

# 飛灰のP-EDX分析による消石灰およびキレート剤使用量の最適化に関する検討

(正) 大岡幸裕<sup>1)</sup>、(賛) 草野洋平<sup>1)</sup>、(賛) 小倉伸夫<sup>1)</sup>、○(賛) 森本恭行<sup>1)</sup>、(賛) 阿部祐紀<sup>1)</sup>

1) 株式会社クレハ環境

## 1. はじめに

当社の事業拠点のひとつであるウェステックかながわでは、産業廃棄物の焼却処理を行っている。焼却形式はロータリーキルンとストーカ炉（以下、キルンストーカ炉）で構成される1号炉・2号炉（図1左）と、流動床炉の3号炉（図1右）を有し、それぞれ廃熱を用いた発電を行っている。排ガス集塵処理はバグフィルターを採用しており、バグフィルターの入口煙道に消石灰および活性炭を噴霧して、HClやSOxなどの酸性ガス、ダイオキシン類および重金属をバグフィルターにて捕捉し、飛灰として回収している。この飛灰はPbなどの重金属を含むため、重金属安定化薬剤（以下、キレート剤）の添加による不溶化処理を行い、埋立処分に係る判定基準（以下、溶出基準）を満たした上で、ばいじんとして最終処分場へ搬出している。排ガス処理に使用する消石灰は酸性ガス処理のため過剰に使用され、飛灰中には未反応の消石灰が残留する。温度条件を始めとする焼却炉の運転方法を見直すこと<sup>1)</sup>で、消石灰と酸性ガスとの反応効率が向上し、消石灰使用量の削減ができると考えている。一方、キレート剤に関しては、Pbの溶出試験結果から飛灰量に対するキレート剤添加率を判断しているが、溶出試験には時間と専門性が必要であり、焼却炉の運転状況に応じた、細やかなキレート剤添加率の調整が困難であることから、確実に溶出基準を満たすために過剰量のキレート剤を添加していた。近年の薬剤価格高騰に伴い、コストを管理する上で消石灰やキレート剤の過剰添加は避けるべきであり、より適切な運用をオンラインで簡便に判断する方法の確立を目指した。本稿では、携帯型蛍光X線分析装置（以下、P-EDX）によって飛灰の組成割合を測定することで、飛灰中の未反応消石灰量を推定する手法と飛灰量に対するキレート剤の適切な添加率を調整する方法を検討したので報告する。

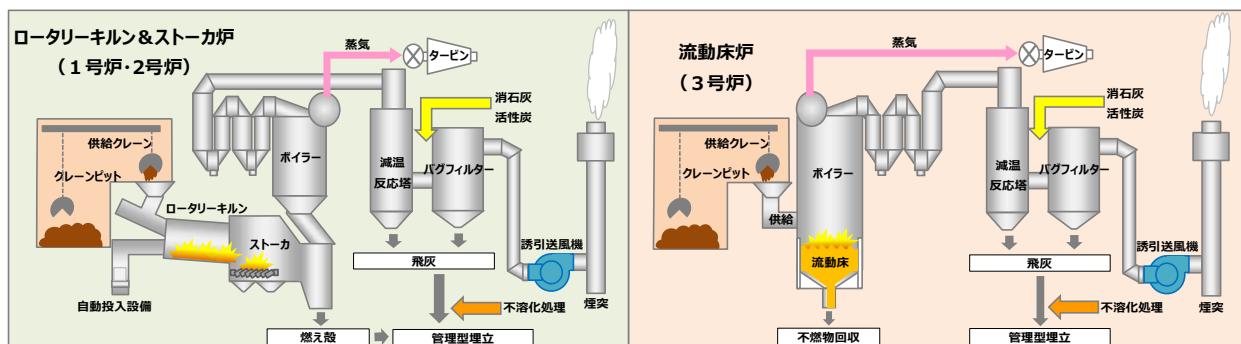


図1 焼却炉の概略図

## 2. 未反応消石灰量の推定

### 2-1. 消石灰の特徴と目的

排ガス処理工程では、HClやSOxなどの排ガス中の酸性ガスを処理するために、消石灰により中和吸収させ、バグフィルターで飛灰として捕集している。飛灰中には未反応消石灰が残留していることが予想され、燃焼ガスの冷却温度を見直すことで消石灰使用量の削減が可能になると仮定した。基礎データ収集のため、規定量の塩酸に飛灰試料を溶解させ、水酸化ナトリウムを用いて滴定を行う逆滴定法によって、未反応消石灰量の推定を行っていたが、分析に時間がかかることで十分なデータ数の確保が困難であった。そこで、オンラインで簡便に未反応消石灰量を推定する手法の確立を目的とした。

