

焼却灰溶融技術の適用拡大と再資源化技術の開発

Expanded Application of Incineration Ash Melting Technology and Development of Recycling System

長 田 守 弘⁽¹⁾
Morihiro OSADA

小 野 創⁽¹⁾
Hajime ONO

長 田 昭 一⁽¹⁾
Shoichi OSADA

小佐野 秀 実⁽²⁾
Hidemi OSANO

抄 録

都市ごみ直接溶融炉の長年の経験を生かし開発したコークスベッド方式の焼却灰溶融技術は、基礎試験から実証炉研究を経て1991年には技術確立を果たし、1992年には愛知県東海市より実機1号機(15 t/d×2基)を受注するに至った。その後も最終処分場の確保は一層困難となっており、溶融処理への期待はますます高まってきている。こうした状況を踏まえ、コークスベッド方式焼却灰溶融技術の普及を図るため破碎不燃物、焼却飛灰等への灰種適用拡大に向けた研究開発に取り組むとともに溶融スラグ、溶融飛灰の再資源化を推進する上で問題となる重金属等低沸点物質の挙動についても検討した。その結果、コークスベッド方式の幅広い灰種への対応性が確認され、更にその特徴である高温・還元雰囲気での処理が重金属の揮散を促進することが明らかになった。このことは、溶融スラグの無害化を確実にするとともに、溶融飛灰中に重金属を濃縮する効果があり山元還元を進める上で大いに有効である。

Abstract

Incineration ash melting process based on a coke-bed method, which was developed by making good use of our long experience in the direct melting furnace for municipal waste, was established by the time of 1991 through both basic examinations and research on a demonstration furnace, and in 1992, an order of two commercial melting furnaces with a processing capacity of 15 tons a day was resultantly received from Tokai City, Aichi Prefecture. Since it is still more difficult to secure the site for final disposal, people are expecting much more from this melting process. Taking into account such a situation and with a view of generalizing the new incineration ash melting process of a coke-bed method, we undertook the research on its expanded application to melting the incombustible spall and incineration flying ash etc. Further, we also investigated into the behavior of materials with low boiling temperature such as a heavy metal which becomes an issue in striving for recycling slag and flying ash. As the results of a series of studies, it has been confirmed that the coke-bed method based melting process can be applied to any kinds of ash in a wide range. It has been also clarified that treating ash in a high temperature and reducing atmosphere which is a characteristic feature of this process accelerates vaporization of the heavy metal. This leads to make the slag reliably non-noxious, and opens the way for reusable natural resources since it has effects on concentrating the heavy metals into the flying ash.

1. はじめに

新日本製鐵は、製鉄分野で長年培ってきた高温溶融技術を活用し、十数年前に都市ごみ直接溶融炉を建設し、都市ごみの減容・無害化、再資源化に取り組んできた。この経験を踏まえ1987年から同じコークス熱源を用いた焼却灰の溶融処理技術の調査研究に着手し、1988年から約2年間、2～3 t/日級の実験炉を用いた基礎研究を実施した。引続き1991年には7～10 t/日級の実証炉を約1年間稼働させ技術確立を果たした¹⁾。

更に、1992年以降は破碎不燃物等適用灰種の拡大研究への取り組みを開始するとともに施設規模を20 t/日級の大型試験炉にスケー

ルアップした²⁾。こうした中、都市ごみ焼却施設より排出されるばいじん(焼却飛灰)が特別管理一般廃棄物に指定されたことを受けて、1994年度からは焼却飛灰の溶融処理について東京都と共同研究を開始した³⁾。また溶融処理の結果排出される溶融スラグ及び溶融飛灰の再資源化についても研究を進めてきた。

本報告では、こうした最近の研究で得られた知見を紹介する。

2. 溶融処理設備の概要と原理

図1に試験炉の設備フローを示すが、灰ビットに貯留された焼却灰はクレーンにて振動篩に供給され、炉上の装入装置で搬送に支障

⁽¹⁾ 機械・プラント事業部 環境プラント部 部長代理

⁽²⁾ 機械・プラント事業部 環境プラント部

のある大塊を除去後、昇降バケットで炉上灰ホッパーに投入される。またコークスと石灰石はホイスにて各炉上ホッパーに投入される。炉上ホッパー内の焼却灰、コークス、石灰石は溶融炉内の装入物のレベル低下の信号で1装入ごとに秤量され炉内に装入される。

