

令和 4 年 5 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H04298

研究課題名(和文) アルカリ長石による焼却飛灰中重金属の溶出抑制と最終安定化物の実現

研究課題名(英文) Insolubilization of heavy metals contained in MSWI fly ash by co-heating with alkaline feldspar and realization of final storage quality

研究代表者

東條 安匡 (Tojo, Yasumasa)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：70250470

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,820,000円

研究成果の概要(和文)：焼却飛灰に含まれる有害重金属を難溶性態化することを目指して、アルミノ珪酸塩(非晶質化インド長石、ゾル試薬)と混合し、共加熱する検討を行った。一般廃棄物焼却飛灰とゾル試薬を混合して共加熱した結果、鉛の溶出濃度は大幅に低下した。ただし、溶出試験後のpHは高く、水酸化物沈殿形成の可能性が示唆された。共加熱試料、非加熱試料のpH依存試験から、pHが6を下回ると再溶出が起こることが確認され、また加熱後水洗試料のXRDからはHydrocerrusiteのピークが検出されたことから、鉛の溶出濃度の低下はこうした沈殿が形成されたためであることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

焼却飛灰は有害重金属を多く含み、溶出濃度も埋立判定基準を超えることから埋立処分前に溶出抑制処理がなされる。しかし、今日広く使用される薬剤処理は長期的な効果に疑問がある。そのため、別の溶出抑制手段としてアルミノ珪酸塩との共加熱を検討した。鉛の溶出濃度は大幅に低下することを確認したが、アルミノ珪酸塩による捕捉ではなく水酸化物沈殿の生成による溶出低下であった。そのため、埋立層内環境がpH=6以上で維持されれば溶出を回避できる。

研究成果の概要(英文)：Aiming to make the hazardous heavy metals contained in incineration fly ash insoluble, effect of co-heating with aluminosilicate (amorphous Indian feldspar or sol reagent) was investigated. As a result of co-heating with the sol reagent, the leaching concentration of lead decreased significantly. However, the pH after the leaching test was high, suggesting the possibility of hydroxide precipitation formation. From the pH-dependent test of the heated sample, it was confirmed that re-leaching occurred when the pH was lower than 6. And the peak of hydrocerrusite was detected in the XRD analysis on the washed sample after heating. It was found that the decrease of leaching concentration was due to the formation of these hydroxide precipitates.

研究分野：廃棄物処分工学

キーワード：焼却飛灰 重金属 難溶性態化 アルミノ珪酸塩

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

国は、循環型社会推進基本計画の目標指標の一つとして最終処分量の削減を掲げ、概ね 10 年間毎に半減していくスケジュールを設定している。これまでは直接埋立物の削減によって目標を達成してきたが、今後は主要な埋立物である焼却灰の埋立回避・有効利用により埋立量の削減が図られることになる。こうした動向により焼却主灰をセメント工場に送って資源化し、埋立量を削減する自治体が増えてきている。結果的に埋立対象物として残るものは飛灰となり、飛灰が主要な埋立物となる可能性が生じている。焼却飛灰は有害重金属 (Hg、Pb、Cd 等) やダイオキシン類を含むために、特別管理廃棄物に該当する。そのため、埋立前処理として溶出抑制処理が施されるが、主流はキレート剤による重金属溶出抑制である。埋立地では長期間、内部に有害物を保持し続ける必要があるため、溶出抑制は極めて長い期間、その機能を発揮しなければならない。しかしながら、近年、上記した溶出抑制は時間経過とともに機能が低下し、重金属類の再放出が起こることが報告されている。研究代表者は、先行研究において放射性セシウム (以降 Cs) に汚染された廃棄物 (除染廃棄物等) の焼却過程に関する検討を行い、Cs がアルカリ長石の表面に形成されるガラス状の非晶質相に特異的に捕捉されることを確認した。ガラス状非晶質への物理的捕捉であるために、捕捉された Cs は極めて難溶性となり、フッ酸分解等でなければ溶出は起こらない。そこで、この捕捉機構を焼却飛灰中の各種重金属の捕捉・難溶性態化に応用できないかと考えた。検討すべき具体的課題は、Pb、Cd、Cr といった飛灰中の主要な有害重金属をアルカリ長石によって効率的に捕捉・難溶性態化する条件を明らかにすること、捕捉機構を科学的に証明すること、実炉において実現可能な具体的な実プロセスを提案することである。

