

鉱物学的視点による焼却灰炭酸化現象の解明

九州大学大学院 学生会員○本幡 照文 正会員 島岡 隆行
九州大学大学院 正会員 崎田 省吾 正会員 江藤 次郎

1. はじめに

近年我が国では、最終処分場の残余容量の逼迫が課題となっているが、この対策として、埋立廃棄物の約半分を占める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。筆者らは焼却灰中の重金属の安定化を目的とした前処理として、清掃工場から排出される排ガスを利用した炭酸化処理に着目して研究を進めており、焼却灰への炭酸ガスの通気によってPbが不溶化し、溶出濃度が土壤環境基準値を満たすことを報告した¹⁾。

本研究では、焼却灰の炭酸化を粒子中の元素の分布の視点から捉えるため、X線分析顕微鏡を用いた焼却灰粒子断面の元素マッピングを行った。また、焼却灰粒子中の鉱物の存在形態を把握するために、偏光顕微鏡を用いた焼却灰粒子の薄片観察を行い、元素マッピングの結果と比較して検討を行った。

2. 実験概要

2-1. 試料

試料には、F市の清掃工場から排出された都市ごみ焼却灰(湿灰)を用いた。表1に含有量分析の結果を示す。この焼却灰を塩化ビニル製カラムに充填して炭酸ガスを通気したところ、2時間の炭酸ガス通気で環境庁告示第46号法に準拠した溶出試験におけるPbの溶出濃度は通気前の0.49mg/Lから0.01mg/Lまで低下した。炭酸化処理前後の試料についてX線回折分析を行ったところ、炭酸ガスの通気によってCalcite(CaCO_3)が大幅に増加していることが明らかになった。今回の分析には、この炭酸化前後の焼却灰を凍結乾燥したものを使用した。

2-2. X線分析顕微鏡による元素マッピング分析

焼却灰粒子断面における元素の存在部位、化合形態を検討することを目的として、X線分析顕微鏡(堀場製作所, XGT-5000)を用いて元素マッピング分析を行った。上記の焼却灰粒子に樹脂を含浸させて固化し、油冷低速カッターで切断後、一方の表面を研磨したものを測定試料とした。

2-3. 偏光顕微鏡による薄片観察

鉱物はその種類によって、形・大きさ・色・多色性・劈開等の性質が異なる。岩石学等においては、岩石の薄片を作成し、偏光顕微鏡でその特徴を観察することにより鉱物組成を決定している²⁾。焼却灰粒子断面における鉱物の存在を視覚的に把握するため、偏光顕微鏡を用いた薄片観察を行った。元素マッピング分析の際に作成した断面の片方を約30 μm の厚さまで研磨した薄片を観察試料とした。

3. 結果および考察

3-1. X線分析顕微鏡による元素マッピング分析

大寺ら³⁾の研究によって、焼却灰粒子は図1に示すような固形物とその周囲の微細な粒子によって構成されていることが確認されている。本研究では、それぞれを「核」、「微細粒子」と呼ぶこととする。

図2に炭酸化前の焼却灰粒子の光学像と、主構成元素であるCa、Si、また目的としているPbのマッピング結果を示す。まず、上記の焼却灰粒子の核と微細粒子の存在が確認された。光学像における明るい部分が核であり、主にSiから構成されていることが示された。この部分は陶器片であると推測された。核の周りを微細粒子が囲んでいるが、Caが多く存在していることが明らかになった。Pbは微細粒子に、ほぼ一様に含まれていることが示された。

図3に炭酸化後の焼却灰粒子の光学像と、Ca、Si、Pbのマッピング結果を示す。炭酸化前の結果と同様に、Siは核に、CaとPbは微細粒子に多く含まれていることが示されているが、Caは炭酸化前と比較した場合、濃集部位が偏在していることが認められる。Pbについても、炭酸化に

表1 各成分の含有量

成分	含有量 mg/kg	成分	含有量 mg/kg
Ca	184,000	Ti	195
Al	50,500	Sb	66
Fe	34,700	T-Cr	46
Mg	12,600	Ni	45
Na	9,640	Si	42
K	4,500	Li	28
Zn	1,630	Mo	11
Cu	1,620	V	9
Ba	561	Co	4
Mn	494	Cd	3
Pb	459		

