

廃棄物処理等科学研究費補助金 研究報告書概要版

研究課題名・研究番号=焼却・溶融残渣の有効利用における鉱物学的・土壌生成学的安定化に関する研究（K 1 8 4 4）

国庫補助金精算所要額（円）=14,960,000

研究期間（西暦）=2006-2007

研究年度（西暦）=2006

代表研究者名=島岡 隆行（九州大学）

共同研究者名=渡邊 公一郎（九州大学）、大迫 政浩（（独）国立環境研究所）

研究目的

循環型社会の実現へ向け、廃棄物最終処分量の削減が喫緊の課題として社会から要請されており、焼却・溶融処理残渣を有効利用する取り組みがなされつつある。近年になり、各種リサイクル法が施行されたことから焼却対象ごみの排出抑制が着実に進むとともに、焼却・溶融処理残渣の約 30%（平成 14 年度）がリサイクルされている。しかし、有効利用先の環境における長期的安全性の科学的確証が乏しいことから、焼却・溶融処理残渣の有効利用は、社会の完全な合意を得るには至っていないのが現状である。本研究では、天然の火山灰が時間の経過とともに風化・安定化することに注目し、人工の火山灰ともいえる焼却・溶融処理残渣も同様に徐々に風化・安定化すると考え、それらの環境安全な有効利用を促進させる。様々な環境下における含有重金属の長期溶出挙動を鉱物学的・土壌生成学的視点から検討し、その安定化メカニズムを解明することを目的とした。

研究方法

焼却・溶融処理残渣に含有する重金属の化合形態が、環境条件によってどのように変化していくかを鉱物学的・土壌生成学的視点から解明することを目的として、以下の 1～6 のように研究を遂行した。また、焼却残渣の環境安全な有効利用のための前処理技術の開発を目的として、以下の 7～9 のように研究を遂行した。

1. 焼却残渣の風化作用に関する調査

焼却残渣のみによる埋立地であるアメリカ・フランクリン埋立地において、焼却残渣の風化現象の特徴を把握し、この現象に関わるパラメーターを得ることを目的とした。

自然状態での風化現象のメカニズムを理解するために、焼却埋立地の全体的な構造と配置を知るため詳細な現地調査を行い（図 1）、異なる時期に埋立てられた焼却残渣を採取し分析を行なった。

採取した試料に対し、物理的性質を把握するため 密度、粒度分布、含水率の測定を行なった。また、化学的性質を把握するため 強熱減量、蛍光 X 線分析、含有量試験、CHN 含有量分析、炭酸含有量測定を行なった。溶出特性を把握するため 環境省告示第 46 号溶出試験、逐次抽出法溶出試験を、吸着特性を把握するため陽イオン交換容量の測定を行なった。さらに、鉱物学的

性質を把握するため、X線回折分析、水簸処理による定方位X線回折分析、偏光顕微鏡による薄片観察、XAFS測定による鉛化合物形態の推定、X線分析顕微鏡による元素分布測定、EPMAによる微小領域元素分布測定を行なった。

2. 焼却残渣の湿潤と重金属の挙動

都市ごみの燃焼後の焼却残渣は灰押し装置で埋火、水冷され、灰ピットで一定時間放置された後、埋立地に搬入され埋め立てられる。水冷の前後で焼却残渣と水との反応により焼却残渣の物性及び重金属の化合形態は大きく変化すると考えられるが、それに関する研究はまだ数少ない。本年度はこの点に着目し、水冷を受けてないものと水冷を受けたものの二種類の焼却残渣を用い、焼却残渣の物性及び重金属の化合形態の違いを明らかにすることを目的とし、特に埋立処分後の焼却残渣に見られる有害な重金属(Pb)の様々な化合形態の量比の変化を溶出試験より明らかにした。



図1 フランクリン埋立地における
現地調査

3. 焼却残渣の重金属吸着能に関する実験

本研究では、焼却残渣における重金属安定化機構の解明のため、重金属の吸着現象に注目した実験を行った。まず、焼却残渣の吸着能力の程度をCEC（陽イオン交換容量）測定により評価した。次に、埋立焼却残渣に重金属Pbを人為的な操作により吸着させた後、焼却残渣粒子に対しX線回折分析、蛍光X線分析を行った。さらに、薄片試料を用いたX線顕微鏡分析によりPbが吸着している周辺部位の元素分布を分析し、Pbの吸着状況を検討した。

4. 焼却残渣の腐植化の評価

都市ごみ埋立地では、重金属やダイオキシン類等の疎水性有害物質は、有機物の微生物分解によって生成した難分解性溶存態有機物である腐植物質と、錯体形成による溶出や吸脱着を繰り返しながら埋立廃棄物層内を移動していることが知られている。焼却処理によって、都市ごみ中の有機物含有量は大幅に減少されるが、未燃有機物が微生物分解によって腐植化し、有害物質の挙動に影響を与えていると考えられる。

本研究では、焼却残渣主体の埋立地における有機物の安定化を評価するための基礎的知見を得ることを目的として、清掃工場から排出直後の焼却残渣および埋立処分された焼却残渣を試料として用い、有機物および生成された腐植物質の溶出挙動を調査した。また、浸出水原水および処理水中の腐植物質の含有量を測定し、腐植物質の消長を検討した。

5. 焼却残渣中の塩素の化合形態

焼却残渣の土壌生成学的安定化において、残渣中の塩素は重金属とともに植物の育成等に対して障害となる要因の一つであり、焼却残渣の土壌化を促進するためには除去することが望まれる。また、焼却残渣をセメント原料等として有効利用する際にも塩素の除去が必要となる。焼却残渣中の塩素がどのような形態で含有されているのかを分析し、各種の化合形態の成因について実験的に明らかにした。

焼却残渣中の塩素の形態は水への溶解性により、常温の水に溶ける可溶性塩素と溶解が困難な不溶性塩素とに区分できる。不溶性塩素であるフリーデル氏塩(Friedel's salt, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)は、セメント鉱物として知られている C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) が水和反応を起こし、塩素を取り込むことで生成される。本研究では、 C_3A を介さない Friedel's salt の生成経路

