49E+06
1450	1.47E+02	6.547	6.08E+04	1.777	5.00E-04	4.36E+02	3.77E+02	2.64E+10	2.27E+01	4.30E-05	2.95E-04	2.95E+01	1.73E+04	3.09E+06
1500	7.30E+02	1.23E+01	4.20E+05	1.799	1.56E-03	1.14E+03	1.30E+01	1.30E+10	1.40E-04	1.40E-04	1.26E-03	1.55E+02	1.43E+05	1.74E+06
1550	3.32E+03	2.22E+01	2.62E+06	1.82	4.16E-03	2.81E+03	5.85E+11	1.77E+01	4.27E-04	5.09E-03	7.40E-03	7.40E+02	1.06E+06	1.01E+06
1600	1.39E+04	3.91E+01	1.51E+07	1.842	1.05E-02	6.63E+03	2.79E+04	2.43E+12	1.58E+01	1.23E-03	1.92E-02	3.25E+03	7.01E+06	6.09E+05



一方、 CrO_3 の温度と気相蒸気圧の関係を次式



の平衡定数Kから、

$$P_{CrO_3} = K \quad (d)$$

として求め、全圧1(atm)として気相の平衡濃度を求めると、図1に示すように、1300~1600℃の温度では、かなり大きくなり、昇華する可能性も考えられる。

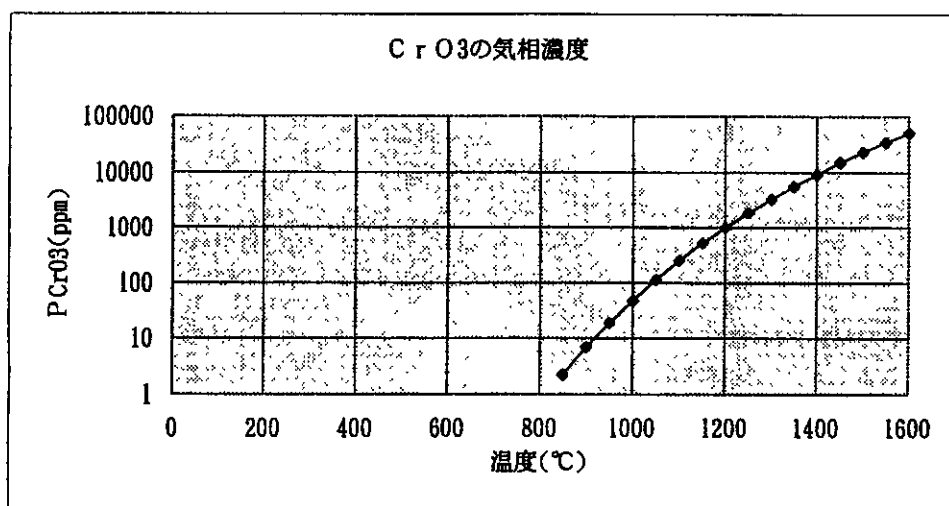
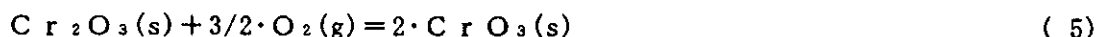


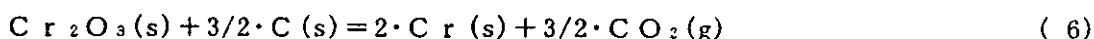
図1 CrO_3 の気相の平衡濃度

- ② 次に、 Cr_2O_3 から CrO_3 への変化を次式の平衡定数Kから推定すると、表1(5)式のように1600℃以下では反応は右に進み難い方向にあると考えられる。



すなわち、1300~1600℃の熔融温度範囲では、III価CrからVI価Crへの変化は起こり難く、もしVI価Crが存在しても、気化する可能性があるとして推定され、実際のシュレッターダストの熔融スラグの溶出試験でもVI価Crが検出されていないことから、ここでは、III価のCr酸化物についてさらに検討する。

- ③ III価Crの酸化物を炭素で還元する次の(6)式の反応は表1のように1600℃以下では右へ進行し難いと推定される。



- ④ 一方、図2にCaとCrの酸化物の状態図を示す³⁾。CaO単独の融点は2572℃、 Cr_2O_3 単独の融点は2300℃といずれも高いが、これらが共存すると図2のように最低融点は1000℃付近にまで下がる。

今、次に示す Na_2O 、 K_2O 、CaO、MgO、FeO、CuO、ZnOと Cr_2O_3 の複合酸化物の生成反応の平衡定数Kを計算すると表1の(7)、(10)、(11)、(14)、(17)、(19)、(24)の欄のようになり、熱力学データの無い K_2O を除いて、1600℃以下で生成する側にあることが分かる。

