

## 北海道内で発生したごみ溶融飛灰の評価

稲野 浩行、板橋 孝至、赤澤 敏之、堀川 弘善、富田 恵一、岡田 敬志\*、東條 安匡\*

### Characterization of Fly Ash from Municipal Solid Waste Melting Furnace in Hokkaido

Hiroyuki INANO, Koji ITABASHI, Toshiyuki AKAZAWA, Hiroyoshi HORIKAWA,  
Keiichi TOMITA, Takashi OKADA\*, Yasumasa TOJO\*

#### 抄 録

北海道には10ヵ所のごみ溶融固化施設があり、溶融時にZn、Pbなど重金属を含むごみ溶融飛灰が発生する。北海道内で発生したごみ溶融飛灰の評価を行った結果、灰溶融とガス化溶融で生じた溶融飛灰では化学組成、粒子形状、水洗による重金属濃縮効果などが異なることがわかった。NaCl、KClはどちらの溶融飛灰にも多く含まれていたが、灰溶融の溶融飛灰はガス化溶融に比べ重金属濃度が高く、水洗による重金属の濃縮が可能であった。溶融飛灰の生成について反応の自由エネルギーと沸点から熱力学的考察を行った。

キーワード：溶融飛灰，資源化，亜鉛，鉛

#### Abstract

There are 10 municipal solid waste melting plants in Hokkaido. Melting furnace fly ash (MFA) that includes heavy metal such as Zn and Pb is by-product at melting. Characterization of MFA generated in Hokkaido was carried out. It was found that chemical composition of the ash, particle shape and concentration effect of heavy metal by water wash method are different by melting system, ash melting and gasification melting. Much amount of NaCl and KCl are included in both ashes. The contents of heavy metal of ash melting MFA is larger than that of gasification melting. The concentration of heavy metal included in ash melting MFA is possible. The generation of MFA is discussed thermodynamically by Gibbs free energy and boiling point.

KEY-WORDS : Melting furnace fly ash, Recycling, Zinc, Lead

## 1. はじめに

### 1.1 ごみ溶融飛灰とは

一般廃棄物焼却灰の溶融化は、ダイオキシン類対策、廃棄物の減容化による最終処分場の延命化、資源の循環利用を促進するための有効な手段である。ごみ焼却灰あるいはガス化したごみを1300～1400℃で溶融することでごみ溶融スラグができると共に、揮発成分が冷却され溶融飛灰（ばいじん）が発生する。溶融飛灰の写真を図1に示す。溶融飛灰は、水溶



図1 ごみ溶融飛灰

\* 北海道大学大学院工学研究院 \* Graduate School of Engineering, Hokkaido University

事業名：一般試験研究

課題名：重金属を含むごみ溶融飛灰の処理システムの開発

表1 北海道内のごみ溶融固化施設

方式	溶融炉方式	自治体名等	施設所在地
灰溶融	プラズマ式	札幌市	札幌市
		北見市	北見市
		北しりべし廃棄物処理広域連合	小樽市
ガス化溶融	キルン式	江別市	江別市
		渡島廃棄物処理広域連合	北斗市
		西いぶり広域連合	室蘭市
	シャフト炉式	日高中部衛生施設組合	新ひだか町
		株式会社エコバレー歌志内	歌志内市
	流動床式	釧路広域連合	釧路市
根室北部廃棄物処理広域連合		別海町	

性のNaClおよびKClが主成分であるが、数～10数%のZn、Pb等重金属を含んでいるため、キレート剤などによる処理で安定化後、埋め立てられており、薬剤コストや埋め立て地の逼迫といった大きな問題がある。スラグは土木資材等に有効利用されつつある<sup>1)</sup>が、含有量規制のために、重金属であるPb、Znはより飛灰へ分配されるような条件で溶融処理が行われており、溶融飛灰処理の重要性は高まっている。

