

資料

溶融飛灰の精錬原料としての資源化の検討

渡部 緑, 貴田 晶子*, 山根 早百合**

Study on Resource Recovery of Fly Ash generated from Melting Process for Municipal Solid Waste

MIDORI WATANABE, AKIKO KIDA* and SAYURI YAMANE**

(Received Dec. 3, 2002)

溶融施設から発生する溶融飛灰の資源化を検討するため、稼働中の溶融炉と実験炉から採取した6種類の溶融飛灰を用いて、その組成分析や塩素除去実験、有用金属分離濃縮実験を行った。資源回収が有力視されている鉛の含有量は0.14~12%、亜鉛の含有量は1.3%~33%であった。精錬に支障となる塩素の含有量は11~35%と非常に高かったが、簡単な操作で除去できることが確認できた。

また、福山RDFガス化溶融炉をモデルとしてコストを比較すると、現状では資源化コストが処分コストの2倍程度になることが予想された。

溶融飛灰の資源化は溶融プロセス全体の資源化を考える際に重要であり、技術的な課題と共にコスト及び法的な規制の解決が急務と考えられる。

キーワード：一般廃棄物，溶融飛灰，資源回収，鉛，亜鉛

緒 言

厚生省の調査レポート「一般廃棄物の排出及び処理状況等（平成11年度実績）」によれば、日本のごみ（一般廃棄物）排出量は年間5,145万トンであり、78%が焼却されている。

焼却過程から発生する焼却飛灰は重金属類の溶出量が多く、特別管理一般廃棄物に指定されており、埋立処分にあたっては不溶化処理（セメント固化、溶融処理、薬剤処理、酸抽出等）による安定化が義務づけられている。また、ダイオキシン類による環境影響を低減するため、焼却残渣については、処分する際の処理基準（3ng-TEQ/g）が設けられている。こうした背景から、重金属類の不溶化とダイオキシン類の低減が可能である溶融処理が全国的に拡大している[1, 2]。

溶融処理は、焼却残渣等を概ね1,200度以上の高温条件下においてガラス質化するものであり、灰溶融（焼却残渣対象）、直接溶融（ごみ直接）、ガス化溶融（ごみの熱分解カーボン）に大別される。溶融に伴って発生する生成物はいずれも、溶融スラグ、メタル及び溶融飛灰である[1]。溶融スラグについては、土木資材としての利用が進んでおり、平成12年度の有効利用率は約60%であ

る[3]。また、溶融メタルは亜鉛、鉛、銅を含んでおり、非鉄精錬原料としての有効利用が始まっている。一方、溶融飛灰はメタルと同様亜鉛等の重金属類を高濃度含んでいるが、非鉄精錬原料としては忌避元素の塩素濃度が高く、現状では、薬剤処理やセメント固化等による不溶化処理がなされた後、埋立処分されている[4]。塩素の除去と重金属類が濃縮できれば、鉛や亜鉛等の重金属類を高濃度に含んだ溶融飛灰は精錬原料として資源化される可能性が高く、循環型社会の構築に大きく寄与するものと思われる。

そこで、本研究では溶融飛灰中の塩素を水または温水によって溶出させ、それと同時に重金属類濃度を相対的に増加させることができるかどうかを検討した。また、広島県のエコタウン構想の一環として進めている福山RDF発電事業におけるガス化溶融炉をモデルとして、溶融飛灰の資源化と処分とのコストを比較し、現状における評価を行った。

