【 論 文 】

焼却飛灰に関する新しい焼成無害化プロセスの実証

松 野 基 次*・友 田 勝 博*・川 本 孝 治*・中 村 崇**

【要 旨】 都市ごみ焼却炉飛灰は特別管理廃棄物として指定されており、処分にあたっては無害化が義務づけられている。無害化技術としては特に無害化の信頼性および環境安全性が強く要求されている。また種々の溶融炉から生じるスラグ類は確実な活用を目指してさらなるリサイクル技術の開発が求められている。本研究では、都市ごみ焼却炉飛灰の処理およびスラグ類の混合処理に関し、製錬技術を応用した新しい無害化焼成技術を開発し、実証に成功したので報告する。具体的処理方法は、当該飛灰を成形後、ロータリーキルンにより焼成無害化するとともに、焼成物を有効活用しやすい材料として回収し、かつ二次飛灰を製錬二次原料化する。本技術の特徴は、焼成回収物が、環境安全性の高い、かつ強度が改善されたペレットとして得られ、さらに二次飛灰も山元還元できる点にある。試験は処理能力 100 kg/時間の試験設備を用いて種々の飛灰組成について行った。

キーワード：焼却飛灰，重金属塩化物揮発，リサイクル，焼成法，ロータリーキルン

1. は じ め に

都市ごみ焼却炉飛灰は鉛等の重金属を多量含有することから特別管理廃棄物に指定され、処分に際して無害化が義務づけられている。無害化技術に関しては旧厚生省から複数の技術が指定されているが、重金属の除去の程度や pH 変動への対応性、長期安定性などいくつかの課題も有しており、環境への安全性の高い、信頼できる新技術が求められている。同時に埋立処分場逼迫問題の対応策の一つとしてシリカ、アルミナ等の残渣成分の有効活用も課題であり、これらリサイクル技術の開発も求められている。またスラグ類に関しても将来にわたって確実なリサイクルのためにさらに低レベルの重金属濃度、あるいは利用しやすい新しい形状や機能を有する技術が求められている。本報告では塩素を多量含む飛灰の焼成技術、および含有塩分を活用した重金属揮発分離技術、さらには残渣成分から強度の高いペレットを製造する技術、

飛灰を活用したスラグの同時処理技術等の新技術に関する実証について報告する。なお本新技術の新規性は既存技術として存在する、酸化雰囲気下の強制塩化揮発技術¹⁾や、残留重金属が高くかつ産出ペレット強度が 30 kgf/cm² 程度と比較的小さいキルン焼成法²⁾とは異なり、飛灰含有塩素を合理的に活用してかつ重金属を低レベルまで除去可能な塩化物揮発法であり、同時にベッド層の雰囲気と比較的弱い還元性 (FeO 安定領域) に維持するだけで他の重金属も揮発除去し、さらに強度を有する焼成ペレットを直接得ることができるものである³⁻⁷⁾。本報告は別途報告したこれら新技術の概要と実証化に成功した内容に関するものである。

2. 処理方法の概要

本開発プロセスは、Fig. 1 に概略図で示したが、おおむね以下の各工程から構成される。

- ① 処理工程：焼却飛灰に少量の添加剤を加えて低融点組成を避けた適切な配合組成とし、混合後水を加え混練成形して乾燥する。
- ② 焼成工程：1,000℃ 以上に加熱して、ダイオキシン類を熱分解し、重金属は揮発除去して無害化し、焼結して強度が高いペレットを得る。
- ③ 排ガス処理工程：排ガスは 200℃ 以下まで急冷し、

原稿受付 2003.9. 3 原稿受理 2004.7. 24

* 住友金属鉱山(株) エネルギー・環境事業部

** 東北大学多元物質科学研究所

連絡先：〒105-8716 東京都港区新橋 5-11-3

住友金属鉱山(株) エネルギー・環境事業部 松野 基次

E-mail: mototsugu_matsuno@ni.smm.co.jp

Fig. 1 Flow sheet of the fly ash treatment process

揮発分離した重金属類はバグフィルターにより二次飛灰として回収し、残留ダイオキシン類を活性炭により吸着除去する。

- ④ 二次飛灰処理工程：湿式処理等により金属濃縮を行い、亜鉛・鉛等を製錬原料として回収する。

3. 試験設備および試験方法

飛灰処理系試験設備は、焼却飛灰と添加剤を混合するミキサー、粉碎用振動ミル、成形設備、乾燥設備、焼成用ロータリーキルン等で構成される。焼成キルン設備の模式図を Fig. 2 に示した。試験設備設計能力は 100 kg/H、キルン寸法は内径 900 mm $\times$ 12 mL、装入物と排ガスは向流式、加熱用燃料は LPG である。