### 2-2. 消石灰に関する試験の概要

消石灰および飛灰の試料をそれぞれ逆滴定し、消石灰のアルカリ当量（En）と飛灰試料のアルカリ当量（Ef）を測定した。未反応消石灰の残留率（Er%）を、 $Er\% = (1-Ef/En) \times 100$ とした。一方、P-EDXを用いて元素分析を行い、主成分かつ酸成分であるClと、同じく主成分かつアルカリ成分であるCaに対するEr%の関係性の考察を行った。なお、P-EDXは日本電子株式会社製携帯型蛍光X線分析計 DELTAを用いた。

### 2-3. 未反応消石灰に関する試験結果と考察

飛灰試料をP-EDXを用いて元素分析を行い、飛灰中のアルカリ成分（Ca）に対する酸成分（Cl）の割合（Cl/Ca）とEr%について相関を確認したところ、良好な

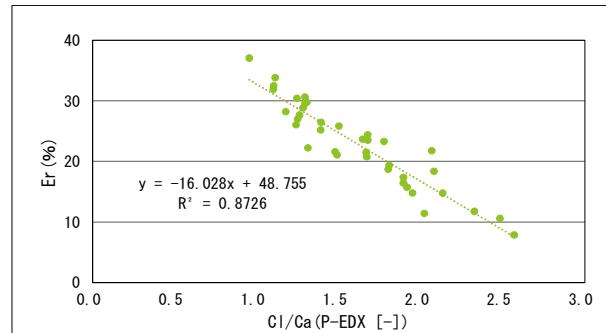


図2 Cl/Ca (P-EDX) と未反応消石灰の残留率 (Er%) の関係

【連絡先】〒974-8232 福島県いわき市錦町四反田30番地 株式会社クレハ環境 かながわ管理部企画グループ

森本恭行 TEL: 0246-63-1231 FAX: 0246-63-1380 E-mail: yasuyuki\_morimoto@kurekan.co.jp

【キーワード】飛灰、蛍光X線分析、消石灰、キレート剤、産業廃棄物処理施設

相関関係を見出すことができた(図2)。P-EDXを用いて、残留する未反応消石灰の割合が推定できることを確認した。

### 3. キレート剤添加率の最適化

#### 3-1. 飛灰のキレート処理に関する特徴と目的

排ガス処理工程におけるバグフィルターで捕集した飛灰は、ジチオカルバミン酸系のキレート剤を使用することで重金属を固定化している。このキレート剤には  $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$  の順に選択性の高い重金属イオンから優先的に固定化していく特徴がある。これまで、キレート剤添加率を Pb の溶出試験結果を元に決定していたが、飛灰の溶出試験には時間と専門的な操作が必要であり、細やかなキレート剤添加率の調整が困難であるため、過剰量のキレート剤を添加していた。そこで、オンラインで簡単にキレート剤添加率を調整する手法を確立することを目的とした。

#### 3-2. 飛灰のキレート処理に関する試験の概要

キレート剤は重金属に対して選択性があることから、キルンストーカ炉由来の飛灰を試料1、流動床炉由来の飛灰を試料2、試料3としてP-EDXを用いて重金属の測定を行った。その飛灰にキレート剤を0~7 wt% 添加した模擬ばいじん試料を作製し、それぞれPbの溶出濃度を測定することで、Pbの溶出濃度に影響を与える要因の調査を行った。

