

〔報告〕

都市ごみに含まれる金属資源の挙動に関する研究(1)

—蛍光X線分析による都市ごみに含まれる希少金属等の簡易定量分析—

茂木 敏 辰市 祐久 山崎 幸一*

(*現・東京都多摩環境事務所)

1 はじめに

東京都内で発生する都市ごみの可燃物は、全量が清掃工場で焼却処理され、焼却灰及び焼却飛灰として無機化され、区部及び多摩部の一部の清掃工場では、さらに溶融処理によって灰溶融スラグ（以下「スラグ」という。）、溶融メタル（以下「メタル」という。）及び溶融飛灰となる。スラグは土木資材等として再利用が始まっており、メタルは非鉄製錬施設などに有償で売却されている。

スラグをインターロッキングブロックや道路の資材などに使用する場合の環境中での安全性を確保するため、これまでにスラグの溶出試験や抑制方法の検討^{1)~4)}が進められてきた。この場合の分析は、試料を酸に溶解し、原子吸光、ICP 発光分光分析又は ICP-MS で分析する方法が用いられてきたが、これらの方法では分析結果が出るまでに多くの時間とコストが必要であった。

今後、スラグだけでなく焼却飛灰や溶融飛灰、メタルなどの資源循環の可能性を検討していくためには、それぞれの資源性の評価が必要であり、これまで以上に安価で迅速な分析手法が求められる。

エネルギー分散型蛍光 X 線分析（以下「EDX」という。）は、ICP-MS 等と比較した場合には定量性が低いことが、試料を溶解せず固体のまま分析することができることから、短時間で低コストな分析が可能であり、欧州において 2006 年に施行された RoHS 指令（電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する指令）への対応にも多く用いられ、近年、普及が進んできている。

そこで、本研究では EDX を用いて、清掃工場の可燃物焼却処理から溶融処理に至る希少金属等の分配挙動を明らかにすることを試みた。

2 調査方法

都市ごみの可燃物に含有される希少金属等の挙動の調査は、焼却炉と溶融炉を併設する A, B, C の 3 か所の清掃工場について行い、可燃物等の焼却によって発生した焼却灰、焼却飛灰及びそれらを溶融したスラグ、メタル、溶融飛灰及び廃水処理汚泥を試料として採取した。試料の採取回数は一部(A, C 工場のメタルの採取は各 1 回)を除いて各 3 回とした。EDX 分析用試料は約 105°C で乾燥後、粒子が細かい焼却飛灰や溶融飛灰はその形状のまま、粒子が粗い汚泥、焼却灰、スラグについては高速振動試料粉砕機（シー・エム・ティ一社製）で微粉砕し、インゴット状のメタルは切り出して分析用試料とした。

(1) 調査対象とした清掃工場

調査した清掃工場の仕様を表 1 に示す。

選定にあたっては、溶融方式が異なる 3 工場となるよう考慮した。なお、調査は、2010 年 12 月から 2011 年 3 月に実施した。

表 1 各清掃工場の仕様と処理能力

清掃工場	焼却方式	焼却能力 (ton/day)	灰溶融方式	溶融能力 (ton/day)
A	火格子炉	600	アーク式	180
B	回転ストーカ炉	300	回転式表面溶融	30
C	火格子炉	300	電気抵抗式	36

(2) 清掃工場からの焼却灰等の処理量又は発生量

各清掃工場の焼却灰等の処理量は表 2 に示す。

A, B 工場のスラグ、メタル、溶融飛灰は焼却灰と焼却飛灰から生成したものであり、C 工場のそれは焼却灰のみから生成したものである。

A, B 各工場の焼却灰量及び焼却飛灰量は、焼却ごみ

表 2 各清掃工場の焼却灰等の発生量(平成 21 年度、推定値を含む)

単位: ton/year

清掃工場	ごみ処理量	焼却灰量	焼却飛灰量	溶融量	溶融飛灰量	スラグ量	メタル量	汚泥量
A	144,000	8,640	2,880	21,384 (11,520)	1,796 (968)	19,491 (10,500)	1,000 (539)	149
B	74,000	4,440	1,480	5,215	438	4,444	11.7	75
C	61,300	3,900	2,005	3,900	195	3,700	260	—

量のそれぞれ6%、2%⁵⁾として推計した。また、A工場の溶融処理は他の清掃工場の焼却灰等を受け入れて処理しているため、A工場の焼却灰量と受け入れている焼却灰量の比率から自工場分の溶融飛灰量、スラグ量、メタル量を推計し、()に示した。

