



Title	非鉄金属製錬技術を利用した廃棄物の資源循環高温プロセスの開発に関する研究
Author(s)	宮林, 良次
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/831
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

非鉄金属製錬技術を利用した
廃棄物の資源循環高温プロセスの開発
に関する研究

2009年

宮 林 良 次

目次

第 1 章 序論	・ ・ ・ 1
1.1. 本研究の背景	・ ・ ・ 1
1.2. 非鉄金属製錬技術を利用した廃棄物の資源循環高温プロセスに関する 研究の現状と課題	・ ・ ・ 8
1.3. 本研究の目的および構成と内容	・ ・ ・ 11
参考文献	・ ・ ・ 13
第 2 章 亜鉛製錬における Cd 含有廃棄物の資源循環高温プロセスの開 発	・ ・ ・ 14
2.1. 緒言	・ ・ ・ 14
2.2. 亜鉛製錬プロセスについて	・ ・ ・ 16
2.2.1. 亜鉛製造工程の概要	・ ・ ・ 16
2.2.2. 焼結工程の概要	・ ・ ・ 18
2.3. シンタの塩基度を調整することによる Cd 揮発率を制御する技術開発	・ ・ ・ 20
2.3.1. Cd の揮発反応の考え方	・ ・ ・ 20
2.3.2. 焼結鉱の塩基度を変化させる実験計画	・ ・ ・ 21
2.3.3. 実験結果	・ ・ ・ 21
2.4. 電気集塵機で Cd を含有するダストの捕集率を高める技術開発	・ ・ ・ 24
2.4.1. 電気集塵機で Cd を含有するダストの捕集率を高める考え方	・ ・ ・ 24
2.4.2. 実験計画	・ ・ ・ 31
2.4.3. 実験結果	・ ・ ・ 34
2.4.4. 乾式型電気集塵機を使用時の Cd バランス	・ ・ ・ 37
2.5. 結言	・ ・ ・ 39
参考文献	・ ・ ・ 40
第 3 章 ストーカ式焼却炉ならびにガス化熔融炉によるシュレッダー ダストの資源循環プロセスの開発	・ ・ ・ 41
3.1. 緒言	・ ・ ・ 41
3.2. シュレッダーダストの物性	・ ・ ・ 45

3.3.	ストーカ式焼却炉によるシュレッダーダストの再資源化技術・・・	46
3.3.1.	ストーカ式焼却炉によるシュレッダーダストの再資源化の考え方	・・・ 46
3.3.2.	シュレッダーダストの焼却の実験計画	・・・ 49
3.3.3.	実験結果	・・・ 50
3.4.	ガス化溶融炉プロセスによるシュレッダーダストの再資源化技術	・・・ 56
3.4.1.	ガス化溶融炉プロセスによるシュレッダーダストの再資源化の考え方	・・・ 56
3.4.2.	シュレッダーダスト溶解プロセス開発のための課題対策とその実験結果	・・・ 62
3.5.	実操業への適用	・・・ 70
3.6.	結言	・・・ 73
	参考文献	・・・ 75

第4章	廃棄物溶融炉の安定操業に及ぼす高温酸化物の液相領域とその流動性の解析	・・・ 77
4.1.	緒言	・・・ 77
4.2.	廃棄物の溶解温度の測定	・・・ 80
4.2.1.	試料	・・・ 80
4.2.2.	測定方法	・・・ 80
4.2.3.	結果	・・・ 81
4.3.	廃棄物溶融炉のスラグ及び未溶解物の流動性測定	・・・ 81
4.3.1.	試料	・・・ 81
4.3.2.	流動性測定方法	・・・ 82
4.3.3.	流動性の測定結果	・・・ 82
4.4.	熱力学データベースを利用した相平衡の解析	・・・ 84
4.4.1.	溶融炉スラグ	・・・ 84
4.4.2.	未溶解物	・・・ 88
4.5.	高融点廃棄物（石綿含有廃棄物）の溶解条件の推定	・・・ 92
4.6.	実操業への適応	・・・ 94
4.7.	結言	・・・ 97
	参考文献	・・・ 98

第5章 アルカリ酸化物を含む溶融アルミノシリケートスラグの粘度 推算モデル	・・・ 99
5.1. 緒言	・・・ 99
5.2. 溶融アルミノシリケートスラグの粘度モデル	・・・ 101
5.2.1. 粘度推算式	・・・ 101
5.2.2. $N_{(NBO+FO)_i}$ と $N_{(Al-BO)_j}$ の計算	・・・ 105
5.3. 結果と考察	・・・ 108
5.3.1. 係数の決定	・・・ 108
5.3.2. 計算結果	・・・ 109
5.4. フッ化カルシウムを含む溶融アルミノシリケートスラグの粘度推算モ デル	・・・ 117
5.4.1. Fを含有するアルミノシリケート	・・・ 117
5.4.2. パラメータの決定	・・・ 118
5.4.3. 計算結果	・・・ 119
5.5. 廃棄物溶融炉の溶融スラグの粘度予測	・・・ 124
5.6. 結言	・・・ 125
参考文献	・・・ 126

第6章 溶融スラグの粘度測定を目指した落球法による粘度計の開発 (基礎試験)	・・・ 129
6.1. 緒言	・・・ 129
6.2. 粘度測定法の選定とその原理	・・・ 130
6.2.1. 粘度測定法の選定	・・・ 130
6.2.2. 原理	・・・ 130
6.2.3. 溶融物の高温下での粘度測定装置の課題と解決案	・・・ 131
6.3. 直流電源による常温の基礎実験	・・・ 132
6.3.1. 実験装置	・・・ 132
6.3.2. 測定開始位置の検討	・・・ 133
6.3.3. 試料溶液の作製とウベローデ粘度計による粘度測定	・・・ 134
6.3.4. 落球法の実験方法	・・・ 135
6.3.5. 実験結果	・・・ 136
6.4. 交流電流を用いた常温の基礎実験	・・・ 141
6.4.1. 実験装置	・・・ 141
6.4.2. 実験結果	・・・ 141

6.5.	高温における基礎実験	・ ・ ・ 143
6.5.1.	実験装置	・ ・ ・ 143
6.5.2.	高温における基礎実験結果	・ ・ ・ 145
6.6.	結言	・ ・ ・ 147
	参考文献	・ ・ ・ 148
第7章	総括	・ ・ ・ 149
7.1.	本研究の総括	・ ・ ・ 149
7.2.	今後の研究課題	・ ・ ・ 154
	本研究に関する成果	・ ・ ・ 157

第 1 章 序論

1.1. 本研究の背景

これまでの大量生産・大量消費型の経済社会活動は、大量に廃棄物を発生する社会を形成し、環境保全と健全な物質循環を阻害する恐れを有している。Fig.1 に世界の廃棄物発生量の予測を示す。Fig.1 では、実線が世界の廃棄物発生量を、点線がアジアの廃棄物発生量を示す。2000 年時点で世界の廃棄物の総排出量は約 127 億トンであったが、アジアを中心とした国際的な経済成長と人口増に伴って世界的に廃棄物発生量が増大し、2025 年には 190 億トン、2050 年は 270 億トンと 2000 年の 2.1 倍になると予測されている。¹⁾

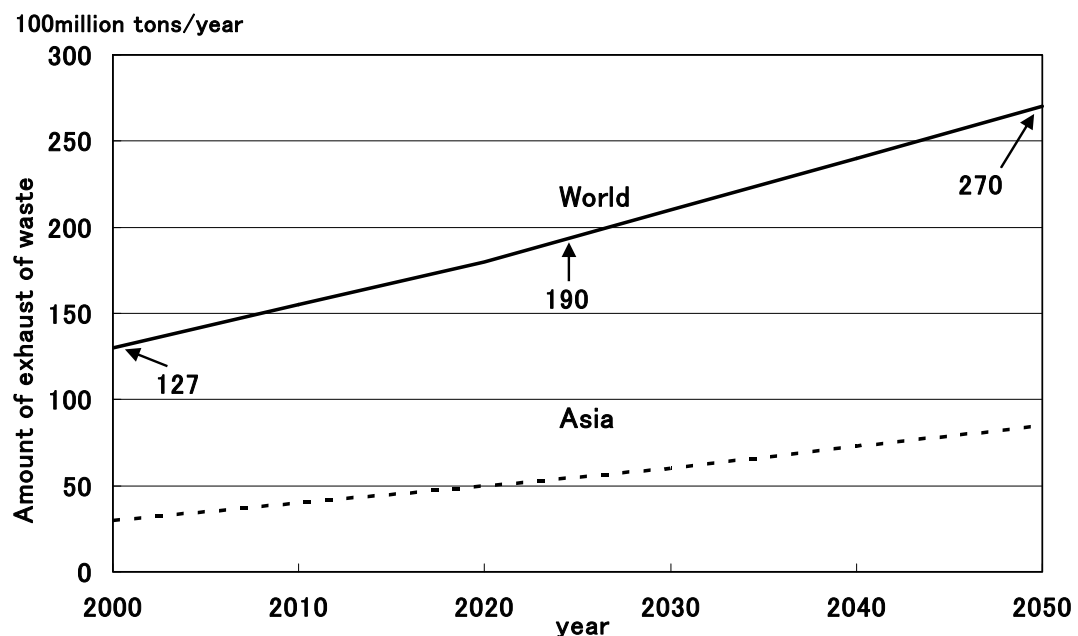


Figure 1 Future prospects of world waste generation (2000-2050)

日本における 1996 年以降の産業廃棄物の排出量を Fig.2 に示す。年間 4 億トンという膨大な量の廃棄物が排出されており、大きな変化はなく横ばいで推移している。¹⁾ この量は 2000 年で世界の廃棄物発生量の約 3%にあたる。さらに、産業廃棄物最終処分場の残容量および残余年数の推移を Fig.3 に示す。産業廃棄物最終処分場の残余容量が 1996 年の 208 百万 m³ から 2005 年には 186 百万 m³ に減少している。一方、残余年数は 1996 年の 3.1 年から 2005 年には 7.7 年と増加している。残容量が減少しているにも係わらず、残余年数が増えた要因は、従来、最終処分場で埋立処分されていた産業廃棄物が再利用された

り、焼却により減容化されたりし、最終処分量（容量）が減少したことによると考えられている。しかし、最終処分場の残余年数は短く、深刻な状況が続いていることに変わりはない。

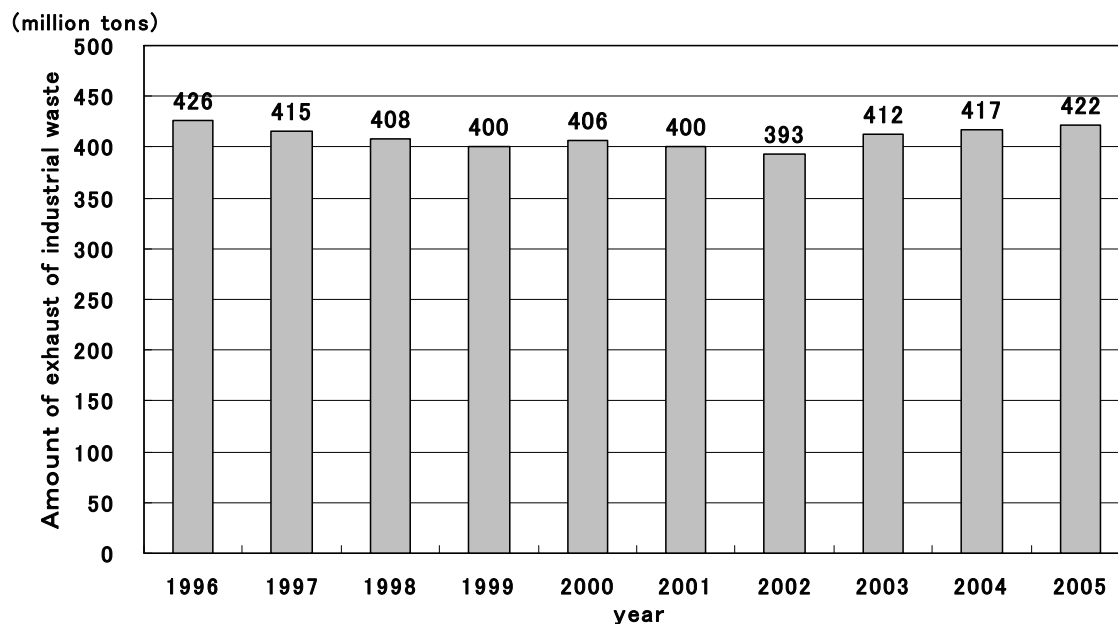


Figure 2 Amount of exhaust of industrial waste (1996-2005)

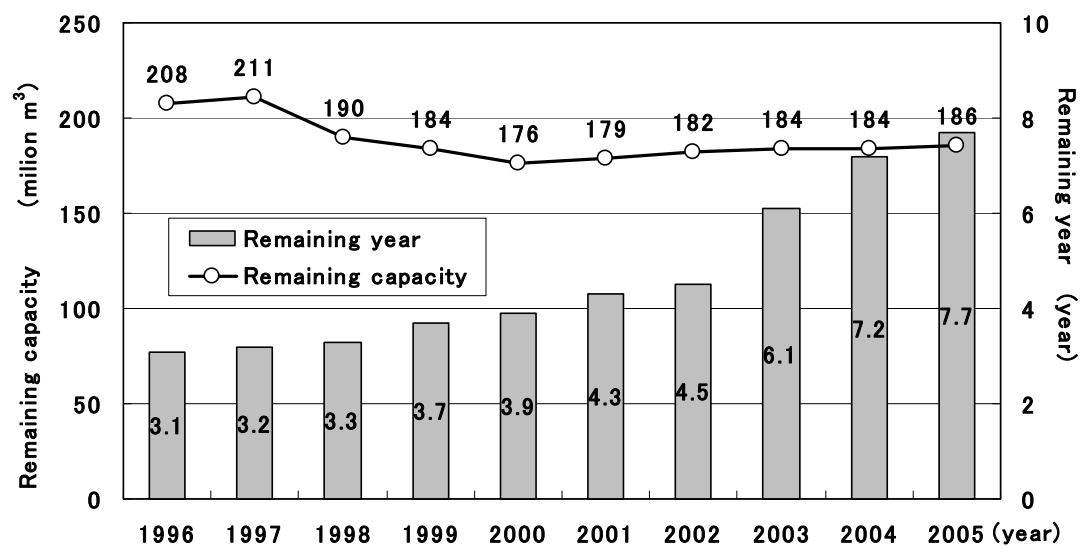


Figure 3 The remaining capacity and remaining years of landfill sites of industrial waste

このような状況を改善するためには、新たに産業廃棄物処理施設を設置する必要があると考える。産業廃棄物処理施設の設置に係る焼却施設および最終処

分場の新規の許可件数を **Fig. 4** に示す。¹⁾ 廃棄物処理法では産業廃棄物処理施設を設置する場合には県知事などの許可が必要となる。**Fig. 4** より、焼却施設について、1998 年の許可件数は 139 件あったが、1999 年以降、激減し 2005 年は 31 件になっていることがわかる。同様に最終処分場についても、1998 年の許可件数は 136 件あったが、1999 年以降、激減し 2005 年は 32 件となっている。これは次の要因によると考える。

① 1997 年に廃棄物処理法が改正されて施設を設置する場合は環境アセスメント、住民説明、有識者による審議会などが義務づけられ、計画立案から施設の設置許可を得るまでに 2～3 年を要するようになり、その後の施設の建設期間を加えると計画から処理施設が運転されるまで 5 年以上の長い期間がかかるようになった。

② 廃棄物処理施設が近くにあると土地の価値が下がることや環境問題が発生する恐れがあることに起因して自治体ならびに周辺住民の焼却炉などの中間処理施設や最終処分場を設置することに対する理解を得ることが困難になっている。

このように、新規に産業廃棄物処理施設を設置するには時間がかかり過ぎることから、すでに設置されている焼却炉などの中間処理施設を種々の産業廃棄物を処理するために有効に活用すべきであると考ええる。

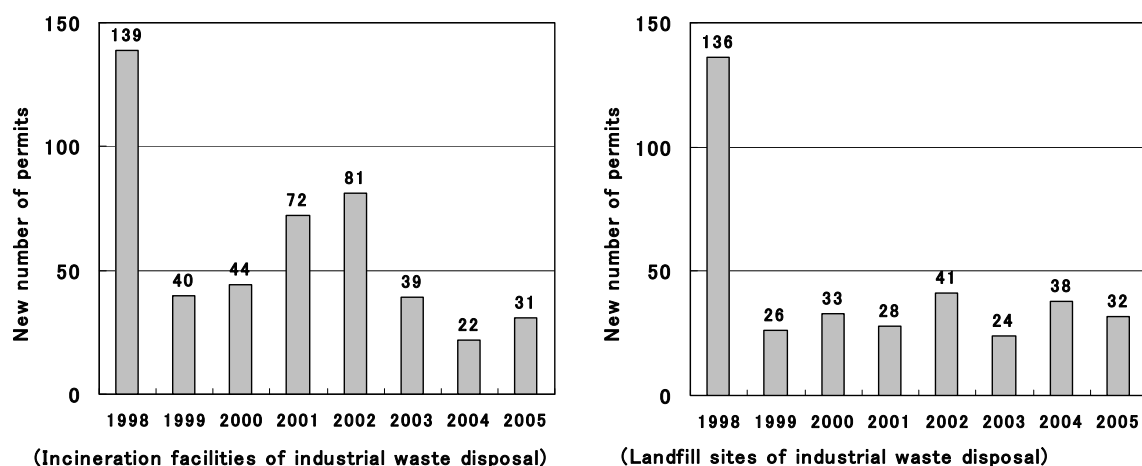


Figure 4 New number of permits for incineration facilities and landfill sites

以上のような状況下で、現代の大量生産、大量消費、大量廃棄型の社会経済活動の仕組みを根本から見直し循環型社会を構築するため、『循環型社会形成

推進基本法』が2000年（平成12年）に施行された。この法では施策の基本理念として‘排出者責任’と‘拡大生産者責任’という2つの考え方を定めている。‘排出者責任’とは、廃棄物を排出する者がその適正処理する責任を負うとの考え方であり、‘拡大生産者責任’とは生産者がその生産した製品が使用され廃棄された後にも、その製品の適切な再利用ならびに処分に責任を負うという考え方である。『循環型社会形成推進基本法』では、『循環型社会』とは、天然資源の消費が抑制され、環境への負荷ができる限り低減される社会と定義している。Fig. 5に『循環型社会』の姿を示す。^{1,2)} まず、第一に生産、消費において廃棄物等の発生を抑制する（Reduce）。第二に消費または使用した製品を廃棄する時は部品等を再使用する（Reuse）。第三に廃棄された物を処理し原材料として再生利用する（Material Recycle）。第四に再生利用できず廃棄されるものは熱回収を行う（Thermal Recycle）。これら第一から四ができず循環利用が行なえないものについては第五として適正な最終処分（埋立）を行なう。このように Reduce, Reuse, Material Recycle, Thermal Recycle の優先順位を考えて『循環型社会』を構築することが目標とされ、非鉄製錬技術は Material Recycle, Thermal Recycle の部分で貢献できると考える。

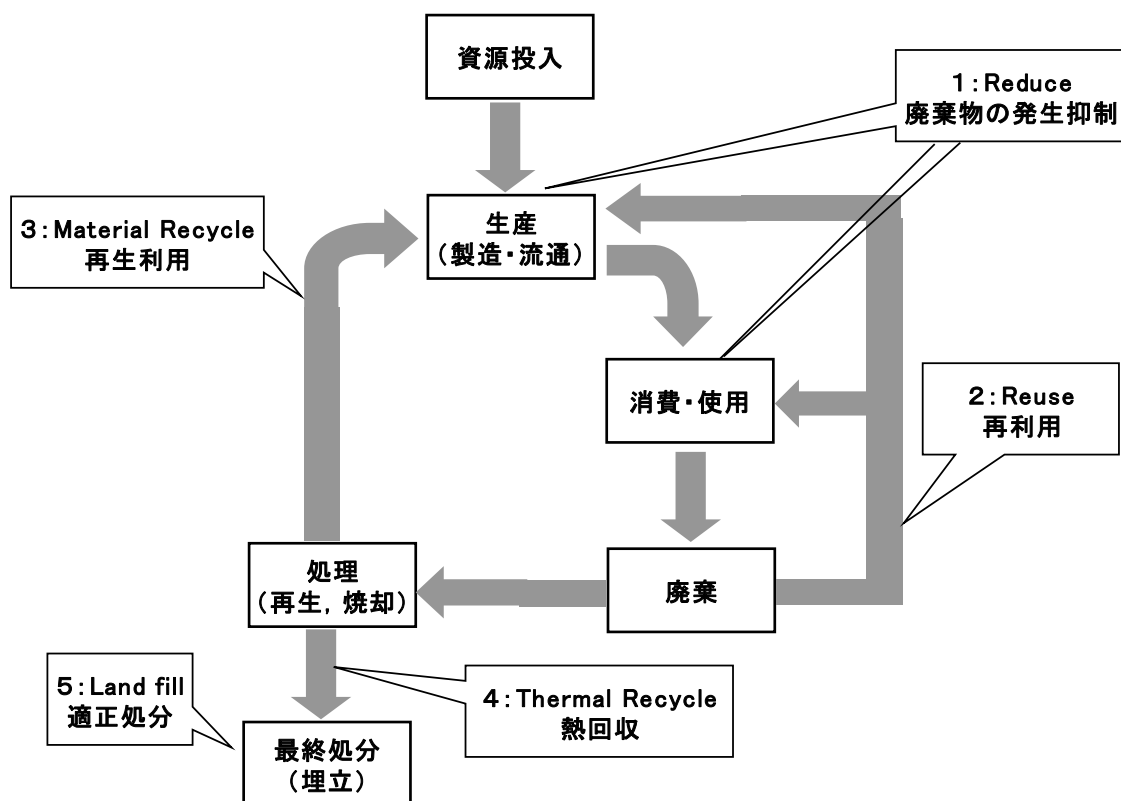


Figure 5 Appearance of recycling society

また、循環型社会形成の推進のために日本の法体系も整備されてきている。**Fig. 6** に循環型社会の形成に関わる法体系を示す。^{1, 2)} “環境基本法” をもとに “循環型社会形成推進基本法” が制定されている。“循環型社会形成推進基本法” は、「物質循環の確保」、「資源の消費抑制」、「環境負荷の低減」を目的としている。次に、廃棄物を適正に処理するための“廃棄物処理法”ならびに、3 R (Reduce, Reuse, Recycle) を推進するための“資源有効利用促進法”が定められている。これらの法を基本として個別に物品の特性に応じた規制が定められており、ビン、ペットボトルに対し、“容器包装リサイクル法”が、エアコン、冷蔵庫、テレビ、洗濯機に対し、“家電リサイクル法”が、自動車に対し、“自動車リサイクル法”が、食品残さに対し、“食品リサイクル法”が、木材、コンクリートに対し、“建設リサイクル法”が定められている。

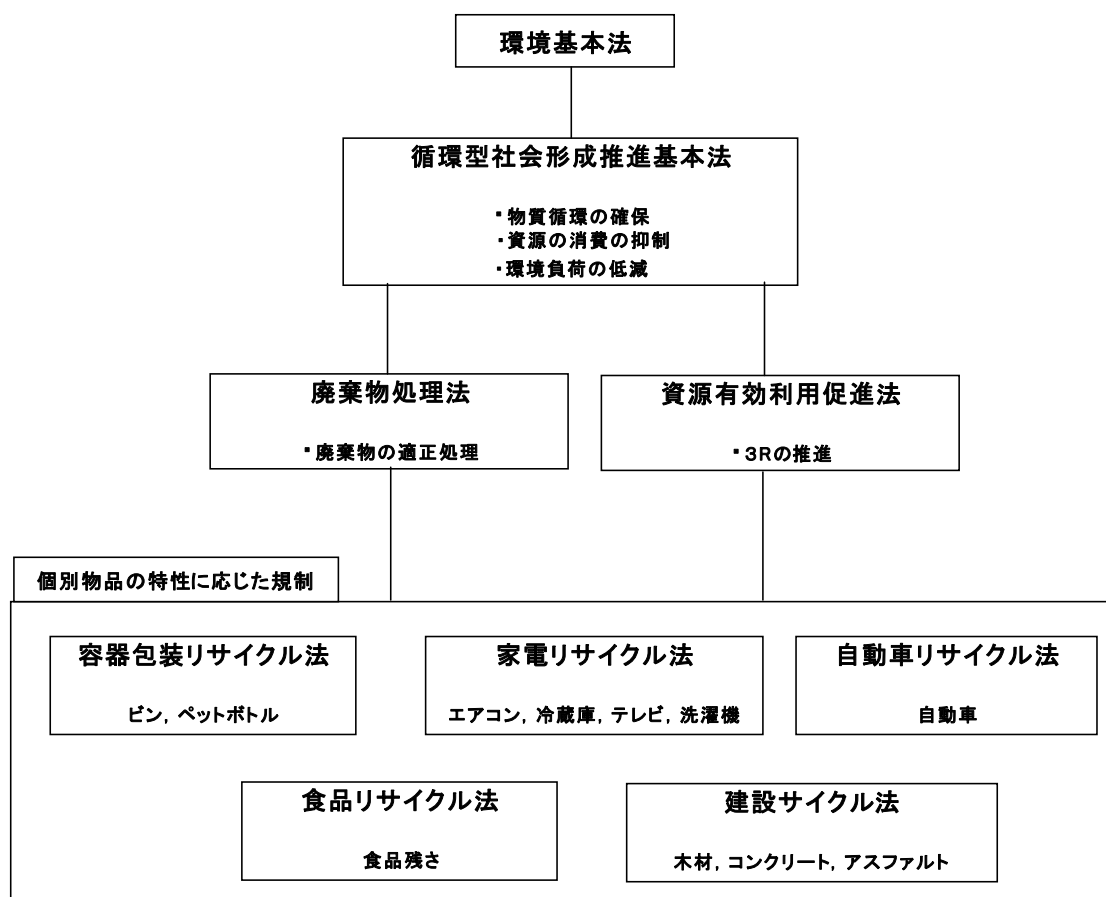


Figure 6 System for promotion of formation of recycling society

以上の背景から、日本の非鉄製錬所は『循環型社会』の構築に貢献するため、技術・インフラ・ノウハウ等を応用し廃棄物を埋立処分しないゼロエミッショ

ンに向けた取り組みを行なっている。特に量的には少ないが付加価値の高いレアメタル（希少金属）等の資源を回収したり，有害廃棄物を無害化したりするなど，独自の技術を利用している。例えば，秋田県北部（小坂町）を始め，非鉄金属鉱山，非鉄金属製錬所において，製錬技術を活用し，廃電子機器や廃基板等に含まれる金，銀等の貴金属や鉛等の重金属の回収・リサイクルを行なっている。**Fig. 7** に日本の非鉄製錬所が行なっている廃棄物処理と回収物の例を示す。廃自動車のシュレッダーダストは Cu, Pb, Zn が含まれており，これらの金属を小名浜共同製錬所（福島県），日鉱三日市リサイクル(株)（富山県）などで回収している。廃鉛バッテリーの Pb は神岡鉱業所（岐阜県）で回収している。溶融飛灰は Zn, Pb, Cu を含んでおり，三池製錬所（山口県），八戸製錬所（青森県）でこれらの金属を回収している。廃基板は Au, Ag, Pt 等のレアメタル，Cu, Pb, Zn を含んでおり非鉄製錬の各製錬所でこれらの金属を回収している。小型バッテリーは Zn, Ni, Cd を含み，東邦亜鉛(株)小名浜製錬所（福島県）でこれらの金属を回収している。このように，各非鉄製錬所において，これまでに処理してきた亜鉛鉱石，鉛鉱石，銅鉱石などからの金属回収技術とその設備を利用して，有害な重金属も含め種々の金属を回収している。³⁻⁶⁾

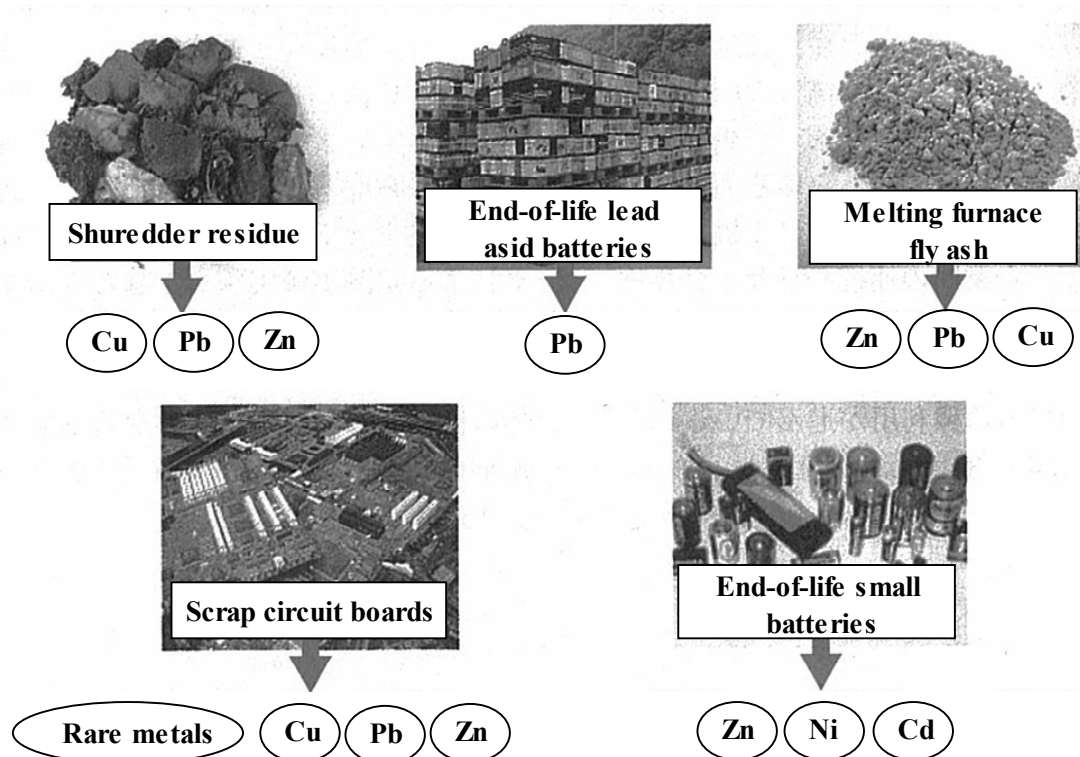


Figure 7 Example of waste disposal and collected items

特に近年，溶融処理による無害化の要望の高い廃棄物として，シュレッダーダスト，石綿含有廃棄物を始め，カドミウム含有廃棄物，鉛含有ガラス，鉛含有ばいじん，低濃度 PCB 含有廃棄物などがあげられる。

シュレッダーダストは，香川県豊島（てしま）で不法投棄が原因と見られる有毒ガス，土壤汚染が発生したため，安全な処分にはシュレッダーダストから Pb 等の重金属を除去し，無害化，減容化を図ることが不可欠であるとの社会的要請が高まった。非鉄製錬所では，このシュレッダーダストを焼却処理し，焼却灰および焼却飛灰から Cu，Pb，Zn を回収することに取り組んでいる。

使用済自動車の処理フローを Fig.8 に示す。¹⁾ 使用済み自動車は，自動車販売業者等の引取業者（ディーラー，整備事業者）から自動車解体事業者に渡り，そこでエンジン，ボディ部品等の有用な部品が回収される。さらに残った廃車ガラは破碎事業者に渡り，そこで Fe，Al，Cu 等の有用な金属が回収される。金属回収後の残さ（シュレッダーダスト，使用済み自動車の処理では ASR（Automobile shredder residue）と呼ばれる）が主に廃棄物として処理される。自動車 1 台当りの重量比で，20～30% 程度が解体業者によって有用部品として回収（Reuse）され，50～55% 程度が素材としてリサイクル（Material Recycle）される。そして，残りの 17% 程度がシュレッダーダストとなる。シュレッダーダストは自動車リサイクル法が 2005 年（平成 17 年）1 月より本格施行される前は，ほとんど埋立処分されていたので使用済み自動車のリサイクル率は 83% 程度であった。自動車リサイクル法施行後はシュレッダーダストのリサイクルに非鉄製錬所を始め各社が取り組み，現状ではシュレッダーダストの埋立処分が 17% から 6% に下がりリサイクル率は 94% 程度となっている。

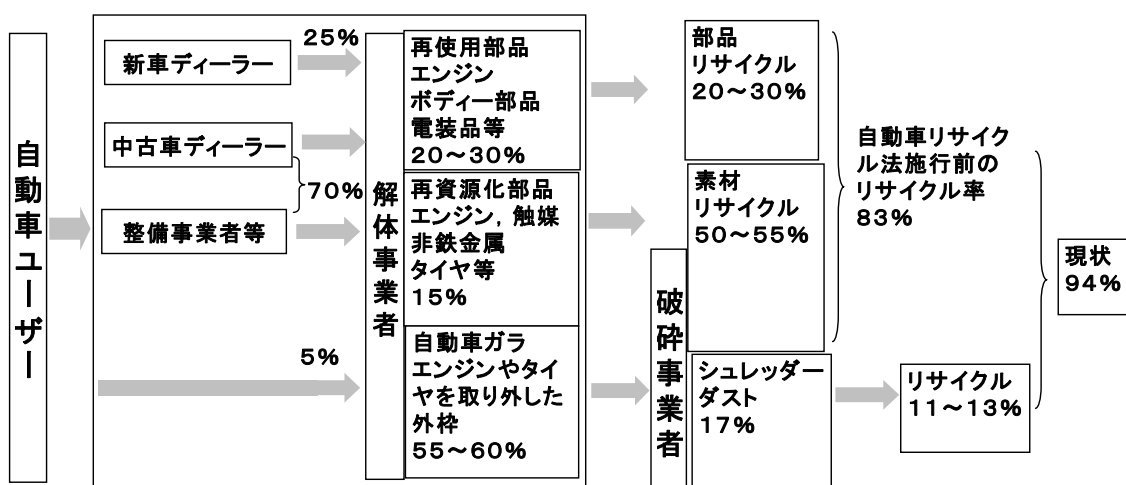


Figure 8 Flow of processing used car

さらに、非鉄製錬所は金属を含まない産業廃棄物に対しても溶融技術を用いて無害化と再資源化に取り組んでいる。その一例として、石綿含有廃棄物がある。石綿は耐熱性等にすぐれているため、建材など多くの製品に使用されてきたが、じん肺、肺がん、中皮腫を引き起こす有害物質として、現在は製造、使用が全面禁止されている。廃棄物処理法では、石綿が建築物に吹き付けられたものや石綿保温材など、大気中に飛散する恐れもあるもの（飛散性石綿廃棄物）を「廃石綿等」として特別管理産業廃棄物に指定している。また、石綿スレートなどの石綿を含む成型板等の廃棄物は「非飛散性石綿廃棄物」に分類されているが、処理時の破壊によっては石綿が飛散する恐れがあり、2005年に環境省はこれらの適正な処理を行なうための指針を示した。「飛散性石綿廃棄物」を最終処分するには、飛散防止のための梱包またはコンクリートを用いた固化による処理をした上で管理型最終処分場に埋立処分する場合と、溶融し石綿の性状を失わせ、通常の産業廃棄物または資源として再利用する場合がある。石綿含有廃棄物は埋立処分では石綿の形状を破壊できないことから溶融処理すべきであると考ええる。特に、2004年以降、社会的に石綿の管理の問題が取り上げられるようになり、2005年に石綿障害予防規則が施行されたことを受けてからは、石綿含有廃棄物を無害化できる溶融処理技術が重要となってきた。⁷⁻⁹⁾

1.2. 非鉄金属製錬技術を利用した廃棄物の資源循環高温プロセスに関する研究の現状と課題

国内の非鉄製錬所は、廃電子機器、廃基板、シュレッダーダスト等に含まれるCu、Au、Ag等の貴金属の回収を行っているが、これらは、Zn、Pb、Cd等の重金属を含んでいる。廃電子機器、廃基板、シュレッダーダスト等を焼却、または溶融処理するとCu等の金属は固体または溶融物として回収されるが、Zn、Pb、Cdは揮発しやすく、飛灰となる。この飛灰はキレート等を混合しPb、Cdの溶出を抑え埋立処分することは可能であるが、長い年月が経過するとPb、Cdが溶出し環境を汚染する恐れがある。よって、亜鉛製錬所でこれらCd含有廃棄物を亜鉛精鉱と同様に処理し、Znを回収する工程でPb、Cdを効率的に分離、回収することが適切であると考ええる。しかし、亜鉛乾式製錬炉のI S P炉（Imperial Smelting Process）ならびに電熱蒸留炉では、Pb、Cdが亜鉛原料に含まれていると、これらが炉内でZnとともに揮発し溶融亜鉛（蒸留亜鉛）に含有され、蒸留亜鉛の品質が低下する問題がある。そこで、亜鉛乾式製錬炉の原料を塊状化する前処理工程である焼結工程でPb、Cdを揮発させ、揮発後、

Pb, Cd が酸化し、固化したダストから Pb, Cd を回収することで亜鉛乾式製錬炉への Pb, Cd の混入量を減少させるとともに Pb, Cd がリサイクルできると考える。溶融した Zn と Pb は溶融状態でも溶離法により容易に分離できることから Cd を亜鉛乾式製錬炉の前工程で回収することが重要であると考え。

次に、シュレッダーダストは Cu 等の貴金属の他、可燃物、塩素を含んでおり、Cu, Pb および Zn 等の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た技術開発が日本の各社（事業者）で行われている。Table 1 にシュレッダーダストの再資源化プロセスの例を示す。

Table 1 Recycling process of shredder residue

	様式	概要	実施事業者
A	分別処理	篩別、選別の技術を組み合わせる	拓南商事 豊田メタル
B-1	(焼却＋溶融)処理	反射炉の熱源として処理し、貴金属をマットで回収する	小名浜製錬所
B-2	(焼却＋溶融)処理	ガス化炉で熱分解後、発生したガスを熱源に溶融する	ジャパンリサイクル 水島エコワークス 青森RER
C	焼却→溶融処理	焼却炉又はガス化炉で、焼却又は熱分解処理し、焼却灰を非鉄製錬炉で処理する。焼却飛灰も非鉄製錬プロセスで処理する。	小坂製錬所 日鉱三日市リサイクル
D	(焼却＋溶融)→溶融処理	キルンで焼却・溶融処理し、発生した残渣を非鉄製錬炉で処理する	直島製錬所
E	乾留処理	外熱キルンで乾留し残渣から金属を分離する	カネムラ
F	熱媒浴(サーモバス)処理	コールタール浴で有機物と金属を分離する	NKK

様式 A はシュレッダーダストを種々の選別を組合せて処理し金属を分離回収するが、可燃物は焼却炉等で焼却している。様式 B-1 はシュレッダーダストを銅製錬反射炉で処理し有機物は熱源として燃焼して、金属はマットに回収しガラス類はスラグ化する。このプロセスは、シュレッダーダストの水分変動により熱バランスが崩れやすいことと、銅原料とともにシュレッダーダストを処理するのでシュレッダーダストに起因するスラグ量が増加し銅原料中の Cu の一部が新たなスラグに移行し Cu の回収率が低下する恐れがある。様式 B-2 はシュレッダーダストをガス化炉で熱分解処理し金属片とガラス類が焼却灰とし、飛灰の大部分はガス化炉で発生したガスを熱源として溶融する。Zn, Pb の低沸点金属は飛灰となりキレートを追加し重金属の溶出を防止した後、埋立処分されている。様式 C は、シュレッダーダストを焼却炉またはガス化炉で処理し、発生した焼却灰、飛灰は隣接した非鉄製錬所で処理し Cu, Pb など

を回収する。様式Dは様式Cのガス化炉を熔融キルンに置き換えたプロセスである。様式Eは様式B-1のガス化炉の役割を外熱キルンに置き換えたものであるが、熱源を必要とする。様式Fはタールに有機物を溶かし金属を分離するプロセスである。

以上の様式において、シュレッダーダスト中のZn、Pbは焼却処理により飛灰に含まれるので、飛灰からZn、Pbを回収するための設備として非鉄製錬ダストからZn、Pbを回収している非鉄製錬所の設備が利用できる様式C、Dが優位であると考ええる。しかし、飛灰からZn、Pbを回収する技術は非鉄製錬技術として確立されているが、シュレッダーダストの焼却処理技術を安定させ、資源リサイクルを推進するには、次の問題点がある。

- ① シュレッダーダストは低融点ガラスと塩素を多く含んでおり、焼却時に焼却炉またはガス化炉内において、ガラスが熔融し炉壁等へ付着する。
- ② シュレッダーダストの焼却時に揮発したZn、Cuを含む熔融塩化物が排ガス道の内壁へ付着する。
- ③ シュレッダーダスト中のアルミニウム(Al)は高温で焼却すると熔融し、スラグまたは焼却灰に含まれ回収できない。

非鉄製錬技術を利用する廃棄物処理プロセスは高温熔融技術に優れており、このプロセスに対して処理ニーズの高い廃棄物として、シュレッダーダスト、Cd含有廃棄物、石綿含有廃棄物があげられる。このように種々の廃棄物を安全に無害化、ならびに再資源化する熔融処理技術の確立が重要と考えている。しかし、廃棄物熔融炉における廃棄物の溶解および固相析出挙動に関する知見は少ないことから、安定した操業を継続する指針を得るためには、熔融スラグに対する基礎的な解析を行い熔融スラグの流動性を評価することが重要であると考ええる。

熔融スラグの流動性は、粘度測定により主に評価されているが、モデルによる粘度推算は、廃棄物熔融炉における流動性を評価する上で大いに役立つと考える。これは、産業廃棄物の成分が種々雑多であり、廃棄物熔融炉のあらゆる熔融スラグの粘度を測定することは困難であるためである。例えば、石綿を含む廃棄物を熔融したスラグの系はCaO、FeO、Fe₂O₃、MgO、K₂O、Na₂O等を含む多成分系のアルミノシリケートスラグである。また、廃棄物熔融炉はフッ化物を含む石膏、工場排水中のFを固定した中和物、Fを含むガラスも熔融することがあるので、スラグ中にCaF₂が含まれている。

相平衡解析ならびに粘度推算モデルを通じて廃棄物熔融炉における熔融スラグの流動性に関する操業指針を得ることは可能になるが、産業

廃棄物は種々雑多であり，組成，含有量は刻々と変化しており，それに伴い熔融スラグの流動性が変化する。そのため廃棄物熔融炉のオンサイトに簡易型の粘度測定装置を設置して粘度の値と温度を迅速に計測することができれば，操業時に熔融スラグの粘度を管理でき，熔融スラグの流動性をより安定させることが可能となる。

1.3. 本研究の目的および構成と内容

本研究では，資源循環型社会を構築するため，非鉄製錬所が長年培ってきた非鉄製錬技術を活用し，廃棄物を無害化するとともに，これらの廃棄物に含まれる Cu 等の有価金属を資源循環する観点から，上述の課題について検討を行ない，『非鉄金属製錬技術を利用した廃棄物の資源循環高温プロセスの開発に関する研究』を行なった。本論文はこれらの成果をまとめたもので7章から構成されている。

第1章では，循環型社会を目指す日本の産業廃棄物処理の現状について知見をまとめ，本研究の目的および構成と内容について述べた。

第2章では，亜鉛製錬における Cd 含有廃棄物の資源循環高温プロセスの構築に関する研究として，亜鉛製錬プロセスの焼結工程における Cd の分離技術を開発するために，

(1) 焼結工程で Cd の揮発率を高め，分離する方策

(2) 排ガス処理工程で Cd を含むダストの回収量を増す方策

に関して検討を行なった。

第3章では，ストーカ式焼却炉ならびにガス化熔融炉によるシュレッダーダストの資源循環プロセスの開発に関する研究として，Table 1 の様式 C について，シュレッダーダストに含まれるプラスチック等の可燃物を焼却または熱分解する装置として (1) ストーカ式焼却炉，および (2) ガス化熔融炉を用いて，‘シュレッダーダストを焼却または熱分解し，発生した焼却灰および焼却飛灰から Cu 等の金属を効率的に回収する技術開発’と‘シュレッダーダストを焼却または熱分解する技術開発’について検討した。まず，ストーカ式焼却炉によりシュレッダーダストの焼却を行ない，その焼却灰および焼却飛灰を既存の亜鉛製錬工程において処理することにより，Cu を Fe-Cu 合金として，Pb を硫酸鉛または鉛地金として，Zn は亜鉛地金として回収する技術開発を行なった。次に，ガス化熔融炉において，1) ガス化炉内における熔融ガラスの炉壁等への付着防止，2) 揮発した Zn, Cu を含む熔融塩化物の排ガス道の内壁への付着防止，3) ガス化炉内での Al を熔融させないシュレッダーダストの焼却

技術の開発を行なった。

第4章では、廃棄物溶融炉の安定操業に及ぼす高温酸化物の液相領域とその流動性の解析として、廃棄物溶融炉の溶融スラグと未溶解物について、流動性測定と熱力学データを利用した相平衡解析を行ない、廃棄物溶融炉の操業に及ぼす高温酸化物の液相領域の酸素分圧および温度依存性とその流動性について解析した。さらに、石綿含有廃棄物の溶融処理について、熱力学データを利用した相平衡解析を行ない、溶融処理条件について検討した。

第5章では、溶融スラグの流動性は SiO_2 濃度が高くなると液相領域でも粘度が高くなり、相平衡解析では流動性を予測できないので、アルカリ酸化物を含む溶融アルミノシリケートスラグの粘度推算モデルの提案を行なった。特に、シリケート融体中の酸素の結合状態を評価するために、熱力学的な手法の代わりに、アルミノシリケート融体中の酸素の結合状態が3種類の結合、すなわち、①Si四面体単位の架橋酸素、②電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオンを持つAl四面体単位の架橋酸素、③Siと結びつく非架橋酸素から成ると仮定し、シリケート融体のネットワーク構造を形成する酸素の結合状態を計算する手法を導入した粘度推算モデルを導出した。同モデルを用いて、アルカリ酸化物を含むアルミノシリケート融体 ($\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-FeO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 系酸化物) の粘度推算を行なった。さらに、 CaF_2 を含む溶融アルミノシリケートスラグの粘度推算を行なうために、シリケート融体のネットワーク構造がCaOにより“切断”されている場合、 CaF_2 の添加によってO-Ca-F結合を形成すると考え、 CaF_2 を含有する溶融シリケート系の粘度の推算のために上記のモデルの拡張を試みた。

第6章では、溶融スラグの粘度測定を目指した落球法による粘度計の開発として、溶融スラグの粘度をオンサイトで測定することを目指した粘度測定方法を検討した。特に粘度測定方法として落球法に着目し、高温用粘度計の開発のための指針を得ることを目的に、常温と高温における基礎実験を行ない、計測方法、装置の形状・大きさなどに関する検討を行なった。

最後に第7章では、本研究成果の総括と今後の研究課題について論じた。

参考文献

- 1) 環境・循環型社会白書 平成 20 年度版, 環境省編, ぎょうせい, (2008)
- 2) 環境・循環型社会白書 平成 19 年度版, 環境省編, ぎょうせい, (2007)
- 3) Annual Report on the Environment and the Sound Material-Cycle Society in Japan 2008, Ministry of the Environment
- 4) 森瀬崇史, 仲雅之, 白鳥寿一: 資源と素材, 123(2007), 194-198
- 5) 赤木進, 青木威尚, 米田寿一, 成迫誠, 日野順三: 資源と素材, 123(2007)No. 12, 199-202
- 6) 城戸繁光: 資源と素材, 123(2007), 208-211
- 7) 中村崇, 柴田悦郎, 白鳥寿一: 廃棄物学会誌, 17(2006), 301-310
- 8) 由田秀人, 秦康之: 廃棄物学会誌, 17(2006), 255-262
- 9) 環境省: インダスト, 22(2007), 2-6

第2章 亜鉛製錬におけるCd含有廃棄物の資源循環高温プロセスの開発

2.1. 緒言

亜鉛製錬所は、亜鉛鉱石を製錬し亜鉛金属（亜鉛地金）を生産しているが、資源循環の観点から、銅製錬所の自溶炉ならびに転炉から発生したCd, Pb, Znを含むダストを湿式処理しZn, Cdを濃縮し回収したCd含有廃棄物（以後、水酸化亜鉛と記述する）、ならびに鉄鋼製錬所の電気炉から発生しPb, Znを含む製鋼ダストからの亜鉛の回収についても重要な役割を果たしている。¹⁻³⁾ ただし、これらのZnを含むリサイクル原料は、Cd, Pbを多く含んでいるため、亜鉛製錬プロセスにおいて、Cd, Pbを効率的に分離し、回収する技術開発が重要であると考ええる。

例えば、筆者が属したN社はS製錬所で銅製錬所の転炉から発生するダストを湿式処理しZnを濃縮させた水酸化亜鉛⁴⁾を製造し、T工場で水酸化亜鉛と亜鉛精鉱を混合して焙焼鉱とし、N製錬所（日鉱亜鉛㈱三日市製錬所（現日鉱三日市リサイクル㈱））で焙焼鉱を高温還元しZnを金属（地金）として回収していた。この水酸化亜鉛はZn以外にCdを多く含み、亜鉛精鉱に対する水酸化亜鉛の配合比率が高まるに連れて、1985年以降、これらの亜鉛原料を焙焼した焙焼鉱中のCd濃度が上昇し、それに伴い、亜鉛蒸留工程の原料となる焼結工程で製造される焼結鉱中のCd濃度も上昇した。Table 1に亜鉛精鉱(Zinc concentration)、水酸化亜鉛(Hydroxide zinc)の分析値の一例を、Fig. 1に焙焼鉱(Calcine)と焼結鉱(Sinter)中のCd濃度の推移を示す。同図より1982年ごろから、銅製錬所から発生するダストを湿式処理して亜鉛を濃縮させた水酸化亜鉛の亜鉛精鉱に対する比率が高まり、1985年以降、これらの亜鉛原料を焙焼した焙焼鉱中のCd濃度が上昇し、それに伴い、亜鉛蒸留工程の原料となる焼結工程で製造される焼結鉱中のCd濃度も上昇した。1986年度に焙焼鉱中のCd濃度が従来の約0.28%から0.30%に上昇したため、焼結鉱中のCd濃度は約0.06%から0.08%まで上昇していることがわかる。焼結鉱のCd濃度が0.1%になると蒸留亜鉛中のCd濃度がJISの規格値0.1%を超える恐れがある。上記のプロセスでは、蒸留亜鉛中のCd濃度が規格値を超えないように、焙焼鉱中のCd濃度を約0.30%以下とするためにCd濃度の高いリサイクル原料である水酸化亜鉛の処理量を下げて他の亜鉛原料を増して原料の配合を調整した。溶融亜鉛メッキの亜鉛地金として使用される蒸留亜鉛中のCd濃度が上昇すると、溶融亜鉛メッキユーザーでの亜鉛メッキの品質低下が懸念されるため、

亜鉛プロセスでは Cd の効率的な除去技術開発が必要となった。^{5, 6)}

Fig. 2 に代表的な金属の蒸気圧を示す。⁷⁾ Cd, Zn の蒸気圧は 900K で $\log Pa = 4, 3$ であり, どちらも揮発しやすい金属である。Zn を高温で還元揮発して回収する乾式亜鉛製錬プロセス (溶鋅炉 (ISP: Imperial Smelting Process) および電熱蒸留炉)⁸⁾ では, Cd が Zn とともに揮発し, 凝縮させた熔融亜鉛中に Cd が混入する。そこで, 溶鋅炉および電熱蒸留炉の前処理工程の原料を塊状化する焼結工程で, 効率的に Cd を揮発させ分離させることが Cd を含む廃棄物および亜鉛リサイクル原料の処理に有効であると考ええる。

本章では, 亜鉛製錬プロセスの焼結工程における Cd の分離について, 次の項目を検討した。

(1) 焼結工程で Cd の揮発率を高め分離する方策の検討

焼結鋅の塩基度を調整することによる Cd 揮発率を制御する技術開発を行なった。

(2) 焼結工程から発生した Cd を含むダストを排ガス処理設備において効率的に回収する方策の検討

焼結工程で揮発除去された Cd を含有するダストの捕集率 (集塵率) を高め, 亜鉛製錬工程内の Cd 循環量を削減するための電気集塵装置の技術開発を行なった。

Table 1 Typical Assay of Zinc concentration and Hydroxide Zinc

	(unit : mass%)							
	Zn	Cd	Pb	Cu	Fe	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Zinc coccentration	15~30	0.05~0.2	0.5~2.0	0.5~2.0	5~15	15~30	5~10	5~10
Hydroxide zinc	25~35	3~5	0.1~0.5	1~3	5~15	-	-	-

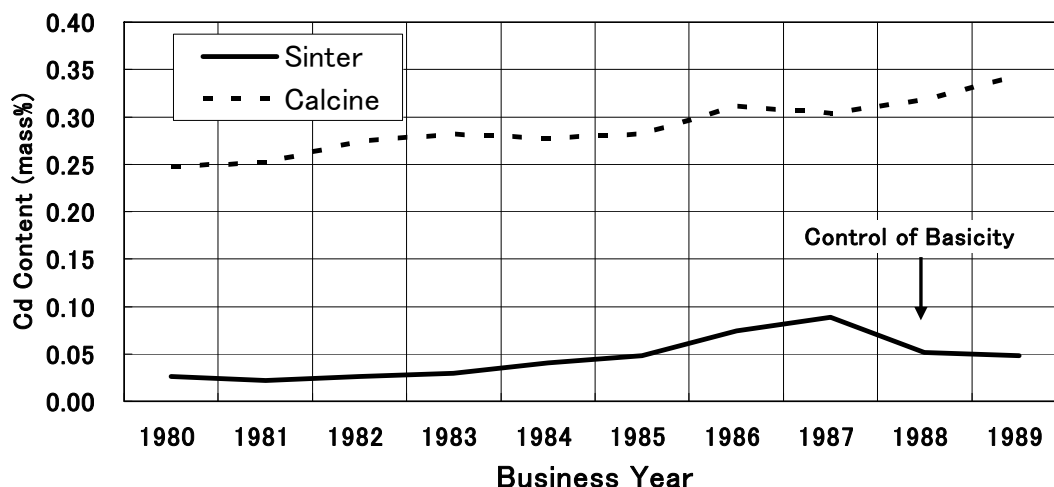


Figure 1 Cd contents in calcine and sinter(1980-1989 business year)

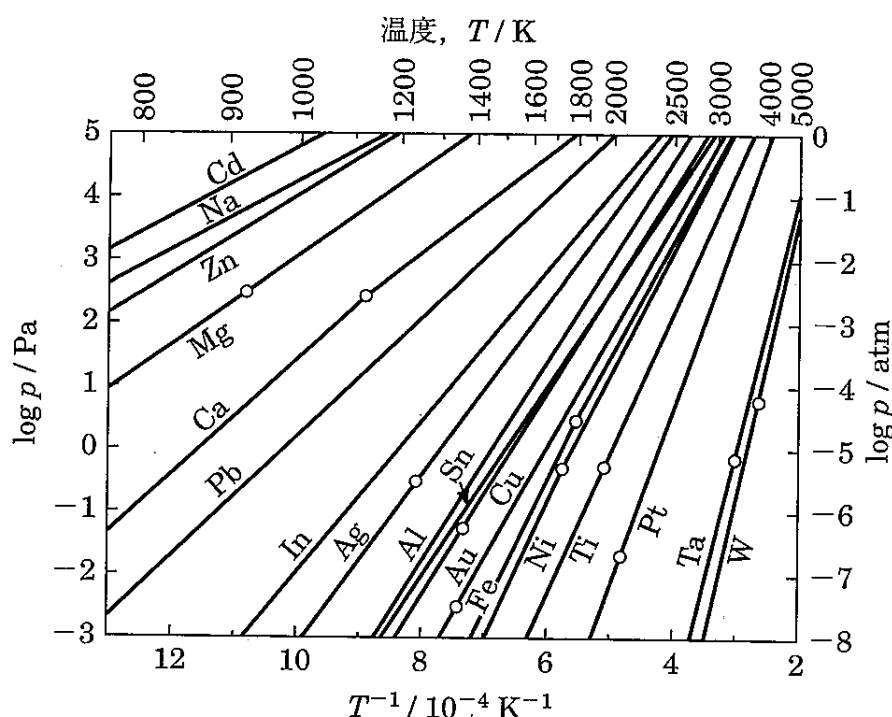


Figure 2 Vapor pressure of various metals

2.2. 亜鉛製錬プロセスについて

2.2.1. 亜鉛製造工程の概要

N製錬所の亜鉛製造工程について述べる。同亜鉛製造工程は、(1)「焙焼工程」、(2)「焼結工程」、(3)「電熱蒸留(電炉)工程」、(4)「精留工程」の4つに大別される。Fig. 3にN製錬所の亜鉛製造工程フローシートを示す。

「焙焼工程」(Roasting)は、T工場にて、亜鉛精鉱(硫化亜鉛、硫化鉄等の混合物)(Zinc concentration)と亜鉛を含有する水酸化亜鉛(Hydroxide Zinc)を混合後、硫黄を酸化除去するため焙焼し、焙焼鉱(酸化亜鉛、酸化鉄等の混合物)(Calcine)を製造する。

次に、「焼結工程」(Sintering)において、焙焼鉱(Calcine)は焼結し、塊状の焼結鉱(Sinter)とする。

「電熱蒸留(電炉)工程」(Distillation)において、焼結鉱(Sinter)を粒コークス(Pea coke)とともに約 1073Kに予熱して電炉(Distillation)に連続装入する。炉内から発生する亜鉛蒸気は、コンデンサーで凝縮させ蒸留亜鉛(PW Zinc: Prime Western Zinc の略)とする。電炉下部からは、未反応コークスとZnが揮発した焼結鉱の揮発残滓の混合物(Residue)が排出される。残滓処理工程(Residue treatment)において、この混合物を篩別、風篩、磁選処理し、未

反応コークスと残留亜鉛を分離、回収する。

蒸留亜鉛は蒸留型亜鉛 (Zn:98.5%) として鑄造するものもあるが、大部分は、「精留工程」 (Refining) に送り、さらに Pb, Fe, Cd を除去し、最純亜鉛 (Zn:99.99%) (SHG Zinc : Special High Grade Zinc の略) とする。最純亜鉛は、最純型亜鉛とする他、合金元素を添加し、調合亜鉛 (Tailored zinc)、ダイカスト合金等の亜鉛基合金 (Zinc based alloy) の製造にあてている。

