

炭酸化促進試験による都市ごみ焼却灰中 Pb の長期的溶出特性の変化について

九州大学大学院工学研究院 学生会員 ○王 媚

〃 正会員 張 瑞娜

〃 正会員 島岡 隆行

1. はじめに

都市ごみ焼却残渣は埋立廃棄物の主たる廃棄物であり、自然環境下での風化過程で様々な化学・物理反応、特に炭酸化反応および水和反応が生じている。都市ごみ焼却灰の炭酸化に関する研究事例が多いが、炭酸化に伴う焼却灰の Pb の長期的な溶出特性変化に関する研究は見当たらない。本研究では、都市ごみ焼却灰の埋立地における 20～30 年間といった長期的な風化過程を実験的に再現し、焼却灰中 Pb の長期的な溶出特性の変化を明らかにすることを目的とする。焼却灰の炭酸化促進試験を行い、炭酸化に伴う鉱物組成の変化を明らかにした。その中で、炭酸カルシウム(calcite)に着目し、炭酸化に伴う calcite 含有量の変化を求めると同時に、calcite 量の変化をもたらした要因について検討した。

2. 試料および実験方法

本試験では、0 清掃工場（ストーカ炉、130t/日）の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）を用いた。乾灰の性状として、表 1 に JLT46 号溶出試験の結果を示す。

炭酸化促進試験では、振動ミルで粉碎した乾灰と水を 1:20 の割合で混合したもの（以下、混合試料と呼ぶ）を、加熱式スターラーで攪拌(35℃、280 回/min)し、攪拌開始後 1, 3, 6, 12, 24, 48 時間経過時にそれぞれ混合試料を採取した（以下、通気前試料と呼ぶ）。その後、引き続き攪拌を継続しつつ、二酸化炭素(5ml/min)を通気させ、通気開始後 1, 3, 6, 12, 24, 72, 168 時間および 30, 60 日経過時にそれぞれ 40ml の混合試料を採取した（以下、通気試料と呼ぶ）。また、二酸化炭素通気試験と同時に、二酸化炭素を通気せず、攪拌のみを行った試験を 30 日間実施した（以下、無通気試料と呼ぶ）。

炭酸化に伴う Pb, Ca の溶出濃度変化を把握するために、通気前試料、無通気試料および通気試料の溶出液中の金属濃度を ICP-AES を用いて分析した。各試料をろ過して得られたろ過残渣の鉱物組成を X 線回折分析(XRD)にて分析し、試料中の炭酸含有量を定量化するため、ろ過残渣に対して熱重量(TG)分析を行った。

表 1 乾灰 JLT46 号溶出試験結果

pH	12.3			
炭素、窒素濃度(mg/L)	TC	TOC	IC	TN
	8.6	8.5	0.02	1.1
陰陽イオン濃度(mg/L)	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺
	690	<0.01	<0.01	1010
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺
金属濃度(mg/L)	420	180	8.8	1.6
	Ba	Al	Pb	Zn
	12.1	11.8	1.8	0.57
	Cr	Cu	Mo	Fe
	0.29	0.10	0.09	0.22
	Sb	Cd	Co	Ni
	0.05	<0.01	<0.01	<0.01

含有量を定量化するため、ろ過残渣に対して熱重量(TG)分析を行った。

3. 実験結果と考察

表 1 に挙げる金属の通気前試料、通気試料および無通気試料の溶出濃度を調べた結果、Pb の溶出濃度変化と類似した重金属は Ca であった。

3.1 Pb の溶出特性の変化 図 1 に通気前試料、通気試料および無通気試料の pH と、Pb および Ca の溶出濃度の経時変化を示す。

(1) 通気前試料 pH はあまり変化しなかった。Pb の溶出濃度は 12 時間目から 24 時間目にかけて急激な上昇がみられ、その後低下した。Ca の溶出濃度には大きな変化がみられなかった。

(2) 無通気試料 Pb の溶出濃度に大きな変化がみられた。1 時間目では 1.23mg/L であったが、6 時間目には 0.57mg/L まで低下し、その後上昇するが 168 時間目には再び下がり始め、30 日目においては最低濃度の 0.15mg/L を示した。Ca の溶出濃度は、700mg/L 前後を示していたが、30 日目で 330mg/L まで急激に低下した。