溶融炉本体は図2に示すように逆円錐形をした充填層で形成され、炉の中央部より処理対象物、コークス、石灰石を装入するとともに周辺部からもコークスを装入し、通気性の確保と装入物の降下安定を図っている。羽口から吹込まれた予熱空気でコークスが高温燃焼し、炉下部に1700~1800℃で広範囲に赤熱したコークスベッド層が形成される。上部から降下してくる処理対象物はコークスの燃焼排ガスで乾燥・予熱された後、このコークスベッド層を通過する間に溶融・滴下し約1500℃に昇温されて、出湯口から炉外へ排出される。溶融物は水槽に投入・急冷され、粒状のスラグとメタルとして分離回収される。

一方炉内で発生したガスは可燃成分を含んでいるため、炉上部から取り出し後段の燃焼室で完全燃焼させ、燃焼廃熱は送風空気の予熱等に利用する。燃焼排ガスはガス冷却室で180~200℃まで冷却され、バグフィルタによりダストを除去した後、煙突から放散される。

3. 適用灰種拡大試験

3.1 試験の狙い

焼却灰溶融技術は、当初焼却炉から排出される焼却主灰が主たる処理対象物として捕らえられていた。しかしながら現状最終処分さ

れている破碎不燃物も減容ニーズは高く、特別管理一般廃棄物に指定された焼却飛灰についても溶融処理が有効な技術と考えられている。こうしたニーズにこたえるべく焼却主灰と破碎不燃物や焼却飛灰との混合処理性を確認する試験を実施してきた。特に焼却飛灰の