試験に使用した焼却飛灰は、ある程度幅広い組成を持つ飛灰に対応できる技術を開発する目的から特徴ある 3

Fig. 2 Schematic diagram of the kiln

種類の焼却飛灰を使用した (Table 1)。重金属の分析は全溶解法—ICP 法 (酸 $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HClO}_4 + \text{HF}$) による完全分解法であり、通常用いられる塩酸 (1 mol/L) 重量体積比 3% で溶出する部分溶解法とは異なる)、塩素は硝酸分解による硝酸銀適定法による。またベッド層中ガス分析は瞬時キルンを停止し、シェルに設けたノズルからサンプリングパイプを装入し吸引採取して行った。添加剤はベントナイト、ヘマタイトのほか、組成調整材として石灰 (SiO₂ 54%, Al₂O₃ 20%) を使用し、標準添加量としてそれぞれ 3%, 3%, 20% とした。また水分添加は約 10%, ペレット乾燥は 200°C の熱風を使用し、乾燥時間は約 40 分とした。キルンの標準回転数は 2 rpm、滞留時間は 2 時間、焼成温度はおおむね 1,050°C で実施した。キルン内温度測定はキルン内に設置した熱電対を使用した。分析用サンプルは各試験ごとに 20 個無作為に採取し、粉碎混合した。また本実証試験は基礎試験で調査した各要素 (組成、装入量、温度、回転数、添加剤など) の影響を確認しつつ、または再現性なども含めて実施した。各要素の影響については別途報告予定であるが、キルン焼成法の実証試験ではこれら要素の影響はあるもののいずれも良好な結果を得たことから、商用技術として重要である、条件変動に対応力のある技術であることが確認された。

4. 試験結果および考察

4.1 重金属の揮発分離 (無害化 1)

焼成によって得られたペレットの残留重金属を全溶解

Table 1 Typical chemical compositions of the fly ash used in the tests (Unit: %)

Type of fly ash	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CdO	ZnO	PbO	SO ₃	Cr	Cl
A	10.2	5.8	1.3	15.8	12.7	12.0	0.01	1.3	0.2	10.8	0.03	23.8
B	1.3	3.5	0.8	39.6	3.9	4.0	0.004	0.3	0.1	3.7	0.01	13.3
C	20.2	13.0	1.5	17.0	9.1	8.5	0.02	2.4	0.8	4.8	0.03	13.0

Each ash is produced at stoker-type incinerator, capacity of 150 ton/day

A, C: EP ash: Ash collected with the electric precipitator

B : Ca ash: Ash collected with the bag filter to which slack lime added

Fig. 3 Residual amount of Pb in roasted pellet

Fig. 4 Residual amount changes of elements in pellet through rotary kiln

法で分析しても、鉛については Fig. 3 に示すように、すべて日本の土壤汚染対策法の基準値 150 ppm 未満を満足する結果が得られた。特にカドミウムについてはすべて 10 ppm 未満であった。

Fig. 4 にキルン内焼成過程におけるペレット中各成分の残留濃度の推移を示した。アルカリ金属成分は徐々に減少し、塩素はこれらと同様徐々に減少した後、950°C 付近から独自の急減を示した。また鉛は塩素とはほぼ同様な傾向を示し高温領域でやはり急激に減少した。

アルカリ金属成分は溶融が進むとともに塩化物形態のまま徐々に揮発する一方、並行して分解反応も進み、式(1)により HCl ガスを発生しているものと思われる^{2,3,6}。また SO₂ ガスにより HCl ガスの生成が促進されることから式(2)の反応も可能性がある³⁻⁶。また 950°C 付近では、式(1)の反応も活発化し、Fig. 4 のような急激な塩素の減少が起こるものと思われる。