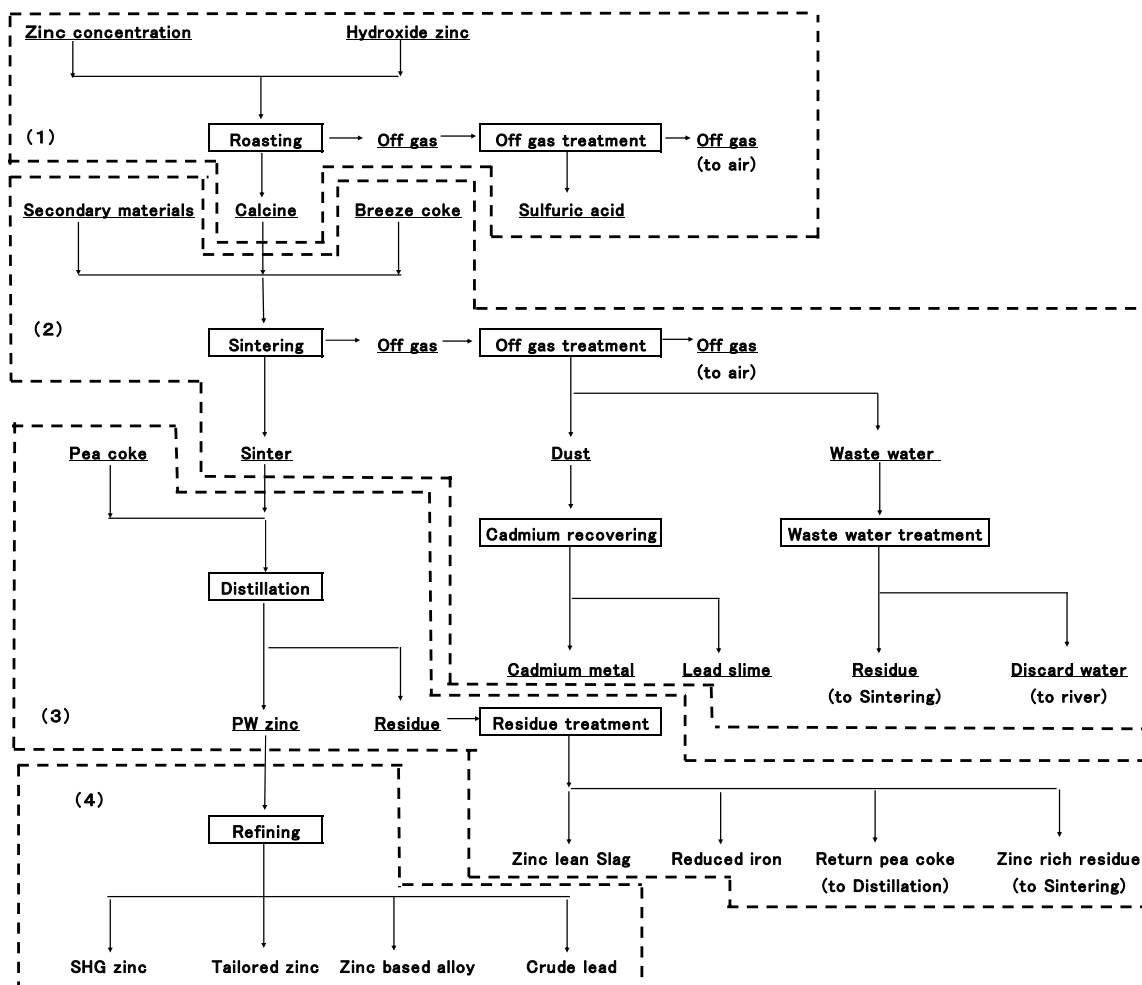


Figure 3 Flowsheet of zinc smelting process in N smelter

2.2.2. 焼結工程の概要

Fig. 4 に焼結工程 (Sintering process) のフローシートを示す。焼結工程は、原料の塊状化と原料中に含まれている Pb, Cd, S を除去するための工程である。焙焼鉱 (Calcine) は、粉コークス (Breeze coke)、工程繰返物 (含 Zn 残滓、集塵ダスト等) (Return furnace residue)、自身繰返物 (焼結鉱の粉状物) (Return fine sinter) 等と調合し、パグミル (Pug mill) とドラム式ペレタイザー (Pelletizer) を用いて、調湿、造粒する。造粒後、ドワイトロイド式焼結機 (Sintering machine) で焼結し、焼結鉱 (Sinter) を製造する。焼結鉱は、破碎、篩別による粒度調整後、電炉工程 (Distillation) に送る。自身繰返物 (Fine sinter) とは、焼結鉱の粒度調整時に発生する焼結鉱の粉状物である。焼結排ガスは、電気集塵機 (Electrostatic precipitator) で Pb, Cd 等の揮発成分を主体とする焼結ダスト (Dust) を捕集し分離する。次に中和塔 (Absorbing tower) を通し、亜硫酸ガスを吸収除去し、湿式電気集塵機 (Mist Electrostatic precipitator) を通して大気放出する。焼結ダストは、ダスト処理工程で処理し、Pb は硫酸鉛 (Lead slime) として、Cd は Cd 地金 (Cadmium metal) として回収する。焙焼鉱中の Cd は、焼結工程において、80% が揮発し焼結ダストに移行するが、20% は焼結鉱に残留する。焼結鉱中の Cd は、電炉工程において、揮発し、一部、蒸留亜鉛に入る。この Cd は、蒸留亜鉛の鑄造工程では除去できないので、亜鉛製品の品質維持の面から、焼結鉱の Cd 濃度は 0.10% 以下に管理する必要がある。そのためにも、焼結工程において、極力 Cd を揮発除去するとともに、揮発した Cd をできるだけ工程内で滞留、循環させず、回収することが Cd を含む廃棄物、原料処理に有効であると考ええる。

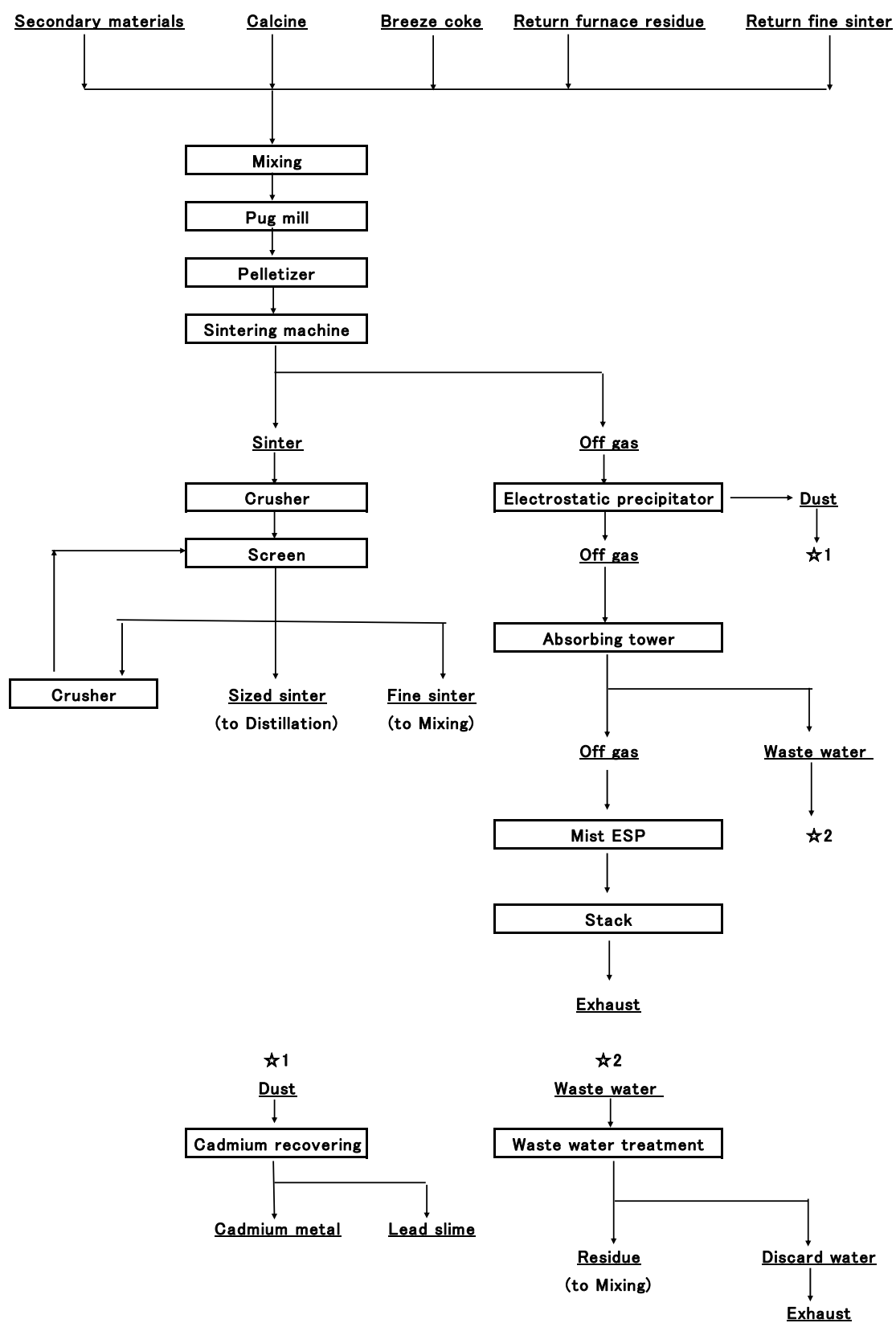


Figure 4 Flowsheet of sintering process in N smelter

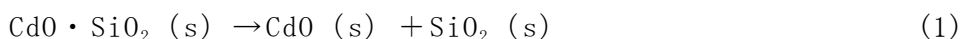
2.3. 焼結鉍の塩基度を調整することによるCd揮発率を制御する技術開発

2.3.1. Cdの揮発反応の考え方

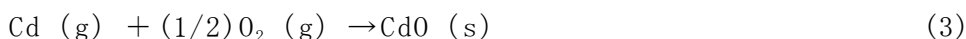
焼結工程におけるCdの揮発は、次の反応による。下記の反応式で(s)は固体を、(g)はガス体を示す。

①焼結機でCdは還元揮発する。

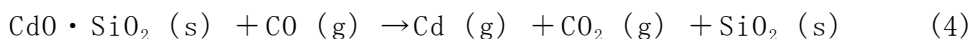
水酸化亜鉛中のCdは焙焼工程で酸化され、亜鉛精鉍中のSiO₂と結合し焙焼鉍中ではCdO・SiO₂の形態で存在していると考えられる。CdO・SiO₂が分解し、CdOがCOで還元される。



②揮発後、排ガス中の酸素でCdは酸化する。



①の反応は、(1)式と(2)式を合成すると(4)式となる。

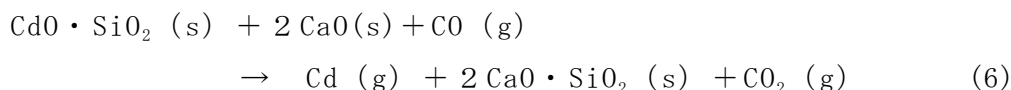


Cdを揮発させるために(4)式の反応を進めるには、Cdの平衡蒸気圧は高いことから、焼結鉍のSiO₂(s)の活量を下げること、CO₂の分圧を下げる可以考虑される。焼結工程の操業ではCO₂の分圧の調整は困難であることから、焼結鉍のSiO₂の活量を下げることが有効であると考えた。

この手段として、焼結の原料に塩基性酸化物を添加し安定な化合物を形成させSiO₂の活量を下げCdOを分離することに着目した。塩基性酸化物としてはNa₂O, K₂O, BaO, SrO, CaOなどがあるが安価なCaOを使用することにした。CaOを添加し、次式により(1)式の反応で生じるSiO₂をCaOと結合させて安定な化合物を生成させる。



(4)式と(5)式を組み合わせることにより、(6)式の反応となる。



次の(7)式に示す焼結鉍の塩基度(CaO/SiO₂)を高めるように焼結鉍へのCaOを添加することで、Cdの揮発率を高められることが期待できる。

$$\text{焼結鉍の塩基度} = \frac{\text{焼結鉍のCaO濃度(mass\%)}}{\text{焼結鉍のSiO}_2\text{濃度(mass\%)}} \quad (7)$$

2.3.2. 焼結鉱の塩基度を変化させる実験計画

焼結鉱の塩基度を 0.35～0.45 から 0.80～1.00 まで段階を踏んで変化させ、焙焼鉱 (Calcine)、焼結鉱 (Sinter)、焼結ダスト (Dust) 中の Cd 濃度の変化を調べた。Table 2 に焼結鉱の塩基度を変化させた際の実験条件を示す。焙焼鉱、焼結鉱、焼結ダスト中の Cd 濃度とそれらの量の動きから、Cd の除去に対する焼結鉱の塩基度の影響を調査した。Run 1 は焼結鉱の塩基度を 0.35～0.45, Run 2 は焼結鉱の塩基度を 0.50～0.70, Run 3 は 0.80～1.00 とした。

Table 2 Design of experiment that changes degree of basicity of sinter

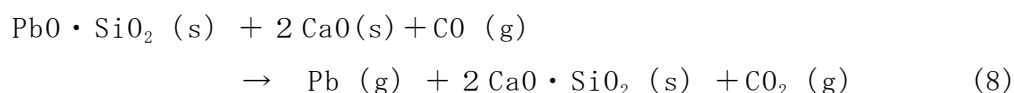
Run No.	Composition in sinter		
	SiO ₂ (mass%)	CaO (mass%)	basicity
Run1	7.0～8.0	3.0～3.5	0.35～0.45
Run2	6.0～7.0	3.5～4.5	0.50～0.70
Run3	5.0～6.0	4.0～5.0	0.80～1.00

2.3.3. 実験結果

(1) 焼結鉱の塩基度と焙焼鉱と焼結鉱中の Cd 濃度の比

焼結鉱の塩基度に対する焼結鉱中の Cd 濃度と焙焼鉱中の Cd 濃度の比の関係を Fig. 5 に示す。焼結鉱中の Cd 濃度と焙焼鉱中の Cd 濃度の比は、焼結鉱の塩基度が 0.35～0.45 の時に 0.28～0.33, 焼結鉱の塩基度が 0.50～0.70 の時に 0.15～0.28, 焼結鉱の塩基度が 0.80～1.00 の時に 0.11～0.21 と減少している。これは、焼結鉱の塩基度を上昇させることにより焼結鉱中の SiO₂ の活量が低下し、その結果、焼結鉱中の Cd が揮発しやすくなったためと考える。

また、Pb は PbO として SiO₂ と結合しやすいが、Cd 同様に CaO を添加し焼結鉱の塩基度を高めることで (8) 式の反応が期待できる。



焼結鉱の塩基度に対する焼結鉱中の Pb 濃度と焙焼鉱中の Pb 濃度の比の関係を Fig. 6 に示す。焼結鉱の塩基度を上昇させると焼結鉱中の Pb 濃度と焙焼鉱中の Pb 濃度の比が減少している。Cd と同じように、焼結鉱の塩基度を上昇させることにより焼結鉱中の SiO₂ の活量が低下し、その結果、焼結鉱中の Pb が揮発しやすくなったためと考える。

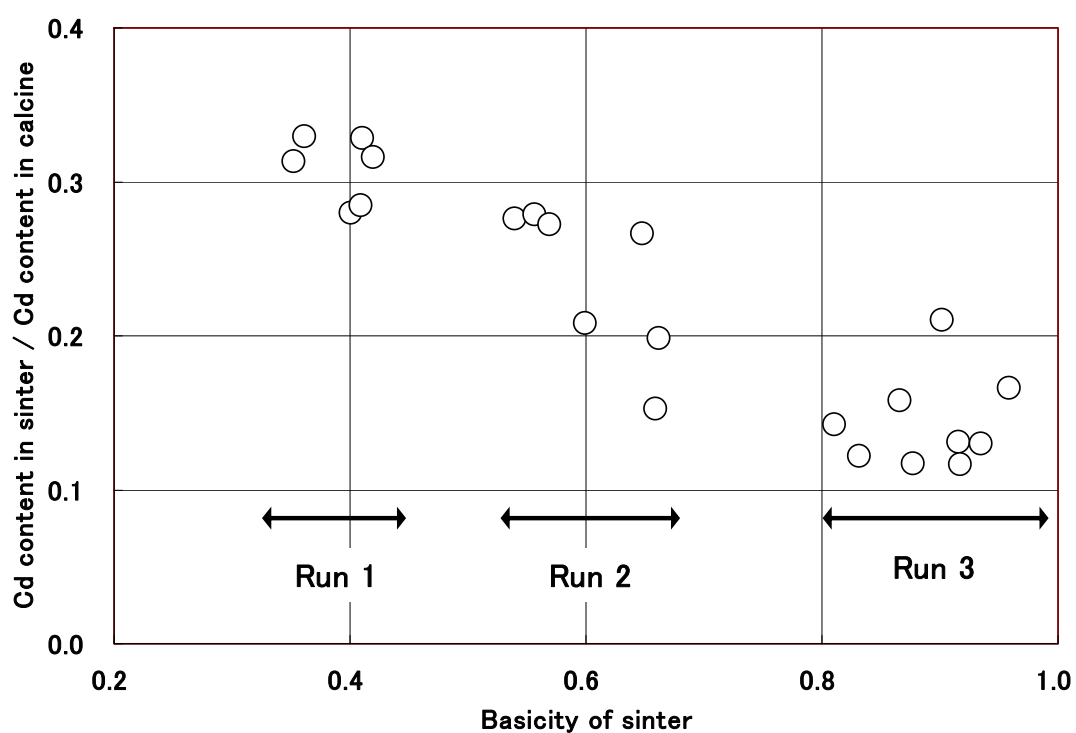


Figure 5 Relationship between basicity of sinter and Cd content in sinter / Cd content in calcine

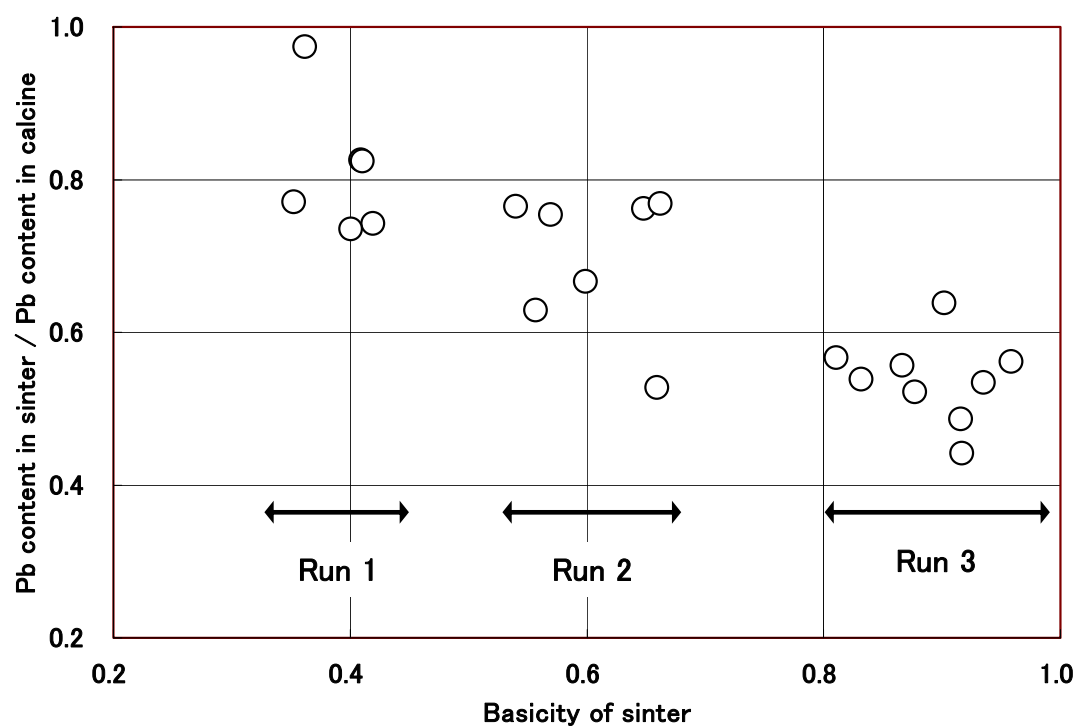


Figure 6 Relationship between basicity of sinter and Pb content in sinter / Pb content in calcine

(2) 焼結鉍の塩基度と Cd の焼結鉍への残留率

焼結鉍の塩基度に対する Cd の焼結鉍への残留率を検討した。Cd の焼結鉍への残留率は R_{cd} として次式で定義した。

$$R_{cd} = S_{cd} / (S_{cd} + D_{cd}) \times 100$$

R_{cd} : Cd の焼結鉍への残留率 (%)

S_{cd} : 焼結鉍中の Cd 量 (t/月)

D_{cd} : ダスト中の Cd 量 (t/月)

Fig. 7 に R_{cd} と焼結鉍の塩基度の関係を示す。**Fig. 7** より、焼結鉍の塩基度が 0.5 の時、 R_{cd} は 30%程度であるが、焼結鉍の塩基度が 0.9 の時、 R_{cd} は 20%程度となり、焼結鉍の塩基度が高くなるほど R_{cd} は減少している。**Fig. 7** から、焼結鉍の塩基度を高くすることで、焼結鉍の Cd が揮発しやすくなっていることがわかる。

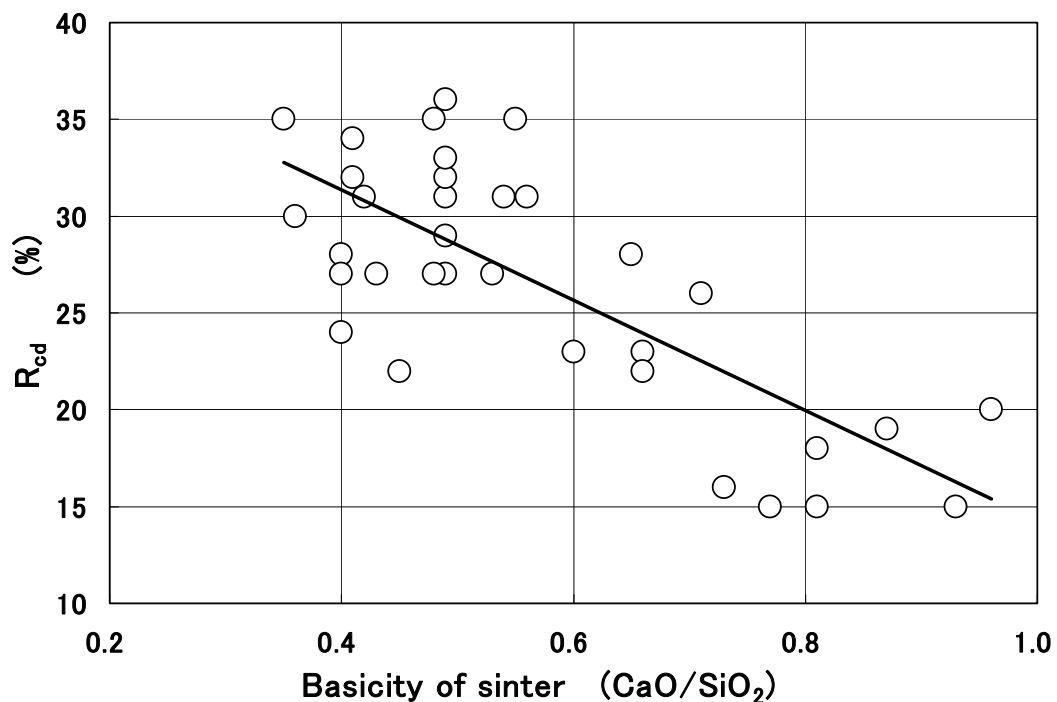


Figure 7 Relationship between R_{Cd} and the basicity of sinter

2.4. 電気集塵機で Cd を含有するダストの捕集率を高める技術開発

2.4.1. 電気集塵機の Cd を含有するダストの捕集率を高める考え方

Fig. 8 に N 製錬所の Cd バランスを示す。焼結工程へ焙焼鉱に含まれた Cd (①) が 38t/月 装入され、焼結機、排ガス処理、Cd 回収工程から繰返される Cd (②) の 76t/月 と混合され焼結機に装入される。焼結機で焼結されることにより、焼結機に装入された Cd の 114t/月の内、60%が揮発し、排ガス (⑤) に 68t/月 が移行し、残り 40%の内、11 t/月 が焼結鉱 (④) に、35 t/月 が粉状のシンタに含まれ焼結機へ繰り返される。排ガスに含まれた Cd の 55%がダスト (⑧) として 38t/月 が回収される。ダストは Cd 回収工程で処理され、Cd 地金 (⑬) として 32t/月 が回収される。しかし、焼結機、排ガス処理などから焼結機に繰り返される Cd 量 (②) が 76t/月 もあり、繰返率 (繰返量 (②) /装入量 (①)) が 200%もある。焼結機では Cd の 68 t /月 が揮発し排ガス中 (⑤) に移行しているにも係らず、排ガス処理設備でダストとして回収されず、焼結工程への再び繰返される量 (⑨) が 30t/月 もあり、揮発した Cd の 44%(⑨/⑤) が繰返されている。この排ガス処理から繰返されている Cd 量を削減すれば、焼結工程 (③) の Cd 装入量が減り、結果として焼結鉱 (④) の Cd 量が減少し、蒸留亜鉛 (⑦) の Cd 量が減り、蒸留亜鉛の Cd 濃度が下がる。よって、排ガス中の Cd をダストとして回収できる量 (⑧) を増すことで、蒸留亜鉛の Cd 濃度を高めず、かつ Cd 地金の回収量を増すことが期待できると考えた。

焼結工程の排ガス処理設備からの Cd 繰返量が多い原因は、排ガス処理設備の電気集塵方式にあると考えた。Fig. 9 にダストの見掛け電気抵抗率と電気集塵機の集塵効率等、集塵機の特性を示す。⁹⁾ Fig. 9 より、ダストの見掛け電気抵抗率が $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると電気集塵機で逆電離現象が発生し、その結果、荷電が不安定となり集塵効率が低下する。逆電離現象とは、集塵極に付着したダストの電気抵抗率が高い場合にダスト層を流れる電流が増加すると層内に著しい電界を生じダスト層内で絶縁破壊を引き起こす現象をいう。この現象が生ずると (ア) ダストの負の電荷の中和、(イ) 電流の異常増加が起こり、集塵効率が低下する。

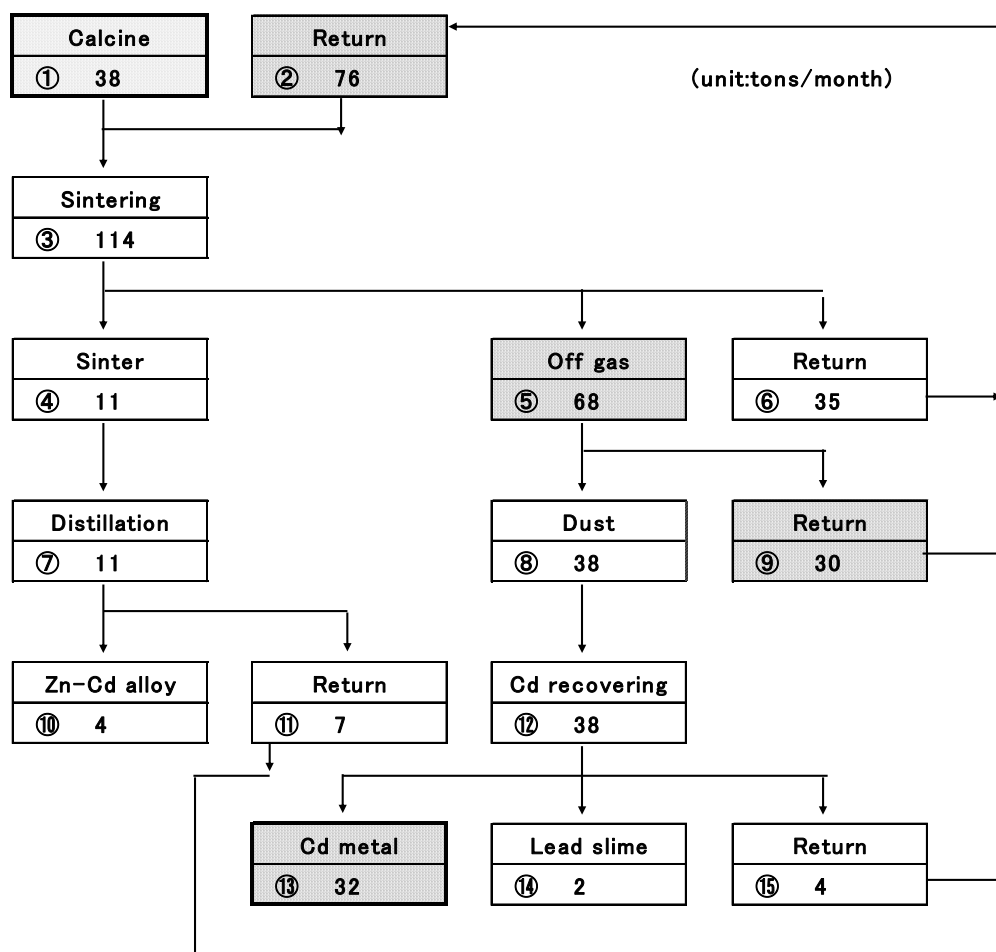


Figure 8 Material balance of Cd

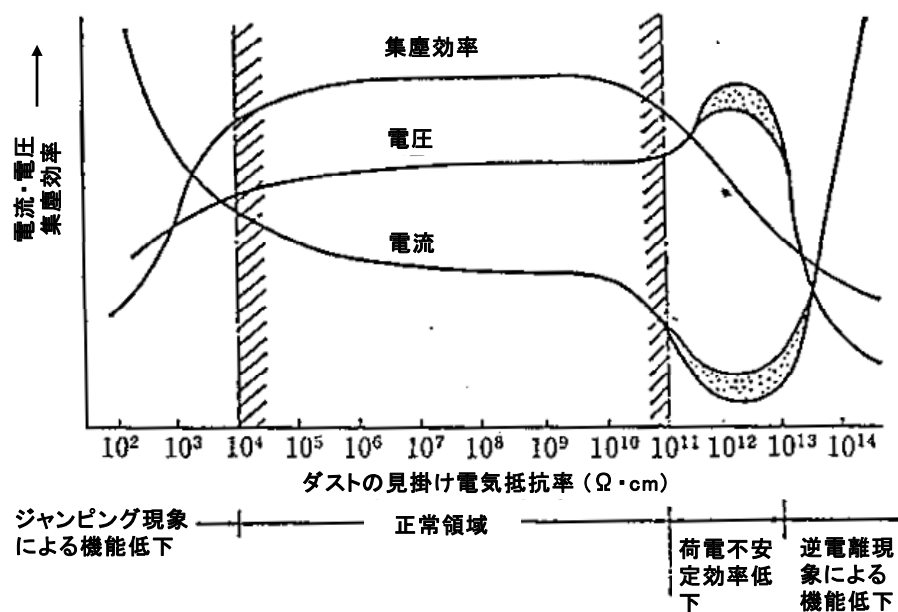


Figure 9 Apparent electric resistivity of dust and characteristic of electrostatic precipitator

Table 3 に亜鉛製錬の焼結ダストの化学成分、平均粒子径、見掛け比重を示す。焼結ダストは Zn, Pb, Cd の酸化物を主体に形成されている。平均粒子径は $0.8 \mu\text{m}$ 、見掛け比重は 0.3 である。**Fig. 10** に焼結ダストの見掛け電気抵抗率を示す。見掛け電気抵抗率は最大値より低い低温側ではダスト表面への水分や SO_3 などの付着による表面伝導が主であり、高温側ではダストの体積伝導が主となり、温度上昇に従ってダスト層の見掛け電気抵抗率が減少する。**Fig. 10** においてもガス中の水分を高めるとダストの見掛け電気抵抗率が低下していることがわかる。一般的なダストは 423~473K 前後で見掛け電気抵抗率は最大値を示すが、焼結ダストの場合、370~420K で最大値を示し、一般的なダストより最大値を示す温度が約 50K 低い。市販されている粉状の試薬を用いて、焼結ダストの主となる成分である酸化亜鉛、酸化鉛、酸化カドミウムの見掛け電気抵抗率を測定した。**Fig. 11** に酸化亜鉛、**Fig. 12** に酸化鉛、**Fig. 13** に酸化カドミウムの見掛け電気抵抗率を示す。**Fig. 11~13** と **Fig. 10** を比較すると、焼結ダストは酸化鉛と同じ傾向を示しており、酸化鉛がダストの見掛け電気抵抗率を高めていると考える。実際の焼結ダストの見掛け電気抵抗率が酸化鉛より 1~2 桁高い理由は、排ガス中の金属蒸気が温度低下とともに急激に凝縮して微粒子となっていることが影響していると考えられる。N 製錬所の排ガス処理設備の入口における通常操業の排ガス温度は 453K、水分は 5~10vol% であるので、ダストの見掛け電気抵抗率が $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ である。1965 年ごろの電気集塵技術では電気集塵機で集塵が可能なダストの見掛け電気抵抗率は $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であったので、**Fig. 10** からわかるように、焼結ダストの見掛け電気抵抗率を $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とするため、ガス温度 333K、水分 20vol% とする必要がある。そこで、排ガスをガス温度 333K、水分 20vol% とするため、電気集塵機の前に調湿塔を設置し、水噴霧により排ガスを冷却し、ほぼ飽和水蒸気圧となるまで調湿後、電気集塵機へ導入しダストを集塵していた。調湿とは、ガス中の水分を飽和水蒸気圧程度まで高めることと定義する。

Fig. 14 に従来（改善前）の電気集塵方式（以下、湿式型電気集塵機と記載する。）の概略図を示す。**Fig. 14** の調湿塔 (Spraying tower) は 373K 以下で水を多量に噴霧しガス中の水分を飽和状態とするため、排ガス中の Cd を含むダストの 40% が蒸発しなかった水 (Drain) に混入していた。このダストを含む水は焼結工程で処理するため、焼結機への Cd 繰返量を増大させる大きな要因であった。

上記の問題を解決するため、排ガスを調湿する時に水 (Drain) を発生しない電気集塵方式、すなわち、ガス中の水分を飽和状態とせず、極力、高温で集

塵する方式（以下，乾式型電気集塵機と記載する。）に変更し，Cd 繰返量を削減することを考えた。乾式型電気集塵機でダストの集塵効率を高く保つために，次の項目について，これらを調べる実験を行なった。

① 乾式型電気集塵機における排ガスは，温度 450K，水分 10%程度となり，**Fig. 10** でダストの見掛け電気抵抗率が $10^{13} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ となる。電気集塵機の極板に付着するダスト層を薄くし，逆電離現象の発生を抑えることが可能な乾式型電気集塵機に変更する。

② ダストの集塵効率を高めるためには，**Fig. 10** より排ガスの水分を高めるとダストの見掛け電気抵抗率が下がることから，適度な排ガスの水分が必要であるが，過剰な水分は水を発生するため，乾式型電気集塵機を導入し，さらに適度な水分となるように加湿し，ダストの見掛け電気抵抗率を下げる。加湿とは，ガス中に水を噴霧し，飽和水蒸気以下でガス中の水分を少し高めることと定義する。

③ 高温でダストの粒子径が細かくなり，飛散しやすくなることから，粒子径を大きくし飛散を抑える。このため，排ガスを加湿しダストの粒子を凝集させ見掛けの粒子径を大きくする。

Table 3 Properties of Flue Dust

Moisture	Chemical composition (%)				Average particle size (μm)	Apparent specific gravity
(%)	Zn	Pb	Cd	S		
0.2	10	38	15	5	0.8	0.3

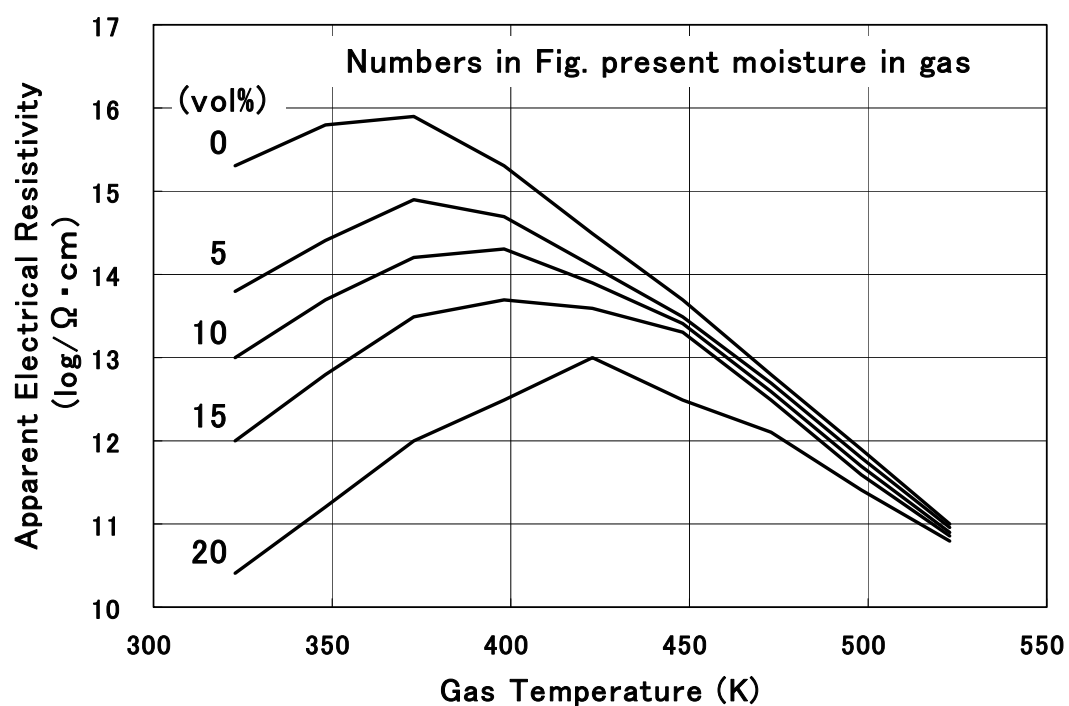


Figure 10 Apparent electrical resistivity of flue dust ($\rho - T$ characteristic)

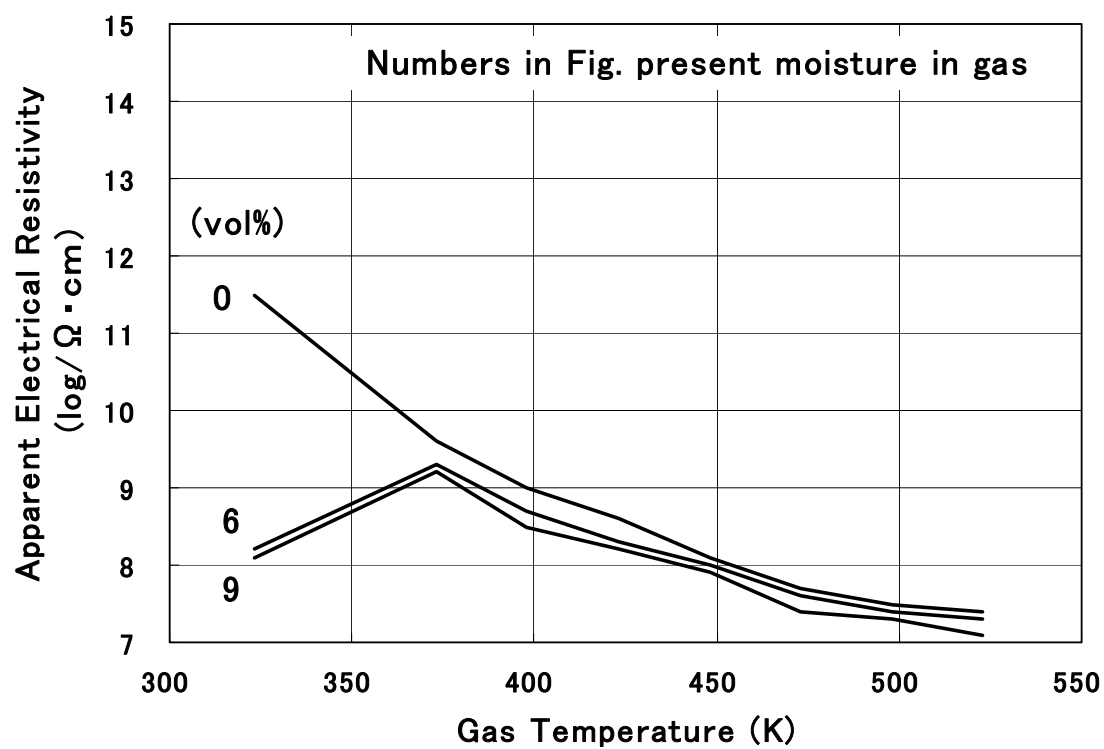


Figure 11 Apparent electrical resistivity of ZnO

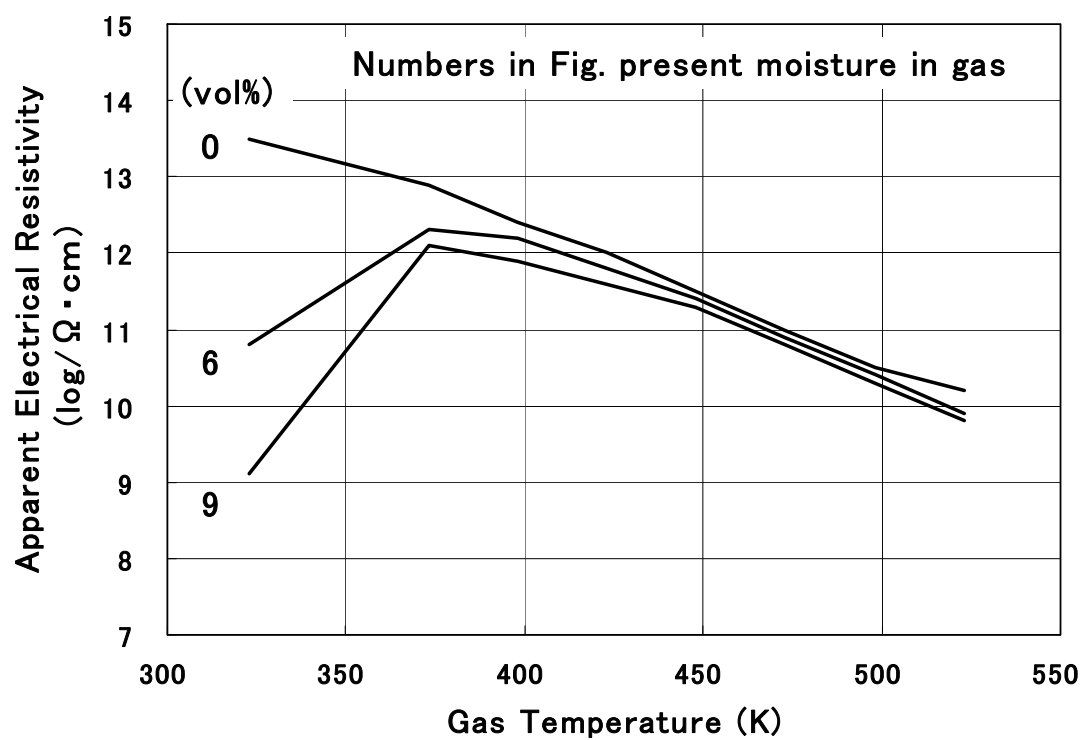


Figure 12 Apparent electrical resistivity of PbO

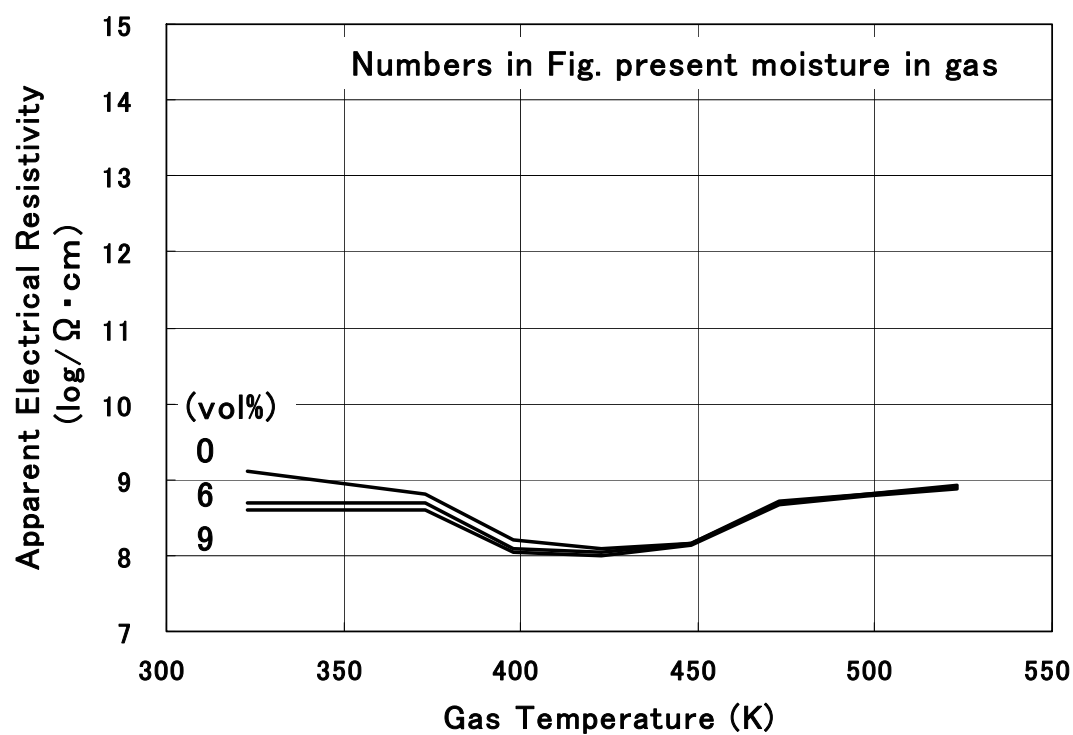


Figure 13 Apparent electrical resistivity of CdO

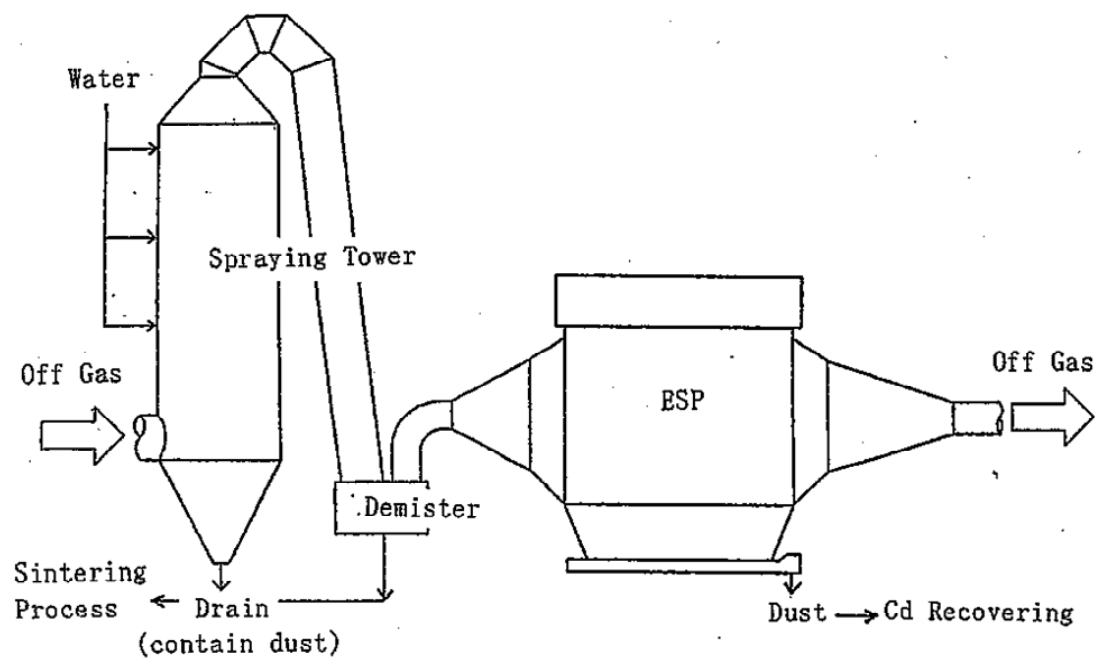


Figure 14 Schematic drawing of conventionally-used ESP system

2.4.2. 実験計画

(1) 電気集塵方式の変更

ダストの見掛け電気抵抗率が $10^{13} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ となることに対応するため、乾式型電気集塵機として石炭火力発電の高電気抵抗率ダスト用に開発された移動電極形電気集塵装置⁹⁻¹¹⁾を使用することにした。

Fig. 15 に乾式型電気集塵機の概略図を示す。Fig. 16 に入口側の固定電極形と出口側の移動電極形の乾式型電気集塵機の構造を示す。⁹⁾ 入口側は従来と同じ固定電極形、出口側は移動電極形となっている。移動電極形電気集塵装置は集塵極にダストを付着させたまま集塵極を垂直方向に移動し、集塵極が電気集塵機下部へ移動した時に、ブラシにより掻き落とし集塵極表面をきれいにすることで逆電離を抑える。従来は湿式型電気集塵機を2基運転していたが、その内、1基を乾式型電気集塵機に変更した。処理ガス量は乾式型電気集塵機側 $60,000 \text{Nm}^3/\text{h}$ 、湿式型電気集塵機側 $40,000 \text{Nm}^3/\text{h}$ である。Fig. 17 に乾式型電気集塵機を設置した焼結工程の排ガス処理フローシートを示す。

(2) ダストの見掛け電気抵抗率を下げる実験

焼結機上を物質（調合物）が進行するにつれて乾燥から焼成（焼結）に反応が進む。焼結機前半は乾燥、後半は焼成が主となるので、焼結機の進行方向でダストの生成機構、生成速度が異なり、ダスト性状に差があると思われた。そこで、焼結機の A:前側、B:中間、C:後側でダストを採取しダストの電気抵抗率を比較した。前述の Fig. 17 にサンプリング場所（A:前側、B:中間、C:後側）を示す。さらに、排ガス中の水分のダスト性状への影響を確認するため、排ガスに加湿する実験を行なった。Fig. 18 に排ガスの加湿実験装置を示す。水をポンプで加圧し約 $300 \mu\text{m}$ の噴霧粒子径で排ガスに吹き込んだ。

(3) ダストの飛散を抑える実験

電気集塵機の集塵率に影響する因子で排ガス温度の他に排ガスの相対湿度がある。排ガスの相対湿度を高めるとダストの粒子同士が吸着しやすくなり、ダストの粒子が凝集しダストの見掛けの粒子径が大きくなるのでダストの再飛散（電気集塵機で極板に付着したダストを回収する際に再びガス中に飛散する現象）を抑えることができる。排ガスの相対湿度を調整し、電気集塵機の出口ダスト濃度の変化を調べた。なお、排ガスの相対湿度は次式で定義される。

$$\text{排ガスの相対湿度(\%)} = \frac{\text{排ガスの水蒸気圧(mmHg)}}{\text{排ガスの飽和水蒸気圧(mmHg)}} \times 100$$

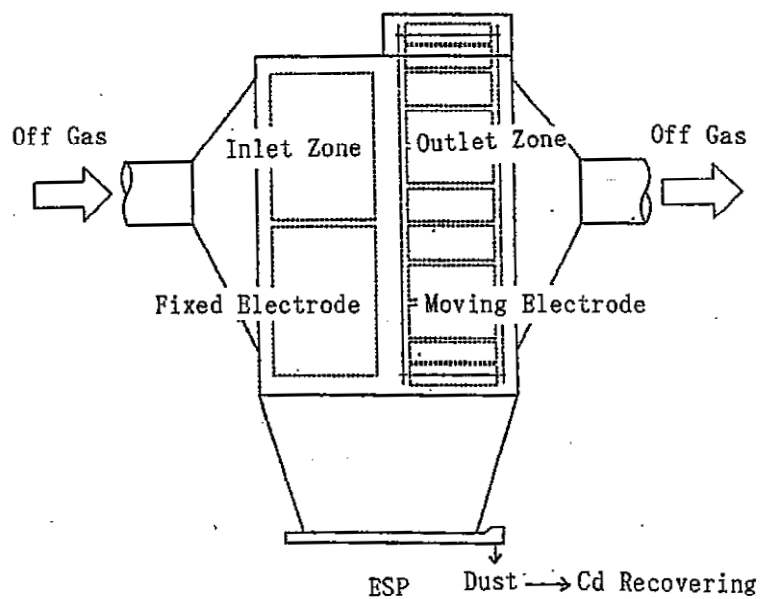


Figure 15 Schematic drawing of dry-type ESP system

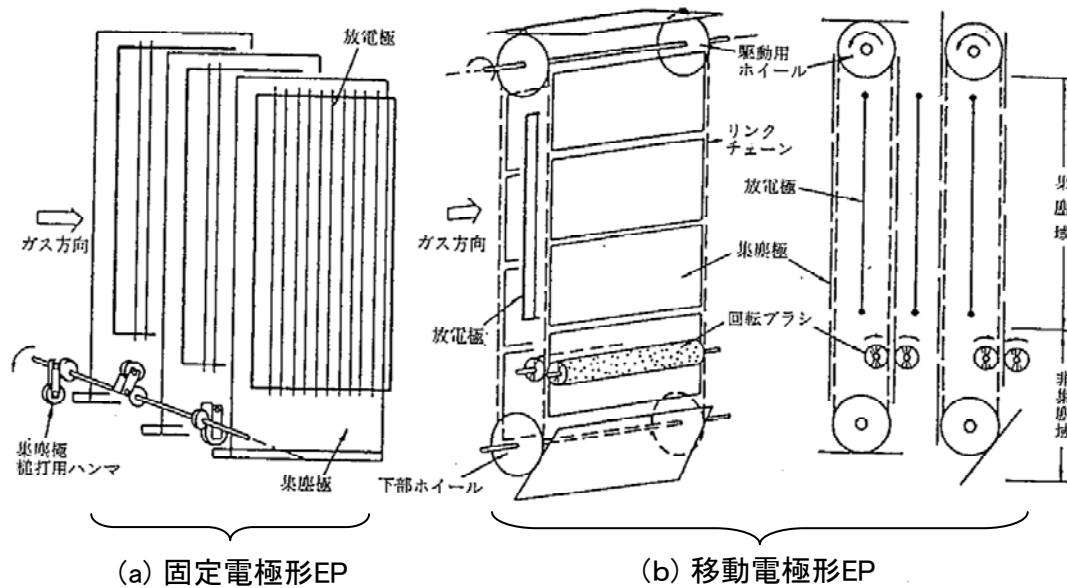


Figure 16 Structural comparisons of Electrostatic precipitator of fixed electrode and moving electrode

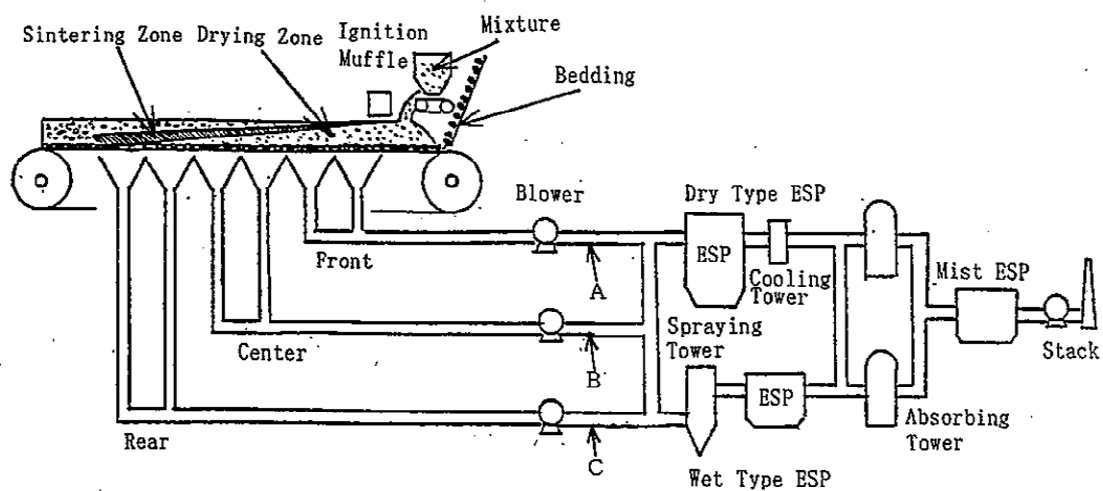


Figure 17 Flow sheet of improved off gas treatment process

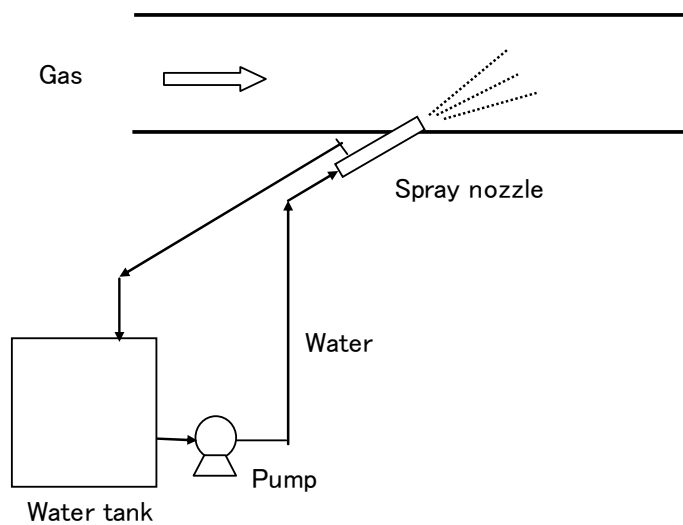


Figure 18 Experimental apparatus of adding humidity in off gas.

2, 4, 3. 実験結果

Table 4 に焼結機の A, B, C のサンプリング箇所におけるダストの分析値を示す。Table 4 より、A は B, C より S 濃度がやや高めであるが、Zn, Pb, Cd 濃度にあまり差はないことから、組成による差はないことがわかる。次に、Fig. 19 に焼結機の A, B, C のサンプリング箇所におけるダストの見掛け電気抵抗率の比較を示す。Fig. 19 より、ダストの見掛け電気抵抗率は A が最も低いことがわかる。これは、A は排ガス温度が低く、水分が高いことから相対湿度も大きいので、Zn, Cd 等の揮発した金属蒸気が急激に凝縮することと、生成したダストが凝集したことによりダストの比表面積が小さくなったため、その結果として電気抵抗率が小さくなったと考える。

Fig. 20 に加湿によるダスト電気抵抗率の変化を示す。加湿により、ダストの電気抵抗率が約 1 桁減少することがわかる。Fig. 16 のサンプリング箇所 C で加湿することにより、サンプリング箇所 A とほぼ同じダストの見掛け電気抵抗率とすることができた。

また、Fig. 21 に光学顕微鏡で観察した加湿前と加湿後のダストを示す。ダストの粒子径は加湿前が 0.1mm 以下であるが、加湿後は 0.2～0.5mm となっている。これは、加湿によりダスト粒子が凝集したためであると考ええる。

Fig. 22 に排ガスの相対湿度とコットレル出口ダスト濃度の関係を示す。排ガスの相対湿度が 0.4 の時、出口ダスト濃度は 0.5～1.5 であったが、排ガスの相対湿度が 0.5 程度から出口ダスト濃度が急激に減少する。そして、相対湿度が 1.0 から 1.5 の範囲では出口ダスト濃度が 0.05～0.1g/Nm³ となった。

以上のことから、排ガスの相対湿度を上昇させるとダストの電気抵抗率の低下とダストの凝集性が向上し、その結果、ダストの集塵率が向上することが明らかになった。

Table4 Chemical composition of flue Dust in A,B,C

Position	Moisture	Chemical composition (%)			
	(%)	Zn	Pb	Cd	S
A	1.5	12.4	34.3	15.1	6.2
B	0.2	13.2	38.5	15.0	3.5
C	0.2	15.1	38.9	13.1	3.4

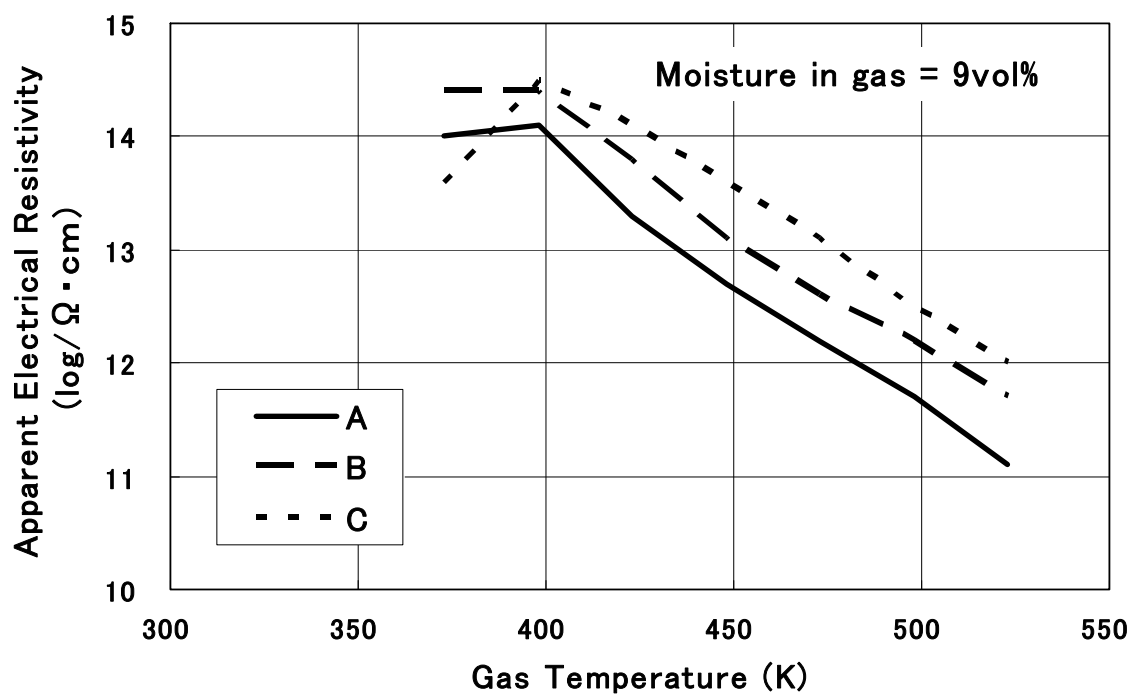


Figure 19 Comparison of apparent electrical resistivity of dust sampled at various positions in sintering machine.