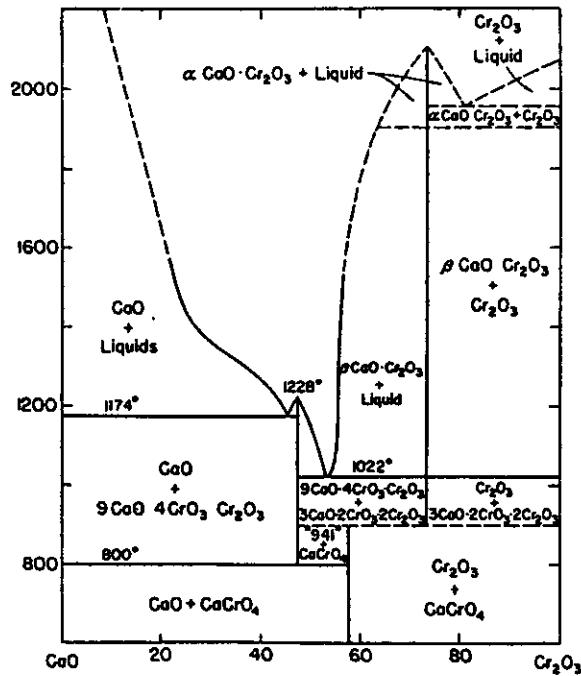
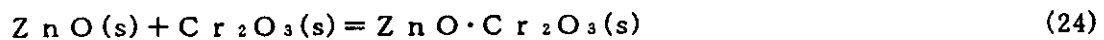
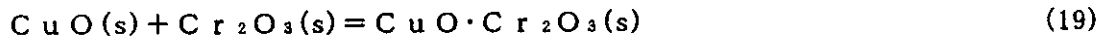
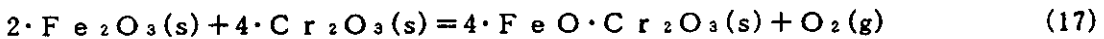
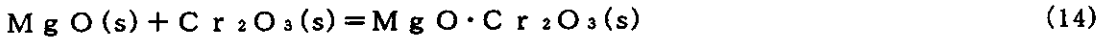
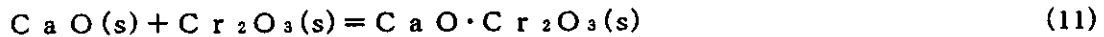
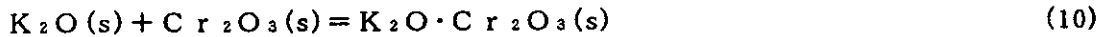
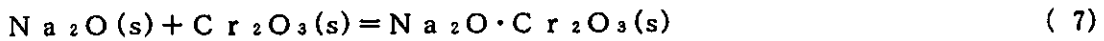
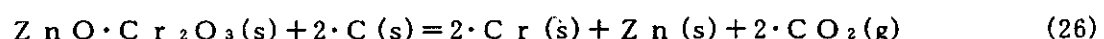
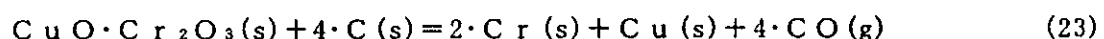
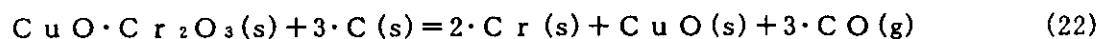
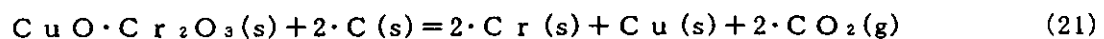
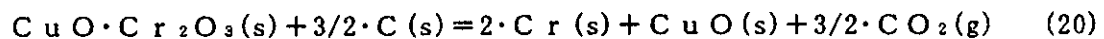
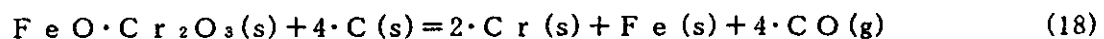
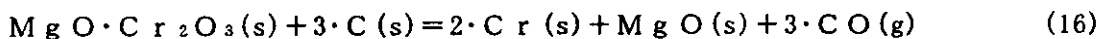
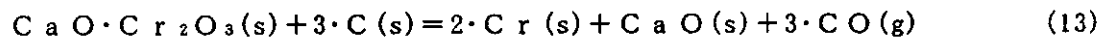
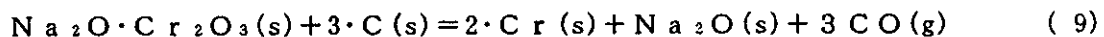
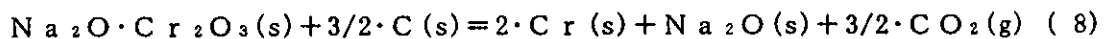
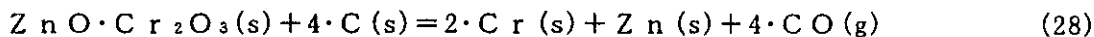
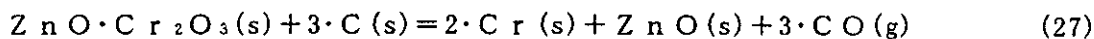


図2 CaOとCr₂O₃の状態図³⁾

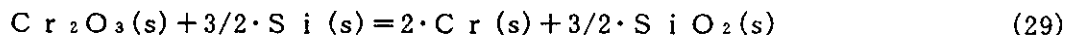


次にこれらの複合酸化物を炭素で還元する次の反応を想定し、同様にKを求める
と表1の(8)、(9)、(12)、(13)、(15)、(16)、(18)、(20)、(21)、(22)、(23)、
(25)、(26)、(27)、(28)の欄のようになり、複合酸化物の持っている酸素に対する
還元炭素のモル比が大きいと、1600℃以下でも金属Crへの還元が起こる可能
性があると推定される。





⑤ また、珪素 (Si) による Cr_2O_3 の還元反応、



について、同様の検討を行うと、この場合は表 1 (29) 欄のように常温から右へ進む側にあると考えられ、還元剤として Si の使用も有効ではないかと推定される。

(2) スラグからの Cr 除去実験 (その 1)

前年度の研究では、シュレッダーダスト熔融スラグ粉末に炭素を添加し、窒素気流中で、 $1300^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ に電気炉で加熱し、Fe と Cu 主体の合金を回収する実験を行い、実際に金属が回収出来ることを確認した。今回は、同一の実験装置を用いて、前回安定した結果が得られた $1500^\circ\text{C} \times 1(\text{h})$ の条件で、還元剤の炭素と珪素の添加量を変えて、Cr の挙動に注目した実験を行った。