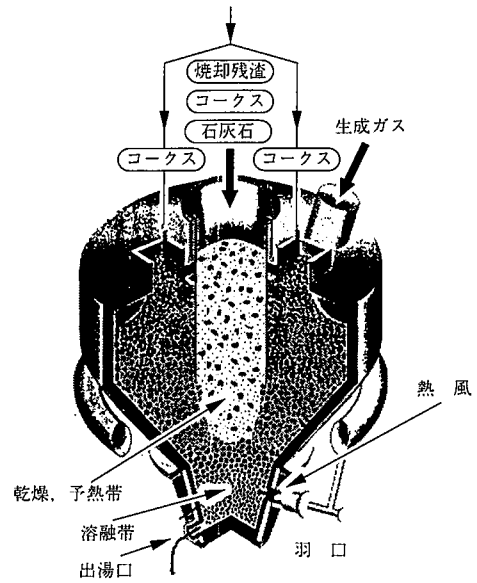


図2 溶融炉の炉内断面

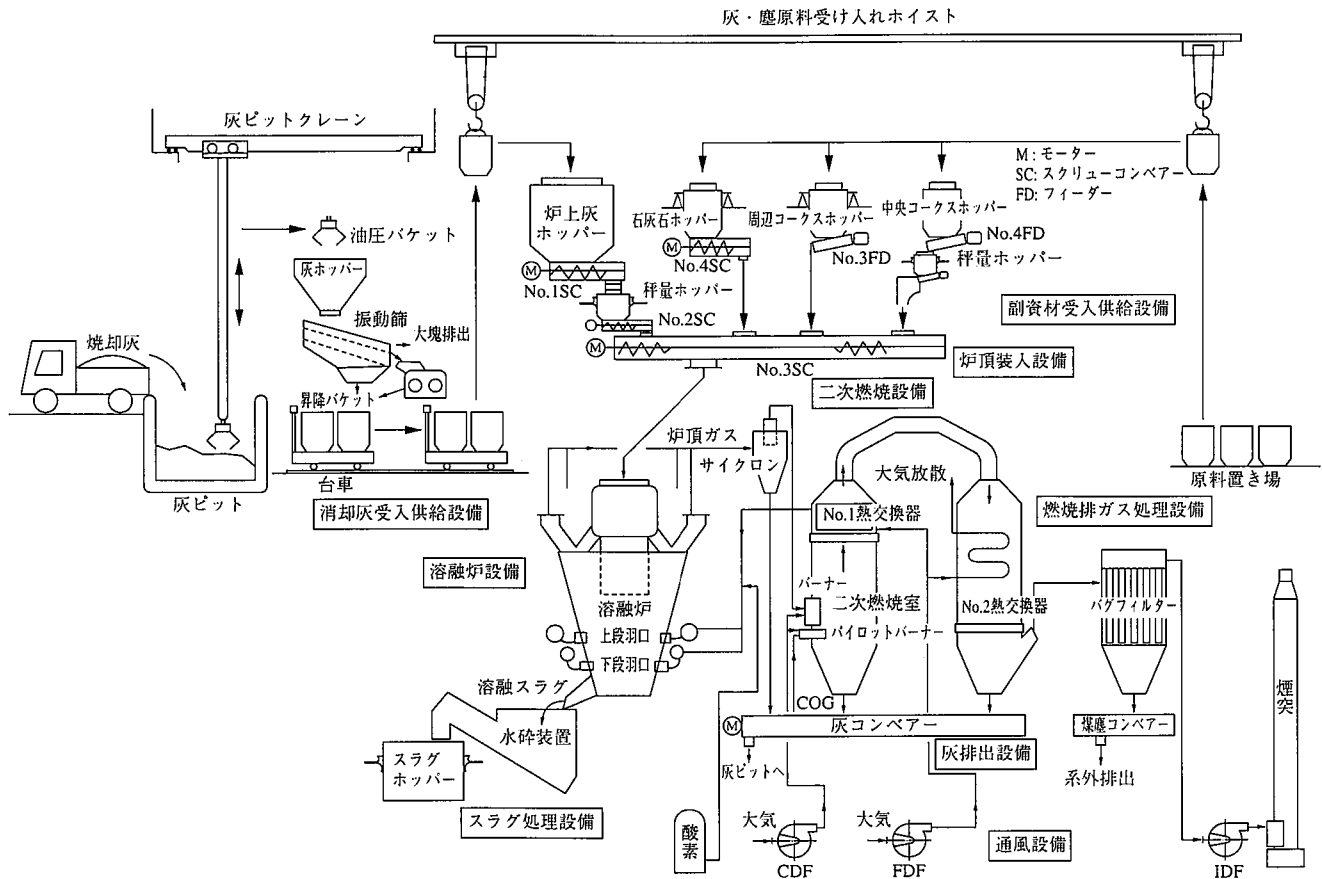


図1 焼却残渣溶融試験設備の処理フロー

溶融処理で問題になる塩類や低沸点の重金属類の挙動については溶融スラグの性状に影響を及ぼすことから、溶融処理試験に加え熱力学的解析によりその挙動解明を図った。

3.2 破碎不燃物混合処理試験²⁾

連続ストーカ焼却炉の主灰に破碎不燃物を混合し溶融処理試験を実施した。表1に試験に使用した破碎不燃物の三成分を示すが可燃分が約35%含まれており、比較的可燃系物質の多く混入したものである。表2に焼却主灰と破碎不燃物の化学成分値を示す。

次に試験方法と試験結果について示す。溶融処理対象物は、焼却主灰単独のものと同焼却主灰と破碎不燃物を重量換算で7:3に混合したもの2種類を使用した。表3に溶融処理試験を実施して得られた試験結果の一例を示す。溶融処理性に関しては、焼却主灰単独及び破碎不燃物混合処理とも安定処理を達成し、双方に有意差は認められなかった。処理成績については、焼却主灰単独時の処理速度12.1 t/dに対して破碎不燃物混合処理時は10.7 t/dとやや低下傾向が認められ、そのときのコークス使用量はほぼ一定であることから、破碎不燃物混合処理の場合には処理物1 tを溶融するために必要なコークスの量が若干であるが増えていることになる。

表1 破碎不燃物の三成分(重量%)

水分	可燃分	不燃分	計
14.5	35.1	50.1	99.7

表2 処理対象物の化学成分(重量%)

		化学成分	
		焼却灰	破碎不燃物
不燃成分	SiO ₂	35.0	39.7
	CaO	13.8	4.4
	Al ₂ O ₃	15.3	2.3
	MgO	1.9	0.8
	MnO	0.2	0.3
	Na ₂ O	4.4	6.1
	K ₂ O	1.5	1.1
	TiO ₂	0.8	0.2
	FeO	5.7	1.0
	Fe ₂ O ₃	14.9	0.7
	M-Fe	0.9	0.9
	Pb	0.1	0.2
	Zn	0.3	0.3
	Cu	0.7	0.1
	SO ₄	0.5	0.2
	S	0.1	0.1
	Cl	1.3	0.2
可燃分		1.1	41.2
総計		98.5	99.8

