

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26550059

研究課題名(和文) 焼却飛灰の鉱物学的重金属不溶化と早期土壌還元を実現するジオモディフィケーション

研究課題名(英文) Geomodification of combustion residues for mineralogical immobilization of heavy metals and accelerated conversion to natural soils

研究代表者

高橋 史武 (Takahashi, Fumitake)

東京工業大学・環境・社会理工学院・准教授

研究者番号：00414376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：一般廃棄物焼却飛灰や石炭灰を対象に、二次鉱物生成による重金属等の有害元素の鉱物学的不溶化が可能か検討した。一般廃棄物焼却飛灰の場合、Gypsum等の形成によって可溶性元素や重金属が不溶化されることを確認したが、Ettringite等の結晶構造への重金属封入による不溶化については確認出来なかった。石炭灰ではアパタイト形成によってフッ素等の有害元素を不溶化できた。焼却飛灰を粒子個々のレベルで分析した結果、複雑な内部構造を持つことを見出した。また、元素組成の不均一性は粒子内部のレベルでも、粒子間でも大きいことを見出した。狙った二次鉱物生成による効果がこの不均一性のために限定的となる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, mineralogical immobilization of toxic elements by secondary mineral formation was investigated for municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash and coal fly ash. In the case of MSWI fly ash, soluble elements and heavy metals were immobilized by gypsum and other neoformed minerals. However, heavy metal incorporation to secondary mineral structure like ettringite was not verified. In the case of coal fly ash, toxic elements like fluorine were immobilized by apatite formation. When MSWI fly ash particles were analyzed at micro-scale level, these were found to have complex structures inside each particle body. In addition, MSWI fly ash particles had large heterogeneity not only inside their body but also among fly ash particles although they have been regarded as fine and homogeneous materials. It suggests that successful formation of target secondary minerals might have limited effect on heavy metal immobilization owing to fly ash heterogeneity.

研究分野：環境工学

キーワード：焼却飛灰 重金属不溶化 土壌還元 鉱物学的表面修飾 鉱物生成

1. 研究開始当初の背景

平成 25 年度の日本国内における一般廃棄物焼却処理量は 3373 万トンであり、焼却率は 79.6 % に達している。焼却処理は、一般廃棄物の減量・減容効果が非常に高く、最終処分場の確保が困難な日本において主要な処理方法である。しかしながら、焼却に伴い発生する一般廃棄物焼却飛灰(以下、飛灰)は、焼却過程において揮発した低沸点の有害性重金属を高濃度に含有しているため、特別管理一般廃棄物に指定されている。また、飛灰中の有害性重金属は高い溶出性を有する場合があります。飛灰の埋立処分を行う前に、重金属不溶化のための中間処理が義務付けられている。重金属不溶化処理としては、物理的不溶化(熔融固化、セメント固化)および化学的不溶化(無機系あるいは有機系薬剤処理)などが定められている。現在は、有機系薬剤であるキレート剤を用いたキレート処理が主流となっている。キレート処理は、飛灰、キレート剤溶液を混合する単純な工程であり、キレート剤が重金属を捕集し、難溶解性の錯体を形成することにより不溶化を図っている。

簡易かつ重金属の不溶化に効果的であるキレート処理であるが、飛灰の埋立処分後には長期的な問題を引き起こしている。キレート剤の一部が徐々に分解し、埋立地浸出水の COD 濃度や全窒素濃度を長期間に渡って基準値(埋立地の完全廃止を判断する基準値)より高い状態としてしまう。このため、埋立地の長期管理を必要とさせてしまっている。また、キレート分解後に今まで不溶化されていた重金属が埋立地から排出される可能性も併せて懸念される。