① 実験方法

前回と同じシュレッダーダスト熔融物を 100 (メッシュ) 以下にボールミルを用いて粉砕し、50 (g) を供試試料とした。還元剤には市販のカーボンブラック粉末 325 (メッシュ) と 200 (メッシュ) の分析用高純度珪素 (99.999%) を用いた。

スラグ試料 50 (g) と還元剤 2 ~ 5 (%) を混合した粉末をアルミナ坩堝 (Al₂O₃ 99% 以上) 中に入れ、飛散を防ぐために同室のアルミナ坩堝を穴明け加工した図 3 に示すようなキャップを被せて、ドラフト内に設置したカンタル炉で加熱した。加熱前に炉内に 30 分間、1 (l/min) の流量で窒素ガスを流し炉内の空気をパージしてから昇温した。実験中は窒素ガスを 1 (l/min) の流量で流し続けた。1500°C に到達後、1 (h) 保持し約 7 (°C/min) の速度で降温した。常温に冷却後、坩堝の重量を測定し、その後、坩堝を割り、金属を取り出して重量を測定した。

残留スラグを粉砕したものと回収金属を酸に溶解した液の中の Cr を発光分光分析装置で分析した。

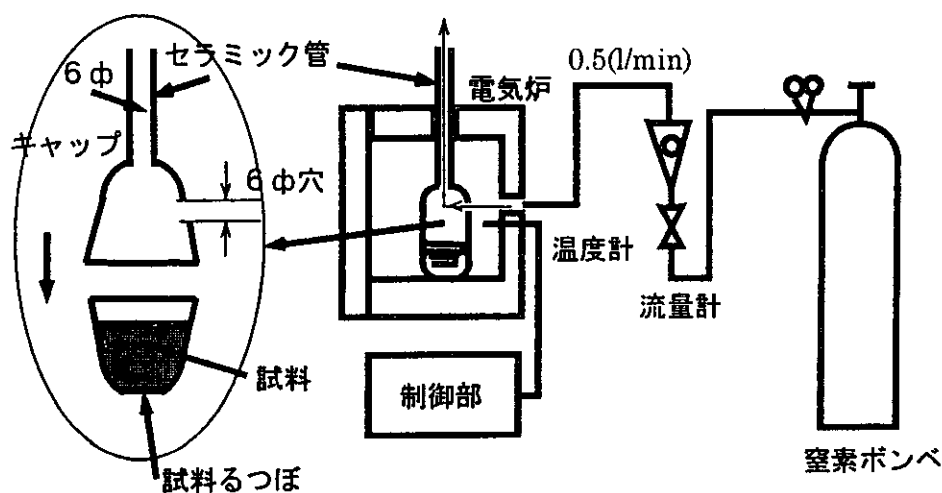


図 3 実験装置 略図

② 実験結果

実験結果を表 2 に示す。

表 2 実験結果

実験No.	添加物	添加量 (%)	添加量 (g)	溶融後量 (g)	回収金属 (g)	分析試料 (g)	分析試料 (g)	Na (%)	K (%)	Mg (%)	Ca (%)	Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Cu (%)	Cr (%)	Mn (%)	Pb (%)	Zn (%)	P (%)
元素料						0.5417	2.58	2.58	0.2	1.49	9.58	8.38	22.4	6.77	1.84	0.501	0.122	0.06	0.21	0.762
15	C	4	2.083	49.005		0.4973	3.54	3.54	0.758	1.52	9.94	11.28	23.1	2.62	0.259	0.359	0.122	0.005	0.03	0.909
					3.0225		2.5559	0.065	0.066	0.006	0.065	0.127	0.134	74.2	23.2	1.96	0.037	0.016	0.042	1.0
16	C	5	2.632	48.656		0.4008	3.03	3.03	0.723	1.5	10.14	12.41	22.9	1.94	0.379	0.307	0.117	0.005	0.162	0.935
					2.9199		0.336	0.269	0.192	0.013	0.108	0.204	0.216	82.3	25.4	2.75	0.072	0.018	0.042	1.9
17	C	2	1.02	49.961		0.4443	0.81	0.81	0.401	1.34	9.72	9.78	23.9	6.13	0.808	0.481	0.116	0.004	0.13	0.826
					0.6018		0.602	0.154	0.152	0.004	0.045	0.255	0.137	44.4	60.6	0.088	0.003	0.087	0.272	1.68
18	C	3	1.546	49.672		0.4569	2.02	2.02	0.584	1.38	9.61	10.07	22.4	5.05	0.796	0.422	0.118	0.004	0.089	0.873
					1.3207		1.321	0.079	0.122	0.003	0.05	0.071	0.07	71.1	33.5	0.042	0.002	0.044	0.179	1.79
19	Si	2	1.02	52.243		0.4701	1.29	1.29	0.464	1.22	8.84	9.6	22.8	7.41	1.54	0.431	0.115	0.007	0.085	0.963
					0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	Si	3	1.546	52.219		0.4811	0.645	0.645	0.263	1.23	8.66	8.71	23.6	7.31	0.439	0.443	0.117	0.006	0.201	0.865
					0.6337		0.6337	0.119	0.084	0.003	0.035	0.172	0.085	31.1	69.8	0.02	0.004	0.124	0.402	2.33
21	Si	4	2.083	53.78		0.4434	0.706	0.706	0.288	1.26	8.89	9.73	25.6	4.3	0.405	0.457	0.113	0.003	0.213	0.93
					1.7275		0.5677	0.174	0.157	0.003	0.034	0.262	0.134	73	37.5	0.057	0.003	0.118	0.31	3.09
22	Si	5	2.632	54.283		0.4602	0.47	0.47	0.307	1.36	9.43	9.84	27.1	2.95	0.513	0.324	0.115	0.008	0.099	0.822
					2.6646		0.3396	0.25	0	0.007	0.069	0.843	0.393	67.7	27.7	1.35	0.067	0.296	0.891	1.77

