

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760419

研究課題名（和文） 埋め立て焼却残渣の自発的脱重金属化とその溶出メカニズムの解明

研究課題名（英文） Accelerated leaching of heavy metals from Landfilled municipal solid waste incineration bottom ash

研究代表者

高橋 史武 (TAKAHASHI FUMITAKE)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：00414376

研究成果の概要（和文）：埋め立てられた焼却灰の重金属に対し、錯体形成による溶出メカニズムについて検討を行った。クエン酸が最も大きな錯体形成能を有し、尿素が共存することで特に Cr, Cu, Fe, P の溶出を促進させることを示した。埋立地で生成される腐食物質は特に銅と錯体形成しやすく、銅の90%以上が腐食物質と錯体形成すること、ただし自然環境由来の腐食物質よりは錯体形成能が小さいことを明らかにした。pH 依存性試験と逐次抽出試験を組み合わせた実験より、地球化学的熱力学平衡計算による計算結果と実験的分析結果に大きな解離があることを示した。焼却灰中の重金属溶出挙動は溶解度支配となる幾つかの鉱物のみに着目すれば良いわけではなく、予想より複雑な現象であることが示唆された。また、溶出メカニズムにおいて化合形態変化が他の化合形態の溶出現象に与える影響は無視できなく、化合形態変化に伴って溶出しづらい形態からの溶出が誘発される可能性があることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Assisted leaching mechanisms of heavy metals from landfilled municipal solid waste incineration bottom ash was investigated. Citric acid co-existed with urea had the largest effect on the complexation with heavy metals and promoted the leaching of some elements, in particular chromium, copper, iron, and phosphorus. Although fulvic acid generated in landfill site had great complexation capacity with copper cation, it was two orders of magnitude smaller than that of natural fulvic acid. The combination of pH-dependent leaching tests and sequential extraction tests indicated great difference between geochemical simulation results and leaching test results. This suggested that leaching mechanisms were not controlled by some dominant minerals. In addition, it is also concluded that leaching of heavy metals from bottom ash are very complex mechanisms, which consisted of dissolution, precipitation, and conversions of heavy metals to other geochemical forms during leaching.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木環境システム

キーワード：焼却灰、重金属、錯体形成、溶出

## 1. 研究開始当初の背景

廃棄物埋立地からは有害重金属を含む浸出水が排出されるため、埋立終了後においても安定化までに数十年間の管理が必要である。よって、廃棄物埋立地の早期安定化は運営コスト面、環境負荷面から切実な社会的要求となっている。早期安定化には「重金属の安定的な封じ込め」ないしは「重金属の速やかな除去」の2通りの手段があり、本研究では根本的な埋立地の安定化・埋立焼却残渣のリサイクルの観点から、錯体形成による重金属の早期除去・埋立地安定化を狙うこととした。しかし埋立地内は多種多様な有機物および無機物の不均一な混合系であり、埋立地内での重金属の錯体形成とそれに伴う溶出挙動に関する知見は極めて不足していた。

## 2. 研究の目的

本研究では、埋立地における重金属の錯体形成および溶出メカニズムを明らかにすることを目的とした。具体的な研究目的として、以下の3点を明らかにすることを狙った。

- (1) 錯体形成とそれに伴う重金属溶出挙動における共存物質の促進・阻害効果
- (2) 埋立地で生成される腐食物質の重金属との錯体形成能の評価
- (3) 重金属の化学形態変化と溶出挙動の関係性

## 3. 研究の方法

- (1) 錯体形成とそれに伴う重金属溶出挙動における共存物質の促進・阻害効果

環境庁告示46号溶出実験に準拠して、焼却灰の溶出試験を行った。この際、錯体形成剤としてアニオンでは硝酸、硫酸、酢酸、シュウ酸およびクエン酸を、カチオンではアンモニアを加えた。また共存物質として尿素を用いた。溶出液中の重金属濃度を熱酸処理-ICP発光分析によって測定した。

- (2) 埋立地で生成される腐食物質の重金属との錯体形成能の評価

埋立焼却灰から腐食物質を抽出し、銅イオンとの錯体形成実験を行った。フリーの銅イオン濃度を銅イオン電極によって測定し、実験結果がNICA-DONNANモデルで説明可能か検討した。自然由来の腐食物質と銅との錯体形成についてはVisual MINTEQ®を用いてNICA-DONNANモデルによる計算を行い、実験結果と比較した。