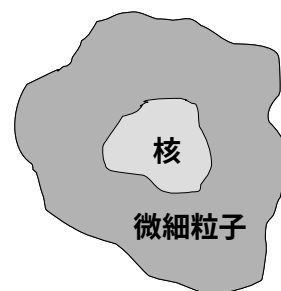


図1 焼却灰粒子の構造

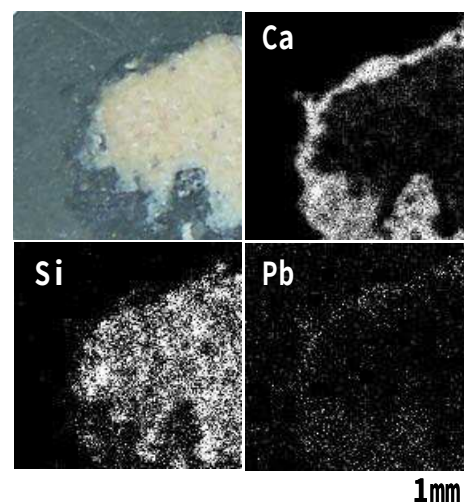


図2 炭酸化前の元素分布

よって一定の部分に濃集していることが示されている。

図4と図5に炭酸化前後の焼却灰粒子の表層におけるCa、Pb、Cl、Sの分布状態を示す。図5において、Caの分布に関して上に述べた通り、表層に濃集している部分が示された。この部分についてClとSの分布と比較すると、Cl、SともにCaの濃集部位にはあまり存在していないことが分かる。したがって、この部分のCaの化合形態としては、ClやS以外の元素との化合物、すなわち酸化物や炭酸塩であることが示唆された。また、Pbの濃集部位とSの濃集部位が高い割合で重複していることが確認された。これは図4においても同様であり、Pbは硫化物、もしくは硫酸塩の形態で存在していることが示唆された。このことは、大渡ら⁴⁾の結果を裏付けるものである。また、Caの濃集部位とPbの分布には特に関係がみられなかった。

Caの濃集は、炭酸ガス通気に伴い炭酸イオンまたは重炭酸イオンが焼却灰粒子の表面に供給され、微細粒子中の水分に存在していたCaイオンがこれらのイオンと結合し、焼却灰粒子の表面部にCalciteが生成したためであると考えられた。Pbは硫化物もしくは硫酸塩の形態で存在し、化合形態の変化は特になく、また炭酸化によるPb不溶化の原因は、Calcite生成に伴う結晶内への取り込みもしくは吸着以外に、pHの低下等のその他の理由であることが示唆された。

Caの濃集は、炭酸ガス通気に伴い炭酸イオンまたは重炭酸イオンが焼却灰粒子の表面に供給され、微細粒子中の水分に存在していたCaイオンがこれらのイオンと結合し、焼却灰粒子の表面部にCalciteが生成したためであると考えられた。Pbは硫化物もしくは硫酸塩の形態で存在し、化合形態の変化は特になく、また炭酸化によるPb不溶化の原因は、Calcite生成に伴う結晶内への取り込みもしくは吸着以外に、pHの低下等のその他の理由であることが示唆された。

3-2. 偏光顕微鏡による薄片観察

偏光顕微鏡による観察の結果、焼却灰粒子は全体的にガラスに富み、表面部に細粒の鉱物からなる層が観察された。また、炭酸化後の粒子の表面において図6に示すような光学的特徴から炭酸塩と思われる細粒の鉱物の集合体が認められた。

4. まとめ

炭酸化前後の焼却灰粒子の元素マッピングと薄片観察を行った結果、以下の知見が示された。

- (1) 炭酸化により、微細粒子部の表面にCaの濃集部位が発現した。その他の元素の分布、薄片観察及びX線回折の結果から、Calciteであると示唆された。
- (2) 各元素の分布から、Pbは炭酸化前後ともに、主にSと結合した状態で存在することが示唆され、またCalcite内部への取り込みや表面の吸着は認められなかった。