一方、世界的な金属資源需用増加により2050年には現有埋蔵量の数倍の金属資源が必要になると考えられている。(独)物質・材料研究機構の調査によれば、Pb、Znの必要量は2050年までに埋蔵量ベースをも越えると予想されている<sup>2)</sup>。需要の高い貴重な資源であるPb、Znが利用されず埋め立てられていることは循環型社会形成の上でも問題である。

全国的にも溶融飛灰の処理は大きな問題となっている。2007年で全国の溶融施設は183施設で、溶融スラグ発生量は83万トンと見込まれている<sup>3)</sup>。また、一般ごみ4000万トンの焼却・溶融により現在約20万トンの溶融飛灰が発生していると推定され、将来的には35～40万トンの発生が見込まれている<sup>4)</sup>。溶融飛灰はキレート剤などにより安定化後、埋め立てが大部分であるが、非鉄製錬の手法により製錬所にて金属資源として再生(山元還元<sup>5)</sup>とよぶ)されている割合も増加してきている。しかし、溶融飛灰は、地域や溶融方法によって重金属含有量や化学的性質が大きく異なり、また化学特性の評価が難しいことが低コスト処理方法開発の障害になっている。

### 1.2 北海道内のごみ溶融飛灰

道内で採用されているごみ溶融方式は灰溶融とガス化溶融に大別される。灰溶融では、ごみを一度焼却した焼却灰を1300～1400℃でプラズマにより溶融スラグ化する。その時に

発生したNaCl、KCl、重金属化合物などの蒸気を減温塔で冷却し、そのガスに活性炭、消石灰などを吹き付けることによりHCl、SOx、ダイオキシン等と反応させ除去する。冷却後のガスには溶融時に気化した成分で冷却後には固体になるNaCl、KClなどの成分が含まれているため、それらの微粉末をバグフィルターで捕集したものが溶融飛灰となる。基本的には溶融時に蒸気になる成分のみが飛灰の主成分となる。

ガス化溶融では、ガス化炉などでごみに加熱空気を吹き込み400～500℃でガス状にして、それを溶融炉中1300～1400℃で溶融スラグ化する。そのとき発生した焼却残渣(燃えかす)微粒子を含むガスを冷却し活性炭、消石灰などを吹き付け、その後バグフィルターで捕集したものが溶融飛灰となる。そのため、溶融時に蒸気になる成分だけではなく不揮発性の焼却残渣を大量に含んだガスを排出することとなる。

道内には、現在10カ所のごみ溶融固化施設がある。方式、溶融炉方式、自治体名等を表1に示す。3カ所は灰溶融であり、7カ所は直接ガス化溶融である。直接ガス化溶融のうち、1施設は一般廃棄物のほか産業廃棄物を受け入れているが、その他はすべて一般廃棄物のみを受け入れている。ごみ溶融飛灰は、焼却飛灰などと混合し処分される場合もあり、正確な発生量の統計はない。

道内では、平成20年度に処理したごみの総量は202万1千トンであり、焼却・破砕などにより中間処理された量は173万1千トン<sup>6)</sup>である。各溶融施設に聞き取り調査を行ったところ、そのうち、溶融処理されている量はおよそ30万トン程度ではないかと推定される。

溶融飛灰の化学組成は、自治体による可燃ごみの分別区分、溶融炉の方式、溶融時の温度、酸化還元雰囲気によって異なる。溶融飛灰は多成分で、しかも急冷されているため結晶性が不良で、化合物の同定に一般的に使用されるX線回折による解析が困難であるため、化学的性質は十分に調べられていないといえない。また、北海道内で発生した飛灰については、化学組成等のデータがまったく存在しない。

現在、北海道内で発生した溶融飛灰からZn、Pbの再資源化を行っている例はないが、将来埋立地の逼迫などで再資源化が検討される時期が来ると予想される。

本研究では、北海道内で発生した溶融飛灰について基礎的な分析を行い化学性状の把握を行った。さらに将来の資源化を想定した基礎試験として、水洗により可溶性塩類を除去する工程によるPb、Znの濃縮効果<sup>7)</sup>について検討した。

