都市ごみ焼却灰の水冷に伴う物性及び重金属溶出特性の変化に関する研究

九州大学大学院 学生会員 ○王 媚〃 正会員 張 瑞娜

" 正会員 島岡 隆行

1. はじめに

現在、都市ごみ焼却残渣は埋立廃棄物の主たる廃棄物であり、その物性及び重金属溶出特性が埋立廃棄物層中の汚染物質の移動特性に大きく影響を与える。都市ごみ燃焼後の焼却灰は灰押出し装置内で埋火、水冷され、灰ピット内に一時期放置された後、埋立地に搬入され埋立処分される。水冷に伴う焼却灰と水分との反応により焼却灰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、これに関する研究は見当たらない。本研究では、同焼却炉の水冷を受けていないものと水冷を受けたものの2種類の焼却灰を用い、焼却灰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、焼却灰に含まれる重金属のうち特に高濃度で溶出される傾向を示す Pb の様々な化合形態の質量比の違いを、各種溶出試験(逐次抽出試験、pH 依存性試験等)により明らかにした。

2. 試料及び実験方法

2.1 試料 北部九州地方の O 清掃工場(ストーカ炉、130t/日)から排出された焼却灰のうち、焼却炉内後燃焼工程から採取し、空冷した焼却灰(以下、乾灰と呼ぶ)と灰押出し装置内で採取し、水冷した焼却灰(以下、湿灰と呼ぶ)の 2 種類の試料を用い、両者の物性及び金属元素化合形態を比較、検討した。

2.2 実験方法

- 2.2.1 都市ごみ焼却灰の水冷に伴う物性の変化 乾灰と湿灰の物性を把握するため、それぞれの含水率、熱 灼減量 (600℃、3 時間)、粒度分布、比表面積、熱重量(TG)を測定した。比表面積は、ガス吸着法により測 定した。熱重量測定(TG)では、試料の燃焼温度をプログラムで変化させながら窒素雰囲下で燃焼させ、試料 の質量変化を温度または時間の関数として測定した。
- 2.2.2 焼却灰の水冷に伴う重金属溶出特性の変化 乾灰と湿灰の化合形態を把握するため、環境庁告示第 46 号溶出試験、逐次抽出試験 ¹⁾ (表 1 参照)、及び pH 依存性試験を行い、ろ液中の重金属濃度について ICP-AES を用いて分析した。

3. 実験結果と考察

乾灰と湿灰の物性について表 2 に示す。乾灰の比表面積は 1.2 m²/g であったのに対して、湿灰のそれは 7.4 m²/g であった。湿灰の比表面積が高くなった理由は、微細な焼却灰粒子がより大きな焼却灰粒子表面に凝集、付着したためと考えられる。 実体顕微鏡で乾灰と湿灰の表面を観察すると、異なる粒子構造となっていた。乾灰では細粒が個々に独立していたが、湿灰では塊状となっていた。また、粒度分布の測定を行った結

果、湿灰(d<2mm、45%)よりも乾灰の方が細粒分(d<2mm、70%)の割合が高かった。熱重量測定(TG)における重量変化を図1に示す。1,000℃ま

で加熱した結果、乾灰の重量は5%減少し、湿灰の重量は13%減少した。室温から120 $^{\circ}$ の間(A 区間)では乾灰はほとんど減量しなかったが、湿灰では1.1%減量した。A 区間での減量の差は、焼却灰粒子から

表 1 逐次抽出法

分画	抽出方法		
水溶態	105℃で8h乾燥させた試料1gと超純水50mlを振とう容器に入れ、恒温振とう器で室温で3h振とうする。 遠心分離し上澄み液をろ過する。		
酸可溶態	水溶態の残渣を20mlの超純水を入れ20分振とう後、遠心分離し、上澄み液を分離し、残渣を0.5Mの酢酸を100mlを入れ、12MのHClを使いpHを2.5まで調整する。恒温振とう器で室温で3h振とうする。遠心分離し上澄み液をろ過する。		
有機物、 硫化物態	酢酸抽出態の残渣を0.5Mの塩酸ヒドロキシルアミン 100ml恒温振とう器で室温で16h振とうする。遠心分 離し上澄み液をろ過する。		
非結晶質の 酸化物態	酸化物態の残渣を0.11Mのシュウ酸と0.086Mのシュウ酸アンモニウムの混和液50mlを入れ、pHを3前後に調整し、恒温振とう器で室温で3h振とうする。遠心分離し上澄み液をろ過する。		
結晶質の 酸化物態	20g/Lのアスコルビン酸を50ml入れ、恒温振とう器で 室温で3h振とうする。遠心分離し上澄み液をろ過す る。		

