

3-1 無機廃棄物によるケミカルフィルター製造技術の研究開発 固体廃棄物を原料とする酸性ガスの高温乾式吸収剤の開発 化学置換法による無機固体廃棄物からの重金属揮発除去技術の研究開発 無機固体廃棄物中重金属の除去・回収システムの構築

大屋舗 卓也 ((財) 科学技術交流財団)

松田 仁樹, 小澤 祥二, 小島 義弘 (名古屋大学)

1, 研究の目的と概要

一般廃棄物の大部分は焼却処理,さらには溶融処理されているが,その処理過程で生成した焼却(または溶融)飛灰は,有害な重金属を高濃度に含んでいるため,中間処理後,埋立処分されている。また,製鋼業,製紙業などの基盤産業から大量にカルシウム系固体廃棄物が大量に排出されている。しかしながら,現在,最終処分場の残余年数が少なくなってきたことや資源循環型社会を目指す上で,これら固体系無機廃棄物の有効利用,または資源化を目指した取り組みは必要不可欠である。そこで本研究では,固体系無機廃棄物に含まれるカルシウム分,または重金属の資源性に着目し,(1)代表的な無機系廃棄物である石炭灰の酸性ガス吸収剤(ケミカルフィルター)としての有効利用,および(2)焼却飛灰からの塩化反応を利用した重金属揮発除去技術の開発に向けた検討を行った。

2. フェーズ の成果

2-1. 目的及び目標

カルシウム系固体廃棄物のケミカルフィルターとしての新規用途開発を図るため,代表的なカルシウム系固体廃棄物の一つである石炭灰の酸性ガス吸収性能の把握を行った。

また,塩化反応を利用した焼却飛灰からの重金属揮発除去技術の開発を目指し,乾式処理による焼却飛灰からの重金属揮発分離におよぼす反応温度,雰囲気ガスの影響について調べた。

2-2. 廃棄物試料(石炭灰)の酸性ガス吸収性能の把握

2-2-1. 実験装置および方法

実験で使用した石炭灰は,流動焼却器より排出された FBC 灰 3 種類,循環流動層焼却器より排出された CFBC 灰 5 種,および微粉炭燃焼器排出された PCC 灰 5 種の計 13 種類である (Table 1)。実験に供する各種石炭灰は,石炭灰中に含有される未燃炭素分(チャー)や灰中の水酸化物,炭酸化物を分解するためにマッフル炉内で,空気雰囲気,1073Kの条件下で 6 時間加熱したものをを用いた。なお,すべての試料は,平均粒径 44~63 μm に調整して用いた。また,比較試料として,大垣産石灰を空気雰囲気下,1073Kで一時間焼成後,過剰の蒸留水により消化した消石灰石を使用した。

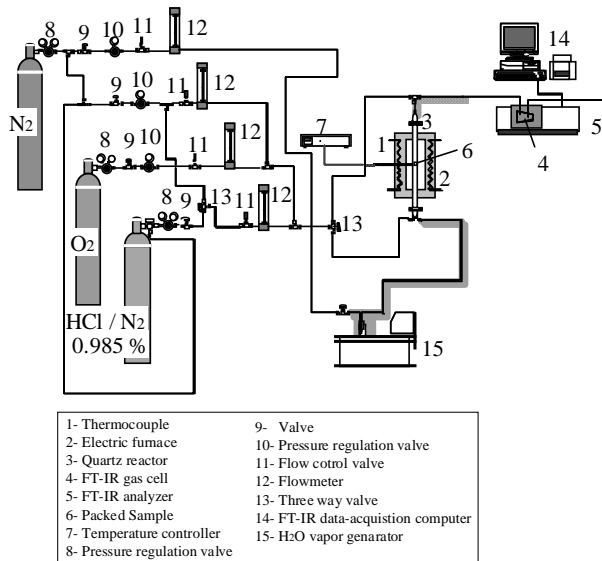
各種石炭灰による塩化水素吸収反応実験には, Fig. 1 に示すガス流通式固定層反応装置を用いた。このガス流通式固定層反応装置は反応管が二重管構造になっており,内管(石英管,17mm 内径)を着脱することにより電気炉中心部に試料を充填できるようになっている。反応温度は電気炉内に設置した石英管外壁に設置された K 熱電対により測定した。試料充填量は約 0.40mg とし,反応管内管の底部に設置した分散盤上に均一に分散した。試料に対して十分な反応ガスが供給されていることを確認し,全ガス流量は, $300 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{min}$ とした。入口ガスは,市販の塩化水素標準ガスを窒素ガスで希釈しフーリエ変換赤外分光光度計(島津製作所 FTIR-8700)を用い計測した。実験はガス供給部におい

て所定の濃度に調整した模擬ガスを反応管内に導入して、石炭灰試料と接触させ、塩化反応を開始した。試料の充填層高は5mmとし、微分反応操作を行った。なお、各種石炭灰の塩化水素ガスの除去性能を評価するために、反応時間60分間における塩化水素排出量[mol]を実測排出濃度の経過からとめ、反応管入口に流入した総塩化水素量[mol]を用いて無次元化した。この算出値を60分間の塩化水素転化率とし、試料充填層同一体積の塩化水素除去性能の指標とした。

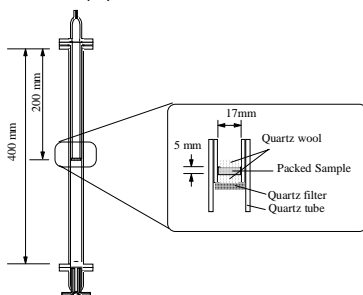
$$(\text{塩化水素転化率}) = (\text{60分間に試料が除去した塩化水素物質質量}) / (\text{60分間に反応管内に流入した塩化水素物質質量})$$

2 - 2 - 2 . 実験結果および考察

Fig. 2に各種石炭灰中の石灰含有量と塩化水素転化率との関係を示す。HCl転化率はCaO含有率に対して明確な相関性を有しており、CaO含有率の増加にともないHCl転化率が増加することが明らかとなった。各種石炭灰のHCl吸収転化率は消石灰を反応剤として用いた場合の1~68%であった。塩化水素吸収前の石炭灰に対してX線回折による分析を行ったところ、CaO含有率10%以上のFBC灰、CFBC灰では、CaO、Ca(OH)₂の結晶相が確認された。一部の石灰分は、石灰燃焼時に脱硫剤として硫黄分と結びつきCaSO₄となり、さらに石炭固有の灰分に含有されているSiO₂は粒子表面に付着し、塩化水素除去性能を低下させる原因となっていることが示された。また、実験後の反応試料のX線回折による結果から石炭灰による塩化除去反応は、含有されるCaOにより行われ、反応生成物としてCaCl₂OHを生成することが確認された。さらに、塩化反応条件を変えて実験を行った結果より、673~873K付近で反応活性が極大をとることがわかった。



