

焼却灰有効利用のための炭酸化処理に関する研究

九州大学大学院 学生会員○本橋 照文

正会員 島岡 隆行 崎田 省吾

1. はじめに

現在、わが国における一般廃棄物の最終処分量は年間1,051万トン（平成12年度）にのぼり、それに伴い最終処分場の残余容量の不足が深刻な問題となっている。この対策として焼却灰を循環資源として有効利用することが挙げられるが、その際には長期的に有害物質を溶出させないことが重要であり、筆者らは炭酸化（Carbonation）に着目して研究を行っている¹⁾。

本研究では、炭酸化による焼却灰中の重金属不溶化を目的として、Pbの溶出濃度の変化について、炭酸ガス濃度、およびPアルカリ度などの指標を用いて検討した。さらに、各元素の溶出濃度を用いて化学平衡計算を行い、Pbの化合形態を推定した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

本研究では、都市ごみ清掃工場から排出された焼却灰のうち、13mmふるいを通過したものを試料として用いた。試料の含有量試験、および環境庁告示第46号法に準拠した試験（JLT46）の結果を表-1に示す。Pbについては、土壤環境基準値（<0.01mg/L）を超過していた。

2.2 実験方法

本研究で用いた装置を図-1に示す。含水率を調整しない焼却灰（含水率29.3%）を内径52mm、長さ350mmの塩化ビニル製カラム8本に乾燥質量で280g充填した。ここに炭酸ガス濃度が15%となるように窒素ガスで調整した混合ガスを通気した。1本のカラムに対する混合ガス通気流量は340mL/min、炭酸ガス通気流量は0.45mmol-CO₂/g-dry ash・hrであった。

通気開始後、経時的にカラム流入部と流出部でガスのサンプリングを行い、ガスクロマトグラフ（島津製作所,GC-8A）を用いて炭酸ガス濃度を測定した。また通気開始後、0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5, 8, 18.5時間後に、それぞれ1本ずつカラムを外して充填試料を取り出し、含水率の測定および溶出試験（JLT46）を行った。元素の溶出濃度の測定にはICP発光分析装置（島津製作所,ICPS-7000 ver2）を用いた。また2, 18.5時間後の試料について、液固比5で48時間浸とう溶出させ、0.1μmのメンブレンフィルターでろ過をする溶出試験を行い、焼却灰粒子と溶液間の化学平衡計算のための基礎データとした。さらにpHを変化させた際のPbの溶出挙動を確認するために、18.5時間後の試料についてpH依存性試験（液固比5、48時間浸とう、0.1μmメンブレンフィルターでろ過）を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 炭酸ガス濃度およびPb溶出濃度の経時変化

Pb溶出濃度と、カラム流入部および流出部における炭酸ガス濃度の経時変化を図-2に示す。Pb溶出濃度と流出部の炭酸ガス濃度はともに、通気開始後2.5時間において大きな変化を示した。Pb溶出濃度に関しては、通気開始0.5時間後には0.15mg/Lと、通気前の0.49mg/Lと比較して大きく減少した。また、5時間後には0.01mg/Lまで低下し、炭酸化によるPb不溶化の有効性が確認された。炭酸ガス濃度については、通気開始後2時間でほぼ流入部と流出部の濃度

表-1 焼却灰の性状

元素	含有量 (mg/kg)	JLT46 (mg/L)
Ca	183,750	633.1
Pb	459	0.488
T-Cr	46	<0.01
Cd	3	<0.01
pH	-	12.42
Pアルカリ度 (mg-CaCO ₃)	-	1,449
EC (mS/cm)	-	7.41

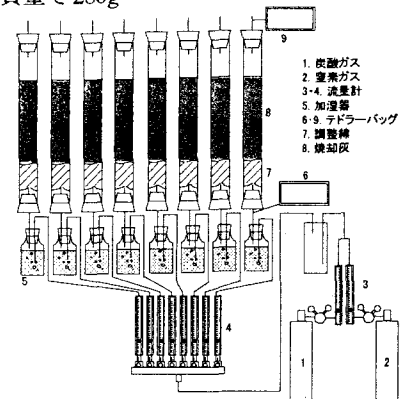


図-1 炭酸ガス吸収実験装置図

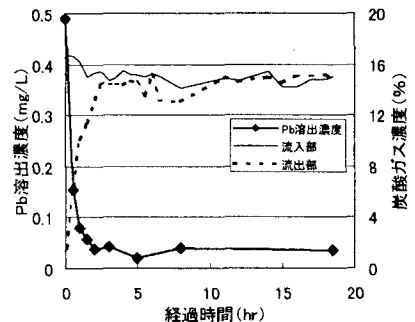


図-2 Pb溶出濃度と炭酸ガス濃度の経時変化

が等しくなったが、流出部の濃度が正確に流入部の濃度と等しくなるか、もしくは上回るまでには15時間を要した。この結果から、今回の実験における焼却灰の炭酸ガス吸収量は0.68mmol-CO₂/g-dry ashと計算された。Pアルカリ度の経時変化を図-3に示す。通気開始3時間後まで急激な減少傾向を示し、その後はほぼ横ばい状態となり、18.5時間後には125mg-CaCO₃/Lとなった。これは炭酸ガスが焼却灰表面の附着水に溶解し炭酸イオンとなってアルカリ度を消費した結果であると考えられる。

