

論文の内容の要旨

論文題目 焼却主灰リサイクルのための有害物除去および金属回収

氏名 伊藤 亮嗣

環境省によると、一般廃棄物最終処分場の残余年数は全国平均で 14.8 年分(2005 年)、産業廃棄物最終処分場の残余年数は 6.1 年分(2003 年)であり、非常に逼迫した状況にある。一方で最終処分場の建設は、住民の反対等の理由により長期化するか、建設自体が困難になるケースが多く、新規処分場の数は年々減少している。こうした状況から、埋立処分量を低減することが求められている。本研究では、埋立処分への負担が大きい焼却主灰を対象とし、焼却主灰をリサイクルするため、主灰中の有害物を除去すること、および主灰中の有価金属を回収することを目的とした。具体的には、洗浄、磁力選別、浮遊選別を焼却主灰に適用することにより有害物の除去および金属回収を目指した。

近年、焼却主灰をセメント原料としてリサイクルする動きが徐々に広まってきている。その際、鉄筋コンクリートの腐食を招く塩素 (Cl) は、最も問題となる成分であり、できる限り除去する必要がある。本研究では、焼却主灰を洗浄することにより、Cl 濃度を 0.1% 以下に低減することを目的として、主灰中の難溶性塩化物の特性に着目しながら、様々なパラメーターが Cl 除去に及ぼす影響を調べた。炭酸ガスのバブリングは、特に主灰中のフリーデル塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 濃度が高い時に効果を発揮するが、フリーデル塩濃度が低い時であっても、pH 低下により水洗よりも Cl 除去率が上がった。バブリングでは通常の気泡よりも微細なマイクロバブルを吹込むことで、反応時間を 6 分の 1 程度に短縮できた。フリーデル塩以外の難溶性塩化物を分解するための手法として、水和反応により、主灰中のすべての塩化物をフリーデル塩に転化し、その後、炭酸ガスで分解することを試みた。結果として、大部分の塩化物をフリーデル塩に転化することに成功したが、炭酸ガス吹込みによりフリーデル塩は分解されたものの、その際に溶解した Cl⁻イオンが新たにソーダライト ($\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) を生成して固定化されることがわかった。ソーダライトを含めた難溶性塩化物の分解に対しては、酸洗浄が最も有効であり、pH を 3 以下まで低下させて洗浄することで Cl 濃度を 0.1% 以下に低減できた。ただし、酸洗浄においては、重金属等が溶出するという問題があるため、酸洗浄後に中性域まで中和してから固液分離することにより、洗浄残渣中の Cl を 0.1% 以下まで低減し、なおかつ、ろ液中の重金属を排水基準以下にすることができた。湿式洗浄以外で Cl を低減するための施策としては、焼却炉における冷却方法があり、難溶性塩を生成させないための 1 つの方法として、空冷が有効であることがわかった。また、水冷する場合、クエンチ水中の Cl 濃度を低減することにより、焼却主灰中の Cl を低減できることが、実際の焼却炉のデータからも実証された。

次に、焼却主灰を製錬原料としてリサイクルするために、自動車シュレッダーダストの焼却主灰中の銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) を浮遊選別 (浮選) により浮上産物に濃縮し、同時に Cl を除去する検討を行った。浮選の前処理として粉砕を行い、粒度が浮選効率に与える影響を調べたところ、細粒になるほど Cu と Zn の回収率は上昇するが、 $5\mu\text{m}$ 以下に粉砕すると不用成分の混入量が増えるため、平均粒径で約 $10\mu\text{m}$ に粉砕するのが適当であった。また、硫化剤 (NaHS) および捕収剤 (カリウムアミルゼンセート、PAX) は過剰に添加すると Cu、Zn とともに回収率が悪化する傾向があり、NaHS 約 20kg/t 、PAX 約 10kg/t の添加量で Cu と Zn 両方の回収に対し、良好な結果が得られた。pH はより酸性に調整した方が、Cu の回収には有効であったが、強酸性領域では Zn の溶解が無視できないほど大きくなるため、pH5 程度が適当であった。実験で得られた良好な条件 (pH5.0; NaHS: 21kg/t ; PAX: 9kg/t) で浮選を行った結果、Cu 品位は元の焼却主灰の 3.2% から 8.7% まで濃縮し、回収率は 49% であった。Zn については、品位が 1.4% から 2.8% まで濃縮し、回収率は 36% であった。pH を低下させると、浮上産物、沈降産物中の Cl 濃度は低減し、pH5 での浮選により、焼却主灰の Cl 濃度は約 3% から約 0.1% まで低減した。

次に、主灰をセメント原料化する際に除去すべき成分であるチタン (Ti) とクロム (Cr) について、除去および回収を検討した。ここでは、廃棄物の新しい分離方法として、湿式磁力選別における液体の磁化率を適切に調整することで、焼却主灰中の Ti および Cr 化合物を非磁着物として回収するという方法に関して検討を行った。まず、試薬を用いた基礎試験では、Ti と鉄 (Fe) の混合物および Cr と Fe の混合物の分離において、それぞれ Ti、Cr 化合物の磁着率が極小となる条件を適用することで、Ti あるいは Cr 化合物を非磁着物として効率的に回収することができた。TiO₂ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混合物の分離においては、 1g/dm^3 の塩化鉄水溶液中で選別することで、非磁着物側への TiO₂ 回収率が、水中での選別に比べ 8.5% から 72% に増加した。CaTiO₃ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混合物の分離においては、 30g/dm^3 の塩化鉄水溶液中で選別することで CaTiO₃ 回収率が、水中での選別に比べ 24% から 65% に増加した。Cr₂O₃ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の混合物の分離においては、マグネタイト濃度 0.1g/dm^3 の希薄水ベース磁性流体中で選別することで Cr₂O₃ 回収率が、水中での選別に比べ 33% から 62% に増加した。基礎試験で得られた条件を産業廃棄物焼却主灰に適用し、磁力選別を行った結果、TiO₂ 品位は 28% に増加し、回収率は 64% で Ti 濃縮産物が得られた。ただし、磁力選別による Ti 濃縮効果は大きいとは言えず、実際の焼却主灰への適用について、今後更なる検討が必要である。

最後に、本研究の成果を実際の焼却主灰リサイクルに適用する際に、焼却主灰の性状に応じて、最適な処理方法を選択するためのフローチャートを作成した。このフローチャートを用いることで、実際に処理すべき焼却主灰に対して、適切な処理方法の組み合わせと処理後のリサイクル先が明確になった。さらに、各種処理方法のランニングコストを試算し、それぞれ比較した。洗浄による Cl 除去および浮選による重金属回収方法は、浸出や溶解によりリサイクルする場合と比べて安価であり、現実的な選択肢である直接埋立、エコ

セメントと比較しても、同等あるいは、条件によっては安価に処理できることが明らかになった。従って、洗浄による脱塩、浮選は、経済的にも十分に選択可能な方法であると考えられる。

本研究の成果は、焼却主灰をリサイクルするために有害物除去および金属回収を考える上で、重要な指針を示すものであり、今後、リサイクルの必要性がますます高まる中で、本研究で取り扱った処理方法は、様々な廃棄物の前処理技術としても非常に有効であると考えられる。