

平成 22 年 5 月 24 日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007 年度～2009 年度

課題番号：19360242

研究課題名 (和文)

埋立地における都市ごみ焼却残渣の地球化学的風化現象と重金属の長期挙動の解明

研究課題名 (英文)

Clarification of geochemical weathering of municipal solid waste incineration residues and long-term behavior of heavy metal in solid waste landfill

研究代表者

島岡 隆行 (SHIMAOKA TAKAYUKI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80202109

研究成果の概要 (和文)：埋立地を模擬した焼却灰充填カラム試験を行い、土質試験法、浸出水の水質分析および X 線 CT 法によって、焼却灰層における孔隙構造およびその変化を定量的に明らかにするとともに、X 線 CT 画像を用いた孔隙の立体構造を考慮した水分移動数値シミュレーションを可能にした。また、埋立地における炭酸化反応に伴う重金属の長期挙動や、重金属の挙動におよぼす重金属の化合形態と pH の影響について検討し、重金属の長期挙動を予測する上で有用な知見が得られた。

研究成果の概要 (英文)：Column experiments simulating a solid waste landfill were carried out. The pore structure and its change of solid waste layer were quantitatively clarified by using soil test, leachate quality analysis and X-ray CT, and the numerical simulation of water transport in a landfill was enabled, which considered pore structure data derived from X-ray CT images. The long-term behavior of heavy metals in carbonation reaction in a landfill and the influence of the chemical combination form of heavy metals and pH on heavy metal behavior were examined, and valuable information for predicting the long-term behavior of heavy metal was acquired.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2008 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：廃棄物埋立地、都市ごみ焼却残渣、風化現象、孔隙構造、X 線 CT 法、重金属溶出特性、化合形態

1. 研究開始当初の背景

一般廃棄物処理の主体は焼却処理であり、総排出量 5,059 トンの 77.5% (2003) が焼却されている。不燃性廃棄物は焼却されないため、可燃性廃棄物の全量焼却を意味する。焼却残渣の有効利用は不十分で、埋立廃棄物の

50%以上が焼却残渣に占有されている。埋立地は埋立完了後も、廃止基準に達するまで施設の維持管理や環境モニタリングが求められ、跡地利用のため形質変更を行うにも、定められた基準に従う必要がある。埋立地の供用期間 (10～15 年) に比べて完了後の維持管

理期間は長くなり、地方自治体の財政を圧迫している。これらを背景に、埋立処分された焼却残渣の50～100年後の性状を把握することは、廃棄物処理事業上のみならず、埋立地周辺環境への影響を予測する上で重要である。

2. 研究の目的

本研究は、埋立地における焼却残渣の長期的な性状の変化を科学的に明らかにすることにより、埋立地の環境影響評価に寄与することを目的とする。埋立焼却残渣の安定化、すなわち「物理・化学的風化」および「地球科学的風化」に焦点をあてた研究を行い、焼却残渣の風化過程の解明と重金属の長期挙動の解明を行った。

3. 研究の方法

(1) 埋立地における長期的な風化現象を予測する上で、風化現象を決定する水分・ガスの移動経路である焼却残渣層の孔隙構造およびその変化を明らかにする必要がある。廃棄物埋立地では雨水浸透の偏り、いわゆる水みちが存在し、雨水が浸透しにくい場所では、埋立廃棄物の安定化が良好に進行しないと考えられている。このような場合、埋立地の廃止基準の指標項目である浸出水水質がたとえ廃止基準に達したとしても、埋立廃棄物の安定化は、局所的には大きく遅れている場所が存在することが懸念される。不均一な雨水浸透の要因の一つとして、可溶成分の溶出や炭酸塩等の析出による埋立廃棄物層中の孔隙構造の物理的構造変化が考えられるが、その現象解明は十分になされていない。そこで、焼却残渣層の水分移動現象および孔隙構造変化を明らかにすることを目的に、焼却灰充填カラムを用いた水分飽和状態および水分不飽和状態での通水試験を行った。浸出水の水質分析、通水前後におけるカラム断面のX線CT画像解析、および焼却灰層内の水分移動数値シミュレーションを行い、通水条件や孔隙の空間分布と孔隙構造変化の関連性について検討した。通水試験に用いたカラムを図-1に示す。カラム上部から純水を供給し、水分不飽和状態または水分飽和状態の下降流による通水を行った。通水条件は表-1の通りとし、総通水量が固液比(L/S)30まで通水を継続した。各カラムの浸出水は所定の時間間隔で採水し、蒸発残留物量(ER)を測定した。通水後は、焼却灰層を通水前と同様の絶乾状態とするため、カラム内の水分を自然排水させた後、105℃の恒温機の中に入れて焼却灰層を乾燥させた。通水の前において、カラムの水平断面のX線CT画像を撮影した。X線CT画像の画素には物質のX線吸収係数から決まるCT値が与えられ、CT値は密度と比例関係にあることから、X線CT画像

