

場では硫酸アルミニウムを凝集剤にしているのでアルミニウム含有率が高く、H清掃工場ではアルミニウムとカリウムの化合物が使われていると考えられる。汚泥は直接工場外に排出されないで、再び焼却用のピットに戻されることが多い。

灰溶融スラグに含まれる元素はカルシウム、ケイ素、アルミニウム、鉄が主で、焼却灰と似た構成比率からなっている。A, G, I などの工場では塩基度調整のため、ケイ砂を溶融原料に加えているが、I 工場でケイ素の比率が焼却灰より多少高くなっている。

灰溶融メタルに含まれる金属は鉄と銅が主要な元素であるが、ケイ素、アルミニウム、カルシウムが含まれる工場がある。C清掃工場では溶融炉からのスラグはスラグ用排出口から出し、メタルはメタル用排出口から出たものを徐冷式で回収しているため大部分が鉄と銅であった。他工場では炉から出た水砕スラグの中から鉄成分が多い部分が磁石によって分離され、メタルと称している。このため、ケイ素、カルシウムを含むものや、メタルにスラグ成分が付着している場合がある。H 焼却施設では、溶融前にステンレスやアルミが除かれ、この重量分がメタルに相当している。分析結果の図で 100%に達していない分は、EDX で測定できなかった酸素などの元素に相当している。

各工場の溶融施設の内、A, C, D, F, G, I は電気溶融式、B, E, H は表面溶融式であるが、元素組成の大きな相違は見られなかった。

(2) 各清掃工場の希少金属類の ICP-MS 測定結果

A~I 工場の焼却灰、焼却飛灰、溶融飛灰、汚泥、スラグ、メタル中の希少金属類をレアメタル等の暫定分析方法に従って ICP-MS で測定し、各工場の測定値を平均した結果を表 3 に示した。焼却灰中の希少金属類

には、チタン、マンガン、クロム、ストロンチウム、バリウム、ニッケル、アンチモン、タングステンが多く含まれていた。焼却飛灰中の希少金属類にはチタン、アンチモン、マンガン、クロム、バリウム、ストロンチウムの順に含まれ、アンチモンの塩化物の沸点が低いことから焼却飛灰中の濃度が高くなっていた。ランタノイド系レアアースはセリウム、ネオジムを除いて各試料とも微量しか存在せず、検出限界以下のものが多かった。溶融飛灰中の希少金属類の中で、ルビジウム、バリウム、インジウム、セシウム、ビスマスが焼却飛灰中の平均濃度より高く、溶融炉が 1300~1400℃の高温条件なので金属類の揮発を促進していると思われる。メタル中の希少金属類は、ニッケル、クロム、マンガンなどステンレスに用いられる成分濃度が高い傾向にある。また、ランタノイド系レアアースを除き最大値と最小値とでは工場間で 2 桁差がある項目が多くあり、メタル回収方法の相違が影響していると思われる。