実験方法

1. 試料

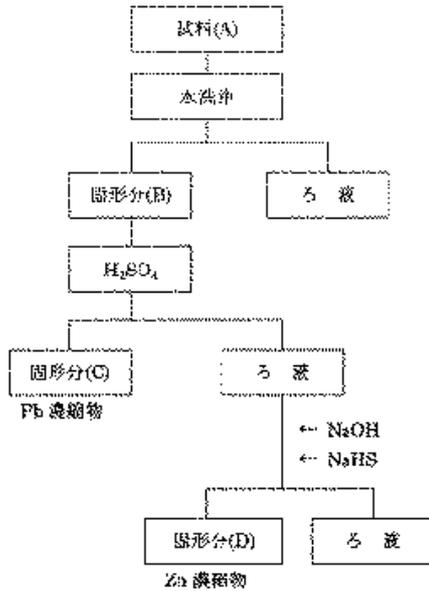
溶融飛灰は、稼働中の灰溶融炉から採取した4試料と

*独立行政法人国立環境研究所：National Institute for Environmental Studies

**広島県呉地域保健所：Hiroshima Prefectural Kure Regional Community Health Center

表1 溶融炉の概要

試料番号	1	2	3	4	5	6
溶融処理対象物	流動床焼灰, ガス冷却灰のダスト	ストーブ焼却灰	ストーブ焼却灰, 焼灰と 不燃物処理施設の残さ	焼却灰, 飛灰 (一焼, 直焼)	貯蔵ごみ	RDP
溶融前処理の方法	—	ふるい→精選	ふるい, 磁針	乾燥→精選	磁針	—
溶融方式	プラズマ	電気抵抗式	プラズマ	コークスベッド	ガス化溶融	ガス化溶融
炉規模・基質	3t/16h×1基	18t/6h×2基	30t/6h×2基	120t/d×1基	24t/d×1基	32t/d×1基
炉内雰囲気	酸化	還元	還元	還元	還元	還元
溶融炉内の集じん方式	パダフィルタ	パダフィルタ	パダフィルタ	パダフィルタ	パダフィルタ	パダフィルタ
消石灰添加の有無	有	無	有	有	有	有
溶融飛灰の採取量	Ht34.19	Ht34.9	Ht32.7	Ht3.3	Ht0.12.1	Ht3.10.19



注) 図中の (A), (B), (C), (D) は表1に対応する。

図1 金属濃縮実験のフロー

ガス化溶融の実験炉から採取した2試料を用いた。これら溶融炉の概要を表1に示す。

2. 試料の組成分析

試料をミニプレス機 (PHILIPS社製) で加圧成形してペレットとし, 蛍光X線分析装置 (PHILIPS社製PW240X) により組成分析を行った。

3. 水及び温水抽出による塩素除去実験

試料15gとイオン交換水150mlを混合し, 水抽出については30分超音波抽出を, 温水抽出については50℃の水浴に30分静置して抽出を行った。2,000rpmで20分遠心分離した後, 孔径1µmのメンブランフィルターで吸引し, 固形部分と液体部分を分離した。

固形部分はホットプレート上で水分を除去し, めのう乳鉢で粉碎し均一とした後, ミニプレス機で加圧成形してペレットとし, 蛍光X線分析装置により組成分析を行った。

液体部分は, pHとECを測定し, 硝酸銀滴定法により塩素イオンを, イオンクロマトグラフ装置 (横河電機(株)社製IC200) によりその他の陰イオンを, ICP発光分

表2 試料中の主要元素の含有量 [単位:%]

試料番号	1	2	3	4	5	6
Si	0.14	0.44	3.2	0.43	9.9	1.3
Al	0.21	0.36	0.32	0.06	2.1	1.7
Ca	17	1.7	7.1	8.9	21	5.8
Na	11	8.9	15	18	4.0	14
K	7.1	5.9	0.2	12	3.9	5.8
Cl	27	17	33	35	11	12
Pb	1.3	12	2.5	1.2	0.14	0.73
Zn	2.3	39	5.1	2.9	1.3	2.1
Cu	1.9	0.17	0.4	0.17	0.19	0.29
Cr	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.02
Cd	0.01	0.06	0.04	0.02	<0.01	<0.01