- (3) 重金属の化学形態変化と溶出挙動の関係性

焼却飛灰をpH依存性溶出試験に供し、溶出残渣中の重金属化学形態を逐次抽出法によって分析した。溶出試験前の飛灰についても

重金属化学形態を逐次抽出法によって分析した。この両者の結果を比較し、特定のpH条件における化学形態変化と溶出挙動の関係について検討した。また、逐次抽出法による分析結果をLeach XS®を用いた地球化学的熱力学平衡計算から予測される化学組成と比較して、地球化学的熱力学平衡計算の妥当性を検討した。

## 4. 研究成果

- (1) 錯体形成とそれに伴う重金属溶出挙動における共存物質の促進・阻害効果

本研究での実験条件では低濃度であったため、アンモニアは錯体形成剤としての効果を持たなかった。陰イオン系錯体形成剤を添加した場合の重金属溶出濃度を図1に示す。

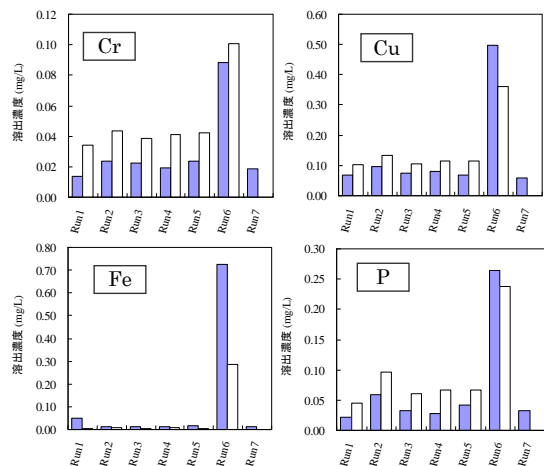


図1 錯体形成剤を添加したときの重金属溶出濃度

クエン酸添加条件であるRun7で特にCr、Cu、Fe、Pの顕著な溶出促進効果が見出された。さらに尿素を共存物質として添加した場合、さらなる溶出促進効果が現れた(図2)。