これら反応の温度依存性および Fig. 4 の塩素挙動から比較的低温度部では式(2)、比較的高温部では式(1)の反応が主体的であることが推察される。いずれにしる鉛はキルン内で生成するこの HCl によって塩化され、PbCl₂ 化合物で揮発しているものと思われる、非常に低い濃度まで減少していることがわかる。

一方カドミウムは 900°C ~ 1,000°C 以上の高温部で急激に減少しており、本キルン焼成法では焼成条件の変化にもかかわらず安定して揮発除去されていることがわかる。熱力学データから判断すると金属状態で揮発していると考えられる。亜鉛は 1,000°C ~ 1,050°C 付近でわずかに減少している。本試験では比較的低温度領域の塩化水素分圧が低く (10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ atm)、亜鉛の塩化反応が起こりにくいことから、亜鉛の揮発は金属亜鉛によるものと思われる。亜鉛の揮発促進には 900°C 以下の中温度領域における CaCl₂ の添加などの塩化促進策あるいはより高温部による還元揮発促進策が適当と思われる。本試験雰囲気は亜鉛の還元揮発が充分発生するものではなく、各温度の実測値は Fig. 11 に示したとおりである。

4.2 重金属溶出防止（無害化2）

焼成ペレットの溶出レベルは、当該ペレットが種々の用途に使用できることが前提であることから、土壤環境基準値 (Pb, Cd: 0.01 mg/L 未満, Cr: 0.05 mg/L 未満) を満足することが必要である。鉛の溶出結果を Fig. 5 に示したが、設計能力で焼成した場合、他の条件が変化しても環境基準を満足する極めて実用的な技術であることが実証試験で確認できた。これは鉛残留量が非常に低レベルまで減少したこと、および焼結が進み残留鉛がメタ珪酸鉛のような安定した形態となることによるものと考えられる。また環境庁告示 46 号試験結果から代表的な焼成ペレットサンプルを選定し (溶出値が 0.00 n mg/L のサンプルおよび 0.0 nmg/L のサンプル)、米国環境保護庁が定める毒性溶出試験法 (TCLP; Toxicity Characteristic Leaching Procedure) によ

Fig. 5 Result of Pb elution

Fig. 6 Elution of cadmium

る評価結果でも、充分基準を満足した。さらに酸性雨を想定した溶出試験 (pH 4) でも 0.01 mg/L 未満を満足する結果が得られた。カドミウムについても土壌汚染防止法環境基準を充分満足する結果が得られた (Fig. 6, 焼成温度は出口端から 1.5 m 内部で測定)。クロムも特に酸化により 6 価にならないかぎり 0.05 mg/L を超える溶出は見られず、焼成後残留 C が 0.2% 以上であれば良好であることが実証された。

以上より、本技術の適用により、焼却飛灰を高度に無害化できることが確認できた。

4.3 骨材の強度向上

得られた焼成ペレットを用いてコンクリート二次製品

Fig. 7 Conceptual drawing of strengthening mechanism (Formation of low-melting-point oxidized molten phase, which goes into the space among the particles and covers them→Progress of roasting)

を試作し、JISA 5002 HB-421 に相当し、強度を充分満足する軽量化製品が得られることが確認できた。ペレット強度の発現は高温部の焼結反応によるものであるが、一連の焼成過程としては塩分融体の浸透および比較的高温部のスラグ化反応が重要である。

Fig. 7 にメカニズムの概念図を示した。Na₂O, SiO₂ などが fayalite (Fe₂SiO₄ 固溶体) 主体の比較的低融点

Fig. 8 Examined compositions and strength results

Table 2 Typical assay of sintered pellet

(Unit: %)						
Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Pb	Cd	Zn
24.5	38.6	16.9	2.7	< 0.001	< 0.001	0.9

熔融相を形成し、この融体が液相焼結を促進させる。これらはソーダ培焼技術や液相焼結技術を応用したものである。

強度におよぼす組成の影響を示す例として、Fig. 8 にペレット調合時の組成と圧潰強度の関係を示す。Mullite (Al, Si からなる複合酸化物)、Corundum (Al₂O₃ 固溶体) 領域で非常に高い平均一軸圧潰強度 (70 kgf 以上) のペレットが得られる。これらの領域は融点が高過ぎず焼成操作が可能となる比較的高めの領域であり、かつ昇温に伴う融体発生量が少なく、高温の焼結が可能な領域である。