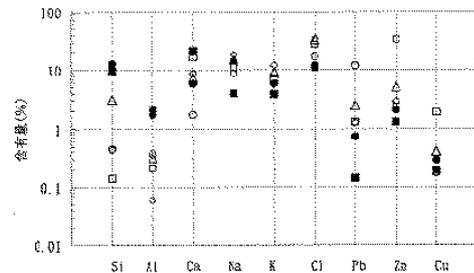


図2 溶融飛灰中の主要元素含有量の分布

: 試料番号1 : 試料番号2 : 試料番号3
: 試料番号4 : 試料番号5 : 試料番号6

光分析装置 (セイコーインスツルメンツ 社製SPS5000) により重金属類を分析した。

4. 有用金属分離濃縮実験

「平成11年度溶融飛灰からの金属資源回収実験及び分析結果報告書」[5]を参考にし, 試料番号6について, 鉛と亜鉛の分離濃縮実験を行った。このフローを図1に示す。

得られた各固形分はホットプレート上で水分を除去し, めのう乳鉢で粉碎し均一とした後, ミニプレス機で加圧成形してペレットとして, 蛍光X線分析装置で組成分析を行った。

結果及び考察

1. 試料の組成分析

表2に試料中の主要元素の含有量を, 図2にその分布を示す。溶融飛灰は, 溶融方式や炉の規模, 溶融処理対

表3 抽出後試料の主要元素の含有量 [単位:%]

試料番号	1	2	3	4	5	6
Si	0.71	1.0	12	1.8	13	22
Al	0.72	0.75	1.0	0.25	2.7	2.8
Ca	26	2.7	8.5	21	21	9.8
Na	1.1	0.73	0.81	1.9	2.1	5.5
K	1.5	0.22	1.5	2.8	1.8	3.0
Cl	7.4	2.1	5.5	5.5	1.5	0.76
Pb	2.0	16	8.4	3.1	0.15	1.3
Zn	5.5	50	19	11	1.5	3.8
Cu	4.6	0.25	1.5	0.60	0.20	0.53
Cr	0.03	0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.02
Cd	0.04	0.11	0.12	0.07	<0.01	<0.01
乾燥重量 [%]	8.07	10.5	5.11	4.88	11.9	0.69

試料番号	1	2	3	4	5	6
Si	0.39	1.1	11	1.8	13	21
Al	0.36	0.81	0.95	0.25	2.7	2.8
Ca	25	2.9	7.8	21	21	9.5
Na	1.3	12	1.3	2.4	2.0	5.5
K	1.9	0.27	1.7	2.8	1.8	3.1
Cl	7.3	1.7	6.4	6.0	1.4	0.77
Pb	1.9	14	7.9	2.5	0.15	1.2
Zn	5.4	50	17	11	1.5	3.6
Cu	4.7	0.24	1.2	0.57	0.20	0.49
Cr	0.03	0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.02
Cd	0.03	0.09	0.11	0.07	<0.01	<0.01
乾燥重量 [%]	7.67	11.2	5.14	4.61	11.8	9.78

表4 水及び温水抽出による塩素除去率

試料番号	1	2	3	4	5	6
水抽出	85.3	91.4	94.2	95.0	89.2	95.9
温水抽出	95.2	92.5	93.4	94.7	90.0	95.8

象物などによってその性状が大きく異なるといわれており[6]、今回用いた試料においても主要元素の含有量には大きな幅があった。

いずれの試料にも共通している高含有成分としては、塩素、ナトリウム、カルシウムがあげられる。試料番号2以外は、排ガス中の塩化水素の除去対策としてバグフィルタの前で消石灰を噴霧しているため、カルシウムも多い。これらが、溶融飛灰組成の1/3~2/3程度を占めていた。

試料番号1~4と試料番号5、6を比較すると、鉛や亜鉛、銅は前者が高く、ケイ素とアルミニウムは後者が高い傾向にあった。今回調査した灰溶融炉の試料とガス化溶融炉の試料ではその元素組成の違いが大きく、ガス化溶融炉の試料は焼却飛灰に近い元素組成であった。

資源化が有力視されているのは主に鉛と亜鉛である[1, 3, 5, 6]が、試料中の鉛は0.14~12%、亜鉛は1.3%~33%であり、ばらつきが非常に大きかった。鉛が12%、亜鉛が33%と高濃度であった試料番号2は、焼却灰を対象とした電気抵抗式の溶融方式を採用している。本調査ではすべての溶融形式の炉についての溶融飛灰を分析しておらず明確ではないが、還元状態では鉛や亜鉛は塩化物のみならず金属態の揮散が促進されるため、溶融飛灰