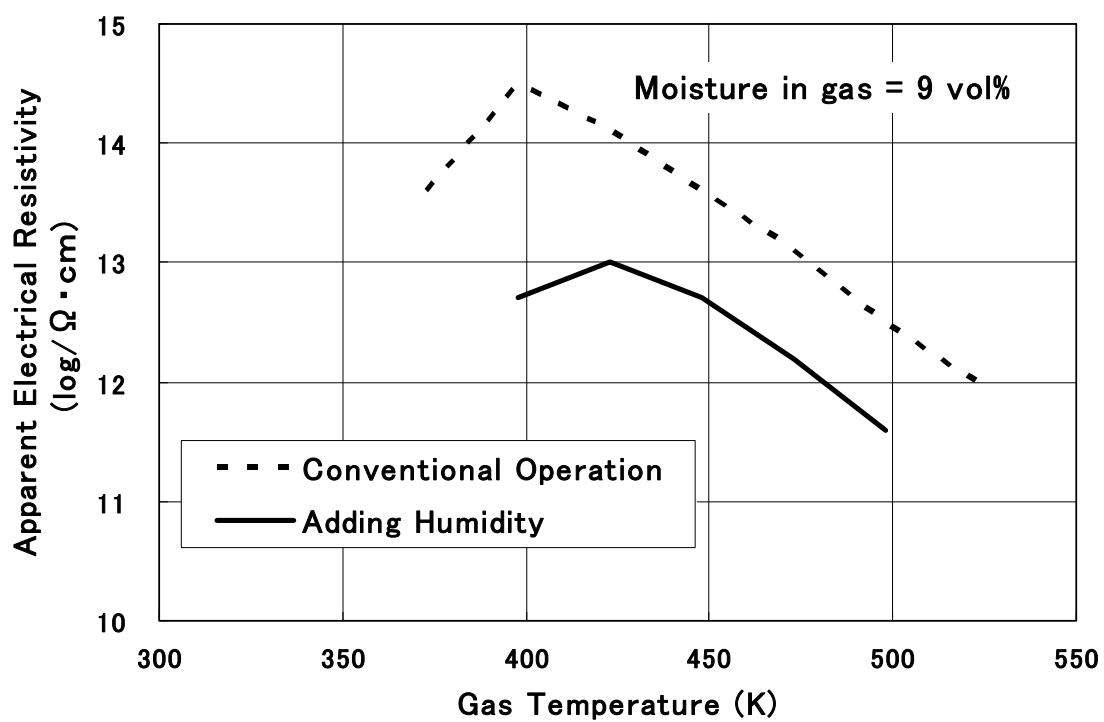
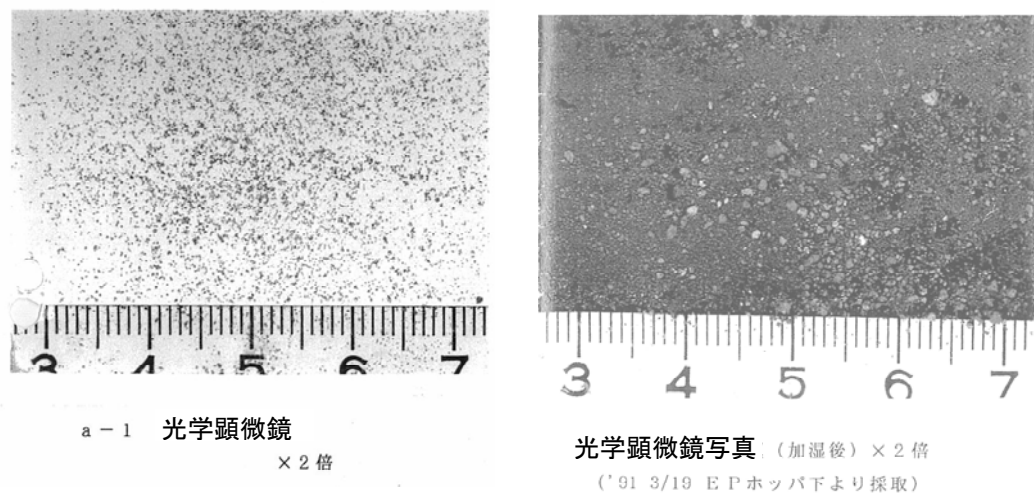


Figure 20 Change in apparent electrical resistivity of dust by adding humidity in off gas.



a) Conventional operation

b) Adding humidity

Figure 21 Particle size of dust by adding humidity in off gas.

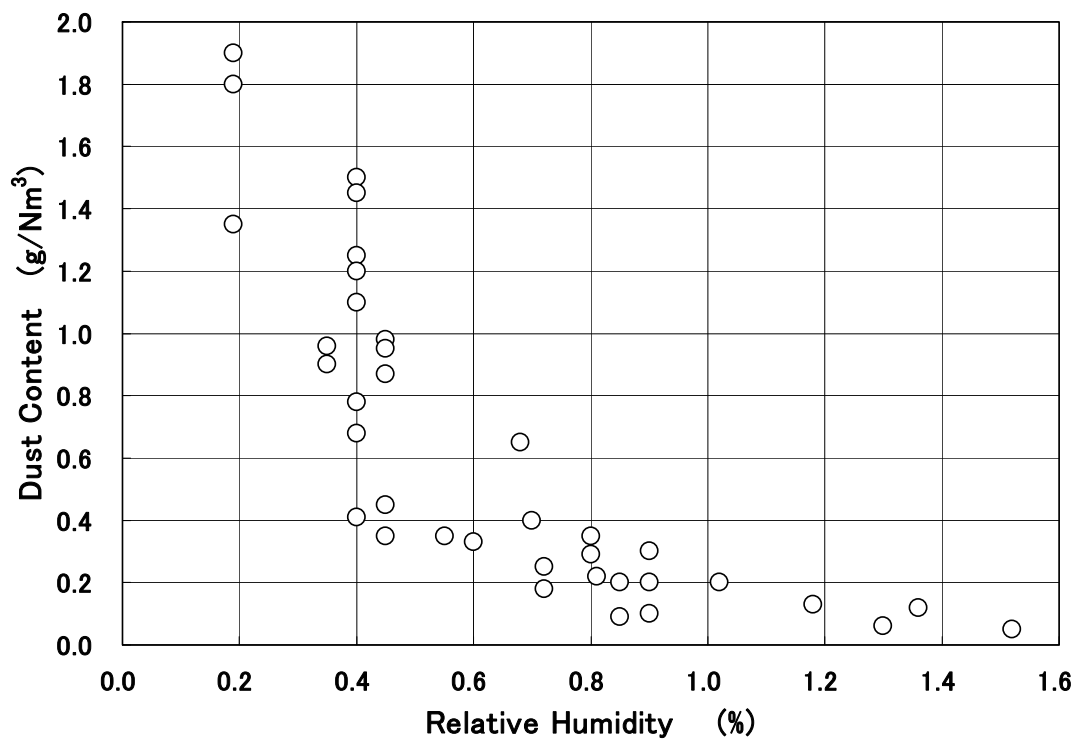


Figure 22 Relationship between relative humidity in off gas and ESP outlet dust content

2.4.4. 乾式型電気集塵機を使用時の Cd バランス

Fig. 23 に N 製錬所の乾式型電気集塵機を使用した場合の Cd バランスを示す。

但し、焼結機から発生する排ガスは、ガス量の 60% が乾式型電気集塵機、残り 40% は湿式型電気集塵機で処理した。

焼結工程へ焙焼鉱に含まれた Cd 量 (①) が Fig. 8 の湿式型電気集塵機を使用した場合と同様、38t/月 装入される。Fig. 8 と Fig. 23 を比較し以下のことがわかった。

(a) 湿式型電気集塵機使用時では排ガス処理設備でダストとして回収されず、揮発した Cd の 44%(⑨/⑤) が焼結機に繰り返されていたが、乾式型電気集塵機を使用した場合、揮発した Cd の 20%(⑨/⑤) に減少した。その結果、排ガス処理設備から焼結工程への再び繰返される量 (⑨) が 30t/月から 10 t/月に減少できることがわかった。

(b) 焼結機、排ガス処理などから焼結機に繰り返される Cd 量 (②) は湿式型電気集塵機使用時の 76t/月から、乾式型電気集塵機使用時は 45t/月に減少し、繰返率 (繰返量 (②) / 装入量 (①)) が 200% から 120% に減少できることがわかった。

(c) 焼結工程の Cd 装入量 (③) が湿式型電気集塵機使用時の 114t/月から乾式型電気集塵機使用時は 83t/月減り、焼結鉱 (④) の Cd 量が 11t/月から 8t/月減少していることがわかった。その結果、蒸留亜鉛 (⑦) の Cd 量が減り、蒸留亜鉛の Cd 濃度を下げられることがわかった。

(d) 焼結工程の Cd 負荷 (③) を乾式型電気集塵機使用時も湿式型電気集塵機使用時の 114t/月とすると、焙焼鉱に含まれ Cd 量 (①) を 38t/月から 52 t/月 ($38 \text{ t/月} \times 114\text{t/月} \div 83\text{t/月}$) に増すことができ、Cd 地金の回収量を 32t/月から 44 t/月 ($32 \text{ t/月} \times 114\text{t/月} \div 83\text{t/月}$) に増すことができる。これにより、Cd を含むリサイクル原料の処理量の増が期待できる。

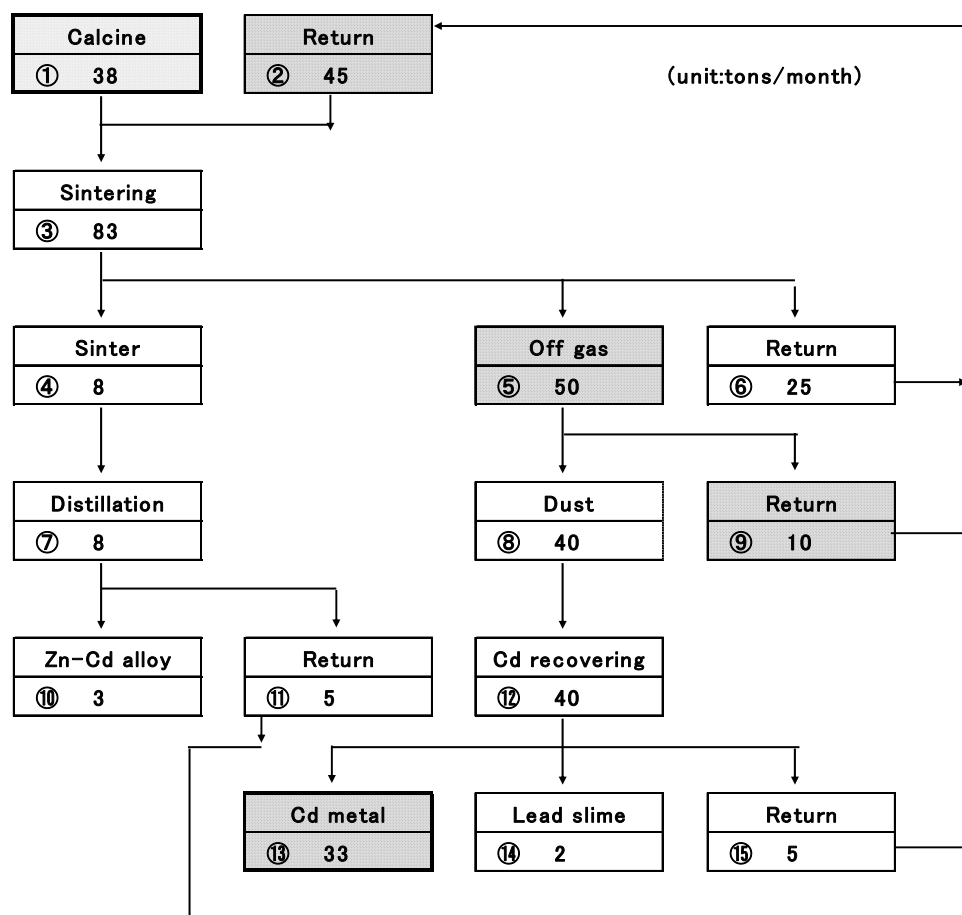


Figure 23 Material balance of Cd after improvement of off gas treatment equipment

2.5. 結言

Zn を高温で還元揮発し回収する乾式亜鉛製錬プロセスでは、Cd が Zn とともに揮発し、凝縮させた熔融亜鉛中に Cd が混入する。そこで、溶鉱炉および電熱蒸留炉の前処理として原料を塊状化する焼結工程で、効率的に Cd を揮発させ分離させることが Cd 含有廃棄物およびリサイクル原料の処理に有効であると考えた。

本章では、亜鉛製錬プロセスの焼結工程における Cd の分離について、次の項目を検討した。

(1) 焼結工程で Cd の揮発率を高め、分離する方策の検討¹²⁾、すなわち、焼結鉱の塩基度を調整することによる Cd 揮発率を制御する技術開発を行なった。

(2) 焼結工程から発生した Cd を含むダストを排ガス処理設備において効率的に回収する方策の検討¹³⁾、具体的には、焼結工程で揮発除去された Cd を含有するダストの捕集率を高め、亜鉛製錬工程内の Cd 循環量を削減するための電気集塵装置の技術開発を行なった。

その結果、

(1) 焼結鉱の塩基度と Cd 揮発率に関係があり、CaO を添加し焼結鉱の塩基度を高めることで焼結工程の Cd の揮発率を高めることを明確にし、焼結工程の Cd 揮発技術を確立した。

(2) 焼結工程の排ガス処理工程から繰り返される Cd 量を削減するため、湿式型電気集塵機と乾式型電気集塵機を比較した。湿式型電気集塵機はガス温度を下げ、調湿するので、調湿時に発生した水に Cd が混入し排ガス処理工程から焼結機に繰り返していたが、乾式型電気集塵機は水を発生しないので、排ガス処理工程から繰り返される Cd 量を削減できることがわかった。また、乾式型電気集塵機は排ガスの相対湿度を高めるほど集塵率がよくなる傾向があることがわかり、排ガスの相対湿度を水が発生しないように加湿して高めることにより、焼結ダストの見掛け電気抵抗率を下げ、かつ、ダストの凝集性をよくすることで、乾式型電気集塵機の集塵率を高められることを明確にし、新たな集塵技術を開発した。

以上の成果を利用することによって、亜鉛製錬プロセスの焼結工程における Cd 分離技術を向上させ、N 社の Cd 含有廃棄物の Cd の資源循環量を改善前の約 1.4 倍に増した。

参考文献

- 1) 永井克彦, 松本康弘, 渡邊弘志 : 資源と素材, 123(2007), 162-165
- 2) 野田眞治 : 資源と素材, 123(2007), 166-169
- 3) 竹脇正広, 尾島康夫 : 資源と素材, 109(1993)No. 12, 184-189
- 4) 石川峯生 : 資源と素材, 109(1993)No. 12, 43-48
- 5) 川端輝満 : 資源と素材, 109(1993)No. 12, 79-84
- 6) 西川昌輝 : 資源と素材, 109(1993)No. 12, 49-54
- 7) 金属製錬工学, 日本金属学会編, 丸善, (1999), 79-81
- 8) 金属製錬工学, 日本金属学会編, 丸善, (1999), 159-163
- 9) 大浦忠, 三坂俊明 : 静電気学会誌, 6(1990), 451-458
- 10) 大塚真 : 公害と対策, 12(1986)80-84
- 11) 矢野敏明, 榊原貞夫 : 配管技術, 1(1986)13-138
- 12) K. Sakamoto, M. Ogasawara, Y. Miyabayashi : Metallurgical Review of MMIJ, 7(1990)108-121
- 13) K. Torii, M. Ogasawara, Y. Miyabayashi : Metallurgical Review of MMIJ, 9(1992)112-125

第3章 ストーカ式焼却炉ならびにガス化溶融炉によるシュレッダーダストの資源循環プロセスの開発

3.1. 緒言

廃自動車は解体後、エンジン、バッテリー、タイヤ等の部品が回収したのち、シュレッダー事業者を持ち込まれ破砕処理される。また、廃家電（廃電気機械器具）についてもシュレッダー事業者を持ち込まれたものは、同様に破砕処理される。これらは、シュレッダーにより破砕処理された後、Fe ならびに Cu, Al 等の非鉄スクラップを選別し回収しているが、その残渣は、廃プラスチック類、金属屑、ガラス屑および陶磁器屑の混合状態で排出される。これが、一般にシュレッダーダストと呼ばれるものである。（廃棄物処理及び清掃法では、自動車等破砕物という。） Fig.1 に廃自動車、および廃家電の処理フローを示す¹⁾。

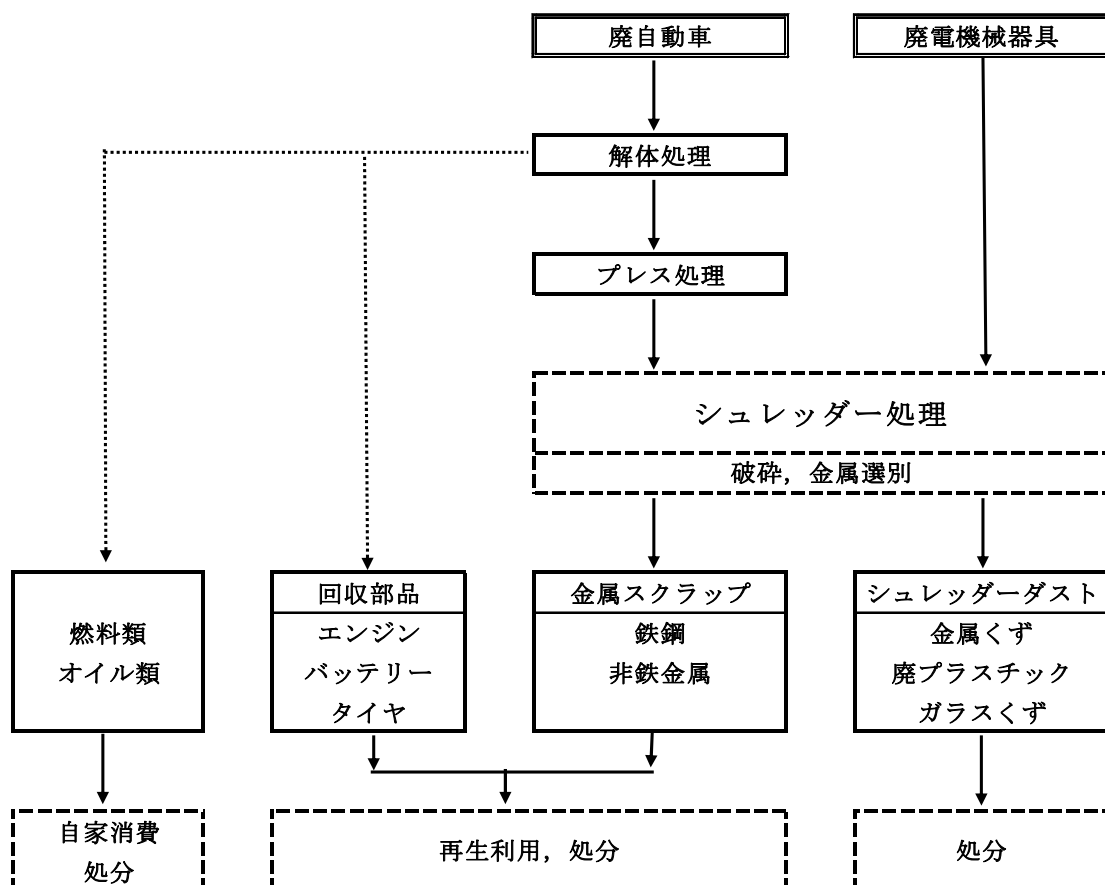


Figure 1 Processing flow of abolition car and discarded home electronic appliances¹⁾

シュレッダーダストは、Pb 等の重金属を含有しているため、溶出試験により有害物質が検出されることがあり、環境汚染が懸念される。また、香川県豊島（てしま）では、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毒ガス、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、従来、「安定型最終処分場」へ埋立処分されていたが、「廃棄物の処理および清掃に関する法律施行令」が改正され、1995 年 4 月より「管理型最終処分場」（遮水シート等で浸出液による地下水への汚染を防止し、廃水処理設備を完備したもの）に埋立処分することが義務付けられた。しかしながら、管理型最終処分場の残余容量が少ないことが社会問題化しており、新たな処分場を建設する場合も、周辺住民の理解を得る必要があり、行政（知事等）から管理型最終処分場の建設の許可を得ることは困難な状況にある²⁾。そこで、シュレッダーダストの安全な処分にはシュレッダーダストから重金属を除去し、無害化、減容化を図ることが不可欠であるとの社会的要請が高まってきた。

資源リサイクルの観点からも、廃自動車からのシュレッダーダストは、国内で 1995 年には、年間約 120 万トン発生しており、その大部分が「管理型最終処分場」に埋め立てられている。シュレッダーダストに Cu 3.0%，Zn 0.5%，Pb 0.3%を含有しているとする、年間で Cu 3.6 万トン、Zn 0.6 万トン、Pb 0.4 万トンが廃棄されていることになる。この量に廃家電からの発生分を加えると、Cu は 5.8 万トンにもなる³⁾。

このような社会的要請を背景として、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、筆者らはシュレッダーダストの再資源化技術開発に取り組んだ。シュレッダーダストの再資源化技術開発は日本の各社（事業者）で行われている⁴⁻¹⁵⁾。Table 1 にシュレッダーダストの再資源化プロセスの例を示す。様式 A¹²⁾ではシュレッダーダストを機械選別・風力選別・比重選別・重液選別・磁力選別・渦電流選別など、種々の選別を組合せて処理し金属を分離回収するが、可燃物は焼却炉等で焼却している。様式 B-1 ではシュレッダーダストを銅製錬反射炉⁴⁾で処理し有機物は熱源として燃焼して金属はマットに回収しガラス類はスラグ化する。このプロセスは、シュレッダーダストの水分変動により熱バランス、排ガスバランスが崩れやすいことと、銅原料とともにシュレッダーダストを処理するのでシュレッダーダストに起因するスラグ量が増加し銅原料中の Cu の一部が新たなスラグに移行し銅の回収率が低下する恐れがある。様式 B-2 ではシュレッダーダストをガス化炉で熱分解処理し、金属片とガラス類を焼却灰とし、飛灰の大部分をガス化炉で発生したガスを熱源として熔融する。Zn, Pb

の低沸点金属は溶融炉の飛灰となり、Pbなどを回収できる非鉄製錬所が隣接していないことからPbなどを回収すると輸送費、処分費等が掛かるので、キレートを追加し重金属の溶出を防止し埋立処分する場合が多い。様式Cでは、シュレッダーダストを焼却炉またはガス化炉で処理し、発生した焼却灰、飛灰は隣接した非鉄製錬所で処理しCu、Pbなどを回収する。様式Dでは様式Cのガス化炉を溶融キルンに置き換えたプロセスである。様式Eは様式B-1のガス化炉の役割を外熱キルンに置き換えたものであるが、熱源を必要とする。様式F¹³⁾はタールに有機物を溶かし金属を分離するプロセスである。

以上の様式において、シュレッダーダスト中のZn、Pbは焼却処理により飛灰に含まれるので、飛灰からZn、Pbを回収するための設備として非鉄製錬ダストからZn、Pbを回収している非鉄製錬所が隣接しZn、Pbの回収設備を利用できる場所にある様式C、Dが優位であると考ええる。しかし、飛灰からZn、Pbを回収する技術は非鉄製錬技術として確立されているが、シュレッダーダストの焼却処理（熱分解処理を含む）については知見が少なく、シュレッダーダストの資源循環を推進するには、焼却処理において、次の問題がある。

- ① シュレッダーダストは低融点ガラスを10～20%含んでおり、焼却時に焼却炉またはガス化炉内において、ガラスが溶融し炉壁等へ付着する。
- ② シュレッダーダストは塩素を1～5%含んでおり、焼却時に揮発したZn、Cuを含む溶融塩化物が排ガス道の内壁へ付着する。
- ③ シュレッダーダスト中のAlは高温で焼却すると溶融し、スラグまたは焼却灰に含まれ回収できない。

Table 1 Recycling process of shredder residue

	様 式	概 要	実施事業者
A	分別処理	篩別、選別の技術を組み合わせる	拓南商事 豊田メタル
B-1	(焼却＋溶融)処理	反射炉の熱源として処理し、貴金属をマットで回収する	小名浜製錬所
B-2	(焼却＋溶融)処理	ガス化炉で熱分解後、発生したガスを熱源に溶融する	ジャパンリサイクル 水島エコワークス 青森RER
C	焼却→溶融処理	焼却炉又はガス化炉で、焼却又は熱分解処理し、焼却灰を非鉄製錬炉で処理する。焼却飛灰も非鉄製錬プロセスで処理する。	小坂製錬所 日鉱三日市リサイクル
D	(焼却＋溶融)→溶融処理	キルンで焼却・溶融処理し、発生した残滓を非鉄製錬炉で処理する	直島製錬所
E	乾留処理	外熱キルンで乾留し残滓から金属を分離する	カネムラ
F	熱媒浴(サーモバス)処理	コールタール浴で有機物と金属を分離する	NKK

本研究では、Table 1 の様式 C について、シュレッダーダストに含まれるプラスチック等の可燃物を焼却または熱分解する装置として（１）ストーカ式焼却炉、および（２）ガス化熔融炉を用いて、‘シュレッダーダストを焼却または熱分解し、発生した焼却灰および焼却飛灰から Cu 等の金属を効率的に回収する技術開発’と‘シュレッダーダストを焼却または熱分解する技術開発’について検討した。まず、ストーカ式焼却炉によりシュレッダーダストの焼却を行ない、その焼却灰および焼却飛灰を既存の亜鉛製錬工程において処理することにより、Cu を Fe-Cu 合金として、Pb を硫酸鉛または鉛地金として、Zn は亜鉛地金として回収する技術開発を行なった。次に、ガス化熔融炉において、1) ガス化炉部における熔融ガラスの炉壁等への付着防止、2) 揮発した Zn, Cu を含む熔融塩化物の排ガス道の内壁への付着防止、3) ガス化炉と熔融炉間の連絡ダクトでの Al を熔融させないシュレッダーダストの焼却技術の開発を行なった。具体的な研究課題として以下の項目があり、各項目について以下、検討を行なった。

（１）ストーカ式焼却炉において、シュレッダーダスト中のプラスチック等を焼却する時にシュレッダーダスト中のガラスが熔融すると、燃焼が不安定になることと、熔融固化した焼却灰が Cu, Fe 等の金属片や金属線に溶着し金属片や金属線と焼却灰の分離が難しくなることから、焼却灰を熔融させない温度範囲を検討する。

（２）ガス化熔融炉において、シュレッダーダスト中の Al が飛散し、ガス化炉と熔融炉間の連絡ダクト部で熔融することにより、連絡ダクトを閉塞させない条件を検討する。

（３）ガス化熔融炉内のガス化炉部において、シュレッダーダスト中のプラスチック等をガス化する時に、シュレッダーダスト中のガラスに起因する固着物を生成させない、すなわち、炉内でガラスを熔融させない操業温度などの運転条件を検討する。

（４）ガス化熔融炉において、排ガス道でダストが熔融し内壁に溶着させない温度条件などを検討する。

（５）ガス化熔融炉において、排ガス中の塩化物を多く含むダストが集塵設備のバグクロスに付着させない条件を検討する。

（６）非鉄製錬工程¹⁸⁻²⁰⁾で、焼却灰、飛灰中の Cu, Pb, Zn を回収できることを確認する。

3.2. シュレッダーダストの物性

実験に用いたシュレッダーダストの組成分析例を Table 2 に、外観を Fig. 2 に示す。シュレッダー業者には廃自動車の単独処理業者と廃家電の混合処理業者があり、廃家電の混合割合によって成分の含有率は異なる。本稿で述べる技術開発では、廃自動車主体のシュレッダーダスト (Automobile shredder residue) を対象とした。シュレッダーダストは有機成分が主体で、Fe, Al, Cu, Zn, Pb 等の重金属成分と SiO₂等のガラス成分を含有しており、平均的な金属の含有率は Cu が約 3%, Zn が 1%, Pb が 0.5%程度であった。また、嵩密度は 0.2~0.3g/cm³, 低発熱量は 15~20kJ/g であった。また、シュレッダーダストには金属粉が含まれているため、空気酸化による自然発火を防止するため、散水しており、搬入時に水分が 5~25%程度含まれている。

Table 2 The example of the assayed elements of the shredder residue

(unit : mass%)

C	H	Cl	S	Cu	Pb	Zn	Al	Fe	SiO ₂	CaO
41.9	5.58	1.31	0.39	3.32	0.40	0.97	4.18	6.49	11.5	3.9

Bulkiness specific gravity : 0.2-0.3 g/cm³, Lower calorific value : 15-20kJ/g



Figure 2 Appearance of shredder residue

3.3. ストーカ式焼却炉によるシュレッダーダストの再資源化技術

3.3.1. ストーカ式焼却炉によるシュレッダーダストの再資源化の考え方

非鉄製錬設備と製錬技術^{18,19)}を活用して、効率的な廃棄物の無害化と再資源化を目指した。ストーカ式焼却炉によりシュレッダーダストの焼却を行ない、その焼却灰ならびに焼却飛灰を既存の電熱蒸留炉を用いた亜鉛製錬工程において処理することにより、Cu を Fe-Cu 合金として、Pb を硫酸鉛または鉛地金として、Zn は亜鉛地金として回収する技術開発を行なった。特に、ストーカ式焼却炉で焼却灰を熔融させると燃焼が不安定になることと、熔融固化した焼却灰が Cu, Fe 等の金属片や金属線に溶着し後工程で金属片や金属線と焼却灰の分離が難しくなることから、焼却灰を熔融させない温度範囲を検討した。

実験に用いたストーカ式焼却炉は亜鉛製錬の電熱蒸留炉を改造した炉である。ストーカ式焼却炉の特徴として以下の点がある。

- 1) シュレッダーの性状（水分、可燃物含有量、など）に応じて、燃焼用空気量を調整できる。燃焼速度が遅く、急激な燃焼は起こりにくい。
- 2) 亜鉛製錬設備として使用している排ガス処理設備、排水処理設備、ダスト処理設備を利用できる。

(1) シュレッダーダストの再資源化の実験フローシート

Fig. 3 にシュレッダーダストの再資源化の実験フローシートを示す。シュレッダーダスト (Shredder residue) は、亜鉛製錬所の遊休の電熱蒸留亜鉛炉を改造したストーカ炉 (Incineration furnace) で焼却を行なった。焼却により発生した焼却灰 (Bottom ash)、および焼却飛灰 (Fly ash) を既存の亜鉛製錬工程を用いて処理することで、焼却飛灰中の Zn, Pb を焼結機 (Sintering machine) で再度、揮発させ焼結ダスト (Dust) に濃縮した。この焼結ダストをダスト処理工程 (Dust treatment) で硫酸浸出し、Zn は水酸化亜鉛 (Hydroxide zinc) として回収し、Pb は硫酸鉛 (Lead slime) として回収し鉛製錬所の鉛原料とした。Zn を回収した水酸化亜鉛は焼結工程で他の亜鉛原料 (Zinc oxide) に混合して焼結鉱 (Sinter) とする。焼結鉱は電熱蒸留炉 (Electrothermic distillation furnace) に装入し、亜鉛を還元揮発させ蒸留亜鉛 (Distilled zinc) として回収した。焼却灰中の Cu は焼結工程で亜鉛原料に混合し焼結鉱とし電熱蒸留炉に装入した。電熱蒸留炉は高温の強還元雰囲気であることから、Cu は Fe-Cu 合金となり、炉から他の滓とともに排出される。この排出された滓を磁力選別し、Fe-Cu 合金を回収した。この合金は銅滓 (Cu residue) として銅製錬所の銅原料とした。

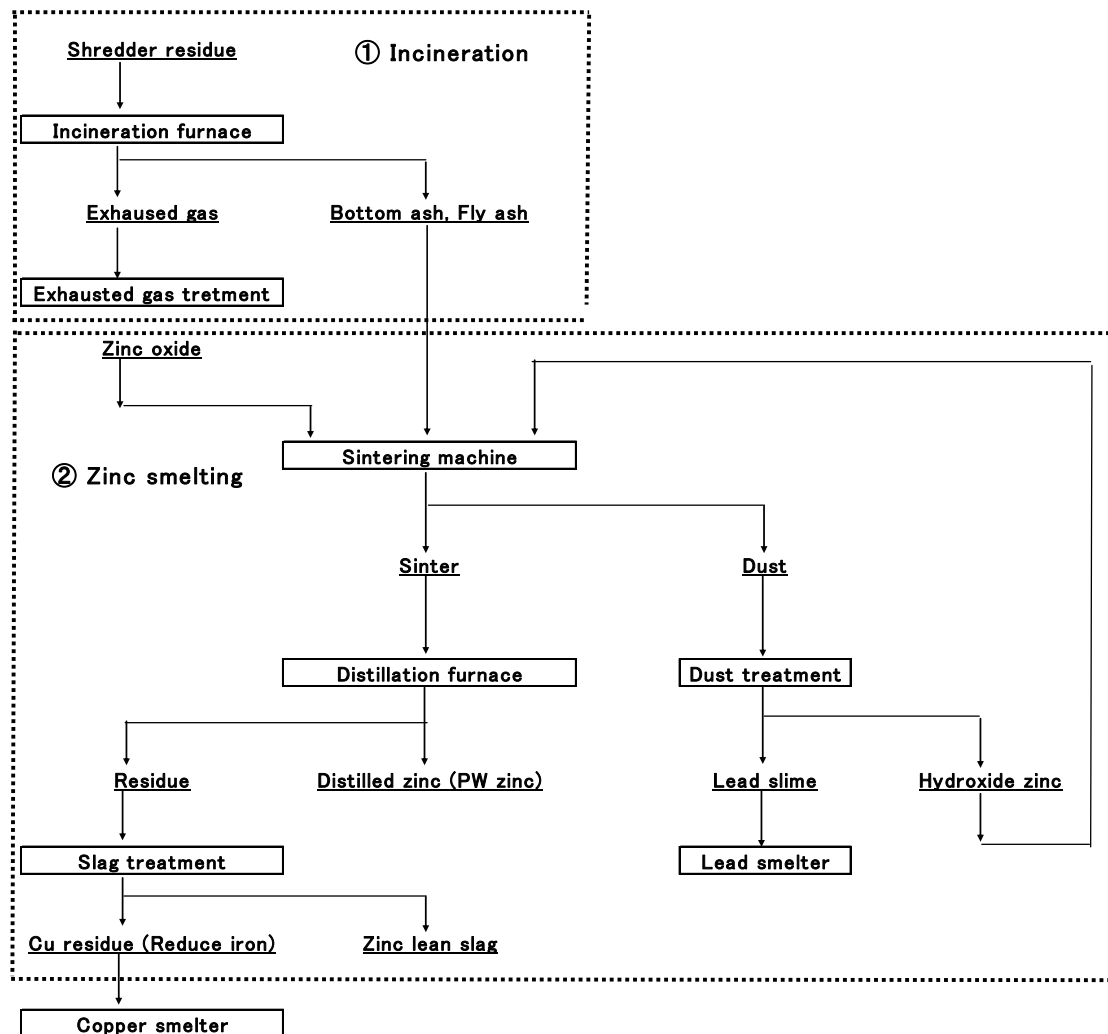


Figure 3 The general chart of the examination process in the stoker type incinerator

(2) 焼却実験設備

焼却実験設備のフローシートを Fig.4 に、ストーカ式焼却炉の概念図を Fig.5 に示す。焼却炉は遊休の電熱蒸留炉を改造した炉である。シュレッダーダスト (Shredder residue) 等の可燃物 (Combustible waste) は、ホッパー (Feed hopper) を経てプッシャーでストーカ炉 (Stoker type Incinerator) に連続投入され、重油バーナーによって着火して、空気を吹き込むことにより連続して焼却した。実験炉の産業廃棄物焼却能力は 50 トン／日で、焼却灰は焼却炉下部の回転炉床より連続排出した。焼却実験において、当初、シュレッダーダストの単独焼却を実施したが、付着水分の変動のため焼却状態が不安定であったので、乾燥した廃プラスチックを混合して焼却する方法に変更した。焼却炉は一

次燃焼室（ストーカ炉）と発生した一酸化炭素，チャーを燃焼する二次燃焼室からなる。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た。この二次燃焼室には重油バーナーが設置してあり，常時，出口温度を1123K以上となるように重油バーナーの燃焼量を自動制御した。焼却炉の排ガスは12～16千Nm³/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(Cooling room)において，水の噴霧により463Kに急冷後，サイクロン(Cyclone)で飛灰(Fly ash)を除去した。排ガスは，さらに，洗浄塔(Washing tower)，ダストチャンバー(Dust chamber)，中和塔(Neutralizing tower)およびミストコットレル(Mist ESP)を通し，硫黄酸化物，塩化水素を除去し排突から大気放出した。

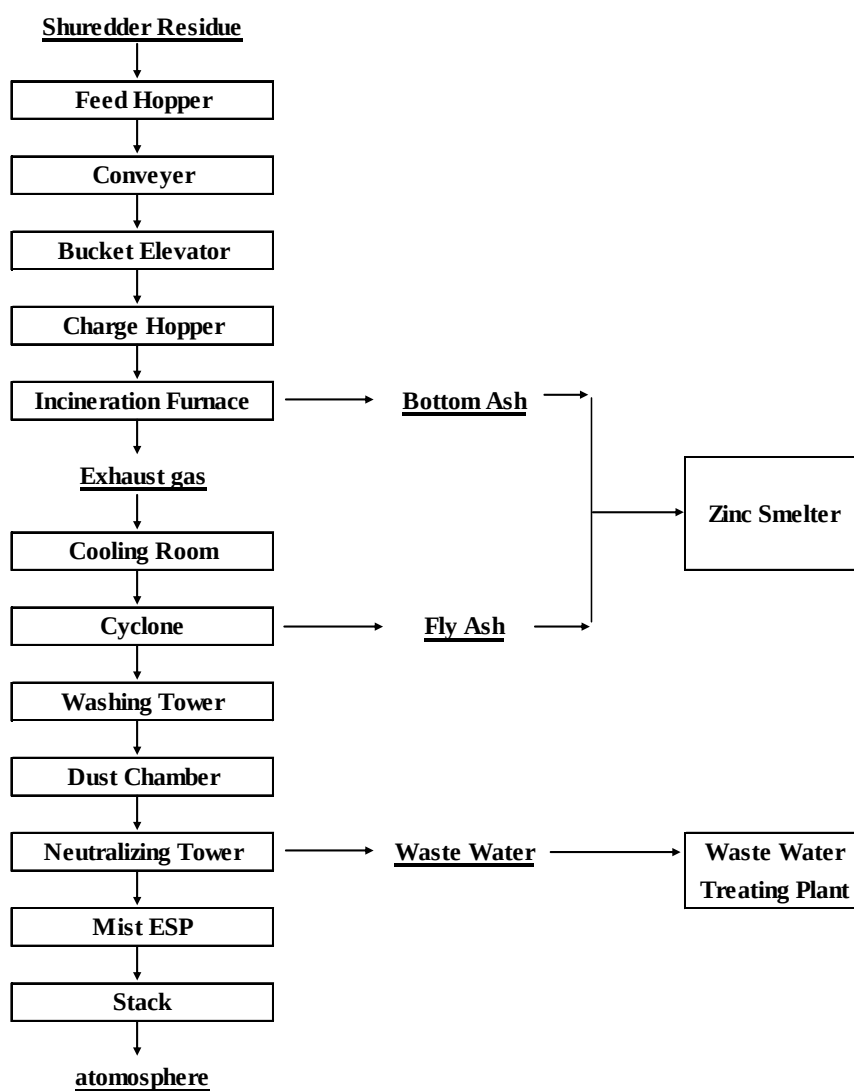


Figure 4 Flow sheet of the incineration plant

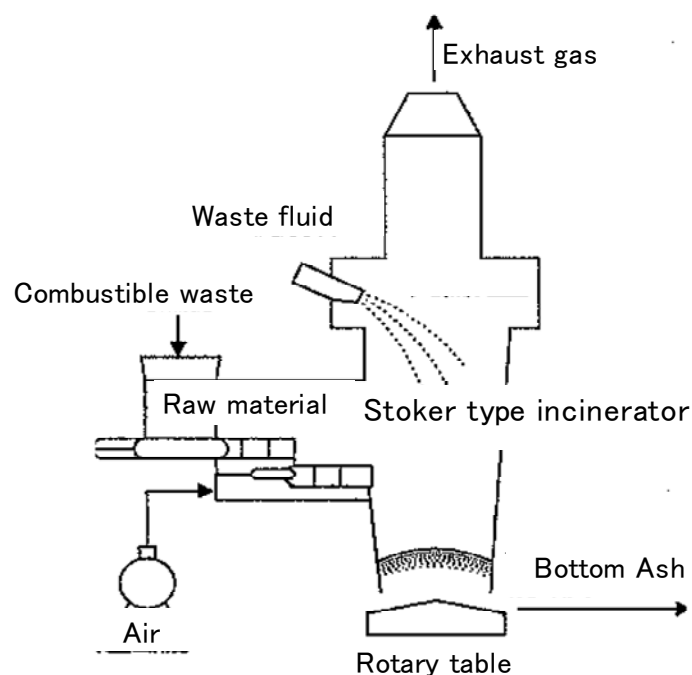


Figure 5 The general chart of the stoker type incinerator

3.3.2. シュレッダーダストの焼却の実験計画

(1) 焼却温度

シュレッダーダスト中のプラスチック等を焼却する時にシュレッダーダスト中に 10～20%含まれているガラスを炉内で熔融させない温度を検討した。

① 試料

シュレッダーダストを焼却炉で焼却し発生した焼却灰 (Bottom ash) を 1mm の篩で篩い分けて金属片を除き、篩下を試料とした。Table 3 に焼却灰の組成の分析値を示す。Cu, Zn, Fe のほとんどは酸化物として存在し、約 60% が Na_2O , CaO の塩基性酸化物を含むアルミナシリケート系スラグである。

Table 3 Chemical composition of bottom ash

(mass%)									
Cu	Pb	Zn	Fe	S	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	C
6.0	0.5	2.0	7.6	1.4	9.8	24.2	24.0	2.8	5.0

② 測定方法

試料 30g をアルミナるつぼに入れ、超高速昇温電気炉で高温保持し熔融状況を観察した。保持温度は、1373K から 100K 刻みで、1473, 1573,

1673K とし，保持時間は 30 分とした。保持終了後，電気炉から取り出し冷却した。冷却後，垂直方向に切断し，断面を目視観察した。

(2) 焼却灰，焼却飛灰からの Zn, Cu, Pb の回収

シュレッダーダストをストーカ式焼却炉で焼却し，発生した焼却灰，焼却飛灰を亜鉛製錬設備で処理した。焼却灰などの処理時における Zn, Cu, Pb の回収率と蒸留亜鉛等の製品品質が維持されていることを確認した。

3.3.3. 実験結果

(1) 焼却温度（焼却灰の熔融温度）

高温保持後の焼却灰の断面写真を Fig. 6 に示す。1373K では熔融せず，1473K 並びに 1573K では部分的な熔融が認められ，1673K で均一融体が生成していることが観察できた。従って，シュレッダーダストを焼却処理することによって得られた焼却灰を熔融させないためには，1473K 以下で焼却する必要があることが明らかとなり，焼却実験時の焼却温度（一次燃焼室温度）は 1273～1473K とした。

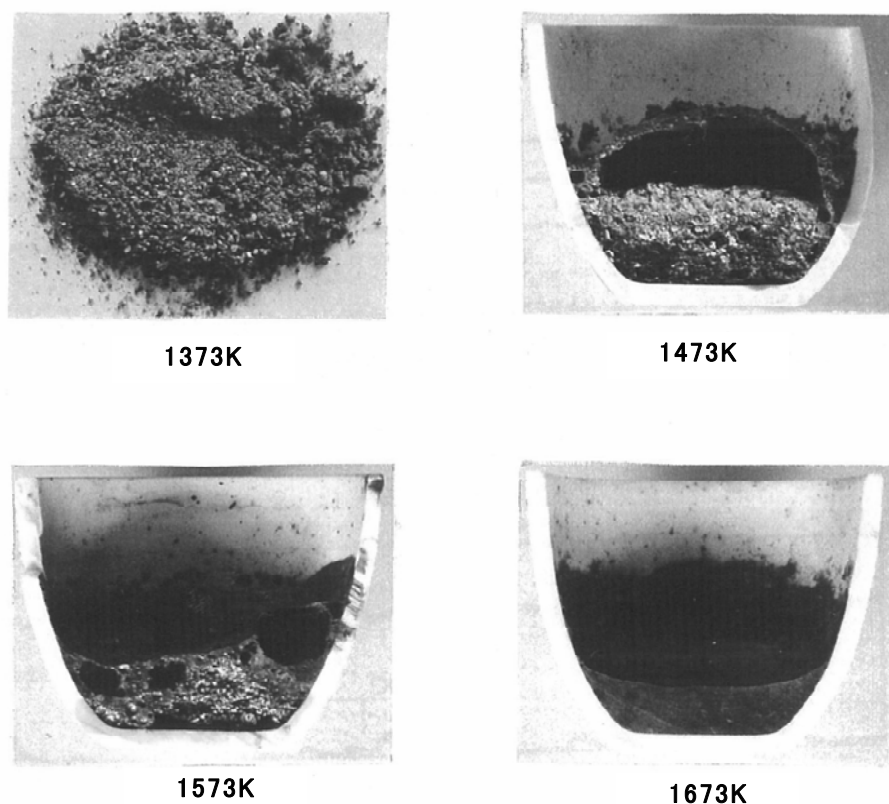


Figure 6 Experimental results of dissolution thermometry for bottom ash

(2) 焼却灰、焼却飛灰からの Zn, Cu, Pb の回収

① 焼却炉の運転状況

焼却炉の二次燃焼室出口と冷却室出口のガス温度の推移を Fig. 7 に示す。排ガスは二次燃焼室出口で 1123K(850℃)以上, 冷却室出口で 463K(190℃)と安定させることができた。また, 焼却排ガスの湿式処理によって発生する排水は 120~160m³/h あり, 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除いて放流した。なお, 排水処理工程で回収された水酸化物は Zn を含んでおり, 亜鉛製錬工程で処理し, Zn を回収させた²¹⁻²³⁾。

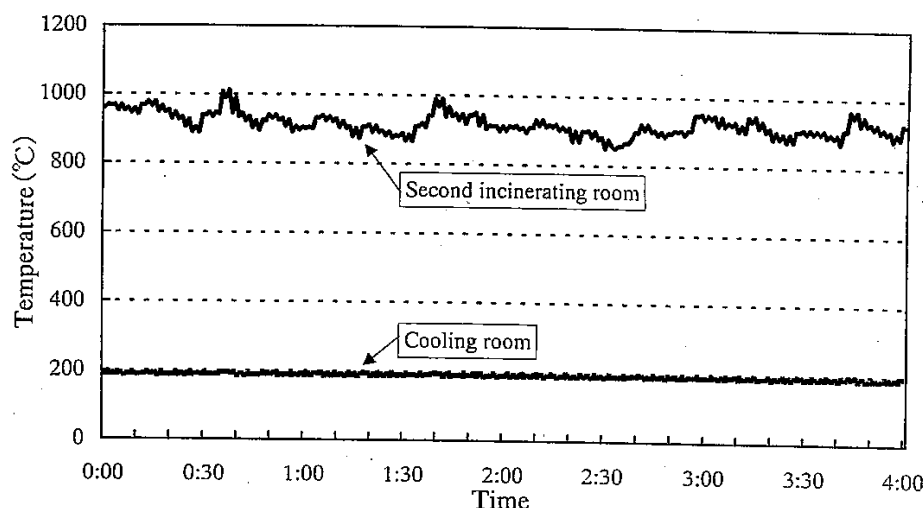


Figure 7 The temperature change of the incinerater

② 焼却灰ならびに焼却飛灰の性状

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排出され, 焼却飛灰はサイクロンで回収される。焼却灰 (Bottom ash), および焼却飛灰 (Fly ash) 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, および焼却飛灰の分析例を Table 4 に示す。焼却灰の主成分は, SiO₂, Fe, Al で, Cu は 5~8%, Zn は 2~5%, Pb は 1% 前後であった。一方, 焼却飛灰の主成分は, Cl, Zn, Pb, SiO₂ および Fe で, Cu は 0.3~1%, Zn は 5~10%, Pb は 1~3%, Cl は 10~20% であった。焼却物中の Cu は主として焼却灰に移行し, Pb および Zn 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, および焼却飛灰の溶出試験結果を Table 5 に示す。シュレッダーダストには埋

立基準値を超えるものもあったが、焼却灰はいずれも埋立基準を満足した。これは、焼却により Pb 等で溶出しやすいが、蒸気圧の低い形態にあるものが揮発し焼却飛灰に移行したためである。

Table 4 Chemical compositions of bottom ash and fly ash

	(mass%)											
	Cu	Pb	Zn	Fe	Al	SiO ₂	CaO	MgO	Na	S	Cl	C
Bottom ash	6.7	0.8	2.7	11.3	8.1	28.0	9.3	1.8	1.3	1.0	2.1	6.0
Fly ash	0.4	2.1	8.2	4.9	1.9	8.2	6.4	2.7	2.9	6.4	16.0	1.6

Table 5 Leaching test results of shredder residue and incinerated residue

		(unit : mg/l)				
		As	Zn	Pb	Cd	Cu
standard of landfilling for environment		0.3	—	0.3	0.3	—
Shredder Residue	1	<0.005	4.47	0.27	0.038	0.07
	2	<0.005	3.97	0.51	0.002	0.10
	3	<0.005	0.75	0.11	0.002	0.04
Bottom Ash	1	<0.005	0.04	<0.005	0.002	0.02
	2	<0.005	0.03	<0.005	<0.002	<0.01
	3	<0.005	0.02	<0.005	<0.002	0.01
Fly Ash	1	<0.005	71.7	1.35	5.46	0.07
	2	<0.005	65.5	1.17	4.11	0.06

Leaching condition : Leachant pH 6
Leaching time 6h
Concentration 100g/l

③焼却灰ならびに焼却飛灰からの金属回収

シュレッダーダストの焼却によって発生する焼却灰、および焼却飛灰は既存の亜鉛製造工程²¹⁾にて処理し、Zn を回収すると共に、Pb と Cu をそれぞれ鉛滓、銅滓として濃縮した。その後、回収された鉛滓および銅滓は製錬所に送り、既存の銅、鉛製錬工程において処理し、Pb および Cu をそれぞれ地金として回収した^{22, 23)}。

a) Zn 回収技術

焼却灰中の SiO₂、Fe および Al 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することにした。焼却飛灰は揮発成分が主体で、Zn、Pb が濃縮している。しかし、飛灰中の SiO₂ 含有率が 8～12% と高く、Pb が 2% と低かったため、焼結工程で鉛を再揮発させた後に、焼

結ダストから Pb を鉛滓（硫酸鉛）として回収することにした。**Fig. 8** に焼却灰および焼却飛灰の処理フローシートを示す。焼結工程では、焼却灰および焼却飛灰 (Incinerated residue) を亜鉛滓等の二次亜鉛原料 (Zinc oxide) および粉コークス (Breeze coke) とパグミルで混合し、ペレタイザー (Pelletizer) で造粒する。造粒後、ドワイトロイド式焼結機 (Sintering machine) により焼結する。焼結鉱は還元剤の粒コークス (Pea coke) と混合しプレヒータで予熱後、電熱蒸留炉 (Electrothermic distillation furnace) に連続装入し、2500～4500 kW の電力にて還元溶錬した。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、溶体亜鉛（蒸留亜鉛, Dislilled zinc）として回収した。焼却灰および焼却飛灰は亜鉛精鉱の Zn 濃度 20～30% に対して 2～8% と低いため、亜鉛原料のみの操業に比較すると焼結鉱中の Zn 濃度は数% 程度低下したが、蒸留亜鉛の品質には問題は生じなかった。回収された蒸留亜鉛の分析値を **Table 6** に示す。一方、焼結鉱 (Sinter) に含有される Cu は一部の Fe と共に、電熱蒸留炉で還元され、Cu-Fe 合金としてスラグ中に濃縮した。このスラグを粉砕し、磁選することにより、Cu-Fe 合金を銅滓 (Cu residue) として回収した。回収した銅滓の分析値を **Table 6** に示す。また、亜鉛製錬工程から発生するスラグは Pb, As, Cd の重金属を含んでいるため、工場敷地内の管理型最終処分場に埋立処分していたが、これら重金属の溶出試験を行い、セメント原料等へ利用した。試験で発生した亜鉛製錬スラグの溶出試験結果を **Table 7** に示す。土壌溶出量基準を満足しており、再利用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は、Pb 等の揮発元素が濃縮していたことから、ダスト処理工程において処理した。ダストに硫酸を添加し浸出することで、Zn 等の金属元素を溶解し、Pb は硫酸鉛の形で浸出残渣として沈降分離した。この浸出残渣を乾燥し、鉛滓 (Lead slime) を得た。回収された鉛滓の分析値を **Table 6** に示す。

以上のことから、シュレッダーダストの焼却灰および焼却飛灰を亜鉛製錬処理することにより、シュレッダーダスト中の Zn, Cu, Pb を回収できることがわかった。**Table 8** に実験期間中の物量から求めた亜鉛製錬工程におけるシュレッダーダスト中の Zn, Cu, Pb の分配率を示す。Zn, Cu, Pb の回収率は、それぞれ、96%, 93%, 97% であった。

b) Cu, Pb 回収技術

亜鉛製錬で Cu, Pb を濃縮した銅滓および鉛滓は、銅製錬工程、鉛製錬工程で処理され、電気銅、粗鉛として回収できることを確認した。^{24, 25)}

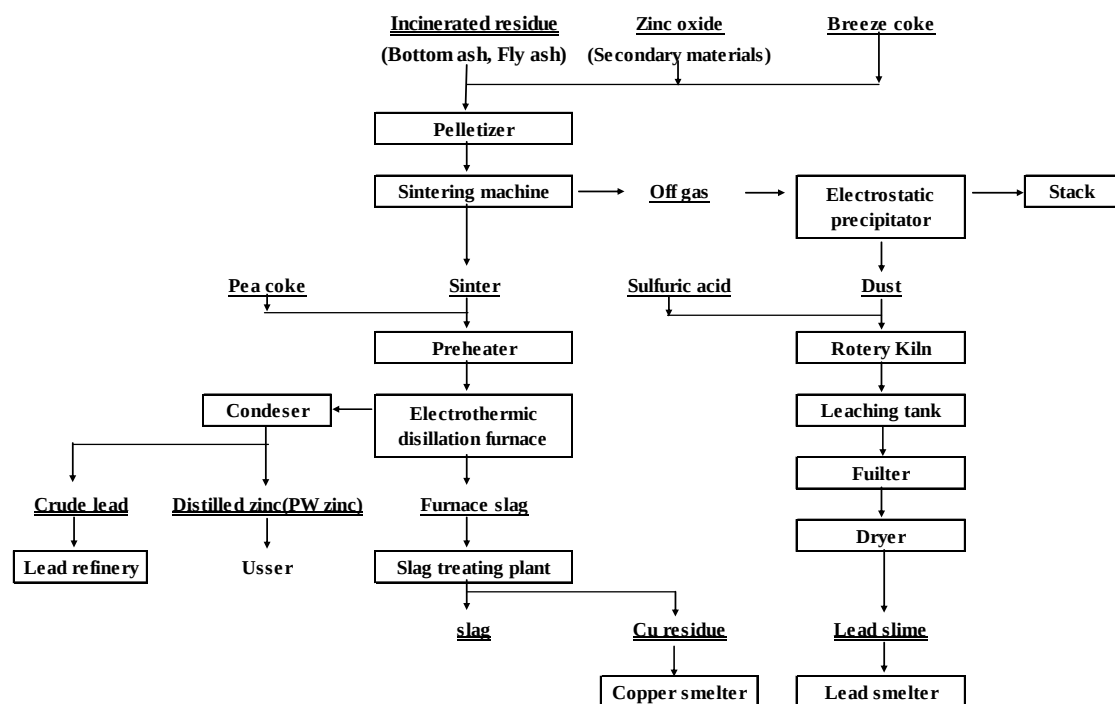


Figure 8 Flow sheet of incinerated residue treating process

Table 6 Chemical composition of Distilled Zinc,Copper Residue and Lead slime

	(mass%)							
	Cu	Pb	Zn	Fe	Sb	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
Distilled Zinc	0.01	0.87	99.1	0.01	0.003	-	-	-
Cu residue	20.2	0.57	3.50	31.1	0.04	15.1	15.6	5.12
Lead slime	2.96	48.2	4.38	0.42	0.004	1.68	1.14	0.47

Table 7 The results of Leaching test for slag in zinc smelting

	(unit : mg/l)		
	As	Pb	Cd
Enviromental quality standards for soil quality	0.01	0.01	0.01
slag	<0.005	<0.01	<0.01

Table 8 Distribution ratios of Cu, Pb, Zn in treating incinerated residue**(unit : %)**

Materials	Distribution ratio		
	Zn	Cu	Pb
Bottom Ash	70.5	98.4	57.1
Fly Ash	29.5	1.6	42.9
input total	100.0	100.0	100.0
Distilled Zinc	95.3	0.3	3.5
Crude Lead	0.0	0.0	4.5
Copper Residue	0.3	92.0	12.8
Lead Slime	0.5	0.8	75.9
Zinc Slag	3.9	6.9	3.3
output total	100.0	100.0	100.0

3.4. ガス化溶融炉によるシュレッダーダストの再資源化技術

3.4.1. ガス化溶融炉によるシュレッダーダストの再資源化の考え方

ガス化溶融炉の代表的な炉としては、流動床式ガス化溶融炉と豎型シャフト式直接溶融炉があり、国内のごみ焼却炉で実績が多くある。しかし、シュレッダーダストに関してはガス化溶融炉で処理する際の知見が十分に得られていないので、この方式を用いた回収技術開発を試み、その問題点を明らかにするとともに、その対策技術の開発を行なった。

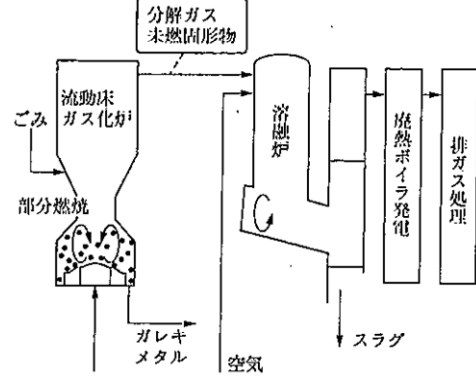
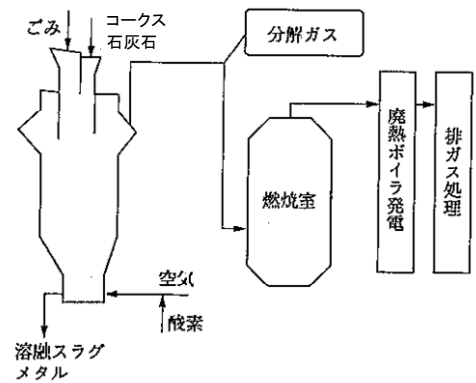
流動床式ガス化溶融炉と豎型シャフト式直接溶融炉の比較²⁶⁾を **Table9** に示す。流動床式ガス化溶融炉は豎型シャフト式直接溶融炉よりも下記の点でシュレッダーダスト中の金属回収に優位であると考え、シュレッダーダストの再資源化に使用することにした。

- ① 豎型シャフト式直接溶融炉は熱源としてコークスを必要とするが、流動床式ガス化溶融炉はプラスチックを熱源とする。シュレッダーダストはプラスチックと金属の複合した廃棄物であり、流動床式ガス化溶融炉はこのプラスチックを熱源として有効利用できる。
- ② シュレッダーダスト中の Cu, Al, Fe, ステンレスは、豎型シャフト式直接溶融炉では鉄合金となるが、流動床式ガス化溶融炉は各金属を固体の状態で分離、回収できる。

Fig. 9 に流動床式ガス化溶融炉（以後、ガス化溶融炉と記載する。）の原理¹⁷⁾を示す。プラスチック等の可燃性廃棄物をガス化炉で熱分解し、可燃性ガスを部分燃焼させ熱分解の温度を保つ。Cu, Fe, Al は固体のまま炉外に排出される。発生した可燃性ガスとチャーは溶融炉に送られ灰分をスラグ化する。

そこで、ガス化溶融炉²⁷⁾を用いてシュレッダーダストを熱分解し再資源化する実験を実施することにした。また、溶融炉から排出された溶融スラグは Cu を含んでいるので、還元剤にて酸化銅を金属銅に還元する還元炉（電気炉）を設置した。^{28, 29)}

Table 9 Comparison between the gasification melting furnace and the direct melting furnace