の可能性を検討するため、試薬の混合による Friedel' s salt の生成を試みた。

Friedel' s salt の生成および分解反応、焼却残渣に含まれる化合物から検討した結果、Friedel' s salt の生成反応が起きるかを確認するため、 CaCl_2 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の 5 種類の試薬を用い実験を行った。また、上記の実験において生成が認められた hydrocalumite に対して、全塩素や可溶性塩素の抽出に用いられている JIS A 1154 により、溶解性を検討した。

6. 熔融スラグの鉱物学的特長と安定化に伴う重金属の挙動

都市ごみ熔融スラグは、廃棄物の熔融と急冷により生じたシリカガラス（>95vol.%）を主体とし、その中に結晶化した少量の微細な珪酸塩や酸化物、金属化合物等（<3vol.%）と熔融残渣（<2vol.%）を伴うものである。今回検討したスラグは、主として細かな縞状流理組織を示す組成の異なる二種類のシリカガラスからなり、それぞれのガラスに随伴する鉱物も異なっている。このような不均質な内部構造をもつスラグの組織や鉱物組成、化学組成、物性等を明かし、廃棄物の熔融過程やガラス化の過程を解明するとともに、熔融スラグに含まれる重金属の存在状態についての詳細な検討を行った。ここでは熱分解熔融炉より採取した二種類のガラスの化学組成を中心に、スラグの鉱物学的性質や組織について概要を述べる。都市ごみ熔融スラグは、廃棄物の熔融と急冷により生じたシリカガラス（>95vol.%）を主体とし、その中に結晶化した少量の微細な珪酸塩や酸化物、金属化合物等（<3vol.%）と熔融残渣（<2vol.%）を伴うものである。今回検討したスラグは、主として細かな縞状流理組織を示す組成の異なる二種類のシリカガラスからなり、それぞれのガラスに随伴する鉱物も異なっている。このような不均質な内部構造をもつスラグの組織や鉱物組成、化学組成、物性等を明かし、廃棄物の熔融過程やガラス化の過程を解明するとともに、熔融スラグに含まれる重金属の存在状態についての詳細な検討を行った。

7. 焼却残渣の炭酸化処理による鉛の不溶化

焼却残渣を土木資材として有効利用するためには、焼却残渣に高濃度で含有する鉛などの重金属を不溶化させる必要がある。そこで、焼却残渣の環境上安全なリサイクルの促進を目的として、炭酸化による Pb の不溶化実験を行い、含水率及び炭酸ガス通気流量が焼却残渣の炭酸ガス吸収量に及ぼす影響について検討した。また、炭酸化による Pb 不溶化のメカニズムを考察するため、焼却残渣粒子断面における元素分布、鉱物の存在形態、そして鉛の化合形態の解析を行った。

また、これまでに実施した焼却残渣の炭酸化処理による鉛の不溶化処理実験に関し、環告 46 号法による溶出試験においては土壤環境基準値（0.01mg/L）を満足することが示された。しかし、土壤汚染対策法における含有量基準値については、灰の初期性状、処理条件によって結果が大きく異なっていた。したがって、模擬排ガスをを用いた実験を再度行い、これまで得られた実験結果も含めてその効果を検討することを目的として実験を行った。

8. 水熱処理による焼却残渣安定化処理

岩石が風化作用や熱水変質に曝されることによって生成される粘土鉱物は金属イオンに対する親和力が強く、特に鉛に対する親和力は 2 価の金属イオンの間でも最も大きい。焼却残渣から人工的に粘土鉱物を生成させることで、重金属の不溶化を促進できることが期待される。本研究では、焼却残渣から人工的に粘土鉱物を生成する条件と重金属の不溶化現象を、鉱物学的な視点から解明することを目的とした。

粘土鉱物が生成する条件としては、温度、pH、液固比の他に Si、Al、Ca などの組成を検討する必要がある。組成分析の結果、焼却残渣中の Si、Al の量比は重金属吸着能に優れるスメクタイト属の粘土鉱物と比較して明らかに小さく、Ca は逆に焼却残渣中に大量に含有されている。よって、焼却残渣に Si 成分と Al 成分を添加した実験を検討する必要がある。Si および Al の供給源として非晶質シリカゲル及び水酸化アルミニウムを用いた。また、スメクタイトの生成には

Mg の添加が必要であることが既往の研究で明らかにされているため、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を添加した実験も行なった。水熱合成実験は 200℃、自生圧で 24～240 時間行なった。

9. 有機物を混合した焼却残渣の促進土壌化反応

焼却残渣の土壌化技術の開発を目的とした研究を行い、特に未利用の高温蒸気を利用し、水熱反応による有機物との混合処理による促進土壌化技術に関する基礎的な反応や効果確認等の研究を行っている。焼却残渣あるいは石炭灰と下水汚泥の混合直後の複数の試料を対象とし、処理前後の有機物の性状、重金属の溶出能の変化等を観察した結果、下水汚泥単独の場合より焼却残渣を混合した場合のほうが脱水素による縮重合反応が顕著であり炭化が進んでいることが認められ、臭気の低減も認められた。しかし、同時に進行する加水分解反応による TOC 溶出が認められ、重金属に対する固定化能も認められなかったことから、安定化のための養生期間が追加的に必要であると考えられた。

そこで、処理物の質の安定化を意図して、これまでの飽和水蒸気による水熱処理ではなく、過熱水蒸気（不飽和水蒸気）による水熱処理条件を適用するとともに、臭気の低減や TOC 溶出低減を意図して籾殻を副資材として一定割合添加した混合試料についても処理試験を行った。