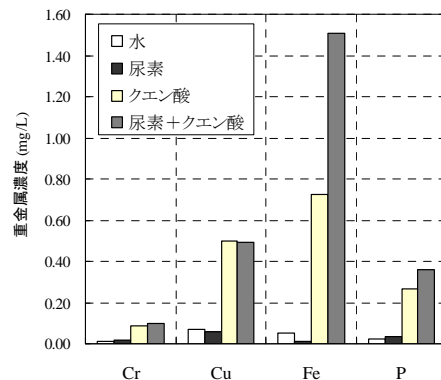


図2 重金属溶出濃度に与えるクエン酸と尿素の共存効果

ただしBaのように溶出阻害効果が現れる重

金属もあり、焼却灰のように多種多様な重金属を含む素材からの重金属溶出挙動では、錯体形成による効果も複雑に現れることを本研究で見出された。

(2) 埋立地で生成される腐食物質の重金属との錯体形成能の評価

埋立後 12 年が経過した焼却灰から腐食物質を抽出し、銅イオンとの錯体形成実験を行った。その結果を図 3 に示す。

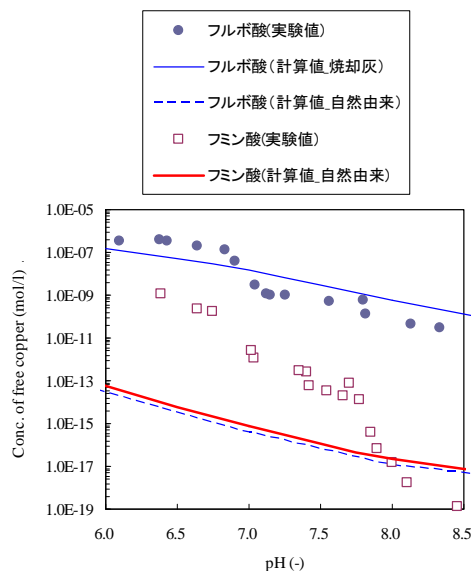


図 3 各 pH におけるフリー銅イオン濃度に関する実験値と NICA-Donnan モデルによる計算値の比較

縦軸はフリーの銅イオン濃度を示している。銅イオンの 90%以上が焼却灰由来の腐食物質（フルボ酸やフミン酸）と錯体形成し、フリーの銅イオン濃度が減少した。自然環境由来の腐食物質の場合、フリーの銅イオン濃度がより減少しており、焼却灰由来の腐食物質よりも銅との錯体形成能が大きいことを示唆している。埋立焼却灰からの脱重金属化にあたり、重金属、特に銅と腐食物質の錯体形成がその溶出挙動に大きな影響を与えている可能性が高いと、実験結果より示唆される。

(3) 重金属の化学形態変化と溶出挙動の関係性

焼却飛灰を pH 依存性溶出試験に供し、溶出残渣中の鉛の形態別組成を図 4 に示す。溶出試験前の飛灰試料（以後、原灰と称する）において、鉛は主に酸化物態として存在し、全体量の約 44.5%を占める。残留物態（27.3%）、炭酸塩態（18.6%）、有機物態（8.6%）がそれに続く。水溶態および酢酸アンモニウム抽出態で存在する鉛はそれぞれ全体量の約 0.45~0.52%に留まり、無視できる程度であった。溶出試験における pH が 2

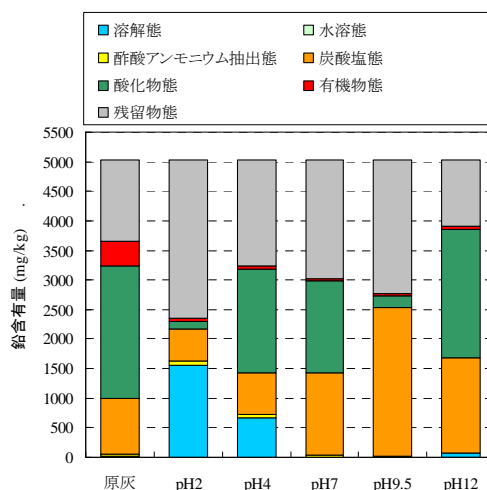


図 4 溶出前および所定 pH で溶出後の不溶残渣中の鉛の形態別組成

～4 と酸性条件である場合、13~31%の鉛が溶出した（＝溶解態）反面、中性からアルカリ条件にかけては 0~1.4%程度しか溶出しなかった。溶出試験で溶出しなかった不溶性鉛の化学形態に着目すると、どの pH においても酸化物態、炭酸塩態、および残留物態が主なものであった。逐次抽出試験は水溶態→酢酸アンモニウム抽出態→炭酸塩態→酸化物態→有機物態→残留物態の順で抽出するので、溶解のしやすさもこの順序に従うと一見予想される。しかし酸性条件においても炭酸塩態の鉛は全体の 10%以上の割合で残留しており、pH2.0 では炭酸塩態よりも酸化物態や有機物態の鉛の方が溶出試験前と比べて大きく減少している。つまり、飛灰における鉛の溶出現象では比較的溶解性の高い水溶態、酢酸アンモニウム抽出態、炭酸塩態から主に溶出し、比較的難溶解性の酸化物態や有機物態はその形態を維持したまま不溶化していることはない。各形態の鉛とも直接溶解するか、他の形態へ変化するなど同時かつ相互作用的な複雑な反応が生じていることが示唆される。