A, B工場の溶融飛灰量は溶融物重量の8.4%に設定し、C工場の溶融飛灰量は溶融物重量の5%に設定⁶⁾して推計した。

(3) 蛍光X線分析装置による測定

EDX はエス・アイ・アイナテクノロジー社製SEA1200VX を用い、簡易定量分析として標準物質(BCR176)により補正をしたファンダメンタルパラメータ法(FP法)を用いた。なお、分析対象項目としては、既報⁷⁾と同じ希少金属等の57元素とした。

焼却灰等については金属酸化物として、インゴット状のメタルについては金属元素としてEDX分析を行い、希少金属等の含有比率を計算した。

試料はポリエチレン容器に概ね5mm以上の厚さになるように詰め、真空条件でフィルムを通して下面照射によってスペクトルを測定した。

各金属類の定量限界は、標準物質をEDXで10回測定し、標準偏差の10倍を定量下限値とした。標準物質で含有量が明示されていない元素については、多くの元素の定量下限のオーダー値である0.01%に設定した。

3 結果

(1) 各清掃工場の測定結果

各清掃工場における焼却灰、焼却飛灰等の試料分類ごとの分析結果を、図1から図3に示した。分析結果は、それぞれの分析値を各清掃工場の試料分類ごとに平均した値として算出した。

なお、ここでは希少金属等の57元素に加え、EDXで分析が可能なアルミニウム以上の原子量を持つ元素を含めて解析を行った。

A清掃工場(図1)では、焼却飛灰の主な元素は塩素とカルシウム、カリウムであり、主に金属塩化物として存在していると考えられる⁸⁾。焼却灰の主な元素はケイ素、カルシウム、鉄が多く、主としてこれらの酸化物として存在していると推測される。水処理汚泥の大部分の元素は鉄であり、凝集剤に由来する鉄分と考えられる。溶融飛灰は焼却飛灰と同様の成分の他、亜鉛の含有量が多い。スラグとメタルではケイ素、カルシウム、鉄がほぼ同じ構成比となっていた。これは、A清掃工場の溶融処理では水砕スラグを磁選しスラグ

とメタルを分離していることによるものと考えられる。

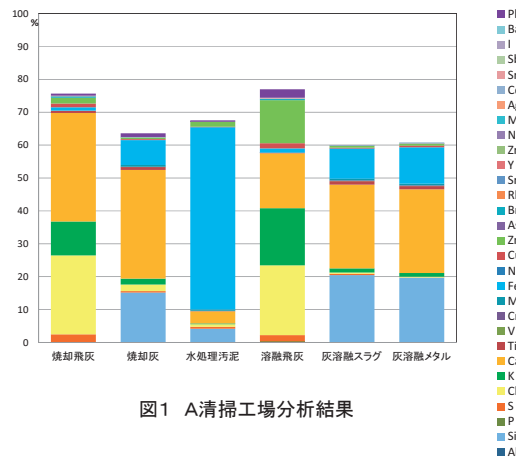


図1 A清掃工場分析結果

B清掃工場(図2)では、焼却飛灰の主な元素はA清掃工場と同様に塩素、カルシウム、カリウムであったが、A清掃工場の焼却飛灰の元素組成に加えてケイ素が多く存在していた。焼却灰の主な元素はケイ素、カルシウム、鉄であり、他にA清掃工場の焼却灰組成に対しアルミニウムが加わっている。水処理汚泥は鉄の他、ケイ素、カルシウムが多く存在していた。溶融飛灰はA清掃工場と同様に塩素、カルシウム、カリウム、亜鉛の含有量が多い。灰溶融スラグと灰溶融メタルではアルミニウム、ケイ素、カルシウム、鉄の構成比がほぼ同様であった。A清掃工場の構成金属にアルミニウムが加わっているほかは、構成元素に大きな違いは見られなかった。

なお、アルミニウムについては、軽元素ほど感度が低くなるEDXの特性から10%程度よりも低い濃度のスペクトルが明確でなかったため、試料分類によっては分析値が得られなかった。ケイ素についても、やや感度が低い傾向にあった。