試験装置はこれまでと同様であるが、容器内への初期水分量を調整し、温度が 200℃、圧力が約 0.7MPa の過熱水蒸気（不飽和蒸気）下で試験を行った。試料としては、焼却残渣として下水汚泥焼却残渣を用い、有機物としては同じ施設の下水汚泥（脱水汚泥）を用い、下水汚泥を乾重量ベースで 5 % 混合した試料を用いた。籾殻の混合試料については、さらに焼却残渣の 10% の籾殻を添加した。分析としては、元素分析、発生ガス中の主要成分の分析（酸素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、水素など）、pH 依存性試験（TOC など）、示差熱分析を行った。

結果と考察

上記の研究により得られた結果を以下に示す。

1. 焼却残渣の風化作用に関する調査

試料の物理的性質として、密度は埋立前の混合灰が約 2.7(g/cm³)であったのに対し、埋立後の残渣は 2.5～2.8(g/cm³)の値を示し、埋立年度や深さによる大きな違いは見られなかった。含水率は、埋立地の地形や地下の水の流れの影響により、採取した試料の含水率は風乾の前後で大きく異なる値となった。

試料の化学的性質として、強熱減量はそれぞれおよそ 10～20(wt%)の値を示し、深さとの相関はあまり無いことがわかった。蛍光 X 線分析の結果、主要元素に関しては試料の年代による影響は明らかでなく、試料の埋立時の不均一性の影響が大きいものと考えられた。重金属元素の値をみると、Cr、Ni の値は深度が深くなるにつれて値が増加している傾向が見られた。この 2 つの金属は下部への流出したと考えられる。Zn に関しては年代が古くなるにつれて全体的に値が減少していた。Cu、Pb に関しては試料ごとの値のばらつきがあり、風化などによる影響を考えることは困難であった。含有量試験の結果、Ca と Fe を除く元素は埋立後の時間経過と共に減少する傾向を示した。全塩分は、深くなるにつれて大きくなっていった。塩分の溶出は、浅い層から深い層へと溶出したため考えられる。CHN 含有量分析の結果、無機炭素は全炭素の約 10% であり、有機炭素の占める割合が大きかった。炭酸含有量の分析の結果、表面の覆われていない、比較的新しい区画で採取された試料において、炭酸含有量が多い傾向を示した。

試料の溶出特性として、環告 46 号溶出試験の結果、pH は表面の覆われていない区画での値が小さくなっている傾向を示した。各金属の濃度を比較すると、埋立前の混合灰よりも処分場内で採取した試料での濃度がかなり抑えられている傾向が見られた。特に軽金属ではカルシウムやカリウムにおいて、重金属では亜鉛や鉛でその傾向が目立っていた。各埋立区画から採取された試料の間で比較すると、重金属である鉛においては表面の覆われていない、比較的新しい区画において溶出が抑えられている傾向が見られた(図 2)。しかしながら軽金属であるカルシウム、カリウム、アルミニウムにおいては、その逆の傾向が見られた。逐次抽出法による試験の結果、Cu, Zn, Cd は易溶性の成分が埋め立て中に溶出し、埋立区間の長い区画において減少していた。また、これらの区画では水和反応による影響が見られた。Al と Pb は埋立年度の若い試料において酸化性の有機物または硫化物が多い傾向を示した。Fe に関しては埋立地において酸化物または水酸化物の形態として多く存在することを示す結果が得られた。

試料の吸着特性として、陽イオン交換容量(CEC)の測定を行った。この結果、埋立前は、4.13c-mol/kg だった CEC が、埋立期間が長くなるにつれて増大し、埋立期間が 15 年の試料は、15~20c-mol/kg と増加していることが解った。

試料の鉱物学的性質として、X線回折分析の結果、Ca 鉱物が大きな割合を占めており、これが埋立に伴い炭酸塩へと移行する傾向が認められた。水簸処理による定方位 X線回折分析では、粘土鉱物は同定されなかった。偏光顕微鏡による薄片観察の結果、都市ごみ中に元から存在したものとして石英、正長石、斜長石、黒雲母、橄欖石等の鉱物やガラス、陶器、金属類が認められた。焼却炉内での燃焼・溶融等の反応により作られたものとしては、有機物の不完全燃焼による炭質物や、無機物が溶融することで形成されたガラスや金属が観察された。冷却時に作られたものとして、溶融ガラス中の珪灰石(wollastonite)および melilite と推定される鉱物が認められた。風化作用により作られたものとしては、炭酸塩が多く認められた(図 3)。XAFS 測定による鉛化合物形態の推定の結果、珪素と結合した形態が大部分を占めていると推定された。また、酸化物形態も存在していると推定された。X線分析顕微鏡による元素分布測定の結果、Al、Si、Ca、Fe などの焼却残渣の主要な元素がはっきりとした分布を見せた。特に、Ca に関しては Fe や Si の濃集している部分の周囲に、強く分布している傾向が確認された。これは Fe や Si を多く含む鉱物やガラス、陶器、金属類を Ca に富む微細粒子が取り囲んでいるためと推測された。E PMA による微小領域元素分布測定の結果、焼却残渣粒子は核となる部分を持ち、光学顕微鏡において、ほぼ均一な状態に観察された部分で