2. 研究の目的

上記したとおり、本研究では飛灰中の有害重金属をアルミノ珪酸塩との共加熱により難溶性態化することを目的として設定した。具体的な個別検討事項は以下のとおりである。

- ・アルミノ珪酸塩との共加熱により有害重金属類は難溶性態化するかを確認する。
- ・飛灰中の Pb を難溶性態化可能な場合、効率的な操作条件を明確にする。
- ・難溶性態化する機構を明確にする。

3. 研究の方法

(1) アルミノ珪酸塩による重金属類の捕捉と難溶性態化の確認

アルミノケイ酸塩は、非晶質化インド長石とゾル試薬を使用した。いずれも先行研究で Cs を難溶性態化する能力を有していることが確認されている。非晶質化インドの長石は、窯業原料粉末インド長石を遊星ミルにより粉碎して作成した。ゾル試薬は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2CO_3 を Si:Al:K が 3:1:1 となるように混合し、48 時間乾燥させた後、粉碎して $45\mu\text{m}$ のふるいを通させることで作成した。捕捉の可能性を確認するために、金属源として初めに純粋な金属塩化物試薬 (PbCl_2 、 ZnCl_2 、 CdCl_2) を使用した。ゾル試薬もしくは非晶質化インド長石と金属塩化物試薬を 7:1 で混合し坩堝に投入して、混合試料を加熱した。加熱はマッフル炉 (TGK KBF-894N1) でを行い、加熱条件は 700、3 時間とした。加熱後の残渣は、最初に溶出試験 (告示 13 号法) を行い、溶出液へ移行した画分を易溶性画分とした。次に、溶出試験後の濾過残渣を王水分解し、さらに王水分解で生じた残渣をフッ酸分解に供した。いずれも難溶性画分と判断されるが、アルミノ珪酸塩による捕捉の場合、ガラス状非晶質へ捕捉されるため、フッ酸分解を行うことで、捕捉形態の判断材料とした。溶出試験と各酸分解で得られた溶液は、原子吸収分光光度計 (HITACHI ZA3700、並びに SHIMADZU AA-6800) で分析した。

(2) 焼却飛灰中の鉛の捕捉の確認と難溶性態化

飛灰は一般廃棄物焼却施設より入手した。飛灰はキレート剤混合前に採取したものである。サンプリング後、空気や湿度による変質を防ぐために、密封したプラスチック袋に保管した。基礎特性把握のために、環境省告示 13 号法による溶出試験と酸分解による元素組成分析を行った。表 1 に浸出試験の結果を示す。

表 1 焼却飛灰からの各種元素の溶出濃度

元素	Pb	Zn	Cu	Mn	Mg	Al	Fe	Cd	Ni
濃度 (mg/L)	63.6	4.97	0.11	0.033	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01

鉛の濃度は埋立判定基準 (0.3mg/L) を大幅に超えた一方、Cd の溶出は検出下限以下であった。本飛灰と前記した 2 種のアルミノ珪酸塩を様々な混合比 (飛灰:アルミノ珪酸塩 = 1:1、1:2、1:3) で混合し、マッフル炉で 600°C または 700°C で 3 時間加熱した。加熱後の試料は上記 (1) と同様に溶出試験、王水分解、フッ酸分解の順で易溶性画分、難溶性画分を抽出し、分析した。

(3) 飛灰中 Pb の難溶性態化に最適な条件の検討

アルミノ珪酸塩との共加熱による飛灰中の鉛の難溶性態化について、最適条件を確認するた

めに、温度と飛灰に対するゾル試薬の比率を変えて共加熱実験を行った。飛灰およびゾル試薬は上記したものと同様である。温度を 500、600、700 とし、飛灰に対するゾルの量は、飛灰 3g に対して、ゾル試薬の混合量を 0.01、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、3、6、9g に変化させた。共加熱後の試料は環境省告示 13 号の溶出試験に供した。