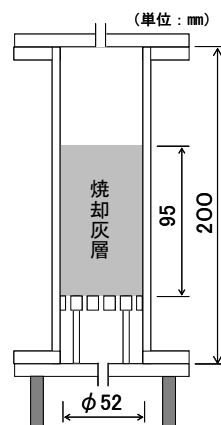


図-1 通水試験用カラムの模式図

表-1 通水条件

カラム名	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
水分飽和度	水分不飽和状態			水分飽和状態		
断面平均流速 (cm/h)	1	2	4	14	110	540
総通水量 L/S(-)	30					

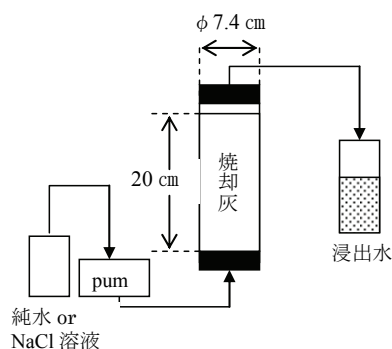


図-2 トレーサ試験装置模式図

は被検体内部の密度分布を表す。

(2) 焼却残渣層の孔隙構造および可溶性成分の溶出に伴う孔隙構造の変化を把握することを目的に、焼却灰充填カラムを用いたトレーサ試験を行った。トレーサ試験装置の模式図を図-2に示す。実験試料は、都市ごみ清掃工場から排出された焼却灰を用い、8mmふるいを通した試料を充填した。充填密度は埋立地を模擬して1.2t/m³とした。カラムへの通水は水分飽和状態で行い、流量を約50, 110, 320ml/hに設定し、それぞれ定量ポンプを用いて上向流で通水させた。経時的に浸出水をサンプリングし、浸出水の電気伝導度(EC)を測定した。ECがほぼゼロに近くなったら、トレーサであるNaCl溶液(5000mg/l)に切り替えて通水した。サンプリングした浸出水について、pH, EC, 蒸発残留物, Cl, Ca, K, Na等を測定し、それらの経時変化を把握

した。また、通水前後の焼却灰粒子の真密度を測定し、カラム内の空隙率を算出した。

(3) 埋立処分された都市ごみ焼却残渣は、自然環境下における風化過程で様々な物理化学的反応が起こる。特に水和反応や炭酸化反応が生じており、その影響で焼却灰中の重金属の溶出特性も変化する。そこで、都市ごみ焼却灰の埋立地における長期的な風化過程を実験的に再現し、焼却灰中の重金属の長期的な溶出特性の変化を明らかにすることを目的に、焼却灰の炭酸化促進実験を行い、炭酸化に伴う鉱物組成変化の状況を把握するとともに、炭酸化後の焼却灰について、酸性、アルカリ性領域での重金属の存在形態、溶出特性を明らかにした。さらに、Pbの溶出濃度に大きく影響を与える炭酸カルシウム (calcite) 含有量の変化に着目し、calciteの量的変化をもたらした要因について検討した。炭酸化促進実験に用いた攪拌通気装置を図-3に示す。炭酸化促進試験では、粉碎した乾灰と水を1:20の割合で混合した試料を、加熱式スターラーで攪拌(35°C, 280回/min)し、攪拌開始後1, 3, 6, 12, 24, 48時間経過後に試料(通気前試料)を採取した。その後、引き続き攪拌を継続しつつ、CO₂(5ml/min)を通気させ、通気開始後1, 3, 6, 12, 24, 72, 168時間および30, 60日経過時にそれぞれ40mlの試料(通気試料)を採取した。他方、CO₂を通気せず、攪拌のみを行った実験を行い、試料を採取した(無通気試料)。炭酸化に伴う重金属の溶出濃度変化を把握するために、通気前試料、無通気試料および通気試料の溶出る液中の金属濃度を分析した。