(3) 通気試料 pH は通気後 1 時間で直ちに 6.8 まで低下し、その後大きな変化はみられなかった。Pb の濃度は、通気後 1 時間で直ちに 0.01mg/L 以下まで低下した。この原因として、CO₂ の通気により溶液中の pH が急速に低下したこと、および PbCO₃ の生成や calcite の生成による Pb の吸着や共沈の影響が考えられる。1 時間目以降では、pH に大きな変化はみられず、Pb の濃度は増加し続けた。Ca 濃度は通気後 1 時間目で最も低い値となった。ここで、Ca 濃度が低下した主な原因は、Ca イオンが calcite として沈殿したためと考えられた。1 時間目以降では、Pb 濃度の上昇とともに

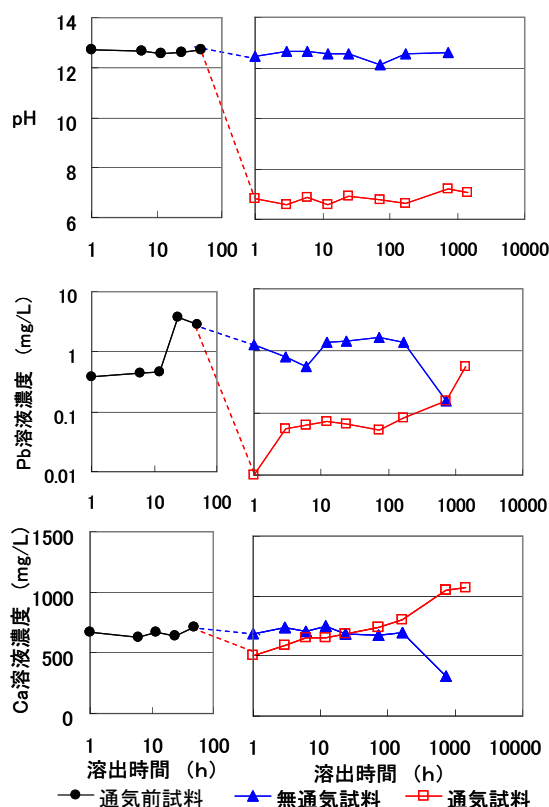


図 1 pH、Pb、Ca 溶出濃度の変化

表2 乾灰と通気試料のXRD分析結果

主	鉱物名	化学式	乾灰	1h	3h	6h	12h	24h	72h	168h	30d	60d	主要鉱物 強度(cps)	微量鉱物 強度 (cps)	表示 符号
主 要 鉱 物	Calcite	CaCO ₃	+	+++++	+++++	++++	+++++	+++++	++++	++++	+++	+++	1000以下	100以下	-
	Calcium Silicate Oxide	CaSiO ₃	++++	++	++	+	+	+	++	+++	+++	+	1000-2000	100-200	+
	Plagioclase	Na(Si ₃ Al)O ₈ -CaAlSi ₂ O ₆	++	+	+	+	-	-	+	+	+	+	2000-3000	200-300	++
微 量 鉱 物	Calcium Sulfate Hydrate	2CaSO ₄ ・H ₂ O	++++	+++	+++++	++++	+++	+++	+++++	+++	++++	+++	3000-4000	300-500	+++
	Friedel's salt	Ca ₂ Al(OH) ₆ Cl(H ₂ O) ₂	++	++	+	+	++	++	+	+	+	++	4000-5000	500-700	++++
	Hydrocalumite	Ca ₂ Al(OH) ₆ Cl・2H ₂ O	++	++	+	+	+	+	+	+	+	++	5000-6000	700-1000	+++++
	Lime, syn	CaO	+++	+++	++	++	+++	+++	++	+++	++	+++	6000以上		+++++
	Portlandite, syn	Ca(OH) ₂	+++++	++	+	++	++	++	++	++	++	++			
	Sinjarite, syn	CaCl ₂ ・2H ₂ O	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++			

* h: 時間, d : 日数

に、Ca濃度の上昇がみられた。これは、過
量な二酸化炭素を通気したことにより、
calciteとPbCO₃が溶解しやすい形態に変化
したものと推察される。

3.2 Pbの溶出特性に影響を及ぼすCa系鉱物の組成変化 3.1 で述べたように、Pbの
溶出濃度とCaの溶出濃度には関連性がみ
られた。そこで、Pbの溶出特性に影響を及
ぼすと考えられるCa系鉱物の組成変化を
分析した。表2にXRD分析によって同定さ
れたCa系鉱物およびそのピーク強度を示
す。式(1)～(10)は、同定されたCa系鉱物
と二酸化炭素との反応式を、既往研究^{1)~3)}から抜粋したものである。