#### 3-3. 飛灰のキレート処理に関する試験結果と考察

P-EDXにより重金属の組成を測定したところ、試料1と比較し、試料2と試料3はCuの含有量が多いことが分かった(図3)。流動床炉では、よりCuを多く含む廃棄物を焼却処理しているためである。次に、キレート剤添加率に対する模擬ばいじん試料のPb溶出濃度を確認したところ、試料1はキレート剤添加率3 wt%の添加でPbの溶出基準(0.3 mg/L)を満たすが、試料2と試料3は、より多くのキレート剤添加が必要であった(図4)。ここで、キレート剤の必要添加率は飛灰中のCuとPbの含有量の合計に比例することが知られている<sup>2)</sup>ことから、飛灰中のP-EDX測定で得たPb濃度とCu濃度の合算値(Pb+Cu)と、Pb溶出量の関係を確認したところ、弱い正の相関が見出された(図5)。Pb+Cu値が4,000 ppmを超えると、溶出基準を超過する飛灰が現れるため、安全率を考慮しPb+Cu値が3,000 ppm以下であれば、溶出基準を満たす可能性が高いと考えた。以上の考察より、Pb+Cu値が3,000 ppm未満であれば、キレート剤添加率を3%で固定し、3,000 ppmを超えた場合、段階的にキレート剤添加率を増量することとした。2022年8月から実機での運用を開始したところ、キレート剤添加率を削減することができた(図6)。

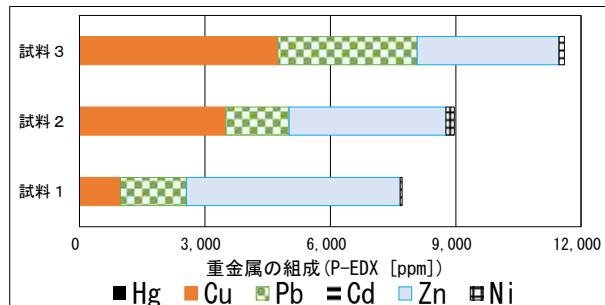


図3 飛灰の重金属元素組成

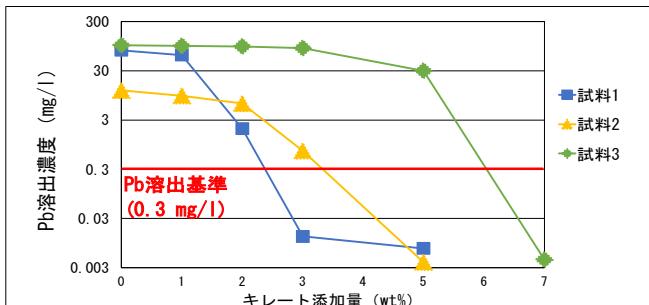


図4 キレート添加率とPb溶出濃度の関係

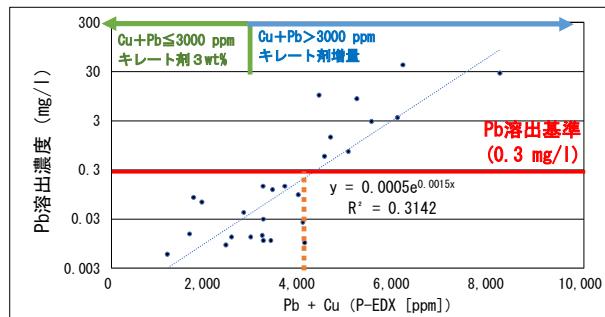


図5 Pb+Cu値とPb溶出濃度の関係

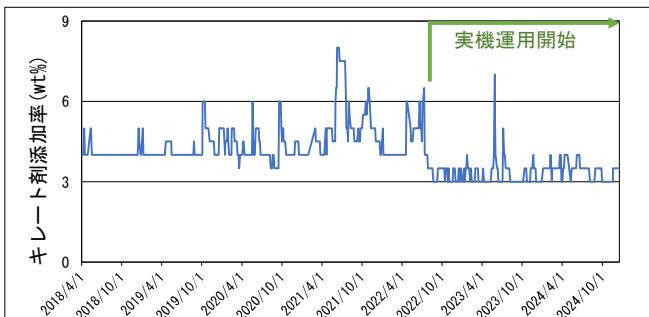


図6 キレート剤添加率の推移

### 4. まとめ

P-EDXを用いて飛灰の組成を測定することで、C1とCaの組成比から未反応消石灰割合を推定する手法と、PbとCuの合算値からキレート剤添加率を適切に調整する手法を確立した。今後は、飛灰の組成をオンラインで簡単に測定することで、より効率的な焼却炉運転と薬剤コストの削減を目指す。

#### 参考文献

- 1) 山下 一夫, *Journal of the society of Inorganic Materials, Japan*, 10, 412-419, (2003)
- 2) 看倉 宏史, 菅野 一敏, 松尾 孝之, 松藤 敏彦, 田中 信壽, 廃棄物学会論文誌, 10(4), 187-195, (1999)