

京都大学工学部 正員 平岡正勝 正員 武田信生

学生員 〇向井明 学生員 中島信頭

はじめに

重金属をはじめとする有害物質を含んだ排ガスや排水を処理した場合、これらの有害物質は汚泥の中に集約されることになる。そこで、重金属を含んだ汚泥の処理・処分が重大な問題となってくる。この処理・処分をおろそかにすると2次汚染源をもたらすことになる。汚泥の処理・処分方法としては、汚泥を何らかの方法で固化密閉した上で埋立材料、舗装用骨材、あるいは建築用骨材として利用するか、内陸地への計画的投棄等をして環境中に重金属が漏出しないようにする方法が考えられる。固化密閉する方法としては、(1) 金属、樹脂、アスファルト、コンクリート等の容器に密閉する方法、(2) コンクリート、アスファルト等に混入して固化する方法、(3) 焼却して無機物化してそれを焼結処理する方法がある。本稿では、(3)の方法について、京都市鳥羽下水処理場の汚泥焼却灰をサンプルとして焼結実験を行ない、さらに焼却灰に重金属として銅を人工的に添加して焼結し、焼結物を水中に浸漬した時の銅の溶出について基礎的な実験を行なった結果を報告する。

1 汚泥焼却灰の焼結実験

1) 実験方法： 汚泥焼却灰を乳ばちで粉碎し、若干の水を加えたのち成形器にて直径 30 mm の球に成形、磁皿の上に載せて1昼夜 105 ~ 110℃で乾燥した後、箱型電気炉中で加熱した。この際、昇温特性による影響をさけるため、昇温曲線が毎回一致するように電圧を加減した。ここでは、昇温した最高温度を焼結温度、その温度に保った時間を Holding time と呼ぶことにする。種々の焼結温度-Holding time において焼結したすべてのサンプルについて重量減少率、線収縮率を、一部のサンプルについてかさ比重、真比重、吸水率を測定した。ただし、ここで真比重はサンプルを粉碎せず球のまま測定した値であるので、厳密な意味で真比重と呼ぶにふさわしくない。

2) 結果と考察： サンプルに用いた焼却灰の化学分析結果を表1に示す。この成分比は各下水処理場によって異なっており、この差異は焼結状態に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

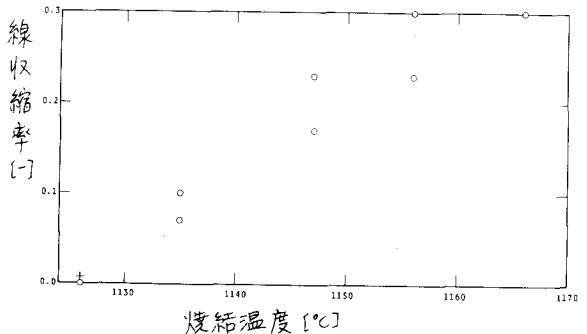


図1 焼結温度と線収縮率の関係

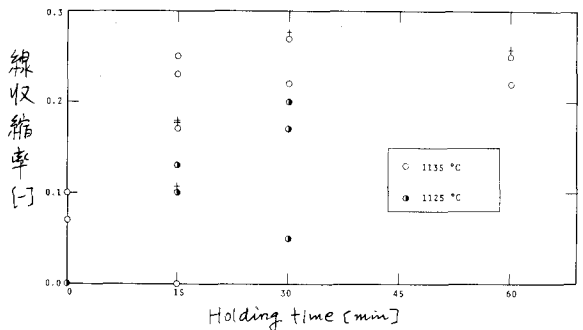


図2 Holding time と線収縮率の関係

表1 焼却灰の成分

SiO ₂	23.6%	MgO	8.1	Ig-Loss	4.4
CaO	19.3	Al ₂ O ₃	7.6	その他	
Fe ₂ O ₃	11.3	MnO ₂	1.7		24.0

そこで、今後種々の成分比の焼却灰について焼結実験を行ない、成分構成と焼結のための条件の対応関係を調べることも必要であると考えられる。種々の条件で焼結した球を観察した結果つぎのようになった。すなわち、焼結温度 1166°C ではサンプルは溶融してしまい茶色の鉛状となり、 1126°C では焼結はできず黄土色のむろい球を得た。また、その中間温度範囲では、球表面に茶色の斑点がで、その数は温度とともに増し、分布は密になった。