(4) 廃棄物の焼却や溶融により発生する飛灰中には、有害性重金属が高濃度に含有されているため、中間処理において不溶化処理が施されるが、重金属が基準値以上の濃度で溶出したという事例が報告されている。重金属の溶出挙動は、重金属の化合形態とpHに相互的かつ密接に関与しているため、両者の影響を同時に把握することは、重金属の溶出挙動の理解に不可欠である。焼却残渣中の重金属の長期的な形態変化および溶出挙動を明らかにすることを目的に、pH依存性試験と逐次抽出法を併用することで、重金属の溶出挙動に及ぼす重金属の化合形態とpHの影響について検討した。清掃工場のバグフィルタで捕集され、飛灰の不溶化処理施設においてキレート処理された飛灰(処理灰)とキレート処理される前の飛灰(原灰)の2種類の飛灰を試料とし、pH依存性試験を行った。また溶出濃度が高く実環境でも溶出が懸念されるPbに関しては、pH依存性試験の結果を用いた地球化学的平衡計算(Leach XS)により、固相における化合形態を解析した。また、図-4

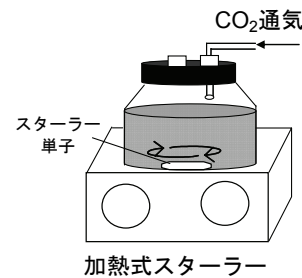


図-3 炭酸化促進試験装置

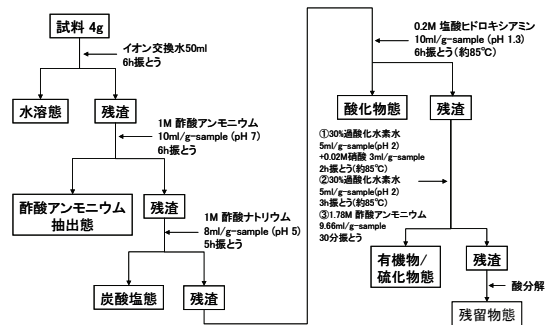


図-4 逐次抽出法のフローチャート

に示す Tessier らが提案した逐次抽出法の変法に準拠し、原灰および pH 依存性試験における過剰残渣を試料として、Pbの水溶態、酢酸アンモニウム抽出態、炭酸塩態、酸化物態、有機物/硫化物態、残留物態を求めた。

4. 研究成果

(1) 焼却残渣層の水分移動現象および孔隙構造変化を明らかにすることを目的に、焼却灰充填カラムを用いた通水試験を行った。通水試験における浸出水の分析結果から、水分不飽和状態では断面平均流速が大きいほど、水分飽和状態では流入速度が小さいほど可溶成分の溶出量が多いことが示された。何れの通水条件においても、可溶成分の溶出に伴う焼却灰層の孔隙率増加は4%程度であることが示された。図-5にX線CT画像解析結果の一例を示す。画像の目視およびCT値の画像内分布から、焼却灰層内の孔隙の形態は様々であり、孔隙の空間分布が不均一であることを定量的に示した。通水前後での差画像の作成により、断面内で密度が低下した箇所が多く見られる一方で、密度が増加した箇所も見られた。可溶成分の溶解により密度が低下した箇所に加えて、粒子の移動により密度が増減した箇所も存在していた。焼却灰層内の水分移動をシミュレートするために、CT画像を用いてカラム内の焼却灰層の孔隙空間分布情報を与え、毛管束モデルを用いた水分移動モデルを構築した。図-6のように、数値シミュレーションによって、焼却灰層内の流量の空間的な偏りが定量的に示された。また、通水前後では孔隙の空間分布が変化したに