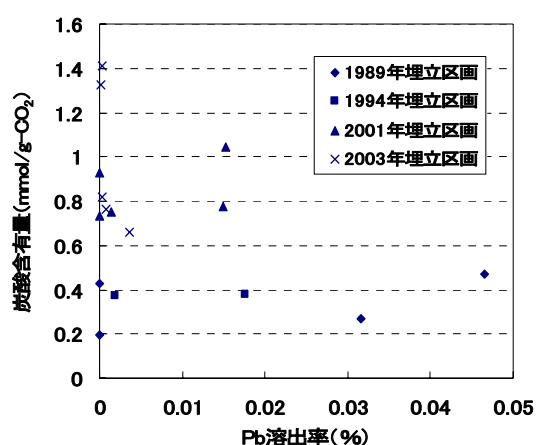


図 2 Pb 溶出率と炭酸含有量の相関

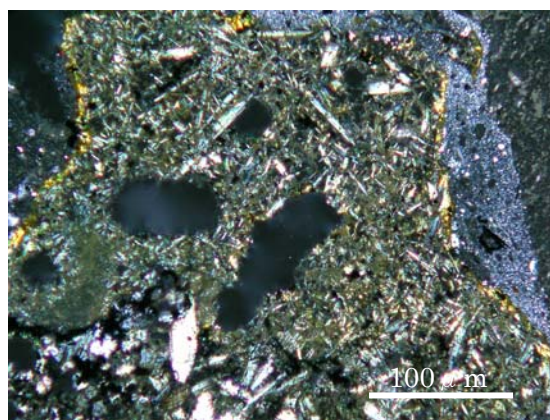


図 3 鉱物結晶の発達した焼却灰粒子。直交ニコル。粒子の基質部分や結晶の周辺部は風化変質し、粒子外縁部には炭酸塩によるリムが観察される。

も数 μm —数 $10\mu\text{m}$ ごとに異なる化学組成を持つ部分が入り混じって存在していることが明らかとなった。

2. 焼却残渣の湿潤と重金属の挙動

湿灰の比表面積は乾灰より大きく、微細な粒子や鉱物が凝集したためと推定された。乾灰と湿灰を実体顕微鏡で観察すると、乾灰は細粒が個々に独立していたが、湿灰は塊状となっていた。熱重量測定(TG)による分析の結果、湿灰は乾灰より大きく減量し、その原因は粒子表面からの脱水、結晶水の脱水炭酸塩の分解、脱炭酸によるものと推定された。

環告46号溶出試験の結果、Pbは乾灰、湿灰ともに、含有量及び溶出濃度が土壤環境基準を超えた。PbとZnの溶出濃度は、乾灰より湿灰の方が低かった。

逐次抽出試験の結果(図4)、両試料の特に大きな違いとして湿灰中のPbの酸可溶態は乾灰中のより少なく、有機物、硫化物態は乾灰よりも多かった。湿灰中Znの酸可溶態は乾灰中のZnの酸可溶態より少なかった。湿灰中Feの非結晶質の酸化物態は乾灰中より多かった。また、湿灰中のCaの酸可溶態は乾灰中のより少ないことが分かった。

pH依存性試験の結果、図5に示すように、Pbの乾灰と湿灰の溶出量はpH2~9の間でpHの増加とともに減少し、pH9~12の間でpHの増加とともに増加する共通点がある。pH6~12の間では湿灰より乾灰からの溶出量が上回っていることが分かった。

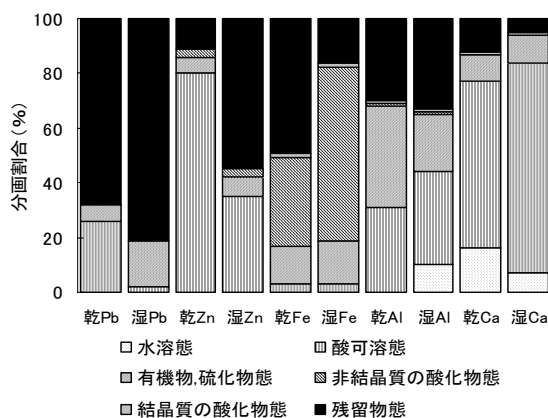


図4 逐次抽出試験結果

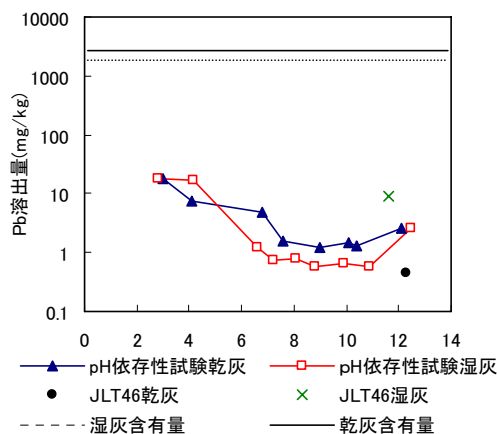


図5 pH依存性試験 Pb

3. 焼却残渣の重金属吸着能に関する実験

採取試料のCECと埋立深さ、埋立年数、溶出試験pH、温度の関係を比較した。原灰と比べると、埋立焼却残渣のCECは確実に増加していた。CECと温度、pH、には緩やかな正の相関が見られた(図6)。埋立経過時間が短い試料では、温度が高いほど、つまり水和発熱反応が活発になるほどCECも増加する傾向があり、埋立経過時間が長くなると、CECが増加し、水和反応発熱反応が終了し温度が一定となると考えられた。しかしながら、CECと埋立深さ、埋立年数には明確な相関が得られなかった。これは、試料採取を行なった最終処分場では地下水位高く、また途中に土層も含まれているためであると考えられた。XRFによるPbの含有率の測定結果を図7に示す。吸着操作によりPb含有量は増加し、溶液のpHを8とした場合にその傾向は顕著であった。これは図8に示したpH依存性試験の結果と一致している。しかしながら埋立年数やCECとの相関は明らかでなく、鉛化合物の沈殿物が存在する可能性を排除できなかった。