(a) 装置全体



(b) 反応管部 (試料充填部)

Fig.1 実験装置図

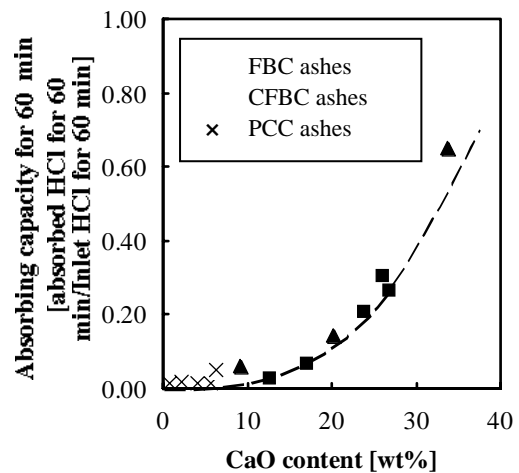


Fig.2 各種石炭灰中の石灰含有量と塩化水素転化率との関係 (Co=1000ppm(HCl/N₂), T=473K)

Table 1 各種石炭灰の試料性状

| Name | Composition of main components [wt%] | | | Surface area [m ² /g] | Type of coal combustor | Type of ash collector |
|------------|--------------------------------------|------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|-----------------------|
| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | | | |
| FBC-BF ash | 9.99 | 47.2 | 21.6 | 0.79 | Fluidized Bed coal Combustor | Bag Filter |
| FBC-MC ash | 22.6 | 30.8 | 13.1 | 0.50 | | Multi Cyclon |
| FBC-BM ash | 45.5 | 24.3 | 13.7 | 4.13 | | Bed Material† |
| CFBC ash | 26.2 | 51.6 | 13.8 | 2.67 | Circulated Fluidized Bed coal Combustor | Bag Filter |
| CFBC ash | 23.9 | 45.7 | 21.4 | 6.87 | | Bag Filter |
| CFBC ash | 26.9 | 36.3 | 24.0 | 2.51 | | Bag Filter |
| CFBC ash | 12.8 | 46.1 | 27.8 | 5.32 | | Bag Filter |
| CFBC ash | 20.3 | 51.6 | 18.0 | 2.23 | | Bag Filter |
| CFBC ash | 20.3 | 51.6 | 18.0 | 2.23 | | Bag Filter |
| PCC ash | 0.87 | 64.1 | 28.1 | N.M. †† | Pulverized coal Combustor | E.P.S ††† |
| PCC ash | 2.38 | 59.9 | 19.1 | N.M. | | E.P.S |
| PCC ash | 6.64 | 35.8 | 43.3 | N.M. | | E.P.S |
| PCC ash | 4.18 | 55.2 | 28.0 | N.M. | | E.P.S |
| PCC ash | 5.84 | 63.1 | 20.5 | N.M. | | E.P.S |

† Fluidized bed material discharged from bottom of combustor

†† N.M. Not measured

††† Electrical Powder Scrubber

2 - 3 . 焼却飛灰からの重金属分離基本特性の把握

2 - 3 - 1 . 実験装置および方法

本研究で用いた実験装置の概略図を Fig.3 に示す。反応管は二重管構造になっており、内管（石英ガラス製、内径 17mm）を挿入することにより電気炉中心部に試料充填層を保持できるようになっている。反応温度は電気炉内に設置した K 熱電対により測定した。試料は、都市ゴミ焼却飛灰 2g を用い、内管底部の分散板上に充填した。全ガス流量は 100mL/min とし、反応ガスには市販の HCl, N₂, O₂ ガスを任意の組成に調製して用いた。反応時間は 3 時間とした。実験終了後、残渣を取り出して王水で溶解し、ICP 発光分光分析装置を用いて残渣中に残留した重金属量を測定した。重金属の残留率は次式で定義した。

$$(\text{残留率} [\%]) = 100 \times (\text{実験後残渣中の含有量}) [\text{mg}] / (\text{実験前試料中の含有量} [\text{mg}])$$

2 - 3 - 2 . 実験結果および考察

Fig.4 に処理温度および HCl ガス添加による重金属揮発挙動への影響について示す。本図より、重金属残留率は処理温度の上昇とともに低下し、1000 °C において銅・鉛・亜鉛・カドミウム 4 種すべてについて 10% 以下となった。HCl ガスを添加しない場合においても重金属が揮発するのは、飛灰中に含まれる塩素分と重金属との反応によって重金属塩化物が生成するためと考えられる。600 °C および 800 °C では金属種による揮発性の違いが顕著であり、揮発性の高い方から、鉛、カドミウム、亜鉛、銅の順となった。この点について考察するため、各金属の塩化物の蒸気圧曲線を Fig.5 に示す。鉛、カドミウム、銅の揮発性の順序は蒸気圧曲線の順序と相関性が認められる。しかし、亜鉛については、蒸気圧曲線がもっとも低温側にあるにもかかわらず、揮発性は銅の次に低かった。この原因としては、鉛やカドミウムが容易に揮発する飛灰粒子表面に分布しているのに対して、亜鉛は飛灰粒子内部に取り込まれているために揮発しにくくなっていることや、飛灰中に含まれる塩素分との反応性の問題が考えられる。また、600 °C および 800 °C での実験結果より、1% HCl ガスを添加することにより、重金属の揮発促進効果が認められた。実際の処理工程においては、HCl ガス添加による処理時間の短縮化とい

った効果が期待できる。

Fig.4 の実験結果における特徴的な点として、400 におけるカドミウムの揮発挙動が挙げられる。400 で揮発が認められるのはカドミウムのみであり、また、HCl ガス添加に対する挙動については、HCl ガスを添加しない方が残留率が低く、600 および 800 で見られた HCl ガス添加による揮発促進挙動とは逆の傾向を示している。このような 400 におけるカドミウムの揮発挙動について考察するため、Fig.6 に、温度対カドミウム残留率のグラフに、各種カドミウム系物質の融点および蒸気圧曲線を同時にプロットしたものを示す。本図から分かるように、400 において融点を超えるのは単体カドミウムのみであることや、単体の蒸気圧曲線の方が塩化物のものより低温側にあることなどから、400 で見られたカドミウムの揮発は単体の形で起こっていると考えられる。そこで、カドミウムの単体、塩化物、酸化物について熱重量曲線を測定した。その結果を Fig.7 に示す。縦軸は各測定時刻における試料重量を初期重量で除した重量減少率である。塩化カドミウムの初期段階での重量減少は水和水の脱離によるものであり、塩化カドミウムそのものの揮発によるものではないと考えられる。各物質は、温度上昇に伴い、順次揮発することによる重量減少を示している。単体カドミウムについては、400 付近から揮発が開始されており、他のカドミウム化合物より低温域で揮発することが認められる。500 を超えると塩化カドミウムの重量減少が顕著となり、酸化カドミウムについては 900 付近まで重量減少が見られなかった。この結果から、Fig.4 で見られた 400 におけるカドミウムの揮発は単体の形で起こっていると考えられ、また、500 以下の操作温度で処理することにより、塩化カドミウムの揮発を避けることができるため、単体カドミウムを揮発分離・回収できると考えられる。単体として回収できれば、塩素除去工程が省略できるため、回収重金属の金属原料へのリサイクル促進が期待できる。