表5 抽出液の主成分濃度

試料番号	1	2	3	4	5	6
pH	12.6	10.5	9.5	12.7	12.7	12.2
EC [mg/l]	88	50	110	120	39	54
Cl [mg/l]	29,000	14,000	39,000	39,000	9,800	14,900
SO ₄ [mg/l]	3,100	1,200	1,900	2,000	1,800	7,800
Br [mg/l]	140	50	740	270	50	40
NO ₃ [mg/l]	30	<10	<10	<10	<10	<10
S [mg/l]	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	2.1
Al [mg/l]	<0.5	15	<0.5	<0.5	<0.5	14
Ca [mg/l]	5,800	300	4,700	2,700	3,800	96
Na [mg/l]	7,600	5,300	12,000	13,000	1,500	8,300
K [mg/l]	6,700	5,300	10,000	13,000	2,000	4,300
Pb [mg/l]	230	0.5	<0.5	190	5.9	<0.5
Zn [mg/l]	3.9	<0.1	<0.1	2.0	0.4	<0.1
Cu [mg/l]	37	<0.1	0.2	0.5	<0.1	<0.1
Cr [mg/l]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	6.7

試料番号	1	2	3	4	5	6
pH	12.6	10.6	8.4	12.7	12.7	12.1
EC [mg/l]	91	49	110	120	41	56
Cl [mg/l]	29,000	14,000	41,000	40,000	11,000	14,900
SO ₄ [mg/l]	4,100	1,300	2,000	3,000	1,300	8,500
Br [mg/l]	160	70	820	310	70	50
NO ₃ [mg/l]	40	<10	<10	<10	<10	<10
S [mg/l]	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	0.7	2.1
Al [mg/l]	<0.5	12	<0.5	<0.5	<0.5	28
Ca [mg/l]	6,200	430	4,900	3,300	3,400	150
Na [mg/l]	7,700	4,800	13,000	15,000	1,500	8,300
K [mg/l]	6,800	5,200	11,000	14,000	2,100	4,400
Pb [mg/l]	350	<0.5	<0.5	230	4.1	1.2
Zn [mg/l]	2.3	<0.1	0.5	2.1	0.2	<0.1
Cu [mg/l]	17	<0.1	2.9	0.5	<0.1	<0.1
Cr [mg/l]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	6.5

中に濃縮した可能性がある。

また、鉛や亜鉛を資源化するには山元還元として非鉄精錬によらなければならないが、塩素濃度が2~3%以上のものは支障となる可能性が指摘されている[7]。試料の塩素濃度は11~35%と非常に高いため、いずれの試料も精錬前に脱塩が必要になると考えられる。

2. 水及び温水抽出による塩素除去実験

抽出後試料の主要元素の含有量を表3に示す。いずれの試料も抽出によって重量が大きく減少したが、特に試料番号3と4では全重量の2/3が溶出していた。含有量が当初より低くなった元素はナトリウムとカリウム、塩素であり、その他の元素は含有量が相対的に高くなっていった。溶出した成分は以下に示すようにこれらの元素であった。

抽出前後の試料の元素含有量から、塩素除去率を求めた結果を表4に示す。資料番号1の除去率は若干低かったが、それ以外の試料は約90%以上であり、簡単な操作で塩素が効率よく除去されることが確認できた。また、水による超音波抽出と温水による抽出の違いは認められなかった。