a. 還元剤添加率と金属回収量

還元剤の種類とそれぞれの添加率および回収された金属量の関係を図4に示す。炭素添加率4～5(%)の場合、50(g)の試料から約3(g)の金属が回収されており、前回の結果とほぼ同じ結果が得られている。なお、炭素の添加率を5(%)以上にした実験も行ったが、この場合は炭素の嵩密度が小さいため、加熱処理しても大量の炭素が邪魔をして熔融せず、添加率7(%)の場合で約1.5(g)の金属が析出したのみであった。図4から、炭素と珪素を比べた場合、還元効果は炭素の方が良いという結果が得られている。

b. Fe、Cu、Crのslagと金属への分配

Fe、Cu、Cr、Mn、Pb、Znのslagと金属への分配状態を図5～10に示す。

Feの場合、炭素添加率が3.5(%)を越えるとslag側より、金属側へ移動する量が多くなるが、珪素添加では5(%)の添加率でほぼslagと金属への分配が同一量となる。また、Cuの場合、炭素、珪素いずれを添加した場合でも3(%)付近でslagと金属側への分配がほぼ同じ量になっている。

今回注目しているCrの場合、炭素の添加効果の方が大きいですが、炭素添加率5(%)の場合でも、なおslag中に全Crの約60(%)が残留している。炭素の添加率が上がれば、slagから減少する傾向は見られるので炭素添加率をもっと増加すればslagからの除去可能と推定されるが、先に述べたように炭素添加率を増加すれば炭素の容積が大きくなりすぎ、実際には熔融しなくなることが問題となる。MnとZnの場合は、ほとんど金属側に移動しないが、Pbの場合は図10のように炭素添加では、あまり金属側に移動しないのに、Si添加の場合にはslagから金属への移動が見られ興味深い結果となっている。

