

焼却灰粒子における鉛の存在部位と化合形態に関する研究

九州大学大学院 学生会員 ○大渡 俊典
九州大学大学院 正会員 島岡 隆行

1. はじめに 我が国では一般廃棄物の約8割が焼却処理により減容化されているが、直接埋め立てられるものと併せて、年間1051万トンの廃棄物が埋立処分されている(平成12年度実績)。現在我が国では、最終処分場の残余容量の逼迫が課題となっているため、焼却処理により発生した焼却灰の有効利用が望まれる。しかし、焼却灰は有害重金属を含有しているため、有効利用のためには安定化、無害化といった処理が求められる。そこで本研究では、有害重金属の中でも特に含有量の高い鉛に着目した。焼却灰を粒子の視点から捉え、焼却灰粒子中に含有される鉛の存在部位や化合形態を解明することで、焼却灰有効利用のための環境負荷低減化に向けた、効果的な手法の開発に寄与する知見を得ることが期待される。本研究では、焼却灰の粒子断面を分析することにより、焼却灰粒子中の鉛の存在部位、化合形態について検討した。

2. 実験概要 実験試料は、K市の都市ごみ焼却灰の凍結乾燥試料を用いた。本研究では、焼却灰粒子中の鉛の存在部位について検討するために、SEM-EDXを用いて粒子断面における元素の分布を観察した。また、鉛の存在部位において、他の元素の定量分析結果を見ることにより、鉛の存在する箇所でのどのような元素が関連しているかを調べ、鉛の化合形態を推測した。さらに、ここで推測される鉛がその化合形態であるかをより詳しく考察するために、逐次抽出法を行った。以下に、実験の目的と概要を示す。

(1)SEM-EDXによる薄片試料の分析 SEM-EDXにより、焼却灰の粒子断面の元素分析を行うために、図-1に示すような焼却灰粒子の薄片試料を作成した。試料の作成手順は、焼却灰粒子を円筒形の容器に充填後、エポキシ樹脂を流し込み、真空ポンプで脱気を行う。その後、固化した試料を取り出し、ダイヤモンドカッターで2~3mmの厚さに切断、グラインダーで研磨したものを薄片試料とした。この薄片試料を用いて、焼却灰粒子断面における鉛の存在部位、化合形態を検討するため、SEM-EDXで以下の3種の分析を行った。1) 制限視野分析: PCに取り込んだ画像中の任意の範囲を選択し、元素の定量分析を行う。この分析から、焼却灰粒子中の元素の存在割合を求めることができる。また、粒子表面と内部での存在割合の違いを調べるため、それぞれの部位について分析を行った。2) マッピング分析: 取り込んだ画像全体における元素分布割合を色の濃淡で示す。この分析は定量分析ではないが、焼却灰の粒子断面における元素の存在分布を、視覚的に知ることができる。3) 点分析: 画像中の微小領域にスポットを当て元素の定量分析を行う。点分析からは、制限視野分析より微小な領域における元素の存在割合を求めることができる。

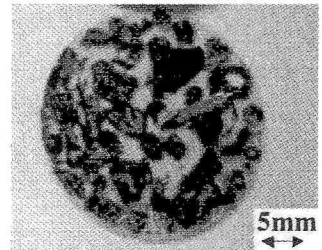


図-1 薄片試料(粒径2~4.75mm)

(2)逐次抽出法 SEM-EDXの分析から推測される鉛の化合形態と併せて考察するため、焼却灰粒子中に存在する鉛の化合形態を化学実験から推測する、逐次抽出法を行った。逐次抽出法は、1つの試料に対して5段階の抽出操作を行うことにより、含有される鉛を「水溶性」、「イオン交換態」、「酸化物態」、「硫化物態」、「残留物」に分画するものである。

3. 実験結果および考察 焼却灰粒子は、溶融物、金属、ガラス等からなる核を持ち、周囲を微細な粒子が取巻くか、あるいは微細な粒子のみで構成されるという特異な構造をしていることが知られている¹⁾。今回、SEMで観察された画像からも同様の粒子構造が見られた。ただし、核の部分は主に金属やガラスの塊であることから、SEM-EDXで分析を行っても、核の断面から元素の面的な分布傾向や、鉛についての傾向が得られなかったため、本研究では、微細粒子が集まって形成された焼却灰粒子について、分析を行った。

(1)焼却灰粒子中の鉛の存在部位について まず、制限視野分析の定量計算から求めた、焼却灰粒子中の主要元素の存在割合の平均値を表-1に示す。これより、焼却灰粒子は主にC、O、Ca、Si、Alなどの元素

により構成されていることがわかる。ただし、制限視野分析の分析範囲では、微細粒子間隙に存在する樹脂の部分も一緒に分析されたため、樹脂の成分であるCが影響し、実際の値より高い割合を示していると思われる。

