

県内溶融施設からの集じん灰の組成について

根本久志 原 雄

1 はじめに

千葉県内では市または一部事務組合が運営する溶融施設が現在5ヶ所稼働しており(付表1参照)、その運転に伴い溶融スラグ、溶融メタル及び溶融飛灰が生じている。施設における飛灰(排ガス)処理工程では供給原料(焼却灰や集じん灰又はゴミ)の数%程度の集じん灰が得られており、現在その灰は市原エコセメント(株)において有料で処理されている。溶融集じん灰は塩類とともに重金属類を高濃度に含有していると言われており、資源循環を進める上から集じん灰の有効利用は重要課題と思われる。

集じん灰から有価物を効率良く回収するためには、対象とする物質が高濃度に入っていることや、塩素などの妨害物質が少ないことが望ましいとされている。溶融集じん灰から有価物を回収することに先立ち、本調査では県内の溶融施設より得られる集じん灰について構成化学種を調べるとともに、乾式排ガス処理として吹き込まれている消石灰の量について調査を行った。消石灰が過剰に吹き込まれていると、集じん灰本来の成分が希釈され、また集じん灰の総量が増えてしまうため、有価物回収や外部処理委託に際して不利となることが考えられる。

2 試料について

平成15年3月に開かれたスラグ勉強会の際に、5溶融施設より溶融スラグ、溶融集じん灰及びその原料灰(灰溶融施設についてのみ)の提供を受けた。本報は、そのうちの溶融集じん灰について分析を行った結果である。

3 分析方法

3・1 構成元素の測定

試料の元素組成を調べるため蛍光X線分析(日本電子(株)製JSX-3200)を行った。分析条件は表1のとおりである。定量方法としてファンダメンタ

ルパラメータ法を用いた。これは、測定強度と理論強度から計算して出された数値を各元素または化合物の合計が100%になるよう規格化する方法である。

表1・蛍光X線分析条件

| | |
|--------|---|
| 対陰極元素 | Rhodium |
| 管電力 | 30 kV, 4 mA |
| コリメータ | 2 mmΦ |
| 測定時間 | 600 sec (live time) |
| 定量方法 | Fundamental Parameter method |
| 測定対象元素 | Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, S, Cl, Br, Cr, Cu, Pb, Zn (oxide) |

3・2 鉱物種および化学種の同定

集じん灰を構成する鉱物種および化学種を同定するため粉末X線回折分析((株)リガク製RINT ULTIMA+)を行った。分析条件は表2のとおりである。

表2・X線回折分析条件

| | |
|-------|------------------|
| 対陰極元素 | Copper |
| 管電力 | 40 kV, 30 mA |
| スリット幅 | 1° - 1° - 0.3 mm |
| 走査範囲 | 5~65° |
| 走査速度 | 2° /min |
| 積算回数 | 3 times |

4 結果及び考察

蛍光X線分析の結果を表3に示す。千葉市の溶融集じん灰にカルシウムの含有量が相対的に少ないのは、集じん工程で消石灰(水酸化カルシウム: $\text{Ca}(\text{OH})_2$)を吹き込まず、集じんを円滑に行うための反応助剤のみを吹き込んで運転しているためであると思われる。そのため、助剤の構成成分である珪藻土類に由来すると思われるけい素(SiO_2)がある

程度認められた。また、消石灰吹き込みによる飛灰の希釈がないため、溶融揮発成分であるナトリウム (Na₂O) やカリウム (K₂O), 鉛 (PbO), 亜鉛 (ZnO) が他の施設の集じん灰に比べ高濃度に含有されていた。八街市の集じん灰中ではカルシウムが約半分を占めていると思われ、鉛や亜鉛の濃度も低く、排ガス処理の際に多量の消石灰を吹き込んだものと思われる。八千代市や東金市外三町清掃組合の集じん灰もカルシウム含有量は多かったが、八千代、八街、東金市外三町という三つの表面溶融施設を比較すると、八千代市の集じん灰では硫黄系の排ガスに由来する成分 (SO₃) の含有割合が、また東金市外三町清掃組合の集じん灰では塩素系の排ガスに由来する成分 (Cl) の含有割合が相対的に高かった。習志野市の溶融施設は直接溶融方式であるが、排ガス処理工程において反応助剤を吹き込んでいないため SiO₂ の含有量が少なかった。

図1から図5に粉末X線回折分析のチャートを示す。同定できた化合物については表4中で○印をつけた(図中の数字=表4の化合物名)。千葉市の集じん灰中の結晶成分としては(図1), 塩類である Halite (NaCl) や Sylvite (KCl) の他、亜鉛化合物である K₂ZnCl₄ や Zincite (ZnO) に由来すると思われる回折ピークが特徴的であるチャートが得られた。八千代市の集じん灰については(図2), 主に Halite や Anhydrite (CaSO₄) 由来のピークが見られ、Sylvite 由来のピーク強度は他の施設の集じん灰と比較して小さかった。八街市の集じん灰では(図3), 主な化合物として Sylvite, Halite に加え、排ガス処理の際に吹き込まれたものの未反応となった消石灰に由来すると思われる Portlandite

