【 論 文 】

灰溶融炉における廃プラスチック混焼による重金属揮散促進

河 上 勇*・玉 井 良 孝*・黒 豆 伸 一**

【要 旨】 ロータリーキルン式灰溶融炉の実用機と実証試験機のデータ解析では、投入物中の可燃分が多い程、スラグ中鉛含有量が低下する傾向がある。これは、灰の近傍での燃焼が局所的な高温や還元雰囲気を形成したり塩化水素を発生するために、灰中重金属類の還元揮発や塩化揮発などが促されるためと考えられる。そこで、灰溶融炉を模擬したラボテストを行い、廃プラスチック混合率と飛灰混入率を変化させて、重金属揮散への影響等について調査した。その結果、飛灰混入率が低くなると、鉛やカドミウムなどの揮散率が大幅に低下し、スラグ中重金属が高濃度になる傾向が観察された。こうした領域において、廃プラスチック添加による重金属の揮散促進効果が顕著であった。スラグ再資源化の際に最も懸念される「土壌汚染対策法に係る試験法における鉛濃度 150 mg/kg 以下の規制値」に対しても、廃プラスチックなしの場合に比較して廃プラスチックを混合した場合では、明らかにスラグ品質改善効果が確認された。これらのことから、灰溶融炉における廃プラスチック混焼は、スラグ品質管理上の有効な対策手段となり、ケミカルリサイクルと見なすことができると考えられる。

キーワード： 灰溶融、廃プラスチック利活用、スラグ中重金属、重金属揮散促進、ケミカルリサイクル

1. は じ め に

自治体が収集・異物除去・梱包・保管した容器包装廃棄物の「その他プラスチック」は、事業者の負担で油化や高炉還元剤等にケミカルリサイクル¹⁻³⁾されている。この「その他プラスチック」を同じ自治体が灰溶融炉にて利活用できれば、梱包・保管・輸送コストの低減、灰溶融炉燃料費節減など大幅に経済性が向上する。また、製鉄所など再資源化先では、塩化ビニールなど資源化不適物を除去し、産業廃棄物として埋立処分している⁴⁾。こうした「再資源化過程での埋立物発生に伴う環境負荷」や、「長距離輸送中のトラック排ガスなどの環境負荷」も考えると、自区内灰溶融炉での廃プラスチック利活用は、経済面のみならず環境保全の面でも良い効果を

持つ可能性がある。

一方、燃料式灰溶融炉では、焼却灰に対してかなりの比率で廃プラスチックを混合投入しても、安定した運転ができる。そのため、大幅な燃費の節減を実現しつつ、より良質なスラグを得ることができる⁵⁻⁷⁾。自治体の灰溶融施設では、ごみ焼却灰以外に粗大ごみ破砕残渣やリサイクル施設残渣を受け入れているところが多い⁸⁾。適切な運転管理の下で廃プラスチックや下水汚泥など可燃物を適量で定量供給している例では、排出ガス性状やスラグの品質に悪影響がなく、ダイオキシン類も極めて低く制御されている⁹⁾。また、バーナのみを熱源とした「単純な燃料式灰溶融」と比べて、汚泥や廃プラスチックなどを焼却して溶融する「可燃分混焼+燃料式灰溶融」の場合には、灰の近傍で局所的な高温や還元雰囲気あるいは塩化水素発生などが起こり、灰中の重金属の還元揮発や塩化揮発を促す効果があると推測される。つまり、廃プラスチックの混焼は、スラグ中重金属含有量を低減させてスラグ品質を向上させる可能性がある。このことは、高炉でプラスチックを還元剤代替に利用するのと同様のケミカルリサイクルであると考えられる。

そこで、灰溶融炉の実用機ならびに実証試験機での関連データを整理して、可燃物混合率とスラグ中重金属含

原稿受付 2004. 8. 2 原稿受理 2005. 6. 20

* 住友重機械工業(株) プラント・環境事業本部

** (株)住重環境分析センター

連絡先：〒 141-8686 東京都品川区北品川 5-9-11

住友重機械ビル 5F

住友重機械工業(株) プラント・環境事業本部

環境施設事業センター 河上 勇

E-mail: lsm_kawakami@shi.co.jp

有量の関係を調べるとともに、熔融炉を模擬したラボテストにより各種パラメータ（廃プラスチック混合率、プラスチック中塩素分、飛灰混入率）がスラグ中重金属含有量に及ぼす影響を明らかにする目的で調査を行った。なお、従来のスラグ品質や重金属揮散に関する研究事例¹⁰⁻¹⁵⁾では、「熔融炉形式、熔融温度、熔融炉内雰囲気、処理対象物の成分、重金属化学形態、熔融スラグ炉内滞留時間など」が関係要因としてあげられたが、本調査は、プラスチック混焼による影響に着目している点で、従来の報告例と異なっている。

今後、スラグの再資源化がますます盛んになり、熔融施設ではスラグの品質安定化が重要な管理項目となる。本研究を通じて、スラグ品質向上に関する有益な知見を得たので、以下に報告する。