Holding time についてはつぎのようになった。すなわち、 1135°C において Holding time 30分までは顕著な変化が見られたが、Holding time 30分以上ではあまり変化はなかった。

1125°C では Holding time を長くするほど出来上りがよくなり、この温度の30分のもは 1135°C 15分のもと同程度の焼き上り状態であった。 1107°C では Holding time を60分とっても焼結しなかった。このことから、この成分の焼却灰の焼結限界温度がこのあたりにあるものと推察された。

つぎに、各条件で焼結した球の性状試験の結果は図1～3に示すものとなった。図1は線収縮率と焼結温度の関係を示したものである。この図から、線収縮率は焼結温度とともに直線的に増加することがわかる。この直線の切片と勾配に及ぼす最大の因子はおそらく成分構成比にあると思われるが、これは今後の検討課題である。線収縮率と Holding time の関係をプロットすると図2のようになったが、これから、ある一定の Holding time までは線収縮率は増加するが、それ以後はほとんど収縮しないことがわかる。これは、 1135°C における各 Holding time における観察結果とよく一致している。

図3はカサ比重、真比重と焼結温度の関係を示したものであるが、この図から焼結温度の上昇とともにカサ比重は直線的に増加し、真比重はゆるやかに減少することがわかる。これは、焼結の進行によって連続した空孔から完全に独立した空孔に変化するとともに、表面が緻密化したためではないかと考えられる。このことは吸水率との関係と調べればより明確になるが、吸水率についてのデータが少ないため、現段階では結論づけることは困難である。図4は球を焼結した際の重量の減少について、重量減少率と焼結温度の関係を調べた結果である。これによると、焼結温度の上昇とともに重量減少率も大きくなるが、 1145°C 以上になるともは

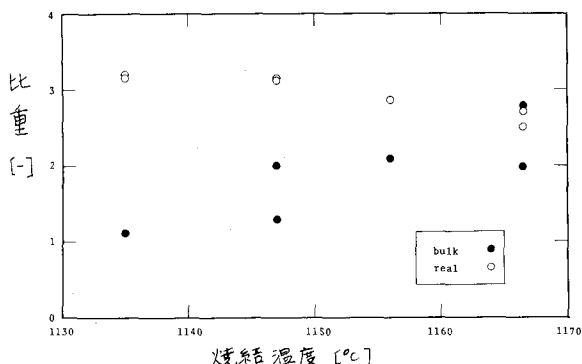


図3 焼結温度とカサ比重、真比重の関係

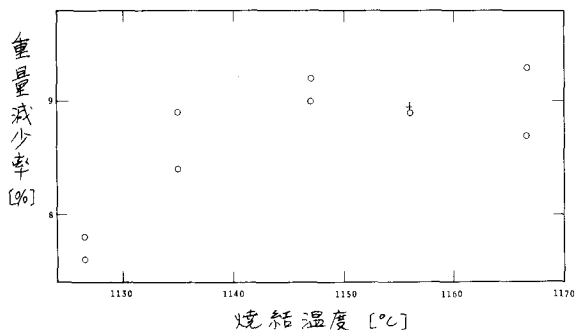


図4 焼結温度と重量減少率の関係

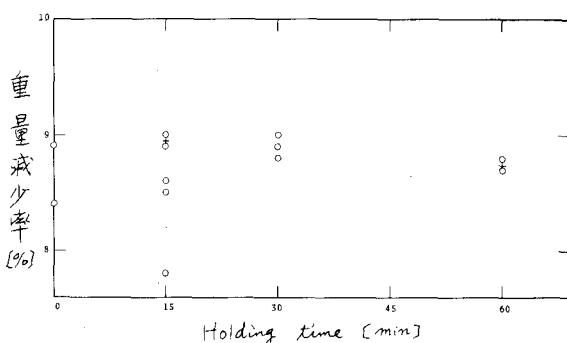


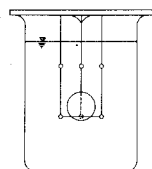
図5 Holding timeと重量減少率の関係(1135°C)

図3はカサ比重、真比重と焼結温度の関係を示したものであるが、この図から焼結温度の上昇とともにカサ比重は直線的に増加し、真比重はゆるやかに減少することがわかる。これは、焼結の進行によって連続した空孔から完全に独立した空孔に変化するとともに、表面が緻密化したためではないかと考えられる。このことは吸水率との関係と調べればより明確になるが、吸水率についてのデータが少ないため、現段階では結論づけることは困難である。図4は球を焼結した際の重量の減少について、重量減少率と焼結温度の関係を調べた結果である。これによると、焼結温度の上昇とともに重量減少率も大きくなるが、 1145°C 以上になるともは

