

焼却主灰に含まれる金属類の物理的選別によるマスフローと脱塩処理について

辰市祐久・長谷川明良・寺嶋有史・小泉裕靖

要 約

焼却主灰を磁力選別により鉄分を分離した後、粒径別の分離を行い、粒径別に渦電流によって反応物と非反応物に分離し、さらに乾式比重選別機（エアテーブル）によって重比重粒子と低比重粒子に分離した。焼却灰1000kgを使用した場合の分離過程を金属の重量と含有率でフロー図として示した。この中で焼却灰1000kgに対し鉄を含む灰が埋立に283kg、銅やアルミニウム、鉛を含む灰が精錬に66kg、その他のカルシウムを含む灰がセメント化に650kg利用可能と考えられた。焼却主灰の脱塩では、水洗のみ、二酸化炭素を添加した水洗、超音波と二酸化炭素を添加した水洗の順に焼却主灰の塩素除去率が高くなっていった。焼却主灰中のフリーデル氏塩は超音波と二酸化炭素を添加して水と攪拌した場合、6時間後にはほとんど分解していた。

キーワード 焼却主灰、渦電流選別機、エアテーブル、脱塩、二酸化炭素、超音波

1. 背景

国内では家庭等から排出される都市ごみの約 80%が焼却処理され、最終処分量は9.3%に及ぶ(R 元年度)¹⁾。区部の一般廃棄物の焼却主灰は一部がセメント工場や灰溶融施設に搬出されているが、その多くは最終処分場に埋め立て処分されている²⁾。

焼却主灰には、金、銀、銅といった貴金属、有用金属のほか、鉛、亜鉛、クロムといった一般的には有害とされる金属や塩類が含まれている。こうした元素は、セメント原料化するうえでは不要または忌避元素である。一方、焼却主灰からの金属分離回収技術の中で物理選別は少ない投入エネルギー、低コストで金属を分離回収することが期待³⁾できる。そこで、セメント原料化の前処理プロセスとして、物理選別による焼却主灰の金属分離技術に着目し、平成30年度には比重の違いにより金属等を分離する乾式比重選別機（エアテーブル）を使用してCuとPbの最適分離条件を探索した⁴⁾。さらに平成31年度には、渦電流選別（ECS）で渦電流により反発力を受けて反応した反応物と、反応しなかった非反応物を採取し、元素含有量と重量から最適分離条件を探索した⁵⁾。こうした選別技術を組み合わせて用いることにより、金属の分離回収を進めることができると考えられる。

また、焼却主灰をセメント原料化する場合には、JIS R5210 においてポルトランドセメント中の塩化物イオン含有量が 350ppm とされているため、焼却灰中の塩素によ

ってセメント工場の受入量が制約を受ける。そのため、焼却主灰を水洗して脱塩処理^{6),7)}を行うことにより、既存のセメント工場の受入量を増加させられると考えられる。

2. 目的

物理選別による焼却主灰からの金属資源の分離回収について、既に乾式比重選別機と渦電流選別機の個別の分離条件の情報を得ていたため、これらを組み合わせた場合の処理を考えていく。既にドイツ、オーストリア、デンマークをはじめとする欧州の一部では、磁力選別、渦電流選別、比重選別といった技術を組み合わせ、高純度の有用金属を回収しリサイクルしている³⁾。しかし日本の焼却主灰において選別技術の組合せが効果的な金属資源の分離回収につながるのかについては不明である。

本報では、選別技術の組合せを行った場合の金属の回収状況を明らかにすることを目的とする。

また、昨年度は清掃工場の排ガスを想定して窒素中に10%炭酸ガスを加えた脱塩実験⁸⁾を行った。今回はフリーデル氏塩を分解⁹⁾し、脱塩効果をさらに上昇させるために、炭酸ガスと灰粒子との接触を高めることができる超音波を用いる方法を検討する。

3. 調査方法

(1) 焼却主灰の分離方法

対象とした焼却主灰は都内のストーカー式焼却炉から水冷却槽に落下する前の乾灰を採取した。鉄分を磁石で分離し、篩で<0.5mm、0.5-1.0mm、1.0-2.0mm、2.0-4.0mm、4.0-8.0mm、8.0mm<の分画試料を調製した。次に0.5-1.0mm、1.0-2.0mm、2.0-4.0mm、4.0-8.0mm分画試料を渦電流選別機で反応物と非反応物に分離した。渦電流選別機の構造と分離条件を図1に示す。

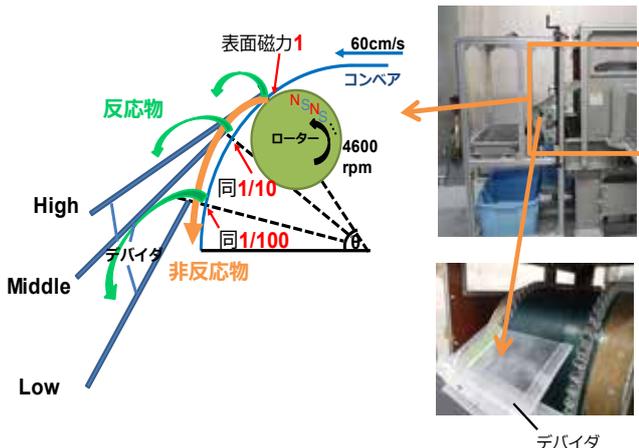


図1 渦電流選別機の構造

分離条件は高さ方向の分離板（デバイダ）位置として High、Middle、Low とした。高さの決定方法としては、渦電流選別機のローターとベルトコンベア表面との接点（すなわち最も磁力が高い箇所）を High、そのときの表面磁力を 1 とし、同様に磁力を 1/10 としたときの高さを Middle、1/100 としたときの高さを Low としている。渦電流選別機では前年の調査⁵⁾で銅や鉛の総合分離効率が高い表1の条件で分離を行った。