Fig.8 に 800 における O₂ 濃度による重金属残留率への影響について示す。比較的揮発性の低い銅および亜鉛の残留率が、O₂ を加えることにより低下することが確認された。N₂ 雰囲気下において、重金属は飛灰中に含まれる塩素分から生じる HCl との反応によって塩化物化すると考えられる。O₂ 添加による重金属の揮発促進は、飛灰中の塩素分から生じる HCl が O₂ との反応により反応性の高い Cl₂ に変換されることで重金属塩化物の生成反応が促進されたためと考えられる。

また、重金属揮発除去の指標として、土壌中の含有量に関するガイドラインを参考に、カドミウム・・・9 mg/kg、鉛・・・150 mg/kg という目標値を定め、実験結果との比較から処理条件の検討を試みた。結果を Table 2 に示す。処理温度 600 では目標値を大幅に上回る含有量を示すが、800 とすることにより、目標値をクリアできることが分かる。このような検討から、重金属揮発処理を行う際の処理温度は 800 以上とする必要があることが分かった。

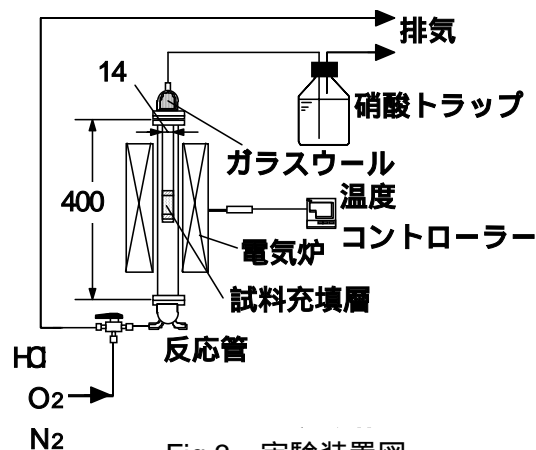


Fig.3 実験装置図

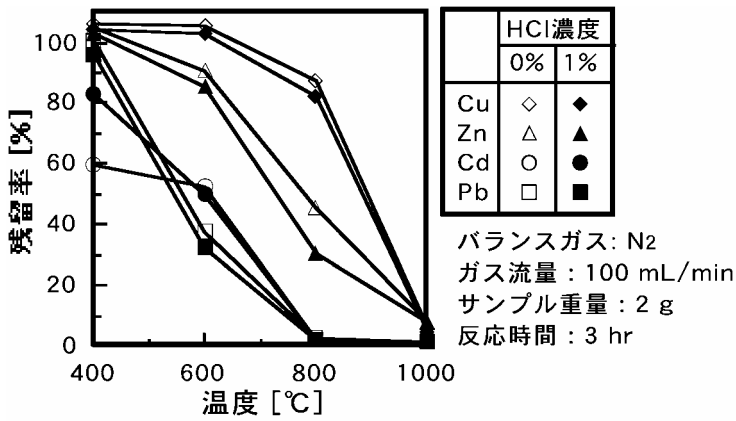


Fig.4 温度・HCl濃度による重金属残留率への影響

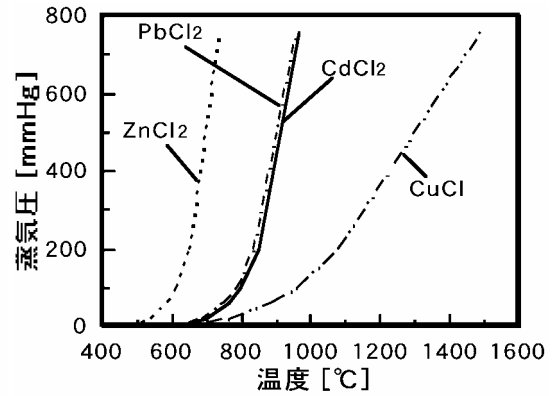


Fig.5 重金属塩化物の蒸気圧曲線

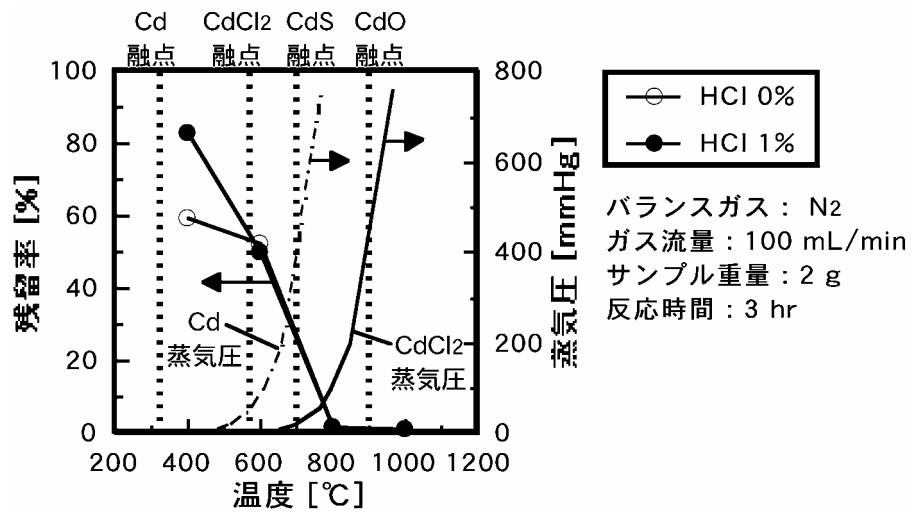


Fig.6 Cd成分の揮発挙動

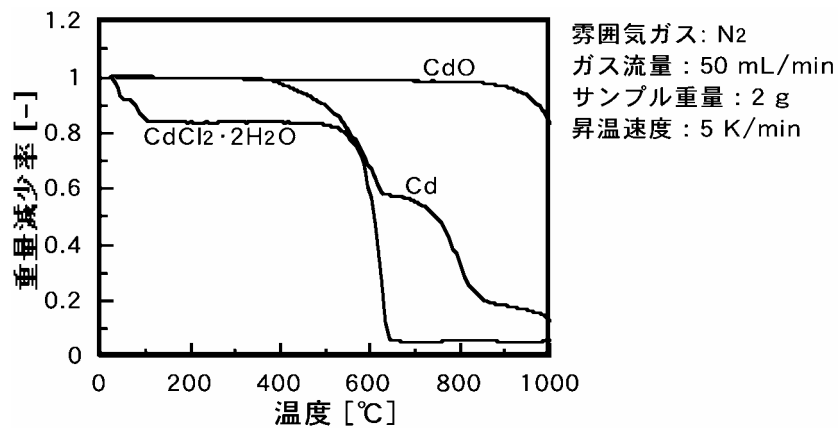


Fig.7 カドミウム単体及び化合物の熱重量曲線

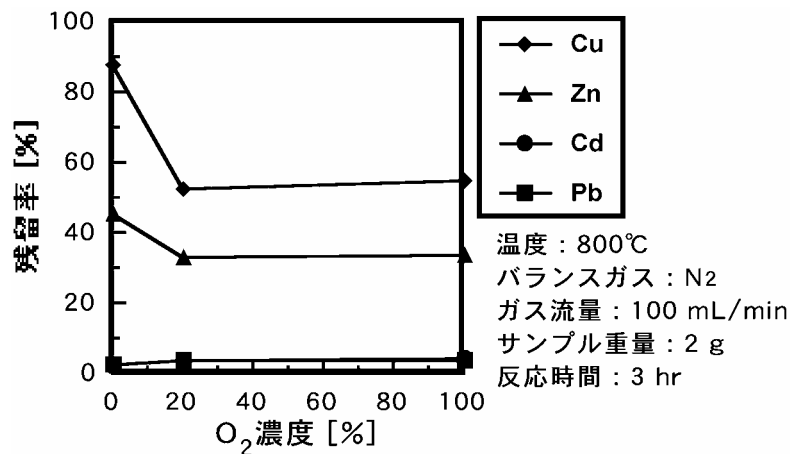


Fig.8 800 における O₂ 濃度による
 重金属残留率への影響

Table 2 実験後の残さ中における重金属含有量と目標値との比較

| | 目標値 | 実験結果 (600 , 1% HCl 添加) | 実験結果 (800 , 1% HCl 添加) |
|----|-----|------------------------|------------------------|
| Pb | 150 | 1,612 | 113 |
| Cd | 9 | 604 | 3 |

単位：[mg/kg]

2 - 4 . フェーズ のまとめ

フェーズ では、最初に、代表的なカルシウム系廃棄物である石炭灰を酸性ガス吸収剤（ケミカルフィルター）として有効利用することを目指して、石炭灰13種類を用いて、それらの酸性ガス吸収性能の把握を試みた。その結果、石炭灰のHCl 吸収除去成分としては、石炭灰中の石灰分が寄与し、HCl 転化率はCaO含有率の増加にともない増加することが明らかとなった。したがって、多くのCaOを含有した石炭灰種は酸性ガス吸収剤として、十分有効利用できることがわかった。