次に、実験期間中のECの変化を図-4に、Ca溶出濃度の変化を図-5に示す。ECについては時間の経過とともに低下しており、18.5時間後には2.42mS/cmとなった。これより溶液中の電解質が減少していると判断されるが、その主な原因としてCaの溶出濃度の低下が考えられる。焼却灰の溶出液中に最も多く含まれるカチオンであるCaが、炭酸化によって、例えばCaCO₃などの難溶性物質を形成し、これに伴い溶液中の電解質の減少が生じたと推測される。

また、各pHにおけるPb溶出量の変化を図-6に示す。通気前と通気開始16.5時間後を比較すると、特にpHが中性からアルカリ性にかけて溶出傾向が異なることが認められた。またpH10より高アルカリの領域を除くと、通気開始18.5時間後の方が常に通気前よりもPb溶出量が低くなったことから、炭酸ガスの通気によって焼却灰に含まれるPbの化合形態が変化したことが示唆された。

3.2 溶出試験結果と化学平衡計算の結果の比較

溶出試験によって得られた実測値を用いた Visual MINTEQ ver2.21による化学平衡計算から、表-2に示すPb化合物が、各時間経過後の焼却灰中に含まれることが推定された。この結果によると、通気開始前と比べ、2時間通気後の焼却灰には炭酸塩であるCerrusiteを含めて10種類、さらに18.5時間通気後の焼却灰においては16種類のPb化合物の存在可能性が示された。これより、焼却灰に含まれるPb(OH)₂が炭酸ガスの通気によって、例えばCerrusiteのような炭酸化物を含む、他の化合物に変化したと考えられる。したがって、炭酸化によるPb溶出濃度の減少の理由は、pHの低下によることに加え、難溶性物質の生成が考えられ、長期的な溶出挙動を解明するためには、それらの同定が必要である。

4. まとめ

焼却灰を用いた炭酸化実験、および Visual MINTEQを用いた化学平衡計算によって以下の結果が得られた。

- 1) 炭酸ガス濃度を15%程度に調整して通気した場合、通気開始後およそ2時間で反応が進行し、最終的な炭酸ガス吸収量は0.68mmol-CO₂/g-dry ashであった。
- 2) 炭酸ガスの通気により、Pb(OH)₂が炭酸化物を含む他の化合形態に変化していることが推定された。

以上のことを踏まえて、今後は化合形態の変化をXRD分析で特定し、炭酸化のメカニズムを解明していく予定である。

【参考文献】 1) 李政準、崎田省吾、島岡隆行：焼却灰の炭酸化処理に関する基礎的研究、土木学会第58回 年次学術講演会、pp257-258, 2003

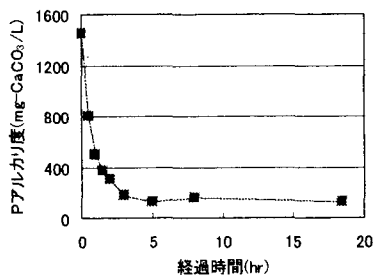


図-3 Pアルカリ度の経時変化

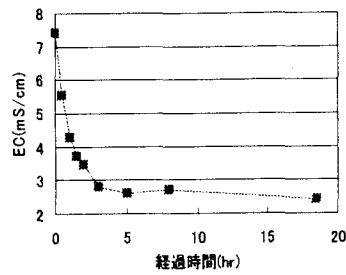


図-4 ECの経時変化

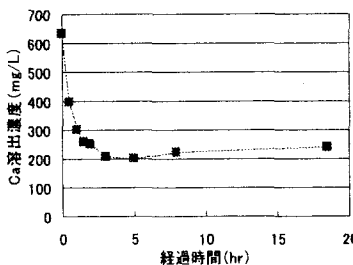


図-5 Ca溶出濃度の経時変化

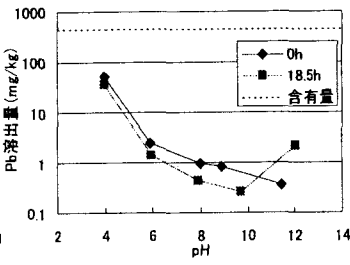


図-6 各pHにおけるPb溶出量

表-2 化学平衡計算によって推測される各時間通気後の焼却灰中に含まれるPb化合物

通気時間	推定されるPb化合物
0h	Pb(OH) ₂
2h	Cerussite (PbCO ₃), Hydrocerussite (Pb ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂), Pb(OH) ₂ , Pb ₁₀ (OH) ₆ O(CO ₃) ₆ , Pb ₂ (OH) ₃ Cl, Pb ₂ O(OH) ₂ , Pb ₂ O ₃ , Pb ₂ OCO ₃ , Pb ₂ V ₂ O ₇ , Pb ₂ (VO ₄) ₂
18.5h	Cerussite (PbCO ₃), Hydrocerussite (Pb ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂), Pb(OH) ₂ , Pb ₁₀ (OH) ₆ O(CO ₃) ₆ , Pb ₂ (OH) ₃ Cl, Pb ₂ O(OH) ₂ , Pb ₂ O ₃ , Pb ₂ OCO ₃ , Pb ₂ V ₂ O ₇ , Pb ₂ (VO ₄) ₂ , Pb ₃ O ₂ CO ₃ , Pb ₂ O ₂ SO ₄ , Pb ₂ (OH) ₂ SO ₄ , Pb ₂ O ₃ SO ₄ , PbCrO ₄ , PbMnO ₄