2. 熔融施設の関連データ整理

2.1 熔融施設の概要

Table 1 に、熔融施設の概要を示す。実用機、実証試験機はともに、ロータリーキルン式熔融炉で Fig. 1 の熔融炉説明図に示すとおり、廃プラスチックや下水汚泥等の可燃物と焼却灰を、キルン内で同時に焼却・熔融して熔融スラグとし、水封コンベヤにて水砕スラグとして排出する。

2.2 実用機調査実験時のデータ

筆者らが実施した調査実験報告⁹⁾から、重金属関連についてのデータを以下にまとめた。Table 2 に処理対象

物の分析値を、Table 3 には熔融スラグの分析値を示す。この熔融施設では、複数のごみ焼却施設から搬入された焼却灰（主灰）と集塵灰（脱塩残渣を含む飛灰）をビットに受入れ、クレーンにて混合しながら目開き 150 mm のスクリーンによる簡単な前処理のみで熔融炉へ供給している。下水汚泥は、熔融炉の廃熱を利用して水分を約 50% まで乾燥したのち投入し、廃プラスチックは $\phi 30$ mm $\times$ 50 mm 程度に圧縮成形された状態でビットに受入れ、クレーンにて他の処理対象物と一定比率になるように投入している。この調査実験では各 RUN 毎に処理物の投入割合（湿重量%）を大幅に変えて性能確認したが、「焼却灰最少」とした RUN 1（灰 20：汚泥 62：プラ 18）、「通常の混合比」の RUN 2（灰 34：汚泥 52：プラ 14）、「下水汚泥なし」の RUN 3（灰 79：汚泥 0：プラ 21）ともに、ほとんど同様の熔融炉温度 1,573 ～ 1,623

Fig. 1 Rotary kiln type ash melting furnace

Table 1 Description of plants

Plant name	Waste treatment center (Commercial plant)	Multiple purpose furnace (Test plant)
Capacity	2 lines $\times$ 50 ton/ 24 h = 100 ton/day	1 line, 10 ~ 15 ton/ 24 h
Type	Rotary kiln type ash melting furnace	
Treatment and melting objects	Bottom ash and fly ash from MSW incineration plant, sewage sludge, waste plastics, waste tire, medical waste	Bottom ash and fly ash from MSW Incineration plant, sludge, waste plastics, various industrial waste
Molten slag discharge and treatment	Slag conveyor with water bath, post slag treatment equipment (crusher, magnetic/aluminum separator) for recycling	Slag conveyor with water bath

Table 2 Composition of sewage sludge and incineration residue

	Ignition loss unit (%)	CaO/SiO ₂ —	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe (%)	S (%)	Cl (%)	Na (%)	K (%)	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Hg mg/kg	As mg/kg	Se mg/kg	Dioxin ng-TEQ/g	Note
Sewage sludge	67.4 56.9	0.54 0.87	9.1 11	3.4 3.6	4.9 9.1	1.0 1.1	1.6 2.0	1.10 1.60	1.2 2.9	0.34 0.71	0.23 0.59	131 790	3.7 12.0	45 60	0.77 0.90	9.4 17.0	1 < 1	0.015 0.019	RUN 1 RUN 2
Incineration residue	6.1 3.5 3.7	0.68 0.72 0.56	29 30 34	17.8 14.3 15.0	19.6 21.6 19.0	3.0 5.0 2.5	5.4 0.43 5.0	0.29 2.8 0.33	1.8 2.9 1.8	2.40 2.90 3.30	1.10 1.10 1.10	820 890 630	6.8 10.0 6.1	170 180 130	0.13 0.57 0.20	6.0 4.4 2.7	< 1 < 1 < 1	0.31 0.28 0.28	RUN 1 RUN 2 RUN 3

Table 3 Heavy metals and dioxin concentration in molten slag

	Heavy metals (mg/kg)						Dioxin ng-TEQ/g
	Pb	Cd	Cr	Hg	As	Se	
RUN 1	38	< 1	400	< 0.02	3	< 1	0
RUN 2	100	1.3	390	< 0.02	3	< 1	0
RUN 3	99	< 1	210	< 0.02	3	< 1	0

K に安定した運転となった。

Table 4 に、プロセス内の重金属の収支推定値と揮散率近似値を示す。重金属の収支は、各部の流量と濃度分析値 (n=1~3) から推定計算したもので測定誤差を含む上、ボイラ等での沈降灰や系内残留部分などをゼロと見なす近似をしているが、各金属の概略の挙動を把握することができる。

ここでは重金属の揮散率近似値 (%) を、下式により計算した。

$$\text{揮散率近似値 (\%)} = \frac{100 \times (\text{飛灰持出し量} + \text{排ガス持出し量})}{(\text{スラグ持出し量} + \text{飛灰持出し量} + \text{排ガス持出し量})} \quad (1)$$

また、可燃物混入率 (%) は、乾物基準にて下式により計算した。

$$\text{可燃物混入率 (\%)} = \frac{\text{可燃物乾物重量} \times 100}{(\text{可燃物乾物重量} + \text{不燃物乾物重量})} \quad (2)$$