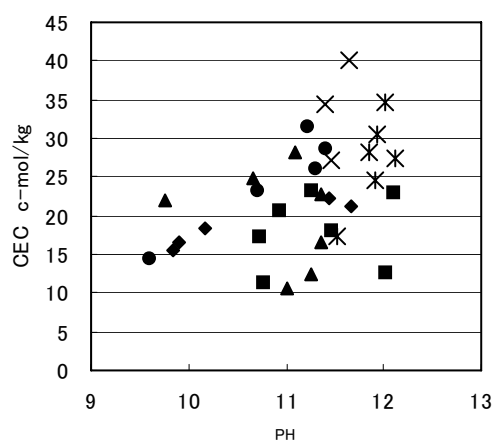


図6 埋立焼却残渣の CEC と pH の関係

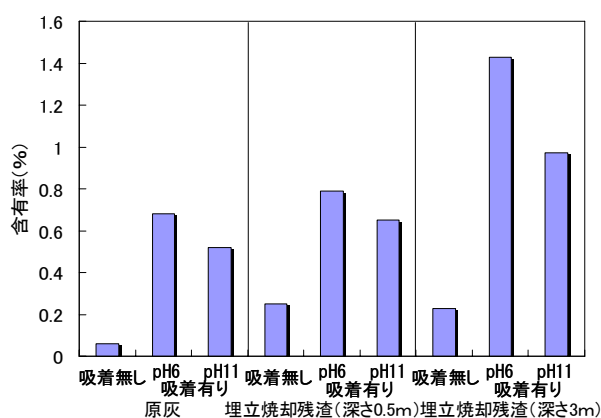


図7 吸着操作による焼却残渣 Pb 含有率の変化

4. 焼却残渣の腐植化の評価

焼却残渣、埋立焼却残渣および覆土(ボーリング試料)から腐植物質を抽出した結果、焼却残渣から腐植物質が生成していることが確認された。1 年室内放置した焼却残渣には 25 mg/200 g-ash のフルボ酸が含まれていた(図8)。埋立焼却残渣(4, 12, 14 年経過)からの腐植物質抽出量は、それぞれ 72、258、440 mg/200 g-ash であった。焼却残渣および中間覆土においては、フミン酸よりフルボ酸が多く抽出された。最終覆土より中間覆土に、腐植物質が多く含有していた。これは、廃棄物層の上層で生成された腐植物質が、下層に移動したためと考えられた。

浸出水中の腐植物質濃度を調べた結果、生ごみ埋立地からの浸出水は、埋立終了後、長期間経過しているにもかかわらず、現在埋立中の焼却残渣主体埋立地からの浸出水より高いことが示された。生ごみ埋立地からの浸出水 TOC 中の腐植物質含有率は 10%前後となっていたが、焼却残渣主体の埋立地からの浸出水においては、3-6%の腐植物質が含有していたことから、焼却残渣のような有機物含有量の低い埋立地からも腐植物質が生成され、浸出水へ移動していることが分かった。また、いずれの浸出水においても、フルボ酸がフミン酸より多く含まれていた。浸出水ろ液中にはフルボ酸が多く含ま

れていたが、ろ過残さにはフミン酸が多く含まれていたことから、フミン酸はフルボ酸より SS やコロイドとの親和性が高いことが示唆された。焼却残渣主体の埋立地浸出水処理施設における腐植物質の除去率を調べた結果、最初沈殿、回転円板法、最終沈殿および砂ろ過等の処理過程を経る間に、フミン酸は 95%、フルボ酸は 75%程度が除去されていた。

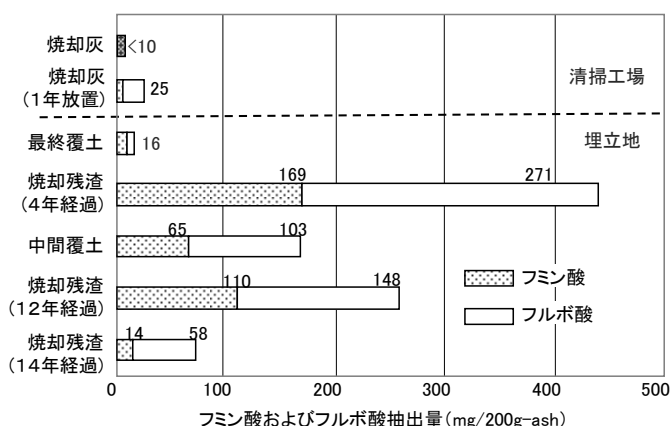


図8 固相試料における腐植物質抽出結果

5. 焼却残渣中の塩素の化合形態

試薬の混合による Friedel' s salt 生成実験における生成物の XRD 分析の結果を図 9 に示す。全ての試料において Friedel' s salt ($2\theta=11.2^{\circ}$) の生成は認められなかったが、混合条件 II および IV の試料は、Friedel' s salt とメインピーク位置が極めて近い hydrocalumite ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\theta=11.1\sim 11.4^{\circ}$) の生成が認められた。 Al_2O_3 を混合した場合、hydrocalumite は生成されなかった。また、ほとんどの試料において、 10.7° に AlOCl のサブピークと推定されるピークも認められた。本実験では室温で反応させたため、 C_3A は検出されなかった。このため、Friedel' s salt は生成されず、hydrocalumite が生成されたと考えられる。

Hydrocalumite の溶解性に関する実験の結果、可溶性塩素抽出後も hydrocalumite のピークは消失せず、むしろ高くなっていたことが認められた。したがって、hydrocalumite は、可溶性塩素として溶出しておらず、不溶性塩素に分類されると言える。よって、焼却残渣中には、少なくとも Friedel' s salt と hydrocalumite の 2 種類の不溶性塩素が含まれると考えられた。

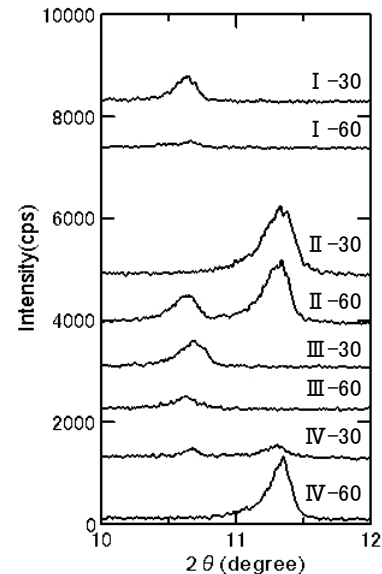


図 9 Friedel' s salt 生成実験

6. 熔融スラグの鉱物学的特長と安定化に伴う重金属の挙動

偏光顕微鏡下の薄片では、有色ガラスと無色ガラスが数十 μm 幅の縞状で薄く密に互層し、顕著な流理組織を示す(図 10)。縞の一部には骸晶状や自形状の微細な結晶粒子や点滴状の微細な金属粒子等も観察され、部分的にはメルトからの結晶化や相分離が起こっていることがわかった。結晶粒子に富む部分を選別して XRD により分析したところ、メリライト、磁鉄鉱、擬珪灰石等の結晶相が確認された。