表1 渦電流選別機の分離条件

粒径mm	分離版位置
0.5-1.0	Low
1.0-2.0	Low
2.0-4.0	Middle
4.0-8.0	Middle

次に0.5-1.0mm、1.0-2.0mm、2.0-4.0mm、4.0-8.0mmの反応物と非反応物について、図2に示したエアテーブルで乾式比重選別を行った。エアテーブルで高比重の粒子は振動によりテーブル上を上りながら図2の右側に落下する一方、低比重の粒子は下方からの空気により摩擦が減少して図2の左側に落下する。エアテーブルでは前回の実験⁴⁾で各粒径の銅や鉛の総合分離効率が高かった表2の条件で分離を行った。

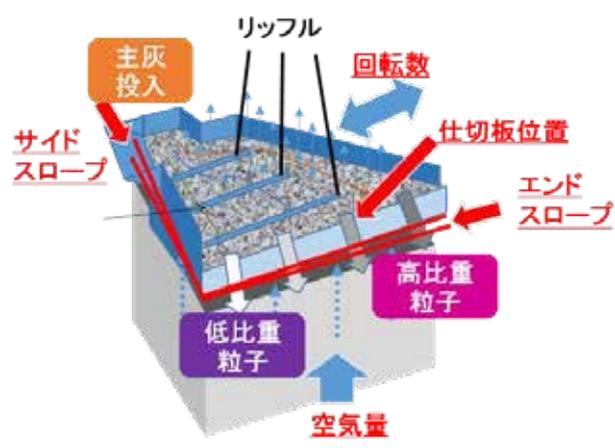


図2 エアテーブルの構造

表2 エアテーブルの分離条件

粒径(mm)	エンドスロープ (°)	回転数 (rpm)	空気量 (m/s)
0.5-1.0	10.5	700	1.23
1.0-2.0	10.5	700	2.36
2.0-4.0	10.5	700	2.78
4.0-8.0	14.5	800	2.64

(2) 焼却主灰の分析方法

ア 磁力選別物の分析

磁力選別物は①鉄製品と付着した灰②塊と付着した灰③瓶の栓、④平たい鉄、⑤針金釘、⑥電池の6つに区分し、重量測定後、それぞれNiton社 ハンドヘルド型蛍光X線分析装置(XRF)XL3t-950Sを使用し、ファンダメンタルパラメータ(FP)法により元素の分析を行った。区分別の含有元素量と重量の積の合計から磁力選別物全体の元素濃度を計算した

イ 8.0mm<の分画試料の分析

磁力選別後の8.0mm<試料から塊を150個選び、重量測定後、それぞれハンドヘルド型蛍光X線分析装置で元素の分析を行った。元素ごとに塊重量で重み付けして8.0mm<の分画試料全体の元素濃度値を計算した。

ウ <0.5mm、0.5-1.0mm、1.0-2.0mm、2.0-4.0mm、4.0-8.0mm分画試料の分析

各分画試料を3検体ずつ採取し、高速振動のロッドミルによって微粉碎を行った。微粉碎試料をハンドヘルド型蛍光X線分析装置により元素を定量した。

また、微粉碎試料1gを分取した後、王水40mL加え、

10 時間ホットプレート上で加熱した。5B ろ紙でろ過、希釈後、アジレント製 ICP-MS にて元素を定量した。また、ろ過残渣にも重金属が残留している可能性を考慮し、ろ過残渣のアルカリ融解処理を行った。ろ過残渣を白金るつぼにて 550 度で灰化し、水 0.5mL、ふっ化水素酸 5mL を加え過熱しケイ素を揮散させた。放冷後、炭酸ナトリウム 1g、ほう酸 0.5g を加えガスバーナーで加熱融解させ、硝酸(1+1)を 20mL 加え、加熱溶解し、5B ろ紙でろ過後、ICP-MS 分析に供した。

エ 渦電流選別機による反応物と非反応物の分析

0.5-1.0mm、1.0-2.0mm、2.0-4.0mm、4.0-8.0mm の分離した反応物と非反応物を分画試料と同様に蛍光 X 線分析、ICP-MS 分析を行った。

オ エアテーブルによる低比重物と高比重物の分析

0.5-1.0mm、1.0-2.0mm、2.0-4.0mm、4.0-8.0mm の分離した低比重と高比重物を分画試料と同様に蛍光 X 線分析、ICP-MS 分析を行った。

(3) 脱塩試験

ア 脱塩試験

脱塩試験は「JIS K 0058-1 スラグ類の化学物質試験方法-第 1 部：脱塩量試験方法 5 利用有姿による試験」に準拠して実施した。

脱塩はフリーデル氏塩の無い乾燥試料ではプラスチック製の 1L 容器に分画試料 50g をとり、重量体積比 10% となるように精製水 500mL を加え、攪拌棒の回転速度を毎分 200 回で攪拌した。湿試料については分画試料 50g に水 50mL を入れ、25℃の恒温槽中に一週間放置後、1L 容器にとり、精製水 450mL を加え攪拌を行った。炭酸ガスの添加はエアストーンから細泡 10%炭酸ガスを脱塩用容器に 0.48L/min で流した。