表 2 乾灰と湿灰の物性

=- + 4/√	含水率	熱灼減量	比表面積
試料	(%)	(%)	(m^2/g)
乾灰	-0.1	-0.3	1.2
湿灰	18.3	11.9	7.4

キーワード 焼却灰,重金属,逐次抽出法,pH 依存性試験

連絡先 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744 九州大学大学院工学府都市環境システム工学専攻 092-802-3432

の脱水によるものと考えられる。乾灰の 360~ 400℃の間 (C 区間)では、0.5%減量した。湿灰の 240~350℃の間 (B 区間)では 0.8%減量した。この減量は、主に Ca(OH)₂などの結晶水の脱水によるものと考えられる。湿灰の 520~680℃の間(D 区間)では 4.9%減量したのに対して、乾灰は 2.9%しか減量しなかった。この区間での減量の差は、主に炭酸塩の分解、脱炭酸によるものと考えられる。環告 46 号溶出試験による焼却灰の含有量と溶出濃度を表 3 に示す。Pb は乾灰、湿灰ともに、溶出濃度が土壌環境基準 (<0.01 mg/L) を超えた。湿灰より乾灰の pH の方が高く、また Pb

と Zn の溶出濃度も乾灰の方が高かった。次いで、乾灰と湿灰について逐次抽出試験を行い、それらのろ液について Pb、Zn、Fe、Al、Ca などの多元素を ICP-AES で分析した結果を図 2 に示す。両試料間の大きな違いとして、湿灰中の Pb、Zn 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。水冷される過程で、Pb、Zn は炭酸化反応や水和反応など複雑な反応が起こし、溶出しにくい化合形態に変化したことが示唆された。湿灰中 Fe の非結晶質の酸化物態は乾灰中のより多かった。Fe の非結晶質の酸化物態は、重金属を吸着する能力がある。湿灰中の Ca の酸可溶態は、

乾灰中より多いことが分かった。Caの酸可溶態は主に炭酸塩態であり、水冷過程で形成されたものと考える。pH 依存性試験の結果を図 3 に示す。Pb の乾灰と湿灰の溶出量は $pH2\sim9$ の間でpH の増加とともに減少し、 $pH9\sim12$ の間でpH の増加とともに増加する共通点がある。 $pH6\sim12$ の間では、湿灰より乾灰からの溶出量が上回ることが分かった。以上、乾灰を水冷することにより、Pb が溶解しにくい、つまり安定化することが示唆された。

4. まとめ

本研究では、清掃工場内で焼却灰が水冷されることに着目し、水冷が焼却灰の物性及び重金属の溶出特性に及ぼす影響の解明を目的とした。熱重量測定では、湿灰は乾灰より表面から結晶水等の脱水量が多く、また炭酸含有量が多いことが分かった。逐次抽出試験の結果から、湿灰中では溶出しにくい Pb の化合形態となっており、湿灰は有機物、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多いことが示唆された。pH 依存性試験の結果からは、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結果が得られた。この傾向は環告 46 号溶出試験の結果でも同様であった。これらの現象は

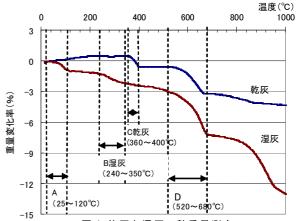


図1 乾灰と湿灰の熱重量測定

表 3 乾灰と湿灰の含有量及び溶出濃度

元素・pH	含有量(mg/kg)		溶出濃度(mg/L)	
	乾灰	湿灰	乾灰	湿灰
Pb	1,500	1,790	0.54	0.09
Zn	1,590	1,780	0.26	0.05
Cu	715	1,060	0.08	0.15
Cd	16.9	11.1	0.01	0.02
Cr	172	148	0.06	0.06
Fe	18,840	15,000	0.04	0.05
Al	43,710	35,670	1.76	2.32
Ca	134,310	103,000	410	341
pН	_	_	12.3	11.6

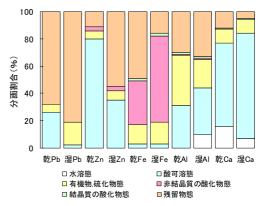
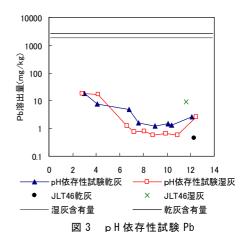


図2 逐次抽出試験結果



水冷の過程で炭酸化反応と水和反応が起こり、Pb が溶出しにくい化合形態になるとともに、Pb が炭酸カルシウムや水酸化鉄などの物質中に取り込まれたためと推測された。

「参考文献」1) Carl S. Kirby' and J. Donald Rlmstldt: Mineralogy and Surface Properties of Municipal Solid Waste Ash Environ. Sci. Technol. 1993, 27, 652-660