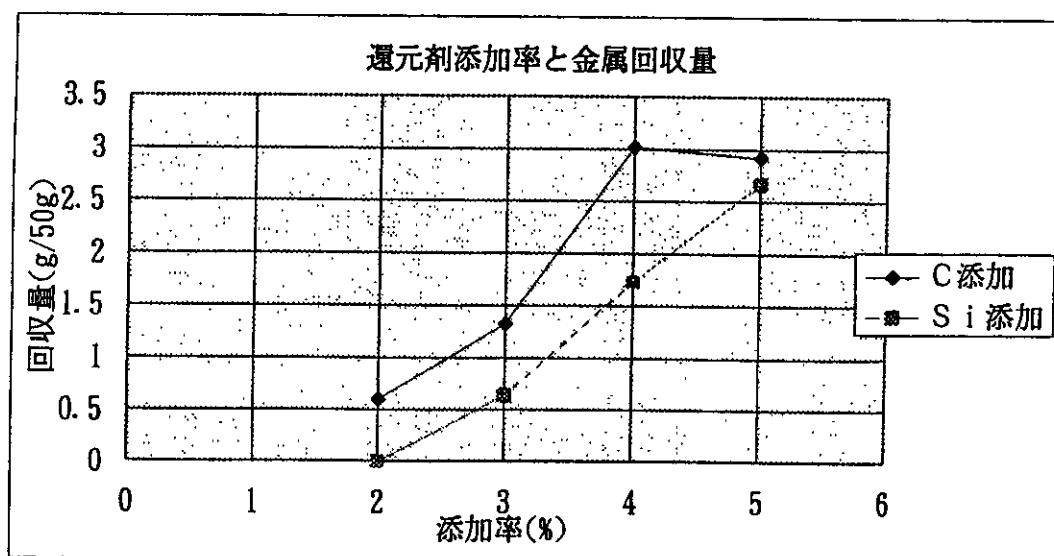


図4 還元剤添加率と金属回収量

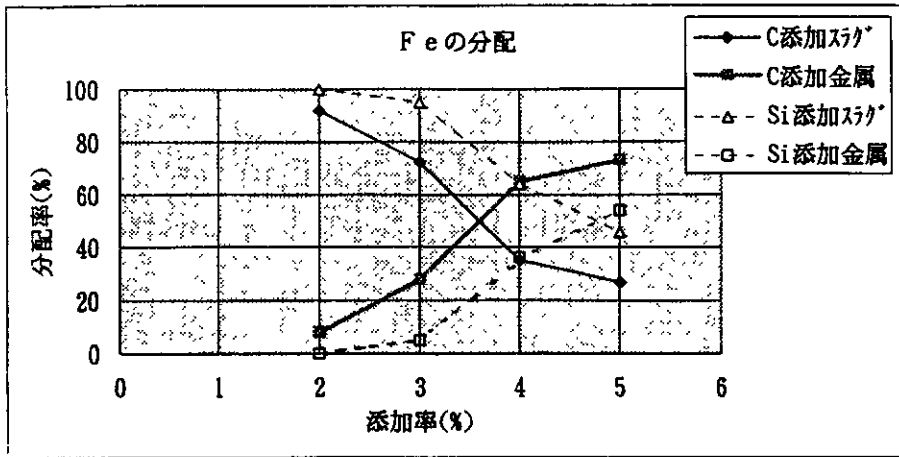


図5 Feのスラグと金属への分配状態

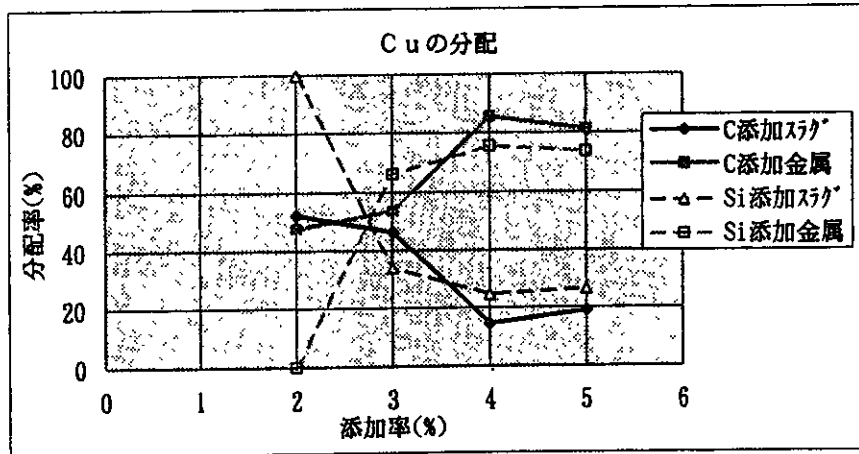


図6 Cuのスラグと金属への分配状態

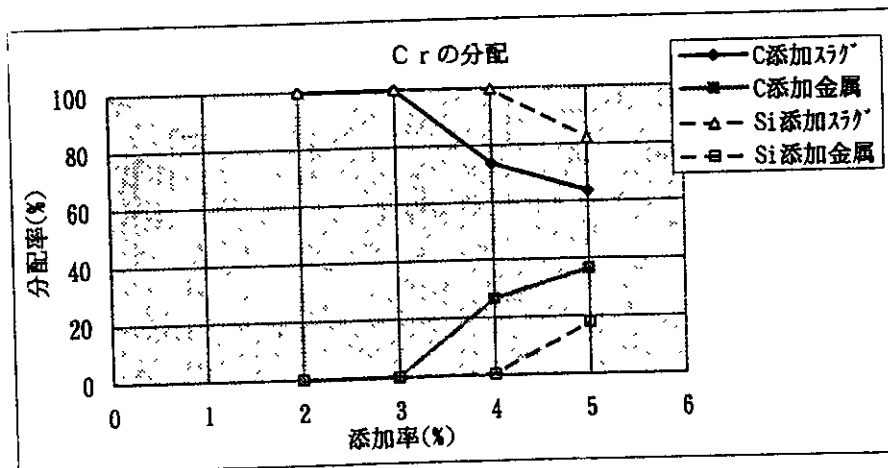


図7 Crのスラグと金属への分配状態

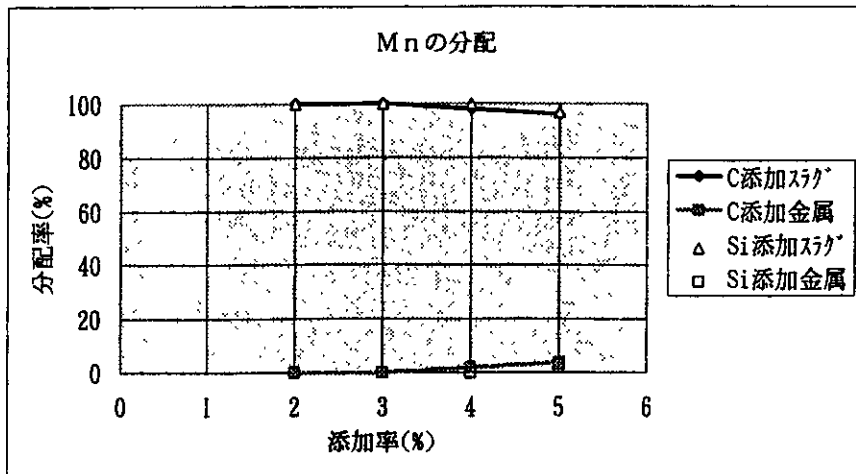


図 8 Mnのスラグと金属への分配状態

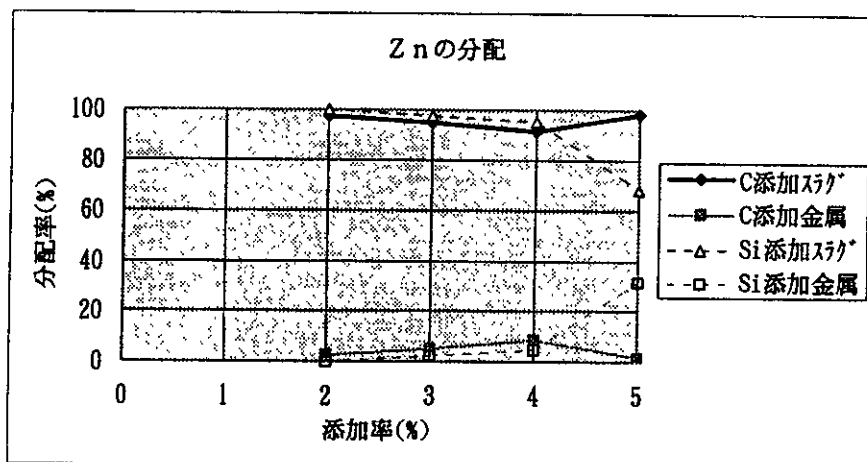


図 9 Znのスラグと金属への分配状態

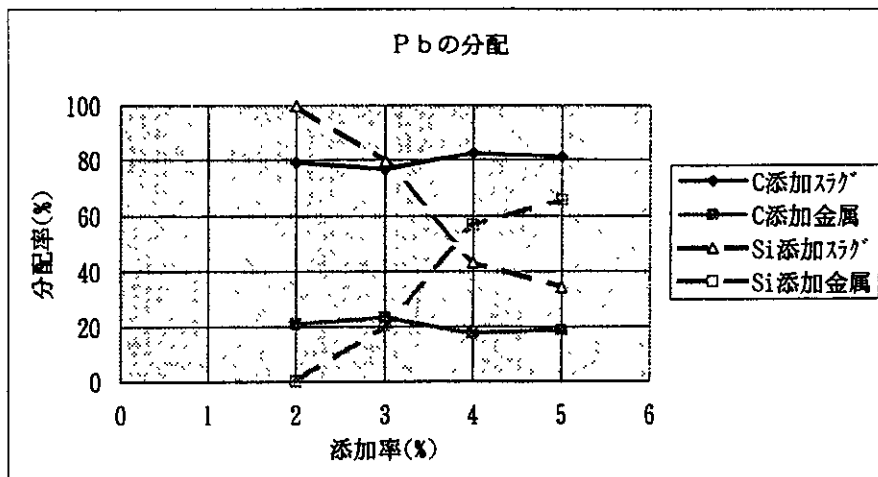


図 10 Pbのスラグと金属への分配状態

(3) スラグからのCr除去実験 (その2)

前述のように炭素還元によって、スラグからCrを除去し、金属側に回収しようとしても、約40 (%)しか移動できなかった。この次の段階として、次の2つの方法が考えられたのでこれに関する実験を実施した。

- (i) まずFeとCuの還元に必要な炭素を添加して相当金属を析出させ、その残留スラグに対して炭素を追加添加する2段還元方法。
- (ii) 炭素でも比較的反応し易いと考えられる低密度で軟質の、これまで実験に使用してきたカーボンブラックの粉末と、密度が高く、ゆっくり反応するのではないかと考えられる硬質のヤシガラ活性炭粉末などを同時に加えておき、還元のタイミングをずらす還元方法。

なお、実験方法としては、(i)の場合は、(2)で行った方法と同じ方法で加熱処理して金属を分離した後のスラグを再粉砕した後、もう一度加熱処理を繰り返した。また、(ii)の場合は、カーボンブラック粉末と活性炭(4~8メッシュ)を同時に加えて(2)と同じ処理を行った。

① 実験結果

実験結果を表3と図11~13に示す。この結果から次のようなことが言える。

- a. 最初に5 (%)の炭素を加えて金属を還元し、金属回収した後のスラグに更に炭素を加えて、残留金属類、特にCrを回収使用としたが、2回目の処理時には金属が回収されなかった。従って、この方法は実現性がないことが分かった。
- b. 還元用炭素源として軟質の微粉カーボンブラックだけ加えた場合では添加率7 (%)を越えると金属回収量が減少したのに対し、図11に示すように5 (%)の微粉にさらに活性炭2 (%)を加えた場合に最大の金属回収量を示している。従って、このような方法で還元剤の濃度を上げることにより、やや金属回収量が増加することが確認された。
- c. 炭素添加率7 (%)、加熱温度1600℃の条件で加熱時間の影響を調べた結果では、保持時間が長くなると金属回収量が若干の減少傾向を示した。