Fig. 2 に、可燃物混入率と重金属の揮散率近似値の関係を示す。金属別に溶融処理プロセス内の挙動を見ると、Cr は大部分がスラグ中に残留し、その他の重金属は飛灰に移行している。水銀についても、粉状活性炭によっ

Fig. 2 Relationship between combustible mixing rate and vaporization rate of heavy metal

て吸着除去されており、排出ガスへの移行は極めて少ない。本実験条件の範囲では、Cd, Hg, Se については十分に高い揮散率近似値であるため可燃物混入の影響は不明であるが、As については可燃物混入率の増大に伴って揮散率近似値が高くなり、Pb もややそのような傾向である。

2.3 その他の関連データ

Table 5 に、同じ実用機の前記以外のデータと実証試験機のデータをまとめた。実証試験機は、オイルバーナのみを熱源とした標準モードと、廃プラスチックや木屑の混焼率を変化させた試験時のデータから、可燃物混入率とスラグ中 Pb 含有量の関係について整理した。

Table 4 Mass balance and rate of vaporization for heavy metals

			Pb	Cd	Cr	Hg	As	Se
RUN 1	Input (g/h)	Incineration residue	240	2.3	48	0.27	1.3	0
		Sewage sludge	340	5.8	39	0.61	9.5	0.37
	Output (g/h)	Molten slag	22	0	230	0	1.5	0
		Fly ash	470	14	6.9	0.6	3.8	0.38
		Emission gas	0	0	0.5	0	0	0
Rate of vaporization (%)			96	100	3	100	72	100
RUN 2	Input (g/h)	Incineration residue	470	4.6	96	0.54	2.6	0
		Sewage sludge	340	5.8	39	0.61	9.5	0.37
	Output (g/h)	Molten slag	85	1.1	330	0	2.3	0
		Fly ash	920	20	12	1.2	3.6	0.29
		Emission gas	0	0	0.4	0	0	0
Rate of vaporization (%)			92	95	4	100	61	100
RUN 3	Input (g/h)	Incineration residue	810	7.9	170	0.94	4.6	0
		Sewage sludge	0	0	0	0	0	0
	Output (g/h)	Molten slag	99	0	210	0	2.7	0
		Fly ash	1080	23	11	1.2	3.6	0.3
		Emission gas	0	0	0	0	0	0
Rate of vaporization (%)			92	100	5	100	57	100

Table 5 Lead in molten slag observed in previous study

			Commercial plant								Test plant									
Operation mode			Usual		with bone meat powder						Basic		Plastic mix			Plastic and wood mix				
Sample No.			U 1	U 2	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6	T 7	T 8	T 9	T 10
INPUT	Incineration residue (wet wt%)		60	59	49	49	49	49	49	49	100	100	84	82	69	57	55	52	49	49
	Waste plastic (wet wt%)		24	24	20	20	20	20	20	20	0	0	16	18	31	19	18	16	16	16
	Sewage sludge (wet wt%)		16	17	13	13	13	13	13	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Bone meat powder (wet wt%)		0	0	18	18	18	18	18	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Waste wood (wet wt%)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24	28	32	35
Rate of mixing of combustibles (D/D mass%)			37	38	45	45	45	45	45	45	5	5	19	21	33	44	46	48	51	51
Pb concentration in molten slag (mg/kg)			29	29	10	6	2	7	6	7	69	77	44	70	69	67	45	45	1	23

Fig. 3 Relationship between combustible mixing rate and Pb content in molten slag

2.4 実用機・実証試験機の既存データ整理と考察

Fig. 3 に、調査実験時データと Table 5 の両方のデータを合わせて、可燃物混入率とスラグ中 Pb 含有量の関係を示す。

Fig. 3 を見ると、実用機は投入処理物の質や運転条件が変化するため、データにバラツキが大きいものの、可燃物混入率の増大に伴って、スラグ中 Pb 含有量が低下する傾向が認められる。さらに、実証試験機のデータは、均一に調整した供試試料を用いているため、より明確な傾向が見られる。

3. ラボテスト

3.1 試験方法

3.1.1 供試試料

K 市のごみ焼却施設 (200 ton/24 h × 2 炉、ストーカ式連続炉) にて、焼却灰 (主灰) 約 30 kg と焼却飛灰 (消石灰・活性炭を含まない EP 捕集灰) 約 30 kg を採取した。主灰は混合縮分して、控試料と水分測定用試料を分け、残り 14 kg を乾燥、篩い分けし粒度別に秤量、それぞれ 2 mm 以下にボールミルで粉碎し、元の重量比にて再混合してラボテストに使用した。

添加・混合用のプラスチックは、低密度ポリエチレン

Fig. 4 Laboratory test device

(Pb = 1 mg/kg を検出、その他の重金属は未検出) と軟質塩化ビニール (Cl = 31.5%, Pb = 2 mg/kg を検出、その他重金属は未検出) を所定の比率に混合して用いた。