## 2 実験

### 2.1 飛灰の採取

道内のごみ溶融固化施設のうち、灰溶融3カ所、ガス化溶融6カ所の合計9カ所から2008年に溶融飛灰の提供を受けた。

## 2.2 評価試験

化学成分分析は、蛍光X線分析法（XRF）で行った。測定には全自動蛍光X線分析装置（リガク製RIX3000）を使用し、標準試料を用いないファンダメンタルパラメータ法によりオーダー分析を行い、原子番号が11（Na）以上の元素について合計が100mass%になるように規格化した。X線源はRh（3.0kW）を用い50kV-50mAの条件で測定した。

結晶相の同定にはX線回折装置（リガク製UltimaIV）を用い、Cu K $\alpha$ 線、40Kv-30mA、スキャン速度0.5deg/min、20-60°の条件で測定した。

微細構造の観察は走査型電子顕微鏡（日本電子製：JSM-5800）を用い、加速電圧20kVの条件で行った。試料粉末を導電性テープ上に固定した後、導電性確保のためPtによるコーティングを行ってから観察した。

## 2.3 水洗による重金属濃縮試験

試料を110°Cの乾燥機に入れ、恒量になるまで乾燥した。試料20gを200mlのビーカーに入れ、蒸留水100mlを加え室温でスターラーにより30分間攪拌した。攪拌中は3M HNO<sub>3</sub>を加え重金属の溶解度が一番低くなるpH9を保った。攪拌後の懸濁液を孔径1 $\mu$ mのメンブレンフィルターをセットしたポリサルホンホルダーに入れ、アスピレーターにつなぎ、吸引濾過した。残渣を110°Cの乾燥機に入れ乾燥した後、質量を測定して、残留率と溶解率を求めた。残渣の化学組成を蛍光X線分析法で評価した。

## 3. 結果

### 3.1 蛍光X線法による成分分析

溶融飛灰の蛍光X線オーダー分析の結果を図2に示す。AおよびBは灰溶融施設で発生した試料、CおよびDはガス化溶融施設で発生した試料である。分析結果は処理場ごとに異

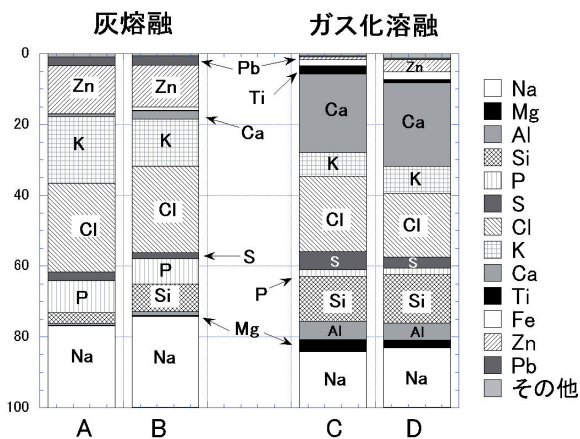


図2 蛍光X線分析法による灰溶融とガス化溶融の溶融飛灰のオーダー分析結果

なったが、灰溶融とガス化溶融で傾向の違いが見られた。どちらも共通して、Na, K, Clが多かったが、灰溶融では、それに次いで、Zn, Pが多く含まれていた。Znは10mass%以上含まれている場合が多かった。Pbも1~3mass%程度と比較的多く含まれていた。灰溶融では、Na, K, Cl, Zn, Pがほとんどであり、これらの合計は、全体の92~85%を占めている。

ガス化溶融では、Na, K, Clに加え、Si, Caが多く含まれていた。また、重金属濃度は灰溶融に比べて一般的に低く、Znは3~1mass%、Pbは1mass%以下のところが多かった。ガス化溶融の場合、灰溶融に比べ多成分であり、Na, K, Clそれぞれの割合は灰溶融に比べて低い。このように同じ溶融飛灰と呼ばれているものでも、灰溶融とガス化溶融という溶融方式の違いによって化学組成が大きく異なることがわかった。