(4) pH 依存試験によるアルミノ珪酸塩による Pb 難溶性態化の確認

上記(3)で実施した実験において溶出試験後の pH が高いことが確認された。Pb は一般に強アルカリで水酸化物沈殿を生じ、溶出濃度が低下する。そのため、(3)で確認された溶出濃度の低下が真にアルミノ珪酸塩による難溶性態化であるのか確認する必要が生じた。初めに純粋試薬を用いて実験を行った。Pb 源として PbCl₂ を、アルミノ珪酸塩としては上記(1)に示した方法で作成したゾル試薬を使用した。PbCl₂ とゾル試薬を重量比 1:7 で混合し、マッフル炉で 500、2 時間加熱した。加熱後残渣は L/S=10、200rpm で 6 時間振とう・水洗し、水洗後残渣を得た。本操作で残渣中の易溶性成分を取り除いた。乾燥させた水洗後残渣を、pH を段階的に変化させた溶液に入れ、13 号法と同様の条件で振とう・濾過し、ろ液中の Pb 濃度を原子吸光光度計で測定した。また、同様の実験を実際の飛灰(Pb 含有量 1689mg/kg、溶出濃度 89mg/L)に対しても行った。アルミノ珪酸塩はゾル試薬を使用し、飛灰とゾル試薬を重量比 1:1 で混合した。混合試料をマッフル炉で 500、2 時間加熱した。加熱後試料に対しては PbCl₂ の試験と同様に水洗によって易溶性画分を除去した試料に対して、pH 依存試験を行った。なお、飛灰とゾル試薬の混合のみで加熱を行わない試料についても易溶性画分除去試料に対して pH 依存試験を行った。

(5) アルミノ珪酸塩との共加熱時に生じている現象の把握

上記した検討で、アルミノ珪酸塩と Pb 化合物もしくは飛灰の共加熱により Pb 溶出濃度の低下が起こることが確認されたが、アルミノ珪酸塩による捕捉ではなく水酸化物沈殿等の他の化合物生成による濃度低下が原因である可能性が高まった。そこで、具体的に加熱過程、加熱後の水洗過程でどのような変化が起こっているのかを確認した。まず PbCl₂ とゾル試薬を 1:5 の重量比で混合し、全自動水平型多目的 X 線回折装置 (Smartlab, リガク) により常温から 500 まで昇温過程での X 線回折線を取得した。さらに、PbCl₂ : ゾル = 1 : 5 (重量比) の 400、500 の共加熱試験で得た水洗後残渣に対し粉末 X 線回折分析 (RINT2000, リガク) を行い、水洗過程での Pb の存在形態の変化を明らかにすることを試みた。

4. 研究成果

(1) アルミの珪酸塩による重金属類の捕捉と難溶性態化の確認

重金属塩化物とアルミノケイ酸塩の共加熱後の各画分の存在割合を図 1 に示す。700 では金属によって割合は異なるが、難溶性画分の形成を確認できる。非晶質化インド長石並びにゾル試薬は、共加熱により Pb、Zn、および Cd を難溶性態化する能力を有していると思われる。両者を比較すると、ゾル試薬との共加熱において難溶性画分がより増えている。

(2) 焼却飛灰中の鉛の捕捉の確認と難溶性態化

図 2 に飛灰とアルミノ珪酸塩を共加熱した試料中の Pb の存在割合を示す。易溶性画分は検出されなかった。初期存在量を 100% として示しており、それを超える収率であるため実験の精度は高くないが、難溶性画分合計がほぼ初期含有量に近いことから、共加熱中に Pb の揮発は起こっていないと思われる。ただし、本検討から、アルミノ珪酸塩との共加熱により Pb が難溶性態化できる可能性が示された。