スラグ中には、高温状態で珪酸塩メルトから分離した細粒の金属メルト相(包有物)が見られる。これらは水冷スラグと空冷スラグの両方に含まれ、高シリカガラス中に見出されることが多い。大きさは最大径 100 μm 程度で、小さいものはサブミクロン大である。大きい金属包有物は気泡に接して産する傾向がある。熔融スラグに含まれる金属結晶相の詳細な検討を行った結果、Cu, Pb, Fe, Ni などの金属結晶相については、高温状態で珪酸塩メルトから分離した金属メルト相が形成され、冷却とともに微細な金属相を晶出させることが示された。さらに、Cu と Pb はほとんど金属相に濃集し、Pb は単独の金属相として出現せず、通常は Cu 相と共存し、微細粒子として金属銅の中に散在することなどが分かった。このように都市ごみ熔融スラグ中の金属元素の多くはガラスの中に固溶しておらず、Cr や Zn を除くほとんどの金属元素は金属相を形成し、Cr と Zn は、スピネルの中に濃集している。

熔融スラグを利用する際に、特に重金属類の溶出挙動を予測することが重要であるが、風化作用によりスラグ粒子の内部に水和フロント

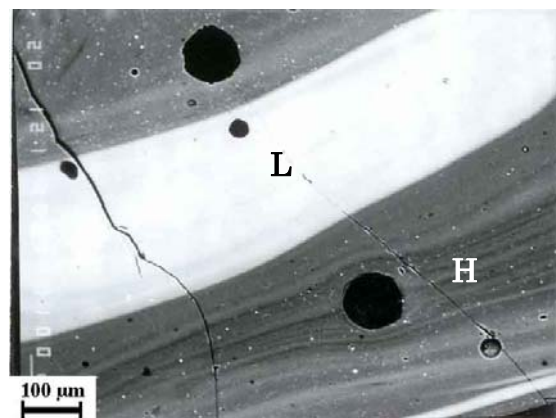


図 10 低シリカガラス (L) と高シリカガラス (H) からなる縞状組織 (EPMA 反射電子像) 黒色円部は気泡

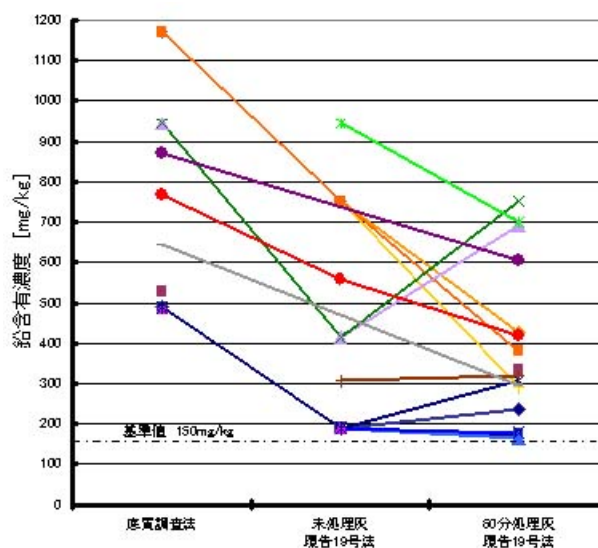
が前進する過程で、金属相が水和相内に属するようになると金属の溶出が起こりやすいと考えられている。Cr および Zn の多くは安定なスピネル鉱物内に固定され、溶出しにくい、Cu と Pb など金属相を作る元素については溶出挙動を考慮して資源化を行う必要がある。

7. 焼却残渣の炭酸化処理による鉛の不溶化

焼却残渣の含水率及び炭酸ガス通気流量を変化させた炭酸ガス通気実験を行った結果、焼却残渣の炭酸ガス吸収量は、含水率が 5 %から 10 %において大きな値を示した。また、焼却残渣による炭酸ガス吸収量の増加に伴って Pb 溶出濃度が低下することが示された。

機器分析及び薄片観察を行い、焼却残渣の炭酸化に伴う鉛不溶化のメカニズムの検討を行った結果、炭酸ガスの通気に伴い、焼却残渣中に Calcite が生成していることが示された。XAFS 分析の結果、焼却残渣中の Pb 化合形態は、炭酸化によって溶解度の低い PbCO_3 に変化していることが推測された。

模擬排ガスを用いた炭酸化処理による、鉛の含有量試験結果を図 1 1 に示す。数例を除き、底質調査法による含有濃度より未処理灰環告 19 号法による含有濃度の方が少なく、また炭酸化処理を施すことにより環告 19 号法による含有濃度が低減している。しかしながら、基準値である 150mg/kg を下回るデータは得られなかった。