さらに、本研究結果の項目で示さなかったが、都市ゴミ焼却飛灰についても酸性ガス吸収剤（ケミカルフィルター）としての有効利用の可能性について検討を行った。都市ゴミ焼却飛灰はある程度の酸性ガス（HCl）吸収性能を有しているものの、塩化により飛灰中に含有する重金属の揮発も顕著に認められた。このケミカルフィルターに関する実験で得られた結果から、重金属のハロゲン化反応による揮発現象を利用した焼却飛灰からの重金属揮発除去技術の開発を研究テーマのひとつとして取り上げ、フェーズIの最終年度（平成13年度）より、この除去技術の開発に向けた実験を行った。ラボスケールの充填型流通式重金属揮発分離反応装置を試作し、焼却飛灰からの重金属揮発特性に及ぼすと考えられる反応温度の影響について調べた。その結果、反応温度1000 にて焼却飛灰を乾式処理することにより、焼却飛灰に含まれている鉛、カドミウムはほぼ100%揮発し、その他含有している銅、亜鉛の重金属種も、90%以上揮発できることが明らかとなった。

3. フェーズ の成果

3 - 1 . 目的及び目標

フェーズⅠから引き続き重金属を含む代表的な無機系廃棄物として都市ごみ焼却飛灰に着目し、塩化反応を利用した焼却飛灰からの重金属揮発除去技術の開発に向けた検討を行った。フェーズⅠにおいて検討した主な研究項目は、以下に示す通りである。

- ・ 焼却飛灰からの重金属分離基本特性の把握および固体残渣側の無害化に関する検討
- ・ 加熱処理-水洗処理後の固体残渣の水熱固化体の評価
- ・ 焼却飛灰からの重金属分離処理に対するラボ試験器（バッチ式ロータリーキルン）の作成および Pb 揮発率による評価

3 - 2 . 実験装置および方法

揮発分離実験装置としてフェーズⅠと同じもの (Fig. 1) を用いた。反応管は二重管構造になっており、内管（石英ガラス製、内径 17mm）を挿入することにより電気炉中心部に試料充填層を保持できるようになっている。反応温度は電気炉内に設置した K 熱電対により測定した。試料は、都市ごみ焼却飛灰 2g を用い、内管底部の分散板上に充填した。（造粒飛灰に関する検討においては、所定量の飛灰と水を重量比 2 : 1 で混合し、80 ℃ で一昼夜乾燥させたものを用いた。）試料飛灰中の重金属含有量を Table 3 に示す。全ガス流量は 100ml/min とし、反応ガスには市販の HCl、N₂、O₂ ガスを任意の組成に調製して用いた。実験は、試料を反応管内にセットし、所定の温度に到達後、反応ガスの流通を開始し、任意の時間反応させた。実験終了後、残渣を取り出して（水洗による可溶性塩類除去の検討では所定の水洗操作を行った後に）王水で溶解し、ICP 発光分光分析装置を用いて重金属量を測定した。ダイオキシン類濃度分析については試料充填量 2g の実験を繰り返し行い、1 実験条件につき 12g の試料を作成し、平成 4 年厚告第 192 号別表 1 GC-MS 法（依頼分析）により測定した。

残渣を用いた水熱固化体の試作では、所定の配合条件となるよう他の固化体原料と混合した粉体を加圧成形した後にオートクレーブ中で 180 ℃、20 時間の条件で水熱処理した。なお、上記の乾式処理により得られた飛灰残渣は固化体原料とする前に液固比 100 の水中に 3 時間静置して塩類を除去した。作成した水熱固化体については曲げ強度試験および環境庁告示 46 号溶出試験を実施した。