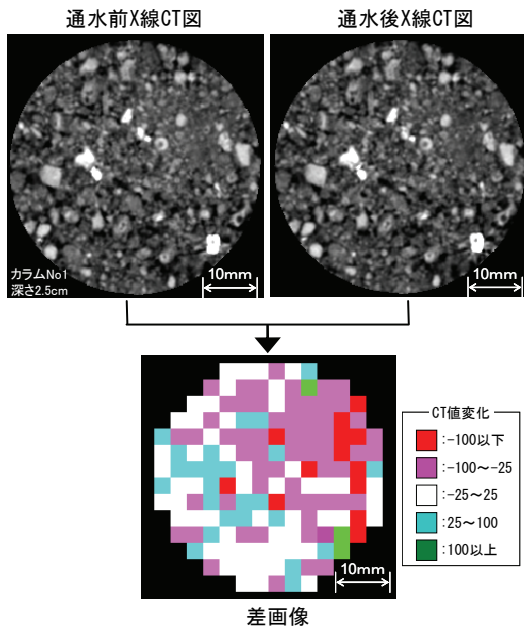


図-5 X線CT画像および差画像

も関わらず、焼却灰層内における流量分布の変化は極めて小さいことが数値シミュレーションによって示された。

(2) 焼却残渣層の孔隙構造および可溶性成分の溶出に伴う孔隙構造の変化を把握することを目的に、焼却灰充填カラムを用いたトレーサ試験を行った。浸出水のC1濃度の変化を図-7に示す。縦軸は初期濃度 C_0 に対する実測濃度 C の比 C/C_0 を示している。流出したC1濃度が、本来通水した濃度よりも若干大きい値を示しているのは、カラム内へ純水を通水後も、C1が微量に残っていたためと考えられる。C1濃度の上昇は、流量によって異なった。流量が多いほど溶出を促進すると考えられるが、一方で浸透水の滞留時間が短いと流量が多くても十分な溶出が生じないと考えられる。流量110mlの場合、焼却灰層からの溶出を促すのに最も適した条件であったため、C1濃度が最も高かったと考えられる。また、流量の違いにより全溶出量は異なり、溶出量が多いほど通水前後における空隙率の変化が大きくなっていた。溶出量と空隙率の変化には相関性が認められ、焼却灰粒子の可溶性成分の溶出が多いほど、空隙構造の変化も大きくなることが示された。

(3) 焼却灰中の重金属の長期的な溶出特性の変化を明らかにすることを目的に、焼却灰の炭酸化促進試験を行った。図-8に炭酸化試験におけるpHおよびPbの溶出濃度の経時変化を示す。二酸化炭素の通気開始とともにpHは7まで低下し、Ca、PbおよびZnの溶出濃

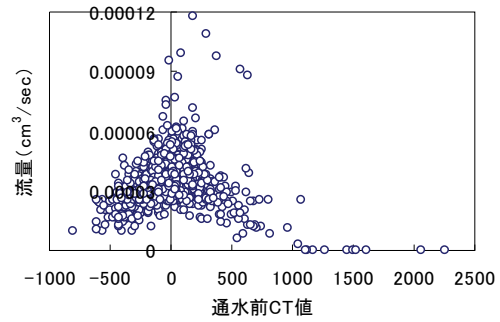


図-6 通水前CT値と流量の関係

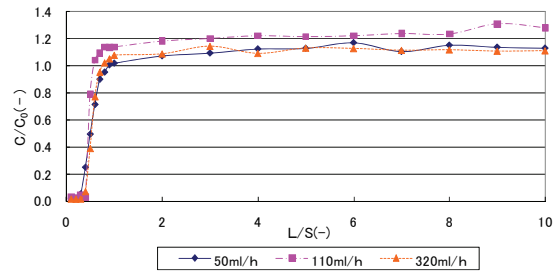


図-7 トレーサ試験結果

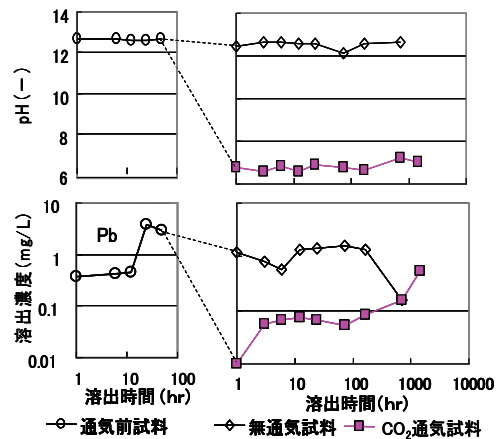


図-8 炭酸化試験におけるpHおよびPb溶出濃度の経時変化

度は急激に減少したが、その後溶出濃度は緩やかに増加していった。炭酸化により重金属の溶出が抑制されるが、長期的にみると重金属が再溶出する可能性があることが示された。Pbの溶出濃度の低下は、難溶化合物である $PbCO_3$ の生成やcalciteの生成によるPbの吸着や共沈によると推察され、Pbの溶出濃度の緩やかな増加はcalciteの可溶性反応が生じたことによると推察された。calcite含有量とPbの溶出濃度の関係を実験で調べたところ、一方が増加すれば他方が減少するという傾向が見られ、calcite含有量の変化はPbの溶出濃度に影響を与えることが明らかになった。炭酸化前後での重金属の化合形態を地球化学的平衡計算 (LeachXS) により推定