### 3.2 X線回折による結晶相同定

灰溶融とガス化溶融の代表的なX線回折の結果を図3に示す。どちらも共通してNaCl, KCl相のX線回折パターンが同定されたが、それ以外では顕著な違いが見られた。灰溶融では、さらにNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>とZnO相が同定された。XRFの結果、灰溶融に1mass%以上含まれる元素として、他にもSi, S, Pbがあるが、それらを含んだ化合物の結晶相は同定されなかった。また、例えば結晶としてZnO相が同定されたが、含まれるZnがすべてZnOとして存在するかどうかは不明である。非晶質状態のものや微細な結晶などが存在していたとしてもX線回折ではわからない。

それに対し、ガス化溶融では、NaCl, KCl相に加え、CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>相が同定された。ZnOは同定されなかった。Znは含有量が少なく、結晶性が不良のためと考えられる。

どちらの方式の溶融飛灰もPbおよびPbO, PbCl<sub>2</sub>, PbCO<sub>3</sub>などのPb化合物は同定されなかった。

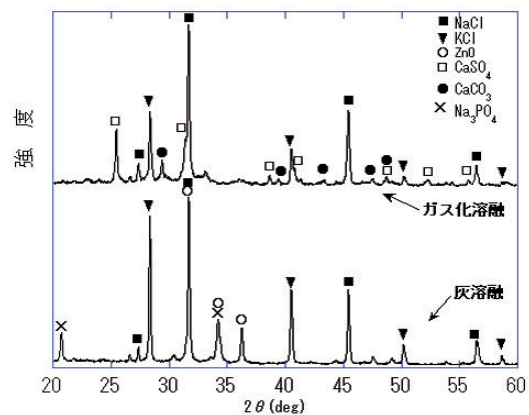


図3 灰溶融とガス化溶融の溶融飛灰のX線回折パターン

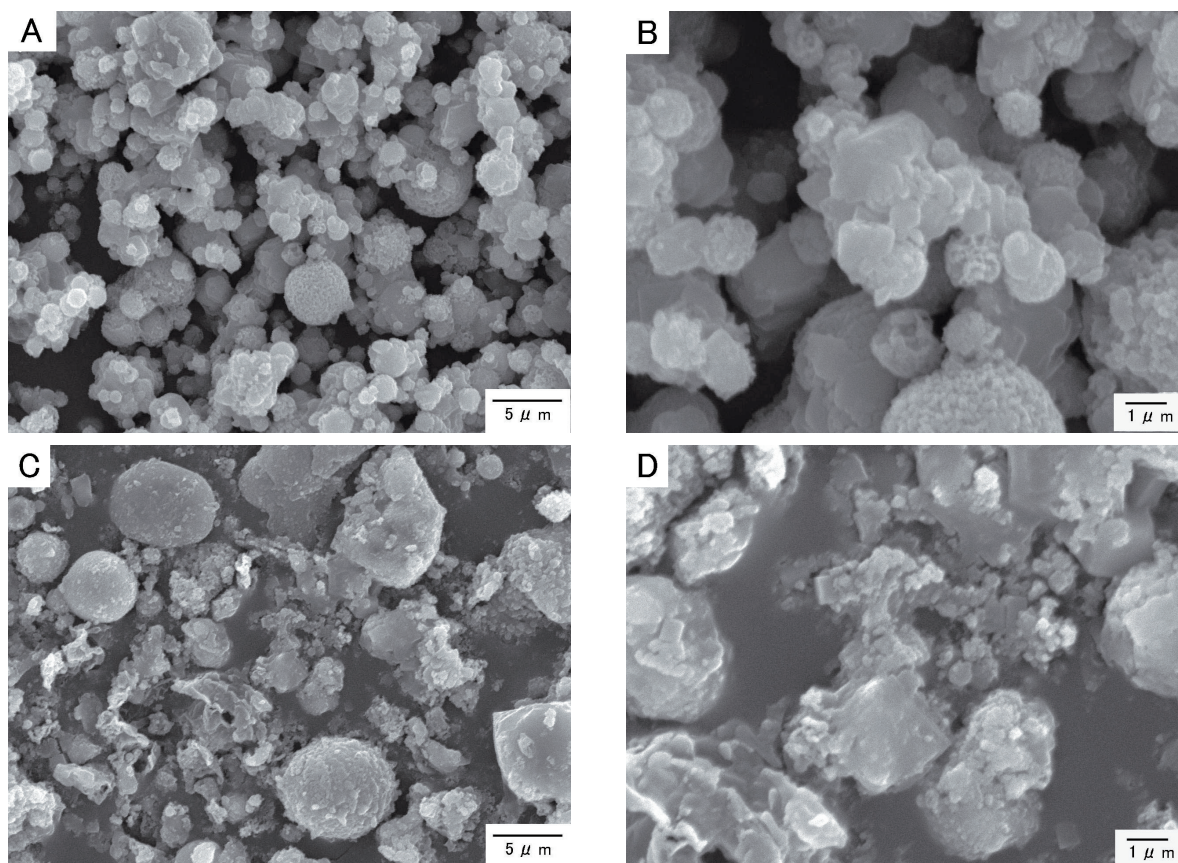


図4 溶融飛灰の電子顕微鏡写真 (A灰溶融3,300倍、B灰溶融10,000倍、Cガス化溶融3,300倍、Dガス化溶融10,000倍)