① 流動床式 のガス化溶融炉		流動床を低酸素雰囲気で773～873Kの温度で運転し廃棄物を部分燃焼させる。 部分燃焼で得られた熱が、媒体である砂によって廃棄物に供給され、熱を受けた廃棄物は熱分解して、可燃性ガスと未燃固形物（チャー）が得られる。 可燃性ガスの一部はガス化炉で燃焼し熱源となる。 大部分の可燃性ガスとチャーは溶融炉に送られ、高温燃焼させ灰を溶融しスラグ化する。 流動床から廃棄物中のガレキ、メタルを分離、排出できる。 ほぼ自然であり、燃料をあまり必要としない。
② 竪型シャフト式 の直接溶融炉		高炉の原理を応用したごみの直接溶融技術で熱源としてコークスを使用する。 竪型シャフト炉の頂部から廃棄物、コークス、石灰石を投入する。 廃棄物は炉内を降下中に温度が上昇し熱分解し可燃性ガスが発生する。 可燃性ガスは炉頂部から排出され燃焼室で二次燃焼する。 熱分解後、残滓（ガレキ、メタル等）は羽口から供給される酸素によりコークスが燃焼し溶融し、スラグとメタルとなる。 銅は鉄合金のメタルとなる。 スラグは強還元雰囲気で溶融するので、鉛濃度が低い。

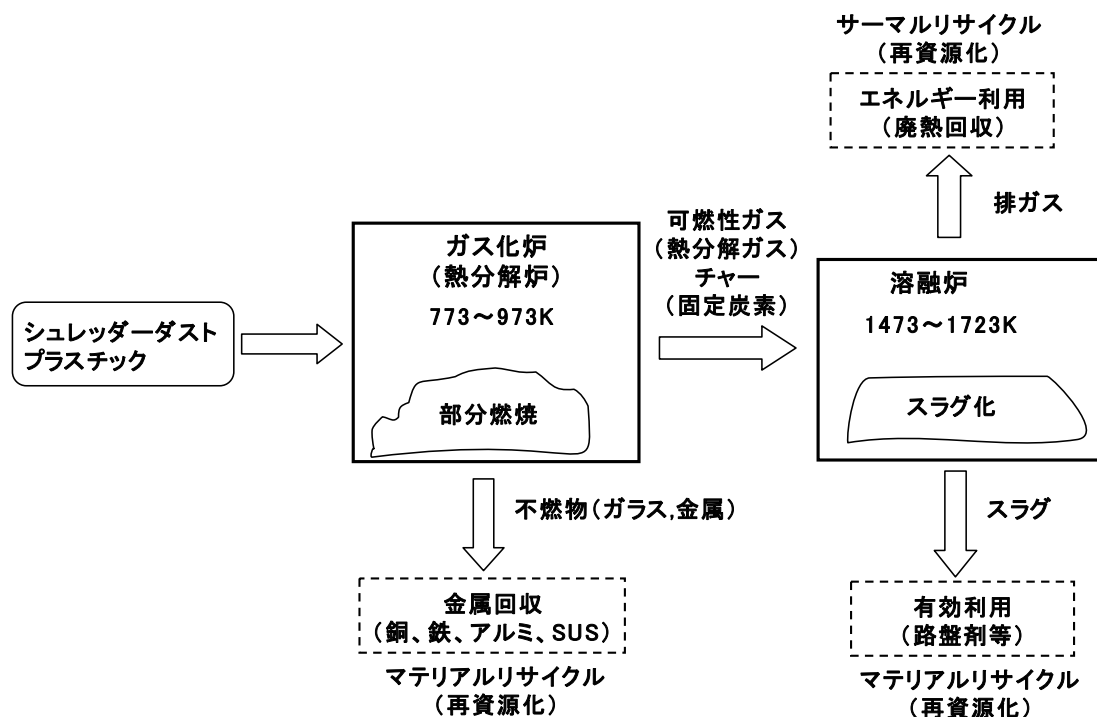


Figure 9 Principle of the gasification melting furnace

(1) 実験の概要

Fig. 10 にガス化熔融炉によるシュレッダーダスト再資源化のフローシート, Fig. 11 にガス化熔融炉の概略図, Table 10 に主要設備の仕様を示す。シュレッダーダスト等の可燃性廃棄物 (Shredder residue) と Cu を含む汚泥 (Cupriferous dirt) をガス化炉 (Gasification & melting furnace) へ装入し, 823~873K で可燃性物質を熱分解し, 可燃性ガスとチャー (固定炭素) を発生させた。汚泥は炉内で乾燥, 粉砕され微粉となる。シュレッダーダスト中の金属片はガラス屑等の不燃物 (Non-combustible materials) とともに排出した。この不燃物を篩い分けし, Cu, Al 等の金属片 (Copper scrap) を回収した。ガス化炉 (Fluidized-bed gasifier) で発生した可燃性ガス, チャー, Cu を含む微粉は熔融炉 (Melting furnace) へ導入し, そこで可燃性ガス, チャーを燃焼させ 1573K の高温により熔融スラグとした。熔融スラグは熔融炉直下に設けた電気加熱式の還元炉 (Reduction furnace) でコークスにより還元し, スラグと粗銅 (Black copper) に分離した。排ガスは廃液分解塔 (Waste fluid resolution tower), 急冷塔 (Quick-cooling tower) で 1273K から 453K まで急冷後, バグフィルター (Bag filter) で除塵し, 触媒分解塔 (Catalyst resolution tower) でダイオキシンの分解とアンモニア吹き込みによる NO_x の分解後, 冷却塔 (Cooling tower), 中和塔 (Neutralizing tower), ミストコットレル (Mist electrostatic precipitator) を経て無害化し大気へ放出した。バグダストは水浸出し塩素分を除去した後, ガス化炉へ繰り返した。中和塔, 冷却塔, ミストコットレルから発生する排ガスの洗浄水は排水処理工程へ送り二段中和法により重金属を回収した。

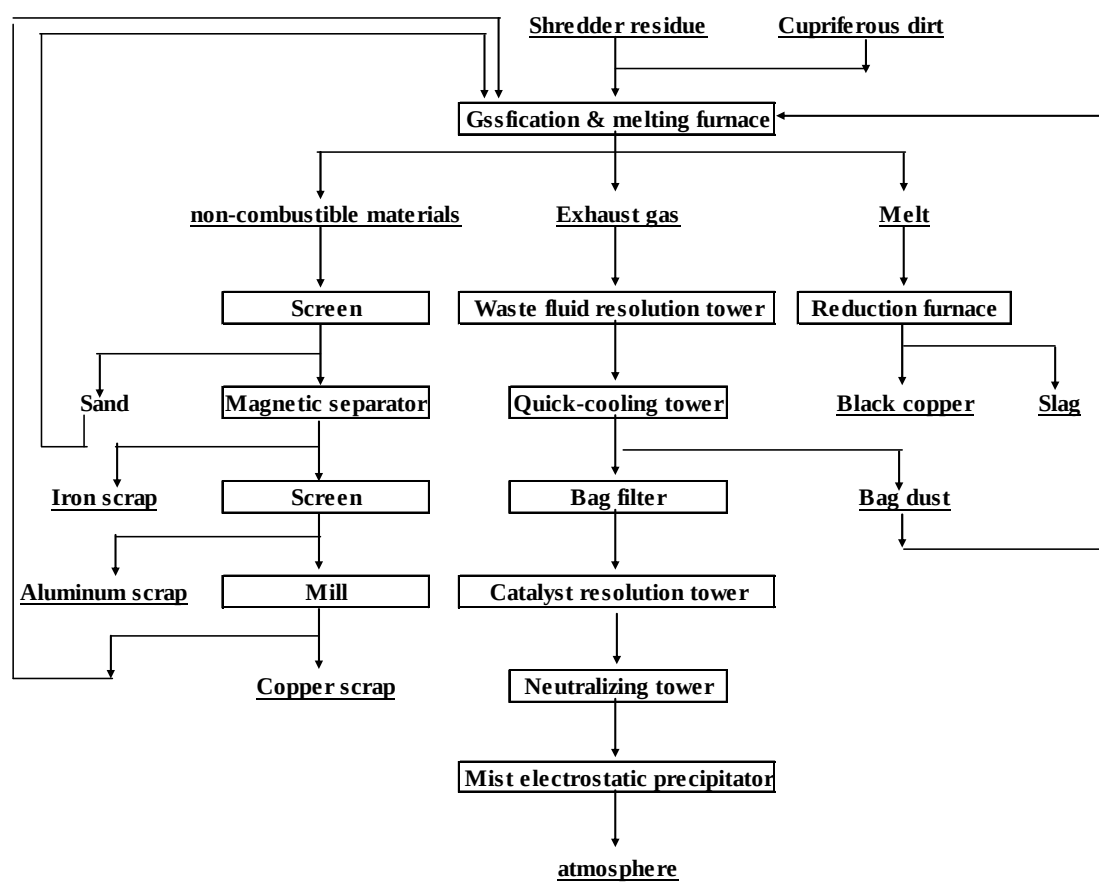


Figure 10 Flow of the gasification melting process

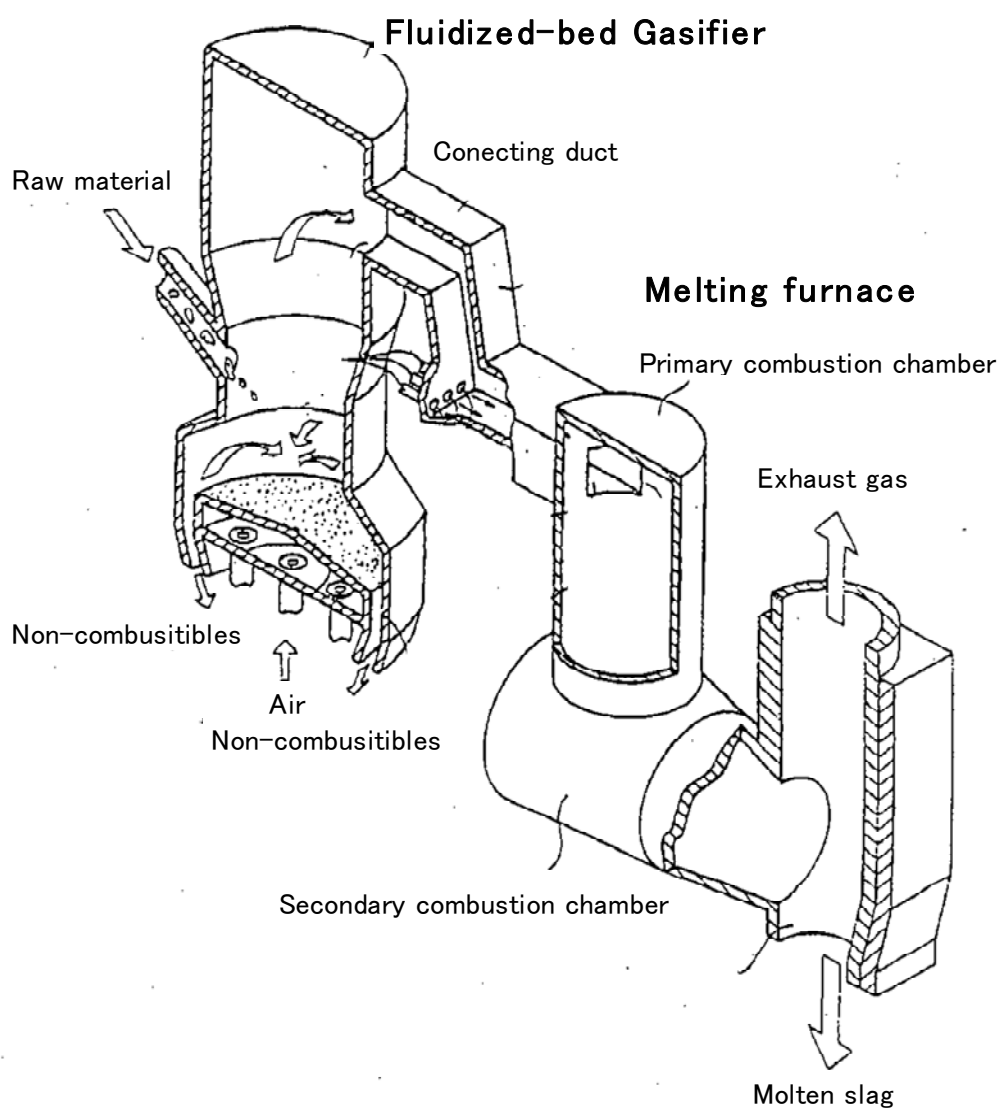


Figure 11 The general chart of the gasification melting furnace

Table 10 Specification of the main equipments

Equipments	Specification
Gasifier	Fluidized-bed type, Bed area 1.33m ²
Melting furnace	Circular combustor
Reduction furnace	Electric furnace, 9m ³ , 900kW
Waste fluid resolution tower	59m ³
Quick-cooling tower	120m ³
Bag filter	Filtration area 640m ²
Catalyst resolution tower	Honeycomb construction, 14m ³

(2) ガス化溶融炉の課題

20 t / d 実証プラント²⁷⁾ (株荏原製作所藤沢工場) を使用してシュレッダーダストの焼却の予備実験を実施した。その結果、炉床の流動不良に起因する固着物 (クリンカー) 生成や、ガス化炉と溶融炉間の連絡ダクト内にアルミを主体とする低融点ダストの融着による連絡ダクトの閉塞等の問題が発生することを確認した。Fig. 12 にガス化溶融炉で発生した問題箇所を示す。

① ガス化炉と溶融炉間の連絡ダクトの閉塞 (A1 の溶解)

② 溶融炉内壁の付着物の成長

③ 炉下部における固着物の生成

④ 溶融炉排ガス道の溶融ダストの付着

⑤ バグフィルターのクロスへのダスト付着

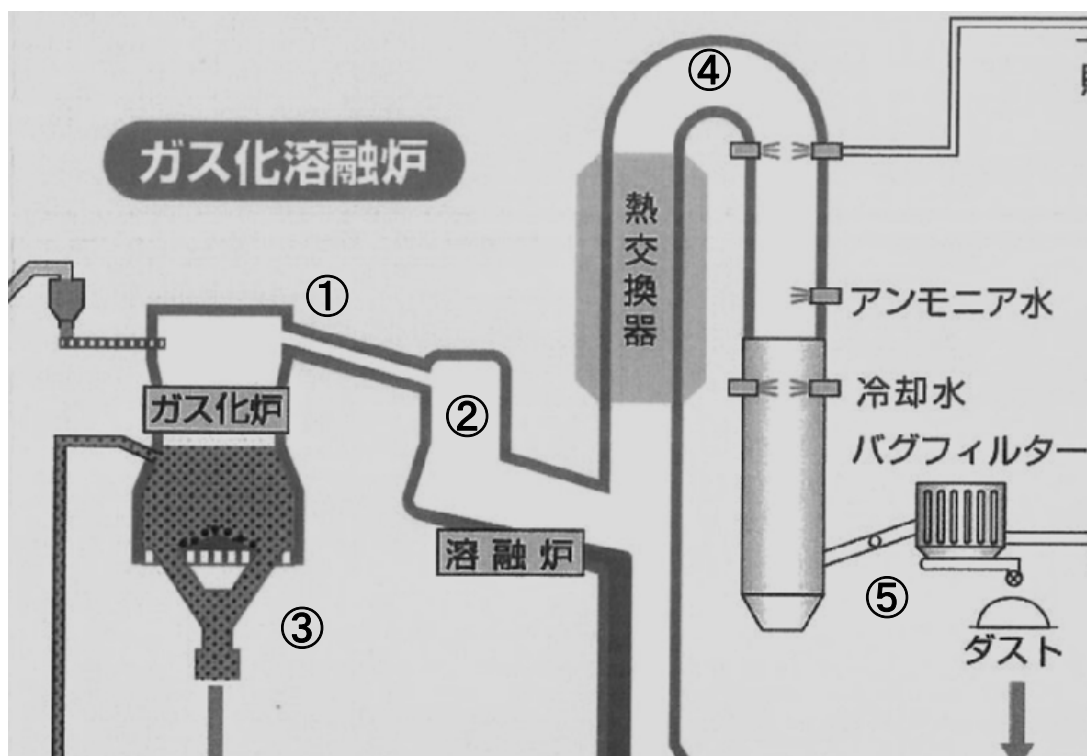


Figure 12 Part of occurrence of problem of the gasification melting furnace

上記の課題に対して、シュレッダーダストを 50t/日処理可能なガス化溶融炉を用いて、各種実験を行なった。

3.4.2. シュレッダーダスト溶解プロセス開発のための課題対策とその実験結果

① ガス化炉と溶融炉間の連絡ダクトの閉塞防止³⁰⁾

ガス化炉出口温度を Al の融点の 933K 以下となるように、873K 程度で制御し、かつ堆積したダストはビンブローで溶融炉へ吹き飛ばすようにした。ビンブローとは圧力容器に溜めた高圧空気（空気、窒素等）を瞬間的に噴出させることである。Fig.13 に連絡ダクトの閉塞防止対策を示す。ガス化炉出口温度を 873K 程度で制御し、かつビンブローを行うことで連絡ダクトに堆積した Al を含むダストの溶融によるダクトの閉塞を抑制できることが確認できた。

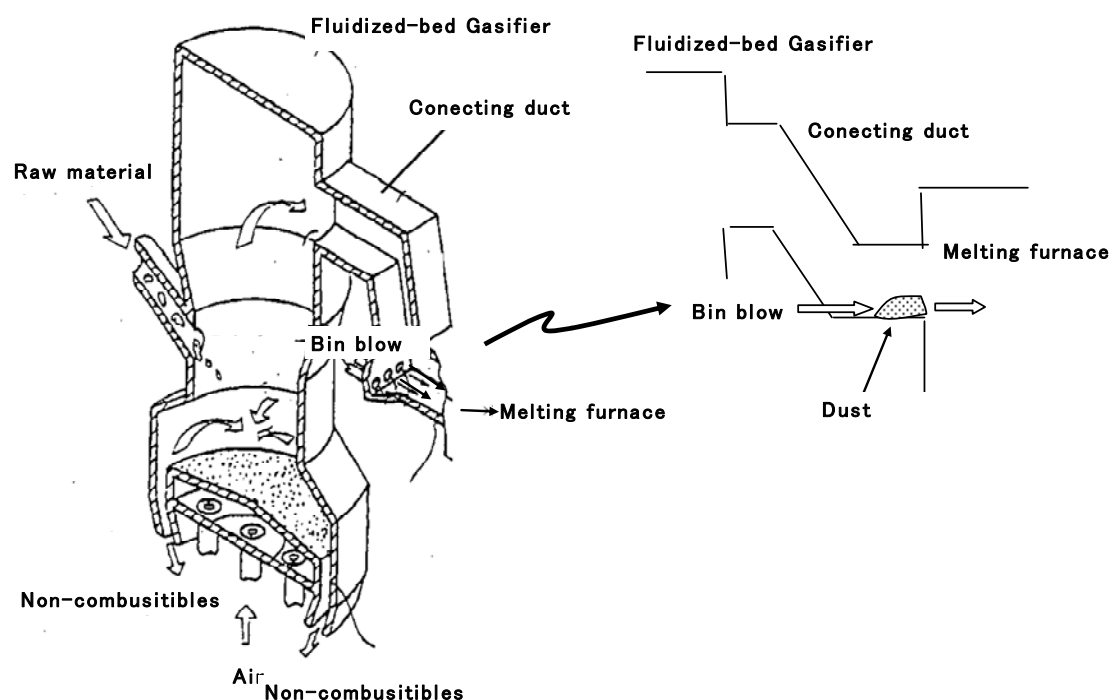


Figure 13 Blockage prevention in the connecting duct

②熔融炉の付着物の溶解除去³¹⁾

Fig. 14 に溶融炉の付着物の溶解除去対策を示す。溶融炉上部の側面は水冷チューブにより冷却していることから、溶融物が凝固し内壁より付着物が成長した。図に付着物の状況を示す。この付着物を溶解するため、溶融炉上部に酸素バーナーおよび重油バーナーを設置した。付着物が炉内に成長した時はこれらのバーナーで加熱溶融できることが確認できた。

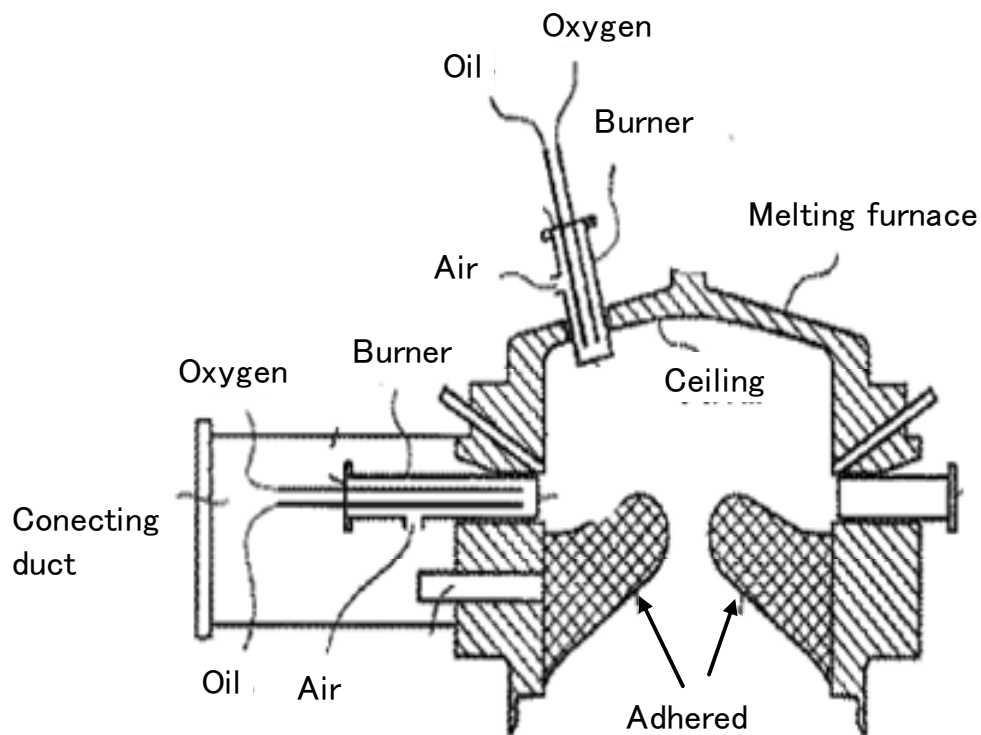


Figure 14 Dissolution removal of the adhered in the melting furnace

③ガス化炉の炉下部における固着物（以下、クリンカと記述する）の生成と除去対策^{32, 33)}

Fig. 15 にガス化炉の断面図を示す。ガス化炉から流動媒体である砂（以下、流動砂と記述する。）とシュレッターダストに含まれる可燃物をガス化した後に残った不燃物（Fe, Cu, ガラス, 等）は炉下部に設置したシュートから排出される。このシュート入口部でガラス成分を主とする流動砂が滞留すると熔融固化しシュートの壁に付着しクリンカが成長する。**Table 11** に流動砂とクリンカの分析値を、**Fig. 16** にクリンカの写真を示す。流動砂とクリンカの分析値がほぼ一致していることから、クリンカは流動砂が熔融固化したものであることがわかる。

そこで、流動砂はシュレッターダスト中のガラスが主体であることから、このガラスについて軟化、熔融温度を調べた。アルミナボートにこれらのガラスを入れ、横型環状炉で 873K から 100K 毎に 30 分間保持し熔融状況を目視で確認した。**Fig. 17** にシュレッターダスト中のガラスの軟化、熔融観察結果の写真を示す。その結果、973～1073K（700～800℃）で熔融を開始することが確認できた。これより、流動砂の滞留部で局部的に高温となり流動砂が熔融し、クリンカとして成長すると考えた。増子ら³⁴⁾は一般廃棄物の流動床式焼却炉で同様の現象を検討し、ガラス成分などの低融点物質が流動砂とともに高温状態の炉内で流動しながら、砂を取り囲むように固着生成する固着機構が考えられると報告している。筆者の試みたシュレッターダスト処理では砂がガラス成分であり、この現象が起こりやすい状態にあると考える。

上記の固着現象を抑えるためには排出シュート部で砂を滞留させないことが重要であると考え、シュート部で蒸気吹き込みによる砂の攪拌を行なった。シュート部で空気を吹き込むことによる攪拌も考えられたが、シュート上部で可燃物が急激に燃焼することが予想されたため、不活性ガスとして水蒸気を吹き込んだ。ここで、シュート側壁の温度が 373K 以下と低いため、水蒸気が水滴となり砂の抜き出しを悪くする現象が発生した。この対応として、シュート内壁は 373K 以上を保つように強制冷却から自然冷却（水の蒸発分だけ水を補給する）に変更した。³²⁾

しかし、シュート部で熔融固着物（クリンカ）の生成による付着の現象を無くすことはできなかった。次にシュート断面積当りの砂排出速度を増すことで砂の滞留を抑える、すなわち攪拌を活発にすることを考えた。**Fig. 15** に示すように炉下部の排出口を半分としシュート断面積当りの砂排出速度を増し、実験を行なった。**Table 12** に砂排出速度を変化させた時の実験結

果を示す。ケース 1 のシュート断面積当りの砂排出速度を約 $2000\text{kg/h} \cdot \text{m}^2$ とした場合には、シュート部で熔融固着物の生成による付着が発生し連続運転は 300 h であったが、ケース 2 のシュート断面積当りの砂排出速度を約 $4000\text{kg/h} \cdot \text{m}^2$ とした場合には、連続運転時間は 1300 h となり、シュート部で熔融固着物の生成による付着は起こらないことが確認できた。³³⁾

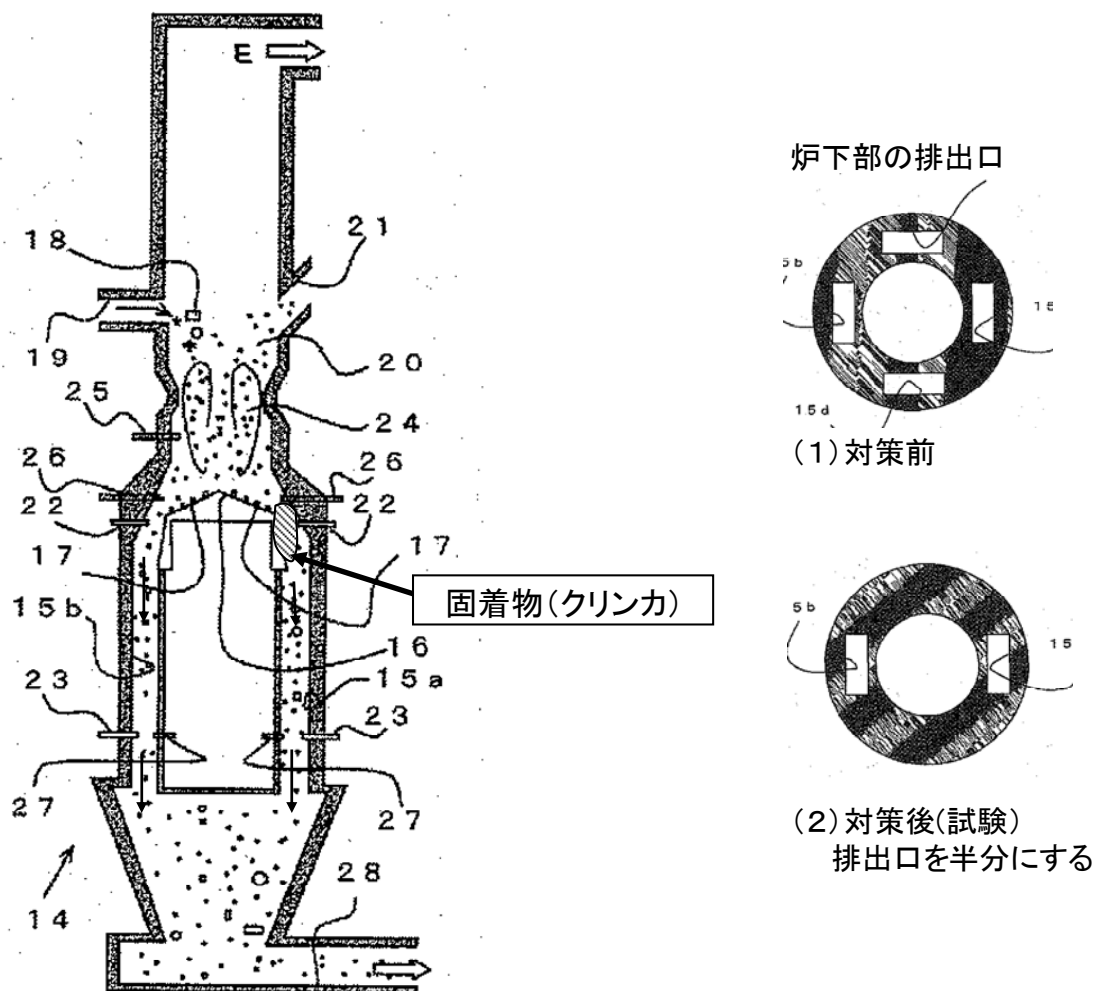


Figure 15 Gasification furnace cross section and clinker prevention

Table 11 Chemical composition of clinker and flow sand under furnace

	Cu	Fe	Zn	Pb	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na	K
クリンカ	2.3	8.0	0.6	0.0	45.4	10.0	11.7	0.8	0.1
流動砂	2.4	7.4	1.1	0.1	46.2	10.8	10.8	0.7	0.1

(mass%)

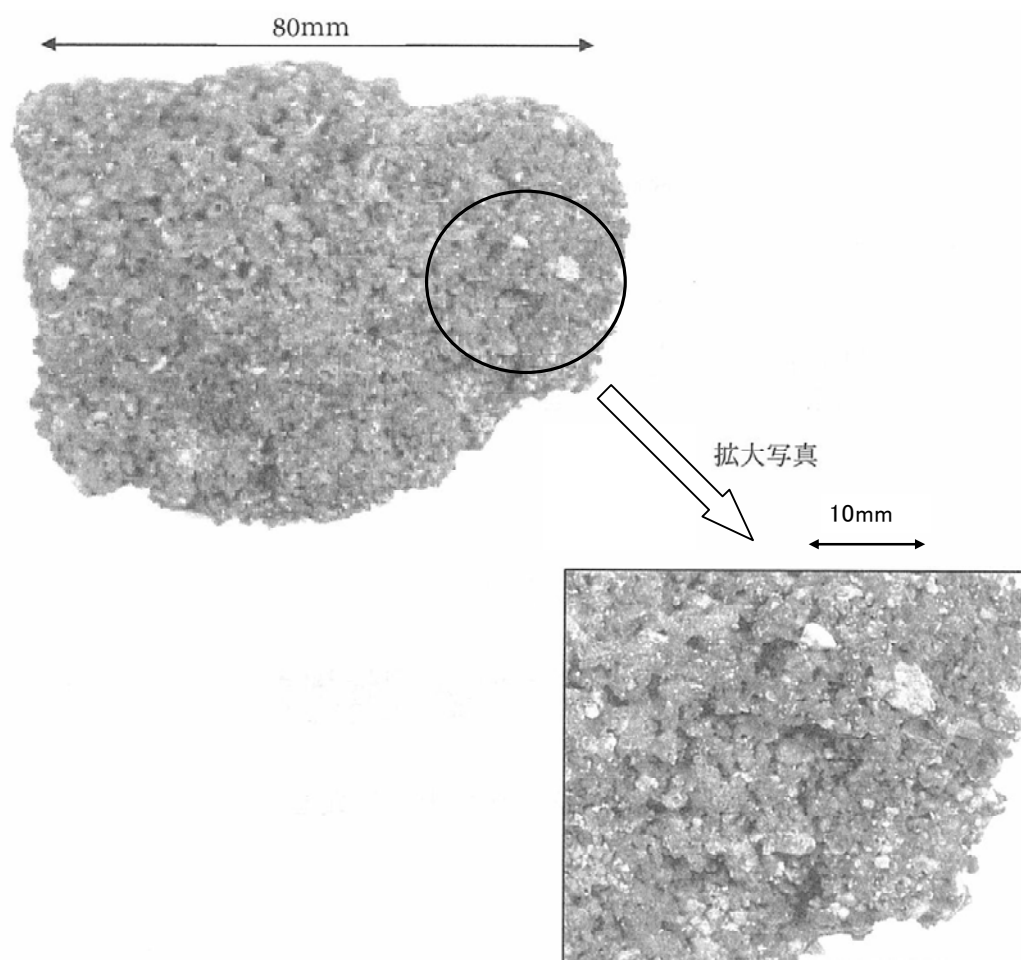


Figure 16 Appearance of clinker

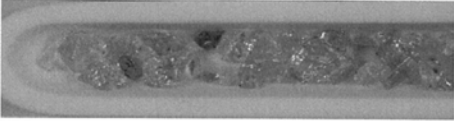
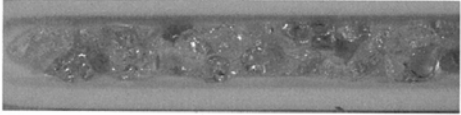
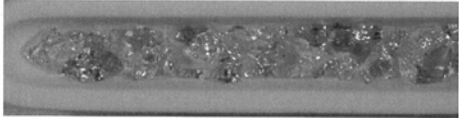
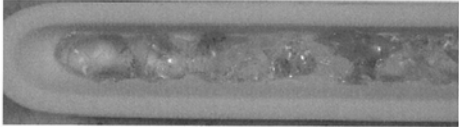
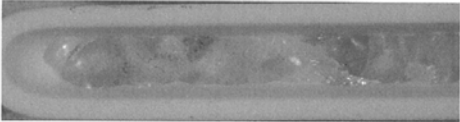
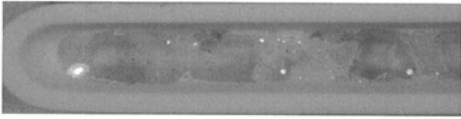
温度	時間	
加熱前		
600℃	30分	
700℃	30分	
800℃	30分	
900℃	30分	
1000℃	30分	

Figure 17 Experimental results of dissolution thermometry for glass of the shredder residue

Table 12 Comparison of operation results when sand exhaust speed is changed

	改善前	改善後
可燃物処理量 (kg/h)	1200 ～ 1500	1200 ～ 1500
砂排出速度 (kg/h)	2000 ～ 3000	2000 ～ 3000
排出シュートの断面積 (m ²)	1.28	0.64
排出面積当りの砂排出速度 (kg/h・m ²)	2000	4000
	1562 ～ 2344	3125 ～ 4687
炉内温度(排出シュート上部) (K)	550 ～ 600	550 ～ 600
流動空気量 (Nm ³ /h)	1250 ～ 1500	1250 ～ 1500
固着物の生成	多量	ほぼ無し
連続運転時間 (h)	300	1200

④ 溶融炉排ガス道の溶融ダストの付着と除去対策³⁵⁾

排ガス温度 1473K 程度の排ガス中に含まれるダストと揮発金属は、溶融炉上部の排ガス道(逆 U 字管構造)の内壁に溶着し、ガス道を閉塞させた。**Table 13** に付着したダストの分析値を示す。スラグ成分が約 50%，残りは Zn, Pb 等の酸化物である。Zn, Pb は蒸気として排ガス中に含まれていたものが、酸化と温度低下によりガス状から液状となる。スラグ成分が固化を開始する温度は 1473～1573K 程度である。ダストが溶着するところの雰囲気温度は 1473～1673K であり、内壁表面は外側からの冷却もあり 1273K 程度である。このことから、固化したスラグ成分と液状の Zn, Pb 酸化物が混ざり、内壁へ溶着するものと考えた。そこで、液状化した Zn, Pb または蒸気の Zn, Pb を 1473K から 1273K に雰囲気温度を下げることで、ダストは固体となり溶着する現象を抑制できると考えた。**Fig. 18** に溶融炉排ガス道の溶融ダストの付着防止対策を示す。排ガス道の側面から水を吹き込み、排ガス道の雰囲気温度は 1273K 程度で調整した。その結果、ダストは粒状の固体となり内壁に溶着する現象は抑えられることが確認できた。また粒状の堆積したダストはエアブローにより吹き飛ばすことが可能であることも確認できた。

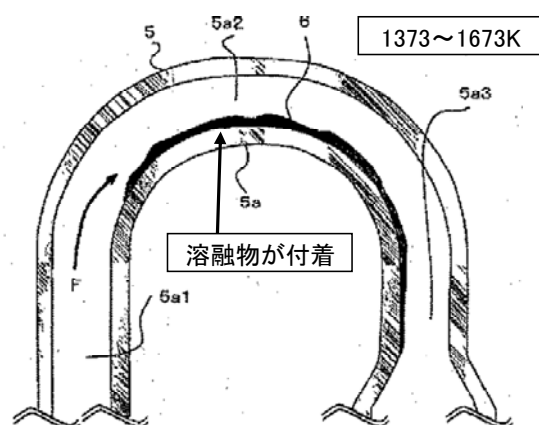
⑤ バグフィルターのクロスへのダスト付着と除去対策³⁶⁾

シュレッダーダストは Zn, Pb, Cu, Cl を含むため、排ガスを 453K に冷却した後には発生するダストは酸化物、塩化物の形態からなる。このダストは潮解性がありダストを回収するバグクロスに付着し剥離しない現象が発生した。この対策として、バグ入口に消石灰を吹き込むことでダストの潮解性を抑えバグクロスからの剥離性をよくできることを確認した。**Table 14** に消石灰吹き込み後のバグダストの分析値を示す。

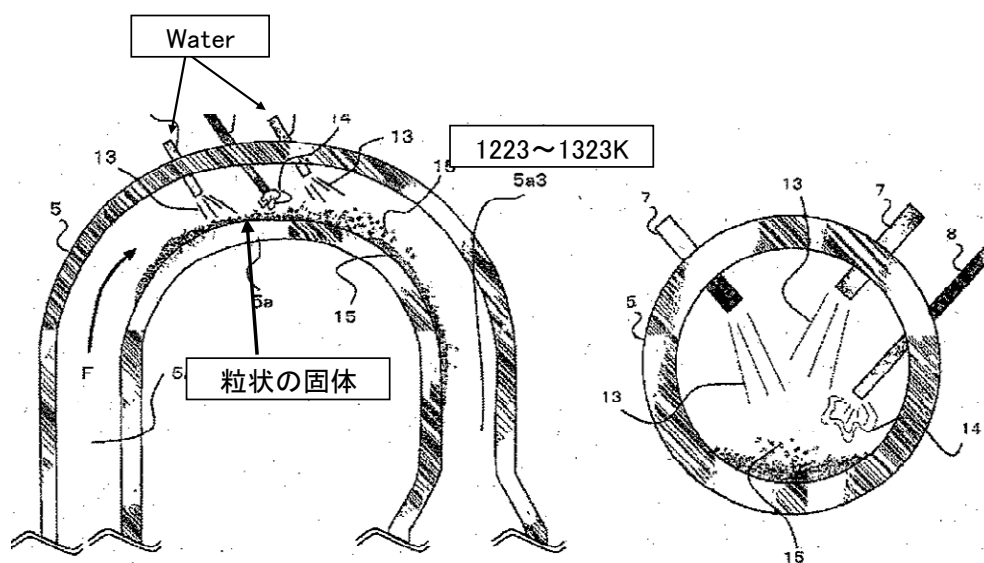
Table 13 Chemical composition of melted dust of duct

	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cu	Zn	Pb	Na	Cl
sampleA	10.0	24.0	4.3	2.3	19.0	14.0	1.2	0.0	0.0
sampleB	14.1	33.6	4.8	6.1	17.1	11.0	0.9	0.1	0.2

(mass%)



(1) 対策前



(2) 対策後 (試験)

Figure 18 Prevention from adhesion of melted dust in duct

Table 14 Chemical composition of dust in bag house

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Cu	Zn	Pb	Cl	SO ₄
sampleA	10.3	17.9	8.7	8.5	4.8	6.0	15.6	14.7
sampleB	9.5	23.1	7.3	6.0	4.5	4.3	19.6	12.0

(mass%)

3.5. 実操業への適用

(1) シュレッダーダスト等処理量，稼働時間の推移

Fig. 19 にN社の 2001 年下期～2004 年上期のシュレッダーダスト等(シュレッダーダストと廃プラスチックの混合物) 処理量と稼働時間を示す。シュレッダーダスト等処理量は 2001 年下期の 4000t/期から 2004 年上期は 6000t/期に増加した。また稼働時間は 2003 年下期には 1300 時間の連続運転を達成した。

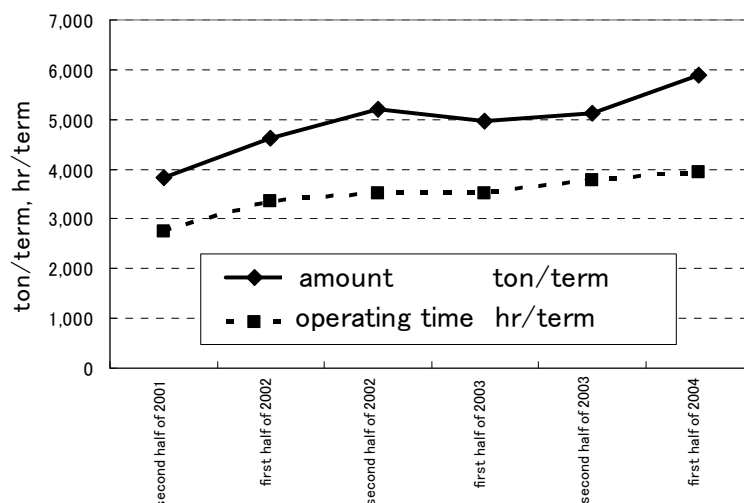


Figure 19 The amount of processed shredder residue and compound of the waste plastic such as the shredder residue and operating time

(2) 有価物回収量

Table 15 にN社の 2004 年上期の月平均の可燃物処理量，有価物回収量，スラグ発生量を示す。銅スクラップ 60 t（銅量 10 t），アルミスクラップ 20 t（アルミ量 10 t）を回収し，銅の回収率は約 75%であった。

Table 15 The amount of the processed such as shredder residue, the amount of valuable metals collected and the amount of slag developed

(unit : tons/month)

		amount
Processed such as shredder residue		826
Valuable metals collected	Copper scrap	60
	Aluminum scrap	20
Slag developed		250

(3) 運転状況

N社のガス化溶融炉の運転状況の一例として炉床温度と炉床圧力, 排ガスのCO濃度の経時変化を Fig. 20～23 に示す。炉床温度は 853～873K, 炉床圧力は 15kPa, 溶融炉温度は 1473～1573K, 排ガスの CO 濃度は 50ppm 以下で安定した操業を継続していることがわかる。Fig. 22 の溶融炉温度が急激に変化しているところは温度計の清掃時である。

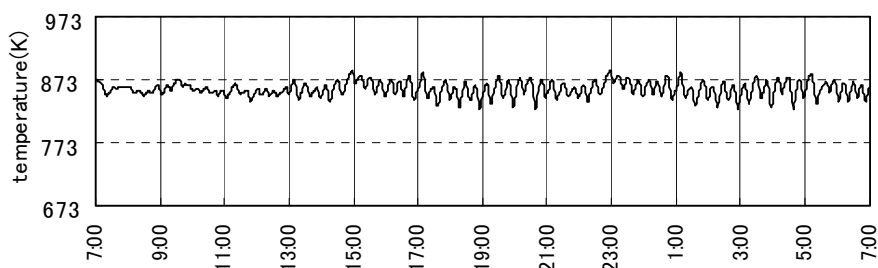


Figure 20 The fluidized bed temperature

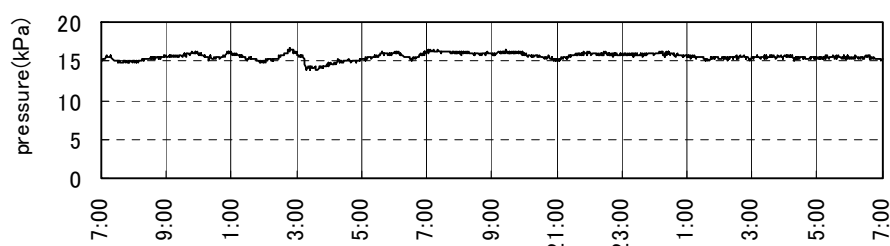


Figure 21 The fluidized bed pressure

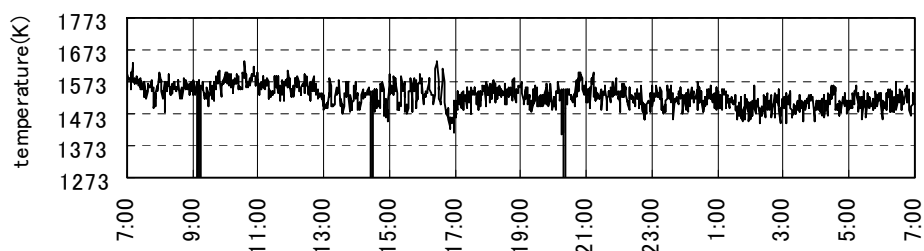


Figure 22 Temperature of melting furnace

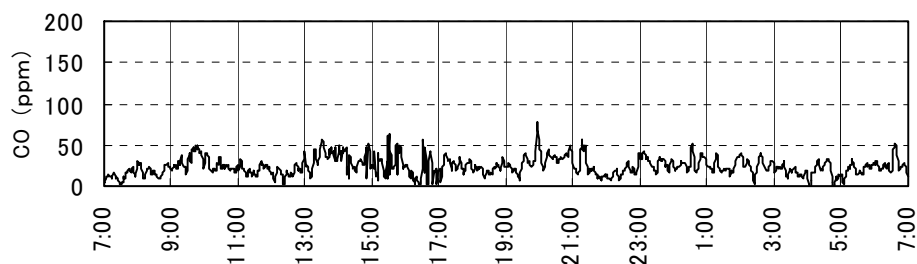


Figure 23 CO concentration in exhaust gas (12% O₂)

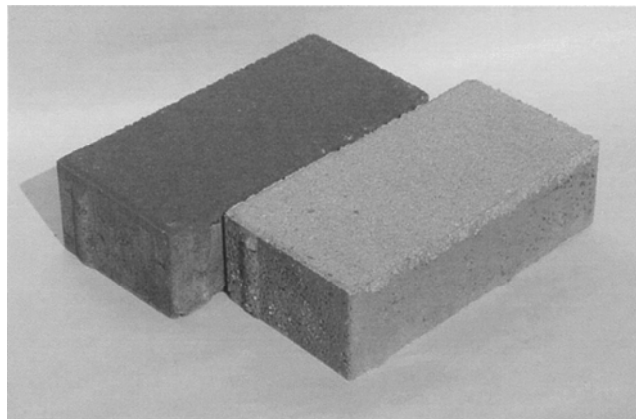
(4) スラグの溶出試験結果

溶融スラグは $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系であり, 重金属は SiO_2 ネットワークに取り込まれて溶出はしづらい。Table 16 にスラグの溶出試験結果を示す。全て土壌汚染対策法の土壌溶出量基準を満足しており, スラグはインターロッキングブロック材として有効利用している。N社のスラグを用いたインターロッキングブロックは2003年に富山県リサイクル製品の認定を受けた。Fig. 24 にインターロッキングブロックの写真を示す。

Table 16 The result of the slag elusion test

	unit : mg/l		
	As	Pb	Cd
Environmental quality standards for soil quality	0.01	0.01	0.01
Slag	<0.005	<0.01	<0.01

Figure 24 The photograph of interlocking block



3.6. 結言

本研究では、シュレッダーダストの資源循環プロセスに関して、シュレッダーダストに含まれるプラスチック等の可燃物を焼却または熱分解する装置として（１）ストーカ式焼却炉、および（２）ガス化熔融炉を用いて、‘シュレッダーダストを焼却または熱分解し、発生した焼却灰および焼却飛灰から Cu 等の金属を効率的に回収する技術開発’と‘シュレッダーダストを焼却または熱分解する技術開発’について検討した。さらに、シュレッダーダストに関してはガス化熔融炉で処理する際の知見が十分に得られていないので、この方式を用いた回収技術開発を試み、その問題点を明らかにするとともに、その対策技術の開発を行なった。具体的な研究課題として以下の項目があり、各項目について検討した。

（１）ストーカ式焼却炉において、シュレッダーダスト中のプラスチック等を焼却する時にシュレッダーダスト中のガラスが熔融すると、燃焼が不安定になることと、熔融固化した焼却灰が Cu, Fe 等の金属片や金属線に溶着し後工程で金属片や金属線と焼却灰の分離が難しくなることから、焼却灰を熔融させない温度範囲を検討した。

（２）ガス化熔融炉において、シュレッダー中の Al が飛散し、ガス化炉と熔融炉間の連絡ダクトで熔融することにより、ダクトを閉塞させない条件を検討した。

（３）ガス化熔融炉のガス化炉において、シュレッダーダスト中のプラスチック等をガス化する時に、シュレッダーダスト中のガラスに起因する炉下部における固着物（クリンカ）を生成させない、すなわち、炉内でガラスを熔融させない操業温度などの運転条件を検討した。

（４）ガス化熔融炉において、排ガス道でダストが熔融し内壁に溶着させない温度条件などを検討した。

（５）ガス化熔融炉において、排ガス中の塩化物を多く含むダストが集塵設備のバグクロスに付着させない条件を検討した。

（６）非鉄製錬工程で、焼却灰、飛灰中の Cu, Pb, Zn を回収できることを確認した。

そして、実験結果からシュレッダーダストの再資源化に関して、以下のことがわかった。

（１）ストーカ式焼却炉から排出された焼却灰を超高速昇温炉で高温保持し熔融状態を観察した。その結果、1473K ならびに 1573K では部分的な熔融が認められ、1673K で均一融体が生成していることが観察できた。従って、

1473K 以下で焼却する必要があることが明らかとなった。

(2) ガス化溶融炉において、ガス化炉出口温度を 873K 程度で制御し、かつビンブローを行うことでガス化炉と溶融炉間の連絡ダクトに堆積した Al を含むダストの溶融によるダクトの閉塞を抑制できることが確認できた。

(3) ガス化溶融炉において、ガス化炉から流動媒体の砂(流動砂)とシュレッダーダストに含まれる可燃物をガス化した後に残った不燃物(Fe, Cu, ガラス, 等)は炉下部に設置したシュートから排出される。このシュート入口部でガラス成分を主とする流動砂が滞留すると溶融固化しシュートの壁に付着し固着物が成長する。流動砂と固着物の分析値がほぼ一致し、固着物は流動砂が溶融固化したものであることがわかった。また、流動砂はシュレッダーダスト中のガラスが主体であり、このガラスは 973~1073K で溶融を開始することを確認した。上記より、流動砂の滞留部で局部的に高温となり流動砂が溶融し、固着物として成長するため、ガス化炉では砂を滞留させないことが重要であると考え、シュート断面積当りの砂排出速度を増す実験を行なった。シュート断面積当りの砂排出速度を約 $2000\text{kg/h} \cdot \text{m}^2$ とした場合にはシュート部で溶融固着物の生成による付着が発生したが、砂排出速度を約 $4000\text{kg/h} \cdot \text{m}^2$ とした場合には、シュート部で溶融固着物の生成による付着は起こらなかった。

(4) ガス化溶融炉において、排ガス温度 1473K 程度の排ガス中に含まれるダストと揮発した金属が、溶融炉上部の排ガス道の内壁に溶着し、ガス道を閉塞させた。溶着物はスラグ成分が約 50%, 残りは Zn, Pb 等の酸化物であった。ダストが溶着するところの雰囲気温度は 1473~1673K, 内壁表面は外側からの冷却もあり 1273K 程度であり、固化したスラグ成分と液状の Zn, Pb 酸化物が混ざり、内壁へ溶着するものと考えた。そこで、液状化した Zn, Pb または蒸気の Zn, Pb を 1473K から 1273K に雰囲気温度を下げることで、ダストは固体となり溶着する現象を抑制できると考え、排ガス道の側面から水を吹き込み、排ガス道の雰囲気温度を 1273K 程度とした。その結果、ダストは粒状の固体となり内壁に溶着する現象は抑えられることを確認できた。

(5) ガス化溶融炉において、発生するダストは酸化物、塩化物の形態からなる。このダストは潮解性がありダストを回収するバグクロスに付着し剥離しない現象が発生した。バグ入口に消石灰を吹き込むことでダストの潮解性を抑えバグクロスからの剥離性をよくできることを確認した。

(6) ストーカ式焼却炉から排出された焼却灰、飛灰を亜鉛製錬工程で処理し、焼却灰、飛灰中の Cu, Pb, Zn を回収できることを確認した。

得られた成果を N 社の流動床式ガス化溶融炉の操業に適応させ、連続運転

1300 時間を達成し、年間 12000 t のシュレッダーダストを再資源化可能とした。

参考文献

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部廃棄物対策室：シュレッダー処理される自動車及び電気機械器具の事前選別ガイドライン，(1995)3.
- 2) 環境・循環型社会白書 平成 20 年度版，環境省編，ぎょうせい，(2008)200.
- 3) 西山孝：資源と素材，113(1997)1022.
- 4) 林床作：Journal of MMIJ, 123(2007), 602.
- 5) 清水隆：Journal of MMIJ, 123(2007), 614.
- 6) 森瀬崇史，仲雅之，白鳥寿一：Journal of MMIJ, 123(2007), 758.
- 7) 赤木進，青木威尚，米田寿一，成迫誠，日野順三：Journal of MMIJ, 123(2007), 762.
- 8) 日野順三：資源と素材，113(1997), 1032.
- 9) 日野順三，片桐知己：資源と素材，113(1997), 1043.
- 10) 芝池秀治：大阪冶金会誌，46(2006), 13.
- 11) 西脇道雄，林床作：資源と素材，121(2005), 357.
- 12) 和田英二：社会鉄鋼工学部会フォーラム B 鉄鋼資源循環システムと環境技術 2002 年秋季講演大会シンポジウム予稿集，31.
- 13) 岡田敏彦：社会鉄鋼工学部会フォーラム B 鉄鋼資源循環システムと環境技術 2002 年秋季講演大会シンポジウム予稿集，43.
- 14) 富樫林太郎，佐藤孝之，渥美貴弘：資源と素材，120(2004), 288.
- 15) 日野順三，宮林良次：高温学会誌 2(1999)，59.
- 16) タクマ環境技術研究会：“ごみ焼却技術”，オーム社(2003), 245.
- 17) 石川禎昭：“ごみ処理熔融技術”，日報(2001), 32.
- 18) 川端輝満，資源と素材，109(1993)79.
- 19) 木村隆：Journal of MMIJ, 123(2007), 626.
- 20) 星川嘉彦：Journal of MMIJ, 123(2007), 597.
- 21) K.Sakamoto, Y.Miyabayashi and J.Hino, Metallurgical Review of MMIJ, 12(1995)63.
- 22) 日野順三，宮林良次，資源・素材関係学協会合同秋季大会素材プロセッシング，(1997)29-32
- 23) 日野順三，宮林良次，第 9 回廃棄物学会研究発表会論文集，(1998)468.