表3 溶融処理試験結果

配合	焼却灰	wt-%	処理速度	
			焼却灰単独処理	破碎不燃混合処理
操業成績	破碎不燃物	wt-%	0	30
	処理速度	t/d	12.1	10.7
	コークス使用量	kg/h	153	151
	発生ガス量	Nm ³ /h	688	707
	発生ガス温度	℃	340	430
	煙突排ガス量	Nm ³ /h	2 715	3 584
	溶融物量	kg/h	508	408

破碎不燃物混合処理時の熱収支は、表4に示すようにコークス比の上昇と破碎不燃物中の可燃分により入熱が増加しており、その増加分は、炉内から排出されるガスの温度とカロリーを上昇させる結果となり、ガスの顕熱及び潜熱として燃焼室でガスを安定燃焼させる熱源となっている。

3.3 焼却飛灰混合処理試験³⁾

連続ストーカ焼却炉の主灰に焼却飛灰を混合し溶融処理試験を実施した。その混合比率は15%、30%の2ケースに設定したが、これら混合物の化学成分値を表5に示す。

試験操業は約15t/dの処理速度にて延べ4日間実施し、物質収支を精度良く把握するため48時間の定常状態を維持した。

次に焼却飛灰混合処理時の物質収支結果について示す。溶融処理中に炉外に排出された全固体成分量に対し溶融飛灰中成分量の割合を溶融飛灰分配率と定義し、各種重金属類及び塩類成分について調査した結果を図3に示す。重金属類の中ではPbは96%以上、Znは80%以上の高い溶融飛灰への分配率を示している。

表6に溶融スラグの成分分析値を示すが、スラグの溶出試験で問題になるPbの含有量は飛灰混合率にかかわらず約60ppmと低い値に抑えられている。一方、表7に溶融飛灰の成分分析値を示すが、SiO₂、CaO等のスラグ成分は少なく、Na、K、Pb、Zn等の揮発成分が濃縮された形で存在する。

表4 溶融炉内熱収支割合(%)

配合	焼却灰	wt-%	熱収支割合	
			焼却灰単独処理	破碎不燃混合処理
入熱	焼却灰	wt-%	100	70
	破碎不燃物	wt-%	0	30
	コークス発熱量		89.3	77.1
出熱	処理物中C発生量		3.7	16.6
	送風予熱空気顕熱		7.0	6.3
	炉内発生ガス潜熱		41.2	49.0
	顕熱		5.8	6.9
	処理物水分蒸発熱		5.8	5.1
	石灰石分解熱		6.5	4.4
	スラグ・メタル溶解熱		20.6	13.8
	出湯口ガス潜熱		9.6	10.1
	炉体放散熱他		10.5	10.7

表5 処理対象物の化学組成(%)

	飛灰15% 混合処理	飛灰30% 混合処理
SiO ₂	35.55	33.65
CaO	14.94	16.22
Al ₂ O ₃	16.77	13.38
MgO	2.11	2.48
MnO	0.19	0.17
Na ₂ O	4.36	4.38
K ₂ O	1.84	2.30
TiO ₂	0.68	0.82
FeO	5.56	4.69
M-Fe	0.77	0.64
Pb	0.19	0.18
Zn	0.45	0.54
Cu	0.65	0.55
S	0.68	1.07
Cl	1.61	2.42

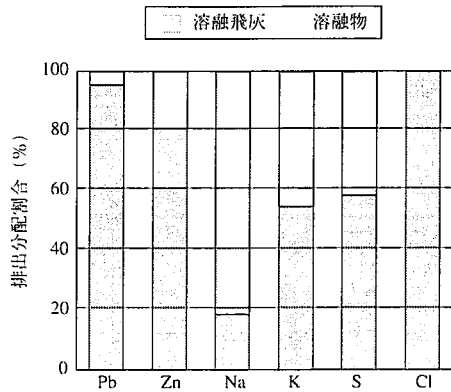


図3 各種元素成分の分配率

表6 溶融スラグ成分分析値(%)

	飛灰15% 混合処理 n=2 平均	飛灰30% 混合処理 n=2 平均
SiO ₂	36.00	33.90
CaO	32.80	33.90
Al ₂ O ₃	13.35	15.20
MgO	1.90	2.70
MnO	0.17	0.14
Na ₂ O	3.30	2.95
K ₂ O	0.77	0.78
TiO ₂	1.00	1.06
FeO	5.49	4.13
Fe ₂ O ₃	0.15	0.12
M-Fe	0.56	0.57
Pb	0.0065	0.0063
Zn	0.0925	0.0674
Cu	0.1070	0.1339
S	0.23	0.36