ラボスケール試験機としてバッチ式ロータリーキルンの詳細仕様を決定し、製作を行った。装置の概略を Fig. 9 に示す。本装置は雰囲気ガスを流通しつつ炉心管を一定速度で回転させながら内部の被加熱物を加熱することができるものである。主な仕様としては、炉内有効寸法 125 × 600、最高温度 1000 ℃、昇温速度 1000 ℃/hr まで 2hr、制御方式としてプログラム 3 点 PID 連続制御を用い、回転レトルト材質は SUS310S となっている。実験試料としては、コンパクトマシンで成形後、破碎、ふるい分けした粒径範囲 0.5 ~ 2 mm の都市ごみ飛灰造粒物を用いた。試料を所定量炉内に投入し、N₂ ガスを 2 L/min で流通しながら所定温度まで昇温し、所定温度到達後、一定時間保持した。実験後の試料を取り出し、その一部を王水で溶解し、ICP 発光分光分析装置を用いて Pb 濃度を測定し、加熱処理による Pb 揮発率を算出した。なお、各重金属の揮発率は次のように定義した。

$$(\text{揮発率}) \% = 100 \times (1 - (\text{残渣中の各重金属含有量 [mg]} / \text{実験前試料中の各重金属含有量 [mg]}))$$

3 - 3 . 実験結果および考察

3 - 3 - 1 . 重金属揮発処理残渣の水洗による可溶性塩類除去の検討と重金属溶出挙動の把握

重金属揮発処理を行った後の残渣中には、NaCl、KCl などの可溶性塩類が残留しており、これらの

塩類は固化処理工程で想定している水熱処理過程において装置腐食の問題を引き起こすため、その除去が必要とされる。本研究では、700～800 の比較的低温域で鉛等の重金属を揮発除去した後に、水洗操作によって可溶性塩類の除去が可能であるか、またその際の重金属の溶出挙動について実験的に検討した。

Fig. 10 は都市ごみ飛灰加熱残渣の水洗による可溶性塩類の分配率を示したものである。水洗条件は液固比 10、振とう時間 5 分とした。水洗後、固液分離したろ液と、固体残渣を王水で溶解した試料それぞれについて ICP により重金属濃度を測定した。揮発分については反応管内壁および出口に設置した石英ウールトラップ、硝酸トラップとその間をつなぐ配管を酸洗浄し、得られた液体試料の重金属濃度を測定した。Fig. 10 より Na, K についてはおよそ 80% 程度が洗浄水中に移行し、20% 弱が水洗残渣中に残留することが分かる。これは加熱処理後も Na, K の大部分が塩化物として存在しており、水との接触により容易に溶出するためと考えられる。一方、Ca は洗浄水中への分配率が約 20% と少なく、およそ 80% が水洗残渣中に残留していた。これは加熱処理によって、シリカ分などとの反応によって不溶化したことが原因と考えられる。本結果より、都市ごみ飛灰加熱処理残渣中に残留する可溶性塩類の大部分が水洗操作により除去できる可能性が示された。一方、都市ごみ飛灰中には鉛等の重金属類が含まれており、加熱処理によって揮発・除去した後も残渣中には微量の重金属が残留していると考えられるため、水洗操作を想定した場合、重金属の溶出挙動について明らかにする必要がある。Fig. 11 は加熱処理時の温度条件が水洗時の重金属溶出濃度に与える影響について示したものである。全般に、原灰をそのまま水洗したときに比べ、加熱処理後の残渣を水洗した場合は大幅に溶出濃度が低下する。しかしながら、クロムについては逆の傾向を示し、加熱処理によって溶出濃度が増加する傾向が見られた。特に 700 から 800 に温度を上げることにより溶出濃度が顕著に増加した。このような原因のひとつとして、クロムは揮発性が低く、加熱処理による含有量の低下が見込めないことに加え、加熱処理によって可溶性であるクロム酸塩などが生成したことなどが考えられる。また、鉛は比較的揮発率が高いにもかかわらず、加熱温度によらず他の重金属に比べて高い溶出濃度を示すことが明らかとなった。これは同程度の揮発率を示すカドミウムに比べ初期の含有量が高いことなどに起因すると考えられる。Fig. 12 に溶出濃度に及ぼす加熱処理雰囲気の影響を示す。窒素雰囲気に比べ、20% 酸素添加雰囲気では溶出濃度が増加する傾向が見られ、特にクロムの溶出が増加している。これはクロムが酸化によって六価の形態に変化し、溶出しやすくなったことが原因と考えられる。また、1% 塩化水素添加雰囲気ではすべての重金属について溶出濃度が増加し、特に、銅、亜鉛が顕著に増加した。これは塩化水素の存在により重金属が塩化物の形で残留し、溶出したものと考えられる。また、鉛については雰囲気条件についてもあまり影響を受けず、0.5～1 ppm の溶出が認められた。

3 - 3 - 2 . 造粒飛灰からの重金属揮発特性の解明

飛灰からの重金属揮発除去操作を行う際にハンドリングの改善を目的として造粒操作を行うことが有効と考えられる。本研究では造粒飛灰からの重金属揮発特性に及ぼす処理時間、粒径の影響を実験的に明らかにした。Fig. 13 に造粒飛灰からの重金属揮発特性に及ぼす処理時間の影響について示す。直系約 7mm に造粒した飛灰を用いて 0.5～3 時間の範囲で重金属の揮発挙動を調べた結果、有害重金属として鉛に着目した場合、処理時間 30 分で 95% 以上の鉛を揮発除去できることが明らかとなった。また、カドミウムについて同程度の揮発を行わせるには 1 時間程度の処理時間が必要であることがわかる。Fig. 14 は処理時間 30 分において粒径の影響について示したものである。本実験の粒径範囲では鉛はほぼ一定の残留率を示した。また、カドミウムについては粒径を 5mm 以下とすることで残留率

が低下し、鉛と同等の除去が可能であることが分かった。

3 - 3 - 3. 揮発処理残渣中ダイオキシン類濃度の測定

都市ごみ飛灰はダイオキシン類を含有することが多く、加熱処理後の残渣を再利用するにあたり、その含有量を明らかにする必要がある。Fig. 15 に都市ごみ飛灰加熱処理残渣中のダイオキシン類濃度を示す。図中に示した 3 ng-TEQ/g という値は飛灰中のダイオキシン類濃度の規制値である。試料飛灰はこの値を下回るものの、およそ 1.9 ng-TEQ/g のダイオキシン類を含有していた。図に示したように、加熱処理後の残渣に含まれるダイオキシン類濃度は大幅に低下することが明らかとなった。

3 - 3 - 4. 水熱固化体試作

3-3-1 より、800 ℃、N₂ 雰囲気、全ガス流量 100mL/min、1 時間保持することにより飛灰から Pb を十分に揮発できることがわかった。そこで、この揮発条件処理により得られた飛灰処理残渣を用いて、水熱固化体の試作を試みた。