### 3.3 走査型電子顕微鏡による溶融飛灰の微細構造観察

灰溶融とガス化溶融の代表的な走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図4に示す。同視野での3,300倍および10,000倍の写真と並べた。灰溶融の溶融飛灰は、5 μm前後の球状粒子と、球状に近い1 μm程度の粒子から構成されている。それに比べガス化溶融の溶融飛灰は、灰溶融と同様の5 μm前後の球状粒子も一部に見られるが、そのほかは不定形で大きさもばらつきがある。

### 3.4 水洗による重金属濃縮試験

重金属の濃縮効果を検討するために、灰溶融とガス化溶融の溶融飛灰について代表的な試料を各1種類選択し水洗による重金属濃縮試験を行った。表2に残留率と溶解率を示す。灰溶融の溶融飛灰では、試料の約半分が溶解し、溶解率が48.3%であった。一方、ガス化溶融では、試料の溶解は約1/3に留まり、溶解率は灰溶融の場合に比べて低い32.0%であった。

表2 溶融飛灰の水洗による残留率と溶解率

	残留率(%)	溶解率(%)
灰溶融	51.7	48.3
ガス化溶融	68.0	32.0

水洗前の溶融飛灰および水洗ろ過後の沈殿物の蛍光X線分析値を図5、6に示す。図5より灰溶融の試料では水洗前後の相対濃度を比較すると、大きく減少しているのはCl, K, Sであり、Naは少し減少している。また、相対濃度が増加したのはSi, P, Zn, Pbである。水洗前後でZnは13.4mass%から36.7mass%に、Pbは2.6mass%から6.3mass%へと相対濃度が増加し、水洗による重金属濃縮効果は大きかった。

図6より、ガス化溶融の溶融飛灰では、相対濃度が大きく減少したのはNa, Cl, Kで、Sは変わらず、その他の元素の相対濃度はすべて増加した。Zn, Pbの相対濃度も増加したが、水洗後はそれぞれ2.6mass%, 0.5mass%であり、重金属の初期濃度が低かったことに加え溶融飛灰の溶解率が低かったことから、重金属濃縮効果は小さかった。これらの結果から、灰溶融で発生した溶融飛灰は水洗による重金属の濃縮が可能であり、ガス化溶融で発生した溶融飛灰は重金属の濃縮が困難であるということがわかった。