一方、この場合のCrと金属の分配を調べると図13のようにスラグ中のCrは、1(h)以降変化しないのに対し、金属側のCrが減少している。この現象と先の平衡計算結果を考慮すると、金属側に移動したCrは金属Crではなくて、酸化物の形で含まれており、これが昇華した可能性がある。

- d. Cr除去実験(その1)では、加熱温度1500(℃)、炭素添加率5 (%)、保持時間1(h)の場合、処理前スラグに含まれているCrの40 (%)が除去されたが、今回の追試では1600(℃)、炭素添加率7 (%)、保持時間1(h)の条件で60 (%)まで除去されることが分かった。しかしながら、これ以上の除去率を得ることは1600℃以下の温度条件では困難ではないかと想定される。

表3 Cr 除去実験 (その2) 実験結果

実験No.	処理温度 (°C)	処理時間 (h)	試料	試料量 (g)	カボツラック添加量 (%)	カボツラック添加量 (g)	活性炭添加量 (%)	活性炭添加量 (g)	溶融後量 (g)	回収金属 (g)	Cr (%)	備考
元試料			元試料									
51	1500	1	元試料	50	5	2.63	0	0	49.21	2.6319	0.501	元試料 カボツラックのみ添加
52	1500	1	No.51実験後	25	24.94	1.31	0	0	25.06			No.51実験後スラック+カボツラック
55	1500	1	元試料	50	0	0	3.42	1.77	49.25	0		活性炭のみ添加
56	1500	1	元試料	50	0	0	5	2.63	49.49	2.5679		活性炭のみ添加
57	1500	1	元試料	50	4.89	2.63	2.1	1.13	48.43	2.0086		カボツラック+活性炭
58	1500	1	元試料	50	4.81	2.63	3.7	2.02	48.78	3.2495		カボツラック+活性炭
59	1500	1	元試料	50	4.73	2.63	5.27	2.93	50.03	2.0441		カボツラック+活性炭
60	1600	1	元試料	50	4.89	2.63	2.1	1.13	48.34	0.7607	0.232	カボツラック+活性炭, 1600°C, 1h
61	1600	1	元試料	50	4.81	2.63	3.7	2.02	47.29	3.7099	3.1	カボツラック+活性炭, 1600°C, 1h
62	1600	1	元試料	50	4.73	2.63	5.27	2.93	47.47	1.226		カボツラック+活性炭, 1600°C, 1h
63	1600	3	元試料	50	4.89	2.63	2.1	1.13	48.74	0.9397	0.217	カボツラック+活性炭, 1600°C, 3h
71	1600	2	元試料	50	4.89	2.63	2.1	1.13	48.44	3.3772	1.54	カボツラック+活性炭, 1600°C, 2h
72	1600	0.5	元試料	50	4.89	2.63	2.1	1.13	48.47	3.4944	1.92	カボツラック+活性炭, 1600°C, 0.5h
										3.2193	1.82	

