## 炭酸化に伴う都市ごみ焼却灰中の鉛の不溶化因子の解明

九州大学大学院工学府 学生会員 〇齊藤啓輔 九州大学大学院工学研究院 正会員 高橋史武 江藤次郎 島岡隆行

#### 1. はじめに

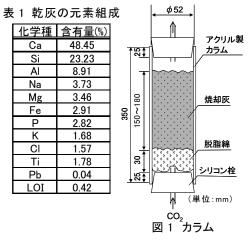
現在、わが国で進められている循環型社会の形成のためには、焼却灰の循環資源としての有効利用が課題となっている。焼却灰を土木資材として有効利用する場合、焼却灰に含有される Pb などの重金属を不溶化する必要がある。既往の研究  $^{1}$ )において、焼却灰の炭酸化処理により鉛の溶出が抑制されることが報告されている。鉛の溶出抑制の要因は未だ不明な点が多いが、要因として(1)炭酸カルシウムの生成による焼却灰粒子表面の被覆  $^{2}$ )、(2)炭酸鉛の生成による鉛の化合形態の変化  $^{3}$ )、(3)pH の低下による鉛塩の溶解度の低下  $^{3}$ )、(4)焼却灰中の鉱物表面への吸着、(5)表面積および細孔構造の変化などが考えられている。これらの要因が協奏的に働くために鉛の溶出抑制は複雑なメカニズムになっており、主たる要因がどの要因であるかは明らかにされていない。

そこで本研究では、焼却灰の炭酸化処理に伴う鉛不溶化の主たる要因を明らかにするため、炭酸カルシウムによる被覆、焼却灰中の鉱物表面への鉛の吸着、および炭酸鉛の生成による化合形態の変化に着目して実験を行った。

### 2. 実験概要

- (1) 試料: 〇清掃工場から採取した空冷焼却灰(以下、乾灰)、および乾灰を炭酸化処理した炭酸化処理 焼却灰(以下、炭酸化灰)を各実験に供した。〇清掃工場はストーカ式焼却炉を用いている。蛍光 X 線 分析によって求めた乾灰の元素組成を表 1 に示す。
- (2) 炭酸化処理: 乾灰を含水率 10%に調整し、アクリル製カラム (図 1) に自由落下により充填した (充填密度 0.18 g/cm³)。二酸 化炭素と窒素を混合することにより二酸化炭素濃度を 10%に調整し、500 ml/min の流量で 18 時間カラムへ通気させ、乾灰を炭酸化させた。また、通気の際、試料の乾燥を防ぐために、予め調整ガスを一旦蒸留水に通し、水蒸気飽和させた。なお、上記の炭酸化条件は、本幡らの炭酸化実験 1)での条件を参考に設定した。
- (3) 炭酸カルシウムによる粒子被覆の影響:炭酸化に伴い、炭酸カルシウムが生成し、焼却灰の表面を被覆することによる物理的要因によって鉛不溶化が起こると考えられている  $^{2)}$ 。そこで炭酸カルシウムによる被覆の影響を調べた。炭酸化灰を微粉砕することにより炭酸カルシウムに被覆されていない新たな表面が露出し、炭酸カルシウムによる被覆の影響を低減できると考えた(図  $^{2}$ )。乾灰および炭酸化灰を微粉砕し( $^{2}$ 0)。乾灰および炭酸化灰を微粉砕し( $^{2}$ 1)。乾灰および炭酸化灰を微粉砕し( $^{2}$ 1)。東灰および炭酸化灰を微粉砕し( $^{2}$ 2)。東京および炭酸化灰を微粉砕し( $^{2}$ 3)。
- (4)鉛の吸着の影響:炭酸化灰中の鉱物表面への鉛の吸着が鉛不溶化に与える影響を把握するため、2つの実験 A、B を行った(図 3)。 実験 A では、硝酸鉛溶液 100 mL (3 mg-Pb/L) と炭酸化灰 10 g を

ビーカーに入れ、自動微量滴定装置で pH 11 に調整しながら攪拌し、20、40、60、180、360 分後のろ液の鉛濃度を測定した。また、実験 A における沈殿物の生成量を把握するため、以下の通り実験 B を行った。蒸留水 100 mL と炭酸化灰 10g を用い、実験 A と同一条件、同一方法で溶出液を作成した。自然ろ過した溶出液 90 mL と硝酸鉛溶液 10 mL(30 mg-Pb/L)を混合、攪拌し、30 分間静置して沈殿物を生成させた。その後、混合溶液を再度自然ろ過し、ろ液の鉛濃度を測定した。実験 A での溶媒中の鉛の減少量から実験 B での溶媒中の鉛の減少量を差し引いて、炭酸化灰への鉛の吸着量を求めた。



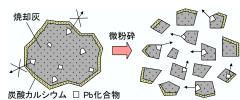


図2 微粉砕による炭酸化灰の変化モデル

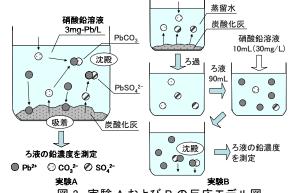


図3 実験 A および B の反応モデル図

(5) PbO の炭酸化処理に伴う形態変化:焼却灰中の鉛の化合形態として考えられる PbO、PbCl<sub>2</sub>、PbSO<sub>4</sub>から PbCO<sub>3</sub>への炭酸化反応について、反応ギブスエネルギーに着目して検討した。各鉛塩および二酸化炭素(もしくは炭酸)の標準生成ギブスエネルギー<sup>4)</sup>を考慮すると、PbO から PbCO<sub>3</sub>への反応が最も自発的に進むと予想された。そこで、焼却灰の炭酸化処理に伴う PbCO<sub>3</sub>生成の量論的な検討を行うため、PbO の炭酸化実験による検討を行った。PbO 試薬 30gを磁皿に採取し、密閉容器の中に設置した。密閉容器内に空気もしくは二酸化炭素(窒素で 10%に調整)を充填して密封し、18 時間または 7日静置した。密閉容器内に蒸留水を入れた磁皿も併せて設置し、試料の乾燥を防いだ。実験条件は表 2 の通りである。取り出した試料は凍結乾燥後に微粉砕し、XRD 分析によって鉛の化合形態を同定した。