(Ca(OH)₂) のピークが目立ち、消石灰と塩化水素ガスの反応生成物である CaClOH 由来のピークも認められた。東金市他三町清掃組合の集じん灰では(図4), 主に Sylvite, Halite, CaClOH 由来のピークが見られたが、Portlandite に特徴的なピーク (d=2.63 Å) は小さかった。習志野市の集じん灰では(図5) 様々な結晶性化合物のピークが確認されたが、他の施設の灰では見られなかった

Ca₈Al₄O₁₂Cl₂SO₄·24H₂O に由来すると思われるピークが特徴的だった。

なお、本来スラグの成分となるはずの Quartz (SiO₂, 石英) や Cristobalite (SiO₂, 方珪石) に由来するピークがいくつかの施設の集じん灰中で見られたが、この理由としては集じん工程において反応助剤として珪藻土類が吹き込まれていること、あるいは高温溶融によるけい素化合物の希釈によることが考えられる。

謝辞

溶融集じん灰等を快く提供してくださいました千葉市、八千代市、八街市、東金市外三町清掃組合、習志野市に謝意を表します。

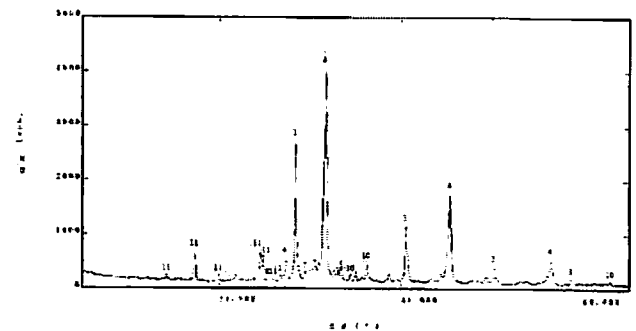


図1・粉末X線回折チャート
(千葉市)

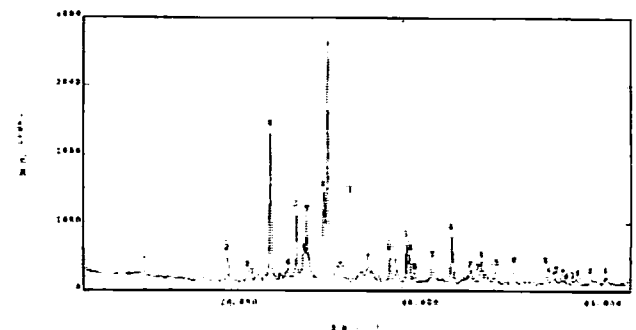


図2・粉末X線回折チャート
(八千代市)

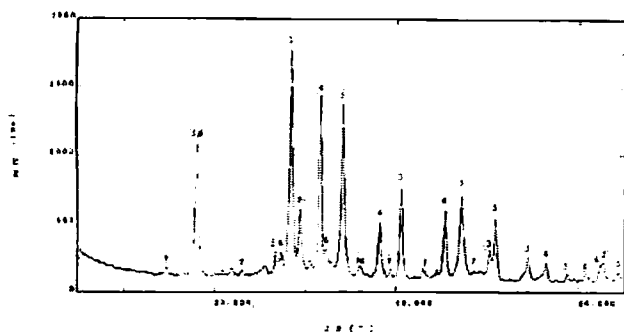


図3・粉末X線回折チャート
(八街市)

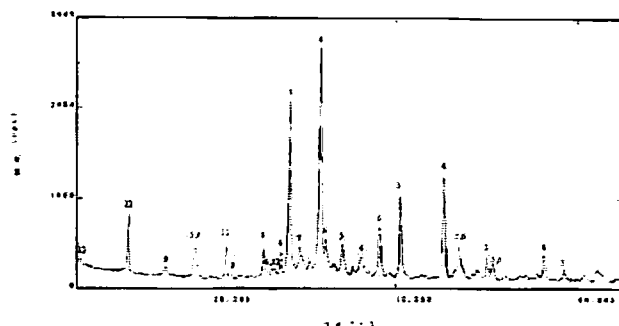


図5・粉末X線回折チャート
(習志野市)

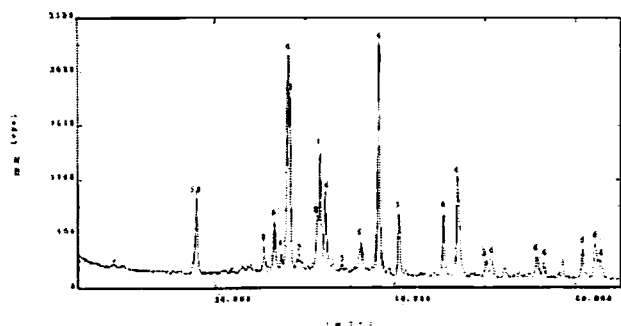


図4・粉末X線回折チャート
(東金市外三町清掃組合)