最初に、都市ごみ主灰：都市ごみ飛灰処理残渣：消石灰 = 80: 10: 10 の組成で 180 ℃、20 時間オートクレーブ処理を行い水熱固化体を試作した。都市ごみ飛灰は所定の条件で加熱・水洗した後に用いた。上記組成による試作固化体は、曲げ強度が 13.2 MPa とまずまずの強度を示し、溶出についても環告 46 号試験をクリアしていた。このような Pb 溶出抑制の原因のひとつとして、溶出液 pH の影響が考えられる。そこで、この点について検討するため、主灰と飛灰残渣の比を一定とし、消石灰の添加量を 20% に増加させ同一条件で試作を行った（都市ごみ主灰：都市ごみ飛灰処理残渣：消石灰 = 71.1: 8.9: 20）。その結果、消石灰 10% の場合 11.3 であった pH は、消石灰 20% の場合 12.5 に上昇し、環告 46 号試験における Pb の溶出濃度は 0.11 ppm となった。このような結果から、溶出液の pH に影響を与える消石灰の配合量が Pb 溶出抑制に重要なファクターと考えられた。以上の結果を Table 4 にまとめた。

また、建設汚泥を添加し加熱処理した飛灰が水熱固化原料になりうるかどうかを調べるため、建設汚泥 50% 添加飛灰の加熱・水洗試料を原料とした固化体を同一条件で試作した。飛灰に SiO₂ を含む建設汚泥を添加して加熱することにより、CaO の活量を低下させ、CaCl₂ からの HCl 生成を促進することにより、重金属の塩素化を促進するだけでなく、揮発困難な Cr の安定鉍物化を促進することが期待できる。組成は主灰：飛灰残渣：消石灰 = 80: 10: 10、及び 70: 20: 10 の 2 条件とした。曲げ強度試験の結果、両者とも 13 MPa 弱となり、ある程度の強度が得られるとともに、環告 46 号試験をクリアすることが確認された。本結果のまとめを Table 5 に示す。

建設汚泥・コンクリートがら等を主原料とし、Pb 含有量を土壌レベル以下に抑えることをねらった、水熱固化体の試作を以下の 2 通りの条件で行った（水熱処理条件、飛灰加熱条件は 3-3-4 節と同じ）。

建設汚泥：飛灰残渣：消石灰 = 70：10：20，飛灰のみ加熱・水洗処理

建設汚泥：飛灰残渣：消石灰 = 70：10：20，50%建設汚泥添加飛灰を加熱・水洗処理

Pb 含有量は前者で 30 ppm、後方で 10 ppm 程度となり、土壌環境基準の 150 ppm を大きく下回った。曲げ強度はそれぞれ 7.9 および 9.4 MPa であり、都市ごみ焼却残渣を主成分とする固化体の強度に比べ大きく低下した。このことから、主成分である建設汚泥の水熱反応性は都市ごみ主灰に比べて低いことがうかがえる。また、これらの固化体は環告 46 号試験をクリアすることが確認された。本結果のまとめを Table 6 に示す。

3 - 3 - 5 . 重金属揮発除去ラボスケール試験機による検討

Fig. 9 に示したラボスケール試験機を用いて都市ごみ飛灰中の Pb を除去するにあたり、目標とする揮発率を 90% に設定し、処理条件を探索した。まず、処理温度を 1000 とし、処理時間の影響について調べた。結果を Fig. 16 に示す。処理時間を 1 時間～3 時間と変化させて実験を行ったが、目標とする Pb 揮発率 90% を超えるには処理時間 3 時間が必要となることが分かった。次に処理時間を 3 時間に固定し、処理温度を 900、800 と低下させて実験を行った。結果を Fig. 17 に示す。本実験条件の範囲では温度の低下とともに Pb 揮発率は低下し、900 以下では目標とする Pb 揮発率 90% を達成することはできなかった。以上の結果から、本装置を用いて飛灰中の Pb を 90% 以上揮発除去するには 1000、3 時間以上の条件が必要であることが明らかとなった。しかしながら、前節までの小型石英反応管で行った実験においては 800、1 時間程度の条件で Pb 揮発率 90% 以上を達成していた。このような条件の違いは炉の加熱方式の違いによるものと考えられる。石英反応管では少量の試料を充填層の形で炉内に設置し、N₂ ガスを流通させながら加熱していたが、本装置では円筒状の炉内で攪拌される試料の上部を N₂ ガスが通過していく形になっており、ガスと固体の接触状態の違いが影響していると考えられる。

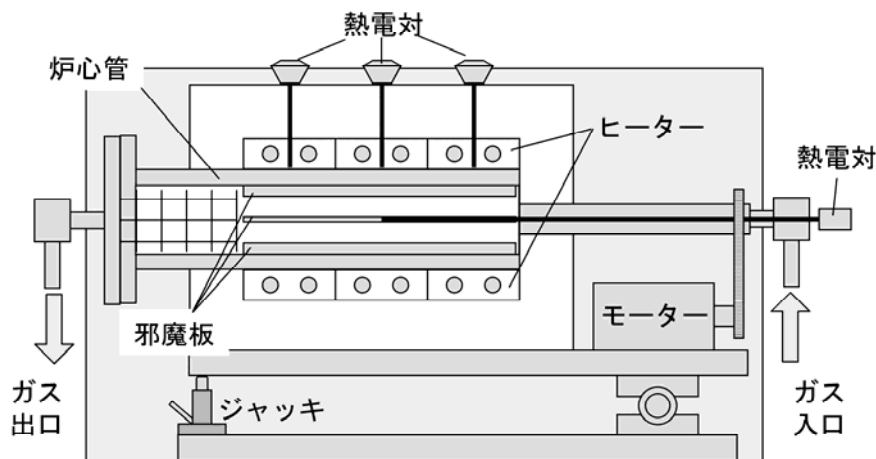


Fig.9 重金属揮発除去ラボスケール試験機装置概略図

Table 3 試料飛灰中の重金属含有量

| | mg/ kg- fly ash |
|----|-----------------|
| Zn | 10, 743 |
| Pb | 4, 298 |
| Cu | 511 |
| Cd | 133 |
| Cr | 51 |