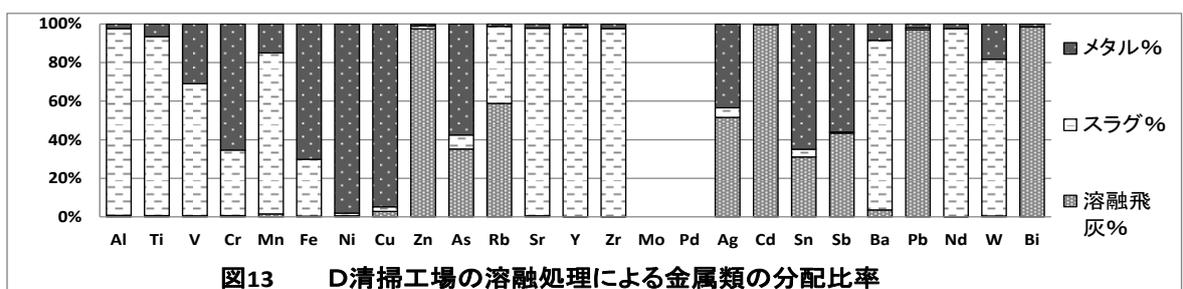
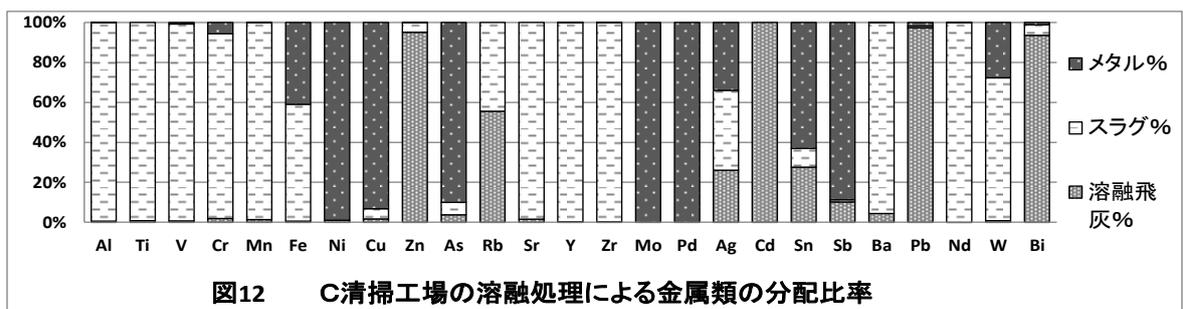
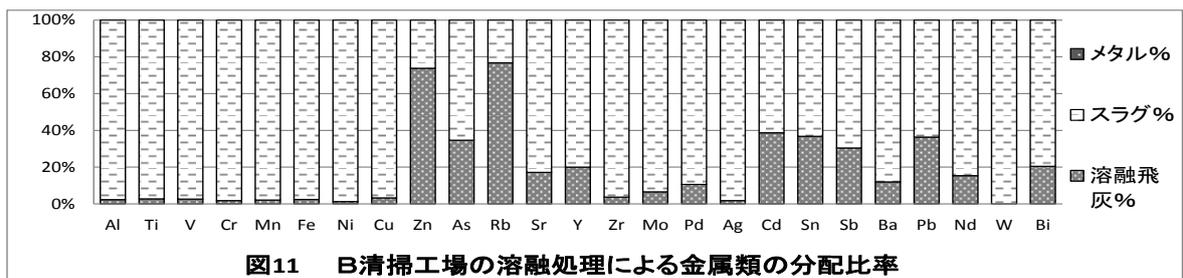
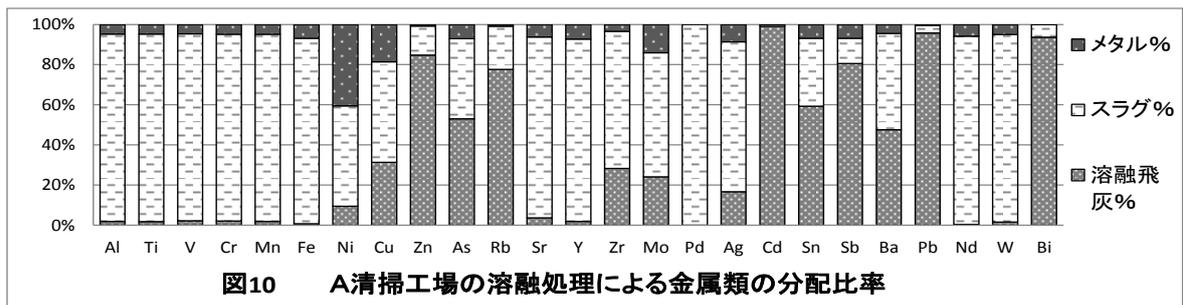
メタル中の貴金属としてパラジウム 12mg/kg、白金 15 mg/kg、金 51 mg/kg が含まれていた。白金については、分析の過程でろ過残渣を白金るつぼで溶融しているため、ろ液に含まれていたものについてのみ計算した。