CaSO₄ + CO₃²⁻ → CaCO₃ ↓ + SO₄²⁻ ¹⁾ ・ ・ (1) 0.5Ca₂SiO₄ + CO₂ → CaCO₃ ↓ + 0.5SiO₂ ¹⁾ ・ ・ (2) Ca(Al₂Si₂)O₈ + CO₂ + 2H₂O → CaCO₃ ↓ +
0.5Al₂Si₂O₅(OH)₄ ¹⁾ ・ ・ (3) CaO・Al₂O₃・CaCl₂・10H₂O + CO₂ → 3CaCO₃ ↓ + 3CaCl₂ + 2Al(OH)₃ + 29H₂O ²⁾ ・ ・ (4) H₂O + CO₂ → H₂CO₃ ³⁾ ・ ・
(5) H₂CO₃ → H⁺ + HCO₃⁻ → 2H⁺ + CO₃²⁻ ³⁾ ・ ・ (6) CaO + CO₂ → CaCO₃ ↓ ³⁾ ・ ・ (7) Ca(OH)₂ + CO₂ → CaCO₃ ↓ + H₂O ³⁾ ・ ・ (8)
Ca²⁺ + CO₃²⁻ → CaCO₃ ↓ ³⁾ ・ ・ (9) Ca²⁺ + HCO₃⁻ → CaCO₃ ↓ + H⁺ ³⁾ ・ ・ (10)

上記の式は calcite の生成反応に関する式である。炭酸化によって Calcite が生成し、Pb の溶出濃度が減少すると考えら
れているが、3.1 では過量な二酸化炭素を通気すると Pb の溶出濃度が再び増加した。この現象は、式(11)、(12) で表される
calcite の可溶化反応により、calcite に吸着、共沈していた Pb が再溶出したものと考えられる。



炭酸化過程では calcite に関連する生成、溶解反応が数多かったことがみられ、炭酸化含有量を定量化するため、TG
分析を行った。一部結果を図2に示す。A領域での重量減少は、主に炭酸塩の分解、脱炭酸によるものである。この重量
減少率とXRD分析における calcite のメインピークの強度を表3に示す。重量減少率と通気時間の関係をみてみると、通
気1時間目で通気前の3.2%から10.3%に増加し、その後一旦減少し、また増加し、通気24時間目において重量減少率
は11.2%と最も大きかった。通気24時間目以降、重量減少率は減少し続け、通気60日目で最低の4.4%に達した。重量
減少率とXRD分析による calcite のメインピークの強度の相関係数は0.89であり、両者には高い相関がみられた。この
ことから、A領域は calcite の分解領域であることが確かめられた。

CO₂の過量な通気で、calciteの生成と溶解反応が発生した。calcite含有量の変化は、Pbの溶出濃度に影響を与えるこ
とを明らかになった。

4. まとめ

本研究では、乾灰の炭酸化促進に着目し、焼却灰中Pbの長期的な溶出特性に及ぼす影響を明らかにすること目的とした。
Pbの溶液濃度は、通気1時間後が一番低く、72時間目から増加する結果が得られた。また、Pbの溶出濃度の経時変化は
calcite含有量の変化と反対の傾向を示した。その原因として、通気後1時間目でCaが解けにくい形態calciteになり、そ
の後CO₂の過量な通気とともにcalcite沈殿中のCaがCaイオンに変換し、Pbの溶出濃度に影響を与えたと推測された。炭酸
化促進試験によって、Pbの溶出濃度が一旦減少し、再びPbの濃度が増加した現象は、埋立地での都市ごみ焼却灰の風化に
おける重金属の安定性を考える上で必要がある。

【参考文献】 1) G. R. Woolley, J. J. J. M. Goumans, P. J. Wainweight (Eds): WASTE MATERIALS in CONSTRUCTION, Elsevier, Amsterdam, 2000. 2) 小林一輔: コンクリートの炭酸化に関する研究, 土木学会論文集, No・433, Vol. 15, pp. 1-14, 1991. 3) M. Fernández Bertos, S. J. R. Simons, C. D. Hills, P. J. Carey: A Review of Accelerated Carbonation Technology in the Treatment of Cement-based Materials and Sequestration of CO₂, Journal of Hazardous Materials, B112, pp. 193-205, 2004.