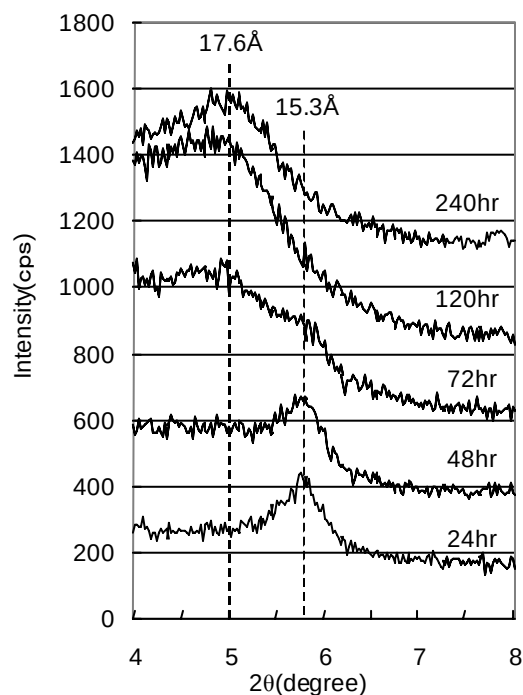


図 1-2 Mg(OH)₂ および SiO₂ 添加した試料の XRD チャート。

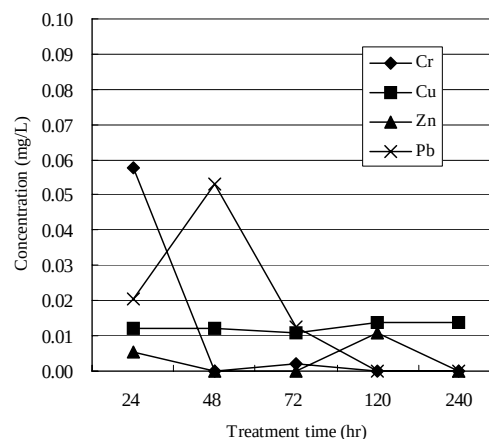


図 1-3 Mg(OH)₂ および SiO₂ 添加した試料の反応後溶液中の重金属濃度

9. 有機物を混合した焼却残渣の促進土壌化反応

過熱水蒸気処理によっても、外観的には黒褐色に変化し、臭気質変化及び臭気の低減もみられた。元素分析の結果、過熱水蒸気処理によって燃焼残渣＋下水汚泥ではC/H比が約2.4倍になったが、飽和水蒸気の場合に比較して有意に高いというわけではなかった。籾殻を添加した場合も同様に増加したが、無添加に比較して増加の程度は低かった。一方、処理後のガス分析結果においては下表のとおり、飽和水蒸気処理に比較して過熱水蒸気処理のほうが酸素濃度が低く、二酸化炭素濃度が高い傾向がみられ、水素濃度や一酸化炭素濃度も高い傾向がみられた。

処理物の溶出試験結果においては、籾殻無添加の場合、過熱水蒸気処理の場合が飽和水蒸気に比較してTOC溶出濃度の低下(315mg/Lに対して230mg/L)がみられたが、処理前(212mg/L)と同程度であり、処理によってTOC低減効果はみられなかった。重金属溶出濃度についても、籾殻の添加の有無にかかわらず、過熱水蒸気処理によって効果は認められなかった。このように、飽和水蒸気処理に比較して過熱水蒸気処理の優位性や籾殻添加による効果はみられなかった。

表 1 過熱水蒸気処理後のガス分析結果

発生ガス名 試料名	H ₂	O ₂	CO	CO ₂	単位
T下水汚泥焼却灰＋ T下水汚泥 過熱処理	0.1	7.0	1.4	9.2	[%]
T下水汚泥焼却灰＋ T下水汚泥 飽和处理	0.01	16.4	N. D.	4.4	[%]
T下水汚泥 過熱処理	0.01	3.2	0.5	16.0	[%]
T下水汚泥 飽和处理	0.01	5.5	0.6	15.1	[%]
T汚泥焼却灰＋籾殻 ＋T汚泥 過熱処理	0.2	5.2	2.0	16.0	[%]
一般大気組成	< 5 × 10 ⁻⁵	20.95	< 1.2 × 10 ⁻⁵	0.03	[%]

結論

上記の研究結果より以下のような結論が得られた。

1. 焼却残渣の風化作用に関する調査

焼却残渣の風化現象の特徴を把握し、メカニズムを理解するために、焼却残渣のみによる埋立地を対象として現地調査を行い、異なる時期に埋立てられた焼却残渣を採取し分析を行なった。

試料の密度は埋立年度や深さによる大きな違いは見られなかった。含水率は、埋立地の地形や地下の水の流れの影響により、採取した試料の含水率は風乾の前後で大きく異なる値となった。

重金属元素の値をみてみると、Cr、Ni の値は深度が深くなるにつれて値が増加している傾向が見られた。Zn に関しては年代が古くなるにつれて全体的に値が減少していた。

環告 46 号溶出試験の結果、pH は表面の覆われていない区画での値が小さくなっている傾向を示した。各埋立区画から採取された試料の間で比較すると、重金属である鉛においては表面の覆われていない、比較的新しい区画において溶出が抑えられている傾向が見られた。

偏光顕微鏡による薄片観察の結果、風化作用により作られたものとしては、炭酸塩が多く認められた。また、E PMAによる微小領域元素分布測定の結果、焼却残渣粒子は核となる部分を持ち、光学顕微鏡において、ほぼ均一な状態に観察された部分でも数 μm —数 $10\mu\text{m}$ ごとに異なる化学組成を持つ部分が入り混じって存在していることが明らかとなった。

2. 焼却残渣の湿潤と重金属の挙動

焼却残渣の冷却方法に着目し、水冷が焼却残渣の物性及び重金属の溶出特性に及ぼす影響について検討した。熱重量測定の結果、水冷により結晶水や炭酸塩が増加していることが分かった。逐次抽出実験の結果から、湿灰中では溶出しにくい鉛の化合形態である、有機物態、硫化物態、残留物態が乾灰より多いことや、金属吸着能力の高い Fe の非結晶質の酸化物態が乾灰より多いことなどが示唆された。pH 依存性試験の結果から Pb の乾灰と湿灰の溶出量は中性領域よりも酸性、アルカリ性領域において溶出量が増加すること及び pH6~12 において湿灰の溶出量が乾灰より少ないことが示唆された。

3. 焼却残渣の重金属吸着能に関する実験

採取試料の CEC と埋立深さ、埋立年数、溶出試験 pH、温度の関係を比較した。CEC と温度、pH、には緩やかな正の相関が見られたが、CEC と埋立深さ、埋立年数には明確な相関が得られなかった。また、吸着操作により Pb 含有量は増加し、溶液の pH を 8 とした場合にその傾向は顕著であった。