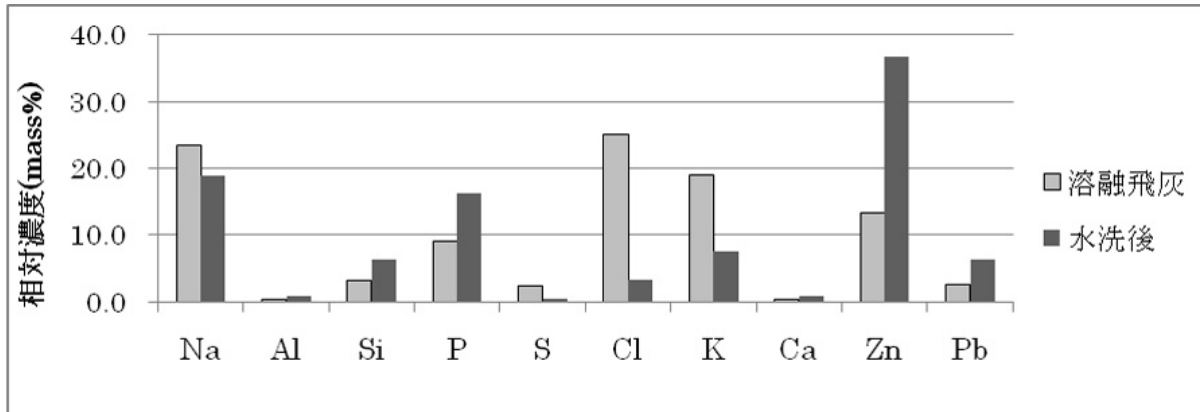


図5 灰溶融施設の溶融飛灰の水洗前後の蛍光X線分析値 (Na~U)

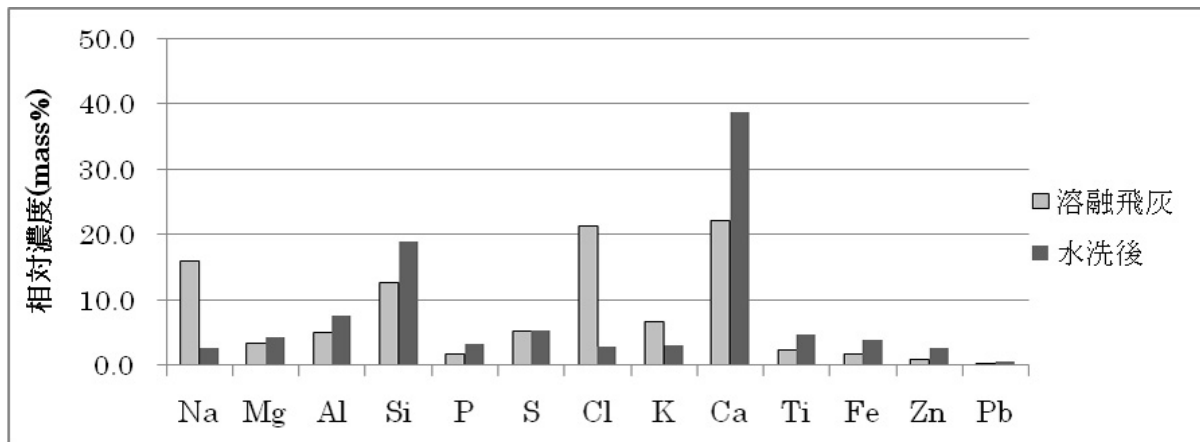


図6 ガス化溶融施設の溶融飛灰の水洗前後の蛍光X線分析値 (Na~U)

#### 4 考察

##### 4.1 エリンガム図による酸化物、塩化物生成の検討

灰溶融の場合、焼却灰を溶融炉内に投入し1300~1400℃で還元溶融している。焼却灰の蛍光X線分析値例を表3に示す。焼却灰に含まれる元素が高温溶融状態で熱力学的にどのような化合物を形成するのかを考察する。

絶対温度TにおけるGibbsの標準反応自由エネルギー変化 $\Delta G^0_T$ は気体定数をR、平衡定数をKとして次式で表される。

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K \quad (1)$$

図7にSiとNaの酸化、塩化反応について、単体が1molの気体と反応した場合の絶対温度と $\Delta G^0$ の関係を表したエリンガム図<sup>8)</sup>を示す。