以上より、組成の異なる多くの灰類に対し、調合により適性領域 (Fig. 8) にすることにより高強度骨材が得られることがわかる。Table 2 には焼成ペレットの分析例を示した。

4.4 スラグの同時処理

骨材の焼結反応には液体相が重要な役割を果たしている。製錬スラグなどは本焼成法の安価な鉄源代替材として期待できることや、逆にこれらスラグ類のリサイクルへの改質がより必要な場合など、飛灰類との同時処理が可能と思われる。

Fig. 9 に鉛系製錬スラグ添加による試験結果をヘマトイト添加の場合と比較して示した。鉄分は FeO の形で供給されるため、熔融相の形成はむしろ比較的安定しており、低い鉄濃度でも安定したペレット強度が得られた。なお、液体量の過剰な生成を抑制する鉄分の上限濃度も状態図の検討から推定されるが、正確にはこれら状態図の詳細な情報が必要である。

4.5 ダイオキシン類の無害化

焼成ペレット中のダイオキシン類の残留量は 0.1 ~ 0.2 pg-TEQ/g (自然界と同等以下) であり、本焼成技術により充分分解除去できることが実証された (灰中含有量 2 ng・TEQ/g)。一方、排ガス中のダイオキシン類濃度は活性炭吸着塔を使用することでダイオキシン類対策特別措置法の基準値である 0.1 ng-TEQ/Nm³ 未満を達成できることが実証できた (実測値 0.042 ng-TEQ/Nm³)。これは一般的に用いられている排ガス処理装置で目標が達成されたことを示すものである。

Fig. 9 Relationships between content of hematite in dry pellets and compressive strength of sintered pellets

4.6 二次飛灰処理

二次飛灰処理技術開発において回収対象とする主要有価金属は亜鉛と鉛である。焼成試験で発生する二次飛灰について、水量 0.5 m³/バッチ (二次飛灰 50 ~ 100 kg/バッチ) 規模の能力を持つ湿式処理実証設備で焼却飛灰から揮発分離した亜鉛、鉛の製錬原料化試験を行った。試験方法は Fig. 10 に概要を示したが、水による溶解・ろ過および不溶物の酸溶解・ろ過などからなる。その結果、本処理により亜鉛が 40% 以上に濃縮され、かつ塩素濃度の低い含亜鉛物が回収でき、製錬原料化が可能であることが実証された。二次飛灰および処理回収物の組成を Table 3 に示した。なお ISF (Imperial Smelting Furnace) 処理の場合は亜鉛、鉛の分離は不要でありより簡便法となる。

また原料の亜鉛含有量が高く有価物回収が目的の場合は本焼成技術の運転条件の一部修正、すなわち低温領域における塩化水素ガス分圧の向上あるいは高温領域における還元雰囲気強化により可能である。Fig. 11 には本無害化技術の標準的なガス条件の推移を示した。CO₂/CO 実測値は融融体が生成する温度領域では FeO

Fig. 10 Treatment flow of secondary fly ash

Table 3 Typical assay of secondary ash and recovered precipitation by hydrometallurgical treatment (unit: %)

	Zn	Pb	Fe	Cd	Cr	K	Na	Cl	F	Ca	Si	Al
Secondary ash	2.3	0.8	0.6	0.04	0.02	34.1	20.2	40.0	0.02	0.5	0.4	0.2
Recovered Pb ppt*	1.3	13.8	11.4	< 0.01	0.36	7.9	1.2	1.8	0.11	4.3	7.4	4.5
Recovered Zn ppt*	42.8	0.6	0.5	0.12	0.03	0.1	1.0	1.5	0.04	0.3	1.0	0.6

*ppt: precipitation

Fig. 11 Transition of the atmosphere in a kiln bed layer

安定領域にあることがわかる。また酸化雰囲気（例：ガス層酸素濃度 8 %）の場合、これら温度領域では CO_2/CO 値は Fe_2O_3 安定領域であり、溶融体が生成しにくいことを示している。