3.1.2 試験装置と昇温パターン・炉内雰囲気

Fig. 4 に、試験装置を示す。電気炉は、5 kW 炭化珪素質発熱体を使用した箱型炉 (自社製、内寸法 250 × 600 × 250 mm) で、温度計および雰囲気調整用混合ガス調節器 (N₂, O₂, CO₂) を備えている。磁製ボートは、ハリアルミナ製燃焼ボート (内寸法 14 × 10 × 140 mm) を用いた。主灰・混合灰で 10 g、飛灰で 7 g 入る。

Fig. 5 に、昇温パターンを示す。可燃物を混合しない場合の測定では、1,173 K に保った炉内に試料を装入すると約 20 分で試料の中心部温度は炉内温度に達する。実際のロータリーキルン式熔融炉内部での昇温・熔融の様子を模擬して、1,173 K に 30 分間保持した後、100 分

Fig. 5 Heating pattern of laboratory test

間で1,523 Kまで昇温するようにした。1,523 Kに達した後は、炉外へ取り出し放冷した。

試料中に可燃物がない場合には、本実験装置の炉内雰囲気自在に制御できるが、燃焼を伴う場合は、酸素濃度を実機同様の約3%に保ちながら目標昇温カーブに制御する実験は困難であるため、すべてのケースで炉内雰囲気を大気雰囲気とした。今回の実験では、灰近傍でのプラスチック燃焼の影響に限定して調べるものとし、炉内全体雰囲気が試験ケースによって大幅に異ならないように配慮したが、プラスチック燃焼ガスが約5分間以内に排気されるように、10 L/minの流量にて空気を炉内へ供給した。また、酸素濃度を3%にした実験をプラスチックの燃焼がない標準的な1ケースについて行い、炉内全体雰囲気の違いによる影響も調べた。

3.1.3 試験ケースと調査項目

Table 6に、試験ケースを示す。主灰と飛灰の混合比率は、発生比率である主灰：飛灰＝9：1を基本とし、添加するプラスチックは、その推定発生量を考慮して灰重量100に対して20の添加率、すなわちプラスチック混合率で17%を基準とした。これは灰1 tonあたり200 kgのプラスチック混焼であり、灰溶融に必要な熱量の約50%に相当する。なお、燃料代替率は最大で約70%まで問題なく運転できることを実機にて確認済みである。ここに、

$$\text{プラスチック混合率(\%)} = \frac{100 \times \text{プラスチック}}{(\text{混合灰} + \text{プラスチック})} \quad (3)$$

また、「その他プラスチック」の利活用を想定して、プラスチック中の塩素分は、ごみ質分析値（PET含むプラスチック中塩素分1.77%¹⁶⁾、分別収集プラごみ減容化物中塩素分2.38%¹⁷⁾）を参照し、本テストでは3%を標準とした。したがってTable 6の、ケース③が廃プラスチックを利用しない標準ケースであり、ケース⑥が「その他プラスチック利活用」を想定したケースである。それ以外のケースは、各パラメータの影響を調べるためのもので、各試験ケース間での調査項目は以下の通りである。

Table 6 Laboratory test case (number within circle indicates the case number)

Rate of mixing of plastic (mass%)	0	9		17	
Cl concentration in plastic (mass%)		3	0	3	10
Bottom ash 100%	①				②
Mixture (bottom ash : fly ash = 9 : 1)	③	④	⑤	⑥	⑦
Mixture (bottom ash : fly ash = 8 : 2)	⑧				⑨
Fly ash 100%	⑩				⑪

【調査項目】

- ③-④-⑥：廃プラスチック混合によるスラグ中重金属含有量への影響。
- ⑤-⑥-⑦：廃プラスチック中塩素濃度変化による影響。
- ①-③-⑧-⑩：飛灰混入率による重金属揮散挙動の変化（廃プラスチックなし）。
- ②-⑥-⑨-⑪：飛灰混入率による重金属揮散挙動の変化（廃プラスチック混合時）。
- ①-②：重金属が揮散し難い主灰において、廃プラスチック混焼が及ぼす効果。

3.1.4 分析項目

原灰（主灰、飛灰）について、主成分、重金属含有量（規制6物質：Pb, Cd, Cr⁶⁺, Hg, As, Se）および土壤汚染対策に係る含有量（環告19号）を分析した。全試験ケースのスラグについて重金属含有量を分析し、プラスチック混合率を変化させたケース①、②、③、④、⑥のスラグについては、土壤汚染対策に係る含有量（環告19号）も測定した。また、ケース③（廃プラスチックなし標準ケース）とケース⑦（塩化ビニール・プラスチック添加最大ケース）について、スラグの溶出試験を行った。

なお、電気炉からの排ガスは、捕集も分析もしていない。

3.2 試験結果

磁製ボートに所定の配合で作成したサンプルを入れて、電気炉にて計画どおり加熱処理したところ、飛灰のみを対象としたケース⑩と⑪は1,523 Kの温度では溶融しなかったが、それ以外の①～⑨のケースではすべて溶融スラグ化した。プラスチックを混合した試験では、サンプルを炉内に入れると約3分後に燃焼が起り、ほぼ5分以内で燃え切った。燃焼排ガスは燃焼完了後約5分間で排出して送風された空気に置換し、大部分の時間帯で炉内はほぼ大気雰囲気に保たれた。