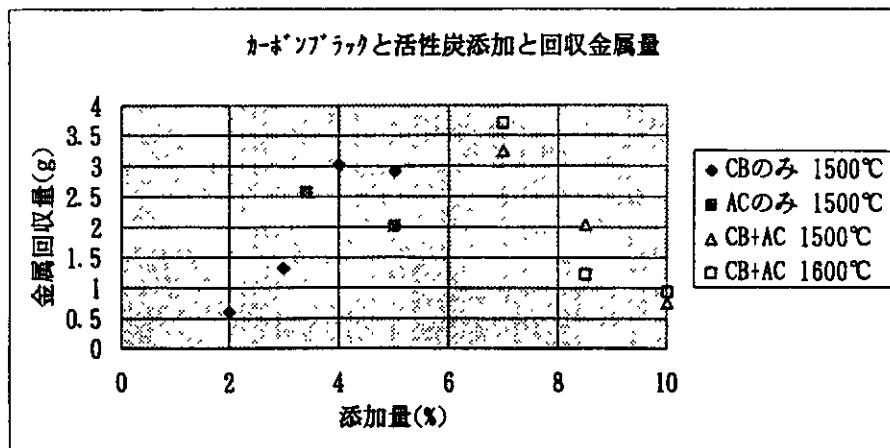


図 1.1 カーボンブラックと微粒活性炭を還元剤とした場合の金属回収量

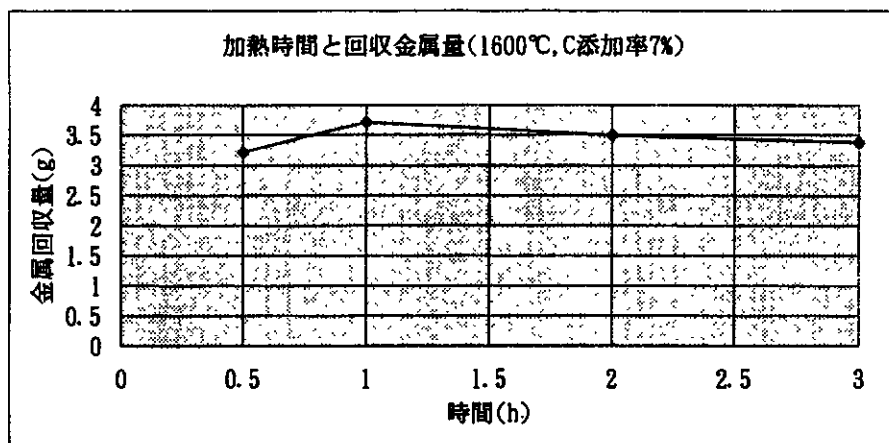


図 1.2 加熱時間と回収金属量

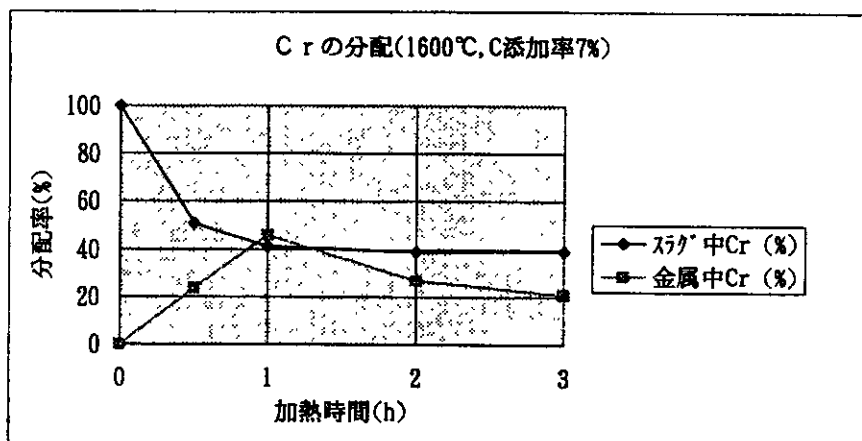


図 1.3 1600°C、炭素添加率7(%)の場合のCrの分配

3. スラグ中の塩素除去

前年度の研究では、FeとCuの金属としての回収を中心に検討を行い、スラグ中の塩素(Cl)については注目しなかったが、有効利用を考える上ではその挙動と除去方法を調査しておく必要がある。

本研究は、熔融スラグ中に還元剤を混入し、含まれている金属酸化物を金属に還元して回収しようとするものであるが、高温加熱条件下でのClの挙動を調べるために、前章(3)で行った実験における元の試料と実験後のスラグ側の残留塩素の分析を行った。また、金属回収後の残留スラグ粉末0.5(g)を水80(ml)に入れ、超音波洗浄処理を実施し、液側に抽出されたClの分析を行い、この処理後のスラグ残留Clを算出した。分析結果を表4に示す。

表4 スラグ中のCl分析結果

試料	Cl (ppm)	超音波洗浄後Cl (ppm)	除去率(%)
元試料(シュレッダーダスト熔融スラグ)	433	221	49.0
No. 59 実験後残留スラグ(1500°C, 1h)	364	175	51.9
No. 60 実験後残留スラグ(1600°C, 1h)	308	142	53.9

この分析結果では、スラグからの金属回収のための加熱処理だけで、元のスラグの70(%)まで減少しているが、超音波水洗浄でさらに50(%)が除去されている。

このように超音波洗浄の効果はあるが、残留スラグの用途をセメント原料とした場合などには、使用可能性について調査する必要がある。

4. まとめ

前年度にシュレッダーダスト熔融スラグからの有価金属の回収に関する基礎実験を行い、熔融物に炭素を添加することによりFeとCuの合金を回収出来ることを確認した。今年度は金属回収後のスラグの有効利用を考える上で必要条件となる残留スラグ中の有害物質(特にCrとCl)除去を目的とする研究を実施することとした。