例えばSiについては、酸化反応、塩化反応の平衡は次式で表される。



表3 焼却灰の蛍光X線オーダー分析例 (Na~U)

元素	組成 (Mass%)
Na	3.4
Mg	2.5
Al	9.5
Si	25.3
P	2.2
Cl	2.5
K	3.0
Ca	40.7
Ti	1.9
Fe	6.9
Zn	0.5
その他	1.6
合計	100.0

酸化反応における平衡定数Kは、Si、SiO<sub>2</sub>の活量を $a(Si)$ 、 $a(SiO_2)$ 、酸素分圧を $pO_2$ として次式で表される。

$$K = \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot pO_2} \quad (4)$$

各温度において、大きな負の値を取るほど、すなわちグラフ上でいけば下に位置するほど、平衡定数が大きく反応が右に進行する。ただし、ここで示す  $\Delta G^0$  の値は、各成分の活量が1の場合であり、厳密には酸化反応においては  $O_2$  の分圧、塩化反応においては  $Cl_2$  の分圧によって変化する。実際の溶融炉での気相雰囲気は未知であるため、以下は反応の傾向として考察する。

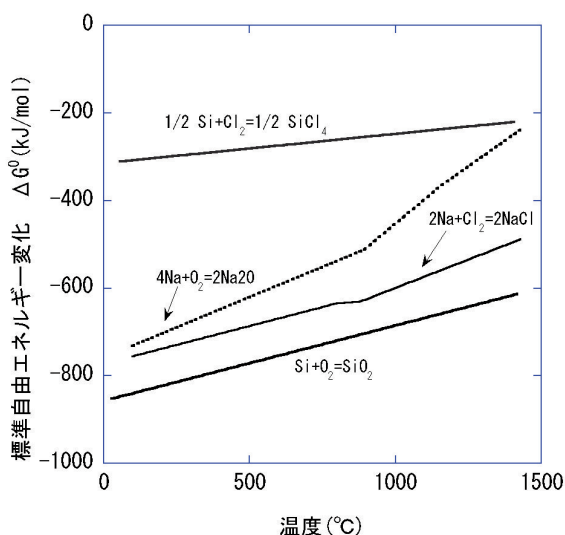


図7 Si, Naの酸化, 塩化反応のエリンガム図

#### 4.2 各成分のスラグ, 溶融飛灰への分配

溶融成分のうち, Si, Al, Caなどは室温から焼却灰溶融温度領域まで塩化反応よりも酸化反応が  $\Delta G^0$  の負値が大きく安定なため, 塩化物ではなく  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , CaOなどの酸化物を形成する。これらの酸化物は表4に示すように融点, 沸点が非常に高いため, 蒸気にはならず混合酸化物融体を形成しスラグ成分となる。

Na, Kなどのアルカリ金属は逆に酸化反応よりも塩化反応の方が  $\Delta G^0$  の負値が大きく安定なため, 酸化物ではなく NaCl, KClなどの塩化物を形成する。表4に示すようにNaCl, KClは沸点が比較的low 焼却灰の溶融温度である1300~1400°Cにおいて高い蒸気圧を示すため蒸気成分となり, その後減温塔で冷却されて溶融飛灰成分となると考えられる。Pbは室温付近では酸化物が安定であるが, 1300~1400°Cでは塩化物が安定であり,  $PbCl_2$ の沸点以上であるので,  $PbCl_2$ として気化すると考えられる。Znについては, 高温で還元されやすいが, ZnOは1300°C付近から昇華するため, ZnあるいはZnOとして蒸気になる可能性がある。

灰溶融の場合は焼却灰に含まれる主にアルカリ金属が溶融状態で塩化物となり蒸気になるため, 溶融飛灰の主成分は水溶性のNaCl, KClなどアルカリ金属塩化物であり, さらに揮発しやすい不溶性のZnOや水への溶解度が低い  $PbCl_2$ などが含まれる。蒸気のみが急冷されたものなので, 図4のSEM