- 24) Y.Miyabayashi, J.Hino and T.Nagato, Metallurgical Review of MMIJ, 15(1998)63-74
- 25) Y.Miyabayashi and J.Hino, 第5回東アジアリサイクル技術シンポジウム, (1999)78-81
- 26) 石川禎昭：“ダイオキシン類の法規制と対策”，オーム社(2001), 66.
- 27) 廣勢哲久，牧野安男，入江正昭，折原俊哉，福岡大作，高野和夫，今泉隆司，吉岡学，原田憲一，原田秀明：エバラ時報，180（1998）26.
- 28) 高沢洋一，河合志郎：特開平 11-302748
- 29) 高沢洋一，川崎靖人，浅井和宏，河合志郎：特開 2001-41436
- 30) 仲西郁朗，高野和夫，入江正昭，高沢洋一，宮林良次：特開 2005-30664
- 31) 仲西郁朗，高野和夫，入江正昭，高沢洋一，宮林良次：特開 2005-30662
- 32) 仲西郁朗，高野和夫，入江正昭，高沢洋一，宮林良次：特開 2005-30665
- 33) 宮林良次，能登久次，矢部彰二：特開 2005-282960
- 34) 増子知樹，岩本聡浩，占部武生：東京都清掃研究所研究報告，28(1998), 138.
- 35) 宮林良次，能登久次：特開 2005-273968
- 36) 仲西郁朗，高野和夫，入江正昭，高沢洋一，宮林良次：特開 2005-30663

第4章 廃棄物溶融炉の安定操業に及ぼす高温酸化物の液相領域とその流動性の解析

4.1. 緒言

非鉄製錬技術を利用した廃棄物処理プロセスは、高温溶融技術に優れており、この技術を利用したプロセスに対して処理ニーズの高い廃棄物として、シュレッダーダスト、鉛含有ガラス、石綿含有物があげられる。

シュレッダーダストは廃自動車、廃家電品のリサイクル事業者から Fe, Al, Cu 等を回収した後に発生する残渣である。これらは、Cu を 1~5% 含有しており、Cu 等の有価物の再資源化が求められている。シュレッダーダストは廃プラスチック等の可燃物を 30~70%, 塩素を 3~5% 含有していることから、第3章では可燃物の予備焼却処理により、これらを除去した残渣（焼却灰）を溶融処理し銅を効率的に回収する方法を検討した結果について述べた。^{1, 2)}

鉛含有ガラス屑は、廃家電品リサイクル工場から、ブラウン管や液晶パネルをリサイクルする際に発生する。Pb を無害化し資源リサイクルするためには、鉛回収技術を有する溶融処理が望ましい。³⁾

また、石綿（アスベスト）含有廃棄物については、建築物の解体に伴って、スレート等の石綿含有建材、吹き付け石綿、石綿含有家庭用品等の廃棄物が今後、大量に発生する。**Fig.1** に石綿含有廃棄物の処理の流れを示す。これらは、国内に今後 30 年間で 4300 万トンを超える量が発生し、毎年 100 万トン/年以上発生すると言われている。廃石綿含有廃棄物は、飛散性石綿廃棄物と非飛散性石綿廃棄物に廃棄物処理法で区別されている。飛散性石綿廃棄物は、建築物の吹き付け石綿および石綿を含有した保温材で除去作業時に飛散の恐れがあるもので、廃棄物処理法では特別管理産業廃棄物に指定されている。非飛散性石綿廃棄物は、石綿がセメント、珪酸カルシウム等と一体化したもので、特別管理産業廃棄物には指定されていないが、破壊または破断時に飛散の恐れがある廃棄物である。特に、飛散性石綿廃棄物を溶融処理できる産業廃棄物処理業の許可業者は国内に 15 社（2005 年 8 月時点）しかなく、2004 年度に処理された飛散性石綿廃棄物は 18,334 トン、その内、溶融処理は 1315 トンであったと報告されている。^{4) 5)} 同年の A 社の溶融処理量は 246 トンであった。現在、これらのほとんどは埋立処分されていることから、石綿含有廃棄物の溶融処理⁶⁻⁸⁾ についても社会的ニーズが高い。

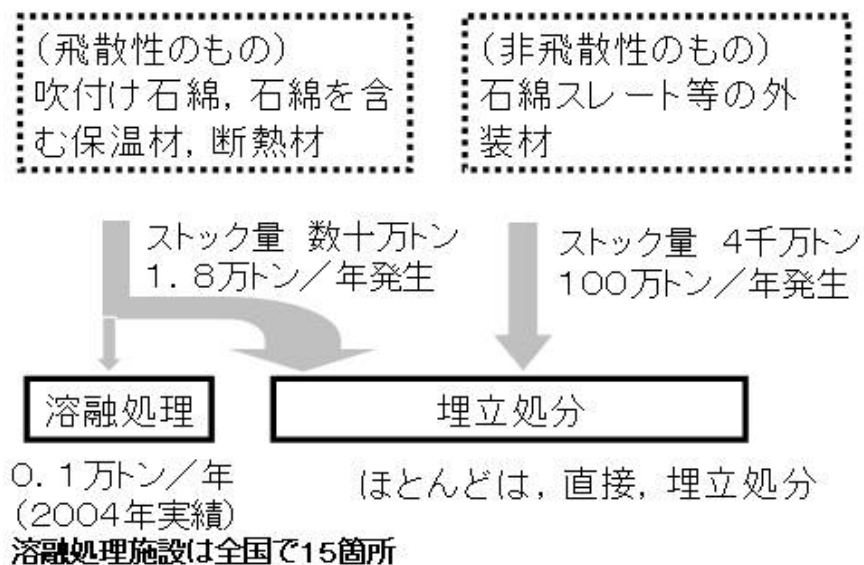


Figure 1 Flow of processing of asbestos

このように種々の廃棄物を安全に無害化，ならびに再資源化する溶融処理技術の確立が望まれている。ここで，廃棄物に含まれる Cu をリサイクルすることを主目的とする廃棄物溶融炉として，次のプロセスを開発した。廃棄物溶融炉の概略図を Fig. 2 に示す。炉本体は，長さ 11m，幅 4m，高さ 4m の耐火物（レンガ）構造であり，廃棄物等の原料は天井部に設置した 7 つの原料装入口から投入する。原料は，3 本の重油バーナーによる火炎で溶解する。高温の火炎を得るため，燃焼空気には酸素を富化している。^{3), 9-11)} 廃棄物等の原料に含まれる Cu は，金属または酸化物の形態が主であり，原料とともに硫化鉄鉱（ FeS_2 ）を投入しマットに濃縮する。このとき，Au および Ag 等も Cu に付随してマットに吸収される。一方，主要成分である原料中の Fe_2O_3 ， SiO_2 ， Al_2O_3 および CaO 等は，安定したガラス質のスラグを形成する。マット（硫化物）とスラグは，溶体の比重差により分離する。代表的な原料ならびにマット，スラグの組成の例を Table 1, 2, 3 に示す。

上記の廃棄物溶融炉では，シュレッダーダストの焼却灰，ガラス屑，汚泥，ばいじん等の種々の廃棄物（Fe の多いもの， SiO_2 の多いもの， Al_2O_3 の多いもの等）を目標のスラグ組成となるように配合し溶解している。スラグ温度は，炉体構造，加熱能力から 1573K 付近で調整する。スラグ温度が鉄鋼製錬プロセスと比べて低いために，スラグの液相領域は狭く，固相が析出しやすい。そのため，廃棄物の中で低融点組成の部分から溶解を開始し，液相領域の組成に入るように他の廃棄物の表面に接触しなが

ら溶解が進行する。この過程で安定操業の阻害要因である高融点の「未溶解物」が生成する。ここで、未溶解物とは、廃棄物の中で融点の高い部分が溶け残ったものや、一旦は溶解したが融体の温度低下により固相として析出したものと定義する。また、処理プロセスで発生するメタルを完全に酸化することができないため、廃棄物中の金属成分（Fe, SUS）は溶融スラグとならず、炉底で固体のメタル層を形成しやすい。

しかし、廃棄物溶融炉における廃棄物の溶解過程に関する知見は少ないことから、安定した操業を継続する指針を得るため、廃棄物の溶解および固相析出挙動に関する基礎的な解析が望まれている。

そこで本研究では、まず、廃棄物溶融炉の主要な原料であるシュレッダーダストの焼却処理残渣（焼却灰）について、溶融炉の操業温度の指針を得るために、均一融体を生成する温度を測定した。次に、廃棄物溶融炉のスラグと未溶解物について、流動性測定と熱力学データを利用した相平衡解析を行ない、廃棄物溶融炉の操業に及ぼす高温酸化物の液相領域とその流動性について解析した。最後に、石綿含有廃棄物の溶融処理について、熱力学データを利用した相平衡解析を行ない、溶融処理条件について検討した。

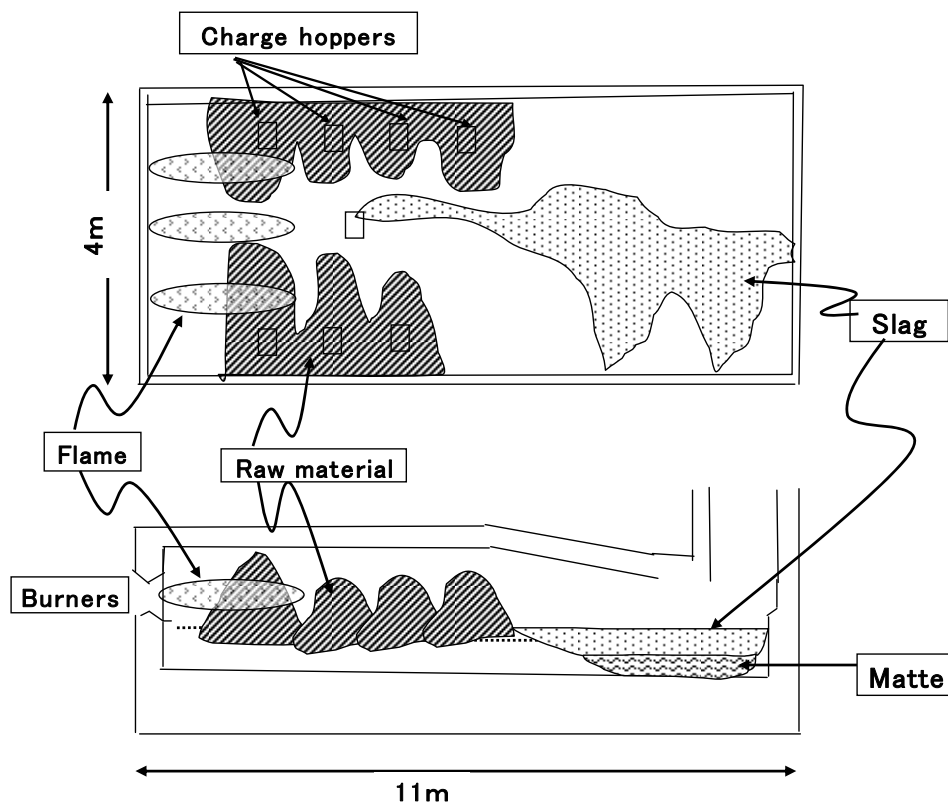


Figure 2 Schematic drawing of the melting furnace

Table 1 Chemical Composition of raw materials of the melting furnace

	(mass%)							
	Cu	Pb	Zn	Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Dirt A	2	1	1	10	8	10	8	0
Dirt B	0	1	1	50	10	2	2	0
Dust	0	0	1	0	15	52	10	0
Ash	6	1	1	8	10	24	24	1
Glass waste	0	3	0	1	1	70	5	0
Asbestos	0	0	0	2	1	52	4	37

Table 2 Chemical Composition of matte of the melting furnace

(mass%)								
Cu	Pb	Zn	Fe	S	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
29	1	1	38	20	0.1	0.1	0.1	0

Table 3 Chemical Composition of slag of the melting furnace

(mass%)								
Cu	Pb	Zn	Fe	S	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
0.4	0.1	0.5	20	0.5	10	29	7	3

4.2. 廃棄物の溶解温度の測定

先ず最初に廃棄物熔融炉の主原料のひとつであるシュレッターダストの焼却灰について溶解温度を測定した。

4.2.1. 試料

シュレッターダストを焼却炉で焼却し発生した焼却灰（主灰）を 1mm の篩で篩い分けて金属片を除き、篩下を試料とした。Table 4 に分析値を示す。Cu, Zn, Fe のほとんどは酸化物として存在する。

Table 4 Chemical Composition of bottom ash

(mass%)										
	Cu	Pb	Zn	Fe	S	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	C
Bottom ash	6.0	0.5	2.0	7.6	1.4	9.8	24.2	24.0	2.8	5.0

4.2.2. 測定方法

試料 30g をアルミナるつぼに入れ、超高速昇温電気炉で高温保持し熔融状況を観察した。保持温度は、1373K から 100K 刻みで、1473, 1573,

1673K とし，保持時間は 30 分とした。保持終了後，電気炉から取り出し冷却した。冷却後，垂直方向に切断し，断面を目視観察した。

4.2.3. 結果

高温保持後の焼却灰の断面写真を **Fig. 3** に示す。1373K では溶融せず，1473K 並びに 1573K では部分的な溶融が認められ，1673K で均一融体が生じていることが観察できた。従って，シュレッターダストを焼却処理することによって得られた焼却灰を溶融するためには少なくとも 1673K 程度の温度まで加熱する必要があることが明らかになった。なお，3 章 3.3.3. では本実験でストーカ式焼却炉の炉内で焼却灰を溶融させない条件を検討した。

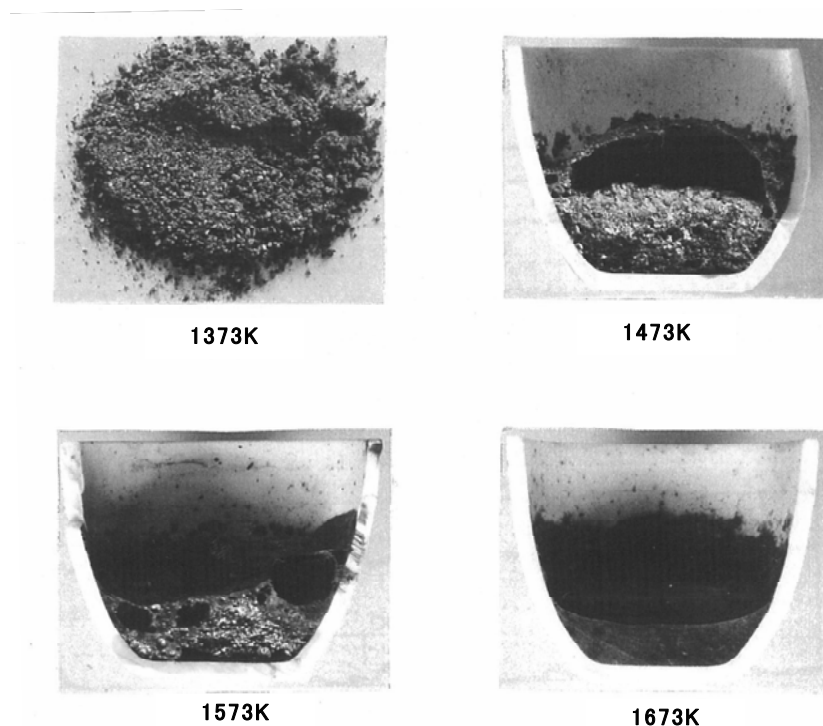


Figure 3 Experimental results of dissolution thermometry for bottom ash

4.3. 廃棄物溶融炉のスラグ及び未溶解物の流動性測定

未溶解物を処理する操作温度の指針を得るため，廃棄物溶融炉のスラグおよび未溶解物の流動性を測定した。

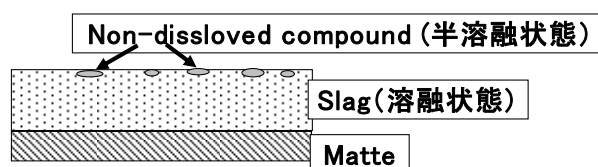
4.3.1 試料

廃棄物溶融炉のスラグ排出口にて，スラグおよび未溶解物を採取し，

これらを粉砕したものを試験試料とした。未溶解物は溶融スラグ上に半溶融状態で浮上しながら排出される。試料の分析値を Table 5 に示す。Fe は、 FeO_x ($x = 1 \sim 1.33$) の形態で存在する。

Table 5 Chemical composition of slag and non-dissolved compound

	(mass%)										
	Cu	Pb	Zn	Fe	S	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Slag	0.3	0	1	20	0	15.4	32.1	13.0	3.2	2.8	2.3
Non-dissolved compound	6.0	1	2	29	3	9.9	18.4	10.4	2.9	1.8	0.7



4.3.2. 流動性測定方法

溶融スラグの融点，流動性を評価するには，精度のよい回転円筒法等による粘度測定方法¹²⁾が用いられているが，本研究では下記に示す簡易的な方法で流動性を評価した。

試験装置の概略図を Fig. 4 に示す。粉砕した試料を長さ約 14cm，幅約 1.5cm のアルミナボート（主材質：Mullite，化学組成：SiO₂ 66%，Al₂O₃ 28%）に 8g 装入する。試料はボートの片側半分に入れ，5 度の傾斜を持たせて横型管状炉に配置する。昇温保持中の試料の過剰な酸化を抑えるため，管状炉内は窒素雰囲気（N₂ 99.99%）とし，所定温度で 15 分間保持する。その後，冷却し，先端部の流下長さから流動性を評価する。保持温度は，スラグについては 1273 から 1373K まで，未溶解物は 1398 から 1498K までとし，両者とも 25K 毎に試験を行なった。保持温度の下限は，目視で溶融開始が観察された温度とした。予備実験に基づくと，流下長さが 3.5cm 以上になると，試料が均一に溶融しているように見え，廃棄物溶融炉内の融体としては流動性も良好と判断している。

4.3.3. 流動性の測定結果

廃棄物溶融炉スラグの流動性の測定結果を Fig. 5 に示す。1273K 付近から溶融を開始し，1348K で良好な流動性を示すことがわかった。

未溶解物の流動性の測定結果を Fig. 6 に示す。1398K 付近から溶融を

開始し，1498K で良好な流動性を示すことがわかった。

Fig. 5, 6 に示す流動性の測定結果より，未溶解物について 1348K におけるスラグの流動性と同等の流動性を得るには，スラグより 125K 高い 1473K の温度が必要であることが明らかになった。

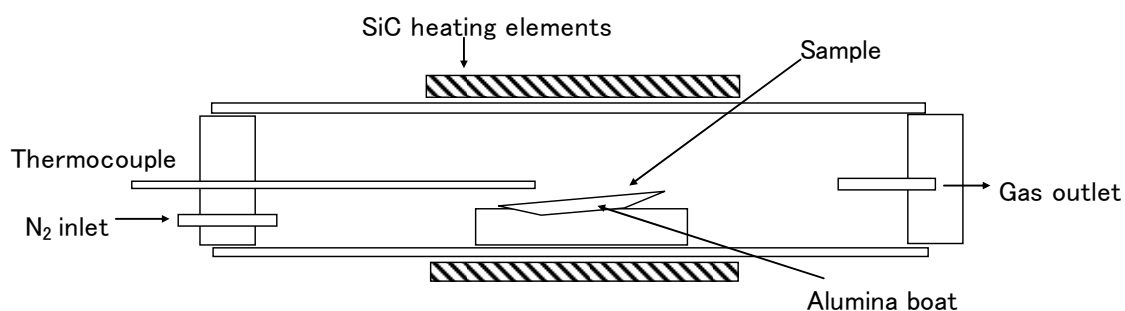


Figure 4 Schematic diagram of experimental apparatus for fluidity

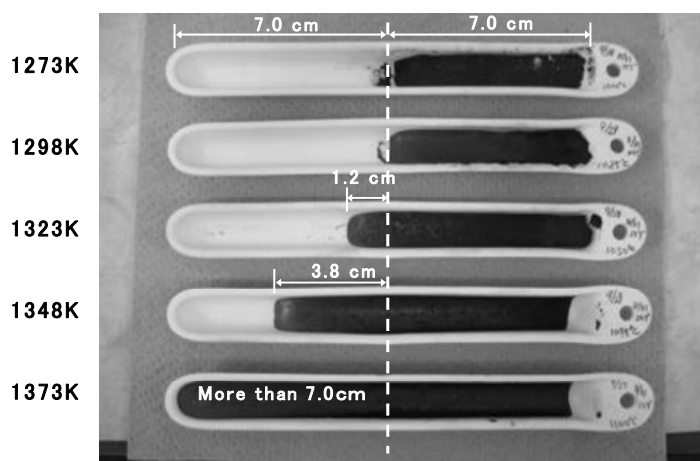


Figure 5 Experimental results of fluidity of slag

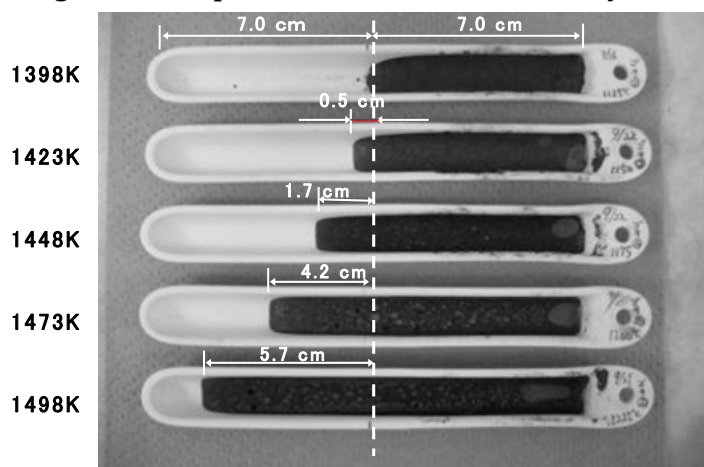


Figure 6 Experimental results of fluidity of non-dissolved compound

4.4. 熱力学データを利用した相平衡の解析

熱力学データを利用して、廃棄物熔融炉スラグならびに未溶解物についての相平衡を解析し、固相析出温度、析出物、完全液相領域の推定を行なった。

4.4.1 熔融炉スラグ

熔融炉スラグについて、酸素分圧 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -7, -9, -11$ の3条件で熱力学データを利用して相平衡を解析し、1773K から 1273K への冷却過程で固相析出温度、析出物の組成、単一液相温度域を求めた。熔融炉スラグの酸素分圧については酸素センサーを炉の天井からスラグ層に浸漬させ $\log P_{O_2}/\text{atm} = -9 \sim -11$ であったことから、 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -7, -9, -11$ の3条件とした。 $\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{Fe}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{MgO}$ などの酸化物成分からなる各種化合物相、液相の生成自由エネルギーならびに液相における活量の情報を含むデータファイルを作成し、Fact Sage (バージョン 5.4) を用いて相平衡計算を行なった。入力成分は、主要含有成分である $\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{Fe}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{MgO}$ とし、気相総圧 1atm 下において、所定の酸素分圧で平衡状態の計算評価を行なった。なお、FactSage を用いた計算では、上記の成分を含む種々の物質系に対して、本研究の温度・圧力の条件においては相平衡の実験結果を再現できることを確認している。

Fig. 7 に熔融炉スラグについて、各主要化合物相に対する酸素分圧および温度と固相の存在領域に関する比較を示す。図中で■は、固相の存在を示し、□は液相領域を示す。酸素分圧 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -7$ では、1603K 以上で完全液相領域であるが、1603K で Fe_3O_4 相が析出をし始める。 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -9$ の条件に対しては、1499K 以上では完全液相領域であるが、1499K で Fe_3O_4 相が析出する。計算結果において FeO が析出しない理由は、熔融炉スラグの SiO_2 濃度が 32% であり、 FeO は SiO_2 と反応して Fe_2SiO_4 を生成後、 CaO とさらに反応して融体となるためと考える。 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -11$ では、1581K 以上では Fe 相が存在するが、1581K で Fe 相が一旦消失し、完全液相を示すが、1434K で KAlSi_2O_6 相が、1406K で Fe_3O_4 相が析出する。

Fig. 8 に熔融炉スラグについて酸素分圧および温度に対する液相の比率とスラグ中の酸素のモル濃度を示す。固相として Fe_3O_4 相が析出することから Fe_3O_4 相の析出量の増加とともにスラグ中の FeO_x の x の値が増加していることが考えられ、この x 値に対応する値としてスラグ中の酸素のモル濃度を示している。図中で実線が液相の比率を、点線が酸素の

モル濃度を示す。酸素分圧 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -7$ では、1603K で Fe_3O_4 相が析出を開始し、液相の比率は、温度低下に伴い 1473K で 78%、1373K で 49% に低下する。スラグ中の酸素のモル濃度は、完全液相領域で 58%、固相が析出すると 59%程度に上昇する。 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -9$ では、1499K で Fe_3O_4 相が析出を始め、液相の比率は、温度低下に伴い 1473K で 92%、1373K で 72%に低下する。スラグ中の酸素のモル濃度は、 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -7$ と同じ傾向である。 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -11$ では、1581K 以上では Fe 相が存在し、1673K で液相の比率は 85%である。1434K から 1581K までの範囲は単一液相を示すが、1434K で KAlSi_2O_6 が、1406K で Fe_3O_4 相が析出し、1373K で液相の比率は 87%である。スラグ中の酸素のモル濃度は、Fe 相が存在する 1581K 以上では 59%程度、1434K から 1581K までの範囲は 58%、1434K 以下では固相が析出し、59%程度となる。

Fig. 7, 8 より酸素分圧と固相析出温度、液相の比率の関係から次のことがわかった。

- ① 酸素分圧が小さくなる（還元雰囲気が強くなる）ほど、 Fe_3O_4 相の析出温度が下がる。ちなみに、 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -7$ で 1603K から $\log P_{O_2}/\text{atm} = -9$ で 1493K となる。液相の比率も同様の傾向で酸素分圧が低い方が低温側で大きな値となっている。これより、未溶解物の主成分が Fe_3O_4 となるような場合、すなわち、廃棄物中の Fe 含有量が多い場合には、炉内の酸素分圧を下げることで Fe_3O_4 相の析出を抑えることに有効であり、廃棄物熔融炉の操業では、可燃物配合比の増加や炭材の添加が有効であると考えられる。
- ② $\log P_{O_2}/\text{atm} = -11$ では、1583K より高温で固相の鉄が存在する。 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -7, -9$ では、固相の鉄は存在しない。固相の鉄は比重がスラグ 3.5 に対し 8 と大きいので、液相の下（炉底）に沈み固化すると考えられる。
- ③ 4.3.3 節の熔融炉スラグの流動性測定の結果によれば、1348K で良好な流動性を示した。同温度は $\log P_{O_2}/\text{atm} = -11$ の条件で液相の比率が 80～90%となったところと対応している。

このように、流動性測定の結果と熱力学データを利用した相平衡の解析の結果は良い一致を示しており、相平衡解析は廃棄物熔融炉の操業指針を得るために流動性測定の代替として利用できることがわかった。

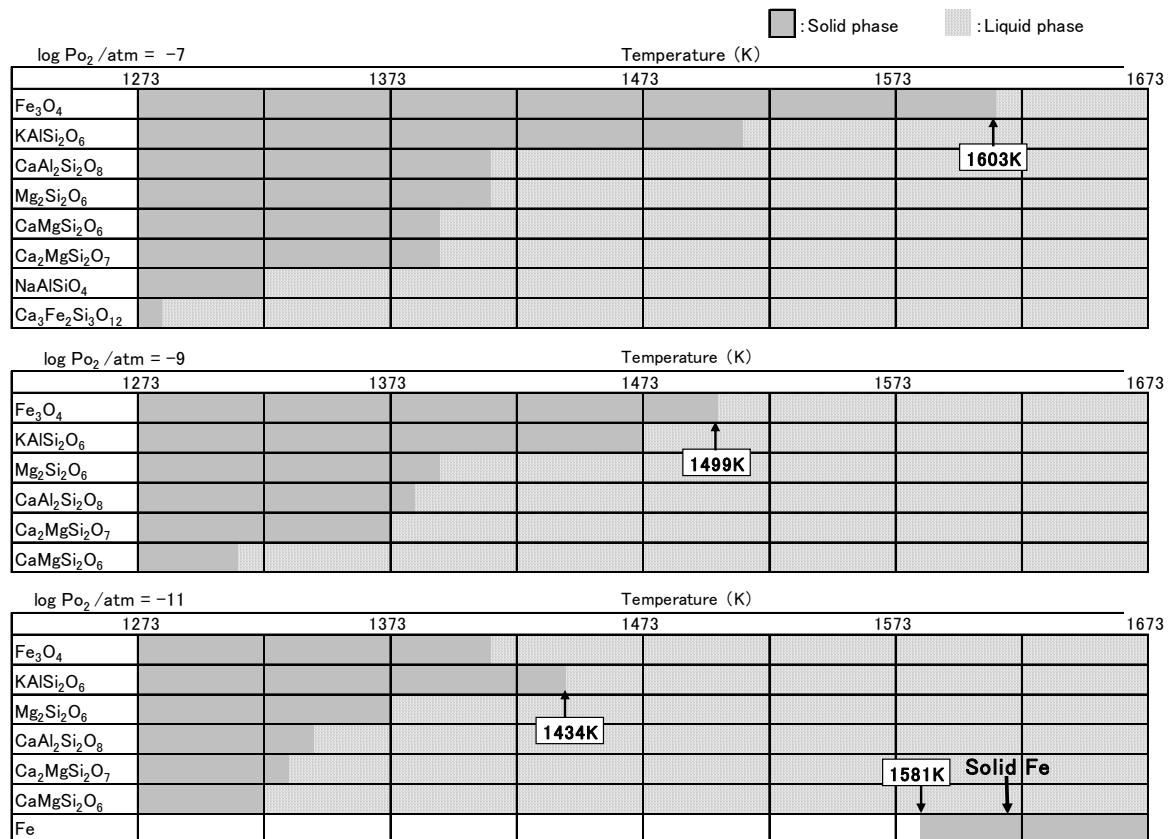


Figure 7 Effects of temperature and oxygen potential on the precipitation of solid compounds in molten slag

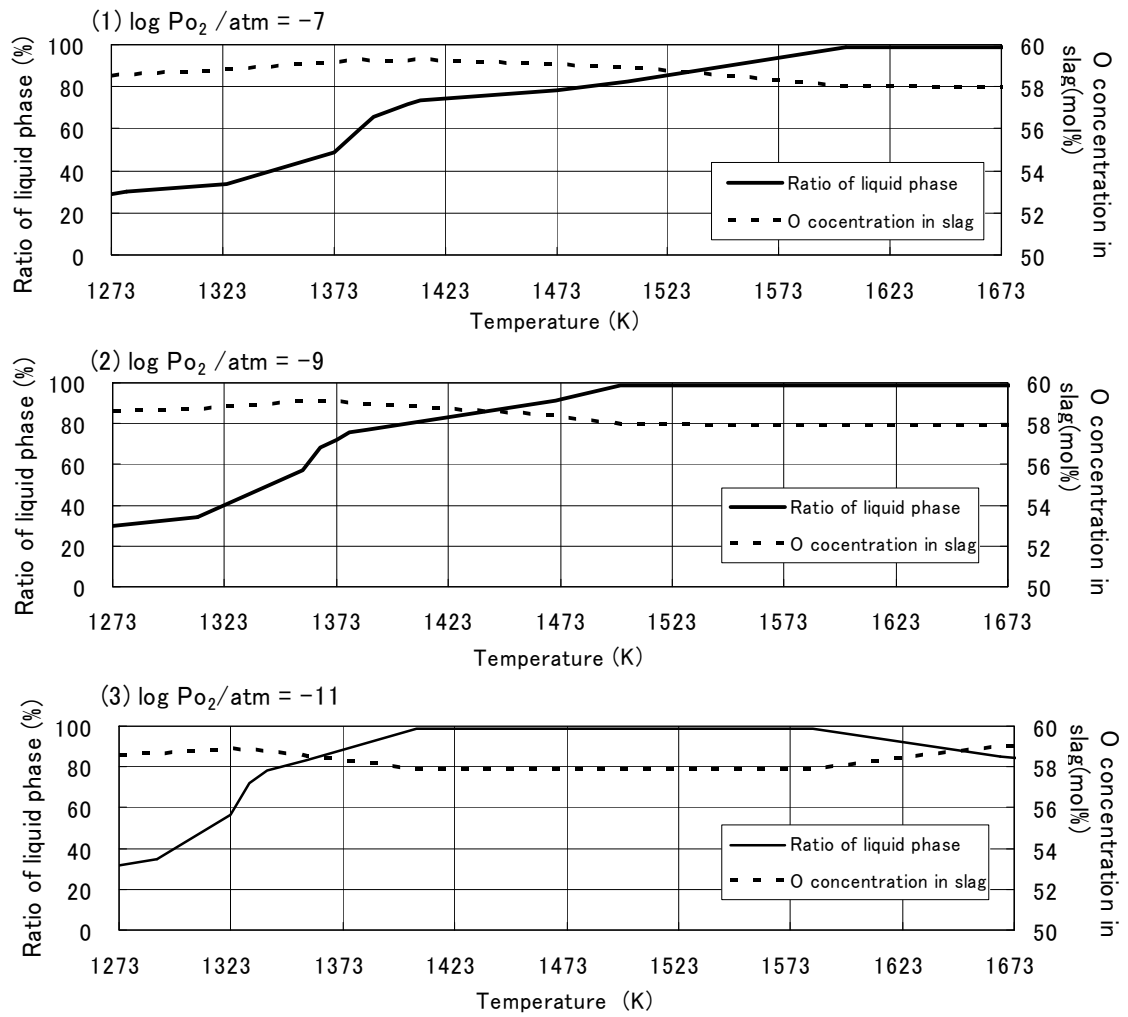


Figure 8 Effects of temperature and oxygen potential on the ratio of liquid phase of slag in melting furnace

4.4.2 未溶解物

未溶解物について，酸素分圧 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -9, -11$ の 2 条件で，熱力学データを利用した相平衡の解析を行い，1673K から 1273K への冷却過程で固相析出温度，析出物の組成，完全液相温度域を求めた。入力成分は，主要含有成分である $\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{Fe}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{MgO}$ とし，所定の酸素分圧で平衡状態となるようにした。ここで，未溶解物組成としては，Table 6 に示す廃棄物溶融炉で得られた代表的な 3 つの組成とした。組成 A は，表記以外に Cu_2S を約 10% 含有している。また，各組成とも Fe は酸化物として存在する。

Table 6 Chemical composition of non-dissolved compounds

	(mass%)						
	SiO_2	CaO	T-Fe	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO
Compound A	18.4	9.9	29.0	10.4	1.8	0.7	2.8
Compound B	27.9	15.4	21.0	15.9	3.2	0.8	2.7
Compound C	77.1	2.8	4.6	13.8	0.7	0.2	0.5

Fig. 9 に各未溶解物について酸素分圧および温度に対する液相の比率を示す。同図において，実線は $\log P_{O_2} = -9$ の場合の液相領域の比率を，破線は $\log P_{O_2}/\text{atm} = -11$ の場合の液相領域の比率を示す。Fig. 9 より，次のことがわかった。

① 組成 A は，酸素分圧 $\log P_{O_2} = -9$ の条件では 1513K で Fe_3O_4 相が析出する。 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -11$ の条件では還元性が強いため，1553K 以上では固相の鉄が存在し，1553K で固相が消失し，1513K で FeO 相が析出する。1513K から 1553K の温度域が完全液相領域である。組成 A は 4.3.3 節で流動性測定に供与した未溶解物の組成に相当する。流動性の測定結果では 1473K 以上で流動性がよくなった。 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -9$ の場合，液相の比率は 1473K で 66%， $\log P_{O_2}/\text{atm} = -11$ の場合，液相の比率は 1473K で 85% である。Fig. 10 に流動性測定結果と液相の比率の関係を示す。液相の比率が増すと流動性はよくなっていることがわかる。Fig. 11 にスラグに関して温度に対する流動性測定結果および液相の比率の関係を，Fig. 12 に未溶解物に対する流動性測定結果および液相の比率の関係を示す。液相の比率が 80% 程度になるあたりで流動性の測定結果（流下長さ）が 4cm 程度となり，良好な流動性を示すことがわかった。以上のように，液相の比率を計算できる相平衡解析を流動性測定の代替として利用できることがわかった。

② 組成 B は、酸素分圧 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -9$ の条件ではサンプル A 同様、1513K で Fe_3O_4 相が析出する。 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -11$ の条件では還元性が強く、1573K 以上では固相の鉄が存在し、1573K で固相が消失後、1483K で FeO の固体が析出する。1483K から 1573K の温度域が完全液相領域である。完全液相領域の温度範囲が組成 A の 1519K から 1551K までに比較して、組成 B は 1484K から 1568K と広がっている。この主な要因として塩基性酸化物の Na_2O が組成 A の 1.8% に対し、組成 B が 3.2%、 CaO が 9.9% に対し 15.4% に増加していることが考えられる。

③ 組成 C は、ガラス系廃棄物を処理した際の未溶解物である。酸素分圧 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -9, -11$ の条件とも 1673K の高温から固相が析出し、酸素分圧の影響が認められない。これは、この温度域で酸化還元反応する Fe が 4.6% と低いためである。

以上のことから、4.4.1 節で述べた熔融スラグの場合よりも未溶解物は完全液相温度域が狭く、液相線温度も高いことがわかった。

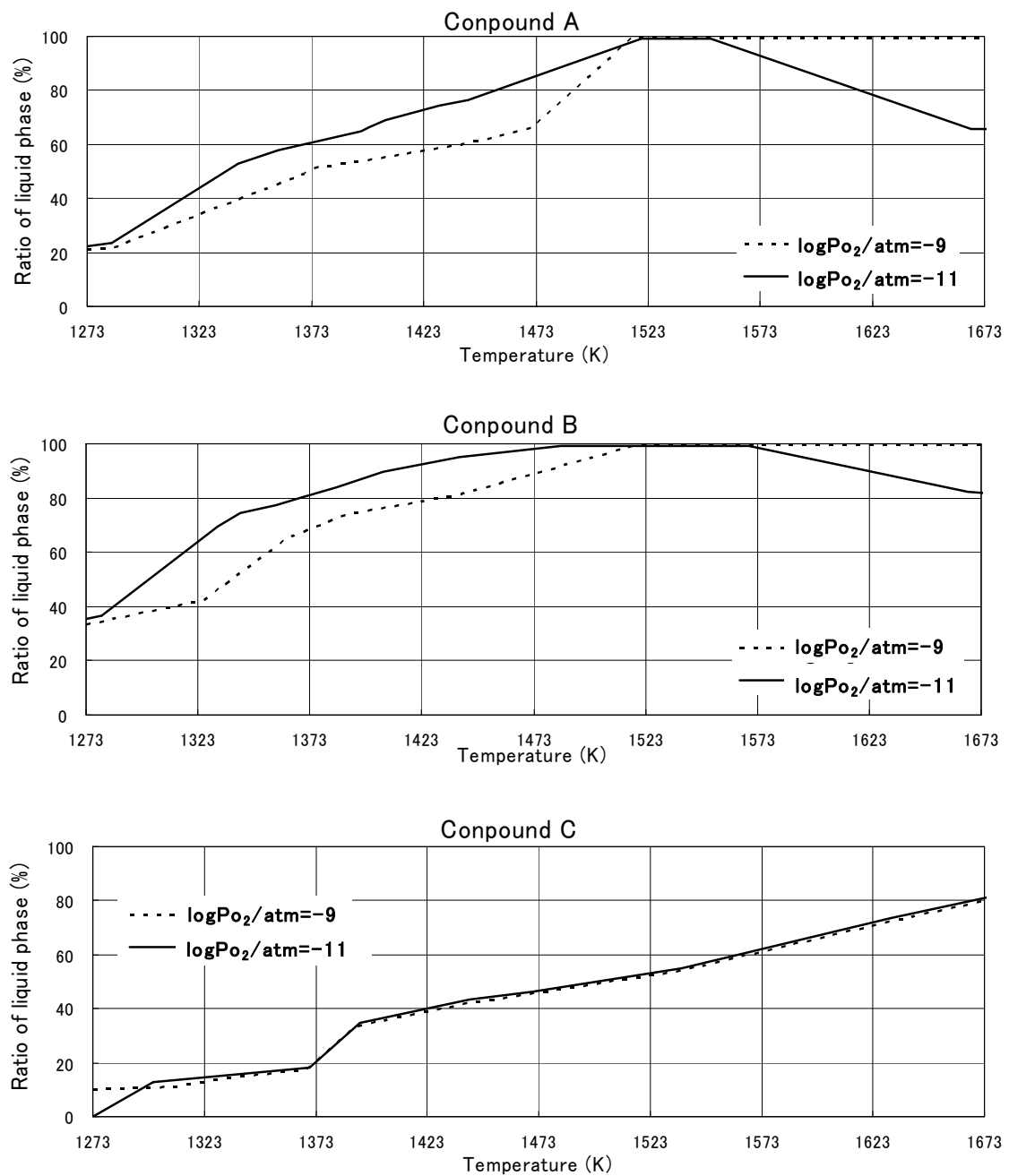


Figure 9 Effects of temperature and oxygen potential of the ratio of liquid phase to non-dissolved compounds in melting furnace

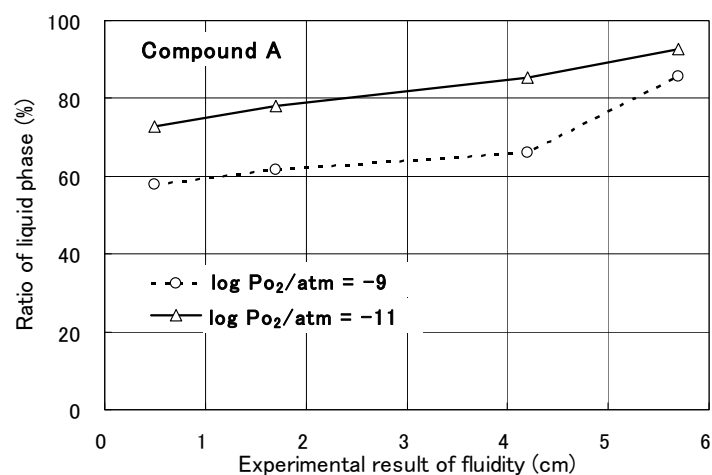


Figure 10 Relation between experimental result of fluidity and ratio of liquid phase of compound A

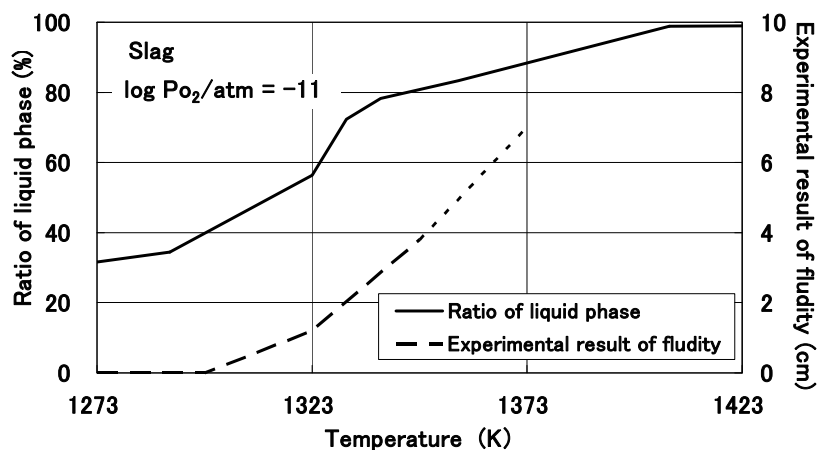


Figure 11 Relation between experimental result of fluidity and ratio of liquid phase of slag

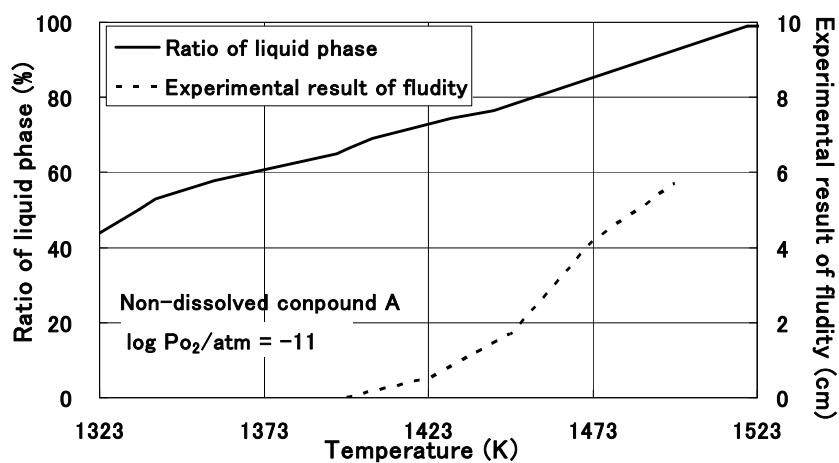


Figure 12 Relation between experimental result of fluidity and ratio of liquid phase of non-dissolved compound A

4.5. 高融点廃棄物（石綿含有廃棄物）の溶解条件の推定

4.4. 節より，熱力学データを利用した相平衡解析より，配合組成から実操業の指針となるスラグの熔融温度範囲を推定できることがわかった。応用例として，石綿含有廃棄物（石綿を約 50%程度含有した廃棄物）とスラグを任意の比で混合した場合の組成から，同様に，熱力学データを利用した相平衡解析を行なった。熔融炉スラグへ石綿含有廃棄物を 0, 10, 30, 50% の割合で混合した場合の組成を Table 7 に示す。

Table 7 Compositions of slag mixed with asbestos

Mixing ratio of asbestos (%)	(mass%)						
	SiO ₂	CaO	T-Fe	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO
0	32.1	15.4	20.0	13.0	2.8	1.2	3.2
10	32.9	13.9	18.2	12.1	2.5	1.1	6.3
30	34.5	11.0	14.6	10.3	2.0	0.8	12.7
50	36.1	8.1	11.0	8.5	1.4	0.6	19.1

Asbestos	52.0	1.0	2.3	3.8	0.1	0.0	36.5
----------	------	-----	-----	-----	-----	-----	------

Fig. 13 に各混合条件について酸素分圧及び温度に対する液相の比率を示す。同図において，実線は $\log P_{O_2} = -9$ の場合の液相領域の比率を，破線は $\log P_{O_2}/\text{atm} = -11$ の場合の液相領域の比率を示す。Fig. 13 より， $\log P_{O_2}/\text{atm} = -9$ の場合，次のことがわかった。

- ① 石綿含有物の混合率が 0% の時，1499K で Fe_3O_4 相が析出を開始し，液相の比率は 1473K で 92%，1373K で 72% となる。
- ② 石綿含有物の混合率が 10% の時，1475K で Fe_3O_4 相が析出を開始し，液相の比率は 1473K で 100%，1373K で 66% となる。
- ③ 石綿含有物の混合率が 30% の時，1576K で Mg_2SiO_4 相が析出を開始し，液相の比率は 1473K で 88%，1373K で 56% となる。
- ④ 石綿含有物の混合率が 50% の時，1699K で Mg_2SiO_4 相が析出を開始し，液相の比率は 1573K で 82%，1473K で 71%，1373K で 47% となる。

以上のことから， $\log P_{O_2}/\text{atm} = -9$ では，石綿含有廃棄物を熔融炉スラグに対して 10%，30%，50% 添加することにより液相線温度が上がり，石綿含有廃棄物の添加率が 30% の時，液相線温度が 1576K となる。廃棄物熔融炉のスラグ温度を 1573～1623K で操業管理している場合，スラグ量に対して石綿含有廃棄物の添加量が 30% 程度までならば安定操業が可能であると考えられる操業指針が得られた。

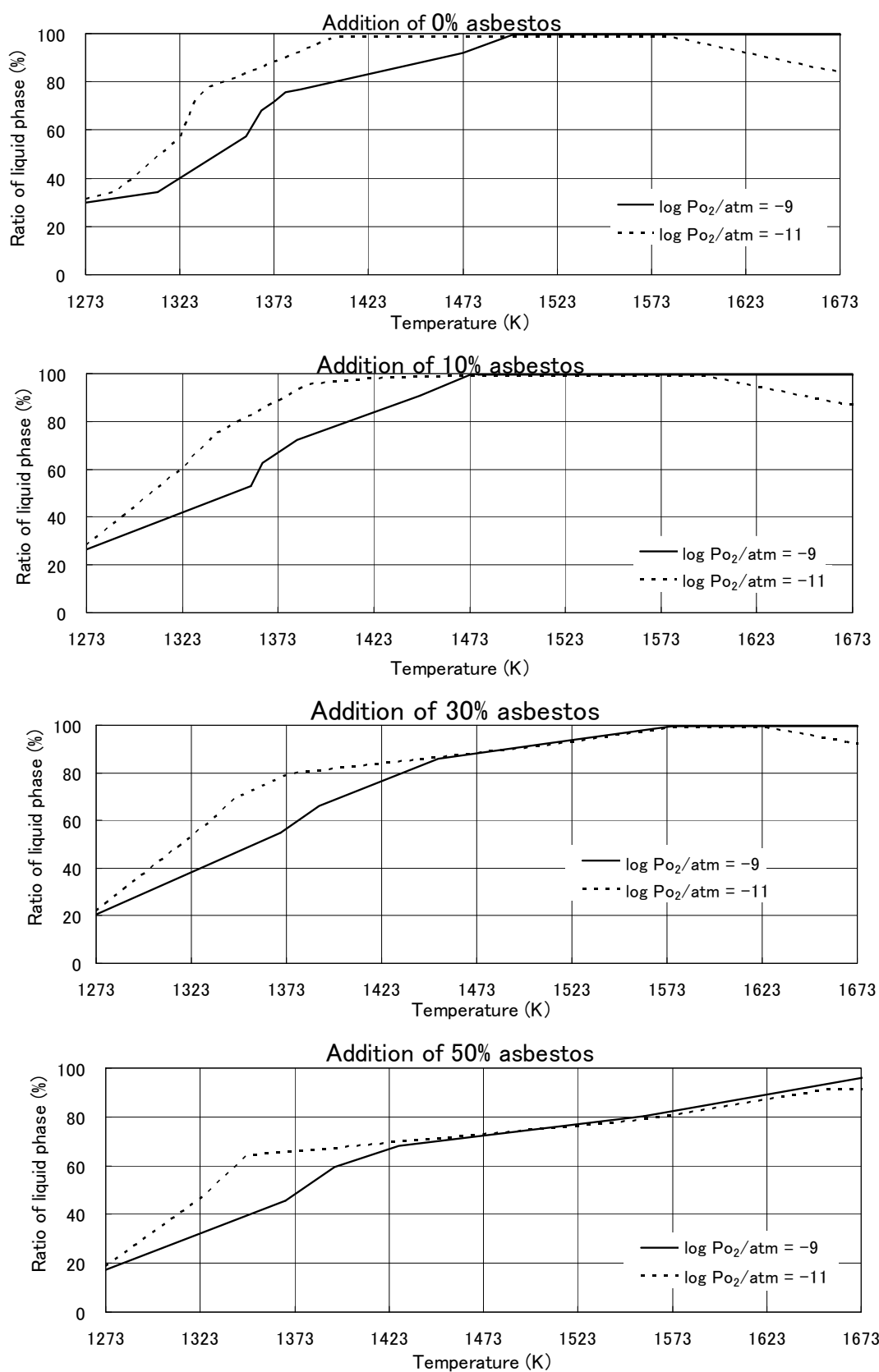


Figure 13 Effect of temperature and oxygen potential on the ratio of liquid phase of slag mixed with asbestos

4.6. 実作業への適応

前節で廃棄物溶融炉において、 $\log P_{O_2}/atm = -9$ ，スラグ温度を 1573～1623K の条件では，石綿含有廃棄物の添加量が溶融炉スラグに対して 30% までならば安定操業が可能であると考えられる操業指針が得られた。

そこで，廃棄物溶融炉の溶融スラグと溶融した石綿含有廃棄物が混合され均一なスラグを形成させるため，**Fig. 14** に示すように廃棄物溶融炉を改造した。¹³⁾ 石綿含有廃棄物を炉の天井部から直接，溶融スラグ上に投入し，投入口まわりに設置した酸素バーナーの高温の火炎で石綿含有廃棄物を溶解し廃棄物溶融炉の溶融スラグと混合できるようにした。溶解された石綿含有廃棄物は溶融スラグと混合され，1573～1623K のスラグ温度でも流動性のよい状態を維持できた。**Fig. 15** に石綿含有廃棄物をスラグに対して 30%の量を装入した時の石綿含有廃棄物の溶解状況を炉天井部の装入口から撮影した写真を示す。投入後，数分で溶解していることが目視で確認できた。また，**Table 8** に排ガス，スラグの石綿濃度測定結果を示す。測定方法は労働省通達 基発第 188 号による。排ガス，スラグとも石綿は検出されず，無害化できていることが確認できた。

Fig. 16 に A 社の廃棄物溶融炉における石綿含有廃棄物の溶融処理量の推移を示す。2004 年には 246 トンの溶融処理であったが，上記の改造後の 2006 年には 2066 トンに，2007 年には 2587 トンに増加させることができた。この量はスラグ量の 10%であり，前節の結果からスラグ量の 30%まで可能とすると，石綿含有廃棄物を年間 6000 トン処理することが期待できる。

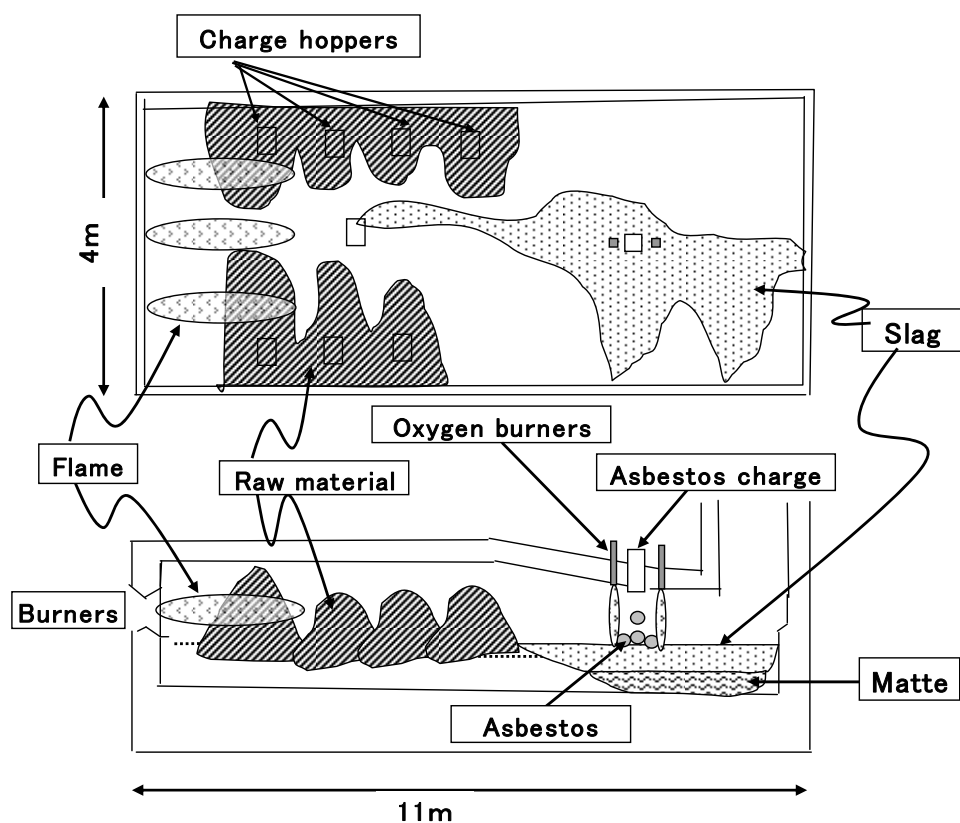


Figure 14 Schematic drawing of the melting furnace with asbestos treatment

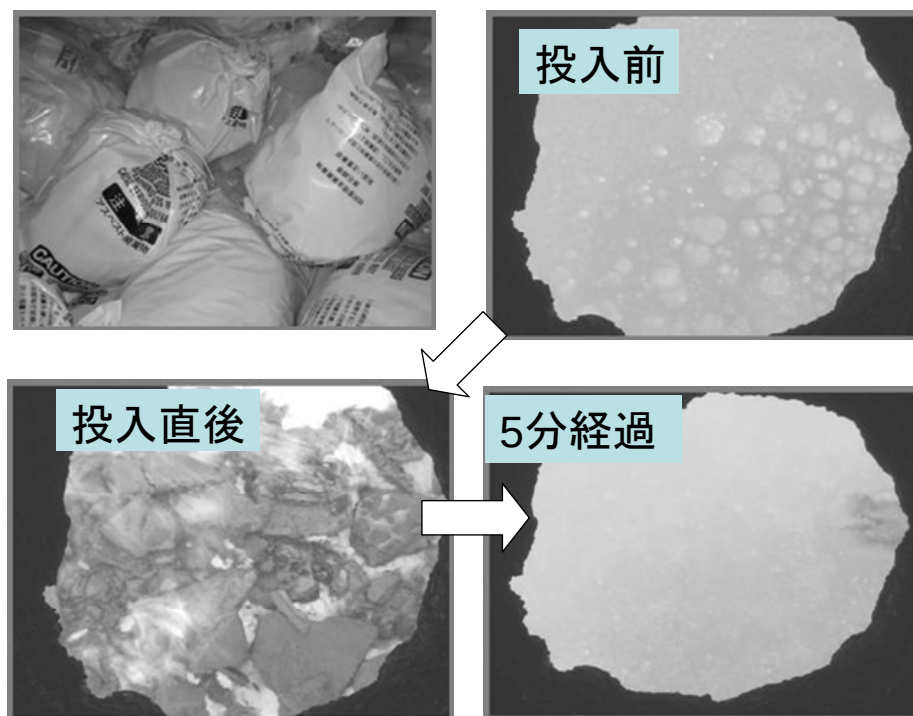


Figure 15 Dissolution situation of asbestos of which it takes a picture from charging door in furnace ceiling

Table 8 Measurement results of asbestos of exhaust gas and slag from smelting furnace (Measurement day: 2007.7.6.)

	unit	Measurement of results
Exhaust gas	f/l	not confirmed
Slag	Mf/g	not confirmed

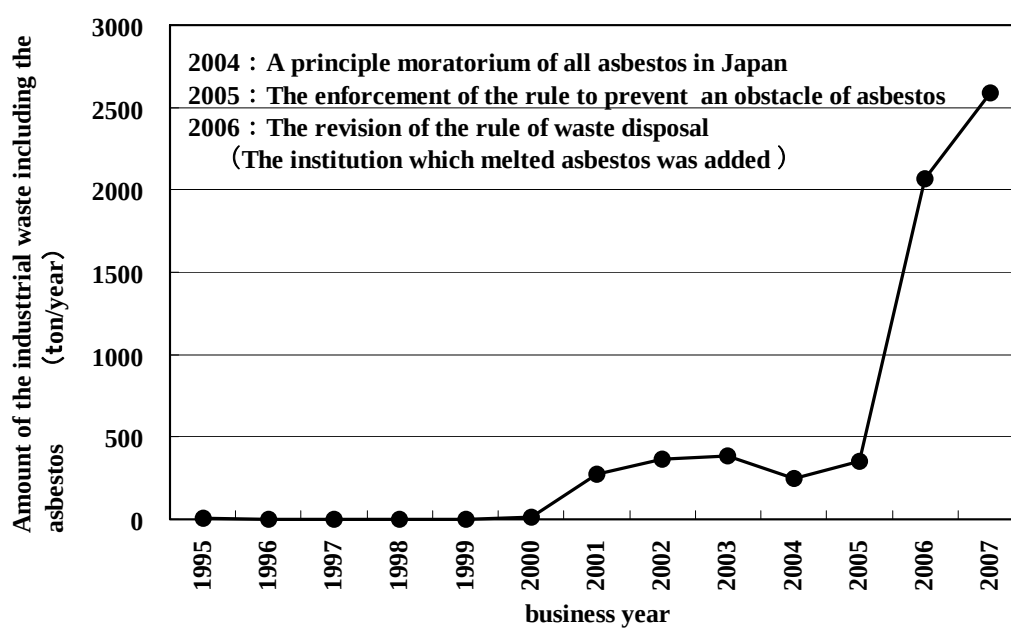


Fig.16 The change of amount of processed waste including asbestos in melting furnace of Company A

4.7. 結言

産業廃棄物を無害化し，再資源化する社会的ニーズは高く，その中で溶融炉の役割が重要となってきた。産業廃棄物は，種々雑多であり組成，含有量がばらついており，廃棄物溶融炉の操業条件（温度，酸素分圧）では溶融が困難なものもある。

本章では，廃棄物溶融炉のスラグおよび未溶解物について流動性の測定と熱力学データを用いた相平衡解析を行なった。

その結果，廃棄物溶融炉のスラグの溶解に関して，熱力学データを用いた相平衡解析を行なうことにより，石綿含有廃棄物のような粘度測定や溶解実験が困難な廃棄物に対しても簡単な流動性試験と同等にスラグの流動性を評価することができた。そして，熱力学データを用いた相平衡解析を用いて，良好な溶融スラグを得るための安定操業に関する有効な指針が得られることがわかった。

A 社において，この指針を適応し，年間 2600 t の石綿含有廃棄物を溶融し再資源化した。

参考文献

- 1) 日野順三，宮林良次：高温学会誌 2（1999）P. 59-65
- 2) 宮林良次，能登久次，成迫誠：資源と素材 121(2005) P. 149-153
- 3) 青木威尚，宮林良次，柳田辰也：資源と素材 122(2006) P. 235-238
- 4) 日経エコロジー 2006. 3. P. 40-41
- 5) 循環経済新聞 2006. 1. 16.
- 6) 川崎靖人，青木威尚，宮本和明：特開 2003-181412
- 7) 鈴木宏明，眞保良吉，鈴木眞夫，小川修：資源・素材関係学協会 1996 年度秋季大会 P. 50-53
- 8) 眞保良吉，渡辺薫生，鈴木眞夫，星野重夫：資源と素材 121(2005) P. 72-77
- 9) 平林儁：資源と素材 109（1993）P. 949-952
- 10) 川崎靖人，青木威尚，宮本和明：資源・素材関係学協会 平成 13 年（2001）度秋季大会 P. 285-288
- 11) 川崎靖人，青木威尚：特開 2001-201032
- 12) 飯田孝道，喜多善史，上田満，森克己，中島邦彦：“溶融スラグ・ガラスの粘性” アグネ技術センター（2003）P. 107-109
- 13) 宮林良次，星光政：特開 2007-301546

第5章 アルカリ酸化物を含む溶融アルミノシリケートスラグの粘度推算モデル

5.1. 緒言

廃棄物溶融炉において、石綿^{1,2)}、シュレッダーダスト^{1,3,4)}、鉛含有ガラス屑⁵⁾のような産業廃棄物を無害化し、再資源化する社会的ニーズは高い。しかし、産業廃棄物は種々雑多であり、組成、含有量がばらついているので、廃棄物溶融炉を安定して操業することは難しい。安定な操業を維持評価するために、筆者ら¹⁾は溶融スラグの流動性が代表的な操業指針のひとつであることに注目した。溶融スラグの流動性は、粘度測定により主に評価されているが、モデルによる粘度推算は、廃棄物溶融炉における流動性を評価することに大いに役立つと考える。これは、産業廃棄物の成分が種々雑多であり、廃棄物溶融炉のあらゆる溶融スラグの粘度を測定することは困難であるためである。例えば、石綿を含む廃棄物を溶融したスラグはCaO, FeO, Fe₂O₃, MgO, K₂O, Na₂O等¹⁾を含む多成分系のアルミノシリケートスラグである。また、廃棄物溶融炉はフッ化物を含む石膏、工場排水中のFを固定した中和物、Fを含むガラスも溶融することもあるので、スラグ中にCaF₂が含まれている。

溶融スラグの粘度推算に関しては、過去に⁶⁻⁸⁾多くの推算式が提案されてきており、Riboudら、飯田ら、Sheetharamanら、Zhangらの推算式が高く評価されている。Table 1にこれら粘度の推算式と問題点を示す。

Table 1 Model for estimating viscosity and the problem

提案者	推算式(特徴)	問題点
Riboud et al. Iida et al.	スラグ構成成分の線形関数	・溶融シリケートの構造は濃度に対して線形的に変化するとは限らない
Sheetharaman et al.	シリケート融体の混合のGibbsエネルギーにより、評価	・溶融シリケートの特徴は考慮せず
Zhang and Jahanshahi	ネットワーク構造の架橋酸素、自由酸素イオンの濃度の関数	・架橋酸素濃度、自由酸素濃度に掛けられた係数の物理的な意味は不明確

Riboudら、飯田らは、溶融スラグ構成成分の濃度の線形関数として粘度を表したが、溶融シリケートの構造は濃度に対して線形的に変化するとは限らな

い。次に、Sheetharaman らは、シリケート融体の混合の Gibbs エネルギーを利用して粘度を評価したが、熔融シリケートの特徴は考慮していない。しかし、組成・温度による熔融シリケートの急激かつ複雑な構造変化が粘度に影響するため、熔融スラグの粘度の推算は難しい課題として認められている。この視点から、熔融スラグの構造に基づいた有効なモデルが Zhang と Jahanshahi, Kondratiev と Jak⁹⁻¹¹⁾ により提案されている。彼らの粘度モデルでは、熔融スラグのネットワーク構造の架橋酸素 O^0 、自由酸素イオン O^{2-} の濃度の関数として粘度モデルを表している。熔融スラグの 3 つの酸素の結合状態、すなわち、(i) 架橋酸素 O^0 、(ii) 非架橋酸素 O^- 、(iii) 自由酸素 O^{2-} 、が考慮されているが、架橋酸素濃度、自由酸素濃度に掛けられた係数の物理的な意味は不明確である。

中本、田中ら¹⁶⁻²¹⁾ も熔融スラグの酸素の結合状態だけでなく構造に熔融シリケートの流動機構を考慮することで、ネットワーク構造に基づく粘度評価モデルを構築した。このモデルでは非架橋酸素 O^- と自由酸素 O^{2-} の濃度を IRSID 熱力学‘セルモデル’により計算している。²²⁻²³⁾ この粘度推算モデルは、高炉の熔融 SiO_2 -CaO-MgO-FeO- Al_2O_3 系スラグに対して幅広い濃度範囲で粘度の値を再現できる。しかしながら、IRSID 熱力学‘セルモデル’は、 SiO_2 - TiO_2 - Ti_2O_3 - Cr_2O_3 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 -CrO-FeO-MgO-MnO-CaO- CaF_2 -S 系において広く適用できるにも係らず、廃棄物熔融炉スラグでは無視できないアルカリ酸化物を含むスラグに適応できない。

一方、須佐ら²⁴⁾ は、アルミノシリケート融体の屈折率の予測式を提案した。アルミノシリケート融体の構造は、3 種の化学的結合、すなわち Si-BO (Si 四面体単位の架橋酸素)、Al-BO (電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオンを持つ Al 四面体単位の架橋酸素)、Si-NBO (NBO: Si と結びつく非架橋酸素) から成ると仮定すると、熱力学的データを用いず、スラグの化学組成を用いて熔融アルミノシリケートの酸素の結合状態を計算することが可能になる。この方法は簡単な方法であり、アルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物を含む種々のシリケート系に対して酸素の結合状態の評価を行うことができる。須佐の式は、その簡便さにも係らず、6 成分のシリケート融体で屈折率の値を予測することに成功している。

本研究では、まず、シリケート融体の酸素の結合状態の評価において、熱力学的な手法の代わりに、須佐らの手法を適用することにより、中本、田中らの開発した先の粘度推算モデルを修正し、アルカリ酸化物を含む四元系アルミノシリケート融体 (SiO_2 -CaO-MgO- Al_2O_3 系など) の粘度推算を試み、この手法の

妥当性を検討した。

さらに、廃棄物溶融炉は CaF_2 を含む廃棄物を溶融処理することもあるので、溶融スラグはアルカリ酸化物を含むアルミノシリケート融体に CaF_2 を含む系となる。この系に対しては、前述の IRSID 熱力学‘セルモデル’を適用することは難しいので、本研究では、須佐らのモデルを用いて、 CaF_2 を含有する溶融シリケート系の粘度への推算モデルの拡張を試みた。

5.2. 溶融アルミノシリケートスラグの粘度モデル

5.2.1. 粘度推算式

本モデルにおいて溶融シリケートスラグの粘度を表す式は、シリケート融体のネットワーク構造における酸素の結合状態と流動機構を考慮することを提案した中本らのモデル式に基づいている。¹⁶⁻²¹⁾ シリケート融体のネットワーク構造において、モデルの概念は次の通りである。

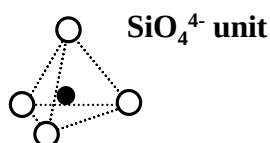
- ① ネットワークの“切断”箇所が伝播する。
- ② 融体であり“切断”箇所の伝播は Random walk theory に基く。
- ③ “切断”箇所の数は、非架橋酸素、自由酸素イオンの数で決定される。
- ④ ネットワーク構造の“切断”箇所における陽イオンと酸素イオンの結合の弱さを表す係数 α を導入する。

さらに、流動のメカニズムの詳細を説明する。**Fig. 1** に溶融シリケートスラグの構造の概略図を示す。**Fig. 1 (a)** に示すように、溶融シリケートスラグは SiO_4^{4-} 単位構造 (Si 四面体イオン) として SiO_4^{4-} 同士がそれぞれの頂点の酸素、つまり、架橋酸素イオン O^0 を介して結合している (b) のようなネットワーク構造を有する。**Fig. 1 (b)** に示すように、溶融シリケートスラグに CaO , Na_2O のような塩基性酸化物が添加された場合、ネットワーク構造は塩基性酸化物から解離した酸素イオンによって部分的に切断され、Si との結合を一つしか持たない非架橋酸素イオンや Si との結合を持たない自由酸素イオンが生成する。このように、ネットワーク構造の切断により、融体の重合度が減少するため、それに対応した溶融スラグの粘性の低下が生ずると言われている。この概念においては、シリケート融体における SiO_4^{4-} イオンが流動単位として考えられているが、この大きさの錯イオンが流動において移動すると仮定すると、この錯イオンが落ち込むための空間が必要となり、流動の単位として考えるのは困難である。本モデルでは、シリケートのネットワーク構造中の非架橋酸素イオン、自由酸素イオンの近傍に存在する“切断”箇所に着目し、実際に移動するのはこの切断箇所であると考え、その切断箇所の数が多いほど流動性がよく、粘度

は低いと考えた。

Fig. 2 は、せん断力が働いた際の金属の変形に対して、固体原子の結合における切断箇所の移動の概念図である。固体の変形機構において、原子の結合を一個ずつ切ってゆく方法で結合の切断箇所は転位と呼ばれている。応力が掛かった黒の結合が切れ、下側の原子は右隣の灰色の原子を押す。灰色の原子の結合が切れ、黒と灰色が結合する。このように、切断箇所が移動することによって、せん断力が働いた際に金属は塑性変形する。

(a)



(b)

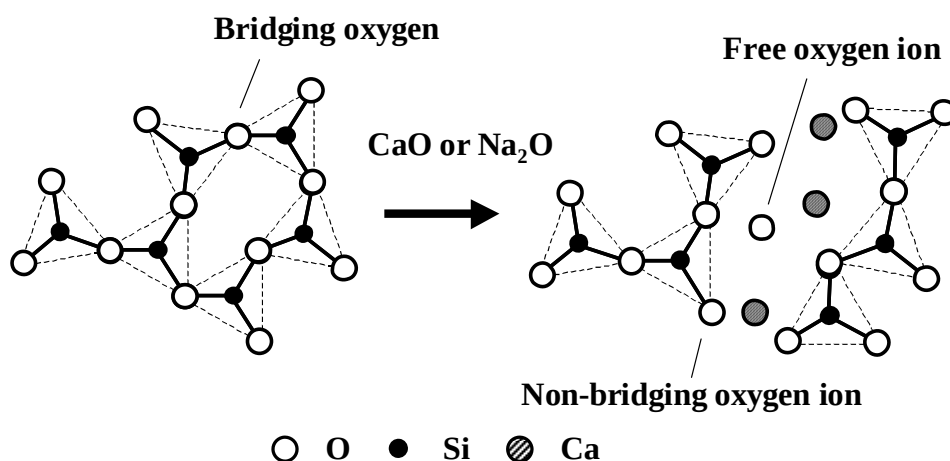


Figure 1 Structure of silicate slag.