(3) 主な希少金属類の分配収支

8カ所の清掃工場や焼却施設において、表 2 の焼却灰等の年間重量と希少金属類の含有量から年間の希少金属重量が計算され、希少金属類が焼却工程で焼却灰と焼却飛灰に分配される重量比率を平均して表 4 に示した。また、9カ所の溶融施設において、希少金属類が溶融工程で溶融飛灰とスラグとメタルに分配される重量比率を図 10~図 18 に示した。

表 3 A~I 工場の焼却灰、焼却飛灰、溶融飛灰、汚泥、スラグ、メタル中希少金属類濃度 (mg/kg)

表4 各清掃工場の焼却による金属類の分配比率



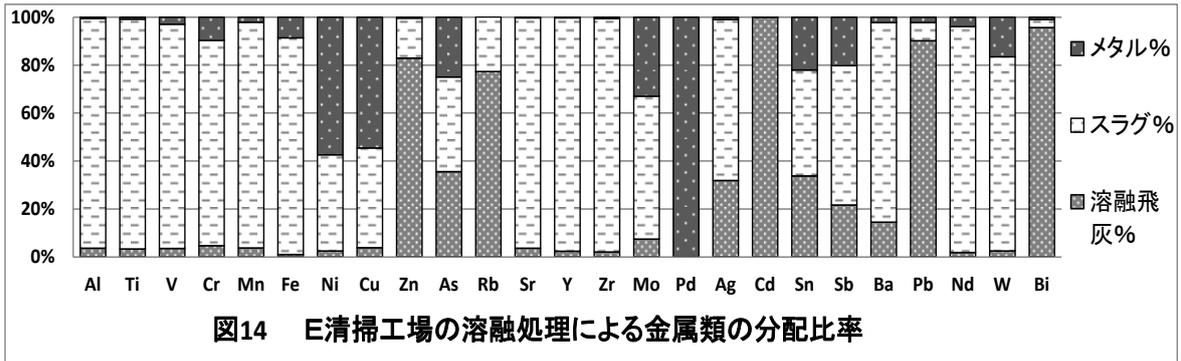


図14 E清掃工場の溶融処理による金属類の分配比率

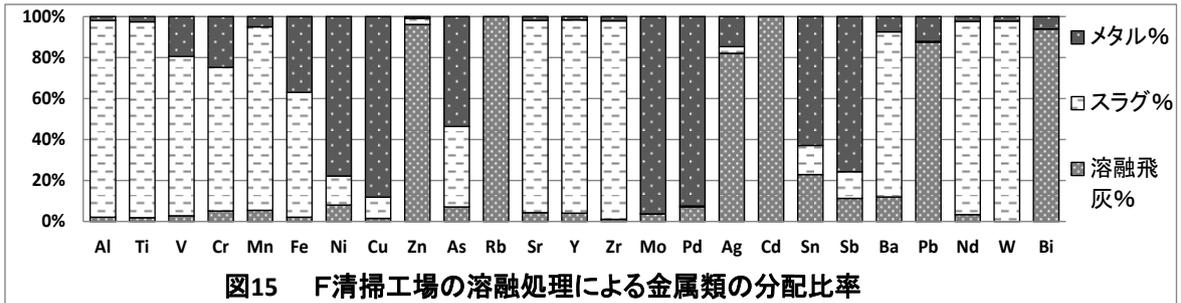