表7 溶融飛灰の成分分析値(%)

	飛灰15% 混合処理 n=4 平均	飛灰30% 混合処理 n=3 平均
SiO ₂	3.93	5.03
CaO	1.53	1.47
Al ₂ O ₃	0.75	1.73
MgO	0.35	0.69
MnO	0.04	0.05
Na ₂ O	17.13	17.10
K ₂ O	18.85	22.03
TiO ₂	0.03	0.07
FeO	3.11	0.15
M-Fe	0.31	0.10
Pb	5.69	5.06
Zn	8.32	5.61
Cu	0.13	0.23
S	5.77	5.62
Cl	27.70	24.69

散濃縮現象は、溶融処理の機能を評価する上で重要な意味をもっている。すなわち溶融スラグの再資源化や重金属類の山元還元を目指す場合、その用途を考慮すると溶融スラグ中には重金属を含まず、溶融飛灰中に重金属が移行し濃縮することが理想である。従って本章では炉内の揮発物(重金属類)に的を絞り、各元素の挙動を熱力学平衡論より考察する。

4.2 溶融炉内高温溶解面での挙動

一般に金属は昇温する過程で凝縮層(固相、液相)から気相へと転化して揮発して分離する。溶融炉内での各種反応を考察する場合塩素、硫黄が比較的多く存在することから酸化物の外に塩化物、硫化物の化合形態も考慮する必要がある。図4には主要揮発元素の各化合物の蒸気圧を示す。金属は一般に酸化物より塩化物、硫化物の方が沸点が低く揮発しやすくなる傾向があり、分離上は好ましい。

コークスベッド方式の溶融炉では下部の高温溶融帯では1500℃以上の温度とコークスの燃焼反応による還元雰囲気を持しており、各種灰中の金属化合物は還元作用を受ける。

図5に酸化物のエリンガム図を表し金属単体の安定性を炉内ガス雰囲気及び温度との関係で示している。炉内のガス雰囲気はCO/CO₂の比で表されるが、本溶融炉ではCO/CO₂=1/1以上の還元雰囲気となっており、線図Cで示される。

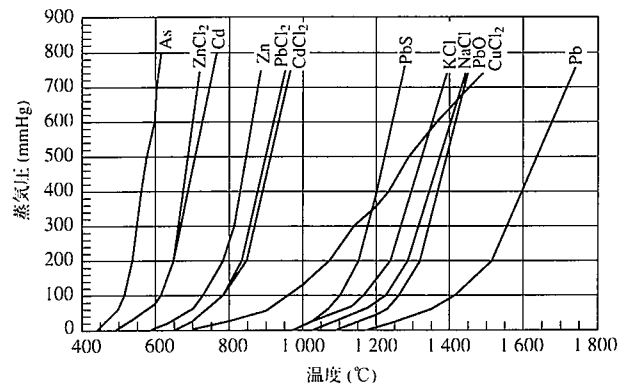


図4 主要揮発元素と化合物の蒸気圧

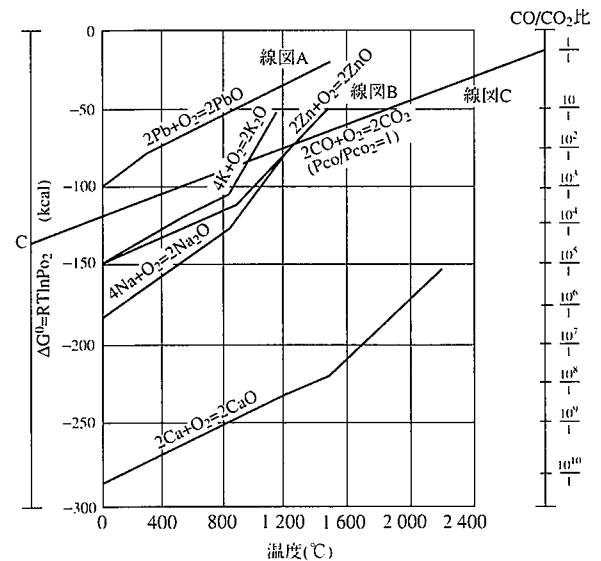


図5 酸化物のエリンガム図

4. 溶融処理における低沸点物の挙動解析³⁾

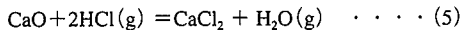
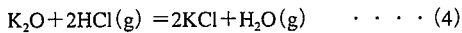
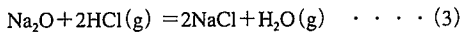
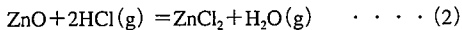
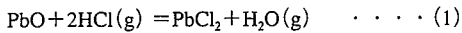
4.1 炉内揮発物に関する考察