Table 7に、原灰の主成分についての分析結果を示す。塩基度（CaO/SiO₂）については主灰が0.4、飛灰が1.4であり、主灰9：飛灰1の混合灰では0.5となる。主灰中のPb含有量が738 mg/kgと比較的高く、土壤汚染対策に係る含有量（環告19号）の値でも310 mg/kgであった。当然ながら原灰のままの主灰は、汚染土壌の基準値（150 mg/kg）をクリアできていない。飛灰の環告19号法による含有量では、Pbが2,200 mg/kg、Cdが330 mg/kgとなり基準値を超えている。また飛灰中に、Cr⁶⁺が4 mg/kg、Seも4 mg/kg検出され、Hgは、主灰に0.5 mg/kg、飛灰に11.4 mg/kg検出された。

Table 8に、原灰およびスラグのPb, Cd, Asの含有

Table 7 Composition of bottom ash and fly ash

	Ignition loss unit %	CaO/SiO ₂ —	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Fe %	C %	Cl %	Cu mg/kg	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Cr ⁶⁺ mg/kg	Hg mg/kg	As mg/kg	Se mg/kg	Note
Bottom ash	5.84	0.4	38.8	13.4	17.1	8.1	3.6	0.6	3,420	738	5	< 1	0.5	10	< 1	Total concentration
Bottom ash										310	2	< 1	< 0.02	3	< 1	With method # 19
Fly ash	—	1.4	17.0	13.8	24.5	1.1	4.5	11.0	1,058	2,950	385	4	11.4	30	4	Total concentration
Fly ash										2,200	330	9	3	21	1	With method # 19
Regulatory value										< 150	< 150	< 250	< 15	< 150	< 150	With method # 19

Table 8 Heavy metal concentration observed in laboratory test

	Pb (mg/kg)						Cd (mg/kg)						As (mg/kg)						Rate** of slag/ash (—)
	Raw ash	Molten slag					Raw ash	Molten slag					Raw ash	Molten slag					
Rate of mixing of plastic (mass%)		0	9	17				0	9	17				0	9	17			
Cl concentration in plastic (mass%)			3	0	3	10			3	0	3	10			3	0	3	10	
Bottom ash 100%	738	690			271	5	5				1		10	18			14	0.89	
Mixture (bottom ash : fly ash = 9 : 1)	959	500 (423)*	451	427	371	300	43	18 (4)*	7	3	4	3	12	12 (13)*	12	11	13	10	0.87
Mixture (bottom ash : fly ash = 8 : 2)	1,180	416			368														0.85
Fly ash 100%	2,950	35			12		385	5			1		30	35			25		0.68

*Under the condition of O₂ = 3 %, N₂ = 97% inside furnace.

**Mass reduction rate = molten slag/raw ash

量と重量減量比（スラグ化率）を示す。ここに、

$$\text{スラグ化率(—)} = \frac{\text{加熱処理後の試料重量}}{\text{加熱処理前の試料重量}} \quad (4)$$

また、加熱処理前後の重金属濃度とスラグ化率から重金属揮散率は式(5)で表される。

$$\text{重金属揮散率(—)} = 100 \times \left(1 - \frac{\text{加熱処理後の重金属濃度} \times \text{スラグ化率}}{\text{加熱処理前の重金属濃度}} \right) \quad (5)$$

スラグ中の Pb, Cd, As は実用機データ (Table 3) と比べてやや高めとなっている。炉内を大気雰囲気としたことがこの原因とも考えられるが、実機該当雰囲気の残存酸素 3 % の場合でも、スラグ中 Pb 濃度は依然としてやや高いことから、供試灰の特性（主灰中の Pb が比較的高濃度、飛灰に脱塩残渣が含まれない）により、スラグ中 Pb がやや高濃度になったと考えられる。Cd については炉内雰囲気の影響が大きく、大気雰囲気では混合灰を溶融したスラグ中に、旧・東京都スラグ資源化指針値 (9 mg/kg) を超える濃度 (18 mg/kg) が検出されたが、酸素 3 % の雰囲気では従来から実機で確認されている濃度レベル (4 mg/kg) となった。こうしたやや高めの濃度になりがちな実験炉内雰囲気条件により、プラスチック混燃による影響が見え易くなっていた可能性があるが、プラスチック混合率が高くなるほど、スラグ中の Pb と Cd 濃度は明確に低下している。As について

は、総量的にほとんどスラグ中に残っており、スラグ化率の関係で加熱処理後の試料中濃度が上がっているようなデータとなった。実用機調査実験時の As のバランス計算でも、スラグ側へ 40 % 程度残るデータとなっており、何らかの安定な化合物としてスラグ中に残留する機構が働いているように思われる。ただし、As の濃度自体は低く、スラグ利用上の各種基準値に対して問題となることはない。