そこで本研究ではキレート処理に代わる重金属不溶化処理として、二次鉱物を利用した鉱物学的不溶化に着目した。二次鉱物は長期間に渡り安定して形状を維持することが見込まれるため、長期的かつ安定的な重金属の不溶化が期待されるからである。また、飛灰が埋立処分後に風化される作用とは水溶性成分の溶脱と二次鉱物の生成であり、二次鉱物の生成を人工的に促進することで飛灰の土壌還元も促進される可能性があると考えたからである。なお、筆者は一部の地質学的風化指標と埋立処分された飛灰の風化時間との間に有意な相関があることを見出している。

2. 研究の目的

本研究では風化作用ないしは人工的に生成された二次鉱物がどの程度、重金属の不溶化に効果的であるか検討することにした。また、効果的な二次鉱物を優先して人工的に生成することが将来目標として挙げられるが、飛灰はその特性、例えば基本的な情報となる不均一性が分かっていない。そこで本研究では、人工的かつ選択的な二次鉱物生成のための技術開発のための知的基盤として、飛灰が

どの程度の不均一性を有しているかについても検討することにした。

3. 研究の方法

(1) 実験試料

焼却能力が 250 トン/日の焼却施設において、キレート混錬装置により重金属不溶化処理を施したキレート処理飛灰(以下、処理灰)を試料として用いた。飛灰中の可溶性成分を除去するため、飛灰を溶出試験に供した。溶出試験としては、焼却飛灰への適用例が多い環境庁告示 46 号溶出試験(以下、環告 46 号法)、Toxicity Characteristic Leaching Procedure(以下、TCLP 試験)、環境庁告示 19 号溶出試験(以下、環告 19 号法)に準拠した。溶出試験後に不溶性残渣をろ過して回収し、その観察および分析を行った。

(2) 飛灰および不溶性残渣の観察および元素分析

飛灰および溶出試験により得られた不溶性残渣を、走査型電子顕微鏡(SEM: JSM-6610LA, 日本電子)を用いて観察を行った。また、SEM に付属しているエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX: EX-94300S4L1Q, 日本電子)を用いて元素分析を実施した。それぞれの試料について各 500 回の点分析を実施し、重金属が検出された粒子については元素マッピングを行った。なお、EDX 検出器の検出下限は 0.1 wt% である。

(3) 同一飛灰粒子の観察

キレート処理では飛灰粒子が湿潤化され、それに伴って二次鉱物が生成される。生成される二次鉱物が有害性重金属の溶出挙動に与える影響を検討するため、まずは可溶性元素に着目してその溶出挙動を調査した。湿潤処理前後において同一の飛灰粒子を SEM-EDX により観察し、分析することで、溶出挙動の変化を正確に捉えた。湿潤処理では、カーボンテープ上に飛灰粒子を分散固着させ、ブローアを用いて固着していない粒子を除去した。小型加湿器(KZ-550A-BB, (株)シー・シー・ピー)を用いて純水を霧状化し、飛灰粒子を湿潤化させた。湿潤時間は約 30 秒であり、約 1 mL の純水を噴霧した。湿潤後は、室温条件下で 24 時間以上乾燥した。本研究では、湿潤乾燥を 2 度繰り返して行い、湿潤前、1 度目の湿潤乾燥後、2 度目の湿潤乾燥後において同一飛灰粒子の観察、分析を行った。

(4) 飛灰粒子の不均一性評価

飛灰粒子内の不均一性評価では、飛灰粒子表面を水平方向へ均等に 5 分割し、各部分において SEM-EDX によるラインプロファイル解析を実施した。解析により得られた主要元素の相対強度から変動係数を算出し、不均一性評価の指標として用いた。飛灰粒子間の不均一性評価では、個々の飛灰粒子表面の質