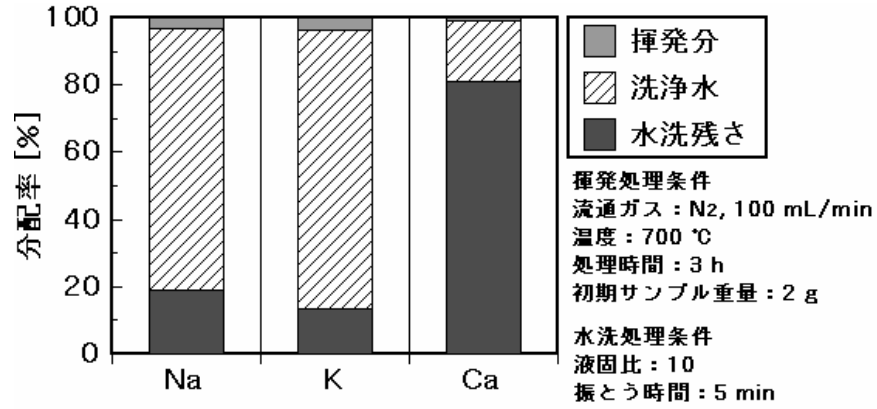


Fig.10 都市ごみ飛灰加熱残渣の水洗による可溶性塩類の分配率

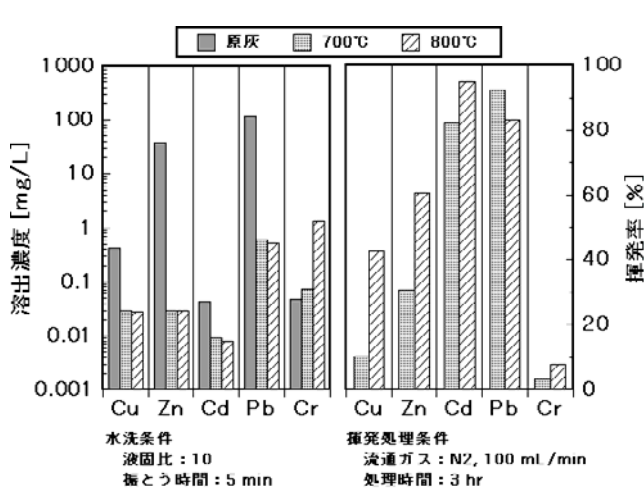


Fig.11 溶出濃度に及ぼす加熱処理温度の影響

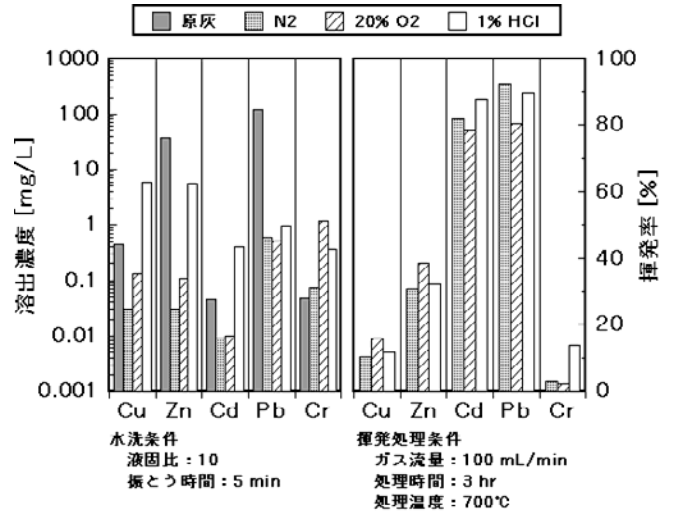


Fig.12 溶出濃度に及ぼす加熱処理雰囲気の影響

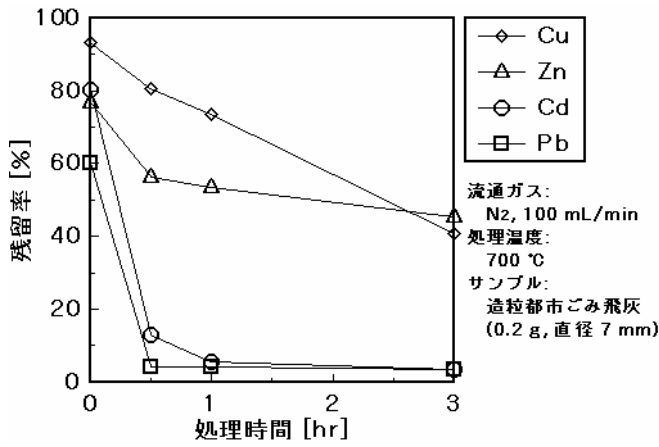


Fig.13 造粒飛灰からの重金属揮発特性に及ぼす処理時間の影響

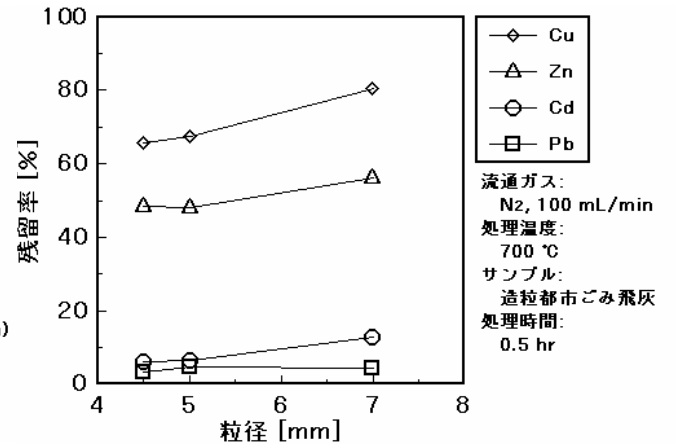


Fig.14 造粒飛灰からの重金属揮発特性に及ぼす粒径の影響

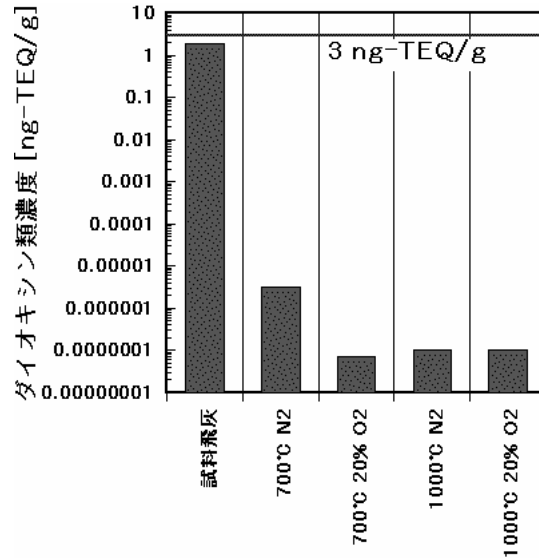


Fig.15 都市ごみ飛灰加熱処理残渣中のダイオキシン類濃度

Table 4 都市ごみ主灰を主原料とする水熱固化体の試作結果

| 原料 | 配合比 [%] | |
|---------------------|---------|--------------|
| 都市ごみ主灰 | 80 | 71.1 |
| 飛灰処理残渣 | 10 | 8.9 |
| 消石灰 | 10 | 20 |
| 固化体中 Pb 含有量 [ng/kg] | 599.3 | 586.3 |
| 曲げ強度 [MPa] | 13.2 | 12.5 |
| 環告 46 号溶出試験 | クリア | Pb: 0.11 ppm |
| 溶出液 pH | 11.4 | 12.5 |