写真A, Bに見られるように, ほとんどが球状粒子である。水洗処理により, NaCl, KClは液相へ溶解し, ZnO,  $PbCl_2$ などが固相に残るため重金属を濃縮することが可能となる。

表4 各化合物の融点と沸点

化学式	融点(°C)	沸点(°C)
NaCl	801	1413
KCl	770	1500
Pb	327.5	1740
$PbCl_2$	501	950
PbO	886	1470
Zn	420	907
CaO	2572	2850
$SiO_2$	1550	2950
$Al_2O_3$	2054	2980±60

ガス化溶融の場合は, 蒸気になりやすい成分であるNaCl, KClに加え, 焼却残渣成分が同時に排ガスに含まれ溶融飛灰になるため, 焼却灰の主成分であるCaやSiが排ガスに含まれ溶融飛灰となる。そのため図4のSEM写真C, Dに見られるように蒸気の急冷による球状微粒子だけでなく, 不定形の焼却残渣微粒子を含んでいる。  $CaSO_4$ や  $SiO_2$ などは水への溶解度が低いため, 水洗試験での溶解率が低く, 重金属の初期濃度が低く他の成分の溶解率が低いため, 重金属を濃縮するのは困難である。

#### 5. まとめ

北海道内の灰溶融3施設, 直接ガス化溶融6施設で発生したごみ溶融飛灰の化学成分分析, 結晶相の同定, 水洗試験を行い, 以下の知見を得た。

1. 化学組成および同定された結晶は各施設ごとに異なるが, 灰溶融同士, 直接ガス化溶融同士では, 似た傾向を示す。
2. 灰溶融, 直接ガス化溶融ともに, Na, K, Clを多く含み, 結晶相としてNaCl, KClが同定された。
3. 灰溶融では, 直接ガス化溶融に比べ, Zn, Pbの含有率が高い。
4. 直接ガス化溶融では, 灰溶融に比べ, Si, Caの含有率が高く, 結晶相として  $CaSO_4$ ,  $CaCO_3$ が同定された。
5. 水洗によって灰溶融の溶融飛灰は重金属の濃縮が可能であるが, ガス化溶融の溶融飛灰では困難である。

今後はこれらの結果を踏まえ, 効率的な処理システムの開発に取り組む予定である。

## 引用文献

- 1) 長野伸泰ほか：一般廃棄物溶融スラグの化学性状に関する研究，北海道立工業試験場報告，No.306，pp.47-53，(2007)
- 2) 原田幸明：都市鉱山日本の資源量評価，「都市鉱山」平成20年度北海道資源・素材フォーラム資料，(社)資源・素材学会北海道支部，pp.27-35，(2009)
- 3) 大迫政浩，肴倉宏史：将来の循環型社会像からみた溶融飛灰・溶融メタルの山元還元の意味，「溶融飛灰の資源化技術」講習会教材，pp.1-9，社団法人日本機械学会(2009)
- 4) 野田眞治：三池製錬における溶融飛灰からの重金属回収，同書，pp.29-32
- 5) 平岡正勝，酒井伸一：ごみ焼却飛灰の性状と処理技術の展望，廃棄物学会誌，Vol.5，No.1，pp.3-17，(1994)
- 6) 一般廃棄物処理事業実態調査結果の概要（平成20年度実績）北海道環境生活部環境局循環型社会推進課，(2010)
- 7) 岡田敬志，松籐敏彦，東條安匡：Ca，Si含有量に基づく溶融飛灰からPb，Zn回収方法選択に関する研究，廃棄物学会論文誌，Vol.18，No.1，pp.8-19，(2007)
- 8) (社)日本金属学会編：金属化学入門シリーズ第1巻 金属物理化学，277PP.，(1996)

## 謝辞

本研究を行うにあたり，道内の各ごみ溶融固化施設に溶融飛灰の提供を受けました。また，本研究で使用したX線回折装置は，財団法人JKAの補助事業により整備されました。記して感謝いたします。