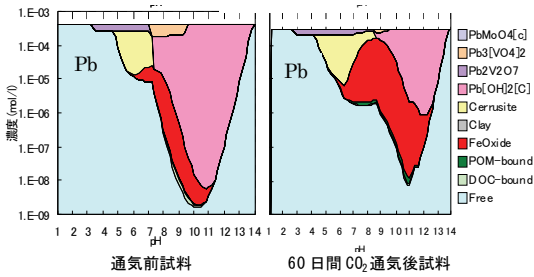


図-9 通気前後試料中のPbの化合形態

した結果を図-9に示す。pH7に注目すると、CaについてはCalciteが通気後に増加していること、Pbについてはcerussite (PbCO₃)とFeOxide (Pbを吸着する鉄の化合物)の形態で存在し、通気後ではFeOxideが増加していることが明らかになった。

(4) 飛灰からの重金属の溶出挙動を明らかにするために、pHと重金属の化合形態に着目し、pH依存性試験、地球化学的平衡計算(LeachXS)による化合形態の推定、逐次抽出法等の手法を用いた実験を行った。LeachXSによる固相中の化合形態の推定では、見かけ上複数の鉱物が存在し、それらの鉱物の溶解度支配によりよく表現できた。しかし、逐次抽出法を用いた残渣(固相)中の重金属の化合形態の把握により、LeachXSでの推定結果が異なることを実験的に示した。これにより、アモルファスを含む複雑な鉱物群からなる焼却飛灰からの重金属の溶出挙動を、複数の溶解度支配により表現することは困難であることが示された。図-10に原灰の各化合形態の抽出量と残渣試料の各化合形態の抽出量の変化を示す。混合系全体でのGibbsエネルギーの総和が有利な方向に反応は進行すると考え、表-2に示すGibbsエネルギー変化を考慮した。重金属の溶出は、一般に溶解しやすい水溶態、酢酸アンモニウム態および炭酸塩態から溶出すると考えられている。しかし、混合系全体のエネルギーが有利になるならば、形態変化によって生み出されたエネルギーを使って、酸化物態、有機物態および残留物態などの溶解しにくい化合形態かでもPbが溶出することが示された。本研究で明らかとなった飛灰からのPbの溶出メカニズムを基に考えると、飛灰中に豊富に存在するCa成分の影響によりPbのキレート結合が破壊され、さらに飛灰中に多量に存在する塩化物イオンと錯体を形成して溶解することで、Pbが再溶出する可能性が示された。

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3件)

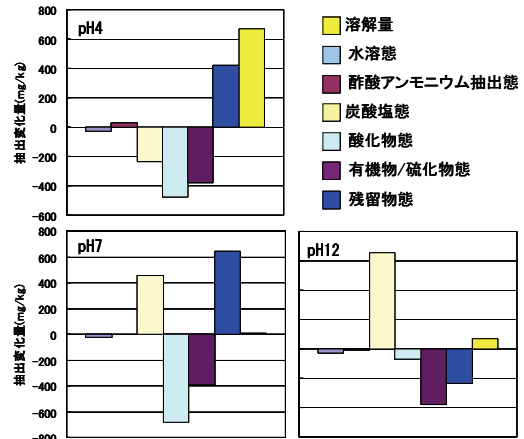


図-10 Pb各化合形態の抽出量の変化

表-2 形態変化および溶解に伴うGibbsエネルギー変化

	水溶態 (PbCl ₂)	酢酸アンモニウム抽出態 (PbO)	炭酸塩態 (PbCO ₃)	酸化物態 (PbO ₂)	有機物態 (PbS)	残留物態 (Pb ₃ (PO ₄) ₂)
水溶態 (PbCl ₂)	-	-172.74	-121.08	-143.3	-58.36	-176.12
酢酸アンモニウム抽出態 (PbO)	172.74	-	43.25	29.44	114.38	342.1
炭酸塩態 (PbCO ₃)	121.08	-43.25	-	-13.81	62.72	187.12
酸化物態 (PbO ₂)	143.3	-29.44	13.81	-	322.07	253.78
有機物態 (PbS)	58.36	-114.38	-62.72	-322.07	-	-1.04
残留物態 (Pb ₃ (PO ₄) ₂)	176.12	-342.1	-187.12	-253.78	1.04	-
溶解	27.214	-73.67	73.26	-44.23	160.07	321.89