(3) 飛灰中 Pb の難溶性態化に最適な

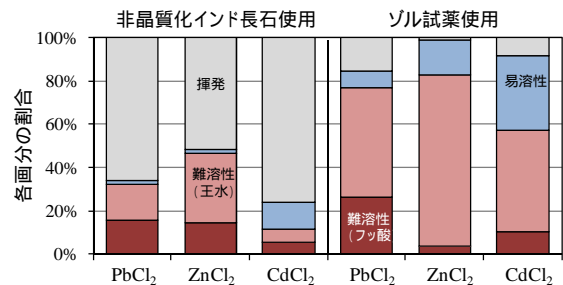


図 1 金属塩化物とアルミノ珪酸塩の共加熱 (700、2 時間) 後の各画分の存在割合

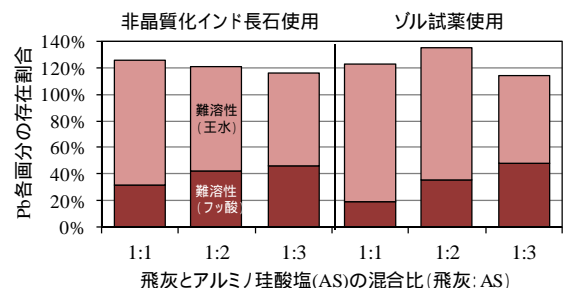


図 2 飛灰とアルミノ珪酸塩の共加熱 (700、2 時間) 後の Pb の存在割合

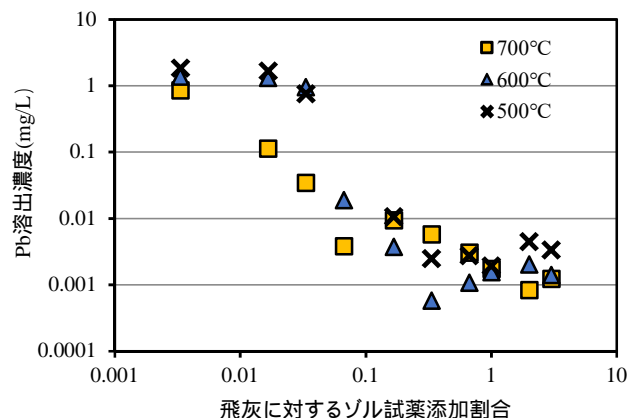


図 3 飛灰とゾル試薬の共加熱後試料からの Pb の溶出濃度

条件の検討

各条件で共加熱した試料の溶出試験における Pb の溶出濃度を図 3 に示す。表 1 に示したとおり、飛灰単独での Pb の溶出濃度は 60mg/L を超えており、ゾル試薬との共加熱により溶出濃度は大幅に低減している。500、600、700 の間では、700 での加熱試料からの溶出濃度が低い傾向にある。しかしゾル試薬の添加割合が増加すると溶出濃度に対する加熱温度の影響は小さい。加熱温度 700 では、鉛の溶出濃度を埋立判定基準(0.3mg/L)以下にするには、飛灰に対して 5%程度のゾル添加で達成される。さらに、排水基準(0.1mg/L)を満たすには 10%の添加で十分であった。500~700 の温度に関係なく、飛灰重量に対して半量のゾル試薬を添加して共加熱すれば Pb が環境基準(0.01mg/L)を満たすレベルまで難溶性態化することを確認できる。本結果から、溶出抑制処理としては、飛灰に対して 5%程度のゾル試薬を添加し、700 で 2 時間加熱することが最適であるといえる。

(4)pH 依存試験によるアルミノ珪酸塩による Pb 難溶性態化の確認

塩化鉛を用いた実験の結果を図 4 に示した。同図中には PbCl₂のみ(加熱無し)、さらにゾル試薬と混合のみで非加熱の試料の結果も示した。いずれの結果も類似の傾向を示し、中性からアルカリ側で溶出濃度が低減している。これら高 pH 領域での濃度は、塩化鉛単独の濃度より明らかに低下している。しかし、酸性側での傾向は加熱の有無に関わらず類似の濃度上昇を示す。結果は示さないが、加熱試料の水洗後の pH は 11、加熱なしの混合試料の水洗後の pH は 9.3 であり、いずれもゾル試薬との混合により pH が上昇した。すなわち易溶性画分を除去するために行った水洗時に pH が上昇し、その結果、Pb が水酸化物となり、pH 依存試験において溶出濃度が低下した可能性が高い。