やはり一定の重量減少率になることがわかる。また、Holding timeとの関係を調べた図5によると、重量の減少率に対して Holding time はあまり影響を及ぼさないと考えられる。

2 銅を添加した場合の焼結および溶出実験

1) 実験方法: 前述と同様の粉砕した焼却灰に、硫酸銅溶液を銅として約 2.7% 希釈し焼結実験を行ない焼結物を観察した。また、焼結する際、高温下での重金属の揮散が問題となるので、重量減少率とともに焼結前後の銅の含有量を測定した。また、焼結した球を図6に示すように 1 l のビーカーに浸漬液としてイオン交換水を入れてつるし、5日、10日、20日、30日、50日、100日、…後に浸漬液を交換し、その液中の銅を分析した。その際、浸漬液は蒸発濃縮範囲し、硝酸-硫酸法で処理した後原子吸光分析した。なお、浸漬中に表面破壊によってビーカーの底に堆積したものについては液をろ過し、液部残渣を別に分析した。また、浸漬に使ったサンプル球中の銅量の推定のためには、図6球の浸漬法同時に成形した球で同時に焼結した1個のサンプル球を粉砕し、その1部を分析対象とし、重量による比例配分法によった。



2) 結果と考察: 硫酸銅を添加することによって焼結する温度が無添加のものに比べて下がった。これは酸化銅の融点が 1026℃、銅のそれが 1083℃ということと考え、硫酸銅 (650℃で CuO に分解) 添加により融点が下がった結果と考えられる。茶色の斑点は無添加の場合と同様に温度が高いほど密に現われた。つぎに銅の揮散について示したのが図7である。銅の揮散率は温度の上昇とともに増大する傾向が表われている。そして、焼結できるような条件下では 10~20% の銅が揮散しているということ、この方法の1つの問題点を示している。揮散量を減少させるためには、人工的に成分構成を操作して焼結温度を下げるようにすることも一案として考えられる。

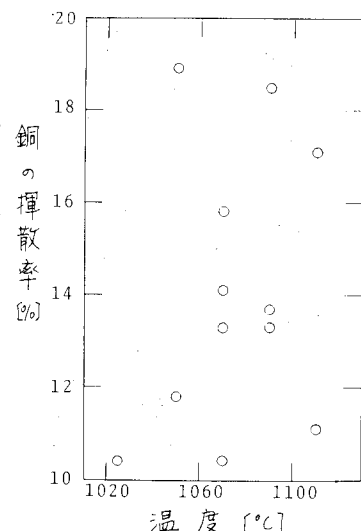


図7 焼結温度と銅の揮散率

表2 銅の溶出率 ($\times 10^{-3}$)

浸漬液を分析した結果は、溶出率として (溶出した銅の重量) / (球中に含有していた銅の重量) の値をとって整理した。この値を各浸漬日数について示したのが表2である。そして、累積溶出率をたて軸に、浸漬日数を横軸に、焼結温度をパラメータとして示したのが図8である。上記のように定義した溶出率は、当然、球中に含有していた量の大きさによって影響を受けることは考えられるが、本稿で行なった実験ではその値はほぼ一定であるので、このような標準化は正当なものであると考えられる。

浸漬温度 (°C)	浸漬日数 サンプル No.	5日	10日	20日	30日	50日	100日
1025	104	1.685	0.200	0.166	0.018	0.019	0.033
	120		0.058	0.079	0.032	0.026	0.025
	121		0.037	0.055	0.026	0.029	0.021
	133	0.427	0.047	0.106	0.020	0.017	0.021
1050	134	0.345	0.132	0.063	0.042	0.021	0.022
	114	0.080	0.048	0.022	0.012	0.647	
	126	0.027	0.013	0.025	0.026	0.015	0.024
	148	0.126	0.135	0.038	0.032	0.023	0.012
1070	149	0.074	0.088	0.027	0.028	0.023	0.013
	116	0.046	0.038	0.023	0.010	0.245	
	117	0.167	0.040	0.008	0.027		
	128	0.028	0.018	0.086	0.051	0.013	0.042
1090	129	0.025	0.032	0.019	0.027	0.020	0.038
	140	0.227	0.031	0.035	0.061	0.019	0.025
	141	0.242	0.033	0.038	0.072	0.019	0.034
	107	0.133	0.074	0.090	0.017	0.035	
1110	108	0.638	0.217	0.030	0.038	0.242	
	138	0.025	0.019	0.313	0.055	0.015	0.012