地球化学的熱力学平衡計算によって、特定 pH 条件における鉛の溶出濃度と固相中で優先する鉛化合物を予測した。結果を図 5 に示

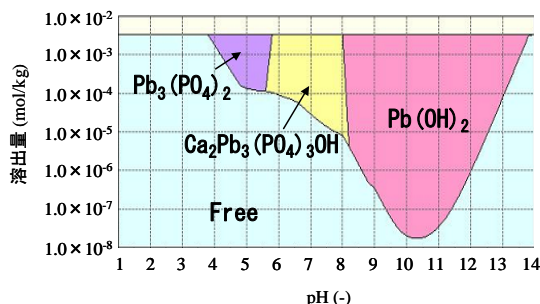


図 5 地球化学的熱力学平衡計算による鉛の化学形態組成

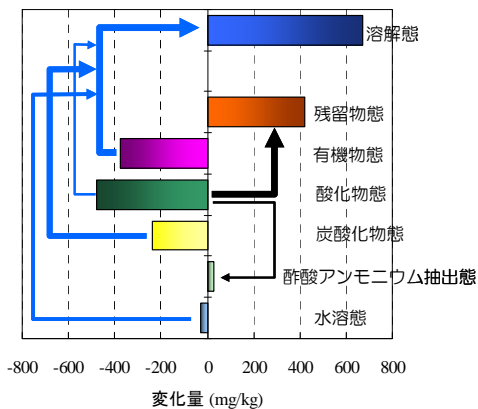


図6 飛灰中の鉛の形態変化経路 (pH4.0)

す。例えば pH4.0 の酸性条件では、鉛の溶出濃度は  $Pb_3(PO_4)_2$  の溶解度に支配されると予測された。しかし pH4.0 で溶出試験した場合の不溶性鉛の化学形態は図4の通りであり、炭酸塩態と酸化物態（および残留物態）が主になっている。 $Pb_3(PO_4)_2$  は溶解度が極めて小さいことから、これを逐次抽出試験に供しても炭酸塩態と酸化物態で主に抽出されるとは考えづらい。地球化学的熱力学平衡計算では、幾つかの鉱物の溶解度によって重金属の溶出濃度は支配されると導かれる。しかし逐次抽出試験の結果は、焼却灰中の重金属溶出挙動は溶解度支配となる幾つかの鉱物のみに着目すれば良いわけではなく、予想より複雑な現象であることが示唆している。

次に溶出試験における鉛の化学形態変化経路について推定した。各形態のモデル鉛化合物を仮定し、形態変化および溶解に伴って自由ギブスエネルギーが系全体で最も減少するケースとなる経路を探索した。結果を図6に示す。アルカリ条件においては、水溶態、酢酸アンモニウム抽出態、酸化物態が溶出試験において溶解し、有機物態と残留物態の一部が炭酸塩態へと変化すると予測された。酸性条件においては、水溶態、炭酸塩態および有機物態が溶解し、酸化物態の一部が残留物態へと変化すると予測された。溶出メカニズムにおいて化合形態変化が他の化合形態の溶出現象に与える影響は無視できなく、化合形態変化に伴って溶出しづらい形態からの溶出が誘発される可能性があるとして示唆される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. Y. WEI, T. SHIMAOKA, F. TAKAHASHI: CO<sub>2</sub> sequestration capacity based on mineralogical composition of MSWI bottom ash and reactivity of Ca-containing minerals, *環境工*

学研究論文集, 査読有り, 2009, Vol.46, 407-414

2. F. TAKAHASHI, T. SHIMAOKA: The weathering of municipal solid waste incineration bottom ash evaluated by some weathering indices for natural rock profiles suggested in the mineralogy, *Proceedings of 3rd International Conference of East Asia Environment Problems "EAEP2009"*, 査読なし, 2009, 62-68
3. Takahashi Fumitake, Etoh Jiro, Shimaoka Takayuki: Metal Mobilization From Municipal Solid Wastes Incineration Bottom Ash Through Metal Complexation With Organic And Inorganic Ligands, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 査読あり, 2010, Vol.12(1), 1-9
4. F. TAKAHASHI, K. YOKOHATA, T. SHIMAOKA: Copper complexation by fulvic acid generated in landfilled municipal solid waste incineration residues, *Proceedings of Korea-Japan Special Symposium: 14th Korea-Japan Joint International Session, Korea Society of Waste Management*, 査読無し, 2010, 177-179
5. F. TAKAHASHI, T. KANOU, T. SHIMAOKA: The Solubility and Chemical Conversions of Lead Species in Insoluble Residues of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash During pH-dependent Leaching Test, *Proceedings of 4th International Conference of East Asia Environment Problems "EAEP2010"*, 査読無し, 2010, 255-260
6. Y. WEI, T. SHIMAOKA, A. SAFFARZADEH, F. TAKAHASHI: Weathering of MSWI Bottom Ash With Emphasis on the Evolution of Iron-rich Constituents, *Proceedings of 4th International Conference of East Asia Environment Problems "EAEP2010"*, 査読無し, 2010, 241-248
7. K. YOKOHATA, F. TAKAHASHI, T. SHIMAOKA: Copper Complexation by Fulvic Acid Generated in Landfills from Municipal Solid Waste Incineration Residues, *Proceedings of International Symposium on Earth Science and Technology 2010*, 査読無し, 2010, 145-148
8. Y. WEI, T. SHIMAOKA, A. SAFFARZADEH, F. TAKAHASHI: Mineralogical characterization of municipal solid waste incineration bottom ash with an emphasis on heavy metal-bearing phases, *Journal of Hazardous Materials*, 査読あり, 2011, Vol. 187(1-3), 534-543