飛灰を用いた実験の結果を図 5 に示す。未処理の飛灰の溶出試験結果(黄色)は pH=12.7 で溶出濃度が 85~96mg/L であった。ゾル試薬と混合し加熱した試料の水洗後の pH は 12.4 と同等であったが、Pb 濃度は 0.01mg/L まで低下した。しかしその水洗後残渣で溶媒 pH を低下させると、濃度は非加熱試料(緑)と同様に上昇した。非加熱試料と同様に酸性側で濃度上昇が起こることはゾル試薬による捕捉では無いことを意味する。すなわち、飛灰を用いた場合も、加熱後の水洗操作により水

酸化物沈殿が生じたと考えられる。すなわち、ゾル試薬との混合並びに共加熱によって Pb の溶出濃度が低下するのは、単に pH 上昇により水酸化物沈殿が生成しているためであり、アルミノ珪酸塩による捕捉は起こっていないことが分かる。現実的な観点からは中性領域以上では埋立判定基準を満

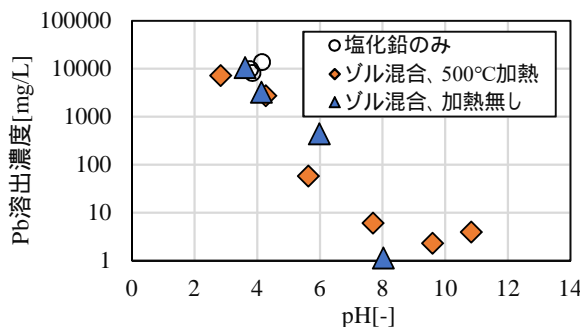


図 4 塩化鉛とゾル試薬を混合・共加熱した試料の pH 依存試験による Pb 溶出濃度

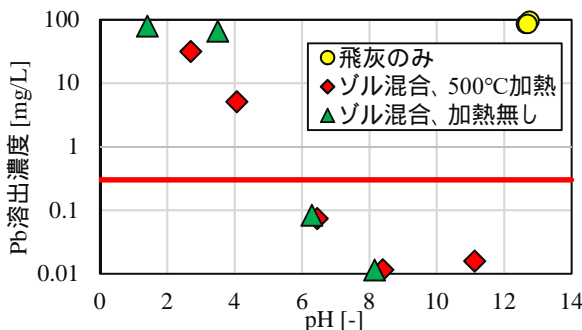


図 5 飛灰とゾル試薬を混合・共加熱した試料の pH 依存試験による Pb 溶出濃度

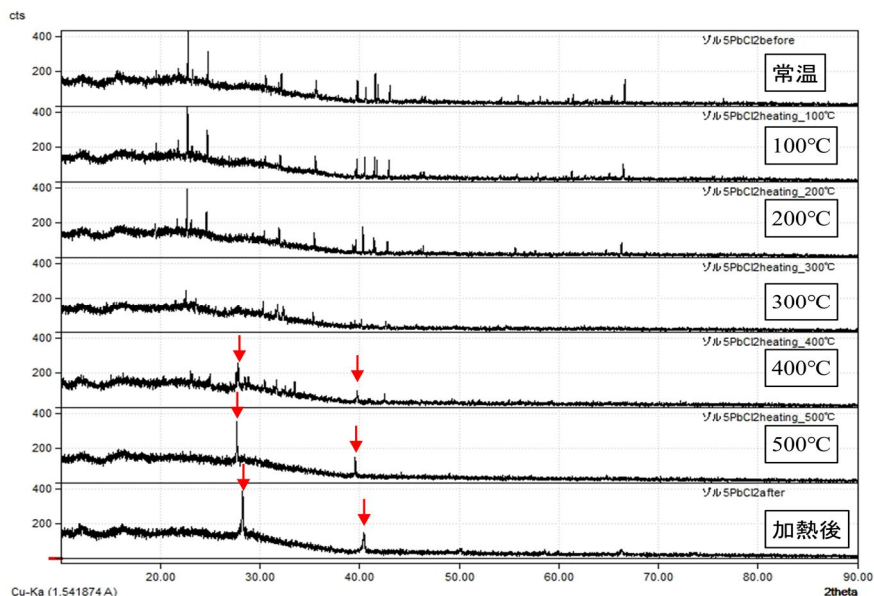


図 6 温度変化に伴う化合物形態の変化 (PbCl₂ : ゾル = 1g : 5g) 赤矢印は KCl のピーク

たしていることから溶出抑制はできていると言えるが、科学的な意味ではアルミノ珪酸塩特有の捕捉ではないことは明らかである。

(5)アルミノ珪酸塩との共加熱時に生じている現象の把握

図6に昇温過程でのXRD分析結果を示す。300℃までは $PbCl_2$ のピークが見られたが、400℃以降では $2\theta = 28^\circ$ 、 40° 付近で新たなピークが出現した。純物質と比較した結果、 KCl のピークに類似していた。よって、ゾル試薬との共加熱により $PbCl_2$ は Pb と Cl に分離され、 Cl はゾル試薬中 K と結合し KCl となったと推察される。