攪拌時間 10 分、30 分、1 時間、2 時間、3 時間、6 時間ごとに pH、電気伝導率を測定し、さらに容器内の溶液を 5 mL 採取し、5B ろ紙で灰分をろ過した。超音波をかける場合は 1L ガラス容器を 40KHz の超音波洗浄機内に設置し、洗浄機の水位と焼却灰を加えた 1L 容器の水位を一致させ超音波を発生させた。超音波により洗浄機内の水の温度が上昇するので、洗浄機内に蛇管を設置し、蛇管内に冷水を通すことにより水温の上昇を防いだ。

6 時間後の混合液は 0.45 μm メンブランフィルターでろ過し、フィルター上の固形物を乾燥後、微粉碎した。

表 3 に脱塩試験の実験条件と分画した粒径ごとの実験番号を示した。

表 3 脱塩試験の実験条件と実験番号

フリーデル氏塩	生成無し	生成有	生成無し	生成有	生成無し	生成有	
炭酸ガス	無し	無し	細泡10%	細泡10%	細泡10%	細泡10%	
超音波	無し	無し	無し	無し	有	有	
粒径	<0.5mm	A1	F1	AC1	FC1	ACU1	FCU1
	0.5-1.0mm	A2	F2	AC2	FC2	ACU2	FCU2
	1.0-2.0mm	A3	F3	AC3	FC3	ACU3	FCU3
	2.0-4.0mm	A4	F4	AC4	FC4	ACU4	FCU4
	4.0-8.0mm	A5	F5	AC5	FC5	ACU5	FCU5

イ 時間別のろ液の塩素分析

ろ液は脱塩素状況を確認するため、日本ダイオネクス社製イオンクロマトグラフにより、塩化物イオン(Cl⁻)を定量した。

ウ ろ過後の固形物分析

ろ過後の乾燥して微粉碎した固形物について、Niton 製エネルギー分散型蛍光 X 線装置を使用して塩素の含有量の分析を行った。

また、リガク製 X 線回折装置(RINT-2000)を使用して、固形物の 2θ と強度(cps)を測定し、2θ が 11.3 付近のフリーデル氏塩の積分強度を求めた。

4. 調査結果

(1) 焼却主灰の物理選別

磁力選別、粒径分離、渦電流選別、エアテーブルによる比重選別の工程ごとに選別試料の重量と含有率をフロー図として示し、金属資源の回収状況を明らかにした。

図 3 では清掃工場から採取した焼却灰を 1000kg とした時、磁力選別、粒径別分離、渦電流選別、エアテーブルによる比重選別の重量を示した。◆マークは選別工程を示し、矢印によって選別物の行先を示している。

図 4 は焼却灰中の鉄 (Fe) について各選別物の含有率と重量を示している。磁選処理で分離した磁選鉄が含有率と重量とも高く、鉄スクラップとしてリサイクルできる可能性があるが、現状では品質上の問題から焼き鉄としてほとんどは埋め立てられているため、ここでは最終処理を埋立とした。