今後、さらなる薄片観察およびEPMAによる微小領域の化学組成の測定による炭酸化現象の解明を行う予定である。

【参考文献】

- 1) 本幡照文, 李政準, 張瑞娜, 崎田省吾, 島岡隆行: 焼却灰有効利用のための炭酸化による重金属の不溶化に関する基礎的研究, 環境工学研究論文集 VOL41, pp.459-467, 2004
- 2) 黒田吉益, 諏訪兼位: 偏光顕微鏡と岩石鉱物 第2版, 共立出版, 1983
- 3) 大寺泰輔, 島岡隆行, 中山裕文: 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, pp.473-479, 2003
- 4) 大渡俊典, 島岡隆行: 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, 平成15年土木学会西部支部研究発表会講演概要集VII, pp.B508-B509, 2004

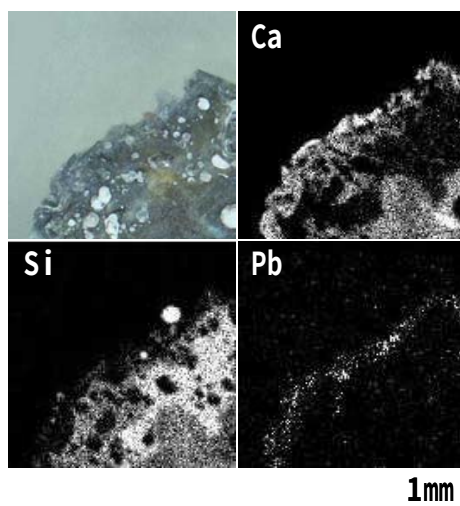


図3 炭酸化後の元素分布

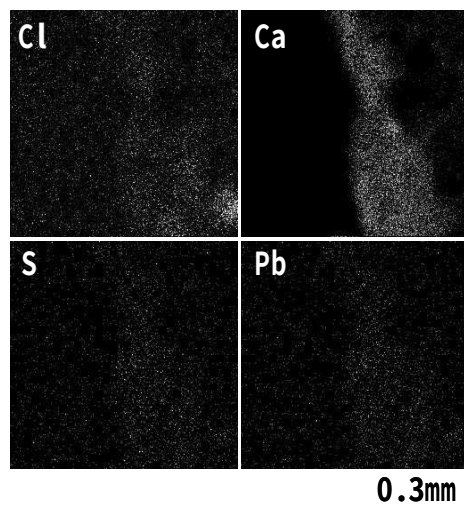


図4 炭酸化前焼却灰表層の元素分布

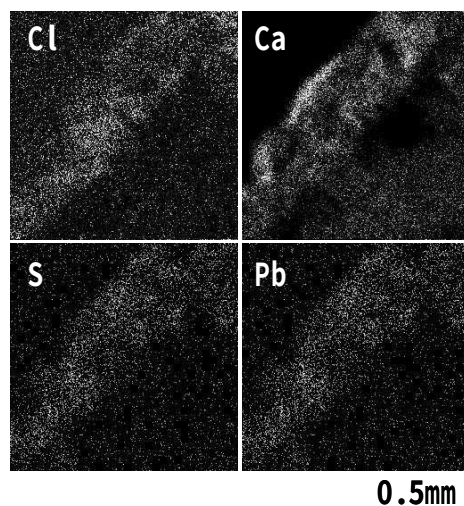


図5 炭酸化後焼却灰表層の元素分布

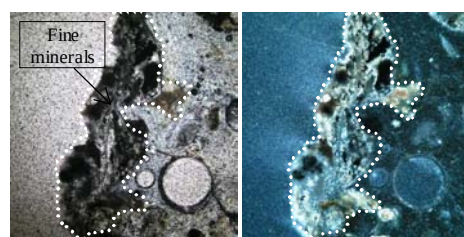


図6 Caに富む鉱物
(左: オープンニコル, 右: クロスニコル)