量%[wt%]をエリア分析により算出し、粒子間の質量%のばらつきを不均一性評価の指標とした。

4. 研究成果

(1) 処理灰粒子表面および不溶性マトリクスの重金属分布

飛灰の観察においては、立方晶 (halite, sylvite) や針状結晶 (ettringite) などの二次生成鉱物が観察された (図-1)。単純な湿潤処理でも ettringite は生成しており、ettringite の生成はキレート剤そのものではなく、湿潤化によるものと考えて良い。前述の通り、 Al^{3+} イオンおよび SO_4^{2-} イオンとの置換反応に伴う ettringite 結晶構造への重金属の含包化が知られているが (Cornelis et al (2008) *Applied Geochem.*, 23, 955-976)、500 回の分析を実施しても ettringite 上にて重金属の濃集部は観察されなかった。当初は ettringite や calcite などの二次鉱物および Fe 系鉱物の特定箇所に重金属が濃集し、そのような濃集部を持つ飛灰粒子が多く存在すると予想していた。しかし重金属の濃集部が表面に確認できた例は 500 回の分析中 88 回程度と多くなかった。そして、重金属の濃集部が確認されたケースでは特定箇所に高濃度に存在するというよりも、粒子表面全体に均一的に分布する例がほぼ全てであった。重金属の濃集が確認された飛灰粒子および濃集が見られなかった粒子ともにその主要な構成元素は Al、Ca、Si、Na、O、Cl であり、顕著な違いは見られなかった (図-2)。焼却炉にて揮発した重金属は排ガス冷却時に飛灰粒子表面へ凝集吸着すると考えられるが、その凝集吸着は飛灰粒子表面の元素組成に大きく影響を受けないと示唆される。例として Fe、Ti、Zn の濃集部の状況を図-3 に示す。

環告 46 号法により得られた不溶性残渣の観察においても ettringite の存在が確認された。この ettringite は、溶出試験での振とうでも粒子表面から除去されなかったものか、溶出試験による湿潤化で新たに生成したものと考えられる。不溶性残渣についても処理灰同様に、ettringite 上にて重金属の濃集部は観察されなかった。ettringite 以外の不溶性残渣につ

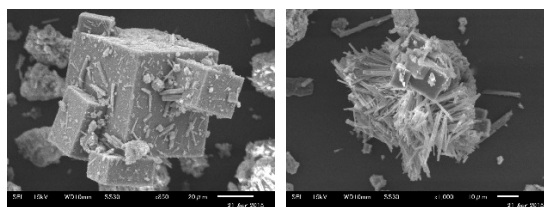


図-1 キレート処理灰粒子中の二次生成鉱物

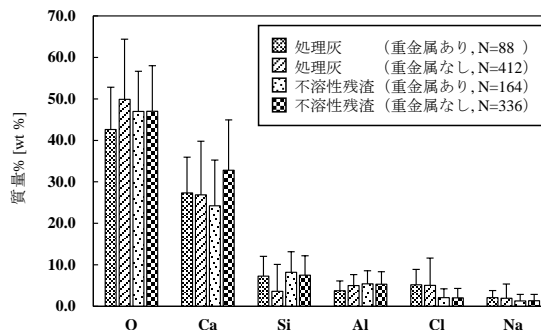


図-2 処理灰および不溶性残渣の元素組成 (平均 + 標準偏差)

いては、Cu、Cr、Fe、Mn などの重金属が観察された (図-3)。処理灰同様に粒子表面全体に均一的に重金属が分布する例がほぼ全てであった。また、重金属の濃集が確認された不溶性残渣粒子および濃集が見られなかった不溶性残渣粒子ともにその主要な構成元素は Al、Ca、Si、O であり、顕著な違いは見られなかった (図-2)。

以上の結果をここにまとめる。キレート処理による湿潤化に伴い、重金属不溶化効果を有する ettringite が飛灰粒子表面に二次生成する。しかし ettringite の結晶構造内へ重金属を含包する鉱物学的な重金属不溶化は確認できなかった。よって ettringite による鉱物学的な不溶化効果は極めて小さいと言える。一方で、異なるメカニズムによる重金属の不溶化効果については今後の検討を要する。既往の研究においては、風化した主灰において Fe 系鉱物へ重金属が吸着する例が報告されている (Wei et al (2011) *Waste Manage.*, 31, 1992-2000, Saffarzadeh et al (2011) *Waste Manage.*, 31, 2440-2454)。本研究においても飛灰粒子表面にて Fe と Cr、Ti が共存する場合は観察されており、飛灰の風化に伴う Fe 系鉱