本金属回収物に関しては、使用飛灰中金属含有量が低く、今回 SiO_2 成分などを同時に回収する方法としたため、それらの成分の割合が高い結果となった。

5. ま と め

- ① 低融点物質を伴う焼成技術を開発し、かつ広範囲の飛灰組成においても適切な調合により焼成が可能であることを大型実証炉で実証した。
- ② 重金属残留量および溶出量が土壌汚染対策法の環境基準値を充分下回る新しい無害化技術を開発し実証した。
- ③ 70 kgf/cm² 以上の高い強度を有する焼成物を得る新しい焼成技術を開発し実証した。
- ④ 灰中含有塩分の活用、適正処理組成領域の限定、

焼成過程で生じる溶融体利用など、焼却飛灰の無害化技術およびリサイクル技術のメカニズムを解析し実証した。

なお本研究は新エネルギー産業総合開発機構および資源・環境センターとの共同開発テーマ「焼却飛灰からの有価金属回収・無害化技術開発」の一部である。

参 考 文 献

- 1) 大西賢二：熔融飛灰資源化に関する実証実験について、第 1 回熔融飛灰資源化シンポジウム講演要旨集，早稲田大学（2003）
- 2) 新井正英，中村州一，江口信也，西根秀平：造粒焼成技術を用いた焼却灰リサイクルシステム（その 2），第 25 回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集，II-3-9, pp.137-139（2004）
- 3) 高橋純一，友田勝博，松野基次：都市ごみ焼却飛灰の無害化と有価金属回収技術の開発（第 4 報），資源・素材学会平成 13 年度秋季大会要旨集，D 4-2, pp. 229-232（2001）
- 4) 友田勝博，松野基次：焼成法による焼却飛灰の無害

- 化・骨材化技術開発, 第13回廃棄物学会研究発表講演論文集, B8-3, pp. 507-509 (2002)
- 5) 岩沢こころ, 山口 周, 岡部 徹, 前田正史: ダスト高温乾式処理におけるアルカリ硫酸塩の影響, 資源・素材学会平成13年度秋季大会要旨集, D5-4, pp. 261-263 (2001)
- 6) S. Yamaguchi, K. Iwasawa and M. Maeda: Chlorination in pyrometallurgical processing of solid wastes, TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting, Vol. 2, Luleå, Sweden, pp. 457-462 (2002)
- 7) M. Matsuno, K. Tomoda and J. Takahashi: Development of Process for Recycling Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerators by Roasting, TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division Meeting, Vol. 2, Luleå, Sweden, pp. 473-480 (2002)

A New Fly Ash Treatment Proposal and Practical Tests of Pilot Plants

Mototsugu Matsuno*, Katsuhiro Tomoda*, Kouji Kawamoto* and Takasi Nakamura**

* Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.

** Department of Institute of Multidisciplinary Research
for Advanced Materials, Tohoku University

† Correspondence should be addressed to Mototsugu Matsuno:
Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.
(5-11-3 Shimbashi 5-chome, Minato-ku, Tokyo, 105-8716 Japan)

Abstract

Fly ash generated from municipal solid waste incinerators is designated as specially controlled waste in Japan, and there is a legal obligation to make it harmless before disposal. Technologies for making wastes harmless require excellent reliability and environmental safety. Slag is generated as a byproduct of various types of melting furnaces, and technologies are required for effectively recycling it as a useful resource. This paper reports new technologies developed for treating incinerator fly ash and making them harmless by applying metal smelting technologies. The paper also presents a new technology for mixed, simultaneous treatment of fly ash and slag. In the newly developed fly ash treatment process, fly ash is formed into pellets, and baked in a rotary kiln to make it harmless. The baked product is recovered as a material that can be easily used effectively in various applications. In addition, secondary fly ash is treated to recover sub-materials for metal smelting. These technologies are characterized by the fact that the baked products are obtained as pellets that have excellent environmental safety and enhanced strength, and secondary fly ash is also effectively recycled as a smelting material. Experiments were performed on fly ash of various compositions using experimental equipment that had a treatment capacity of 100 kg/hour.

Key words: incinerator fly ash, chloride volatilization, recycling, roasting, rotary-kiln