[学会発表] (計 13 件)

1. F. TAKAHASHI, T. SHIMAOKA: The weath-

- ering of municipal solid waste incineration bottom ash evaluated by some weathering indices for natural rock profiles suggested in the mineralogy, 3rd International Conference of East Asia Environment Problems "EAEP2009", 2009.12.03, Fukuoka
2. 福井晋平, 高橋史武, 島岡隆行, Kevin Gardner: 埋立地における廃棄物焼却残渣の二酸化炭素吸収能の推定, 土木学会年次学術講演会, 2009.09.03, 福岡
  3. 横畑一也, 高橋史武, 島岡隆行: 重金属と一般廃棄物焼却灰由来の腐植物質の錯体形成, 土木学会西部支部研究発表会, 2010.03.06, 熊本
  4. 叶琢磨, 高橋史武, 島岡隆行: 都市ごみ焼却飛灰中の化学形態および溶出のpH依存性に関する基礎研究, 土木学会西部支部研究発表会, 2010.03.06, 熊本
  5. 久良木暢, 高橋史武, 島岡隆行, 趙由才, 柴曉利: 上海市の焼却残渣の基本性状および塩素測定方法の検討, 土木学会西部支部研究発表会, 2010.03.06, 熊本
  6. F. TAKAHASHI, K. YOKOHATA, T. SHIMAOKA: Copper complexation by fulvic acid generated in landfilled municipal solid waste incineration residues, Korea Society of Waste Management, 2010.05.12-14, Daejeon
  7. F. TAKAHASHI, T. KANOU, T. SHIMAOKA: Weathering of MSWI Bottom Ash With Emphasis on the Evolution of Iron-rich Constituents, 4th International Conference of East Asia Environment Problems "EAEP2010", 2010.09.12-14, Shanghai
  8. Y. WEI, T. SHIMAOKA, A. SAF-FARAZADEH, F. TAKAHASHI: Weathering of MSWI Bottom Ash With Emphasis on the Evolution of Iron-rich Constituents, 4th International Conference of East Asia Environment Problems "EAEP2010", 2010.09.12-14, Shanghai
  9. K. YOKOHATA, F. TAKAHASHI, T. SHIMAOKA: Copper Complexation by Fulvic Acid Generated in Landfills from Municipal Solid Waste Incineration Residues, International Symposium on Earth Science and Technology 2010, 2010.12.07, Fukuoka
  10. 横畑一也, 高橋史武, 島岡隆行: 一般廃棄物焼却灰由来の腐植物質と重金属の錯体形成に関する研究, 土木学会年次学術講演会, 2010.09.01-02, 札幌
  11. 高橋史武, 叶琢磨, 島岡隆行: pH 依存性試験に供した一般廃棄物焼却飛灰残渣中の鉛の化学形態変化と溶出性, 廃棄物資源循環学会研究発表会, 2010.11.04-06, 金沢
  12. 横畑一也, 高橋史武, 島岡隆行: 粘土鉱物への銅, フルボ酸およびその錯体物の吸着挙動, 土木学会西部支部研究発表会,

- 2011.03.05, 福岡
13. 村上考輝, 高橋史武, 島岡隆行: 飛灰中に存在する重金属の抽出に関する一考察, 土木学会西部支部研究発表会, 2011.03.05, 福岡

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高橋 史武 (TAKAHASHI FUMITAKE)  
九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 00414376