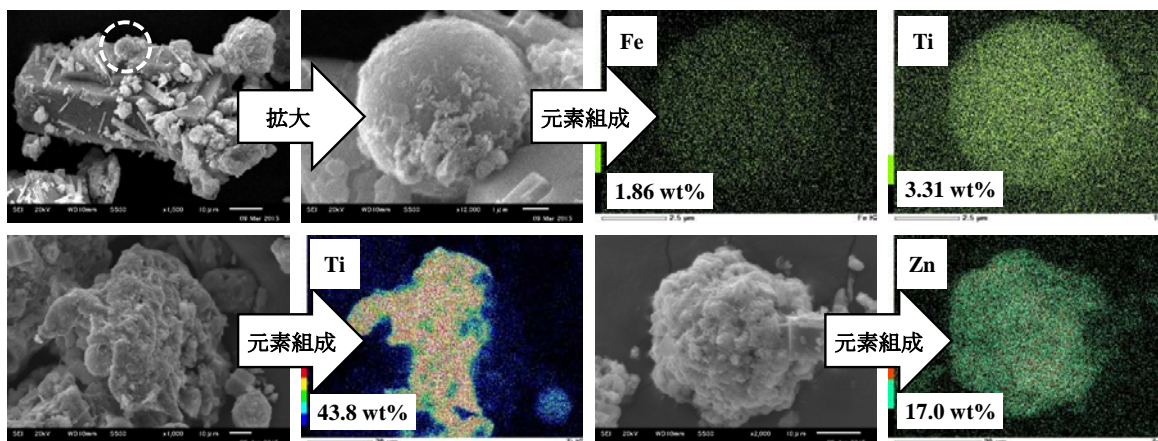


図-3 キレート処理灰粒子表面の重金属分布 (数値は重金属濃集部の質量%)