次に、抽出液の主成分濃度を表5に示す。水と温水の

表6 得られた濃縮物の主な元素含有量

	処理前試料(A) 重量:80.11g		水洗浄後試料(B) 重量:60.41g		溶融飛灰(C) 重量:38.24g		亜鉛濃縮物(D) 重量:38.06g	
	含有量(%)	絶対量(mg)	含有量(%)	絶対量(mg)	含有量(%)	絶対量(mg)	含有量(%)	絶対量(mg)
Si	13	10,400	20	10,100	12	4,600	12	4,570
Al	1.7	1,360	2.7	1,350	0.74	281	34	1,290
Ca	5.8	4,650	9.5	4,750	13	4,980	0.10	152
Cl	12	9,610	0.86	431	0.16	61.3	0.39	148
Pb	0.73	586	1.2	606	1.6	613	0.02	7.61
Zn	2.1	1,680	34	1,710	0.96	368	32	1,220

(注)収支があわないのは、分析誤差等による

表7 資源化と処分の年間推定コスト

資源化		処分	
項目	推定金額(万円)	項目	推定金額(万円)
溶融飛灰の資源化と精錬費用	9,400~13,000	溶融飛灰不溶化処理施設建設費	800
特設所への運搬費用	並行不詳	不溶化処理薬剤費	5,300
		処理施設電気料金	300
		処分場への収集運搬費用	合計 1,200
		固定処分費相	
合計		合計	7,600

表8 不溶化処理に関連するデータ

	重量		費用	
	RDF量あたりの(kg/t-RDF)	年総(t)	単価(円/kg)	年間総費用(万円/年)
溶融飛灰	16.3	1,570		
必要薬剤等				合計5,300
重金屬安定剤	0.8	77	500	3,900
加添水	3.3	320	0.0317	1
pH調整剤	4.9	470	30	1,400
処理副産物	25.3	2,440		

違いはほとんどなかった。すべての試料の抽出液が高アルカリで電気伝導度が高かった。高濃度で溶出したのは、塩化物イオン、硫酸イオン、ナトリウム、カリウム、カルシウムであった。塩化物イオンは、ナトリウム塩やカリウム塩の形でその多くが溶出したものと思われる。

試料番号1と4は、鉛が数百mg/lの濃度で溶出していた。溶出した総量は試料の含有量全体からみればそれほど多くないが、排水基準を大きく超える濃度であった。鉛のpH依存性溶出量は高アルカリで高いことから、今回のような水溶出によれば鉛の溶出は避けられない。水溶出による塩素除去と鉛を溶出させないで固体側に捕捉するためには、例えば炭酸化などの手法も考える必要があるが、これは今後の課題としたい。また、亜鉛は鉛より溶出量は少なく、最大で数mg/lであり、含有量全体からみた溶出量は少なかった。

また、試料番号5と6は同じ形式のガス化溶融炉であるが、塩類及び重金属類の溶出濃度が異なっていた。含有量でも差が見られており、これは溶融対象物による差ではないかと考えられる。重金属類では、試料番号5は鉛の溶出濃度が高く、試料番号6はクロムの溶出濃度が約7mg/lと高かった。鉛もクロムも高アルカリで溶出しやすい両性元素であり、いずれも高アルカリであったにもかかわらず差が見られた。試料番号6の溶出液の硫酸濃度が試料番号5より高かったことから、鉛が硫酸塩として不溶化した可能性もあるが、この溶出量の差の原因は明らかでない。

3. 有用金属分離濃縮実験

得られた濃縮物の主な元素含有量を表6に示す。鉛と亜鉛の各濃縮物中の含有量は、それぞれ元の試料の2倍と1.5倍であった。試料の高含有成分であるケイ素とアルミニウム、カルシウムが水洗浄等で除去されず、各濃縮物に移行したため、濃縮率は大きくなかった。

また、鉛はほぼ全量が鉛濃縮物に移行しており、分離は良好であった。亜鉛は約20%が鉛濃縮物に移行しており、分離はやや悪かった。

今回の実験工程の条件をさらに検討することにより、ある程度濃縮率を上げることは可能かもしれないが、一般に亜鉛と鉛については選鉱工程を経て50~60%に濃縮されたものが精錬原料となっており[1]、試料番号6をここまで濃縮することは難しいと思われる。