また、水洗残渣についてのXRD結果を図7に示す。加熱温度400℃、500℃どちらでも $2\theta = 25^\circ$ 、 27° 、 34° 、 40° 、 43° 付近にピークが見られた。データベースとの比較により、Hydrocerussite ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$)である可能性が高かった。したがって、 Pb の難溶性態化は、ゾル試薬作製において未反応で残存した K_2CO_3 と水洗による影響を受け、上記の沈殿を形成したことが要因だと考える。

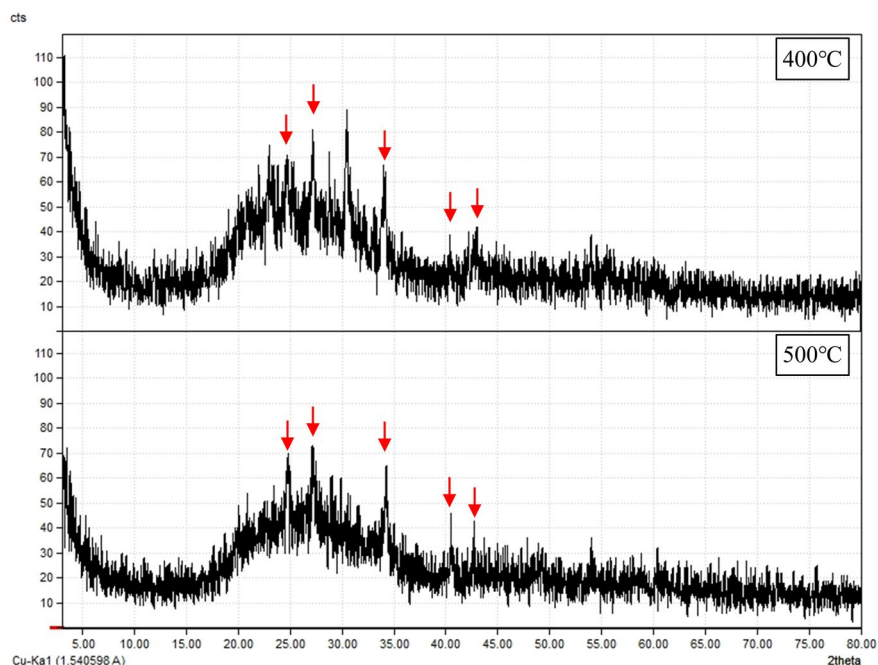


図7 $PbCl_2$:ゾル=1:5の混合試料を共加熱(400℃、500℃)し、加熱後水洗した試料のX線回折線図(赤矢印がHydrocerussiteのピーク)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Zihao Guan, Yasumasa Tojo, In-Hee Hwang
2. 発表標題 Insolubilization of lead in MSW fly ash by co-heating with aluminosilicate
3. 学会等名 第31回 廃棄物資源循環学会研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 恒松雅、東條安匡、黄仁姫、松尾孝之、大塚尚広
2. 発表標題 都市ごみ焼却飛灰中に含まれる有害重金属のアルミノ珪酸塩による捕捉
3. 学会等名 令和3年度廃棄物資源循環学会北海道支部研究ポスター発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和田航汰、東條安匡、松尾孝之、松藤敏彦、黄仁姫
2. 発表標題 アルミノ珪酸塩との共加熱による焼却飛灰中Pbの捕捉機構の解明
3. 学会等名 令和3年度廃棄物資源循環学会北海道支部研究ポスター発表会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------