さて、この図によると、ほとんどのサンプルは浸漬後5日間で大きく溶出し、その後累積溶出率の増加速度は漸減していく。例外的にサンプルNo. 138は10日～20日の間に、No. 114、116は30日～50日の間に急増した。これは単なる分析のミスであるのかまたは表面破壊によって球中の空孔が露出し、溶出量が急増したものであるかは、今後浸漬終了後の球の微視的観察が必要であると思われる。

1025°Cで焼結したNo. 104のサンプルは他のものと比較して大きな溶出率を示している。これは、サンプル中で最も焼結温度が低く、表面がもろかったために、浸漬初期において表面破壊とともに液中に移行した銅の量が多かったためである。一部の浸漬液については、そのろ過残渣の重量を測定してお

温度 °C	サンプルNo.	5日 残渣中Cu (μg) (残渣量 (mg))	10日 〃 (〃)	20日 〃 (〃)
1025	104	550.0 (22.5)	53.0 (2.9)	46.9 (2.6)
1050	133	125.0 (5.8)	8.0 (1.4)	
	134	101.0 (5.2)	34.8 (1.0)	
1070	114	10.0 (0.3)		
	148	34.5 (1.6)		
	149	18.5 (0.9)		
1090	140	60.4 (0.4)		
	141	64.3 (2.5)		
1110	107	12.0 (0)	3.5 (0.5)	
	108	6.3 (0)	1.7 (0.5)	

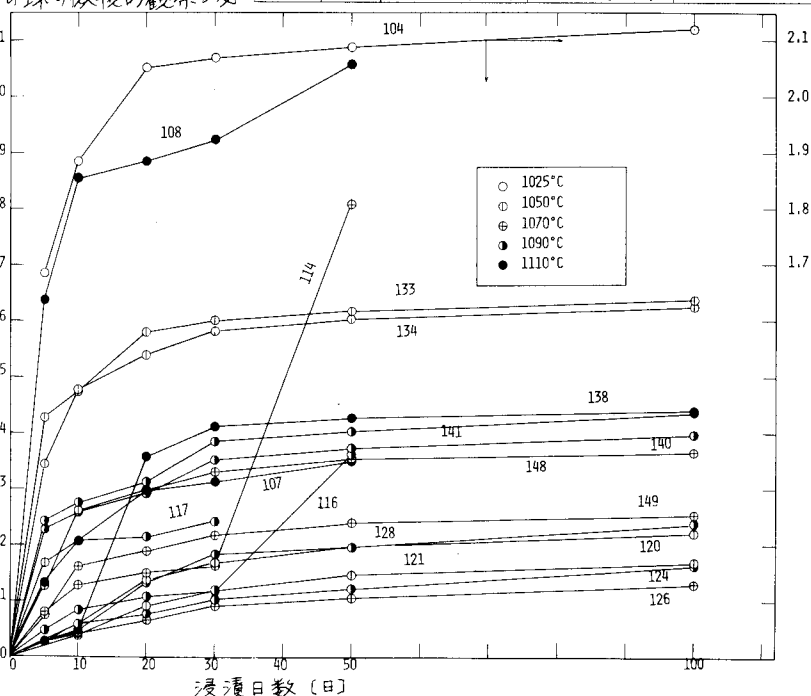


図8 累積溶出率の経日変化 (たて軸: 溶出率 $\times 10^3$)

り、その結果が表3である。この表からもわかるように、No. 104については表面破壊の量が多く、溶出銅量に大きな影響を及ぼしている。表2、図8からわかるように、1050°C以上で焼結したものについては、パラメータである焼結温度の影響は、球の個体差によって区別できないものになっている。データ不足であるが、表面破壊が一段落した20～100日の結果を表2によって調べると、焼結温度の差は溶出率にさほど影響を与えていないように見える。同一の焼結温度に対してもサンプルによって溶出率にバラツキを生じた一因としては、球中に含有していた銅の量を推定によっていることがあげられる。したがって、溶出した銅の量と浸漬終了後球中に残留している銅の物質収支から球中の銅の初期値を確立することも必要であると考えられる。