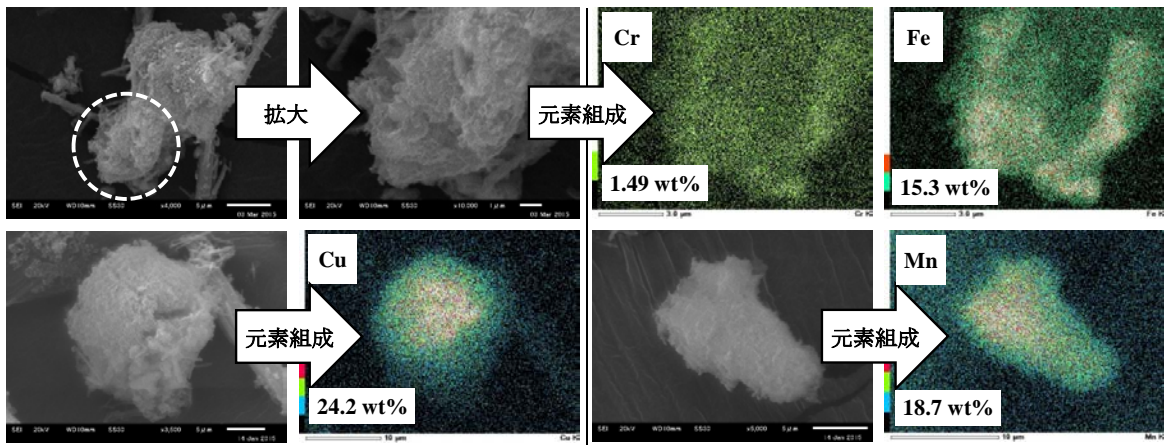


図-4 環告 46 号法により得られた不溶性マトリクスの重金属分布（数値は重金属濃縮部の質量%）

物への重金属吸着とそれに伴う物理的不溶化効果が生じる可能性は否定できない。

(2) 飛灰粒子表面および不溶性マトリクスの重金属分布

本研究においては、湿潤化に伴って Na、K、Cl などの可溶性成分が溶出および移動するケースと、二次鉱物の生成によって移動が阻害されるケースの両者が観察された。多くの場合、粒子表面の形状変化が小さくとも、湿潤化に伴い KCl/NaCl が同一粒子表面を移動し、粒子表面の異なる箇所へ濃集する様子が観察された。1 度目の湿潤後には、粒子表面に付着している小さな粒子 (KCl/NaCl) が溶出し、Na、K、Cl が粒子中部へ移動した後に濃集した。2 度目の湿潤後には、Na、K、Cl が粒子右側へ移動し、濃集した。このように湿潤化に伴って、可溶性成分が溶出した後に、同一飛灰粒子の表面上を移動しており、溶解度の高い重金属 (Zn など) も同様の挙動を示

すと考えられる。

上記の観察では、可溶性成分の移動を主に捉えたが、二次鉱物の生成に伴う移動阻害も観察された (図-5)。図-6 中の A-B 間における湿潤乾燥前と 1 度目の湿潤乾燥後における各元素の相対強度を図-6 に示す。1 度目の湿潤後では、表面の小さな粒子 (KCl/NaCl) が溶出した。しかし、Na、K、Cl は粒子表面を移動や濃集しておらず、代わりに Ca、O、S の濃度が上昇した (図-5)。これは、不溶性鉱物である gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) もしくは Ca、O、S を主体とする他の鉱物が粒子表面を被覆するように生成したと考えられ、それに伴い Na、K、Cl 濃度が減少したものと考えられる。2 度目の湿潤後には、粒子表面形状は変化せず、元素の移動も観察されなかった。これは、不溶性の gypsum (もしくは Ca、O、S 主体の鉱物) が水分の浸入を阻害し、可溶性の KCl/NaCl の溶出を妨げたものと考えられる。溶解性元素の物理的な不溶化と言えるも