### 3. 結果および考察

- (1) 炭酸カルシウムによる粒子被覆の影響:溶出試験の結果を図 4 に示す。炭酸化灰では、未粉砕試料の鉛溶出量が 0.13 mg/L に対し、粉砕試料では 0.21 mg/L であった。微粉砕により鉛溶出量が増加しており、微粉砕による表面積の増加、および炭酸カルシウムによる粒子被覆の影響の減少に起因すると考えられた。次に、炭酸化前後の粉砕試料を比較する。炭酸カルシウムによる被覆が鉛の不溶化に大きく影響を及ぼす場合、微粉砕した乾灰と炭酸化灰の鉛の溶出量に大きな差は生じないと予想された。しかし、実際には、炭酸化処理によって溶出量が 0.59 mg/L から 0.21 mg/L まで低下しており、炭酸カルシウムによる被覆は鉛の不溶化の主たる要因であるとは言えない。
- (2)鉛の吸着の影響:実験 A および実験 B における鉛濃度と鉛吸着量の変化を図 5 に示す。鉛濃度に関して初期濃度 3 mg/L からの変化を見ると、20 分経過後に実験 A では定量限界値 0.05 mg/L 以下まで減少したが、実験 B においても 0.18 mg/L まで減少した。このため、沈殿反応だけではなく、吸着反応も 20 分以内に平衡状態まで素

表 2 PbO の炭酸化実験条件

試料番号	ガス	含水率(%)	時間	
1	Air	10	18時間	
2	Air	10	7日	
3	10%CO <sub>2</sub>	10	18時間	
4	10%CO <sub>2</sub>	10	7日	

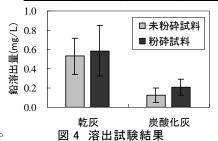


図 5 実験 A、B における鉛濃度および 鉛吸着量

3 4

時間(h)

表 3 鉛の化合形態の同定結果(XRD分析)

鉱物名	化学式	1	2	3	4	
Massicot	PbO	++	+	+++	++	
Litharge	PbO	+++	+++	+	+++	
Hydrocerussite	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	1	-	++	++	
Lead Oxide Carbonate Hydroxide	Pb <sub>10</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> O	+	+	++	++	

+++:5000以上、++:1000~5000、+:1000未満

早く進行していることが示唆された。20 分から 6 時間後の吸着量は  $1.0\sim2.0$  mg/kg 程度であった。一方、溶出試験結果では、炭酸化処理によって 4.0 mg/kg (0.4 mg/L) 程度溶出量が抑制されていた。以上のことから、吸着量は最大で溶出抑制量の約 50% と算定され、鉛の不溶化に対する吸着の影響は大きいと考えられる。主たる吸着部位は炭酸カルシウム表面であると考えられる 50 が、今後の検討を要する。

(3) Pb0 の炭酸化処理に伴う形態変化:表3に XRD 分析による鉛の化合形態の同定結果を示す。本研究における焼却灰の炭酸化処理と同条件(含水率10%、二酸化炭素濃度10%、反応時間18時間)の場合、塩基性炭酸鉛である Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>と Pb<sub>10</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>Oの X線回折強度のピークが検出され、ピーク強度を併せると約1,800 cps であった。塩基性炭酸鉛への形態変化を定量的に十分には把握できていないが、鉛の不溶化に対して塩基性炭酸鉛への形態変化の影響は量的に無視できない可能性がある。

# 4. まとめ

- 1) 炭酸カルシウムによる被覆の影響は、他の要因の影響と比べて、大きいとは言えない。
- 2) 炭酸化灰への鉛の吸着量は 0.7~2.1 mg/kg 程度であり、炭酸化処理によって不溶化した量の約 50% に相当する。故に、鉛不溶化に及ぼす吸着の影響は大きいと考えられる。
- 3) PbO の炭酸化処理により塩基性炭酸鉛が生成した。鉛の不溶化における塩基性炭酸鉛への形態変化の影響は量的に無視できない可能性があり、今後、塩基性炭酸鉛への形態変化を定量的に把握する必要がある。

[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,Vol.41,pp. 459-466,2004 2) 江藤次郎,原口崇,島岡隆行:埋立都市ごみ焼却残渣の炭酸化現象に伴う重金属溶出抑制,第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集,pp825-827,2006 3) 井澤琢磨,高岡昌輝:エージングによる都市ごみ焼却主灰中鉛の安定化機構の解明,第 17 回廃棄物学会研究発表講演論文集,pp819-821,2006 4) 日本化学会編:化学便覧(改訂第 4 版)基礎編 II,pp285-291,丸善,1993 5) 小林仁美,佐藤敬一,澤田清:炭酸カルシウムへの 2 価重金属イオンの吸着挙動,分析化学,第 53 巻第 2 号,pp101-107,日本分析化学会,2004