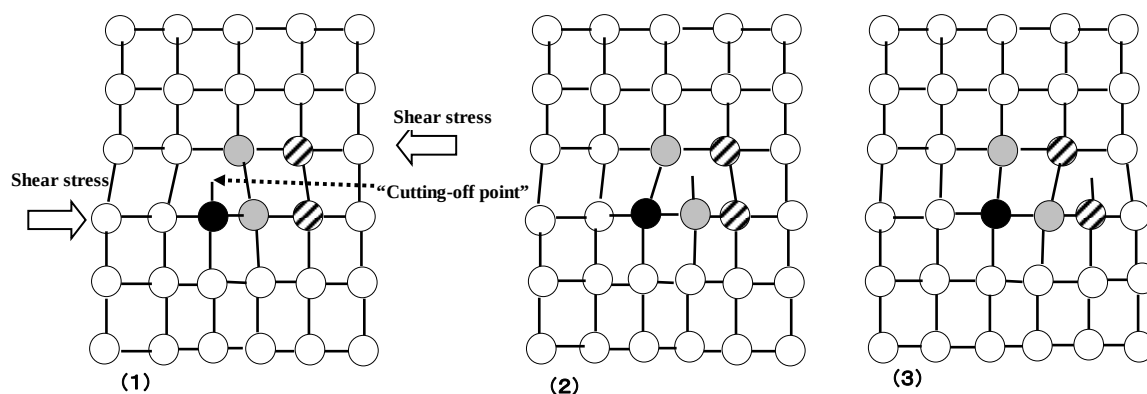


Figure 2 Concept chart of movement of "cutting off point" in uniting solid atoms

シリケートの融体についても、同様に切断箇所が移動する流動機構を考えた。**Fig. 3** にシリケート融体の流動機構の概念図を示す。ネットワーク構造の中に CaO が添加され、 Ca とネットワークを切断された非架橋酸素イオンが電氣的に中性となっている状態とする。この状態で応力が掛かり、1 の非架橋酸素イオンが2 の架橋酸素イオンを押し出す。2 の架橋酸素イオンは押し出され、結合が切断され非架橋酸素イオンとなり、2 の位置に1 が収まる。次に非架橋酸素イオンとなった2 が3 の架橋酸素イオンを押し出す。3 の架橋酸素イオンは押し出され、結合が切断され非架橋酸素イオンとなり、3 の位置に2 が収まる。このように切断箇所が伝播すると考えた。それゆえ、‘切断’箇所の動きが粘性流動を生ずるとすると、非架橋酸素 O^- と自由酸素 O^{2-} の数の増加に伴い、粘性の活性化エネルギーが減少する。

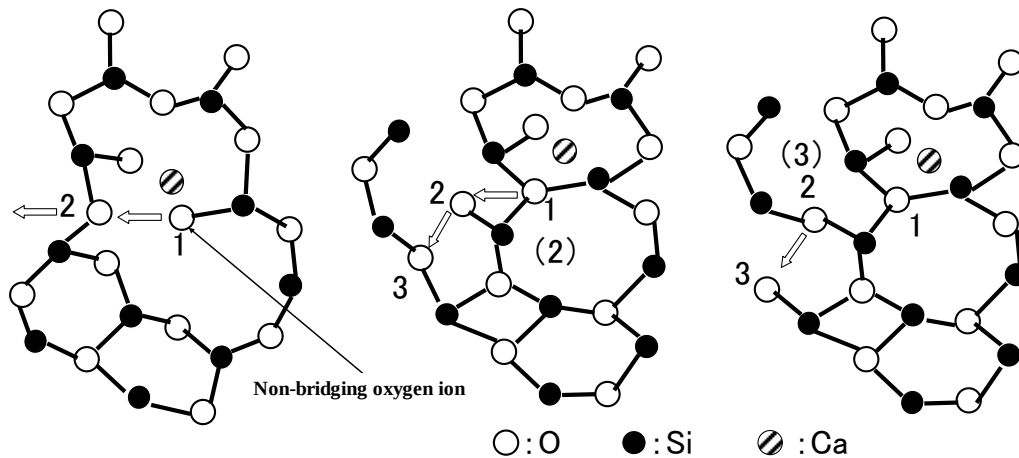


Figure 3 Flow mechanism for silicate melts.

さらに、これらの‘切断’箇所が溶融シリケートのネットワーク構造でランダムな方向に動くとは仮定する。文献¹⁶⁻²¹⁾では前述の概念から二元シリケート系の粘度 η は次式で表わされている。

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right), \quad (1)$$

$$E_v = \frac{E}{1 + \sqrt{\alpha \cdot (N_{\text{O}^-} + N_{\text{O}^{2-}})}}. \quad (2)$$

ここで、 A ($=4.80 \times 10^{-8}$) は定数、 E_v は粘性の活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は温度である。 E ($=5.21 \times 10^5$ (J)) は、純 SiO_2 の粘性の活性化エネルギーである。 α は酸化物成分による‘切断’箇所における陽イオンと酸素イオンとの間の結合の弱さを示すパラメータである。 N_{O^-} と $N_{\text{O}^{2-}}$ は、それぞ

れ，非架橋酸素 O^- の数，自由酸素 O^{2-} の数を示す。これらのイオンが多いほど切断箇所が増え，粘度が低下することを意味する。

非架橋酸素イオンと自由酸素イオンのモル分率は，これまでは，熱力学モデルから計算してきたが，多成分系では熱力学的パラメータが整備されていないので計算できなかった。そこで，化学組成から酸素結合状態を評価するため，屈折率の推算式で提案された多成分系に展開できる須佐らの簡易な方法を本モデルに適用することを試みた。**Fig. 4** に，須佐らの手法の概要を示す。酸素の化学結合の評価において，須佐らは²⁴⁾，アルミノシリケート融体は次の3種類の化学結合のみから成ると仮定した。

- ① $Si-BO$ (Si 四面体単位の架橋酸素)
- ② $Al-BO$ (電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオンを持つ Al 四面体単位の架橋酸素)
- ③ $Si-NBO$ (NBO : Si と結びつく非架橋酸素)

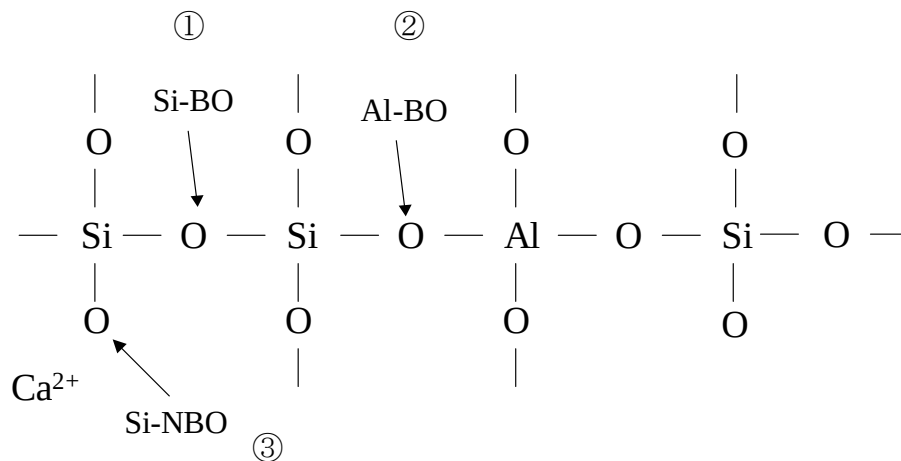


Figure 4 Three oxygen states in aluminosilicate by Susa *et al.*⁶⁾

BO: bridging oxygen, NBO: non-bridging oxygen.

須佐らの仮定を用いると，酸素の化学結合はスラグ成分のみによって計算できる。さらに，彼らの式で $Al-BO$ (架橋酸素) 結合を考慮すると，アルミナ酸化物がネットワーク形成因子として働く場合の酸素の状態 ($N_{(NBO+FO)_i}$, $N_{(Al-BO)_j}$) を推算することができる。酸素の結合状態の評価に須佐の方法を適用するため，シリケート融体の粘度推算式を次のように修正した。

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{E_v}{RT}\right) \quad (3)$$

$$E_v = \frac{E}{1 + \sqrt{\sum_i \alpha_i \cdot N_{(\text{NBO}+\text{FO})_i} + \sum_j \alpha_{j \text{ in Al}} \cdot N_{(\text{Al}-\text{BO})_j}}}. \quad (4)$$

ここで、 E_v は非架橋酸素イオン（NBO）と自由酸素イオン（FO）のモル分率の和 $N_{(\text{NBO}+\text{FO})_i}$ と Al 四面体の架橋酸素（BO）のモル分率 $N_{(\text{Al}-\text{BO})_j}$ の関数である。 $N_{(\text{NBO}+\text{FO})_i}$ は式(2)の $(N_{\text{O}^-} + N_{\text{O}^{2-}})$ と同じである。 α_i と $\alpha_{j \text{ in Al}}$ はそれぞれに対する係数である。 i は SiO_2 以外の成分, CaO , MgO , FeO , K_2O , Na_2O , Al_2O_3 であり, j は Al_2O_3 を除く成分 i からの中性条件を満たす役割を果たす陽イオン, すなわち, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Na^+ である。(1), (2) 式同様, A は 4.80×10^{-8} , E は 5.21×10^5 (J) である。粘性へのこれらイオンの影響に関して, 非架橋酸素 O^- と自由酸素 O^{2-} の違いはないと仮定する。活性化エネルギーに対する Al 四面体の架橋酸素の影響については, Al 四面体の架橋酸素が Si 四面体の架橋酸素と異なる易動度を持つと仮定することで, 非架橋酸素の影響と同等に取り扱うことができる。

5.2.2. $N_{(\text{NBO}+\text{FO})_i}$ と $N_{(\text{Al}-\text{BO})_j}$ の計算

2 種類の酸素のモル分率, $N_{(\text{NBO}+\text{FO})_i}$ と $N_{(\text{Al}-\text{BO})_j}$ は須佐の方法を参考にして次のように計算される。

(i) 二成分系

(i-1) $a\text{SiO}_2 - b_i(\text{M}_x\text{O}_y)_i$ 系 $\{a+b_i=1 \text{ (mol)}\}$

$((\text{M}_x\text{O}_y)_i = \text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO}, \text{K}_2\text{O} \text{ 又は } \text{Na}_2\text{O})$

シリケートに塩基性酸化物を添加し, シリケートのネットワーク構造の Si-O 結合を切断することにより, 非架橋酸素 O^- と自由酸素 O^{2-} を供給する。すなわち, Si と結びつかない酸素の結合数が増加する。 $(\text{M}_x\text{O}_y)_i$ の b_i モルがシリケートに添加された時, $(\text{M}_x\text{O}_y)_i$ で Si に結びつかない酸素の結合数 $n_{\text{O-M}}$ は, $2b_i$ モルである。なぜならば, $(\text{M}_x\text{O}_y)_i$ 1 モルは Si に結びつかない酸素結合 2 モルとなる。 $a\text{SiO}_2 - b_i(\text{M}_x\text{O}_y)_i$ 系の酸素結合数の計 $n_{\text{Total-O}}$ は, $4a+2b_i$ モルである。著者のモデルでは, Si に結びつかない酸素結合数 $n_{(\text{O-M})_i}$ と総酸素結合数 $n_{\text{Total-O}}$ の比は, 非架橋酸素 O^- と自由酸素 O^{2-} のモル分率の合計 $N_{(\text{NBO}+\text{FO})_i}$ として扱っている。二元系の場合, Al 四面体の架橋酸素の濃度 $N_{(\text{Al}-\text{BO})_j}$ はゼロである。

$$N_{(\text{NBO}+\text{FO})_i} = n_{(\text{O-M})_i} / n_{\text{Total-O}} = 2b_i / (4a + 2b_i) = b_i / (2a + b_i) \quad (5)$$

$$N_{(\text{Al-BO})_j} = 0 \quad (6)$$

(i-2) $a \text{ SiO}_2 - c \text{ Al}_2\text{O}_3$ 系 $\{ a+c = 1 \text{ (mol)} \}$

二元系 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ において, Al 四面体の形成に必要であるアルカリ酸化物, アルカリ土類酸化物から電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオンはない。その結果, Al_2O_3 が塩基性酸化物のようなネットワーク修正酸化物として働く。(i-1)と同様に, Si に結びつかない酸素の結合数 $n_{(\text{O-M})_i}$ は Al_2O_3 を c モル添加した場合, $6c$ モルとなる。 $a \text{ SiO}_2 - c \text{ Al}_2\text{O}_3$ 系の酸素結合の総数 $n_{\text{Total-O}}$ は $4a + 6c$ モルであり, 次のように書ける

$$N_{(\text{NBO+FO})_i} = n_{\text{O-M}} / n_{\text{Total-O}} = 6c / (4a + 6c) = 3c / (2a + 3c) \quad (7)$$

$$N_{(\text{Al-BO})_j} = 0 \quad (8)$$

(ii) 3成分 $a \text{ SiO}_2 - b_i (\text{M}_x\text{O}_y)_i - c \text{ Al}_2\text{O}_3$ 系 $\{ a+b_i+c = 1 \text{ (mol)} \}$

($(\text{M}_x\text{O}_y)_i = \text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO}, \text{K}_2\text{O} \text{ or } \text{Na}_2\text{O}$)

(ii-1) $b_i > c$ (b_i モルが c より大きい時)

塩基性酸化物 $(\text{M}_x\text{O}_y)_i$ の量 b_i がアルミナ酸化物の量 c より多い時, 熔融酸化物中の Al 四面体を形成するために十分な電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオン j があるので, アルミナ酸化物はネットワーク形成物として働く (Al はすべてネットワーク構造に入る) と仮定する。陽イオン j の Al 四面体の酸素結合数 $n_{(\text{O-Al in Al})_j}$ は $8c$ モルである。Si と結びつかない残された酸素結合数は $n_{(\text{O-M})_i}$ は, $2(b_i - c)$ モルとなる。電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオン c モルと同様の酸素 c モルは Al_2O_3 の c モルの四面体に使用される。 $a \text{ SiO}_2 - b_i (\text{M}_x\text{O}_y)_i - c \text{ Al}_2\text{O}_3$ 系の総酸素結合数 $n_{\text{Total-O}}$ は $4a + 2b_i + 6c$ モルとなる。本モデルにおいて, 総酸素結合数 $n_{\text{Total-O}}$ に対する Al 四面体の酸素結合数 $n_{\text{O-Al in Al}}$ の比は, Al 四面体の架橋酸素の含有量 $N_{(\text{Al-BO})_j}$ として, 次のように書ける。

$$N_{(\text{Al-BO})_j} = n_{(\text{O-Al in Al})_j} / n_{\text{Total-O}} = 8c / (4a + 2b_i + 6c) = 4c / (2a + b_i + 3c) \quad (9)$$

$$N_{(\text{NBO+FO})_i} = n_{(\text{O-M})_i} / n_{\text{Total-O}} = 2(b_i - c) / (4a + 2b_i + 6c) = (b_i - c) / (2a + b_i + 3c) \quad (10)$$

(ii-2) $b_i < c$ (b_i モルが c より小さい時)

塩基性酸化物 $(\text{M}_x\text{O}_y)_i$ の量 b_i がアルミナ酸化物の量 c より少ない時, 塩基性酸化物が Al 四面体に対して電荷中性条件を満たす役割を果たす陰イオンに

のみ使用される（アルカリ酸化物で中和された Al の分だけがネットワークに入る）と仮定する。それゆえ，Al 四面体の酸素結合数 $n_{(\text{O-Al in Al})_j}$ は $8b_i \text{ mol}$ となる。なぜならば，本研究で選択した塩基性酸化物の 1 モルは アルミナ酸化物四面体の 2 mol，すなわち，Al 四面体における 8 モルの酸素結合となる。Si に結びつかない残酸素結合の数 $n_{(\text{O-M})_i}$ は $6(c - b_i)$ モルとなる。これは，Al 四面体の酸素結合以外のアルミナ酸化物からの酸素結合の数である。それゆえ，次式となる。

$$N_{(\text{Al-BO})_j} = n_{(\text{O-Al in Al})_j} / n_{\text{Total-O}} = 8b_i / (4a + 2b_i + 6c) = 4b_i / (2a + b_i + 3c) \quad (11)$$

$$N_{(\text{NBO+FO})_i} = n_{(\text{O-M})_i} / n_{\text{Total-O}} = 6(c - b_i) / (4a + 2b_i + 6c) = 3(c - b_i) / (2a + b_i + 3c) \quad (12)$$

$$(iii) \text{ 多成分 } a\text{SiO}_2 - \sum_i b_i (\text{M}_x\text{O}_y)_i - c\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 系 } \{a + \sum_i b_i + c = 1 \text{ (mol)}\}$$

$$(\text{M}_x\text{O}_y)_i = \text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO}, \text{K}_2\text{O} \text{ 又は } \text{Na}_2\text{O} \text{)}$$

$$(iii-1) \sum_i b_i > c$$

塩基性酸化物 $(\text{M}_x\text{O}_y)_i$ の量の計 $\sum_i b_i$ がアルミナ酸化物の量 c より多い時，

先ほど述べたように，融体の Al 四面体を形成するため十分な電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオンがあるので，アルミナ酸化物はネットワーク形成物としてのみ働く。ここで，各塩基性酸化物へのイオンの供給は塩基性酸化物の含有量に比例すると仮定する。電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオン j と Al 四面体における酸素結合の数は $8c(b_i / \sum_i b_i)$ モル，Si に結合しない酸素

結合の数は $2b_i - 2c(b_i / \sum_i b_i)$ モルであることを意味する。

$$\begin{aligned} N_{(\text{Al-BO})_j} &= n_{(\text{O-Al in Al})_j} / n_{\text{Total-O}} = 8c(b_i / \sum_i b_i) / (4a + 2\sum_i b_i + 6c) \\ &= 4c(b_i / \sum_i b_i) / (2a + \sum_i b_i + 3c) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} N_{(\text{NBO+FO})_i} &= n_{(\text{O-M})_i} / n_{\text{Total-O}} = 2\{b_i - c(b_i / \sum_i b_i)\} / (4a + 2\sum_i b_i + 6c) \\ &= \{b_i - c(b_i / \sum_i b_i)\} / (2a + \sum_i b_i + 3c) \end{aligned} \quad (14)$$

$$(iii-2) \sum_i b_i < c$$

塩基性酸化物 $(M_xO_y)_i$ の量の合計 $\sum_i b_i$ はアルミナ酸化物の量 c より少ない時, 3成分についても同様に次のように書ける。

$$N_{(Al-BO)_j} = n_{(O-Al \text{ in } Al)_j} / n_{Total-O} = 4b_i / (2a + \sum_i b_i + 3c), \quad (15)$$

$$N_{(NBO+FO)_i} = n_{(O-M)_i} / n_{Total-O} = 3(c - \sum_i b_i) / (2a + \sum_i b_i + 3c) \quad (16)$$

5.3. 結果と考察

5.3.1. 係数の決定

熔融アルミノシリケートの粘度を表す (3), (4) 式には, 2種類の係数が含まれている。前者は非架橋酸素イオンと自由酸素イオンに関する係数で, 後者は Al 四面体の架橋酸素を関連する係数である。

α_i は非架橋酸素イオンの結合の弱さ, $\alpha_{j \text{ in } Al}$ は Al 四面体の架橋酸素の結合の弱さを表す。本モデル式において, α_i と $\alpha_{j \text{ in } Al}$ がより大きな値を持つとより低い粘度を示すことになる。 α_i と $\alpha_{j \text{ in } Al}$ の値は非架橋酸素イオンと自由酸素イオンの近傍の陽イオンに依存する。陽イオンは, 塩基性酸化物 $(M_xO_y)_i$ をシリケートに添加することによって生成される。そして, また Al 四面体の近くの電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオンも, 塩基性酸化物 $(M_xO_y)_i$ をシリケートに添加することによって生成される。

本研究では, α_i と $\alpha_{j \text{ in } Al}$ の係数は二元系シリケート系²⁵⁻³⁴⁾と三元系アルミナシリケート系^{26, 34-36, 39-41)}の実験値を用いて決定した。係数の決定方法は次のとおりである。

① 初めに, 酸化物 i の α_i の値は, 二元 $SiO_2-(M_xO_y)_i$ 系, (ここで, $(M_xO_y)_i$ は CaO , MgO , FeO , K_2O , Na_2O または Al_2O_3 である) における粘度の実験値に一致するように前述の (3), (4) 式に適用して決定した。

② 次に, 電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオン j の $\alpha_{j \text{ in } Al}$ の値の決定は, 三元 $SiO_2-(M_xO_y)_i-Al_2O_3$ 系, (ここで $(M_xO_y)_i$ は CaO , MgO , FeO , K_2O または Na_2O である) における粘度の実験値と二元系で決定された α_i 係数を用いて計算した粘度が一致するように決定した。

これらの係数の決定に使用した実験値²⁵⁻⁴¹⁾の出典を Table 2 に, 導出した係数を Table 3 に示す。

Table 2 Experimental data used for determining model parameters.

System		Temperature (K)	References
Binary	SiO ₂ -CaO	1723 - 2373	25-27
	SiO ₂ -MgO	1823 - 2273	27,28
	SiO ₂ -FeO	1473 - 1723	29-32
	SiO ₂ -K ₂ O	1373 - 1973	28,33
	SiO ₂ -Na ₂ O	1373 - 1973	28,33
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1973 - 2373	26,34
Ternary	SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃	1423 - 2273	26,35
	SiO ₂ -MgO-Al ₂ O ₃	1673 - 2073	36-39
	SiO ₂ -FeO-Al ₂ O ₃	1523 - 1573	40
	SiO ₂ -K ₂ O-Al ₂ O ₃	1523 - 1673	39
	SiO ₂ -Na ₂ O-Al ₂ O ₃	1523 - 1773	41

Table 3 Model parameters.

$(M_xO_y)_i$	α_i	j	a_j in Al
CaO	4.00	Ca ²⁺	1.46
MgO	3.43	Mg ²⁺	1.56
FeO	6.05	Fe ²⁺	3.15
K ₂ O	6.25	K ⁺	-0.69
Na ₂ O	7.35	Na ⁺	0.27
Al ₂ O ₃	1.14		

5.3.2. 計算結果

須佐らのモデルを用いて酸素の結合状態を計算した $N_{(NBO+FO)_i}$ と $N_{(Al-BO)_j}$ の値を利用して得られた熔融スラグの粘度の値の妥当性を検討するために, 文献値 (係数の決定に使用した値) と計算値を比較した。

溶融 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二元系スラグの粘度の計算結果を **Figs. 5-7.** に示す。本モデルでは、これらの二元系の粘度の組成依存性を再現できていることがわかる。計算値は、溶融 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系で CaO と Na_2O 濃度が高くなると実験値よりやや下側に外れる傾向がある。このずれは、粘度に対して非架橋酸素イオンと自由酸素イオンの影響を同等に扱うと仮定したことによると考えられる。これまでの報告¹⁶⁻²¹⁾ では、非架橋酸素イオン濃度と自由酸素イオン濃度は IRSID ‘セルモデル’ を用いて個々に計算され、これらの酸素濃度の合計の値を用いて幅広い濃度範囲で粘度と組成の関係を表すことができていた。例えば、二元系での熱力学的に計算された $(N_{\text{O}^-} + N_{\text{O}^{2-}})$ は、ある濃度まで増加し、それから、あまり変化しない。この挙動は、二元系での粘度と組成の関係と一致する。すなわち、純粋な SiO_2 から SiO_2 濃度を減少させると、ある濃度の範囲で粘度は明らかに減少し、その後、ごく僅かな減少となる。一方、本モデルにおいて、非架橋酸素イオン濃度と自由酸素イオン濃度の計 $N_{(\text{NBO}+\text{FO})_i}$ は、Al 四面体の結合以外で Si と結合していない総ての酸素結合の数からのみ計算されている。そのため、塩基性酸化物が増加すると、すべての濃度範囲で $N_{(\text{NBO}+\text{FO})_i}$ が連続的に増加することになり、塩基性酸化物が高い濃度になったとしても粘度が減少し続ける。

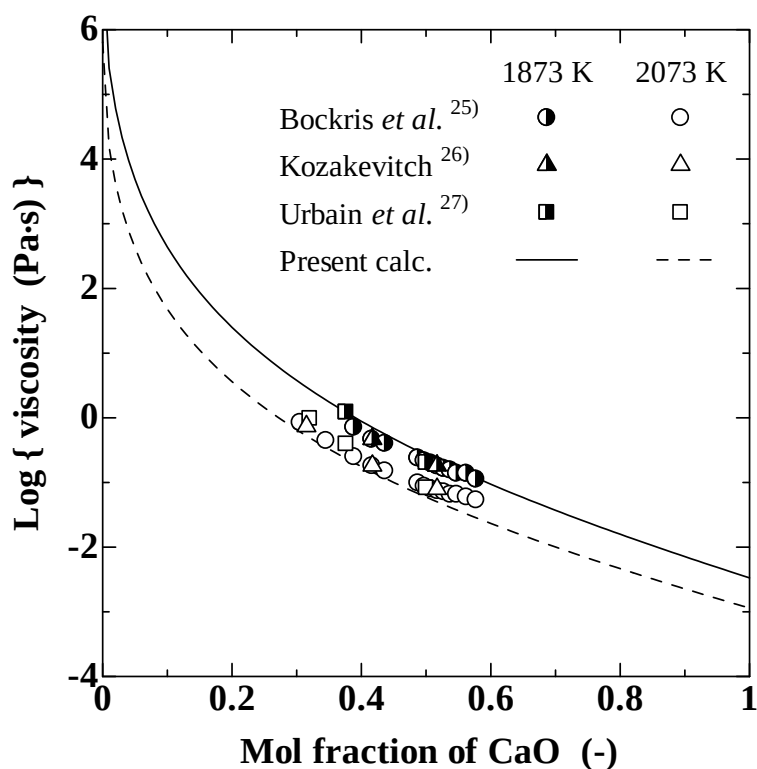


Figure 5 Viscosity of $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ system.

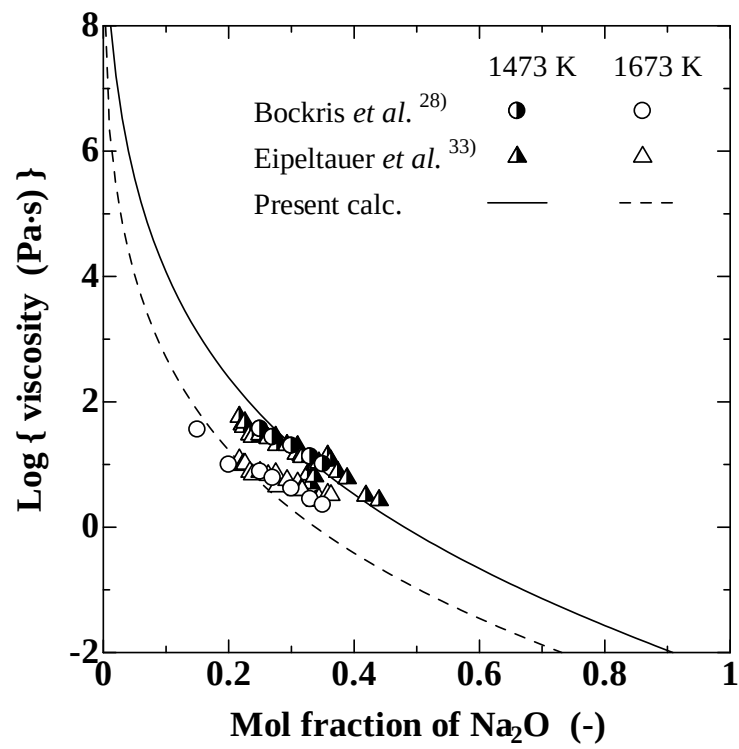


Figure 6 Viscosity of SiO₂-Na₂O system.

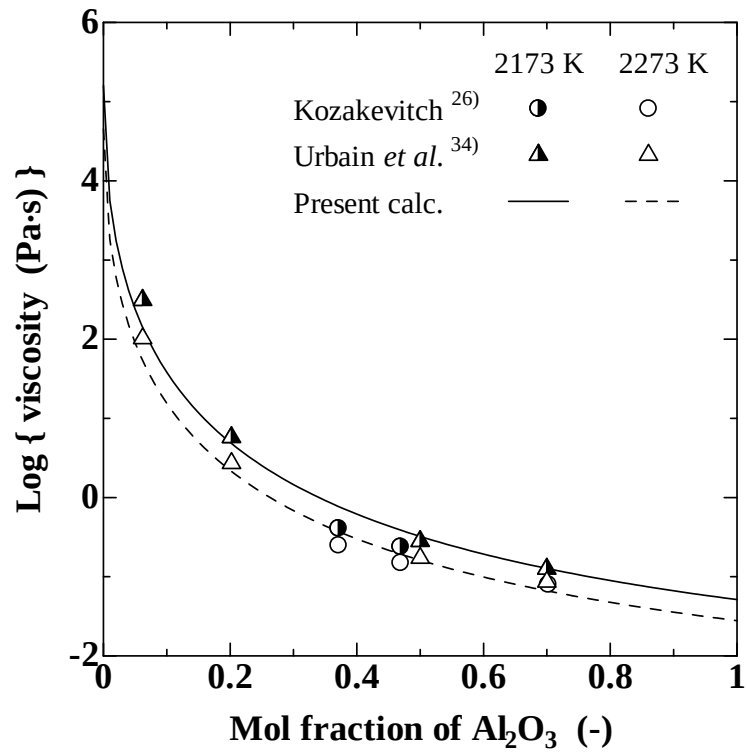


Figure 7 Viscosity of SiO₂-Al₂O₃ system.

Fig. 8, 9 に 1973K における溶融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 三元系と 1673K における溶融 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 三元系の粘度を示す。これらの図において、実線は本モデルによって計算した等粘度曲線、○印は実験値を示す。Fig. 8 で等粘度曲線が 1 点で折れているが、これは、CaO モル濃度が Al_2O_3 モル濃度と等しい点に相当する。CaO 量がアルミナ酸化物の量より高い時、アルミナ酸化物が先に述べたように融体中に Al 四面体を形成するために電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオン Ca^{2+} によるネットワーク形成物として働く。一方、上記の組成よりも Al_2O_3 側において、アルミナ酸化物は、電荷中性条件を満たす役割を果たす Ca^{2+} イオンが不足するため、ネットワーク形成酸化物としてだけでなく、ネットワーク修正酸化物として働く。本モデルにおいて、この観点を考慮して計算した等粘度曲線は溶融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 三元系 において 1973K の幅広い組成範囲で実験値の粘度と組成の関係を再現している。二元系同様、計算結果は SiO_2 濃度が低い時、実験値より若干低くなっている。Fig. 9 で、溶融 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 三元系の 1673K における計算結果は、組成範囲は狭いけれども実験値と一致する。

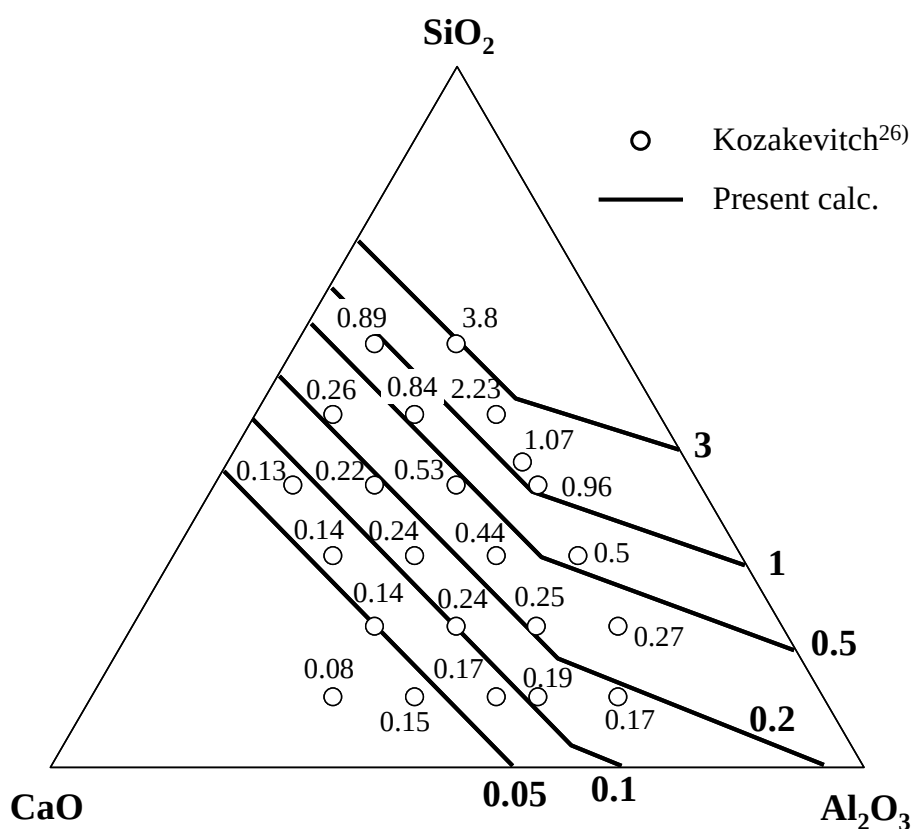


Figure 8 Viscosity (Pa·s) of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ system (mass%) at 1973 K.

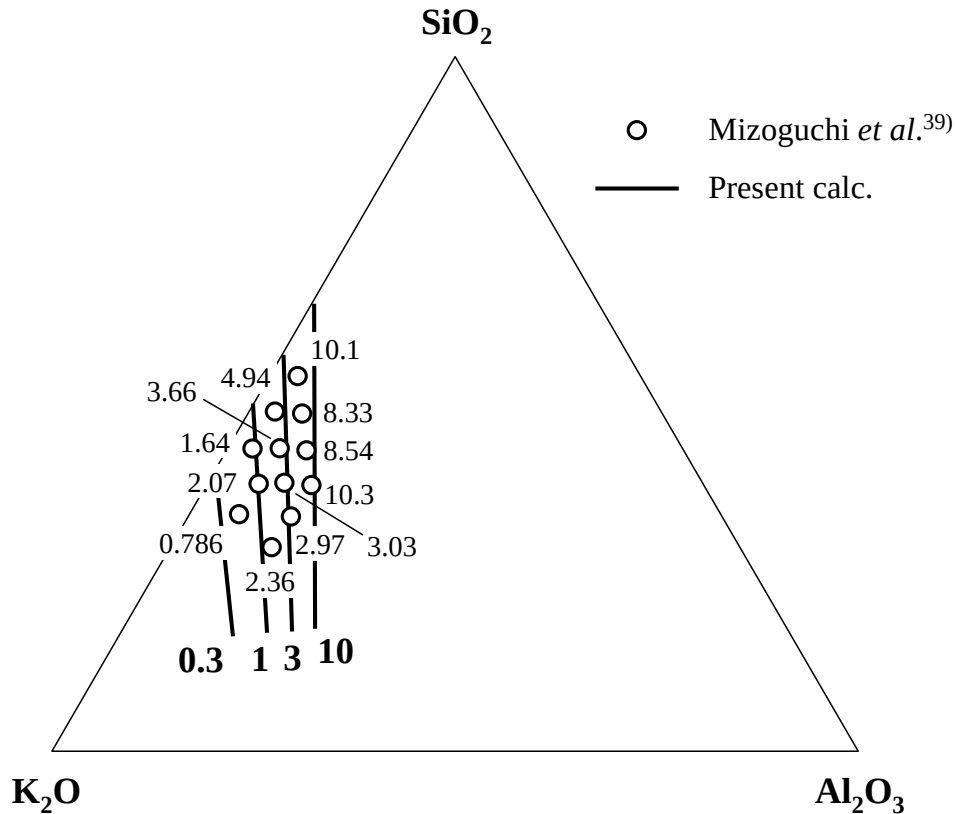


Figure 9 Viscosity (Pa·s) of SiO₂-K₂O-Al₂O₃ system (mass%) at 1673 K.

MgO または FeO を含む四元系の溶融アルミナシリケートスラグの粘度を Fig. 10, 11 に示す。Fig. 10 は溶融 SiO₂-CaO-MgO-10mass%Al₂O₃ 四元系スラグの 1723 K における粘度を示す。等粘度曲線の計算結果は、Machin ら^{42, 43)}の実測値とよく一致し、SiO₂ 濃度が減少すると粘度が小さくなる傾向を再現している。Fig. 11 は溶融 SiO₂-CaO-FeO 系で 20mass%Al₂O₃ を含むスラグの粘度を Gimmelfarb の実験値⁴⁴⁾とともに示す。同図に示すように、高 SiO₂ 濃度域で CaO, FeO が増加すると粘度は下がるが、CaO, FeO が多い領域では、粘度が増加する傾向が見られる。この図に“Fact sage”を用いて得られた液相線を記入すると、低 SiO₂ 濃度で固液共存領域が存在し、これが粘度増加の原因であることがわかる。液相領域での文献値と計算値を比較すると、本モデルは溶融 SiO₂-CaO-MgO-10mass%Al₂O₃ 系においても計算値は実験値を再現している。

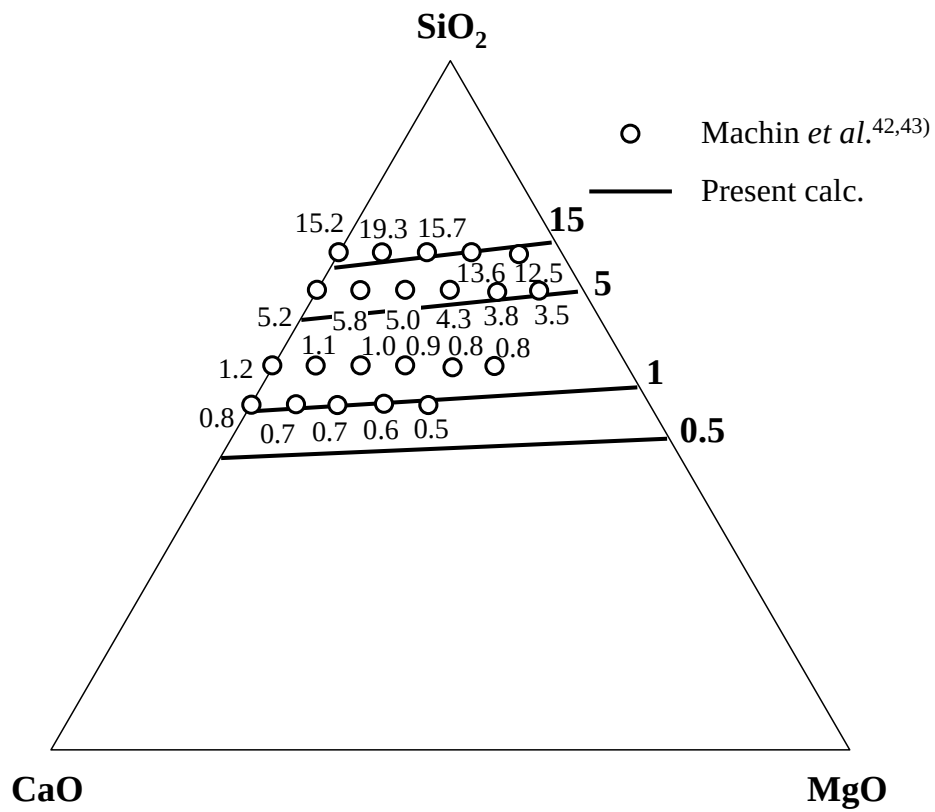


Figure 10 Viscosity (Pa·s) of SiO_2 - CaO - MgO -10 Al_2O_3 system (mass%) at 1723 K.

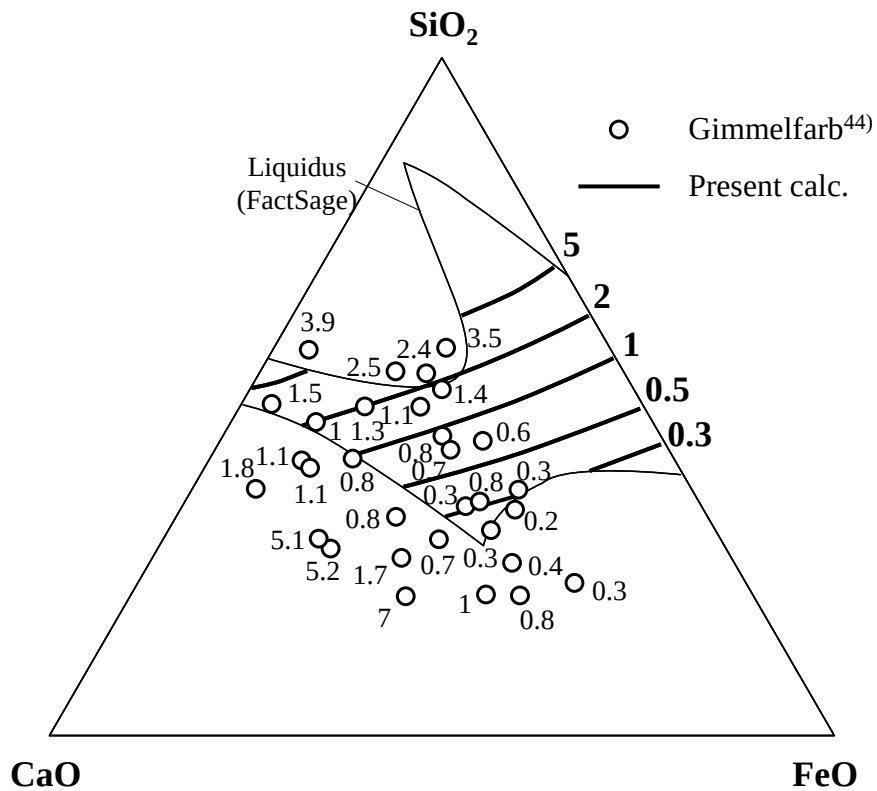


Figure 11 Viscosity (Pa·s) of SiO_2 - CaO - FeO -20 Al_2O_3 system (mass%) at 1623 K.

最後に、熔融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ および熔融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 四元系における粘度の推算に本モデルを使用することを試みた。アルカリ酸化物を含む熔融アルミノシリケートの粘度測定結果は中島ら⁴⁵⁾において報告されている。**Fig. 12** は、熔融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ および Na_2O 四元系の 1873K における粘度を示す。**Fig. 12 (a)** は、文献 45 の粘度測定値を、**Fig. 12 (b)** は本モデルの計算値を示す。さらに、**Fig. 12 (c) (d)** に、(i) Riboud モデル⁴⁶⁾ と (ii) 改良した飯田モデル⁴⁷⁾による計算値を示した。これらのモデルは、アルカリ酸化物を含むアルミノシリケート系に適用でき、熔融スラグの粘度を推算するモデルとしてよく用いられている。⁴⁸⁾

Fig. 12 (a) において、熔融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 四元系の粘度は、 K_2O 濃度が増すにつれて増加し、熔融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 四元系の粘度は、 Na_2O 濃度が増すにつれて減少する。一方、**Fig. 12 (b)** における計算値では、熔融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系に Na_2O を添加すると粘度は低くなり、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系に K_2O を添加するとわずかに減少ことを示している。Riboud モデルの計算値は、**Fig. 12 (c)** に示すように、本モデルと傾向が似ているが、本モデルより K_2O 、 Na_2O の増加による粘度の減少傾向は強い。改良した飯田モデルによる計算値は、**Fig. 12 (d)** に示すように、 K_2O 、 Na_2O の添加によって同じような粘度の組成依存性を示している。

これらの結果から、本モデルは、他のモデルと比較すると、 K_2O 添加による粘度の増加を表現していないけれども、熔融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ 三元系への K_2O 添加の影響と Na_2O 添加の影響の違いを明らかに表している。本モデルでは、アルミノシリケート系の組成変化に対する粘度の挙動は、次の 2 つの因子から決定される。

(i) 電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオン j と Al 四面体の架橋酸素の結合の弱さを表す係数： $\alpha_{j \text{ in Al}}$

(ii) Al 四面体を形成するために供給される電荷中性条件を満たすイオンの量： $N_{(\text{Al-BO})j}$

前者について、 K_2O の $\alpha_{j \text{ in Al}}$ は Na_2O の $\alpha_{j \text{ in Al}}$ より小さい、これは、Al 四面体の架橋酸素の結合が Na^+ より、 K^+ が強いことを意味する。熔融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 四元系と熔融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 四元系の計算結果は係数 $\alpha_{j \text{ in Al}}$ の差を反映している。後者において、おのおの陽イオンは、他のイオンとの相互作用という固有の性質を持つので、電荷を中性に保つイオンとして、いくつかの陽イオンは優先的に働くと考えられるが、これらに関する情報の不足のため、本研究では、おのおのの塩基性酸化物から電荷を中性に保つイオン

の供給は塩基性酸化物の濃度に比例すると仮定している。これが原因で、熔融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 四元系の実験値と組成の関係を適切に再現できていない。Table 3 において、 K^+ の $\alpha_{j \text{ in Al}}$ は -0.69 と負の値を示しており、電荷を中性に満たすイオンの量 $N_{(\text{Al-BO})j}$ ($j=\text{K}^+$) が本研究で推定した量より大きい場合には、粘度の値は本研究で計算した粘度の値より高くなり、Fig. 12(a) の傾向をよりよく再現することになる。

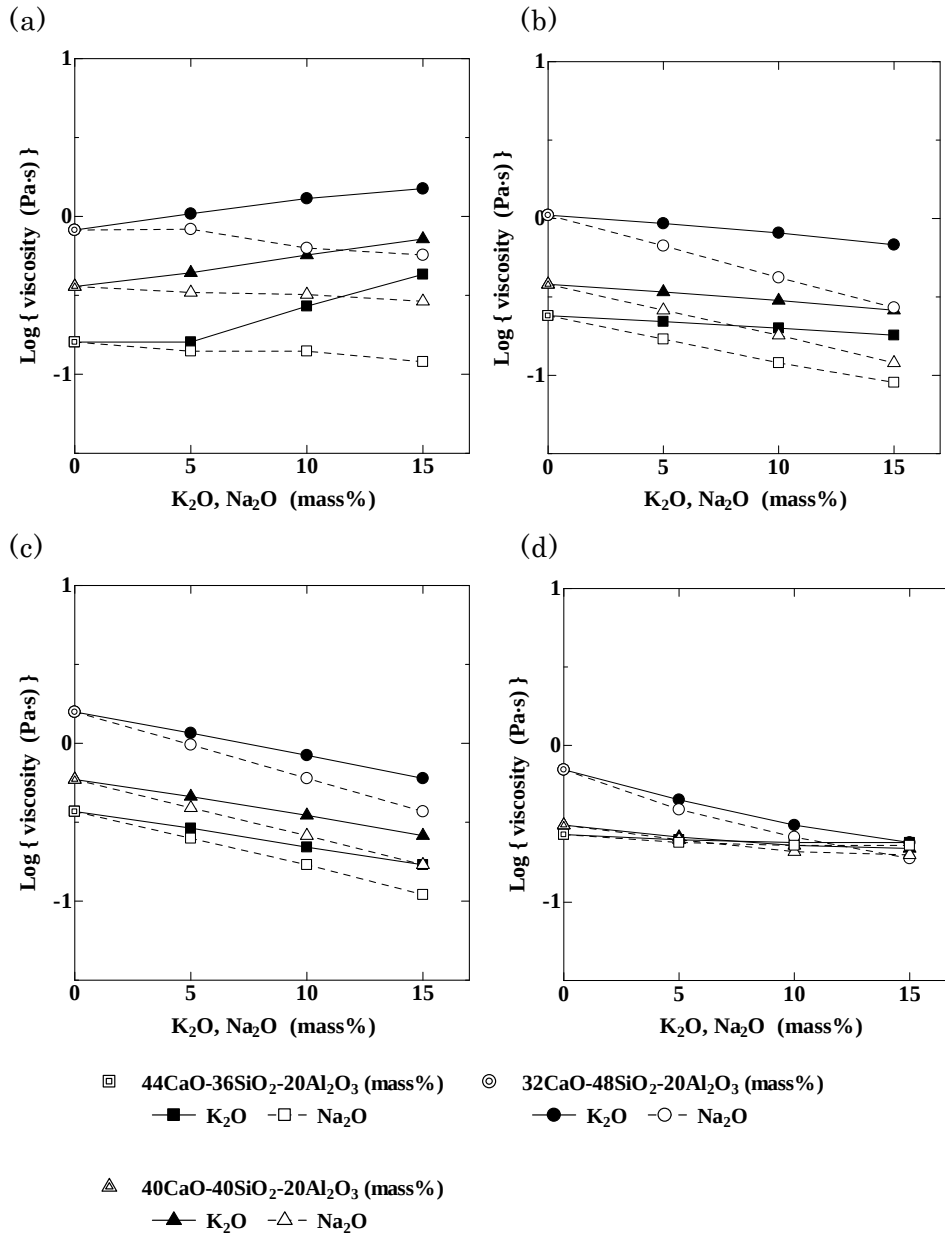


Figure 12 Viscosity of $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ or Na_2O system at 1873 K. (a) Experimental data⁴⁵⁾, (b) present calculation, (c) Riboud model⁴⁶⁾ and (d) modified Iida model⁴⁷⁾.