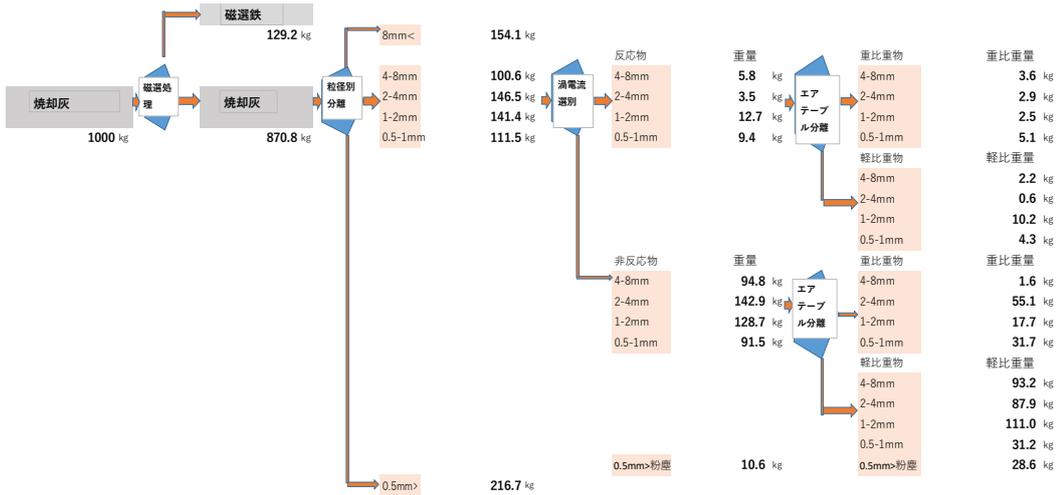


図3 焼却灰の物理選別重量フロー

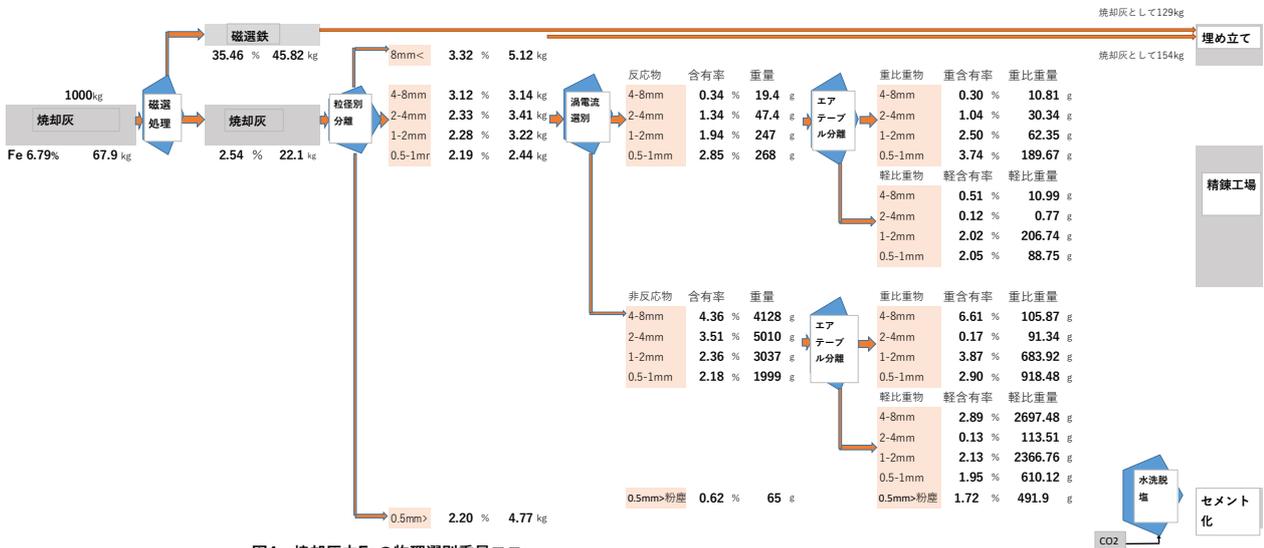


図4 焼却灰中Feの物理選別重量フロー

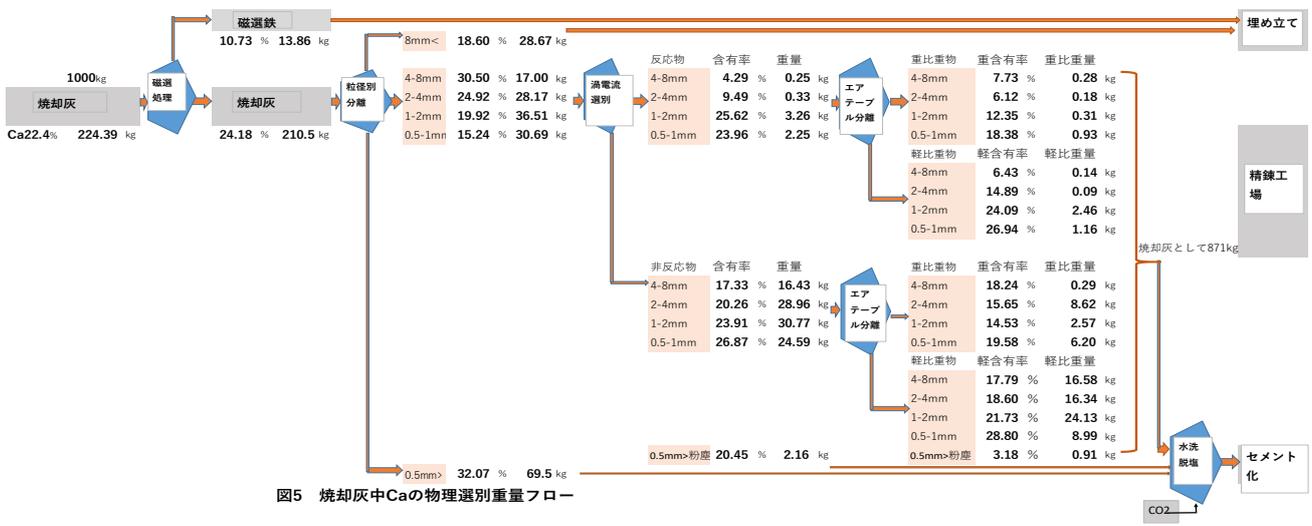


図5 焼却灰中Caの物理選別重量フロー

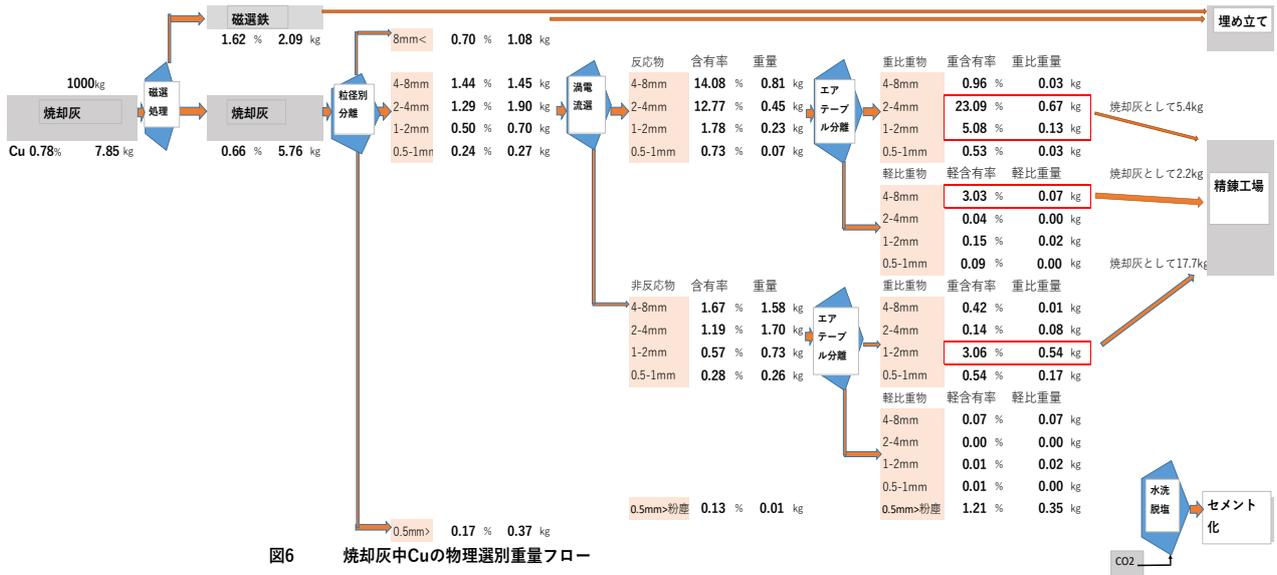


図6 焼却灰中Cuの物理選別重量フロー

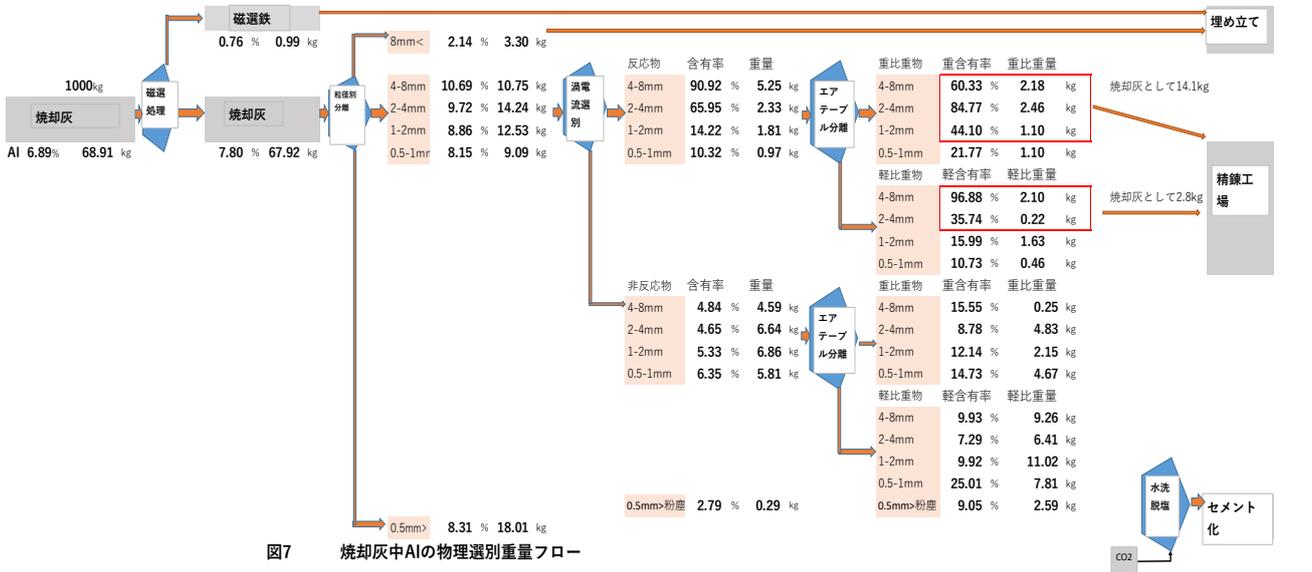


図7 焼却灰中Alの物理選別重量フロー

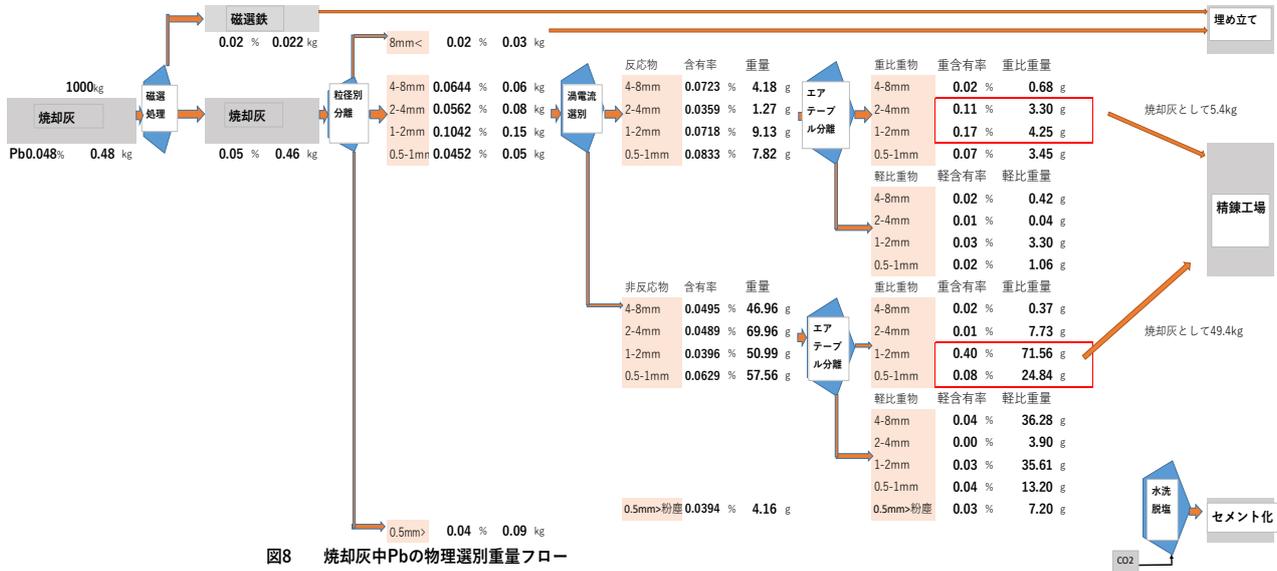


図8 焼却灰中Pbの物理選別重量フロー

その他の焼却灰については、鉄の重量は大きくないため、特段の考慮は必要ないと考えられる。

図5には焼却灰中のカルシウム (Ca) について各選別物の含有率と重量を示した。カルシウムの含有率はエアテーブルのどの選別物でも概ね10~20%程度であり、利用法としてセメント化と考えられる。ただし、セメント化には鉛が悪影響を及ぼすので、後述の鉛が多く含まれる選別物を除くことが望ましい。