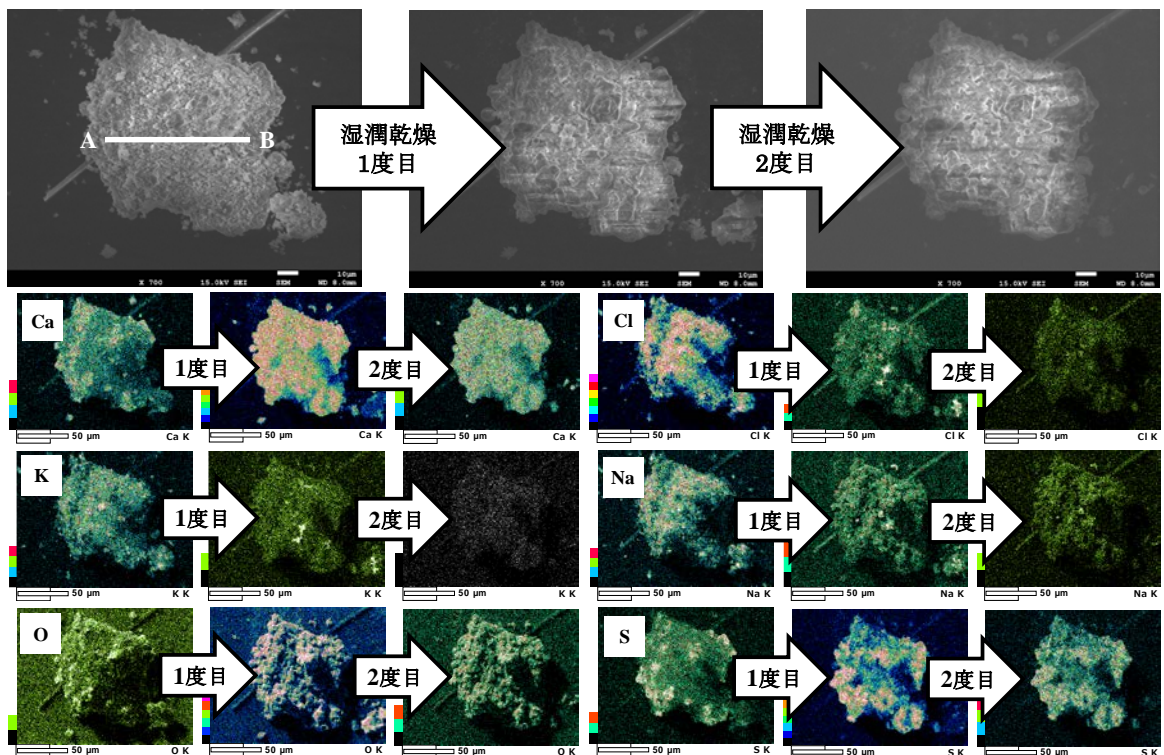


図-5 湿潤化に伴い生成した gypsum 等による可溶性元素の移動抑

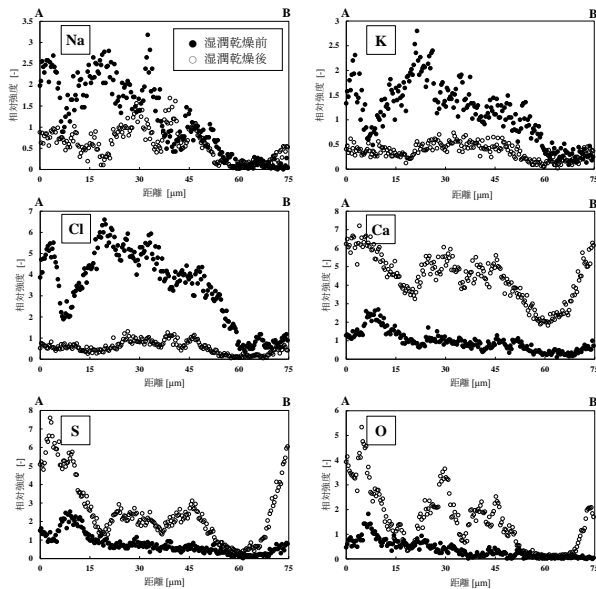


図-6 湿潤乾燥前後における gypsum 等の生成による各元素の相対強度変化

のであり、重金属についても同様の効果が期待される。

通常、飛灰のような高アルカリ度の物質が湿潤化されれば、大気中の二酸化炭素による炭酸化が進行し、calcite が生成される。calcite は重金属の物理的不溶化（吸着）および鉱物学的不溶化が期待される鉱物であるが (Saffarzadeh et al (2011))、本研究では calcite の顕著な生成は確認されなかった。本研究の湿潤化処理では一飛灰粒子に対して多量の純水を噴霧しているため、pH が高いアルカリ領域とならず、calcite の生成が十分に進行しなかったものと考えられる。

以上の結果をここにまとめる。湿潤化に伴い生成する二次鉱物により、粒子表面の元素移動性は大きく支配されていることを見出した。不溶性鉱物である gypsum（もしくは

Ca、O、S 主体の鉱物）が二次生成されると可溶性成分の溶出、移動を抑制したことから、重金属の物理的不溶化も併せて期待される。ただし、少なくとも本研究では gypsum 等の不溶性鉱物が飛灰粒子表面に二次生成されるケースは限られていた。重金属の物理的な不溶化効果は限定的なものに留まることを示唆しているが、今後の検討を要する。