したがって、アルミニウムやケイ素が定量されなかった試料分類においても、それぞれの元素を含有している可能性がある。

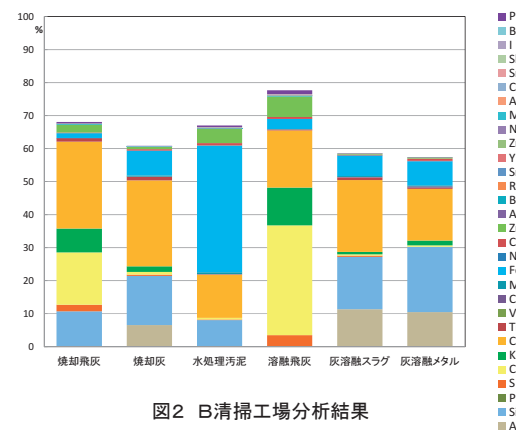


図2 B清掃工場分析結果

C 清掃工場(図 3)では、焼却飛灰の主な元素は A 清掃工場と同様に塩素、カルシウム、カリウムであった。焼却灰の主な元素はケイ素、カルシウム、鉄であった。水処理汚泥は鉄の他、ケイ素、カルシウムがあり、B 清掃工場と同様に焼却灰等が多く混入していたと考えられる。溶融飛灰は塩素、カリウムを含有しているが、他の清掃工場より亜鉛や鉛の含有比率が高い。C 清掃工場の溶融処理は、スラグとメタルを高さの異なる別々の排出口から出し、メタルは型に入れて徐冷しているため、スラグはアルミニウム、ケイ素、カルシウム、鉄の構成比が B 清掃工場とほぼ同様であったが、メタルの組成はスラグとは大きく異なり、主に鉄の層と主に銅の層の 2 層で構成され、鉄の層にはクロムやニッケルなどが、銅の層には銀や亜鉛などの含有比率それぞれが、高い傾向にあった。

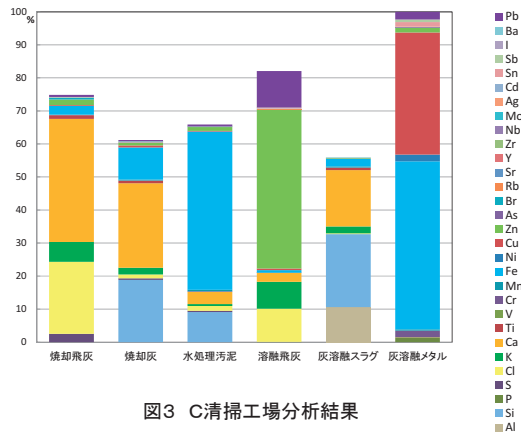


図3 C清掃工場分析結果

(2) 希少金属等の焼却および溶融処理に伴う分配状況
表 2 の焼却灰等の重量と 図 1～図 3 の希少金属等の比率から、A, B, C 各清掃工場でも燃ごみ中の希少金属等が焼却により焼却飛灰と焼却灰に分配され、さらに灰の溶融処理により溶融飛灰、スラグ、メタルに分配された比率を計算した。各工場における希少金属等分配比率の結果を表 3～5 に示した。

なお、希少金属等の含有量は焼却飛灰と焼却灰から推計したものであり、溶融処理により生成する溶融飛灰、スラグ、メタルの合計値とは必ずしも一致していなかった。また、焼却による生成量が得られなかった希少金属等については、溶融処理による生成量から推計を行った(焼却による生成量処理欄中に「溶融」として表記)。また分配の比率は小数点以下 1 桁を四捨五入し、整数としているため、100%にならないことがある。

表 3～5 より、チタン、マンガン、ストロンチウム、ジルコニウム、バリウムは焼却処理によって、焼却灰と焼却飛灰に分配されるが、焼却灰への比率が高い傾向にある。また、これらの灰を溶融処理した場合、大部分がスラグに分配している。

クロム、ニッケル、銅は焼却処理によって、焼却灰と焼却飛灰に分配されるが、チタン等と同様に焼却灰への比率が高い傾向にある。また、これらの灰を溶融処理した場合、A, B 清掃工場では大部分が処理量の多いスラグに分配しているが、C 清掃工場では比重の大きいメタルに多く分配している。

表 3 A 清掃工場における希少金属等の分配比率

希少金属等の鉱種	Ti	Cr	Mn	Ni	Sr	Zr	Sb	Ba	Cu	Ag
焼却による含有量 (ton/year)	89	8.3	48	6.2	5.6	1.2	3.7	6.3	46	溶融 0.23
焼却による分配(%)	焼却飛灰	16	17	2	27	21	5	63	9	54
	焼却灰	84	83	98	73	79	96	37	91	46
溶融による分配(%)	溶融飛灰	1	2	1	16	4	1	53	0	38
	スラグ	94	93	94	74	91	93	39	95	55
	メタル	5	6	5	10	5	5	8	5	6