溶融飛灰混合処理試験で示された溶融過程における低沸点物の揮

Pbの酸化物生成を示す線図Aは線図Cよりどの温度でも上方にあるので還元され金属Pbが安定に存在する。同様にしてZn(線図B)は交点1 300℃以上で金属Znに還元される。金属Pb, Znは還元状態で溶融炉内に十分な量の硫黄や塩素が存在すると低沸点の硫化物や塩化物の化合物となり炉外への揮散が促進されと考えられる。

4.3 酸化物と塩化物の熱力学平衡関係

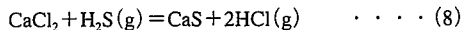
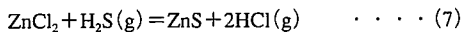
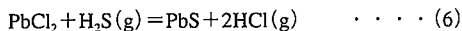
溶融炉内に導入されたPb, Zn, Na, K, Ca等の酸化物及び塩化物の安定度を評価するため下記に示す反応式について標準生成自由エネルギーを算出した。



上記反応式より反応平衡定数を求めると塩化物を生成しやすい元素は, $\text{K} > \text{Na} > \text{Ca} \approx \text{Pb} > \text{Zn}$ の順番となり, Na, Kは塩化物であるNaCl, KClとして安定する。

4.4 塩化物と硫化物の熱力学平衡関係

同様にしてPb, Zn, Ca等の塩化物と硫化物の安定度を評価するために, 以下の式により導かれる反応式について標準生成自由エネルギーを算出した。



上記反応式より反応平衡定数を求めると硫化物を生成しやすい元素は, $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ca}$ の順番となる。

還元雰囲気下の溶融炉でHClとH₂Sが共存する場合は, 排出ガス中には硫化物として安定であるPbS, ZnSと塩化物として安定であるNaCl, KClという形態で含有されていると推察される。

4.5 溶融炉出口ガス捕集ダストの形態分析

焼却飛灰混合処理試験における溶融炉出口の排出ガス中のダストをろ紙で捕集し, X線回折による形態分析を行った結果を表8に示す。捕集ダスト中に, NaCl, KCl, PbS, ZnSという化合物形態で検出されており, 熱力学的平衡論に基づく推定と良く一致している。

5. 溶融スラグと溶融飛灰の再資源化研究³⁾

5.1 溶融スラグの溶出試験結果

表9に焼却主灰単独と焼却飛灰混合溶融処理時に得られた溶融スラグの溶出試験結果を示すが, 土壌環境基準もクリアするレベルであった。特に問題となるPbは, 含有量そのものが約60ppmと低いことが影響していると考えられ, 高温, 還元雰囲気での溶融処理に

表8 捕集ダストの形態分析結果(X線回折法)

	各元素の化合物形態
存在の可能性が高い化合物	NaCl, KCl, PbS, ZnS
存在の可能性のある化合物	ZnS, SiCl ₄ , FeS, CaO

表9 スラグの溶出試験結果

	飛灰15% 混合処理	飛灰30% 混合処理	定量下限値
Pb	ND	ND	0.01
Cd	ND	ND	0.001
Cr ⁶⁺	ND	ND	0.04
T-Hg	ND	ND	0.0005

よる揮散促進効果が有効に働いている。

5.2 溶融スラグの材料試験結果

溶融スラグの有効利用については, 都市ごみ直接溶融スラグにおいて既にインターロッキングブロック等の骨材として流通実績があるが, 焼却灰溶融スラグの利用先としてアスファルト混合物用細骨材(砂の代替)としての適性評価を行った。そのため焼却主灰単独及び焼却飛灰混合溶融処理時に得られた溶融スラグを用いて, 性状確認試験を実施した。

表10にアスファルト混合物用細骨材としての一般性状試験結果を示すが, アスファルト舗装要綱の安定性基準及びN社の判定基準である硬さについて, いずれのスラグも満足しており, 砂の代替が可能であることが確認された。