これら以外の分析結果として、スラグ中の Cr⁶⁺（検出限界値：< 1 mg/kg）、Hg（同：< 0.025 mg/kg）、Se（同：< 1 mg/kg）についてはすべての試験ケースで検出されなかった。したがって、廃プラスチック混燃によるスラグ品質への影響は、Cr⁶⁺、Hg、Se に関して、ないといえる。

Table 9 に、各試験ケースのスラグについて、土壤汚染対策法に係る含有量（環告 19 号）の分析結果を示す。Pb 以外の重金属は規制値を十分に下回っている。Pb は規制値 (150 mg/kg) をかろうじてクリアしているが、プラスチック 17 % 混合による低減効果は明らかで、主灰のみの場合で 106 mg/kg から 60 mg/kg に、混合灰の場合で 93 mg/kg から 55 mg/kg に低減している。スラグの溶出試験（環告 46 号）結果は、標準のケース ③ と廃プラスチックも塩素分も最大に混合したケース ⑨ の両サンプルともに、全項目で規制値をクリアしており、この混合率での廃プラスチック混燃によるスラグの重金属溶出への悪影響は認められない。

Table 9 Heavy metal concentration with method # 19 and leaching test observed in laboratory test

Test case No.	Bottom ash : fly ash	Test condition		Heavy metal concentration measured with method # 19 (mg/kg)						Leaching test measured with method # 46 (mg/L)					
		Rate of mixing of plastic (%)	Cl in plastic (%)	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	Hg	As	Se	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	Hg	As	Se
①	10:0	0	0	—	106	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
②	10:0	17	3	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
③	9:1	0	0	3	93	< 1	< 0.02	< 1	< 1	< 0.001	< 0.005	< 0.01	< 0.0005	< 0.005	< 0.002
④	9:1	9	3	3	63	< 1	< 0.02	< 1	< 1	—	—	—	—	—	—
⑥	9:1	17	3	2	55	< 1	< 0.02	< 1	< 1	—	—	—	—	—	—
⑦	9:1	17	10	—	—	—	—	—	—	< 0.001	< 0.005	< 0.01	< 0.0005	< 0.005	< 0.002

3.3 ラボテストについての考察

3.3.1 ラボテストの特性について

本ラボテストは、ロータリーキルン式灰溶融炉実機と比べて、灰の攪拌や火災からの輻射などが無い点で異なるが、スラグ品質に影響する他の要素（運転条件・投入物のバラツキ、他）を極力一定に揃えて、調査対象パラメータによる影響に限定して試験できるという特徴がある。

本ラボテストでの分析データは $n=2$ とし平均値を表示したが、二つのデータ間の偏差はほとんどの場合 5 % 以内であり再現性の高い実験となった。

3.3.2 プラスチック混合による重金属揮散促進効果

Fig. 6 に重金属の揮散率とプラスチック混合率との関係を示す。プラスチック混合率を変化させたケース③-④-⑥を見ると、廃プラスチック混焼の効果が、Pb や Cd の揮散率上昇となって現れている。プラスチック混入率 17 % において、プラスチック中塩素を 0 %, 3 %, 10 % と変化させた試験ケース⑤-⑥-⑦を見ると、追加した塩素により Pb が塩化揮発していることが示唆される結果となった。原灰中の Pb は揮散しやすい飛灰由来が約 3 割であり、揮散にくい主灰由来が約 7 割と

比較的高いため、追加した塩素による塩化揮発効果が明瞭にでたものと考えられる。一方、Cd については塩化ビニールを含有しないプラスチックの添加のみで還元揮発が促され、既に 90 % 以上揮散しているため、追加した塩素分による効果は現れていない。なお Cd の場合は、飛灰由来が 9 割である。

3.3.3 飛灰混入率と重金属揮散挙動

Fig. 7, Fig. 8 に飛灰混入率と Pb, Cd の揮散率の関係を示す。飛灰中の重金属の大部分は、焼却炉の温度レベルで一回揮散した履歴を持っているため、飛灰のみ

Fig. 6 Relationship between plastic mixing rate and vaporization rate of heavy metal (Bottom ash : Flyash = 9 : 1)

Fig. 7 Relationship between fly ash mixing rate and Pb vaporization rate

Fig. 8 Relationship between fly ash mixing rate and Cd vaporization rate

の試験では 98～99% 以上の高率で揮散しているが、主灰のみの試験では揮散率は低い。主灰と飛灰を混合した場合に、相互作用がなければ、主灰由来の重金属は主灰単独試験時の揮散率で揮散し、飛灰由来も同様に揮散することとなり、下式により飛灰混入率を変数とする曲線(図中に点線で Simple mix として示す)となる。

揮散率計算値(%) =

$$\frac{\text{主灰由来濃度} \times \text{主灰揮散率} + \text{飛灰由来濃度} \times \text{飛灰揮散率}}{\text{主灰由来濃度} + \text{飛灰由来濃度}} \quad (6)$$