Table 5 建設汚泥 50%添加飛灰を用いた水熱固化体の試作結果

| 原料 | 配合比 [%] | |
|----------------------|---------|-------|
| 都市ごみ主灰 | 80 | 70 |
| 建設汚泥 50%添加 飛灰処理残渣 | 10 | 20 |
| 消石灰 | 10 | 10 |
| 固化体中 Pb 含有量 [ng/kg] | 569.9 | 509.7 |
| 曲げ強度 [MPa] | 12.9 | 12.8 |
| 環告 46 号溶出試験 | クリア | クリア |
| 溶出液 pH | 11.7 | 11.6 |

Table 6 建設汚泥を主原料に用いた水熱固化体の試作結果

| 原料 | 配合比 [%] | |
|---------------------|---------|-------|
| 都市ごみ主灰 | 70 | 70 |
| 飛灰処理残渣 | 10 | 10 |
| 消石灰 | 20 | 20 |
| 飛灰への建設汚泥添加 | なし | 50%添加 |
| 固化体中 Pb 含有量 [mg/kg] | 27.6 | 9.9 |
| 曲げ強度 [MPa] | 7.9 | 9.4 |
| 環告 46 号溶出試験 | クリア | クリア |
| 溶出液 pH | 11.1 | 11.5 |

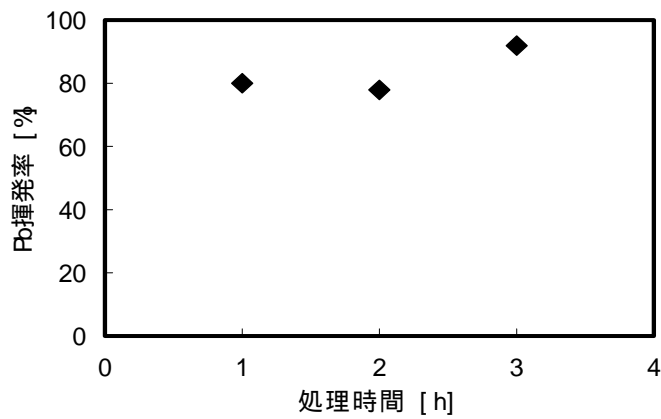


Fig.16 1000 における Pb 揮発率と処理時間の関係

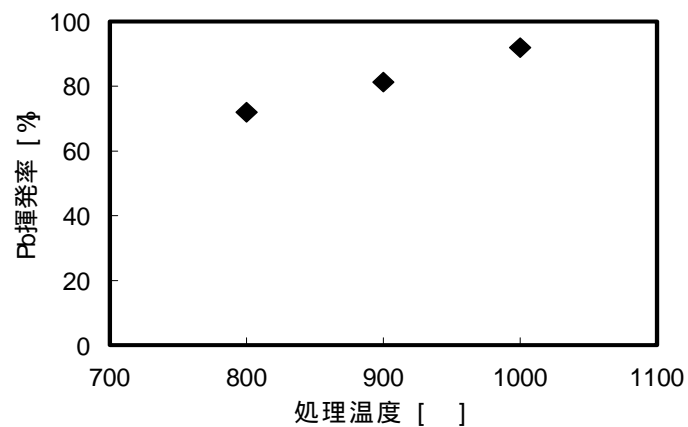


Fig.17 処理時間 3h における Pb 揮発率と処理温度の関係

3 - 4 . フェーズ のまとめ

都市ごみ焼却飛灰を加熱処理後、水洗処理して得られた残渣を用いて、都市ごみ主灰：都市ごみ飛灰処理残渣：消石灰 = 8: 1: 1の組成で、180℃、20時間オートクレーブ処理を行い、水熱固化体を作成したところ、本水熱固化体は曲げ強度13.2MPaを有し、溶出についても環告46号試験をクリアでき、比較的強固かつ環境に調和した材料が廃棄物をベースとした資源より開発できることが明らかとなった。

4 . 成果の達成度

固体系廃棄物に含有するカルシウム分をカスケード的に有効利用する一環として、酸性ガス吸収剤としての活用を提案し、代表的なカルシウム系廃棄物である石炭灰の酸性ガス吸収特性を調べた。カルシウム系廃棄物のリサイクルに関する既存研究では、カルシウム資源といっても回収されたプロセス、時期、場所により性状が大きく異なるため、排出源ごとの個別の対応が一般的であった。しかしながら、これらカルシウム系廃棄物の有効利用を拡大していくためには、各種カルシウム資源の性状・特性を系統的なデータベース化していくことが重要であり、13種類にも渡る石炭灰の酸性ガス吸収特性の把握に関わる本研究成果はその一端を十分に担うものと考えられる。これら成果は、資源としてのカルシウムのライフタイムを延命させると同時に、廃棄物の減少、さらには生石灰資源の消費抑制につながる有用な知見を与えたものとする。一方で、塩化重金属の蒸気圧が他形態の重金属と比較して高いことを利用した塩化揮発法に基づくエネルギーミニマム処理によって、焼却飛灰のような重金属を高濃度で含む固体廃棄物から重金属の揮発分離除去を試みることで重金属の資源化を図るとともに、その分離後の固体残渣をベースとして水熱固化体を作成し、建築・土木材料として有効利用できる技術開発を目指して実験的検討を行った。その結果、重金属を塩化物化させることにより1000℃以下の乾式処理でも、十分、固体廃棄物から重金属を分離・回収できることがわかり、金属の再資源化、処理エネルギー消費を最小限に抑制可能とする本処理技術は、非常に工業的価値が高い。さらに、本研究成果は、重金属分離・回収だけでなく、加熱処理後得られた固体残渣を建設・土木材料として活用できる可能性を示すことができ、「埋立てゼロ」を可能とするヘテロ系廃棄物の適正処理技術プロセスを確立する上で、非常に重要な指針を与えたものとする。

5 . 今後の課題

焼却飛灰をはじめとする重金属含有無機固体廃棄物の「埋立てゼロ」を可能とする本提案プロセスは、21世紀に求められている持続可能な社会を達成する上で、必要不可欠なプロセスであり、フェーズで以下に掲げる研究課題をクリアすることにより、本プロジェクトで得られた研究成果は環境浄化技術の重要な一つのキーテクノロジーに成り得るものと確信する。

- ・ 乾式処理による固体廃棄物からの重金属個別分離・回収の精度の向上
- ・ 大量処理が可能な装置開発および、そのデータの蓄積
- ・ 本研究で検討した以外の固体廃棄物への適用