図15 F清掃工場の溶融処理による金属類の分配比率

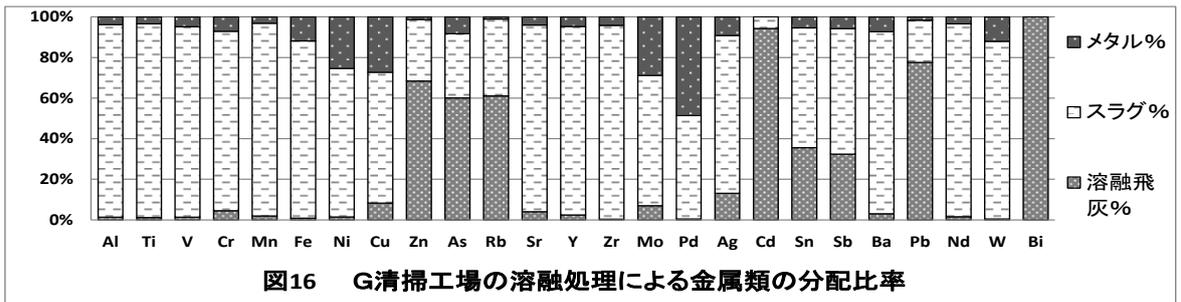


図16 G清掃工場の溶融処理による金属類の分配比率

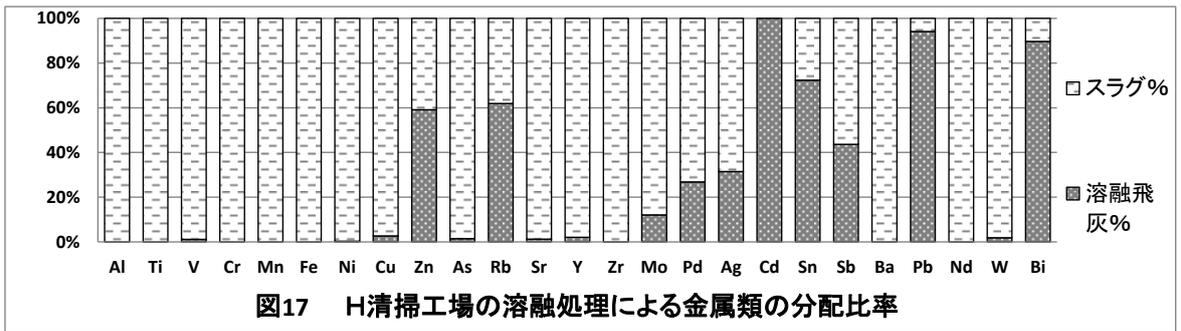


図17 H清掃工場の溶融処理による金属類の分配比率

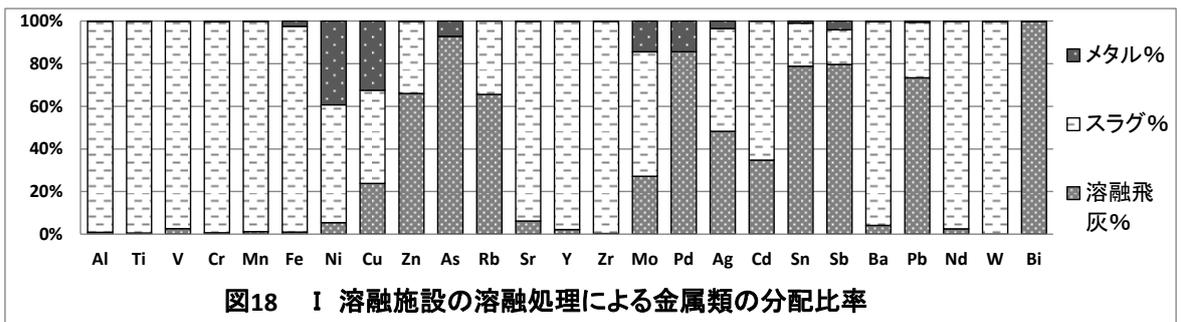


図18 I 溶融施設の溶融処理による金属類の分配比率

表4より、多くの金属は焼却灰に分配される比率が高いが、亜鉛、ヒ素、ルビジウム、カドミウム、アンチモン、鉛、ビスマスは、金属の酸化物や塩化物の沸点が低い⁵⁾ ために、焼却飛灰に分配した比率が高かった。