ここに、

$$\begin{aligned} \text{主灰由来濃度(mg/kg)} &= \text{主灰中重金属濃度} \\ &(\text{mg/kg}) \times (100 - \text{飛灰混入率}(\%)) / 100 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{飛灰由来濃度(mg/kg)} &= \text{飛灰中重金属濃度} \\ &(\text{mg/kg}) \times \text{飛灰混入率}(\%) / 100 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{飛灰混入率}(\%) &= 100 \times \text{飛灰重量} / (\text{主灰重量} \\ &+ \text{飛灰重量}) \end{aligned} \quad (9)$$

Pb の揮散率は、単純混合計算値のカーブより高い値となっており、飛灰との混合で主灰中の Pb が飛灰から塩素の供給を受けて塩化揮発していることを示している。

スラグ中の Cd 濃度について、プラスチック混入なしの混合灰(主灰 9 : 飛灰 1) の溶融では 18 mg/kg となり、主灰単独時の 5 mg/kg、飛灰単独時の 5 mg/kg よりも高く、飛灰由来の Cd の一部が揮散せずにスラグ中へ残留するデータとなった。このことは、Fig. 8 で Cd の揮散率が単純混合計算値より低くなって表現されている。プラスチックを 17% 混焼した場合には、局所的還元雰囲気による Cd の還元揮発が起こっている可能性があり、スラグ中への残留傾向を上回る揮散促進効果となった。

Fig. 7, 8 より、主灰のみや飛灰混合率が低い溶融対象物では、重金属揮散率が低くなっているが、この領域においてプラスチック混焼による Pb ならびに Cd の揮散促進効果が顕著である。実際の灰溶融施設運営において、灰の搬入状況や混合不足等で主灰が偏在した場合などに、スラグ中重金属含有量が変動してスラグ再資源化基準値を逸脱することが危惧される。廃プラスチックの混焼は、こうした主灰偏在時の重金属揮散率低下を防止し、スラグ品質変動を緩和する効果がある。したがって、原灰の質変化等によるスラグ品質のバラツキに対して、廃プラスチックの混焼は有効な予防対策になると考えられる。

Fig. 9 Pb concentration in raw ash and slag measured as total and with method #19

3.3.4 土壌含有量調査に係わる測定方法(平成 15 年環境省告示第 19 号)による Pb 含有量

Fig. 9 に、Pb の全含有量と土壌汚染対策法に係る含有量(環告 19 号)および両者の比率を数値とともに示す。汚染土壌対策法では経口摂取を想定し、1 規定の塩酸により抽出される Pb を汚染土壌中含有量としており、全含有量と比べて低めになる。溶融前の原灰については、1 規定塩酸による抽出率が、飛灰で 75%、主灰で 42% であった。溶融スラグではこの比率が、14～22% と比較的一定範囲であり、原灰よりも大幅に低下しており溶融処理による無害化効果を示すものである。

廃プラスチック混焼による灰の近傍での局所的な高温・還元雰囲気の効果で、Pb の全含有量が低減すると考えられるが、環告 19 号による Pb 含有量も低減している。土壌汚染対策法での Pb 含有量の基準値は 150 mg/kg と厳しく、スラグを再資源化する上で最も留意すべき項目の一つであるが、廃プラスチックの混焼は Pb 含有量低減対策として有効であり、スラグの安全性を高める効果を持っていると考えられる。

4. ま と め

灰溶融炉における廃プラスチック利活用による重金属揮散促進は、ケミカルリサイクルと見なすことができるとわれ、近い将来に JIS に基づくスラグの品質管理が必要となった際に、有効な管理手段となる可能性がある。本試験で得られた知見を以下に列記する。

- (1) 溶融施設(実用機、実証試験機)既存データ整理から、汚泥や廃プラスチックなど可燃物の混合率が高い程、スラグ中の Pb 含有量が低くなることを確認した。
- (2) 小型電気炉によるラボテストを行った結果、廃プラスチック混合率が高い程スラグ中の Pb 含有量

と Cd 含有量が低くなることを確認した。

- (3) 廃プラスチック中の塩化ビニールは、灰中 Pb の塩化揮発に寄与することが示唆された。
- (4) 廃プラスチックの燃焼による灰近傍の局所的な高温と還元雰囲気、Pb や Cd の揮散に寄与することが示唆された。
- (5) ラボテストでは、飛灰混入率が低い程 Pb や Cd の揮散率が低くなり、主灰のみでは特に揮散率が低くなることが明らかになった。
- (6) 飛灰混入率の変動は Pb の揮散率に大きな影響を与えるため、実際の灰溶融施設運転管理面では、飛灰の十分な混合が重要であると考えられる。
- (7) ラボテストでの廃プラスチック混焼による Pb や Cd の揮散促進は、飛灰混入率が低い領域ほど顕著であった。このことは、飛灰混入率変動による重金属揮散率の変動を緩和するように働くため、廃プラスチック混焼はスラグ品質を保つ対策手段になると考えられる。
- (8) 廃プラスチック混焼による Pb の揮散促進は、土壤汚染対策法に係る含有量（環告 19 号）を低下させる効果があることが認められた。