4. 福山RDFガス化溶融炉をモデルとした資源化と処分とのコスト比較

溶融飛灰の資源化は単に経済性を追求するのではなく、環境問題と資源循環型社会構築の観点から取り組むべきものであり、直接的な支出だけでなく、溶融飛灰の発生から処理・処分過程で環境に与えるコスト(環境コスト)も考慮する必要がある[1]。しかし、こうしたコストの定量化は非常に困難であるため、ここでは表7に示す項目についてのみ算出し、比較した。確定した金額を算出することはできなかったが、表7に資源化と処分の年間推定コストを示す。

なお、溶融飛灰の年間発生量は次のとおり計算し、1,570tであると推定した。

$$314t/D \times 307D \times 1.63 \times 1/100 = 1,570t$$

$$314t/D : \text{一日あたりのRDF処理量}$$

307D:年間稼働日数

1.63: RDF処理量に対する溶融飛灰の発生見込み量(%)

溶融飛灰の前処理と精錬費用については,実際には現物を見て決まるようであるが,数社に聞き取り調査して得た金額である6~8万円/tで計算した.精錬施設までの運搬費用は,精錬施設のある場所により金額が大きく変わるため,ここではその費用を算出できなかった.

処分コストの項目である溶融飛灰の不溶化処理施設の建設費は,減価償却期間を15年として計算した.また,重金属類の不溶化処理に必要な薬剤費用の内訳は表8のとおりである.収集運搬費用と埋立処分費用は,近隣の処分場で処分することを想定し,年間で1,200万円とした.

以上,コストの算出を試み,非鉄精錬原料として資源化するためのコストは,現状では,不溶化処理後に埋立処分するコストの2倍程度になると推定された.全国的に溶融飛灰が資源化されていないのは,このコストの課題が解決されていないためであると思われる.

結 語

溶融施設が全国的に整備されつつあり,それに伴って処理困難物である溶融飛灰が大量に発生することになる.現在,溶融飛灰は重金属類の不溶化処理後に埋立処分されているが,これを資源化できれば,環境問題や資源循環型社会構築といった観点から非常に意義がある.

精錬技術を用いた溶融飛灰の資源化については,技術的な課題はほぼクリアされており,一番の問題は塩素の除去等の前処理を含めたコストが高いことにある.また,溶融飛灰は一般廃棄物であるため,自治体間を移動させる場合には処理先市町村に対して事前協議が必要となるほか,特別管理一般廃棄物に該当するため,その取扱いには十分な注意が必要である.さらには,資源化といえ

ども廃棄物の処理にあたるため,基本的には一般廃棄物処理に関する処理業及び処理施設の許可が必要であり,こうしたことも資源化を困難なものとしている.

しかし,溶融飛灰の資源化を計画している自治体もあり,これから全国的に溶融飛灰の資源化が進んでいくものと思われる.

広島県においても,積極的な溶融飛灰の資源化の推進が期待される.

謝 辞

溶融飛灰試料を提供していただきました各自治体及び企業の方々に深く感謝致します.

文 献

- [1] 溶融飛灰資源化研究会: 溶融飛灰からの金属資源の回収, 平成10年3月
- [2] 山岸一雄: 廃棄物溶融技術の現状と課題 ごみ焼却灰溶融炉の歴史と技術開発の経緯 前編, 都市と廃棄物, 30(12) 21-35, 2000
- [3] 国立環境研究所: 平成13年度環境省受託業務結果報告書 スラグ等再生利用促進調査, 平成14年3月
- [4] 山岸一雄: 廃棄物溶融技術の現状と課題 ごみ焼却灰溶融炉の歴史と技術開発の経緯 後編, 都市と廃棄物, 31(1) 23-39, 2001
- [5] 東京都清掃局: 平成11年度溶融飛灰からの金属資源回収実験及び分析結果報告書, 平成12年2月
- [6] 金子栄廣, 鈴木義男, 板谷真積ほか: 飛灰対策, エヌ・ティー・エス, 1998
- [7] 中原啓介, 多田光宏, 山本 浩 ほか: ごみ焼却残渣の溶融処理と重金属資源の循環, NKK技報, No.170, 8-14, 2000