表-2には、粒子内部と表面で存在割合が異なったものを記した。この結果から、Caは粒子内部より粒子表面の方が、Siは粒子表面より粒子内部の方が高い存在割合を示した。鉛や他の元素では、このような傾向は見られなかった。

そこで、マッピング分析から元素の存在分布を色の濃淡により調べてみると、多くの元素は、粒子表面、内部で異なった傾向を示すのではなく、焼却灰粒子中の微小な領域で濃い色を示す部位が見られた。図-2に示す鉛のマッピング画像では、白黒画像のため色の濃淡がわからないが、矢印で指した幅約30 μ mの領域で、色が濃く現れた。特に、Al、Fe、Pbといった金属元素はこの傾向が強く、存在する部位としない部位で、濃淡の差が大きく現れていた。

(2) 焼却灰粒子中の鉛の化合形態について

焼却灰粒子中の鉛の化合形態を推測するため、図-2のようにマッピング分析で鉛が偏在していた部位を選んで点分析を行った結果、表-1に示すように、鉛は平均で4.0%の存在割合を示した。鉛以外の元素の存在割合を比較してみると、鉛の存在割合が高い部位では、O、S、Caなどの割合が増加していた。この結果から、焼却灰中に存在する鉛の主な化合形態を予想すると、OあるいはSを含むものが予想される。

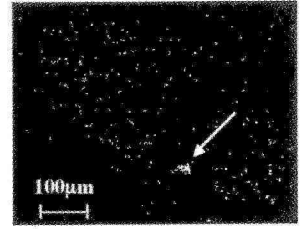
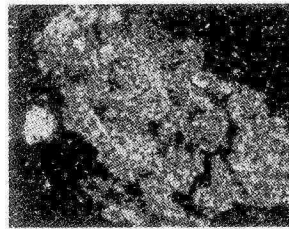


図-2 マッピング分析から得られた画像
(左図：試料、右図：鉛の存在分布)

鉛の化合形態に関する上記の推測について、図-3に示す逐次抽出法から得られた結果をもとに検討を行った。この結果からは、焼却灰中の鉛は、炭酸塩態、硫化物態の画分のものが多いことがわかる。また、表-4には、これらの画分から推定される鉛の主な化合形態を示す²⁾。表-4から、炭酸塩態と硫化物態の画分で推測される鉛の化合形態を見ると、焼却灰中の主な鉛化合物としては、PbCO₃、PbS、PbO₂などが考えられる。これらの化合形態は、点分析の結果から予想されたSやOを含む鉛の化合形態と合致することから、図-2のような鉛の割合が高く現れる部位においても、上記の化合形態をとっている可能性が示唆される。

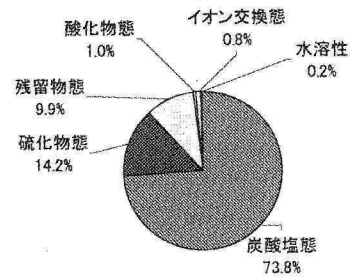


図-3 逐次抽出法の結果

4. まとめ 本研究では、焼却灰を粒子の視点から捉え、焼却灰粒子中に含有される鉛の存在部位、化合形態について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 鉛は、焼却灰粒子中において一様な分布は示さず、数十 μ mの微小な領域に偏在していた。
- (2) 焼却灰粒子中に含有される鉛の主な化合形態として、PbCO₃、PbS、PbO₂などの可能性が示唆された。

今後、EPMAを用いて、より詳細なマッピング分析を行い、SEM-EDXから得られた結果と比較を行う。

【参考文献】1)大寺泰輔他：一般廃棄物焼却灰の粒子性状と生成過程に関する一考察,環境工学研究論文集VOL40,pp473-479,2003 2)高岡昌輝他：逐次抽出法による飛灰中亜鉛、鉛、銅およびカドミウムの化学形態推定,土木学会論文集, No.685/VII-20, pp.79-90,2001

表-1 焼却灰粒子中の主な元素の存在割合
(点分析は鉛の割合が高い部分を抽出)
(単位：%)

元素	存在割合	
	制限視野分析	点分析
C	46.6	30.4
O	26.3	31.4
Ca	8.4	11.2
Si	5.9	4.7
Al	3.4	3.6
Fe	1.8	1.9
Cl	0.8	0.8
Pb	0.6	4.0
S	0.5	7.8

表-2 粒子表面、内部における存在割合の相違
(単位：%)

元素	存在割合	
	粒子表面	粒子内部
Ca	9.0	8.1
Si	5.5	6.3

表-4 各抽出画分で推測される鉛の化合形態

画分	鉛の主な化合形態
水溶性	Pb(NO ₃) ₂ 、PbCl ₂
イオン交換態	PbO、PbSO ₄ 、PbCl ₂
炭酸塩態	PbCO ₃ 、Pb
酸化物態	PbO ₂
硫化物態	PbS、PbO ₂
残留物	PbS