図6には焼却灰中の銅 (Cu) について各選別フローで含有率と重量を示した。各粒径とも渦電流選別の反応物の含有率は未反応物の数倍から10倍となっているが、未反応物の重量のほうが多いため、総量としては未反応物の重量が多くなっている。反応物をエアテーブルで比重選別した場合には重比重物 1.0-4.0mm や未反応物の重比重物 1.0-2.0mm 重比重物の含有率が高くなり、で囲まれた重量が精錬工場で見られる可能性がある。

図7には焼却灰中のアルミニウム (Al) について各選別フローで含有率と重量を示した。渦電流選別の反応物をエアテーブルで分離した重比重物 1.0-8.0mm や軽比重物 4.0-8.0mm では特に高い含有率のものが得られ、精錬工場で見られると考えられる。

図8には焼却灰中の鉛について各選別フローで含有率と重量を示した。渦電流選別では特に効果的な分離が行われないため、未反応物の量が多くなっている。これらをエアテーブルで比重選別した場合、鉛は灰のセメント化の制限要因となるため、 で囲んだ部分を除去できれば、灰のセメント化の促進につながると考えられる。

以上の各金属の回収状況を総合的に考慮すると、焼却灰 1000kg のうち、埋立、金属回収、セメント化に適した選別物は表4のようになる。

表4 焼却灰 1000 kg の物理選別と処理方法

	選別物	回収金属	焼却灰としての重量 (kg)	
埋立	磁選鉄	—	129.2	283.3
	磁選後8mm超	—	154.1	