- ① Amirhomayoun SAFFARZADEH, Takayuki SHIMAOKA, Yoshinobu MOTOMURA and Koichiro WATANABE: Characterization Study of Heavy Metal-Bearing Phases in MSW Slag, Journal of Hazardous Materials, Vol. 164, issues2-3, pp. 829-834, 2009.5
- ② 高橋史武、江藤次郎、島岡隆行: アルカリ条件下における錯体形成剤を用いた都市ごみ焼却灰の重金属溶出挙動の基礎的検討, 環境工学研究論文集, Vol. 45, pp. 433-442, 2008.11
- ③ T. Shimaoka, R. Zhang, K. Watanabe: Alterations of municipal solid waste incineration residues in a landfill, Waste Management Vol. 27, Issue 10, pp. 1444-1451, 2007

[学会発表] (計13件)

- ① 福井晋平, 小宮哲平, 島岡隆行, 椋木俊文, 大谷順: X線CT法による焼却残渣層中の孔隙空間分布に関する研究, 平成20年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp. 863-864, 2010.3

- ② 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, 平成 20 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp. 849-850, 2010. 3
- ③ Ruina ZHANG and Takayuki SHIMAOKA: Alterations of Fe/Al Minerals in Weathered Municipal Solid Waste Incineration Residues and Influences on Leachability of Heavy Metals, Proceedings of WASCON2009, Lyon, CD-ROM, 2009. 6
- ④ 王媚, 張瑞娜, 島岡隆行 : 炭酸化促進試験による都市ごみ焼却灰中 Pb の長期的溶出特性の変化について, 平成 20 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp. 919-920, 2009. 3
- ⑥ 小宮哲平, 福井晋平, 島岡隆行, 椋木俊文, 大谷 順 : X 線 CT 法による焼却残渣層の孔隙構造に関する基礎的研究, 第 19 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 790-792, 2008. 11
- ⑦ 福井晋平, 小宮哲平, 高橋史武, 島岡隆行 : 焼却残渣層における可溶成分の溶解に伴う孔隙形成過程に関する基礎的研究, 第 19 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 787-789, 2008. 11
- ⑧ Fumitake Takahashi and Takayuki Shimaoka: Metal Mobilization from Municipal Solid Wastes Incineration Residues through Metal Complexation with Organic and Inorganic Ligands, Proceedings of the 5th Asian-Pacific Landfill Symposium, Sapporo, CD-ROM, 2008. 10
- ⑨ F. Takahashi, T. Shimaoka, K. Saito, J. Etoh: Effect of the sorption on lead immobilization of carbonated MSW incineration bottom ash, Proceedings of 2nd international conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Rome, pp. 343-352, 2008. 10
- ⑩ 齊藤啓輔, 高橋史武, 江藤次郎, 島岡隆行 : 炭酸化に伴う都市ごみ焼却灰中の鉛の不溶化因子の解明, 平成 19 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp. 929-930, 2008. 3
- ⑪ 福井晋平, 石橋俊将, 小宮哲平, 高橋史武, 島岡隆行 : 焼却残渣層における可溶性成分の溶解に伴う孔隙変化に関する基礎的研究, 平成 19 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp. 931-932, 2008. 3
- ⑫ 石橋俊将, 福井晋平, 小宮哲平, 高橋史武, 島岡隆行, 椋木俊文, 大谷 順 : 焼却残渣層の孔隙構造の把握における X 線 CT 法の適用性に関する基礎的検討, 平成 19 年度土木学会西部支部研究発表会講演概要集, pp. 927-928, 2008. 3
- ⑬ 張瑞娜, 島岡隆行 : 埋立地における都市ごみ焼却残渣の風化現象に関する研究, 第 18 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 824-826, 2007. 11

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島岡 隆行 (SHIMAOKA TAKAYUKI)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 80202109

(2) 研究分担者

大谷 順 (OTANI JUN)
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 30203821

崎田 省吾 (SAKITA SYOGO)
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授
研究者番号: 80398099

(3) 連携研究者

渡邊 公一郎 (WATANABE KOUICHIRO)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 10182916

江藤 次郎 (ETOH JIRO)
九州大学・大学院工学研究院・学術研究員
研究者番号: 90380592

(4) 協力研究者

椋木 俊文 (MUKUNOKI TOSHIFUMI)
熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号: 30423651

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

小宮 哲平 (KOMIYA TEPPEI)
九州大学・大学院工学研究院・学術研究員
研究者番号: 20457451