[謝 辞]

本調査に当って御指導賜りました京都大学の武田信生先生、岡山大学の田中勝先生、Dr.Ashok Shekdar、(株)アーシンならびに京都市環境局の関係各位殿に、深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 土居敬和：容器包装リサイクル法の施行状況，廃棄物学会誌，第 13 巻，第 2 号，pp.81-90 (2002)
- 2) 荷福正隆：一般系廃プラスチックの鉄鋼・化学原料化，廃棄物学会誌，第 13 巻，第 2 号，pp.107-112 (2002)
- 3) 茨城哲治，池田元樹，三方信行，松隈永治，近藤博俊：コークス炉化学原料化法によるプラスチックリサイクル-1，日本機械学会第 11 回環境工学総合シンポジウム 2001 講演論文集，pp.155-157 (2001)
- 4) 日本産業機械工業会：リサイクルの評価技術調査研究，平成 15 年度報告書 (2004)
- 5) 阿部清一，上林史朗，永山貴志，古角雅行：焼却灰溶融熱源としてのプラスチックごみの利用，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.674-676 (1997)
- 6) 阿川隆一，鉄山一州，岩田 昇，河上 勇，小沢昭治，平山直道：スラグ排出型ロータリーキルンによる焼却灰と飛灰等の混合溶融処理，日本機械学会第 8 回環境工学シンポジウム '98 講演論文集，pp.280-283 (1998)
- 7) 小田切克己，岩田 昇，住友 実，河上 勇：愛媛県廃棄物処理センター焼却溶融施設，第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.950-952 (2000)
- 8) 大迫政治，貴田晶子，酒井伸一，若松秀樹：溶融施設の稼動状況と溶融スラグの有効利用状況調査，第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.533-535 (2003)
- 9) 財団法人：広域灰溶融先進事例調査実験，廃棄物処理残さ物に係るダイオキシン類の分解・安定化技術に関する研究，平成 12 年度報告書，pp.15-35 (2001)
- 10) 水谷 聡，肴倉宏史，貴田晶子，大迫政治，酒井伸一：多変数解析による溶融スラグ中の元素と溶融形式の関係について，第 13 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.826-828 (2002)
- 11) 船附淳志，高岡昌輝，大下和徹，武田信生：飛灰中重金属に対する逐次抽出法の確立，第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.848-850 (2003)
- 12) 鄭 昌煥，松藤敏彦，田中信壽，岡田敬志：灰溶融施設・ガス化溶融施設における金属収支，第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.863-865 (2003)
- 13) 義家 亮，辻 輝和，松村雄一，西村 誠，守富 寛：灰溶融処理における重金属放出挙動と対策技術，第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.582-584 (1999)
- 14) 坂本浩一，國井一孝，草道龍彦，村越浩二，河端博昭，古角雅行：飛灰溶融時の重金属類の揮発挙動，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.778-781 (1998)
- 15) 義家 亮，西村 誠，守富 寛：灰溶融処理における重金属放出に対する灰組成の影響，第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.864-866 (2000)
- 16) 財団法人：一般廃棄物全連続式焼却炉での測定結果およびごみ質調査，塩素源とダイオキシン類の生成に関する研究，平成 11 年度報告書，pp.15-35 (2000)
- 17) 厚生省生活衛生局水道環境部：N 市の事例，焼却施設におけるエネルギー使用の合理化のための基礎調査，平成 7 年度報告書，pp.14-26 (1996)

Accelerating Rate of Vaporization of Heavy Metals due to Co-combustion of Waste Plastics in Ash Melting Furnace

Isamu Kawakami*, Yoshitaka Tamai* and Shin-ichi Kurozu**

* Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

** Sumiju Environmental Analysis Center, Ltd.

† Correspondence should be addressed to Isamu Kawakami:

Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

(5-9-11 Kita-Shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo, 141-8686 Japan)

Abstract

During field trials using ash melting furnaces at a commercial plant and test plant, it was observed that a higher rate of mixing of combustibles reduces the lead concentration in molten slag. Rigorous laboratory experimentation was carried out to ascertain the correlation between various parameters such as the rate of mixing of plastics, the rate of mixing of fly ash and the rate of vaporization of heavy metals. The rate of mixing of fly ash has a strong influence on the rate of vaporization of lead and cadmium. Mixed plastics promote vaporization of lead and cadmium from the ash quite significantly when the rate of mixing of fly ash is in the lower range. As one of the most critical regulatory values for the recycling of molten slag, lead content (< 150 mg/kg) was measured with method # 19 as per the law regarding soil contamination. In this laboratory experimentation, the co-combustion of waste plastics with ash has resulted in a significant reduction of lead concentration in molten slag as per method # 19. These facts suggest that the utilization of waste plastics in an ash melting furnace is an effective measure to control the quality of slag for recycling and can be regarded as "chemical recycling of waste plastics".

Key words : ash melting furnace, utilization of waste plastic, heavy metal in slag, accelerating rate of vaporization of heavy metals, chemical recycling