(3) 飛灰粒子の不均一性

個々の飛灰粒子における主要元素の変動係数を図-7 に示す。飛灰粒子の難溶性マトリクス (Al, Ca, Si) の変動係数は、主に 0-0.7 の範囲に分布していた。特に Al, Si の変動係数は、Ca の変動係数よりも大きい場合が多く、変動係数が約 1.0 の飛灰粒子も存在した。粒子表面の可溶性成分 (Cl, K, Na) の変動係数は、0-1.0 の範囲に分布していた。また、変動係数が 1.0 以上の飛灰粒子も多数存在した。元素分布の観察では、これらの成分が粒子表面上にて局所的に濃集している場合があった。これは、キレート処理に伴う湿潤化において、sylvite(KCl)あるいは halite(NaCl)などの鉱物が、局所的に再結晶したためであると考えられる。以上の結果から、粒子表面の可溶性成分 (Cl, K, Na) は粒子内において非常に不均一であった。O, S の変動係数は、主に 0-0.8 の範囲に分布していた。これらは、粒子内において不均一な難溶性マトリクス(Al, Ca, Si)と酸化物あるいは硫化物を形成している3)。以上のことから、O, S は他の元素同様、粒子内において不均一であった。

一方で粒子間の不均一性に着目した場合、難溶性マトリクスを構成する主要元素である Al, Ca, Si の粒子表面質量%は各々が幅広く分布しており、粒子間においても不均一であった。Ca については、個々の粒子内では僅かに不均一であったにも関わらず、粒子間におい

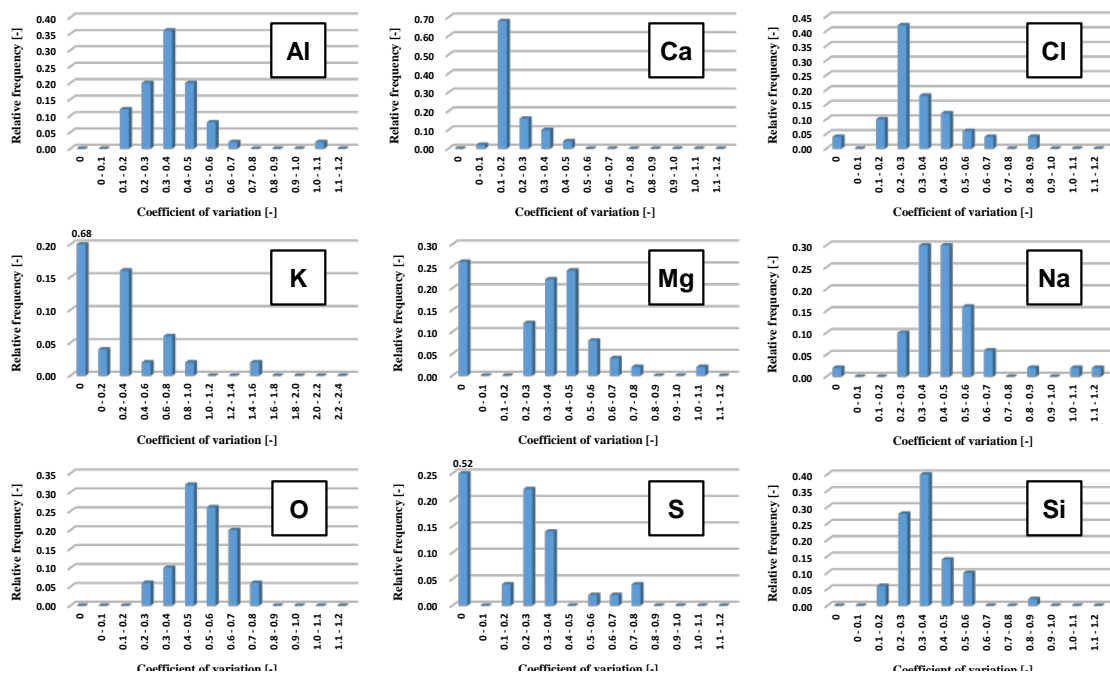


図-7 個々の飛灰粒子における主要元素の変動係数（粒子内不均一性評価）

ては非常に不均一であった。粒子表面の可溶性成分 (Cl, K, Na) の質量%は、10 wt%以下の場合が多かったが、30 wt%を超える場合もあり、非常に不均一であった。これは、粒子内の不均一性と同様に、これらの成分が飛灰粒子表面上に局所的に濃集していたためである。O の質量%は、30-45 wt%の範囲に分布しており、粒子間の不均一性は低かった。前述の通り、O は主に主要成分である難溶性マトリクスと酸化物を形成しているため、粒子間の不均一性は低くなったと考えられる。