4. 焼却残渣の腐植化の評価

焼却残渣、埋立焼却残渣および覆土から腐植物質を抽出した結果、焼却残渣から腐植物質が生成していることが確認された。

浸出水中の腐植物質濃度を調べた結果、焼却残渣主体の埋立地からの浸出水においては、3-6% の腐植物質が含有していたことから、焼却残渣のような有機物含有量の低い埋立地からも腐植物質が生成され、浸出水へ移動していることが分かった。また、いずれの浸出水においても、フルボ酸がフミン酸より多く含まれていた。浸出水ろ液中にはフルボ酸が多く含まれていたが、ろ過残さにはフミン酸が多く含まれていたことから、フミン酸はフルボ酸より SS やコロイドとの親和性が高いことが示唆された。

5. 焼却残渣中の塩素の化合形態

Friedel's salt の生成および分解メカニズムに関する実験を行った結果、焼却残渣中には、

C3A を介して生成される Friedel' s salt と、C3A 以外の化合物を介して生成される hydrocalumite という生成経路と結晶構造の異なる 2 種類の不溶性塩素が含まれることが確認された。また、Friedel' s salt は、広義の hydrocalumite の一種であることを考慮すると、塩素を含む hydrocalumite が不溶性塩素であることが言える。

6. 溶融スラグの鉱物学的特長と安定化に伴う重金属の挙動

溶融スラグに含まれる金属結晶相の詳細な検討を行った結果、Cu, Pb, Fe, Ni などの金属結晶相については、高温状態で珪酸塩メルトから分離した金属メルト相が形成され、冷却とともに微細な金属相を晶出させることが示された。さらに、Cu と Pb はほとんど金属相に濃集し、Pb は単独の金属相として出現せず、通常は Cu 相と共存し、微細粒子として金属銅の中に散在することなどが分かった。このように都市ごみ溶融スラグ中の金属元素の多くはガラスの中に固溶しておらず、Cr や Zn を除くほとんどの金属元素は金属相を形成し、Cr と Zn は、スピネルの中に濃集している。このため、金属相を作る元素については溶出挙動を考慮して資源化を行う必要がある。

7. 焼却残渣の炭酸化処理による鉛の不溶化

焼却残渣の含水率及び炭酸ガス通気流量を変化させた炭酸ガス通気実験を行った結果、焼却残渣の炭酸ガス吸収量は、含水率が 5 %から 10 %において大きな値を示し、Pb 溶出濃度が低下することが示された。焼却残渣の炭酸化に伴う鉛不溶化のメカニズムの検討を行った結果、炭酸ガスの通気に伴い、焼却残渣中に Calcite が生成していることが示された。また、XAFS 分析の結果、焼却残渣中の Pb 化合形態は、炭酸化によって溶解度の低い PbCO_3 に変化していることが推測された。

模擬排ガスを用いた炭酸化処理の結果、環告 19 号法による含有濃度は低減したが、基準値である 150mg/kg を下回るデータは得られなかった。

8. 水熱処理による焼却残渣安定化処理

焼却残渣の水熱合成実験の結果、様々な熱水性鉱物の生成が認められ、特に Si と Mg を加えた試料において、重金属吸着能に優れるスメクタイト系の粘土の生成が明らかであった。また、反応後の溶液中の重金属濃度は $0.0 \times \text{mg/L}$ という低い濃度を示しており、水熱処理による焼却残渣中の重金属の封じ込めが確認された。

9. 有機物を混合した焼却残渣の促進土壌化反応

水処理施設を有する埋立地等での養生を前提とすれば、過熱水蒸気と飽和水蒸気処理を比較しても効果に違いはみられないことから、元々の処理対象物中の水分蒸発に必要な潜熱や飽和水蒸気を不飽和にするために加熱に余計にエネルギーが必要になる過熱水蒸気処理のほうが処理過程のみで考えれば不利である。処理物の輸送も含めて、処理後の乾燥工程までを考慮した場合については今後の課題である。いずれにしても本処理方法は、土壌化の初期段階を加速、促進させ、その後の養生プロセスの前処理の役割を果たすものとして位置づけられる。

英語概要

研究課題名

Mineralogical and Pedological Stabilization of Municipal Solid Waste Incinerators Residues and Melting Slag for Recycle

研究代表者名及び所属

Takayuki SHIMAOKA, Department of Urban and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University

共同研究者名及び所属

Koichiro WATANABE, Department of Earth Resources Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University

Masahiro OSAKO, Material Cycles System Engineering Section, Research Center for Material Cycles and Waste Management, National Institute for Environmental Studies

要旨

Studies on stabilization of municipal solid waste (MSW) incinerator residues and melting slag were performed.

Chapters from 1 to 6 focuses to characteristics of MSW incinerators residues and melting slag. Chapter 1 shows weathering behavior of mineralogical and pedological characteristics and leaching behavior of landfilled MSW incinerators residues obtained mainly from chemical and mineralogical analyses. In chapter 2, of the samples heavy metals from water-cooled MSW incinerator residues were investigated. As a result, hydration and carbonation of MSW incinerator residues were recognized to stabilize heavy metals. Chapter 3 focused absorption of heavy metals in MSW incinerators residues. Chapter 4 described humic substances originated from MSW incinerators residues during weathering processes. In chapter 5, origin of insoluble chlorine compounds in MSW incinerators residues were revealed with synthetic experiments. Chapter 5 reported mineralogy of melting slug and distribution of heavy metals in the slag.

Chapters from 7 to 9 focuses to recycle of incinerator residues. Carbonation treatment of MSW incinerators residues was described in chapter 7. In chapter 8, hydrothermal treatments were performed to stabilize heavy metals in MSW incinerator residues. As a result, several kind of hydrothermal minerals were synthesized to reduce leaching of heavy metals from MSW incinerator residues. In chapter 9, Enhancement of soil formation from incinerator residues was performed using addition of organic materials and steaming.

キーワード: MSW, incinerator residues, stabilization, mineralogy