精錬	渦電流反応物の 重比重物1-8mm	Cu, Al, Pb	14.1	66.3
	渦電流反応物の 軽比重物2-8mm	Cu, Al	2.8	
	渦電流非反応物の 重比重物0.5-2mm	Cu, Pb	49.4	
セメント化		Ca	650.4	650.4

なお、マテリアルフローのフロー間で粒径が大きなものでは金属のマスバランスが取れないことが多く、これは粒径が大きいと焼却灰中の金属含有のばらつきが大きくなり、測定した金属濃度が偏るためと考えられた。

(2) 焼却主灰の脱塩結果

ア 脱塩による pH、電気伝導率、塩化物イオン濃度の変化

< 0.5mm の焼却主灰を水と攪拌した実験条件 A1, F1, ACU1, FCU1 について、攪拌時間別の pH、電気伝導率、塩化物イオン濃度の変化を図9~図12に示した。電気伝導率は溶解した塩類の濃度変化を示している。

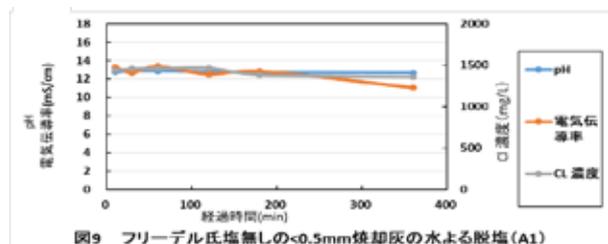


図9 フリーデル氏塩無し<0.5mm焼却灰の水による脱塩(A1)

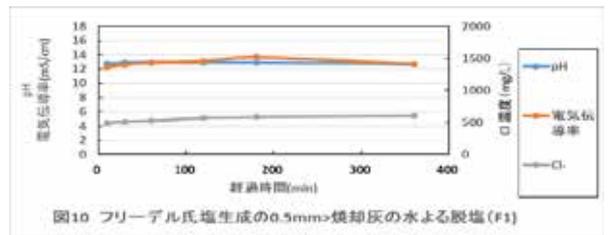


図10 フリーデル氏塩生成の0.5mm>焼却灰の水による脱塩(F1)

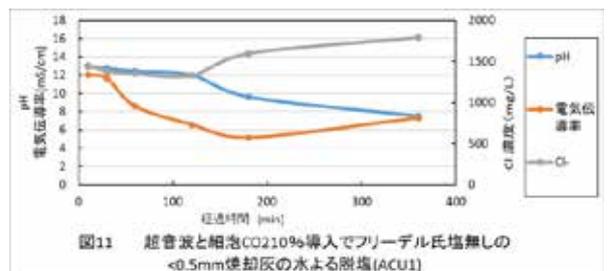


図11 超音波と細泡CO210%導入でフリーデル氏塩無し<0.5mm焼却灰の水による脱塩(ACU1)