図10~18より、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄については、D清掃工場を除いて、スラグに主に分配していた。D清掃工場では特にクロム、鉄がメタルに分配していた。ニッケル、銅はB, G, H清掃工場ではスラグに、C, D, F清掃工場ではメタルに主に分配していた。亜鉛、ルビジウムでは比較的熔融飛灰に分配している清掃工場が多く、ヒ素は分配が清掃工場により変わっている。ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウムでは各工場ともスラグに分配していた。モリブデン、パラジウム、銀では主にスラグに分配しているA, B, H清掃工場と、モリブデン、パラジウムがメタルに分配しているC, F清掃工場とに分けられた。カドミウム、鉛、ビスマスは熔融飛灰に分配している清掃工場が多かった。スズ、アンチモンについてC, D, F清掃工場では主にメタルに分配し、他の清掃工場ではスラグ又は熔融飛灰に分配していた。バリウム、ネオジム、タングステンは主にスラグに分配しているところが多かった。以上から、アルミニウム、チタン、イットリウム、ストロンチウムバリウムなどの希土類やアルカリ土類金属はスラグに、モリブデン、パラジウム、銀等の貴金属やニッケル、銅等の鋼材に使用される金属類はメタルに、低沸点の亜鉛、ヒ素、ルビジウム、カドミウム、アンチモン、鉛、ビスマス等の金属類では熔融飛灰に分配する傾向を示していた。これらの希少金属等の挙動は、看倉らにより行われた調査⁶⁾と同様な傾向をするものが多かったが、その分配の比率については工場の熔融炉の形式や熔融温度の差、塩化物量の相違等が理由と考えられるばらつきが見られた。

(4) 焼却灰等の分析値の比較

採取した試料は工場での採取後、2つに分け一方をEDX用、もう一方をICP-MS用とし、両方法で測定できた項目について比較を行った。試料中の含有量の高い金属では、両法の測定でほぼ同一の値が得られ、相関係数も高かった。試料中の含有量が3%以下の金属では、測定値間の相関係数が比較的高かったが、EDX測定値に対するICP-MS測定値は1/2程度であった。この理由としてEDXの値はFP法により求められているが、含有成分の合計値が100%になるように計算しているため、含有量の低い希少金属ではスペクトルの重なり補正やバックグラウンド除去がFP法のプログラムで十分に働いていなかった可能性がある。今後比較的含有量の低い元素については、標準物質を固形物中に添加する方法により、測定値の信頼性を向上させ、できるだけEDXの測定値で希少金属濃度を示していきたい。

4 まとめ

清掃工場からの焼却灰、焼却飛灰、熔融飛灰、スラグ、メタル、汚泥について、ベースメタル及び主要元素を主にEDXで、微量な希少金属類をICP-MSで分析を行った。

焼却灰中の元素は、各清掃工場ともアルミ、ケイ素、カルシウム、鉄が多く、焼却飛灰にはケイ素、塩素、カルシウム、カリウムが見られた。スラグは焼却灰と似た元素が見られ、メタルには鉄と銅が多く含まれていた。焼却灰中の希少金属類には、チタン、マンガン、クロム、ストロンチウム、バリウム、ニッケル、アンチモン、タングステンが多く含まれ、焼却や熔融によって飛灰中には亜鉛、ルビジウム、カドミウム、アンチモン、鉛、ビスマス等の沸点の低い金属類が捕集されていた。

謝辞

本調査の実施に際して御協力頂いた東京二十三区清掃一部事務組合並びに都内清掃施設の皆様に謝意を表します。

参考文献

- 1) 茂木敏, 辰市祐久ら: 都市ごみに含まれる金属資源の挙動に関する研究(1), 東京都環境科学研究所年報2011, pp.78-81 (2011)
- 2) (社) 廃棄物資源循環学会物質フロー研究部会: 製品中のレアメタル等の暫定分析方法(v.2), 2010.12.17
- 3) 東京二十三区清掃一部事務組合, 一般廃棄物処理基本計画(平成22年2月) 4 焼却灰処理
- 4) 東京二十三区清掃一部事務組合, 清掃技報 主灰単独熔融について(テスト実施), No8 (2008)
- 5) 松田仁樹, 小島義弘ら: 減圧加熱/塩化揮発の組み合わせによる固体残渣類の完全無害化と重金属の効率的分離回収・再資源化, 廃棄物処理等科学研究費補助金総合研究報告2007
- 6) 看倉宏史ら: 焼却・熔融実処理プロセスにおける希少金属等54元素の分配と変動, 第21回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集2010, pp.407-408 (2010)