このように飛灰粒子は粒子間で不均一性を有しており、粒子内であっても元素組成に不均一性を持つ。選択的な二次鉱物生成を狙った処理を行っても、これらの不均一性のために鉱物生成が特定の飛灰粒子に偏る可能性がある。この不均一性は無視できる程度であるか今後の技術開発における一つの検討点となるであろう。

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 5 件)

- 1) Shenglei Lin, Fumitake Takahashi (2015) Raw and Treated Coal Fly Ash Amendment Aiming for Water Holding Capacity Adjustment of Natural Soils, *Journal of Residuals Science & Technology*, Vol.12, No.2, 73-84. **査読有**
DOI:10.12783/issn.1544-8053/12/2/6
- 2) 北村洋樹, 高橋史武 (2015) 一般廃棄物焼却飛灰粒子の有害性重金属不溶化における二次生成鉱物の影響, 土木学会論文集 G, Vol.71, No.7, III_239-III_245. **査読有**
DOI:10.2208/jscejer.71.III_239
- 3) Hiroki Kitamura, Takaya Sawada, Takayuki Shimaoka, Fumitake Takahashi (2016) Geochemically structural characteristics of municipal solid waste incineration fly ash particles and mineralogical surface conversions by chelate treatment, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol.23, No.1, 734-743. **査読有**
DOI:10.1007/s11356-015-5229-5
- 4) 高橋史武, 坂井仁, 島岡隆行, 中居直人, 北村洋樹 (2016) 電気炉スラグ含有フッ素のアパタイト処理による不溶化メカニズムの検討, 土木学会論文集 G, Vol.72, No.7, III_351-III_359. **査読有**
DOI:10.2208/jscejer.72.III_351
- 5) Boran Wu, Dongyang Wang, Xiaoli Chai, Fumitake Takahashi, Takayuki Shimaoka (2016) Characterization of chlorine and heavy metals for the potential recycling of bottom ash from municipal solid waste incinerators as cement additives, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*,

Vol.10, Article No.8. **査読有**
DOI:10.1007/s11783-016-0847-9

[学会発表] (計 28 件)

- 1) Hiroki Kitamura, Fumitake Takahashi (2015) Impact of secondary generated minerals on toxic element immobilization for MSWI fly ash particles, *Proceedings of 15th International Waste Management and Landfill Symposium "SARDINIA2015"*, No.655 (8 pages), Cagliari, 5-9th Oct.
- 2) Hiroki Kitamura, Fumitake Takahashi (2016) Micro-scale elemental distribution analysis of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash particles, *Proceedings of 9th Intercontinental Landfill Research Symposium "ICLRS2016"*, 55-56, Noboribetsu, 13-15th Jun.
- 3) Hiroki Kitamura, Fumitake Takahashi (2016) Metal species in chelate-treated municipal solid waste incineration fly ash particles estimated by micro-scale elemental correlation analysis, *Proceedings of EurAsia 2016 Waste Management Symposium*, 236-243, Istanbul, 2-4th May.

など他 25 報

[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

<http://www.tf.depe.titech.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 史武 (TAKAHASHI, Fumitake)
東京工業大学・環境・社会理工学院・准教授
研究者番号: 00414376

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者

北村 洋樹 (KITAMURA, Hiroki)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・院生 (JSPS 特別研究員 DC2)

Astryd Viandila Dahlan

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・院生