表 4 B 清掃工場における希少金属等の分配比率

希少金属等の鉱種	Ti	Cr	Mn	Ni	Sr	Zr	Sb	Ba	Cu	Ag
焼却による含有量 (ton/year)	64	4.1	17	1.1	2.5	0.75	1.8	4.2	20	溶融 0.10
焼却による分配(%)	焼却飛灰	23	16	5	0	19	11	48	8	10
	焼却灰	77	84	95	100	81	89	52	92	90
溶融による分配(%)	溶融飛灰	4	3	4	5	5	3	100	2	19
	スラグ	96	96	96	93	95	97	0	98	81
	メタル	0	0	0	3	0	0	0	0	1

表 5 C 清掃工場における希少金属等の分配比率

希少金属等の鉱種	Ti	Cr	Mn	Ni	Sr	Zr	Sb	Ba	Cu	Ag
焼却による含有量 (ton/year)	52	3.6	12	溶融 5.2	3.7	溶融 1.2	2.0	7.6	27	溶融 0.36
焼却による分配(%)	焼却飛灰	43	33	0	-	34	-	100	0	19
	焼却灰	57	67	100	-	66	-	0	100	81
溶融による分配(%)	溶融飛灰	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	スラグ	100	33	93	0	100	100	0	100	2
	メタル	0	68	8	100	0	0	100	0	97

アンチモンは焼却処理により、他の元素より焼却飛灰に分配される比率が大きく⁹⁾、塩化物の沸点が223℃と低いことから、塩化物として揮発していると考えられる¹⁰⁾。また、焼却灰と焼却飛灰の混合熔融を行っている清掃工場と、焼却灰のみを単独で熔融している清掃工場では挙動が異なっており、B清掃工場では熔融飛灰中の塩素含有比率が高いため、ほとんどが熔融飛灰に分配されているが、C清掃工場ではそのほとんどがメタルに分配されている。

銀は含有量が低いため、焼却灰や焼却飛灰に検出されず、濃縮した熔融飛灰やメタルで検出された。A、B清掃工場では大部分が熔融飛灰に、C清掃工場では比重の大きいメタルに多く分配している。

これらの希少金属等の挙動は、これまでに肴倉らにより1ヵ所の清掃工場について行われた調査¹¹⁾と合致するものが多いが、一部異なる挙動を示しており、熔融方式により希少金属等の分配比率が異なることが示唆される。

4 おわりに

東京都内の都市ごみ処理システムは、可燃ごみの全量焼却体制が整備されてから10年以上が経過しており、灰熔融炉が整備されてからも10年程度が経過している。焼却及び熔融プロセスから発生する物質についても新たな資源循環を検討していく時期に差し掛かっている。

そのためには、希少金属等をはじめ、資源性の高い主要な金属や、資源循環の阻害要因となる元素など、多くの物質のフローを明らかにしていく必要がある。

本報告では熔融方式の異なる清掃工場を各1施設ずつ選定し、可燃ごみの焼却処理と熔融処理を行った場合の希少金属等の分配の状況をEDXによる測定に基づいて解析を行った。

今後は、都市ごみ焼却炉及び熔融炉の施設特性や焼却灰等の処理量と希少金属等の分配挙動の関係などについてより詳細に把握していくとともに、他の分析方法と併せてEDXの定量性を向上させ、都市ごみ処理システムにおける資源循環の可能性を高めるための調査・研究を進めていく。

参考文献

- 1) 白子定治ら：飛灰混合熔融のスラグ溶出特性に及ぼす影響、東京都清掃研究所研究報告 第27号、pp. 85-89 (1997)
- 2) 篠崎かおりら：スラグ含有インターロッキング等の性状調査、東京都清掃研究所研究報告 第27号、

pp. 90-94 (1997)

- 3) 岡田敬志ら：Ca、Si含有量に基づく熔融飛灰からのPb、Zn回収方法選択に関する研究、廃棄物学会論文誌、Vol 18 No. 1 pp. 8-19 (2007)
- 4) 阿部清一ら：廃棄物熔融スラグからの鉛の溶出に関する研究、廃棄物学会論文誌、Vol 18 No. 6 pp. 367-373 (2007)
- 5) 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
- 6) 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)
- 7) 茂木敏ら：蛍光X線分析を用いた小型電子機器等の簡易定量分析、東京都環境科学研究所年報 2010、pp100-102 (2010)
- 8) 辰市祐久ら：都市ごみ焼却炉における塩化ビニルの排ガスへの影響に関する研究、東京都環境科学研究所年報 2003、pp129-136 (2003)
- 9) 渡辺信久ら：ごみ焼却でのアンチモンの塩化物形成による揮発、第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集 1999、pp. 669-671 (1999)
- 10) 共立出版：化学大辞典
- 11) 肴倉宏史ら：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)