- (1)今回は、Cr除去について化学平衡的検討を行うと共に、還元剤として炭素と珪素を用いた還元実験を行った。この結果では、Crの除去は十分でなかったが、炭素添加率の増加に伴ってスラグ中から減少する傾向が見られた。しかしながら、還元剤として加えた粉末炭素が5(%)を越えると、炭素の嵩密度の関係から炭素容積が増え過ぎ、金属回収量が減少した。
- (2)そこで、粉末炭素5(%)に、微粒活性炭を炭素源として追加し、同様の還元実験を行い、総炭素添加率7(%)まで増加しても金属回収が可能であることを確認した。

- (3)炭素添加率7(%)、処理温度1600(°C)、加熱時間1(h)の場合に最も金属回収量が多く、スラグからのCrの除去率も約60(%)と最大であった。しかしながら、それでも、金属回収後スラグ中には、なお2300(ppm)のCrが残留し、1600°C以下の処理温度で、加熱/還元法のみでこれ以上除去することは難しいのではないかと考えられた。
- (4)この場合の、スラグ元試料からのCl除去率を調べると、約30(%)除去されていた。超音波による水洗浄も試みたが、この場合はさらに約1/2が除去されたが、残留スラグの用途によっては現実的でない可能性もあると考えられた。

引用文献

- 1)千谷利三；新版「無機化学」、p 826、産業図書(株)、s 34年
- 2)日本化学会編；改訂3版「化学便覧」基礎編I、丸善(株)、s 59年
- 3)Ernest M Levin 他；「Phase Diagrams for Ceramists」、Fig. 39、The American Ceramic Society、1969

第4章 有害化学物質の循環管理のための物質フロー 解析と循環方策に関する研究

4. 1 表面溶融炉での可燃物と灰の混合溶融における重金属類・塩素・臭素の挙動調査
(還元溶融時における挙動調査)

1. 調査目的と調査項目

今回の調査では、昨年度と同様に可燃物として臭素を含有する ABS 樹脂と PVC 樹脂を用い、これらと焼却残渣との混合物を実験試料とし、溶融処理時における臭素の挙動とともに塩素並びに重金属類の挙動の把握を行った。溶融条件としては、昨年度の溶融条件（酸化溶融）との比較という観点から、低沸点重金属の揮散や HCl などの酸性ガス発生抑制に効果があると考えられる還元状態として溶融処理実験を行った。

以下に今回の調査項目を示す。

- (1) 還元溶融時の可燃性廃棄物と焼却残渣との混合溶融における溶融処理性能
- (2) 溶融生成物並びに溶融排ガスの性状
- (3) 重金属類の挙動
- (4) 臭素化 DXNs と塩素化 DXNs の挙動

2. 実験方法

(1) 実験設備

実験設備のフローを図1に示す。実験設備は昨年度の酸化溶融実験を行った設備と同じ設備である。溶融燃料は灯油であり、酸性ガス処理はガス冷却塔での苛性ソーダ希釈水の噴霧およびバグフィルタ前での消石灰の投入により行う。

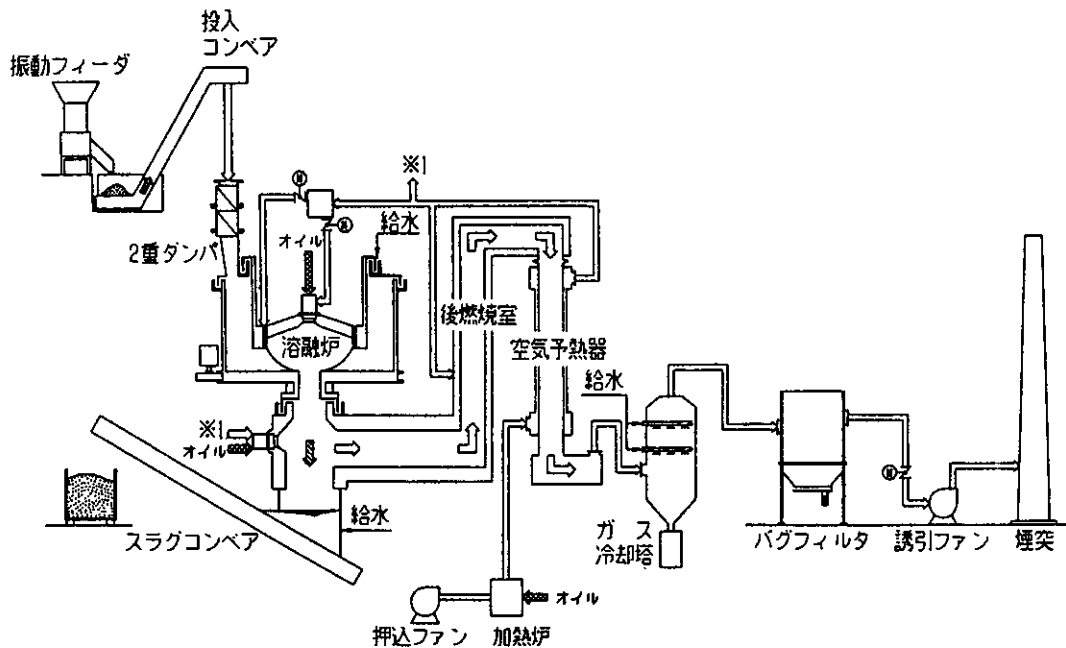


図1 溶融実験装置フローシート