表3・蛍光X線分析結果(単位: mass%)

| 施設名 成分 | 千葉市 | 八千代市 | 八街市 | 東金市外三 町清掃組合 | 習志野市 |
|--------------------------------|------|------|------|----------------|------|
| SiO ₂ | 7.6 | 11.5 | 10.2 | 13.1 | 5.9 |
| TiO ₂ | - | 1.4 | - | 0.8 | 0.7 |
| Al ₂ O ₃ | 0.3 | 6.6 | - | 3.6 | 2.2 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.5 | 3.3 | 0.4 | 1.3 | 1.3 |
| MnO | - | 0.2 | - | - | 0.1 |
| MgO | - | 2.3 | 1.0 | 1.5 | 1.4 |
| CaO | 3.1 | 29.7 | 46.4 | 35.4 | 30.1 |
| Na ₂ O | 21.8 | 6.4 | 7.0 | 6.7 | 14.2 |
| K ₂ O | 16.2 | 3.5 | 8.2 | 4.8 | 6.4 |
| P ₂ O ₅ | 0.9 | 2.4 | - | 0.6 | 1.0 |
| SO ₃ | 7.3 | 17.0 | 7.1 | 5.3 | 8.3 |
| Cl | 32.7 | 9.1 | 18.3 | 24.3 | 22.8 |
| Br | 0.2 | - | 0.1 | 0.2 | 0.2 |
| Cr ₂ O ₃ | - | 0.1 | - | - | - |
| CuO | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 0.2 | 0.3 |
| PbO | 1.3 | 0.8 | 0.3 | 0.7 | 0.7 |
| ZnO | 7.9 | 5.2 | 0.9 | 1.4 | 4.7 |

- : not detected

表 4・X線回折分析結果

| 化合物名 | 施設名 | 千葉市 | 八千代市 | 八街市 | 東金市外三町清掃組合 | 習志野市 |
|---|-----|-----|------|-----|------------|------|
| 1.Quartz | | ○ | | ○ | | |
| 2.Cristobalite | | | ○ | | | ○ |
| 3.Sylvite | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 4.Halite | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 5.Portlandite | | | | ○ | ○ | ○ |
| 6.CaClOH | | | | ○ | ○ | ○ |
| 7.Calcite | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 8.Anhydrite | | ○ | ○ | | ○ | ○ |
| 9.Bassanite | | | | ○ | | ○ |
| 10.Zincite | | ○ | | | | |
| 11.K ₂ ZnCl ₄ | | ○ | | | | |
| 12.Ca ₃ Al ₂ O ₁₂ Cl ₂ SO ₄ ・24H ₂ O? | | | | | | ○ |

付表 1・溶融炉諸元一覧

| 施設名 | 千葉市 新港クリーン・エネルギーセンター | 八千代市清掃センター | 八街市クリーンセンター | 東金市外三町環境クリーンセンター | 習志野市 芝園清掃工場 | |
|------------------|----------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------|--------------|
| 諸元 | | | | | | |
| 溶融方式 | プラズマ式灰溶融 | 表面灰溶融 | 表面灰溶融 | 表面灰溶融 | 直接溶融 | |
| 溶融能力 | 36t/日 | 10.68t/日 | 13t/日 | 26t/日 | 201t/日 (67t/日×3) | |
| 定格溶融温度 | 1300℃ | 1350～1450℃ | 1250℃ | 1350℃ | 1700～1800℃ | |
| スラグ処理方法 | 磁選 | — | — | ふるい分け | 磁選, 粒度調整 | |
| 飛灰集じん方法 | バグフィルタ(BF) | サイクロン, BF | BF | BF | BF | |
| 吹き込み薬剤 | 反応助剤 | 消石灰, 活性炭, 反応助剤 | 消石灰, 活性炭 (反応助剤混合) | 消石灰, 反応助剤 | 消石灰, 活性炭 | |
| 運 転 実 績 | 原料(G) | 2,454t(細粒灰) | 1,080.7t(灰) | 13t (焼却灰 10.4t, 焼却飛灰 2.6t) | 2,746.04t(灰) | 5,499.0t(ごみ) |
| | スラグ | 1,963t | 653.8t | 9.1t | 2,810.95t | 582.7t |
| | 集じん灰(H) | 123t | — | (20kg/h) | 234.33t | 143.7t |
| | 集じん灰生成率(H/G) | 5.0% | — | 5.4% | 8.5% | 2.6% |
| | 備考 | 平成 14 年 10 月～ 平成 15 年 2 月 | 平成 14 年 4 月～ 平成 15 年 1 月 | 日量 | 平成 13 年度 | 平成 15 年 1 月 |

調査方法:各施設への FAX アンケート