5.4. フッ化カルシウムを含む溶融アルミノシリケートスラグの粘度モデル

廃棄物溶融炉は CaF_2 を含む廃棄物を溶融処理することもあるので，溶融スラグはアルカリ酸化物を含むアルミノシリケート融体に CaF_2 を含む系となる。 CaF_2 を含む系に対しては，前述の IRSID 熱力学‘セルモデル’を適用することは難しいので，本章では，化学組成から酸素の結合状態を評価し，酸化物とフッ化物の混合物を扱うことが可能な須佐らのモデルを用いて， CaF_2 を含有する溶融シリケート系の粘度への推算モデルの拡張を試みた。

5.4.1. F を含有するアルミノシリケート

ネットワーク構造に CaF_2 が添加された場合，須佐ら⁴⁹⁾は，F イオンは Si-F や Al-F の結合を形成してシリケートのネットワーク構造を直接“切断”するようには働かず，**Fig. 13** に示すようにネットワークがあらかじめ CaO により“切断”されている場合， CaF_2 の添加は最終的に O-Ca-F 結合を形成し，結果としてネットワークをより“切断”する方向に働き，粘度が低下するとしている。

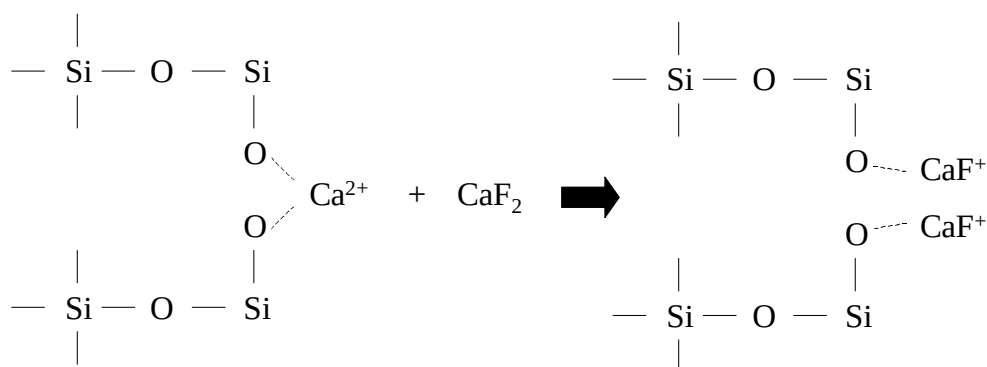


Figure 13 Structural change by adding CaF_2 into silicate

この考え方は式(3)，(4)中の非架橋酸素，自由酸素の項 $\alpha_i \cdot N_{(\text{NB0}+\text{F0})i}$ に対して新たに O-Ca-F 結合に関する α_{CaF_2} と $N_{(\text{NB0}+\text{F0})\text{CaF}_2}$ を考慮することにより本モデルを CaF_2 を含む系に拡張できる。ここでは $N_{(\text{NB0}+\text{F0})\text{CaF}_2}$ (O-Ca-F 結合) の増加により CaO の存在によって生じた Ca^{2+} イオンが“切断”した箇所における非架橋酸素，自由酸素濃度は減少する。ただし，適用組成範囲はモル単位で CaO 濃度が CaF_2 濃度より高い場合に限られる。

ここで多成分 $a\text{SiO}_2 - \sum b_i(\text{M}_x\text{O}_y)_i - c\text{Al}_2\text{O}_3 - d\text{CaO} - e\text{CaF}_2$ 系 $\{a + \sum b_i + c + d + e = 1 \text{ (mol)}\}$ ($(\text{M}_x\text{O}_y)_i = \text{MgO}, \text{FeO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$) に関して，先の(4)式における $N_{(\text{NB0}+\text{F0})i}$ ， $N_{(\text{A1-B0})j}$ は次のように表される。

$$N_{(\text{NBO}+\text{FO})_{\text{CaF}_2}} = e / (2a + \Sigma b_i + 3c + d) \quad (17)$$

$$N_{(\text{Al-BO})_j} = 4c(b_i / (\Sigma b_i + d)) / (2a + \Sigma b_i + 3c + d) \quad (j = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+) \quad (18)$$

$$N_{(\text{Al-BO})_{\text{Ca}^{2+}}} = 4c((d - e) / (\Sigma b_i + d)) / (2a + \Sigma b_i + 3c + d) \quad (19)$$

$$N_{(\text{NBO}+\text{FO})_i} = \{b_i - c(b_i / \Sigma b_i)\} / (2a + \Sigma b_i + 3c + d) \quad (i = \text{MgO}, \text{FeO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (20)$$

$$N_{(\text{NBO}+\text{FO})_{\text{CaO}}} = \{(d - e) - c((d - e) / \Sigma b_i)\} / (2a + \Sigma b_i + 3c + d) \quad (21)$$

5.4.2. パラメータの決定

熔融アルミノシリケートの粘度を表す先の(3), (4)式には, 2種類の係数, α_i と $\alpha_{j \text{ in Al}}$ が含まれている。前者は非架橋酸素イオンと自由酸素イオンに関する係数で, 後者はAl四面体の架橋酸素と関連する係数である。

本研究では, α_i と $\alpha_{j \text{ in Al}}$ の係数は二元系シリケート²⁵⁻³⁴⁾, 三元系アルミナシリケート^{26, 34-36, 39-41)}ならびにSiO₂-CaO-CaF₂系⁵⁰⁻⁵²⁾の粘度の実験値を用いて決定した。係数の決定方法は次のとおりである。

- ① 5.3.1.において述べたように, α_i の値と $\alpha_{j \text{ in Al}}$ の値は, 実験値に計算した粘度の値が一致するように決定した。
- ② 次に, 上述の5.3.1で決定した値を用いて α_{CaF_2} を熔融SiO₂-CaO-CaF₂系の粘度の実験値に合うように導出した。

5.3.1のTable 3に掲載した α_i と $\alpha_{j \text{ in Al}}$ に上記の α_{CaF_2} を加えた結果をTable 4に示す。

Table 4 Model parameters

$(\text{M}_x\text{O}_y)_i$	α_i	j	$\alpha_{j \text{ in Al}}$
CaO	4.00	Ca ²⁺	1.46
MgO	3.43	Mg ²⁺	1.56
FeO	6.05	Fe ²⁺	3.15
K ₂ O	6.25	K ⁺	-0.69
Na ₂ O	7.35	Na ⁺	0.27
Al ₂ O ₃	1.14		
CaF ₂	10.8		

5.4.3. 計算結果

須佐らのモデルを応用し, CaF_2 の添加によるシリケート融体中の酸素の結合状態を計算した $N_{(\text{NBO}+\text{FO})_i}$ と $N_{(\text{Al}-\text{BO})_j}$ の値の変化を計算することによる本モデルの粘度の値の信頼性を確認するために, 文献値 (係数の決定に使用した各種熔融酸素物系の粘度の値) と本計算値を比較した。1873 K における熔融 SiO_2 - CaO - CaF_2 系の粘度を **Fig. 14** に示す。本モデルによる等粘度線は CaO モル濃度が CaF_2 モル濃度より大きな値となるモデルの適用範囲内で示されている。同図中の ■, △印は実験結果^{50, 51)}を示している。本計算結果は CaF_2 の粘度を低下させる作用が CaO より大きいという一般的な傾向を示している。また, 本モデルで評価した CaO に対する CaF_2 の粘度への影響を表すパラメータの比 $\alpha_{\text{CaF}_2}/\alpha_{\text{CaO}}$ は 2.7 となり, 白石ら⁵¹⁾の報告による CaF_2 が CaO の 2.2 倍の作用をもって粘度を低下させるという報告と同程度の値をとっている。

Fig. 15, 16 は熔融 SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - CaF_2 4 成分系の粘度の計算結果を実験値⁵³⁾とともに示している。実験値は CaF_2 濃度の増加により粘度が低下する傾向を示している。本モデルは僅かに実験値とのずれはあるが CaF_2 の粘度に対する影響を良く再現している。**Fig. 17** は熔融 SiO_2 - CaO - Na_2O - CaF_2 4 成分系の粘度の計算結果を実験値⁵⁴⁾とともに示している。実験値は CaF_2 濃度の増加により粘度が低下する傾向を示している。熔融 SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - CaF_2 - Na_2O - MgO 6 成分系の粘度を **Fig. 18** に示す⁵⁵⁾。**Fig. 18** で引用した文献値では一部の組成に Li_2O が含まれているが, 本計算では Li_2O を考慮せずに計算を行っている。D2, D3, D4, D12 の順に実験値は粘度が小さくなっているが, 本計算結果はその傾向を再現している。

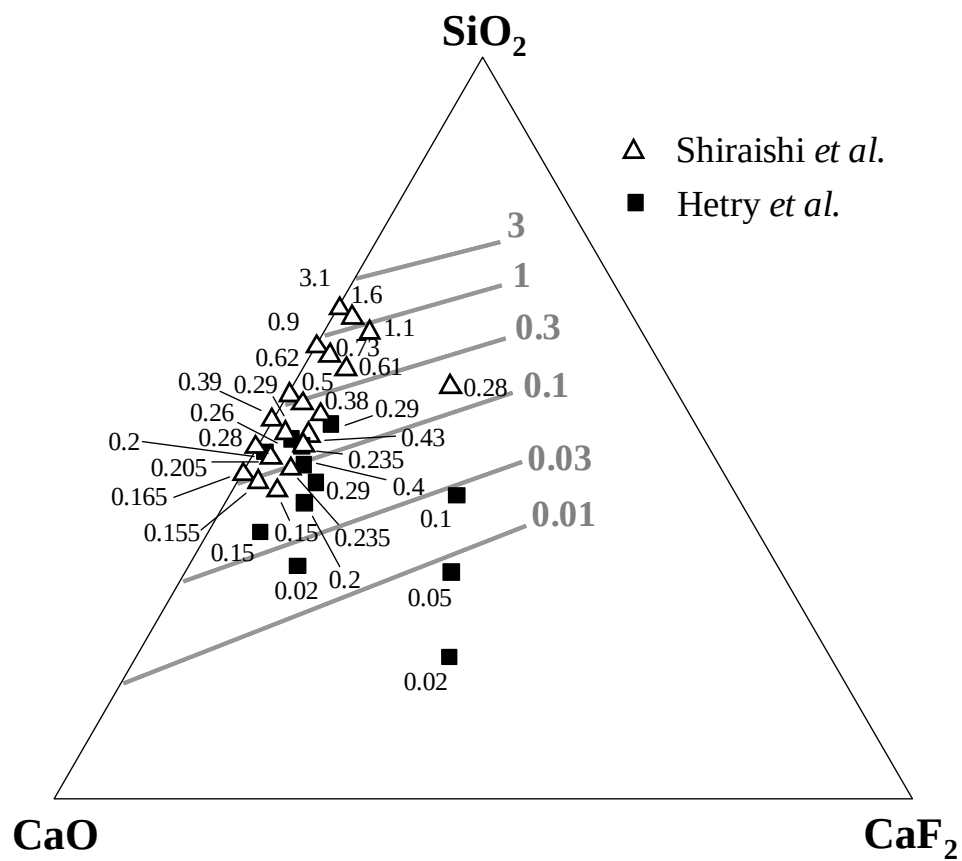


Figure 14 Viscosity (Pa·s) of molten SiO_2 -CaO- CaF_2 (mass%) at 1873K^{50,51)}

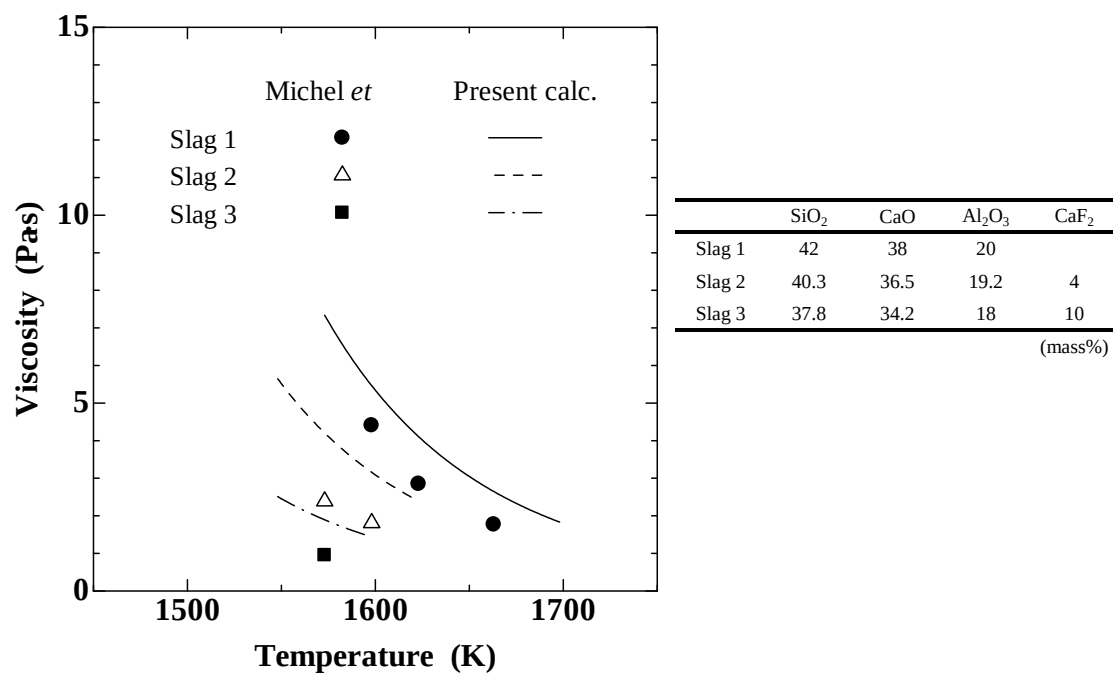


Figure 15 Viscosity of molten $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ ⁵³⁾

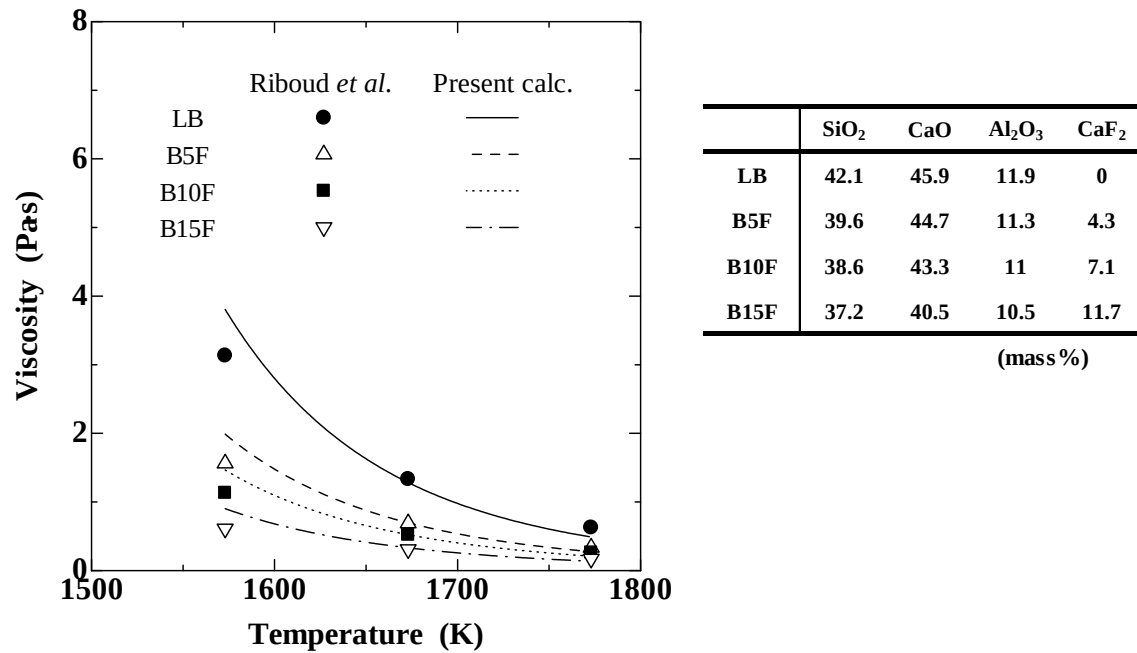
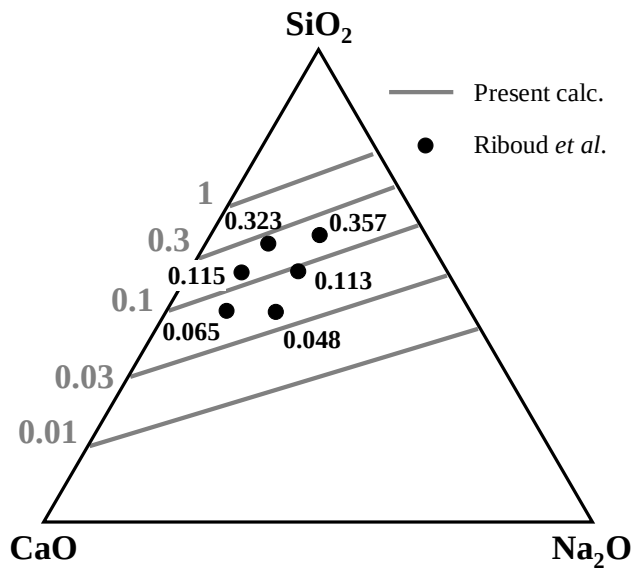


Figure 16 Viscosity for molten $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. ⁵⁴⁾

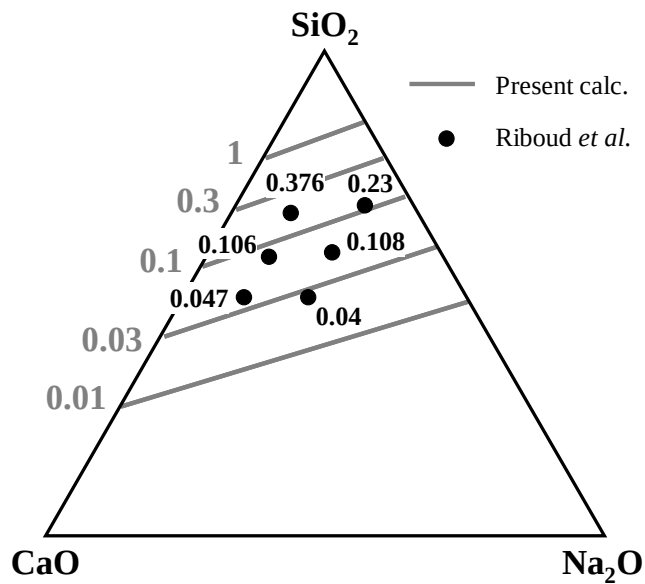
(a)



	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	CaF ₂
A	40.6	32.7	18.4	8.3
C	48.3	25.2	18.3	8.2
E	56.2	18	18.6	7.1
G	40.5	40.8	10	8.7
I	47.9	34.3	9.1	8.7
K	53.3	27.2	10.7	9.1

(mass %)

(b)

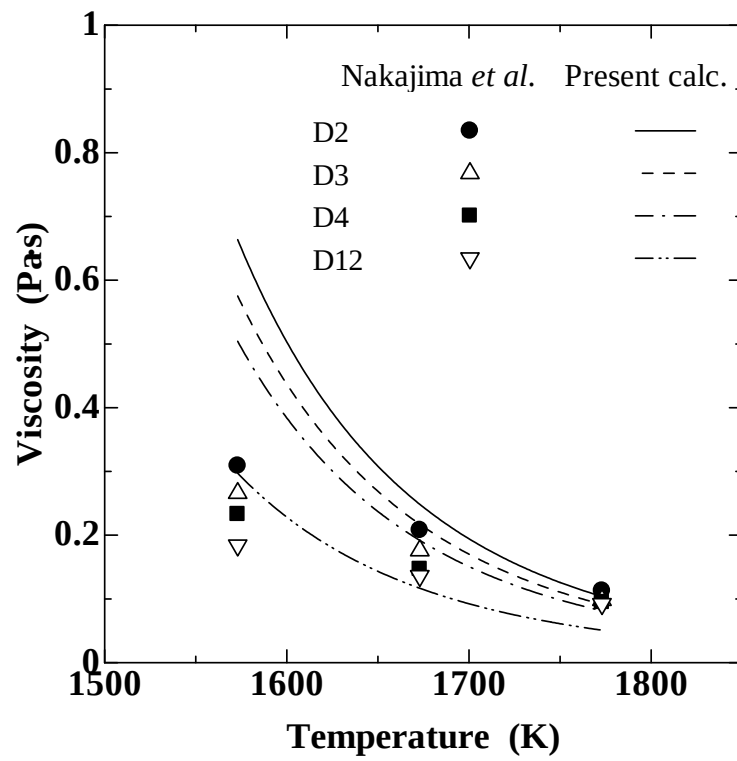


	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	CaF ₂
B	40.8	23.8	18.4	17
D	49	16.6	18.2	16.2
F	56.1	7.6	18.8	17.5
H	40.6	32.8	8.9	17.7
J	48.1	26.4	9.1	16.4
L	56.2	19.4	8.8	15.7

(mass %)

Figure 17 Viscosity (Pa.s) in SiO₂-CaO-Na₂O-CaF₂ system at 1773 K.⁵⁴⁾

Present calculations are conducted at (a) 8 mass% CaF₂ and (b) 17 mass% CaF₂.



	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CaF ₂	Na ₂ O	MgO	Li ₂ O
D2	41.76	7.67	24.07	14.63	9.23	2.65	0
D3	40.62	6.97	25.21	14.25	9.19	2.5	1.26
D4	39.04	7.65	24.53	15.29	8.8	2.83	1.85
D12	35.87	7.88	21.4	16.05	9.58	9.22	0

(mass%)

Figure 18 Viscosity of molten SiO₂-Al₂O₃-CaO-CaF₂-Na₂O-MgO ⁵⁵⁾

5.5. 廃棄物溶融炉の溶融スラグの粘度予測

本モデルを用いて、前章の 4.5. 高融点廃棄物（石綿含有廃棄物）の溶解条件の推定で検討したスラグ組成について粘度を予測した。Table 5 に溶融炉スラグへ石綿含有廃棄物を 0, 30, 50% の割合で混合した場合の組成を示す。Fe は FeO_x ($X=1\sim 1.33$) の形態で存在するが、すべて FeO とする。これらの組成について、1473K~1673K の範囲で本モデルを用いて粘度を計算した。Fig. 19 に溶融炉スラグへ石綿含有廃棄物を 0, 30, 50% の割合で混合した場合の溶融スラグの粘度の計算値を示す。廃棄物溶融炉のスラグ温度を 1573~1623K で操業管理している場合に、安定操業の目安として流動性のよい溶融スラグの粘度を高炉スラグ同様 $0.6\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下²⁰⁾とすると、スラグ量に対して石綿含有廃棄物の添加量が 30%程度までならば石綿含有廃棄物が処理可能であると考えられる操業指針が得られた。

Table 5 Compositions of slag mixed with asbestos

(mass%)								
Addition of asbestos (%)	SiO_2	CaO	FeO	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaF
0	32.1	15.4	25.7	13.0	2.8	1.2	3.2	2.0
30	34.5	11.0	18.8	10.3	2.0	0.8	12.7	1.4
50	36.1	8.1	14.2	8.5	1.4	0.6	19.1	1.0
Asbestos	52.0	1.0	2.3	3.8	0.1	0.0	36.5	0.0

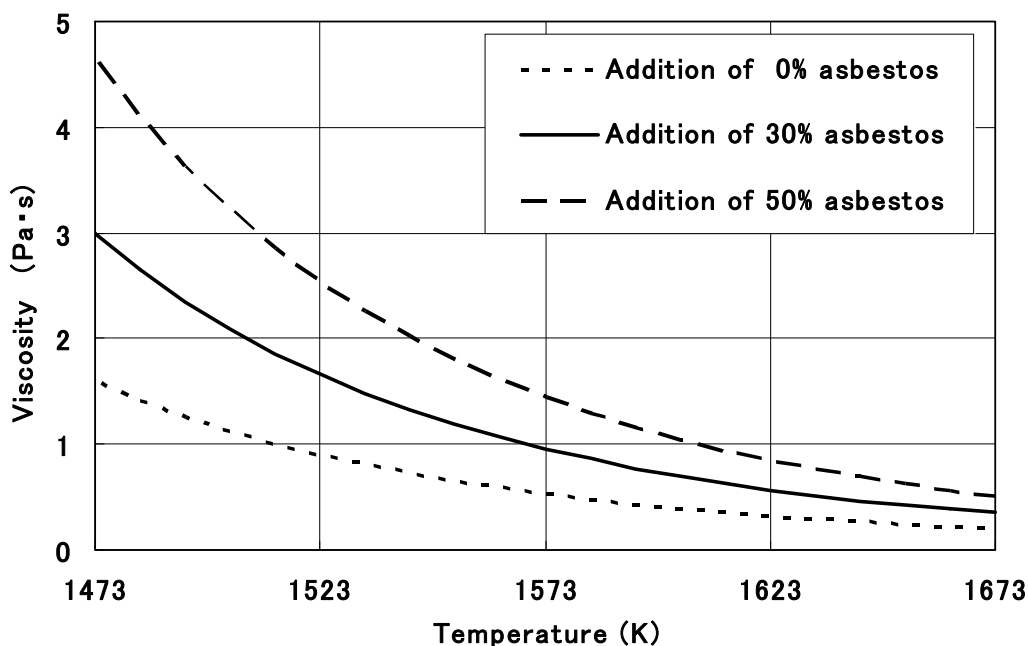


Figure 19 Viscosity of molten slag mixed with asbestos in melting furnace

5.6. 結言

アルカリ酸化物を含む溶融アルミノシリケートスラグの粘度推算モデルの提案を行なった。シリケート融体中の酸素の結合状態を評価については、非架橋酸素イオンと自由酸素イオンのモル分率を、これまでは熱力学モデルから計算してきたが、多成分系では熱力学的パラメータが整備されていないので計算できなかった。そこで、シリケート融体中の酸素の結合状態を評価するために、熱力学的な手法の代わりに、アルミノシリケート融体中の酸素の結合状態が3種類の結合、すなわち、① Si 四面体単位の架橋酸素、② 電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオンを持つ Al 四面体単位の架橋酸素、③ Si と結びつく非架橋酸素から成ると仮定し、シリケート融体のネットワーク構造を形成する酸素の結合状態を計算する手法を導入した粘度推算モデルを導出した。

同モデルを用いて、アルカリ酸化物を含む四元系アルミノシリケート融体 ($\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系など) の粘度推算を行なった。まず、非架橋酸素イオン、自由酸素イオン、Al 四面体の架橋酸素イオンの濃度を熱力学パラメータを用いず、スラグ成分から計算した。次に、二元シリケート系と三元アルミナシリケート系の粘度と濃度の関係の実験値から溶融アルミノシリケートの粘度推算モデルで使用する係数を決定した。さらに、この係数を用いて導出した溶融アルミノシリケートの粘度推算モデルの三元アルミナシリケート系の粘度と濃度の関係と MgO, FeO を含む四元アルミナシリケート系の粘度と組成の関係を求め、実験値と比較した。その結果、導出した溶融アルミノシリケートの粘度推算モデルが組成に対する粘度の関係を再現できることが明らかとなった。

さらに、 CaF_2 を含む溶融アルミノシリケートスラグの粘度推算を行なうために、シリケート融体のネットワーク構造が CaO により“切断”されている場合、 CaF_2 の添加で O-Ca-F 結合を形成すると考え、 CaF_2 を含有する溶融シリケート系の粘度の推算のために上記のモデルの拡張を試みた。 CaF_2 を含有する溶融シリケート系に拡張した粘度推算モデルの計算結果は、溶融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-CaF}_2$ 、溶融 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ 系の粘度に対する CaF_2 濃度の影響ならびに溶融 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2\text{-Na}_2\text{O-MgO}$ 系の組成依存性を再現した。

最後に、本モデルを用いて廃棄物溶融炉のスラグに石綿含有廃棄物を添加した場合の粘度予測を行なった。4章の熱力学データを用いた相平衡解析と溶融アルミノシリケートの粘度推算モデルを用いて、廃棄物溶融炉で流動性の良好な溶融スラグを得るための有効な操業指針を得ることが可能となった。

参考文献

- 1) Y. Miyabayashi, T. Yoshikawa and T. Tanaka: *J. High Temp. Soc.*, **32** (2006), 281.
- 2) T. Aoki, K. Miyamoto and Y. Kawasaki: Patent, JP, 2003-181412, A.
- 3) J. Hino and Y. Miyabayashi: *J. High Temp. Soc.*, **25** (1999), 59.
- 4) Y. Miyabayashi, H. Noto and M. Narisako: *J. Min. Mater. Process. Int. Jpn.*, **121** (2005), 149.
- 5) T. Aoki, Y. Miyabayashi and T. Yanagida: *J. Min. Mater. Process. Int. Jpn.*, **122** (2006), 235.
- 6) K. C. Mills, L. Chapman, A. B. Fox and S. Sridhar: *Scand. J. Metall.*, **30** (2001), 396.
- 7) A. Kondratiev, E. Jak and P. C. Hayes: *JOM*, **54** (2002), 41.
- 8) S. Seetharaman, K. Mukai and Du Sichen: *Proc. 7th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*, SAIMM, Johannesburg, (2004), 31.
- 9) L. Zhang and S. Jahanshahi: *Metall. Mater. Trans. B*, **29B** (1998), 177.
- 10) L. Zhang and S. Jahanshahi: *Metall. Mater. Trans. B*, **29B** (1998), 187.
- 11) L. Zhang and S. Jahanshahi: *Proc. 7th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*, SAIMM, Johannesburg, (2004), 51.
- 12) A. Kondratiev and E. Jak: *Proc. 7th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*, SAIMM, Johannesburg, (2004), 141.
- 13) A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 359.
- 14) A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 368.
- 15) A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 375.
- 16) T. Tanaka, M. Nakamoto and T. Usui: *Proc. of Japan-Korea Workshop on Science and Technology in Ironmaking and Steelmaking*, ISIJ, Tokyo, (2003), 56.
- 17) T. Tanaka, M. Nakamoto, J. Lee and T. Usui: *Proc. of Science and Technology of Innovative Ironmaking for aiming at Energy Half Consumption*, MEXT, Tokyo, (2003), 161.
- 18) T. Tanaka, M. Nakamoto and J. Lee: *Proc. of Metal Separation Technologies III, symposium in Honor of Professor Lauri E. Holappa*, HUT, Espoo, (2004), 135.
- 19) T. Tanaka, M. Nakamoto, K. Nakashima and N. Saito: *Proc. of Australia-Japan Iron & Steelmaking Symposium*, UNSW, Sydney, (2004), 1.
- 20) M. Nakamoto, T. Tanaka, J. Lee and T. Usui: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 2115.
- 21) M. Nakamoto, J. Lee and T. Tanaka: *ISIJ Int.*, **45** (2005), 651.

- 22) H. Gaye and J. Welfringer: *Proc. 2nd Int. Symp. Metall. Slags and Fluxes*, Met. Soc. of AIME, Warrendale, PA, (1984), 357.
- 23) H. Gaye and J. Lehmann: *Proc. 7th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts*, SAIMM, Johannesburg, (2004), 619.
- 24) M. Susa, Y. Kamijo, K. Kusano and R. Kojima: *Glass Technol.*, **46** (2005), 55.
- 25) J. O'M. Bockris and D. C. Lowe: *Proc. R. Soc. A*, **226A** (1954), 423.
- 26) P. Kozakevitch: *Rev. Metall.*, **57** (1960), 149.
- 27) G. Urbain: *Rev. Int. Hautes Temp. Refract*, **11** (1974), 133.
- 28) J. O'M Bockris, J. D. Mackenzie and J. A. Kitchener: *Trans. Faraday Soc.*, **57** (1955), 1734.
- 29) P. Kozakevitch: *Rev. Metall.*, **46** (1949), 505.
- 30) P. Roentgen, H. Winterhager and L. Kammel: *Z. Erz. Metall.*, **9** (1956), 207.
- 31) T. Myslivec, J. Wozniak and V. Cerny: *Sb. Ved. Pr. Vys. Sk. Banaske Ostrave*, **20** (1974), 57.
- 32) G. Urbain, Y. Bottinga, and P. Richet: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46** (1982), 1061.
- 33) E. Eipeltaufer and G. Jangg: *Kolloid Z.*, **142** (1955), 77.
- 34) G. Urbain: *Rev. Int. Hautes Temp. Reflect*, **20** (1983), 135.
- 35) J. S. Machin, Tin Boo Yee and D. L. Hanna: *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** (1952), 322.
- 36) R. A. Lyutikov and L. M. Tsylev: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekh. Nauk, Metall. Gorn. Delo*, (1963), 41.
- 37) E. F. Riebling: *Can. J. Chem.*, **42** (1964), 2811.
- 38) G. Hofmaier: *Berg-Huttenman. Monatsh.*, **113** (1968), 269.
- 39) K. Mizoguchi, K. Okamoto and Y. Suginoara: *J. Jpn. Inst. Metals*, **46** (1982), 1055.
- 40) P. Rontgen, H. Winterhager and R. Kammel: *Erzmetall*, **9** (1956), 207.
- 41) T. Kou, T. Mizoguchi and Y. Suginoara: *J. Jpn. Inst. Metals*, **42** (1978), 775.
- 42) J. S. Machin, Tin Boo Yee and D. L. Hanna: *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** (1952), 322.
- 43) J. S. Machin and Tin Boo Yee: *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** (1954), 177.
- 44) A. A. Gimmelfarb: *Izv. Akad. Nauk SSSR Metally*, (1968), 59.
- 45) S. Sukenaga, N. Saito, K. Kawakami and K. Nakashima: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 352.
- 46) P. V. Riboud, Y. Roux, L.-D. Lucas and H. Gaye: *Fachber. Httenprax. Metallweiterverab.*, **19** (1981), 859.

- 47) T. Iida, H. Sakai, Y. Kita and K. Murakami: *High Temp. Mater. and Proc.*, **19** (2000), 153.
- 48) K. C. Mills, A. B. Fox, L. Chapman and S. Sridhar: *Scand. J. Metallurgy*, **30** (2001), 396
- 49) S. H. Firoz, R. endo and M. Susa: *Ironmaking Steelmaking*, **34** (2007), 437.
- 50) Herty C. H., Hartgren F., Frear G., Boyer M.: *US Bur. Mines Rept. RI 3232* (1934).
- 51) Shiraishi Y., Saito T.: *Nippon Kinzoku Gakkai Kaiho* **29** (1965) 614.
- 52) F. Shahbazian, Du Sichen, K. C. Mills and Seetharaman: *Ironmaking Steelmaking*, **26** (1999), 193.
- 53) J. R. Michel and A. Mitchell: *Can. Metall. Q*, **14** (1975), 153.
- 54) P. V. Riboud, Y. Roux, L.D. Lucas and H. Gaye: *Fachber. Huttenprax. Metallweiterverarb.*, **19** (1981), 861.
- 55) K. Nakajima, H. Mizukami, M. Kawamoto and Z. Morita: *Tetsu-to-Hagane*, **80** (1994), 509.

第6章 溶融スラグの粘度測定を目指した落球法による粘度計の開発

6.1. 緒言

廃棄物溶融処理炉において溶融処理する産業廃棄物は種々雑多であり、組成、含有量がばらついているため、流動性が刻々と変化するなど廃棄物溶融炉を安定して操業することは容易ではない。この点から、著者らはスラグの流動性が代表的な操業指針のひとつであることに注目し、前の第4章、5章で次の検討を行なった。

1) 廃棄物溶融炉の溶融スラグと未溶解物について、流動性測定と熱力学的データを利用した相平衡解析を行ない、廃棄物溶融炉の操業に及ぼす高温酸化物の液相領域とその流動性を解析し、石綿含有廃棄物の溶融処理について溶融条件を検討した¹⁾。

2) 廃棄物溶融炉のスラグ系は CaO 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 等を含む多元系アルミノシリケートスラグであり、同スラグ系に対する粘度推算モデルを検討した²⁾。

このように、相平衡解析ならびに粘度推算モデルを通じて廃棄物溶融炉における溶融スラグの流動性に関する操業指針を得ることは可能になったが、産業廃棄物は種々雑多であり、組成、含有量は刻々と変化しており、それに伴いスラグの流動性が変化する。そのため廃棄物溶融炉のオンサイトに簡易型の粘度測定装置を設置して粘度の値と温度を迅速に計測することができれば、 SiO_2 または CaO の成分を含む溶剤の添加量を調整し、スラグの流動性を安定させることが可能となる。しかしながら、高温融体の粘度測定装置は一般に、1) 測定に必要な時間が膨大である、2) 測定に必要な機器が巨大である、などの欠点を有しているため、オンサイトで粘度測定ができる簡易な粘度計の開発が望まれる。そこで本研究では、溶融スラグの粘度をオンサイトで測定することを目指した粘度測定方法を検討した。特に粘度測定方法として落球法に着目し、高温用粘度計の開発のための指針を得ることを目的に、常温と高温における基礎試験を行ない、計測方法、装置の形状・大きさなどに関する検討を行なった。

6.2. 粘度測定法の選定とその原理

6.2.1. 粘度測定法の選定

熔融酸化物の粘度測定法としては、a)円筒回転法（同一の回転軸を有する外筒と内筒の間に融体を入れ、一方の円筒を一定の回転速度で回転させて融体の粘性抵抗によって内筒に生ずるトルクから粘度を算出する方法）、b)回転振動法（融体に周期的な振動を与えた際の対数減衰率から粘度を算出する方法）、c)振動片法（融体に浸漬させた振動片を一定の駆動力で振動させ、振幅の変化から粘度を算出する方法）が主として用いられている^{3,4)}。上記の方法においてはいずれも装置が大きく、計測のための調整時間も含めて測定全般の時間が長いなどの欠点があり、オンサイトでの測定に適していない。一方、これまで高温融体に対しては余り試みられなかったが、落球法（融体中に球を落下させ、一定距離を落下する時間から粘度を算出する方法）が、測定時間が短く装置が簡易であることからオンサイトでの測定に適していると考えられ、本手法を高温測定に適用するための基礎的検討を行なった。

6.2.2. 原理

落球粘度測定法とは、前述のように測定対象の流体中を球体が落下する速度を計測することによって粘度を測定する方法である。但し、計測地点に到達するまでに球の落下速度が十分に終末一定速度に到達していなければならない。**Fig.1** に測定方法の概略図を示す。ストークスの抵抗法則により、式(1)の関係式が得られる。

$$\frac{\pi D^3 \rho}{6} \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{\pi D^3 \Delta \rho}{6} \cdot g - 3\pi \mu Dv \quad \dots (1)$$

ここで、 D は落下球の直径 (m)、 ρ は落下球の密度 (kg/m^3)、 v は落下球の速度 (m/s)、 μ は試料液の粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)、 $\Delta \rho$ は落下球と試料液との密度差 (kg/m^3)、 g は重力加速度 (m/s^2) である。但し、式(1)が成立するためには、式(2)の条件を満たす必要がある。

$$\text{Re} = \frac{vD\rho_f}{\mu} < 1 \quad \dots (2)$$

ここで、 Re はレイノズル数、 ρ_f は試料液の密度 (kg/m^3) である。

落下球が終末一定速度に到達後、測定を開始すると加速度は0となり、(1)式は次の(3)式のようになる。

$$3\pi\mu Dv = \frac{\pi D^3 \Delta\rho g}{6} \quad \cdot \cdot \cdot (3)$$

ここで速度 v は (4) 式で求まる。

$$v = \frac{L}{t} \quad \cdot \cdot \cdot (4)$$

上式において、 L は 2 点の測定間の距離 (m)、 t は 2 点の測定間を通過する時間 (s) である。(3) (4) 式より粘度は (5) 式で表すことができる。

$$\mu = \frac{D^2 \Delta\rho g}{18} \times \frac{t}{L} \quad \cdot \cdot \cdot (5)$$

すなわち、融体中での比重が既知の直径 D の球がある距離 L を通過する時間 t を計測すれば融体の粘度を測定することができる。

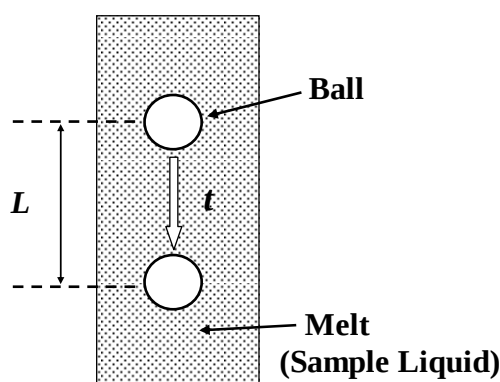


Figure 1 Schematic illustration of the falling ball method for viscosity measurement.

6.2.3. 溶融物の高温下での粘度測定装置の課題と解決案

落球粘度計では、球が一定距離を落下する時間を計測しなければならない。計測手段としては、1) 目視による測定、2) 映像解析による測定、3) 静電容量の変化による測定などがある。高温の赤熱している融体に対して、1)、2) は光を媒体としており、測定容器を横から見ることは困難である。また、3) は装置が複雑になり、オンサイトには適さない。そこで溶融スラグ中に上下 2 箇所に電極を相対するように設置し、上部から落とした球が上下 2 つの電極間を通過する際の電気抵抗変化から上下の電極間の一定距離を通過する時間を計測することを試みた。本章では溶融スラグの粘度測定を目指した落球法による粘度計の開発を目指して、落球法による粘度計測方法の妥当性の検討を常温下での液体と高温下の融体を対象として行なった基礎実験について述べる。

6.3. 直流電源による常温の基礎実験

6.3.1. 実験装置

Fig. 2 に落球実験装置の概略を示す。落球管(容器)として内径 15mm, 長さ 200mm のアクリル製パイプを用い, 管内壁面に直径 5mm の銅製の丸棒を端面が相対するように電極として取り付け, 上中下 3 箇所電極を配置した。試料溶液の液面から上部電極までの距離, および上下の電極間の距離は各々 50mm とした。落下させる試料球としては, 直径 3.2mm のテフロン球, 直径 1.6, 2.4, 3.2mm のステンレス球を用いた。試料溶液には増粘剤である水溶性セルロースエーテル(メトロース)を使用し, 導電性を得るために硫酸銅を試料溶液に 1% 添加した。試料溶液の粘度は $400 \sim 8000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲で調整した。また, 本試験では, $D=3.2\text{mm}$, $\rho_f = 1020 \text{ kg/m}^3$, $\mu = 0.4 \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$ の時, Re は最大値 0.83, $v_t = 0.096 \text{ (m/s)}$ となり, Re が 1 未満を満足する範囲で粘度測定を行なった。Fig. 3 に実験装置の構成を示す。粘度は温度によって大きく変化するため, 温度を一定に保つように落球管全体を恒温槽内に保持した。また, 恒温槽の水温を $293 \sim 313\text{K}$ まで変化させて同じ溶液を使用して異なる粘度の測定を行なった。Fig. 3 に示すように, 各電極を銅線で並列に繋ぎ直流電源の抵抗測定器に接続し直流電流を流した。各球を試料溶液中に落下させ, 球が各電極を通過するときの抵抗変化を計測し, パソコンにリアルタイムでデータを取り込み, 球が電極間を通過する時間から落下速度を算出して溶液の粘度を求めた。

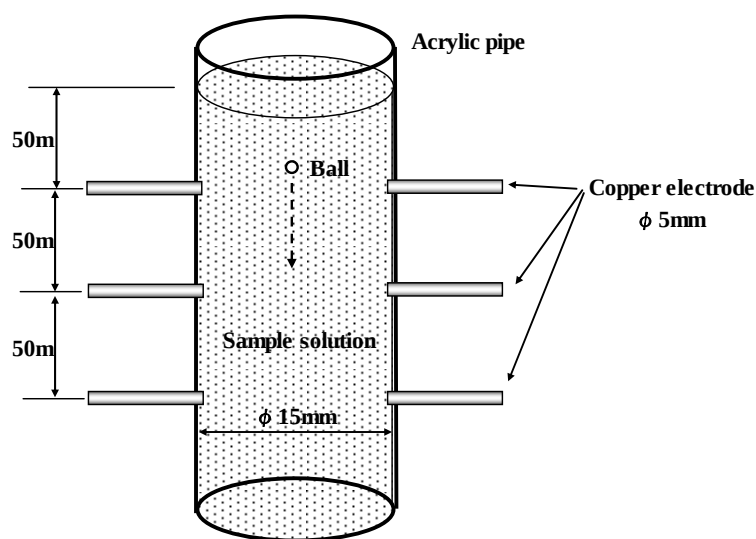


Figure 2 Schematic illustration of the experimental device of the falling ball method for viscosity measurement.

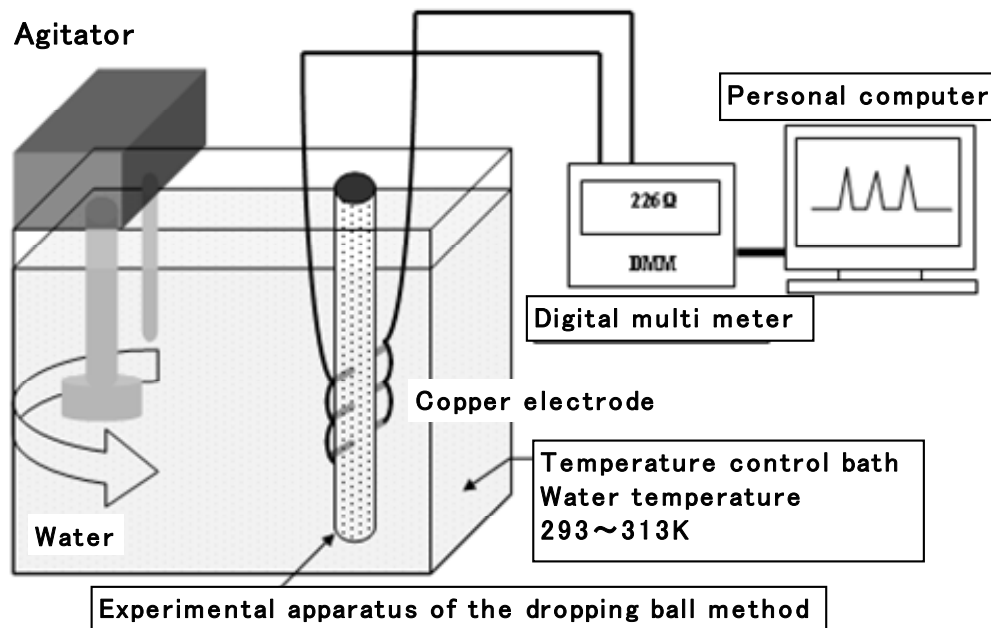


Figure 3 The experimental setup for viscosity measurement.

6.3.2. 測定開始位置の検討

本手法は落下する球が最上部の電極位置に達するまでに終末一定速度に到達していることが必要である。そこで，粘性融体内を落下する球が終末一定速度に到達するまでの距離とその時の速度について検討を行なった。ストークスの抵抗法則式を落球の落下速度 v とその時の移動距離 L に関して解くと次の式 (6)，(7) が得られる。

$$v = \frac{D^2 \Delta \rho g}{18 \mu} \left(1 - \exp \left(\frac{-18 \mu t}{D_p^2 \rho_p} \right) \right) \quad \cdot \cdot (6)$$

$$L = \int_0^t v dt = \frac{D^2 \Delta \rho g}{18 \mu} \left\{ t - \frac{D^2 \rho}{18 \mu} \left(1 - \exp \left(\frac{-18 \mu t}{D^2 \rho} \right) \right) \right\} \quad \cdot \cdot (7)$$

まず，本実験で用いた落球管の試料溶液液面から上部電極までの距離，すなわち加速区間距離に関して検討を行なった。試料溶液粘度を $400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とし，ステンレス球を落下球として用いた場合の落下開始からの時間に対する落下速度，落下距離の計算結果を **Fig. 4** に示す。同図において，落下開始からの時間 t を横軸に，落下速度，落下距離を縦軸に示している。球径は $1.6, 2.4, 3.2 \text{ mm}$ とした。球径 3.2 mm の場合には 10 mm

の加速区間距離があれば終末一定速度に到達することがわかった。したがって、本実験装置では落球管の試料溶液液面における球の落下位置から上部電極までの距離を 50mm とした。

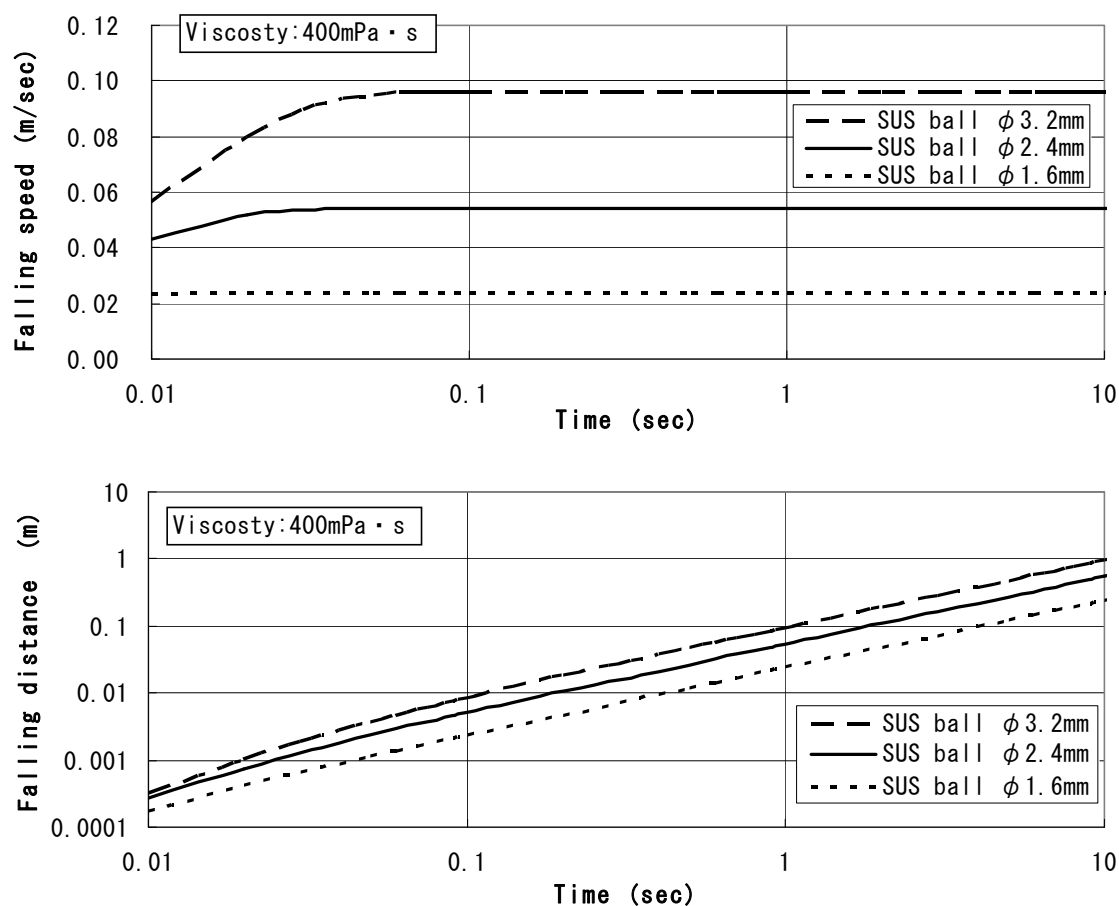


Figure 4 Calculated results on change in the falling speed and the falling distance with time for various ball sizes.

6.3.3. 試料溶液の作製とウベローデ粘度計による粘度測定

溶融スラグの粘度と同等の値を常温で再現するため、試験溶液に添加する増粘剤濃度、温度を変化させ、ウベローデ粘度計を用いて、試料溶液の粘度測定を行なった。増粘剤としては、メトロース（水溶性セルロースエーテル）を使用し、後述の落球法による粘度測定時に試験溶液に導電性を与えるため、硫酸銅を 1% 添加した条件の溶液を作製した。ウベローデ粘度計による粘度測定の実験は次のような手順で行なった。まず純水に所定量のメトロースを溶解後、硫酸銅を 1% 添加し試料溶液を調製する。次に、試料溶液をウベローデ粘度計に入れ、同粘度計を恒温槽内

の所定の位置に設置する。所定の温度に到達後，ウベローデ粘度計で粘度を測定する。ウベローデ粘度計を用いた粘度測定では液溜めに一定量溜まった試料液が毛細管を通して落下する時間を測定することにより，粘度が求まる。

$$\mu = \rho C_1 t \quad \cdot \cdot (8)$$

ここで， μ は試料液の粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)， ρ は試料液の密度 (kg/m^3)， C_1 はウベローデ粘度計の粘度測定係数， t は落下時間 (s) である。粘度測定に使用したウベローデ粘度計の粘度測定係数 C_1 は 3.05 である。Fig. 5 にウベローデ粘度計による試験溶液の粘度測定値の温度変化を各メトロース濃度に対して示す。メトロース濃度ならびに温度を変化させることによって熔融スラグの粘度と同等の値が得られ，上述の試料溶液を用いれば常温において落球法を利用した模擬実験が可能であることを確認できた。

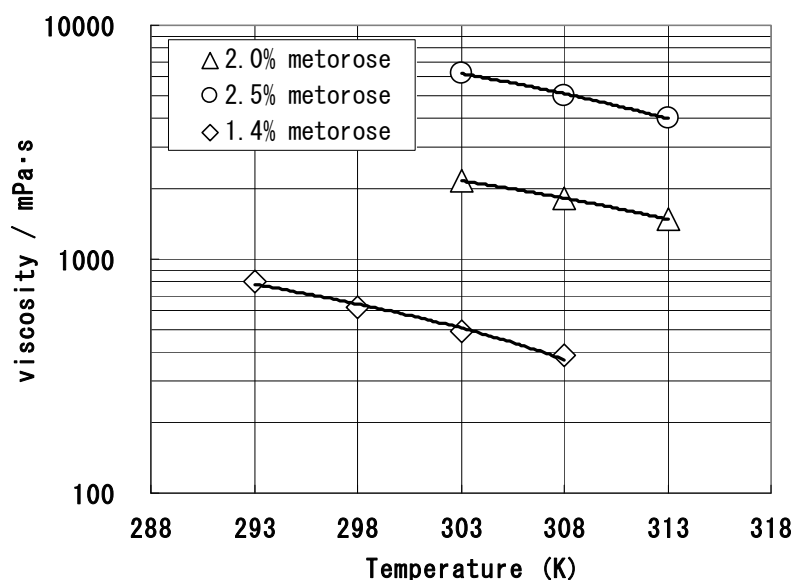


Figure 5 Change in the viscosity of Metororz aqueous solutions with temperature by capillary tube method.

6.3.4. 落球法の実験方法

前項 6.3.3 と同様に，試料溶液を作製し，試料溶液をウベローデ粘度計，落球試験装置に入れ，Fig. 5 に示すように恒温槽内の所定の位置に設置する。所定の温度に達した後，ウベローデ粘度計を用いて試料液の粘度を測定する。次に，落球試験装置の電極間に直流電流を流し，試験

溶液の抵抗を測定する。試験球を落球管に落下させ、試験溶液の電気抵抗変化を 0.025 秒間隔でパソコンに記録する。

6.3.5. 実験結果

Fig. 6 に、前述の Fig. 2 の実験装置を用いて得られた代表的な電気抵抗の経時変化の模式図を示す。電気抵抗変化は大きく 2 種類に分別することができた。すなわち数百 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の低粘度領域では、電気抵抗値がピークを有する変化を示した。一方、数千 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の高粘度領域では電気抵抗値が階段状に低下する変化を示した。

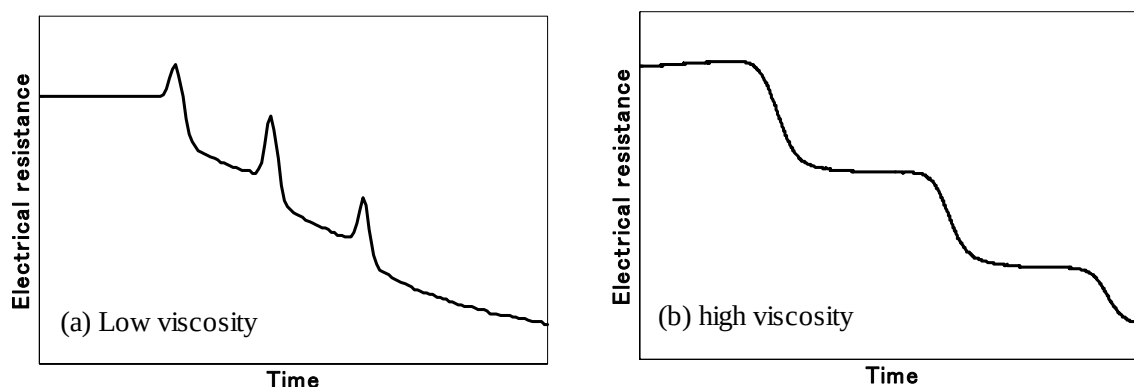


Figure 6 Schematic examples of the change in electric resistance with time Metororz aqueous solutions with (a) low and (b) high viscosity.

Fig. 7(a)に低粘度領域での電気抵抗測定結果の一例を示す。溶液粘度は $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ に調整し、落下球は直径 3.2mm のステンレス球である。横軸に時間を縦軸に電気抵抗値を表示した。Fig. 7(a)では、3 回の繰り返し試験について、試験球の落下開始時 ($t(\text{秒})=0$) の電気抵抗値をゼロとして落下後の抵抗変化を示している。Fig. 7(a)に示すように、相対する上下 3 箇所電極間を通過する際に電気抵抗が急激に大きくなるピークが得られた。これらの一つ目のピークと二つ目のピーク間を時間 t_1 とし、同様に二つ目のピークと三つ目のピーク間を t_2 とした。この t_1, t_2 ならびに両者の和である t_1+t_2 を Fig. 7(b)に示す。横軸 N は試行回数を表しており、繰り返し実験を行なっても t_1, t_2 のばらつきは 5%以内であり再現性のあることを確認した。

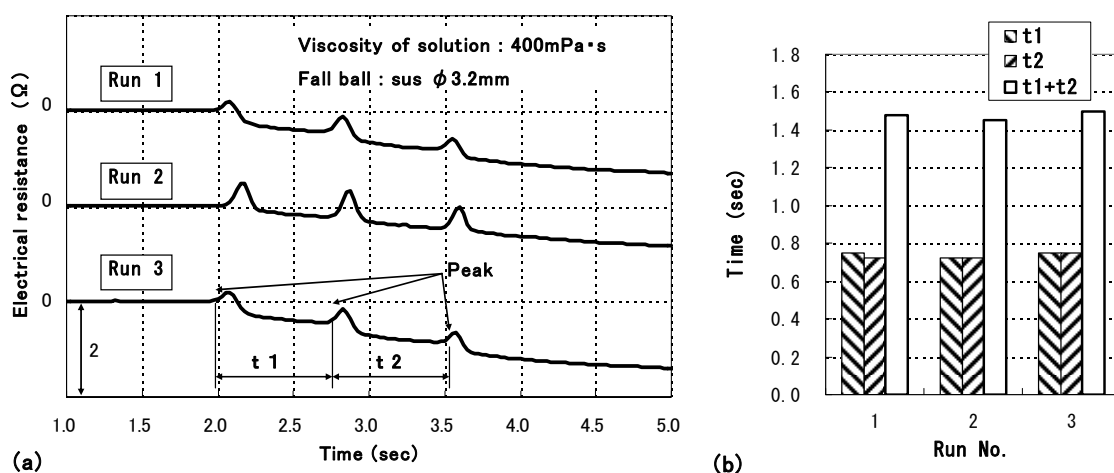


Figure 7 Change in the electric resistance with time for falling a ball in Metororz aqueous solutions with low viscosity.

Fig. 8(a)に高粘度領域での測定結果の一例を示す。溶液粘度は 3700 mPa·s とし、落下球は直径 2.4 mm のステンレス球である。Fig. 8(a)も、3 回の繰り返し試験について、Fig. 7(a)と同様に表示した。Fig. 8(a)に示すように、相対する上下 3 つの電極間を通過する際に抵抗が大きく減少する変化が得られた。高粘度領域の粘度測定では、各々の電気抵抗変化の経時変化曲線上で電気抵抗が大きく減少する曲線上の変曲点を求め、一つ目の変曲点と二つ目の変曲点間の時間を t_1 とし、二つ目の変曲点と三つ目の変曲点間の時間を t_2 とした。変曲点は次のようにして求めた。すなわち、1 秒間に 40 個の電気抵抗の値が測定できるので、0.025 秒毎に得られる $t(\text{秒})=0, 0.025, 0.05, \dots$ のデータを $p=1, 2, 3, \dots, n$ とし、 $p=1 \sim Z$ を区間 I(1)とする。同様に $P=2 \sim (Z+1)$ を I(2)とし、 $P=n \sim (n+Z)$ を I(n)とする。本研究では $Z=40$ とし(すなわち 1 秒間)一区間とした。各々の区間の電気抵抗の測定値の最大値と最小値の差を ΔR とし、I(1)から I(n)における ΔR を Fig. 9(b)に示す。変曲点は、1 秒間あたりの電気抵抗の変化が最も大きい時、つまり ΔR が最大値を示す時点に相当するので、 ΔR がピークを示す位置を変曲点とした。また、この t_1, t_2 ならびに両者の和である t_1+t_2 を Fig. 8(c)に示す。前述の低粘度領域の場合と同様に、繰り返し実験を行なっても t_1, t_2 のばらつきは 5%以内にあり再現性のあることを確認した。なお、本実験で得られた階段状の電気抵抗の経時変化は、本実験で用いた有機性増粘剤の特有の現象であることが考えられる。

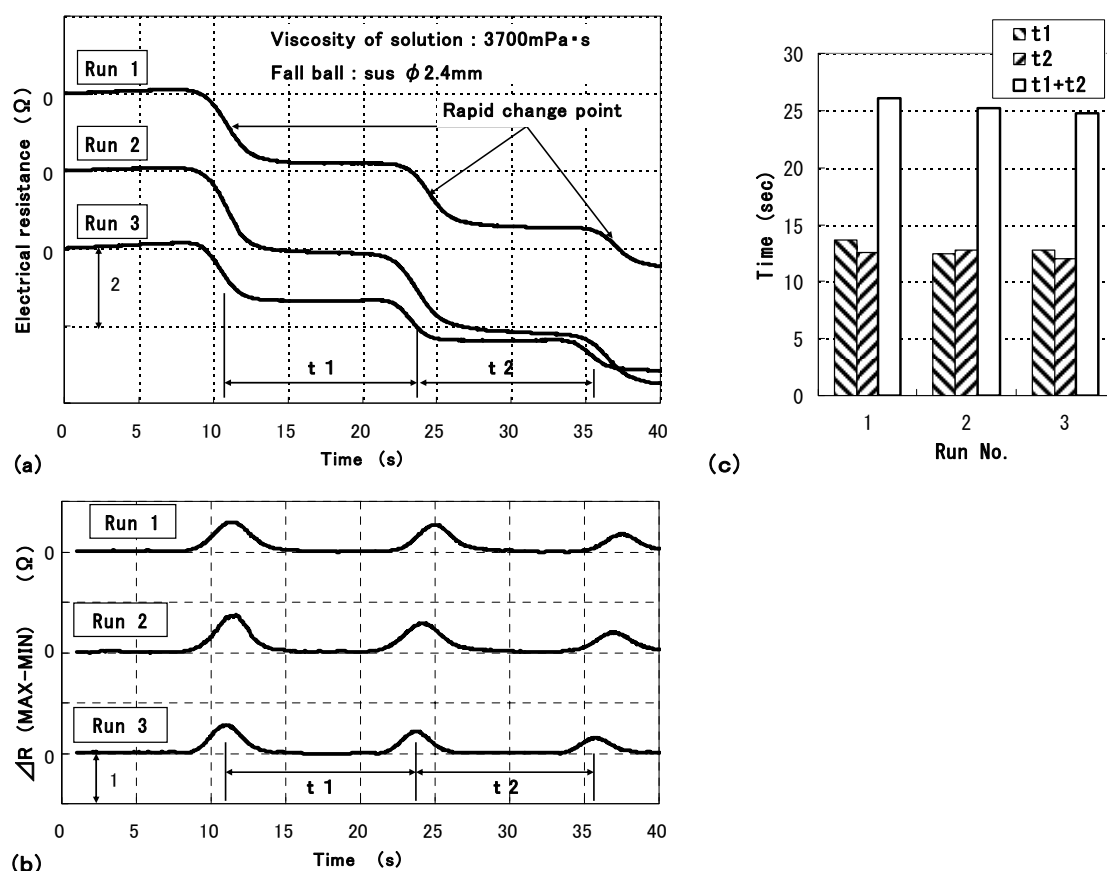


Figure 8 Change in the electric resistance with time for falling a ball in Metororz aqueous solutions with high viscosity.