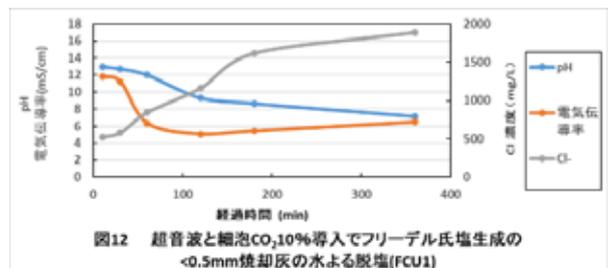


図12 超音波と細泡CO210%導入でフリーデル氏塩生成の<0.5mm焼却灰の水による脱塩(FCU1)

図9のフリーデル氏塩生成無しでは pH、電気伝導率、塩化物イオン濃度とも攪拌当初から一定の値で、攪拌開始からすぐに塩素成分が溶出していた。図10のフリーデル氏塩生成ありでは pH、電気伝導率、塩化物イオン濃度

とも攪拌当初からはほぼ一定の値であるが、塩化物イオン濃度は図9に比べ大幅に低くなっていた。図11の電気伝導率は二酸化炭素の添加によって、溶解したカルシウム塩が炭酸塩となり、固形化するため一旦低下するが、pHの低下で他の塩類が溶け出すために途中から上昇したと考えられる。塩化物イオン濃度はpHの低下と反比例して上昇し、図9の濃度より高くなっていた。

図12のフリーデル氏塩生成有りでは、二酸化炭素の添加と超音波によって、フリーデル氏塩が分解し、塩化物イオン濃度が図10よりも大幅に上昇していた。しかし、塩素成分の含有量の多い焼却主灰では二酸化炭素を添加してもpHが中性付近まで低下するのに時間がかかり、脱塩処理に6時間程度要することになる。

イ 各脱塩条件における固形物中の塩素含有率

<0.5mm と 1.0-2.0mm と 4.0-8.0mm の焼却主灰を各実験条件で水洗した時の固形物中の塩素含有率を図13、14、15に示した。

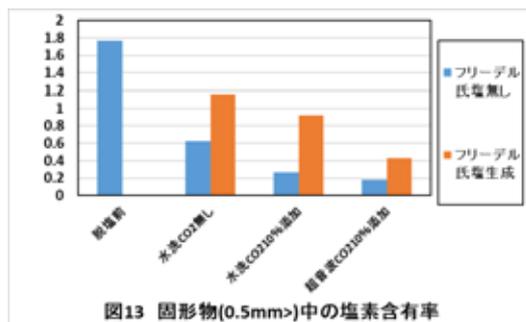


図13 固形物(0.5mm>)中の塩素含有率

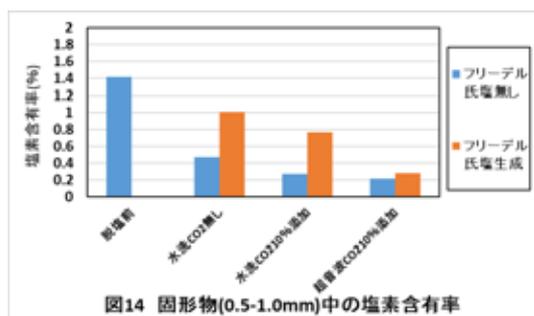


図14 固形物(0.5-1.0mm)中の塩素含有率

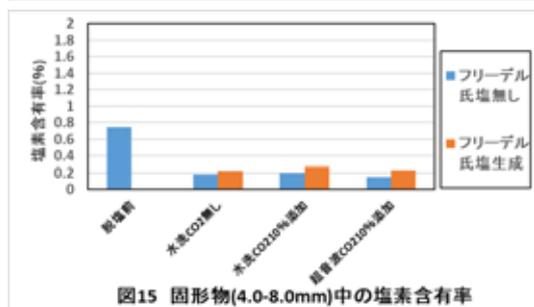


図15 固形物(4.0-8.0mm)中の塩素含有率

脱塩前の塩素含有率は粒径が大きくなるほど小さくなる傾向があった。脱塩後の塩素含有率は、水洗のみ、

二酸化炭素を添加した水洗、超音波と二酸化炭素を添加した水洗の順に小さくなっていった。また、塩素含有率はフリーデル氏塩が生成した方が高くなっていた。<0.5mm 粒径のフリーデル氏塩生成無しと有りを比較すると、後者のほうが2倍以上高くなっていた。

ウ 塩素除去率

脱塩による塩素除去率を粒径ごとに計算し、表5に示した。塩素除去率は水洗のみよりも炭酸ガスを添加した場合、さらに超音波をかけた場合で高くなっていた。特にフリーデル氏塩が生成した粒径が小さい焼却主灰で水洗のみでは塩素除去率は30%程度と低かったが、炭酸ガスと超音波により80%程度まで高めることができた。

表5 脱塩による塩素除去率

フリーデル氏塩	生成無し	生成有	生成無し	生成有	生成無し	生成有	
炭酸ガス	無し	無し	細泡10%	細泡10%	細泡10%	細泡10%	
超音波	無し	無し	無し	無し	有	有	
粒径	<0.5mm	64.6	34.1	84.8	48.0	89.7	75.7
	0.5-1.0mm	66.7	28.8	81.0	45.6	84.5	80.4
	1.0-2.0mm	73.5	43.8	79.1	71.7	82.4	81.2
	2.0-4.0mm	68.2	44.9	77.5	70.7	79.3	77.1
	4.0-8.0mm	75.8	69.5	73.4	63.3	79.4	69.2