5.3 溶融飛灰の山元還元技術

焼却飛灰混合溶融試験により, 処理前にはPbは約0.2%, Znは約0.5%程度であったものが, 揮散促進により溶融処理後その溶融飛灰にはPbは5~6%, Znは5~8%に濃縮されている。従ってこれらの重金属を回収することは, 資源循環を実現する上で極めて重要な技術であることからその可能性を確認する試験を実施した。

処理プロセスを図6に示すが, 既存の高炉用ペレット製造設備を

表10 アスファルト骨材としての性状

項目	主灰単独	飛灰混合30%	品質規定
比重	表乾	2.89	2.90
	見掛け	2.934	2.91
	かさ	2.868	2.89
吸水率(%)	0.78	0.24	
安定性(%)	1.2	2.1	12以下
単位容積	充填法	1.467	1.506
重量(t/m ³)	棒突法	1.617	1.639
硬さ(FDR)	1.507	1.529	1.6以下

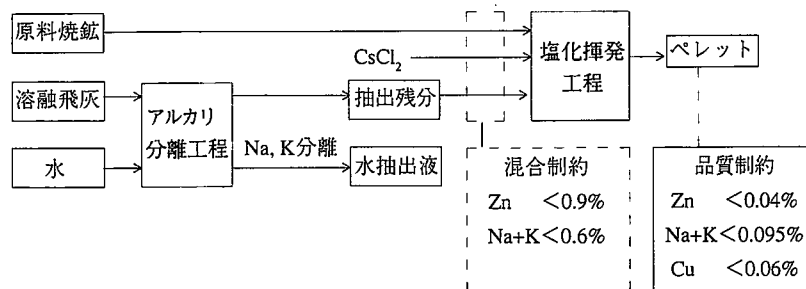


図6 溶融飛灰の処理プロセス

利用した“溶融飛灰のアルカリ分離+塩化揮発プロセス”を想定した。ペレットには品質制約としてZn, Na, K, Cuについて成分の上限値があるため、アルカリ分離工程では溶融飛灰中に含有率の高いNa, Kをあらかじめ抽出除去した後、抽出残分を塩化揮発工程にかけ重金属を塩化物として揮発分離するものである。

水洗によるアルカリ除去効果を確認するため、溶融飛灰：水＝1：10の条件で1時間の水抽出試験を行ったところNa, Kとも80～90%の抽出率が確認できた。抽出残分をペレットの原料焼鉍とCaCl₂に加えて少量の水で固めた造粒物を環状電気炉で塩化揮発試験したところ、Pb, Znとも95%を超える揮発率が確認できた。なお水抽出液に溶出した重金属も回収し抽出残分とともに塩化揮発工程に回される。以上の試験の結果、ペレット品質には影響を与えずに溶融飛灰からPb, Zn等を高率で回収可能なことが確認された。

6. おわりに

焼却灰溶融技術を有効に活用し、その目的である減容・無害化、再資源化を達成するには、幅広い処理対象物に柔軟に対応できるとともに、生成物である溶融スラグと溶融飛灰の性状をうまくコントロールできることが大切となる。こうした中で今回の一連の試験並びに解析結果によれば、コークス燃焼によって得られる高温・還元雰囲気が低沸点の重金属類の揮散促進効果を有しており、溶融スラ

グを無害化するとともに溶融飛灰中に重金属類を濃縮することが明らかになった。このことは溶融スラグの有効利用を図る上で、また将来、溶融飛灰中の重金属の山元還元を進めて行くためにも極めて重要な知見である。

コークスベッド方式の溶融技術は、上記のように処理ニーズにまさに適合したプロセスである。焼却灰溶融炉の実機1号機として愛知県東海市より受注した施設(15t/d × 2基)も1995年11月に竣工し、稼働を開始したところである。今後もさらなる技術改善に組みこみコークスベッド方式溶融炉の普及を図り、廃棄物問題解決の一助となるよう研さんする所存である。

最後に、今回の報告内容の多くは東京都清掃局との共同研究における成果であり、解析面では東北大学徳田教授に指導を受けた。関係各位に謝意を表する。

参照文献

- 1) 白石光彦, 小野創, 嶺塚峻二, 朝長隆: 第3回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 343 (1992)
- 2) 小野創: コークスベッド方式による焼却残渣溶融処理技術, 焼却灰ばいじん処理フォーラム 1994講演論文集, 73 (1994)
- 3) 長田守弘, 小野創, 古角雅行, 徳田昌則: 第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 381 (1995)