本実験結果から、球が相対して設置した電極間を通過する際に変化する電気抵抗を微小時間内に計測することができれば、上下の電極間を球が通過する時間を計測できることが明らかとなった。本実験装置では、電極間を通過する球の時間が上下2つ(すなわち t_1 と t_2) 得られるが、終末一定速度になる条件をより満たしていることを考慮して、下側の電極間の通過時間である t_2 を式(5)に代入して、400～8000 mPa·s 全領域において粘度 μ を求めた。

Fig. 9 に落球法で測定した粘度とウベローデ粘度計で測定した粘度の測定結果の比較を示す。同図に示すように、落球粘度法の測定値がウベローデ粘度計による値より大きくなることがわかった。この測定値のずれは、管内を球が落下する際に管壁からの影響を受けるためであると考えた。そこで、管壁の影響を補正することを検討した。JIS Z8801 では、落球粘度計による粘度測定における管壁の影響を Faxen の式を用いて補

正していることから，同様に次の式(9)の Faxen の式を用いて，式(10)のように粘度を補正した。

$$f_w = 1 - 2.104 \left(\frac{d}{D} \right) + 2.09 \left(\frac{d}{D} \right)^3 - 0.95 \left(\frac{d}{D} \right)^5 \quad \cdot \cdot (9)$$

$$\mu' = \mu \times f_w \quad \cdot \cdot (10)$$

ここで， μ' は補正後の粘度， f_w は Faxen の補正係数， d は落下球の直径， D は落球管内径を示す。**Fig. 10** に f_w と d/D の関係を示す。本実験で使用した実験装置では， f_w は 0.6～0.8 の領域に該当する。**Fig. 11** にウベローデ粘度計を用いて測定した粘度と落球法によって計測した粘度を Faxen の式で補正した値の関係を示す。補正後は，400～8000mPa・s の広範囲にわたり，球種，球径を問わず，ほぼ 15%の誤差範囲内で両者は一致することがわかった。これより上下に配置した電極間を球体が落下する際の電気抵抗を測定することによって 400～8000mPa・s 域の粘度を有する融体の粘度を計測できることを確認できた。

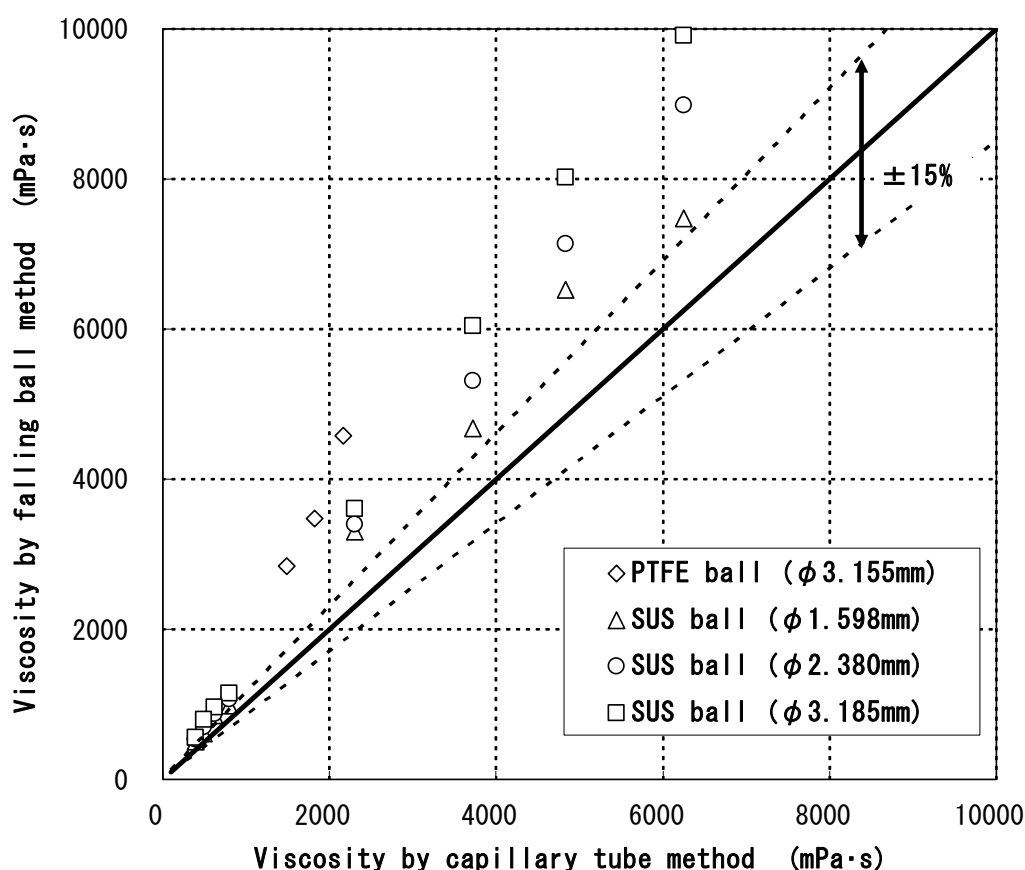


Figure 9 Comparison of the viscosity measured by falling ball method and that by capillary tube method.

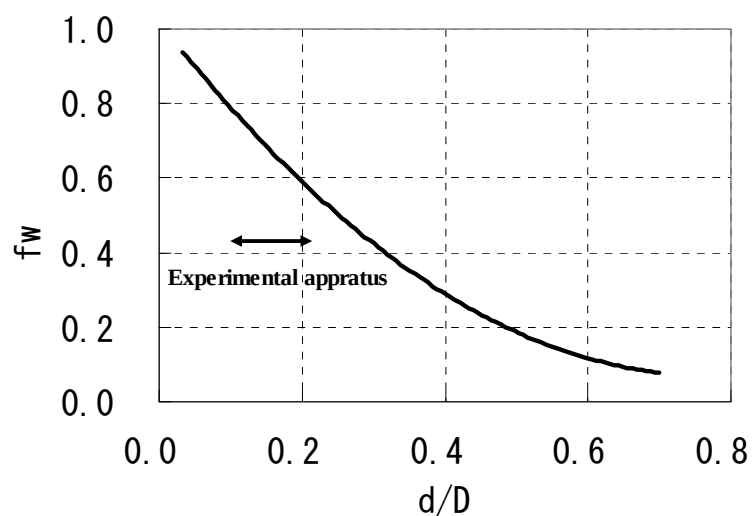


Figure 10 Change in the Faxen's factor f_w with the ratio of a ball' diameter to the diameter of cylindrical vessel (d/D).

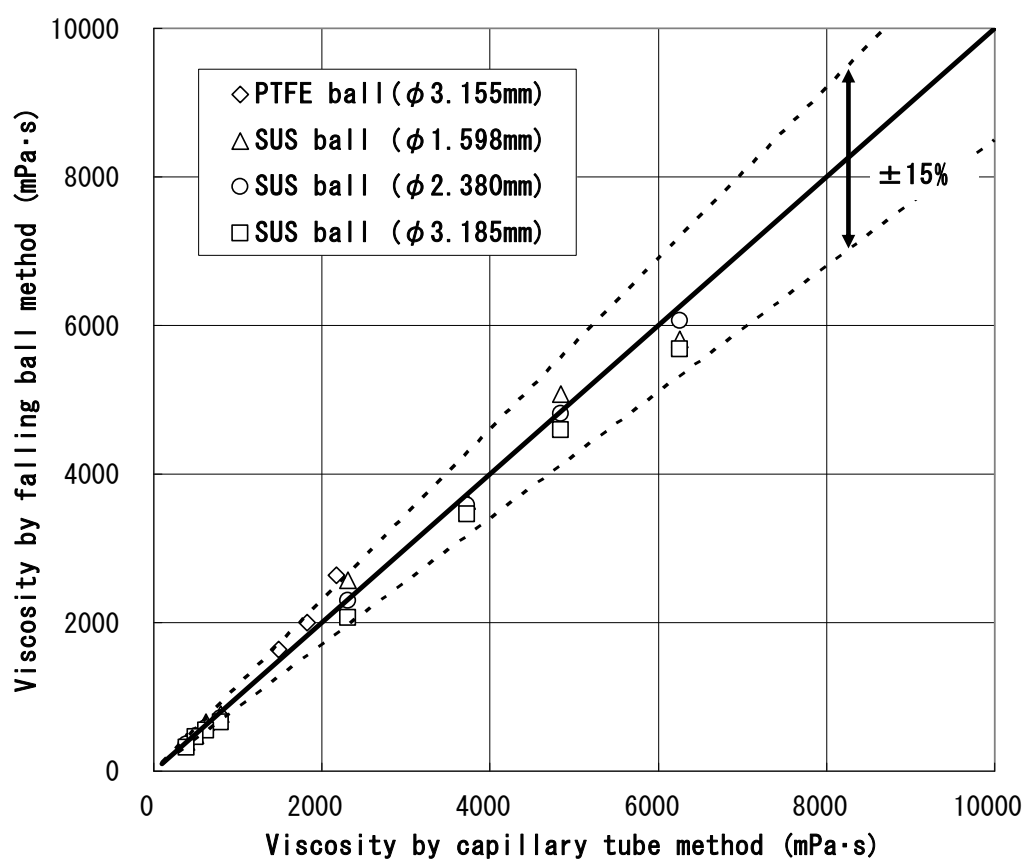


Figure 11 Comparison of the viscosity measured by falling ball method revised with Faxen's factor considering the effect of the wall of cylindrical vessel with the viscosity measured by capillary tube method.

6.4. 交流電流を用いた常温の基礎実験

前述の落球実験装置で、直流電流を使用した場合の電極間の電気抵抗変化から、常温（低温）の融体の粘度を測定できることがわかった。しかし、電流が流れると電極の表面では酸化還元反応が起こり、電極界面の電気抵抗が変化する。本実験装置では、電極界面の抵抗値と融体の電気抵抗変化の合計を計測しているので、酸化還元反応による電極界面の抵抗値が大きくなった場合には、融体の電気抵抗値の変化量よりも電極界面の抵抗値の変化量が大きくなり、真の融体の電気抵抗値の変化量を測定できない恐れがある。特に、直流電源を用いると一方の電極で反応が生ずる。そこで、交流電源を用いると電極電位が周期的に変化するので、反応が一方の電極で片寄って生ずることを抑えられ、かつ交流電源の周波数、および電圧を変更することにより、電極界面の酸化還元反応による電気抵抗変化量を小さくすることが可能であると考えた。

6.4.1. 実験装置

6.3.1 の Fig. 3 の実験装置を使用し、電気抵抗測定器を直流電流用から交流電流用、すなわち、デジタルマルチメーターから LCR ハイテスタに切り替えた。また、電極は Fig. 2 の中、下の 2箇所とした。

6.4.2. 実験結果

Fig. 12 に交流電源における測定結果の一例を示す。溶液粘度は $2350\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、落下球は直径 3.2mm のステンレス球である。直流電源で行なった Fig. 7 の結果よりも Fig. 12 に示す抵抗値の変化ではピークを示す位置がはっきりと現われた。また、実験に適した周波数、電圧について予備実験を行い、本研究では周波数 1kHz 、電圧 3V を使用することにした。

ウベローデ粘度計を用いて測定した粘度と直流電源を用いた落球法による粘度の測定値を Faxen の式で補正した値との関係を示す Fig. 11 に、交流電源を用いて計測した粘度を Faxen の式で補正した値を追記した結果を Fig. 13 に示す。Fig. 13 より、交流電源を用いた測定値も直流電源を用いた場合のほぼ 15% の誤差範囲内にあることがわかった。これにより、交流電源を用いて、上下に配置した電極間を球体が落下する際の電気抵抗を測定することによって $400\sim 8000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 域の粘度を有する融体の粘度を計測できることを確認できた。

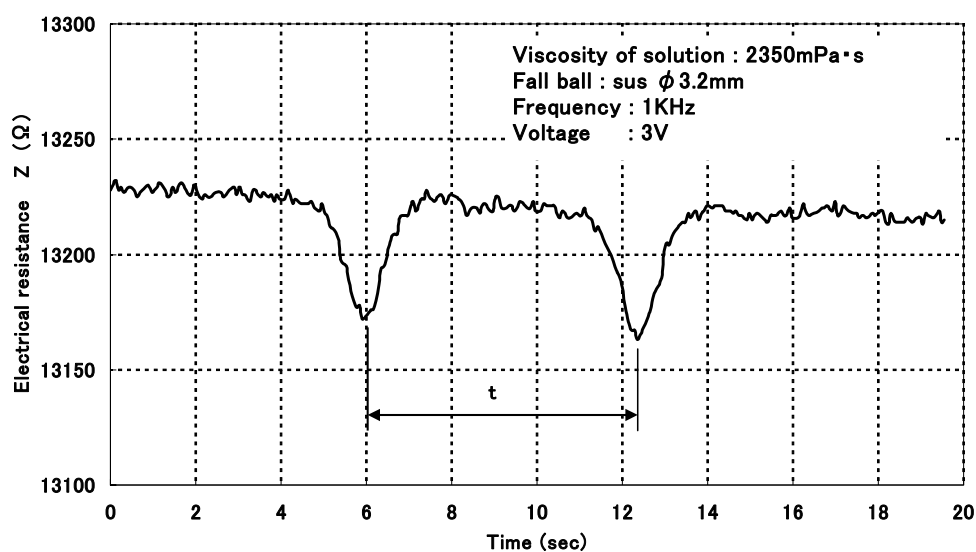


Figure 12 Change in the electric resistance with time for falling a ball by alternating current in Metororz aqueous solutions with high viscosity.

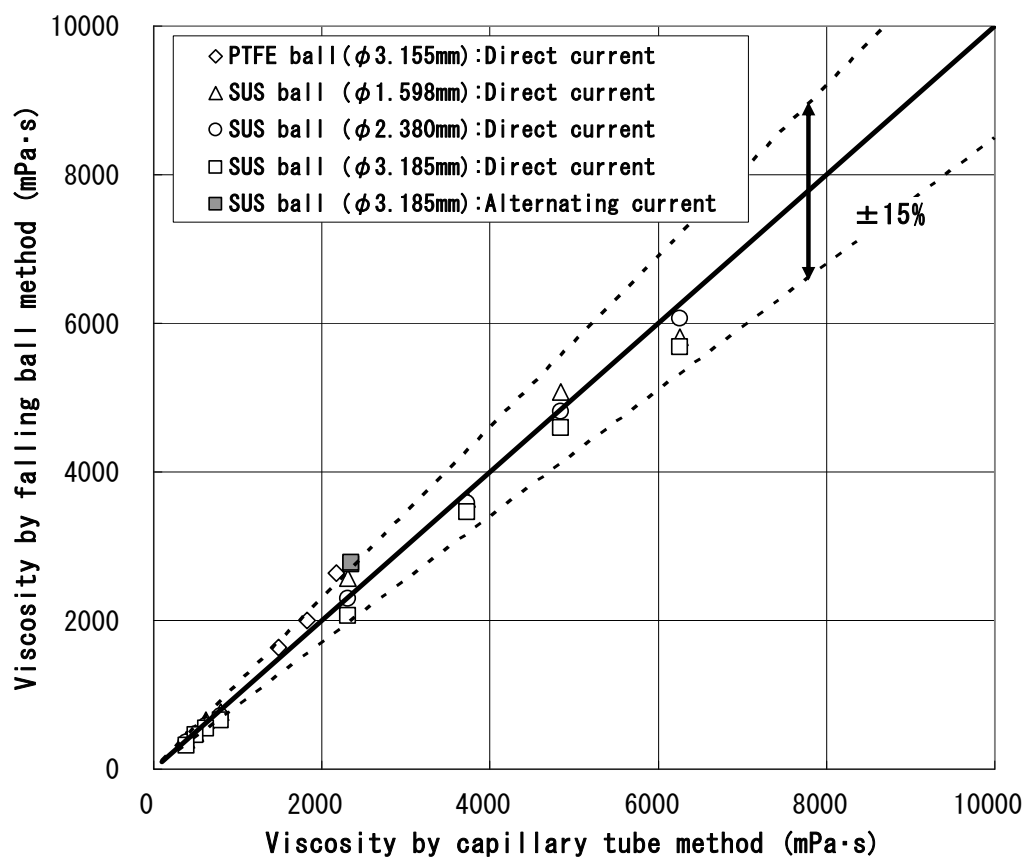


Figure 13 Comparison of the viscosity measured by falling ball method (Direct current and alternating current) with the viscosity measured by capillary tube method.

6.5. 高温における基礎実験

6.5.1. 実験装置

(1) 高温装置の落球の材質と大きさ

上述のように，上下に配置した電極間を球体が落下する際の電気抵抗を測定することによって融体の粘度を計測できることがわかった。そこで次に高温融体への適用条件について検討を行なった。まず，落球について熔融スラグと反応しないことを考慮して落下球には白金球を用いることとした。ここで，試料溶液の比重を廃棄物熔融炉の熔融スラグを想定して 3700kg/m^3 とし， Re が 0.5 と 1.0 の場合について白金球の径を検討した。**Fig. 14** に熔融スラグの粘度と白金球の径の関係を示す。熔融スラグの粘度が $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ の時，白金球の径は 2mm 以下とする必要があることがわかった。**Fig. 15** に熔融スラグの粘度が $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，白金球の径 1.8mm の場合について落下時間と落下速度，落下距離の関係を計算した結果を示す。同図に示すように，球径 1.8mm 程度の白金球を用いて 10mm の加速区間距離を設ければ上部の電極位置に球が達するまでに終末一定速度に到達することがわかった。

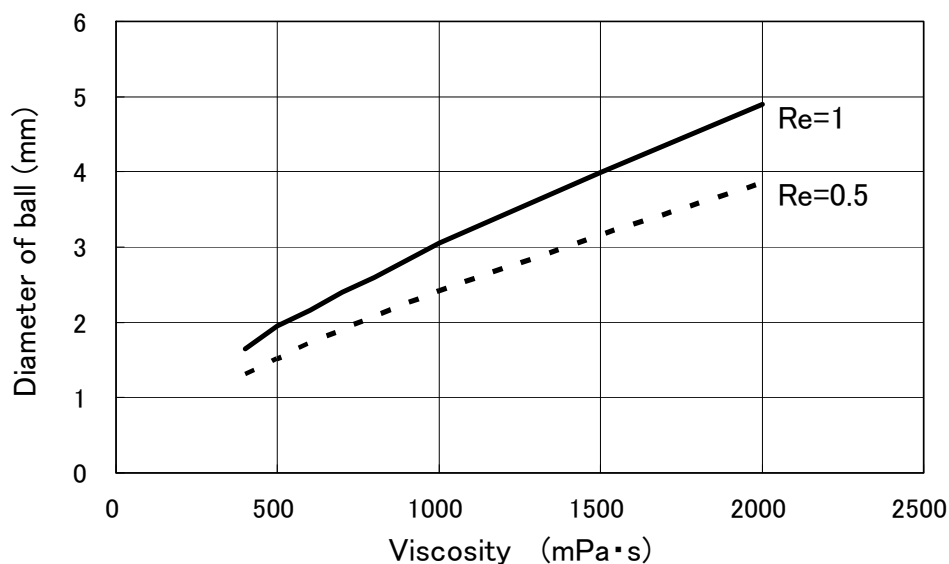


Figure 14 Relationship between the diameter of a Pt ball and the viscosity of molten slag at high temperature for several Reynolds' number melt.

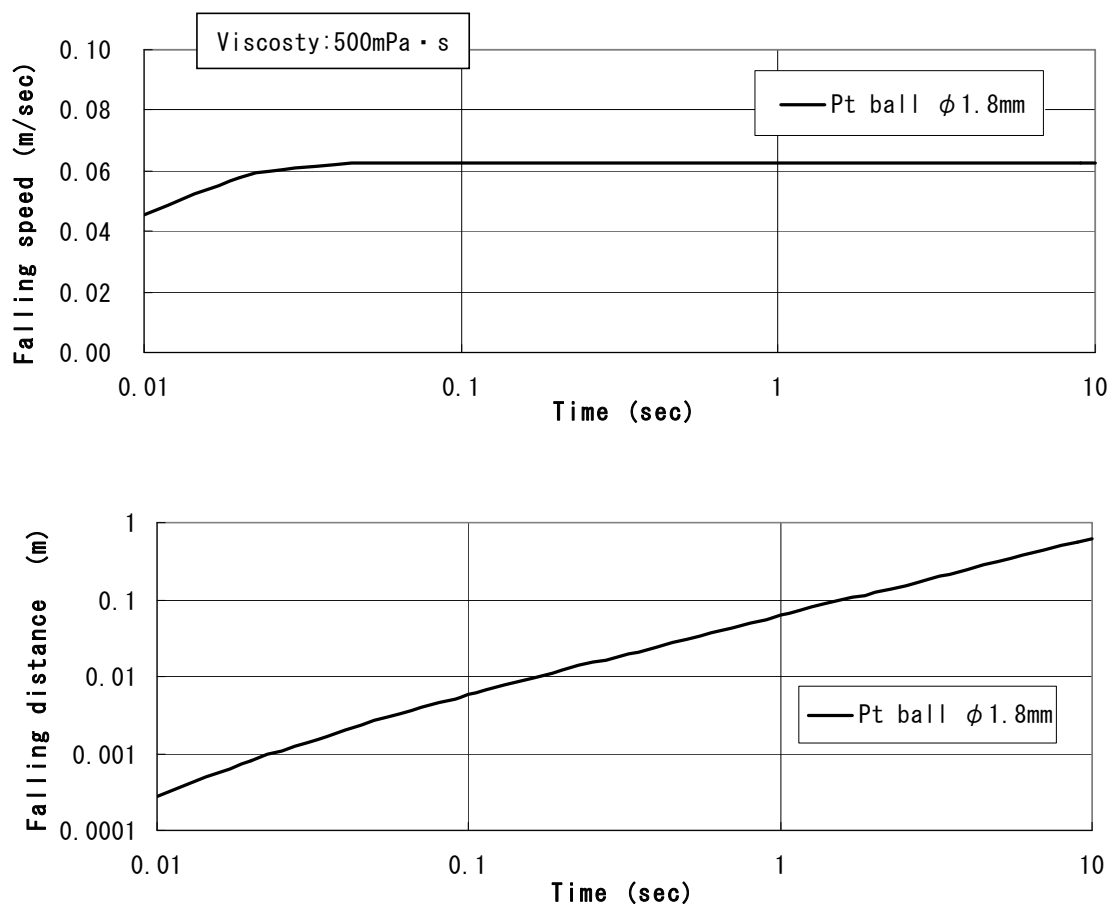


Figure 15 Calculated results on change in the falling speed and the falling distance of Pt ball with time in molten slag with 500mPa·s.

(2) 高温における基礎実験装置の構成と実験方法

Fig. 16 に実験装置の構成を示す。落球管(容器)として内径 17mm, 長さ 200mm のアルミナタンマン管を用い, 管内壁面に直径 5mm の銅製の丸棒を端面が相対するように電極として取り付け, 上下 2 箇所電極を配置した。試料溶液の液面から上部電極までの距離, および上下の電極間の距離は 30mm とした。落下させる試料球としては, 直径 2mm の白金球を用いた。試料融体には溶融スラグの粘度に近い値を低温 (1273K 以下) で得られるホウ酸ソーダ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) を使用した。ホウ酸ソーダを所定の温度で溶融, 保持し, 電極間に交流電流を流し, 試験球を試料溶液中に落下させ, 球が上下の電極を通過するときの抵抗変化を計測し, パソコンにリアルタイムでデータを取り込み, 球が電極間を通過する時間から落下速度を算出し融体の粘度を求めた。

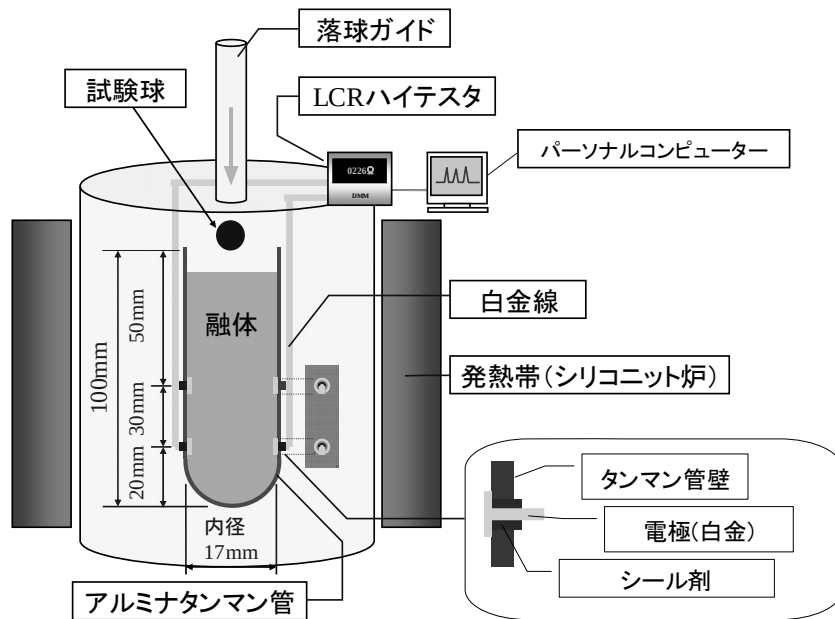


Figure 16 The experimental setup for viscosity measurement in high temperature .

6.5.2 高温における基礎実験結果

Fig.17 にホウ酸ソーダ融体の 1123K において、白金球を落下した時の電気抵抗変化の測定結果を示す。交流電流は周波数 1kHz，電圧 3V で流した。白金球が上下の電極を通過する時に電気抵抗が急激に変化していることがわかる。

Fig.18 にホウ酸ソーダについて、既知の粘度⁵⁾と温度の関係に本研究で測定した粘度の値を示す。実線は既知の粘度，点線は 25%の誤差範囲，○印は本研究の測定値を示す。溶融スラグのような高温の溶融酸化物に対する粘度測定値の誤差は一般に±25%程度ある⁶⁾と言われており，本研究の測定値はほぼ 25%の誤差範囲内にある。このことから，融体の電気抵抗を測定することによって落球が通過する時間を計測することにより，高温融体の粘度を計測できる可能性があることがわかった。

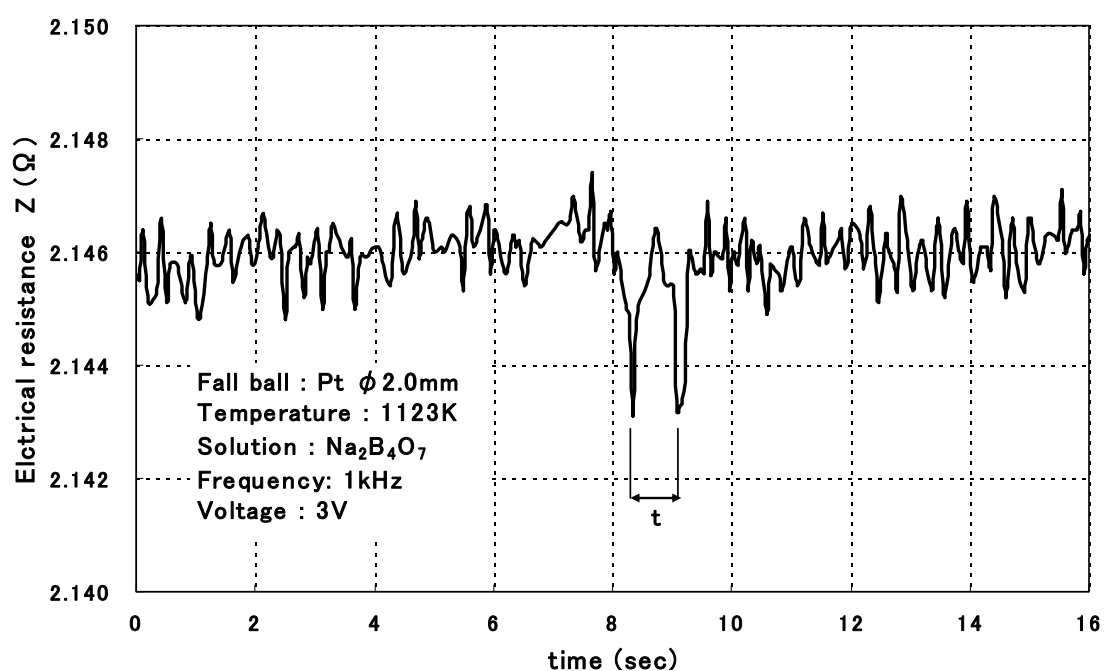


Figure 17 Change in the electric resistance with time for falling a ball by alternating current in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ at 1123K.

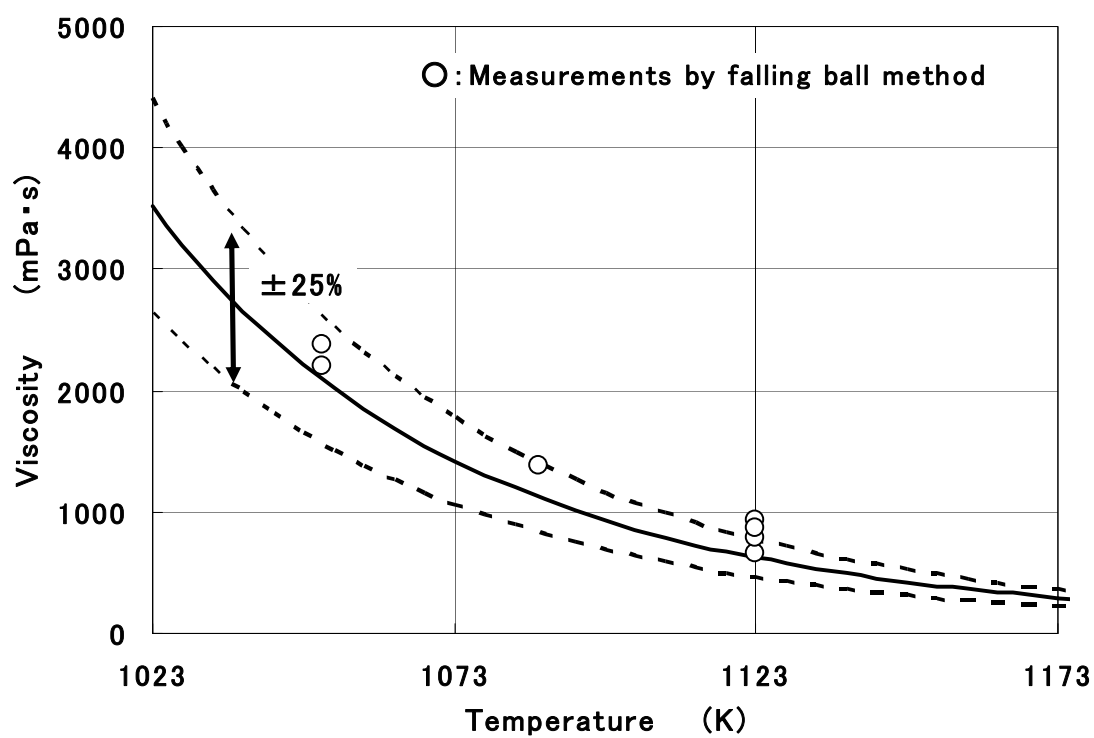


Figure 18 Comparison of the viscosity measured by falling ball method with the viscosity by already-known data in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

6.6. 結言

本研究では，上下に配置した電極間を球体が落下する際の電気抵抗を測定し，さらに管壁の影響を補正することによって 400～8000 mPa・s 域の粘度を有する融体の粘度を落球法によって 15% の不確かさの範囲内で計測できることを明らかにした。球の種類と直径を適切に選べば，電極間を球が通過する際に終末一定速度を得るための加速区間の長さが高温測定時においても 10mm 程度であれば良いことがわかり，オンサイト小型高温粘度測定装置の設計のための指針を得ることができた。

常温の基礎実験は直流電源を用いて行なったが，電極界面の酸化還元反応による電気抵抗の変化量を小さくできると考え，高温での測定は交流電源を用いることにした。ホウ酸ソーダ融体について，本研究で検討した落球法による粘度測定装置を用いて粘度測定を試みた結果，融体の電気抵抗を計測することによって落球が上下に配置した電極位置を通過する時間を決定することにより，高温融体の粘度を計測できる可能性があることがわかった。

参考文献

- 1) 宮林良次, 吉川健, 田中敏宏: 高温学会誌, **32** (2006), 281.
- 2) M. Nakamoto, Y. Miyabayashi, L. Holappa, and T. Tanaka : *ISIJ Int.*, **47** (2007), 1409.
- 3) 中島邦彦, 齊藤敬高, 助永壮平: 高温学会誌, **32** (2006), 252.
- 4) 佐藤讓: 高温学会誌, **32** (2006), 260.
- 5) NIST Molten Salt database National Institute of standards and Technology, (1987)
- 6) 飯田孝道, 喜多善史, 上田満, 森克己, 中島邦彦: “熔融スラグ・ガラスの粘性” アグネ技術センター(2003)P. 60

第 7 章 総括

7.1. 本研究の総括

『循環型社会』とは、天然資源の消費が抑制され、環境への負荷ができる限り低減される社会と定義している。まず、第一に生産、消費において廃棄物等の発生を抑制する (Reduce)。第二に消費または使用した製品を廃棄する時は部品等を再使用する (Reuse)。第三に廃棄された物を処理し原材料として再生利用する (Material Recycle)。第四に再生利用できず廃棄されるものは熱回収を行う (Thermal Recycle)。これら第一から四ができず循環利用が行なえないものについては第五として適正な最終処分 (埋立) を行なう。このように優先順位を考えて『循環型社会』を構築することが目標とされ、非鉄製錬技術は Material Recycle, Thermal Recycle の部分で貢献できると考える。

本研究は、資源循環型社会を構築するため、非鉄製錬所が長年培ってきた非鉄金属製錬技術を活用し、廃棄物を無害化するとともに、これらの廃棄物に含まれる Cu 等の有価金属を資源循環する観点から『非鉄金属製錬技術を利用した廃棄物の資源循環高温プロセスの開発に関する研究』を行なった。

本論文はこれらの成果をまとめたもので 7 章から構成されており、以下のように総括される。

第 1 章では、序論として本研究の背景を述べた。廃棄物発生量は世界的には大幅な増加傾向にあり、その中で日本の産業廃棄物の発生量は年間 4 億トンの横ばいで推移し減少していないことと、国内の最終処分場の残余容量が減少しており、新たな産業廃棄物の最終処分場や焼却施設の設置が困難な状況にあることから、産業廃棄物に含まれている有価金属 (Cu, Pb, Zn, Al, Fe 等) を国内で循環するためには、すでに設置されている産業廃棄物処理施設を有効に活用すべきであることを述べた。また、国内では、『循環型社会形成推進基本法』が 2000 年に施行され、3 R (Reduce, Reuse, Recycle) を基本とする循環型社会の構築を推進する法体系が自動車リサイクル法、家電リサイクル法などを含めて整備された。このような背景のもと、シュレッダーダスト、石綿含有廃棄物、Cd 含有廃棄物などの産業廃棄物を熔融処理し無害化と資源循環を進める上で産業廃棄物処理施設と非鉄製錬所が繋がったプロセスが、Cd, Cu, Zn, Pb 等の非鉄金属を資源循環するために重要なプロセスに成り得ることを述べた。そこで、本研究では、‘廃棄物に含まれている Cd を亜鉛乾式製錬設備で資源として循環する技術開発’、‘シュレッダーダスト中の Cu 等の金属を資源として循環するためのシュレッダーダストの産業廃棄物焼却施設の操業技

術開発’，‘産業廃棄物溶融炉で種々の廃棄物を溶融する操業指針としてスラグの流動性を評価，予測する技術開発’，‘溶融スラグのオンサイトでの粘度測定技術開発’について研究を行なうことにした。

第2章では，‘亜鉛製錬における Cd 含有廃棄物の資源循環高温プロセスの開発’について研究を行なった結果について述べた。Zn を高温で還元揮発し回収する乾式亜鉛製錬プロセスでは，Cd が Zn とともに揮発し，凝縮させた溶融亜鉛中に Cd が混入する。そこで，溶鉱炉および電熱蒸留炉の前処理として原料を塊状化する焼結工程で，効率的に Cd を揮発させ分離させることが Cd を含む亜鉛リサイクル原料の処理に有効であると考え，亜鉛製錬プロセスの焼結工程における Cd の分離について検討した。その結果，次のことが明らかとなった。

(1) 焼結鉱の塩基度と Cd 揮発率に関係があり，CaO を添加し焼結鉱の塩基度を高めることで焼結工程の Cd 揮発率を高めることができることが明らかとなった。

(2) 焼結工程の排ガス処理工程から繰り返される Cd 量を削減するため，湿式型電気集塵機と乾式型電気集塵機を比較した。湿式型電気集塵機はガス温度を下げ，調湿するので，調湿時に発生した水に Cd が混入し排ガス処理工程から焼結機に繰り返していたが，乾式型電気集塵機は水を発生しないので，排ガス処理工程から繰り返される Cd 量を削減できることが明らかになった。また，乾式型電気集塵機は排ガスの相対湿度を高めるほど集塵率がよくなる傾向があることがわかり，排ガスの相対湿度を水が発生しないように加湿して高めることにより，焼結ダストの見掛け電気抵抗率を下げ，かつ，ダストの凝集性をよくすることで，乾式型電気集塵機の集塵率を高められることが明らかとなった。

以上の成果を利用することによって，亜鉛製錬プロセスの焼結工程における Cd 分離技術を向上させ，N 社の Cd 含有廃棄物の Cd の資源循環量を改善前の約 1.4 倍に増した。

第3章では，‘ストーカ式焼却炉ならびにガス化溶融炉によるシュレッターダストの資源循環プロセスの開発’について研究を行なった結果を述べた。シュレッターダストに含まれるプラスチック等の可燃物を焼却または熱分解する装置として (1) ストーカ式焼却炉，および (2) ガス化溶融炉を用いて，‘シュレッターダストを焼却または熱分解し，発生した焼却灰及び焼却飛灰から Cu 等の金属を効率的に回収する技術開発’と ‘シュレッターダストを焼却または熱分解する技術開発’について検討した。さらに，シュレッターダストに関してはガス化溶融炉で処理する際の知見が十分に得られていないので，こ

の方式を用いた回収技術開発を試み、その問題点を明らかにするとともに、その対策技術の開発を行なった。そして、実験結果からシュレッターダストの再資源化に関して、以下のことがわかった。

(1) ストーカ式焼却炉において、同焼却炉から排出された焼却灰を高温保持し熔融状態を観察した結果、1473K 以下で焼却する必要があることが明らかとなった。

(2) ガス化熔融炉において、ガス化炉出口温度を 873K 程度で制御し、かつビンブローを行うことでガス化炉と熔融炉間の連絡ダクトに堆積した Al を含むダストの熔融によるダクトの閉塞を抑制できることが確認できた。

(3) ガス化熔融炉において、ガス化炉から流動媒体の砂(流動砂)とシュレッターダストに含まれる可燃物をガス化した後に残った不燃物(Fe, Cu, ガラス, 等)は炉下部に設置したシュートから排出される。このシュート入口部でガラス成分を主とする流動砂が滞留すると熔融固化しシュートの壁に付着し固着物が成長する。流動砂の滞留部で局部的に高温となり流動砂が熔融し、固着物として成長するため、ガス化炉では砂を滞留させないことが重要であると考え、シュート断面積当りの砂排出速度を増す実験を行なった。シュート断面積当りの砂排出速度を約 $2000\text{kg/h} \cdot \text{m}^2$ とした場合にはシュート部で熔融固着物の生成による付着が発生したが、砂排出速度を約 $4000\text{kg/h} \cdot \text{m}^2$ とした場合には、シュート部で熔融固着物の生成による付着は起こらないことが確認できた。

(4) ガス化熔融炉において、排ガス温度 1473K 程度の排ガス中に含まれるダストと揮発した金属が、熔融炉上部の排ガス道の内壁に溶着し、ガス道を閉塞させた。ダストが溶着するところの雰囲気温度は 1473~1673K、内壁表面は外側からの冷却もあり 1273K 程度であり、固化したスラグ成分と液状の Zn, Pb 酸化物が混ざり、内壁へ溶着するものと考えた。そこで、液状化した Zn, Pb または蒸気の Zn, Pb を 1473K から 1273K に雰囲気温度を下げることで、ダストは固体となり溶着する現象を抑制できると考え、排ガス道の側面から水を吹き込み、排ガス道の雰囲気温度を 1273K 程度とした。その結果、ダストは粒状の固体となり内壁に溶着する現象は抑えられることを確認した。

(5) ガス化熔融炉において、排ガスを 453K に冷却した後に発生するダストは酸化物、塩化物の形態からなる。このダストは潮解性がありダストを回収するバグクロスに付着し剥離しない現象が発生した。バグ入口に消石灰を吹き込むことでダストの潮解性を抑えバグクロスからの剥離性をよくできることを確認した。

(6) ストーカ式焼却炉から排出された焼却灰、飛灰を亜鉛製錬工程で処理し、焼却灰、飛灰中の Cu, Pb, Zn を回収できることを確認した。

以上の得られた成果を N 社の流動床式ガス化溶融炉の操業に適応させ、連続運転 1300 時間を達成し、年間 12000 t のシュレッダーダストを再資源化可能とした。

第 4 章では、‘廃棄物溶融炉の安定操業に及ぼす高温酸化物の液相領域とその流動性の解析’について研究を行なった結果を述べた。非鉄製錬技術を利用する廃棄物処理プロセスにおいて石綿含有物などの廃棄物を安全に無害化、かつ再資源化する溶融処理技術について、スラグの流動性が代表的な操業指針のひとつであることに注目し、基礎的な解析を行なった。まず、廃棄物溶融炉の主要な原料であるシュレッダーダストの焼却処理残渣（焼却灰）について、溶融炉の操業温度の指針を得るために、均一融体を生成する温度を測定した。次に、廃棄物溶融炉のスラグと未溶解物について、流動性測定と熱力学データを利用した相平衡解析を行ない、廃棄物溶融炉の操業に及ぼす高温酸化物の液相領域の酸素分圧および温度依存性とその流動性について解析した。最後に、石綿含有廃棄物の溶融処理について、熱力学データを利用した相平衡解析を行い、溶融処理条件について検討した。その結果、廃棄物溶融炉のスラグの溶解に関して、熱力学データを用いた相平衡解析を行うことにより、石綿含有廃棄物のような実験が困難な廃棄物に対しても簡単な流動性試験と同等な評価が可能であることが明らかとなり、良好な溶融スラグを得るための安定操業に関する有効な指針が得られることがわかった。例えば、廃棄物溶融炉において、 $\log P_{O_2}/\text{atm} = -9$ 、スラグ温度を 1573~1623K の条件では、石綿含有廃棄物の添加量が溶融炉スラグに対して 30% までならば安定操業が可能であると考えられる操業指針が得られた。A 社において、この指針を適応し、年間 2600 t の石綿含有廃棄物を溶融し再資源化した。

第 5 章では、‘アルカリ酸化物を含む溶融アルミノシリケートスラグの粘度推算モデル’について研究を行なった結果を記述した。アルカリ酸化物を含む溶融アルミノシリケートスラグの粘度推算モデルを提案した。特に、シリケート融体中の酸素の結合状態を評価するために、熱力学的な手法の代わりに、アルミノシリケート融体中の酸素の結合状態が 3 種類の結合、すなわち、① Si 四面体単位の架橋酸素、②電荷中性条件を満たす役割を果たす陽イオンを持つ Al 四面体単位の架橋酸素、③ Si と結びつく非架橋酸素から成ると仮定し、シ

リケート融体のネットワーク構造を形成する酸素の結合状態を計算する手法を導入した粘度推算モデルを導出した。同モデルを用いて、アルカリ酸化物を含むアルミノシリケート融体の粘度推算を行なった。まず、非架橋酸素イオン、自由酸素イオン、Al 四面体の架橋酸素イオンの濃度をスラグ成分から計算した。次に、二元シリケート融体系と三元アルミナシリケート系融体の粘度と濃度の関係の実験値から溶融アルミノシリケートの粘度推算モデルで使用する係数を決定した。さらに、この係数を用いて、導出した溶融アルミノシリケートの粘度推算モデルの三元アルミナシリケート系融体の粘度と濃度、ならびに MgO, FeO を含む四元アルミナシリケート系融体の粘度と組成の関係を求め、実験値と比較した。その結果、導出した溶融アルミノシリケートの粘度推算モデルが組成に対する粘度の関係を再現できることが明らかとなった。

さらに、CaF₂を含む溶融アルミノシリケートスラグの粘度推算を行なうために、シリケート融体のネットワーク構造が CaO により“切断”されている場合、CaF₂の添加によって O-Ca-F 結合を形成すると考え、CaF₂を含有する溶融シリケート系の粘度の推算のために上記のモデルの拡張を試みた。計算結果は、溶融 SiO₂-CaO-CaF₂、溶融 SiO₂-CaO-Al₂O₃-CaF₂系の粘度に対する CaF₂濃度の影響ならびに溶融 SiO₂-Al₂O₃-CaO-CaF₂-Na₂O-MgO 系の組成依存性を再現できることを明らかにした。以上のことから、導出した溶融アルミノシリケートの粘度推算モデルを用いて、廃棄物溶融炉の溶融スラグについて粘度を予測することが可能となった。

第6章では、‘溶融スラグの粘度測定を目指した落球法による粘度計の開発’について研究した結果を述べた。溶融スラグの粘度をオンサイトで測定することを目指した粘度測定方法を検討した。特に粘度測定方法として落球法に着目し、高温用粘度計の開発のための指針を得ることを目的に、常温における基礎試験を行ない、計測方法、装置の形状・大きさなどに関する検討を行なった。その結果、上下に配置した電極間を球体が落下する際の電気抵抗を測定し、さらに管壁の影響を補正することによって 400~8000 mPa・s 域の粘度を有する融体の粘度を落球法によって 15% の不確かさの範囲内で計測できることを明らかにした。球の種類と直径を適切に選べば、電極間を球が通過する際に終末一定速度を得るための加速区間の長さが高温測定時においても 10 mm 程度であれば良いことがわかり、オンサイト小型高温粘度測定装置の設計のための測定条件を決定することができた。さらに、ホウ酸ソーダ融体を用いて高温粘度測定を実施し、落球法による粘度測定が高温の融体に適用できる指針を得る

ことができた。

以上のように、『非鉄金属製錬技術を利用した廃棄物の資源循環高温プロセスの開発する研究』で得られた種々の成果は、非鉄金属製錬のプロセスを活用した廃棄物の無害化処理ならびに有価金属の回収に適応し、廃棄物の資源循環に大いに寄与しており、今後、廃棄物溶融炉などで廃棄物を処理する場合の操業指針を得る手段として役立つと考える。

7.2. 今後の研究課題

本研究では、非鉄製錬技術を利用した廃棄物（Cd 含有廃棄物，シュレッターダスト，石綿含有廃棄物）の資源循環高温プロセスの開発について基礎的な検討と実操業での実験を行なった。

Cd 含有廃棄物の資源循環について、亜鉛製錬プロセスを利用した Cd の回収について技術開発を行なったが、乾式製錬プロセスで水酸化亜鉛のような高濃度の Cd を含有する廃棄物を扱うことは、廃棄物が飛散し作業環境の空気中の Cd 濃度が高くなる恐れがあることから、湿式製錬プロセスで Cd を効率的に回収することが望ましい。

シュレッターダストの資源循環について、流動床式ガス化溶融炉を用いた資源循環プロセスについて技術開発を行なった。流動床式ガス化溶融炉は還元雰囲気弱いため、スラグ中の Pb 濃度が 0.1%程度と高く、土壤汚染対策法の Pb の溶出量基準 0.01mg/l 以下は満たしているが、Pb 含有量基準 0.015% 以下を必ずしも満足していない。流動床式ガス化溶融炉のスラグの用途を拡大するためには、スラグ中の Pb 濃度が 0.015% 以下となる操業条件，すなわち還元雰囲気を高め Pb をスラグから揮発させる操業技術を確立しなければならない。

石綿含有廃棄物の資源循環高温プロセスの開発については、溶融処理時の指針を‘熱力学データを用いた相平衡解析’から得て、廃棄物溶融炉の実操業に適応させた。溶融処理した石綿含有廃棄物は吹付材，保温材，および断熱材で比較的もろいものであったが、スレート材などの堅いものはスラグへの溶融速度は表面の攪拌が律速となるので、溶融スラグの攪拌をガス吹き込みなどにより強制的に行う工夫が必要である。

廃棄物溶融炉の溶融スラグの流動性の予測について、熱力学データを用いた相平衡解析とさらに、溶融スラグの粘度推算モデルについて検討し、操業指針を得る手法として役立つことを確認した。しかし、溶融スラグ中の SiO_2 濃度が高い場合、液相領域であっても粘度が高くなることから、

種々雑多の廃棄物を溶融する時の操業指針として、実操業の溶融スラグの流動性評価に適応できるように、これらの手法をさらに改良することが課題である。

溶融スラグの粘度をオンサイトで測定できる技術が確立されると、非鉄製錬および鉄鋼製錬プロセスにおいて、新たな操業管理手法が生まれ、スラグの流動性をよい状態に保つために過剰に溶融スラグの温度を高めることがなくなる。その結果、資源循環だけでなく、低炭素社会に向けたエネルギー消費量の削減にも貢献できるものと考えている。測定装置として、溶融スラグを測定部へ導く方法、溶融スラグへの測定部の浸漬方法などの検討課題がある。

最後に、非鉄金属の資源循環社会を構築する中で、非鉄金属製錬メーカーは非鉄金属を安定してユーザーに供給する使命があり、廃棄物ならびにリサイクル原料、すなわち、都市鉱山（製品、廃棄物などに含有している金属）から希少金属（レアメタル）を資源循環する技術開発が期待される。¹⁾ Fig.1 に日本の都市鉱山に蓄積されている比率の高い希少金属について、世界の埋蔵量に対する日本（都市鉱山）の蓄積量の比率を、²⁾ Fig.2 に中国からの輸入比率の高い希少金属について、日本の全輸入量に対する中国からの輸入量の比率を示す。³⁾ 中国の輸入比率が高い金属は政情不安などが発生した場合に安定供給が難しくなる。特に Sb, In は中国から輸入比率が高く、都市鉱山への蓄積比率が高いので、これら金属の都市鉱山からの資源循環技術を開発することが日本の資源の安定供給につながる。

In は、主要な用途の IT0（酸化インジウム錫）ターゲット材に含まれるものは 70%近くが工場内の製造工程で発生した工程くずとして回収されているが、市場に出たフラットパネルディスプレイなど製品に含まれるものは 10%程度の回収率しかない。⁴⁻⁷⁾ In の資源循環プロセスとして、乾式亜鉛製錬プロセスでは In が Pb の副産物（硫酸鉛、粗鉛）に濃縮することから、In 含有する製品廃棄物を亜鉛製錬プロセスで処理し、Pb 副産物中に In を濃縮させることが有効であると考ええる。

また、Sb については、蓄電池の Pb-Sb 合金は資源循環されているが、主要な用途である樹脂難燃剤からは回収されていない。^{4, 6)} これら樹脂を含む廃棄物を焼却処理した焼却灰および焼却飛灰から Sb を濃縮するプロセスとして Cu, Pb の融体を利用してマット、スパイスへ Sb を濃縮することが有効であると考ええる。

以上、『非鉄金属製錬技術を利用した廃棄物の資源循環高温プロセスの開発する研究』について総括を述べた。本研究における知見が、今後構築されていく廃棄物の資源循環高温プロセスにおけるアプローチの指針となることを期待する。

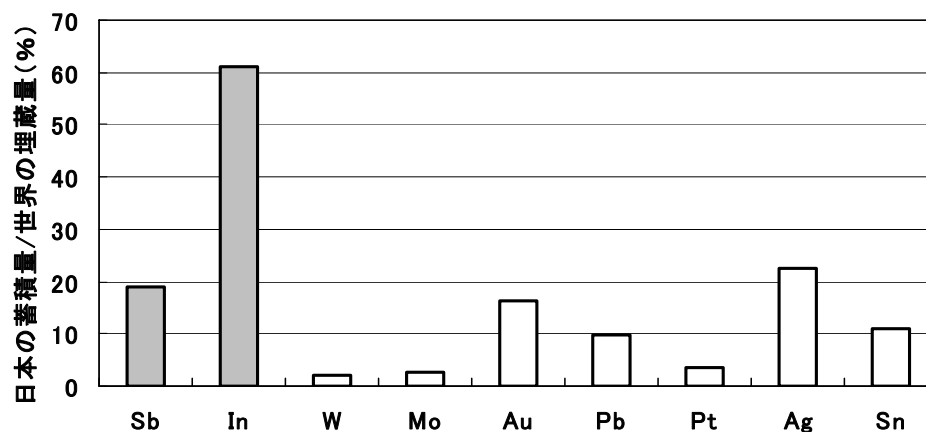


Figure 1 希少金属の世界の埋蔵量に対する日本の蓄積量の比率

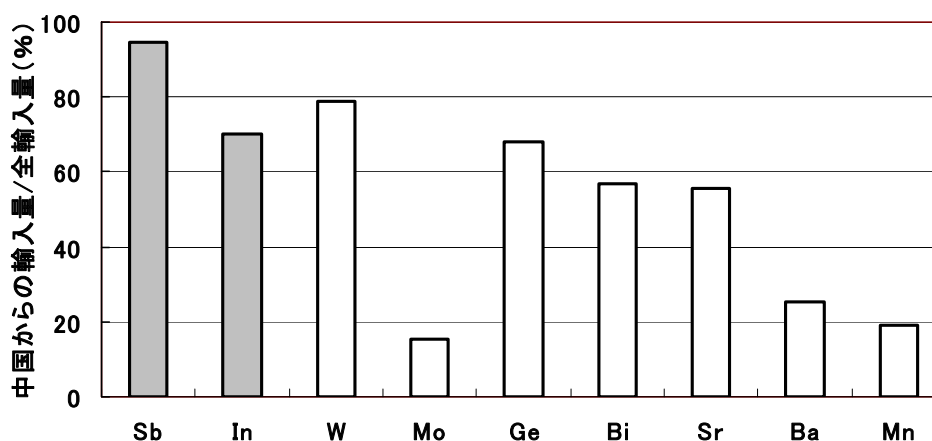


Figure 2 希少金属の日本の全輸入量に対する中国からの輸入量の比率

参考文献

- 1) 村田徳治:月間廃棄物, 7(2007)74-79
- 2) 独立行政法人物質・材料機構, 1(2008)1-9
- 3) 福田一徳:資源と素材, 124(2008)426-434
- 4) 資源エネルギー庁鉱物資源課:‘レアメタル 17 鉱種のマテリアル・フローと課題について’, 4(2007)
- 5) 廃棄物学会:‘レアメタルの現状とリサイクルの最新の話’, 11(2007)2, 3-12
- 6) 金属資源情報センター:金属資源レポート, 7(2006)129-132
- 7) 金属資源情報センター:金属資源レポート, 9(2007)171-176

本研究に関する成果

本論文に關係する投稿論文

第2章：

- (1) K. Sakamoto, M. Ogasawara, Y. Miyabayashi
Removal of Impurities from Sintering Process
Metallurgical Review of MMIJ, 7(1990)108-121
- (2) K. Torii, M. Ogasawara, Y. Miyabayashi
Application of Moving-Electrode Type Electrostatic Precipitator to
Zinc Sintering Process
Metallurgical Review of MMIJ, 9(1992)112-125
- (3) K. Sakamoto, Y. Miyabayashi, J. Hino
Zinc Smelting and Refining at Nikko Zinc
Metallurgical Review of MMIJ, 12(1995)63-76

第3章：

- (4) J. Hino, Y. Miyabayashi, T. Nagato
Recovery of Nonferrous Metals from Shredder Residue by Incinerating
and Smelting
Metallurgical Review of MMIJ, 15(1998)63-74
- (5) Y. Miyabayashi
Development of Technologies for Recycling Shredder Residue
Metallurgical Review of MMIJ 18(2007)43-54

第4章：

- (6) 宮林良次, 吉川健, 田中敏宏
廃棄物溶融炉の安定操業に及ぼす高温酸化物の液相領域とその流動性
の解析
高温学会誌 Vol. 32, No. 5 (2006) 281-288

第5章：

- (7) M. Nakamoto, Y. Miyabayashi, L. Holappa, T. Tanaka
A Model for Estimating Viscosity of Molten Aluminosilicate
Containig Alkali Oxides
ISIJ international, vol. 47, No. 10 (2007), 1409-1415
- (8) Y. Miyabayashi, M. Nakamoto, T. Tanaka, T. Yamamoto
A Model for Estimating Viscosity of Molten Aluminosilicate
Containig CaF

ISIJ international, vol. 49, No. 3 (2009) (掲載予定)

第 6 章

- (9) 宮林良次, 乾崇, 山下諒, 丹羽康之, 吉川健, 田中敏宏
溶融スラグの粘度測定を目指した落球法による粘度計の開発
鉄と鋼, (投稿予定)

学会発表 (国際会議)

第 3 章 :

- (1) Y. Miyabayashi, J. Hino
Recovery of Nonferrous Metals from Shredder Residue
Fifth International Symposium on East Asian Recycling Technology,
Tsukuba, Japan, (June 15-17, 1999)

学会発表 (国内会議)

第 2 章 :

- (1) 坂本和平, 小笠原正俊, 宮林良次
焼結工程における不純物除去について
日本鋳業協会 現場担当者会議, 東京 機械振興会館, 1990 年 5 月
(2) 鳥居堅, 小笠原正俊, 宮林良次
亜鉛焼結工程への移動電極形電気集塵装置の導入
日本鋳業協会 現場担当者会議, 東京 機械振興会館, 1992 年 5 月

第 3 章 :

- (3) 日野順三, 宮林良次
非鉄製錬技術を活用したシュレッダーダストからの金属回収試験
第 9 回廃棄物学会, 名古屋国際会議場, 1998 年 10 月
(4) 宮林良次, 能登久次, 成迫誠
シュレッダーダストの再資源化技術の開発について
日本鋳業協会 現場担当者会議, 東京 機械振興会館, 2005 年 5 月

第 4 章 :

- (5) 宮林良次, 吉川健, 田中敏宏
廃棄物溶融炉の安定操業に及ぼす高温酸化物の液相領域とその流動性の解析
高温学会 平成 19 年度春季総合学術講演会, 大阪大学, 2007 年 5 月

第 5 章：

- (6) 中本将嗣, 宮林良次, Lauri HOLAPPA, 田中敏宏

溶融アルミナシリケートの粘度推算モデル

第 154 回日本鉄鋼協会秋季講演大会, 岐阜大学, 2007 年 9 月

第 6 章：

- (7) 乾崇, 丹羽康之, 吉川健, 田中敏宏, 宮林良次

溶融スラグの粘度測定を目指した落球法による粘度計の開発

第 155 回日本鉄鋼協会春季講演大会, 武蔵工業大学, 2008 年 3 月

他の報告書

第 2 章：

- (1) 坂本和平, 小笠原正俊, 宮林良次

焼結工程における不純物除去について

資源・素材学会誌, vol.106, No.5(1990)271-275

- (2) 鳥居堅, 小笠原正俊, 宮林良次

亜鉛焼結工程への移動電極形電気集塵装置の導入

資源・素材学会誌, vol.108, No.4(1992)291-296

第 3 章：

- (3) 日野順三, 宮林良次

非鉄製錬技術を活用したシュレッダーダストの再資源化

高温学会誌, vol.25, No.2(1999), 59-65

- (4) 宮林良次, 能登久次, 成迫誠

シュレッダーダストの再資源化技術の開発について

資源と素材, vol.121, No.4,5(2005)149-153

第 4 章：

- (5) 青木威尚, 宮林良次, 柳田辰也

最近のリサイクル炉操業について

資源と素材, vol.122, No.4,5(2006)235-238

学協会からの受賞

- (1) 坂本和平, 小笠原正俊, 宮林良次
焼結工程における不純物除去について
日本鉱業協会 協会賞, 1991 年 3 月
- (2) 宮林良次
非鉄製錬技術を活用したシュレッダーダストの再資源化
資源・素材学会 技術賞, 2001 年 3 月
- (3) 宮林良次, 能登久次, 成迫誠
シュレッダーダストの再資源化技術の開発について
日本鉱業協会 協会賞, 2006 年 3 月
- (4) 宮林良次, 吉川健, 田中敏宏
廃棄物熔融炉の安定操業に及ぼす高温酸化物の液相領域とその流動性の解析
高温学会 2007 年論文賞, 2007 年 5 月

謝辞

本研究および研究論文の作成にあたり、終始懇切なるご指導ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授 田中敏宏博士に謹んで感謝の意を表します。

また、有益なご教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授 碓井建夫博士、同教授 松尾伸也博士、同准教授 中里英樹博士に厚く御礼申し上げます。

本研究のいくつかは、日鉱金属株式会社グループの日鉱三日市リサイクル株式会社（旧日鉱亜鉛株式会社）、ならびに日鉱環境株式会社で行われたものであり、研究の機会とご助言、ご指導を頂きました船津雅司氏、中田弘章氏、坂本和平氏、日野順三博士、福田和人氏、川崎靖人氏、高澤洋一氏、小笠原正俊氏に対し、深く感謝の意を表します。

また、大阪大学大学院工学研究科講師 平井信充博士、大阪大学大学院工学研究科助教 吉川健博士、大阪大学大学院工学研究科特任助教 中本将嗣博士、ヘレウス・エレクトロナイト株式会社 乾崇氏には、研究の実施にあたり、絶大なるご助言とご協力を頂きましたことを厚く御礼申し上げます。

本研究の第 6 章における実験を実施し貴重なデータを提供して頂きました丹羽康之氏、山下諒氏に深く感謝の意を表します。

昭和 56 年に大阪大学工学部冶金工学科を卒業後、しばらく大学ならびに学業から離れていましたが、平成 18 年 4 月に博士後期課程へ入学し田中研究室の皆様は私を温かく迎えてくれました。田中研究室の皆様には、在籍 3 年間、本研究の遂行にあたり、御協力を賜りましたことに深く感謝の意を表します。

最後に、私事ではありますが、陰ながら協力してくれました妻の由香に感謝します。