エ 塩素含有量とフリーデル氏塩の X 線回折ピークの積分強度の関係

図16に脱塩後ろ過した固形物試料の塩素含有量とフリーデル氏塩のピーク面積を表す積分強度の関係を示した。図16より塩素含有量と積分強度は比例する傾向が見られた。図16の赤丸はフリーデル氏塩生成無しで試料を水洗したものであり、積分強度が出たものでは水洗中にフリーデル氏塩が生成したことを示唆する。

炭酸ガスを添加しさらに超音波をかけて脱塩した場合、フリーデル氏塩生成を生成した試料でも、ほとんどは積分強度が0となり、フリーデル氏塩が分解していたと考えられた。

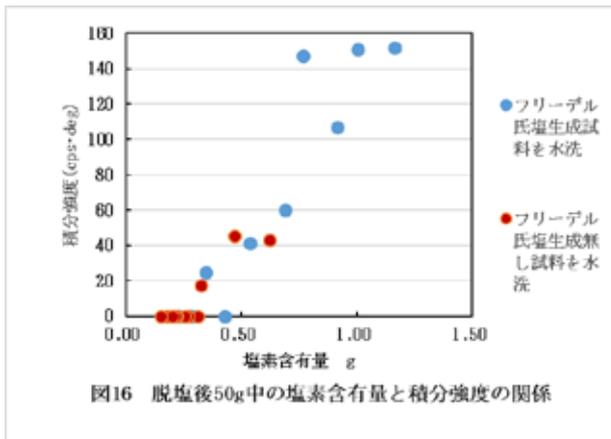


図16 脱塩後50g中の塩素含有量と積分強度の関係

なお、塩素含有量が0.2から0.3付近に積分強度0の点が多く見られるが、これらはフリーデル氏塩でなく、別の塩素化合物であったと考えられる。

5. まとめ

焼却主灰の物理選別では、数種の金属について各分離プロセスにおけるマテリアルフローを示した。焼却主灰中の鉄分は磁力選別によって、大半が磁選鉄側に分離され、品質上の問題から埋め立て処分されると考えられる。

カルシウムはエアテーブルのどの選別物でも含有率が10～20%程度であり、利用法としてセメント化が考えられる。鉛や銅については、カルシウムにくらべて比重が重いので比重選別の重比重成分で含有量が高く、この重比重成分にはアルミニウム含有量も高く、精錬して利用できる可能性がある。

元の焼却灰を1000kgとしたとき、埋め立てに回す鉄を含む焼却灰重量は283kg、精錬用に輸送できる重量は反応物中の重比重物0.5-1.0mm、1.0-2.0mm、2.0-4.0mm、4.0-8.0mmと軽比重物4.0-8.0mm、未反応物中の重比重物0.5-1.0mm、1.0-2.0mmの合計66kgであり、その他はセメント化で650kgとなった。

脱塩試験では、フリーデル氏塩生成無しの場合、水洗によって塩素分がすぐに溶出するが、塩素含有量が多い<0.5mmや0.5-1.0mm粒径で生成有りの場合は、炭酸ガスの添加と超音波をかけても、攪拌に6時間程度かけないと十分に脱塩しなかった。

脱塩前の固形物の塩素含有率は粒径の小さいものほど高く、脱塩後は水洗のみ、二酸化炭素を添加した水洗、超音波と二酸化炭素を添加した水洗の順に低くなっていた。

塩素除去率は、水のみ攪拌と細泡の炭酸ガス10%を

添加した場合とさらに超音波をかけて脱塩した場合とを比較した時、フリーデル氏塩生成無しの場合最大76%、85%、90%となり、フリーデル氏塩を生成した場合最大70%、72%、81%であり、フリーデル氏塩を生成しても、超音波と二酸化炭素の添加が効果的であることを示していた。

脱塩後の固形試料をX線回折でフリーデル氏塩の存在を確認したところ、炭酸ガス10%を添加し、超音波をかけて脱塩した場合は、積分強度が0となり、フリーデル氏塩はほとんど分解していたと考えられた。

参考文献

- 1) 環境省：一般廃棄物処理実態調査結果（令和元年度）
- 2) 二十三区清掃一部事務組合：清掃工場等作業年報，資料編，令和元年度
- 3) 肴倉宏史ら：欧州における焼却残灰からの金属回収と資源化に関する技術調査，第38回全国都市清掃研究・事例発表会，pp226-228
- 4) 飯野成憲，辰市祐久，肴倉宏史：乾式比重選別機（エアテーブル）による都市ごみ焼却主灰の選別条件の検討，東京都環境科学研究所年報，pp10-11（2019）
- 5) 飯野成憲，辰市祐久，肴倉宏史：渦電流選別による都市ごみ焼却主灰の選別条件の検討，東京都環境科学研究所年報，pp12-13（2020）
- 6) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構研究評価委員会：「高塩素含有リサイクル資源対応のセメント製造技術開発」事後評価報告書，平成18年10月
- 7) 山岡祐太郎，白井利昌，小原聡明，森健太：焼却灰の水洗浄によるセメント原料化混合率向上，第37回全国都市清掃研究事例発表会講演論文集，p145，（2016.1）
- 8) 辰市祐久・飯野成憲*・寺嶋有史・小泉裕靖：炭酸ガスによる都市ごみ焼却主灰の脱塩の検討（第2報），東京都環境科学研究所年報，pp6-7（2020）
- 9) 竹本智典，江藤次郎，成岡朋弘，島岡隆行：都市ごみ焼却灰中の不溶性塩素の消長メカニズムに関する基礎的研究，廃棄物学会論文誌，Vo119，No5，pp293-302（2008）