一般廃棄物焼却飛灰粒子の表面形状および元素組成に関する研究

九州大学工学部 学生会員 ○澤田 貴矢 九州大学大学院工学研究院 正会員 高橋 史武 フェロー会員 島岡 降行

1. はじめに

一般廃棄物を焼却処理する過程で発生する飛灰には,有害性重金属が高濃度に含有されている。飛灰は「廃棄物 の処理及び清掃に関する法律施行規則」により特別管理一般廃棄物に指定されており、同法律において指定された 中間処理による不溶化処理が義務付けられている。しかし、法律において規定されている中間処理技術があるにも 関わらず、中間処理された飛灰から重金属が基準値以上の濃度で溶出した事例が報告されている¹⁾。より確実な飛 灰の不溶化処理技術の開発と確立が必要である。本研究では飛灰粒子の溶出挙動と物理的性状(表面形状と表面元 素分布)との関係を明らかにすることを目標に、キレート処理前後、及び両者が高含水状態に曝される前後での差 異を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)を用いて観察,検討した。

2. 実験概要

2-1 実験試料: A市B清掃工場で平成21年10月27日に採取された、キレート処理前後の飛灰2種類(未処理灰 と処理灰) を実験に供した。

2-2 環境省告示 46 号溶出試験: 重量比で、試料1に対して純水10を加えた(混合液量 500ml 以上)。振とう機(200 回転/分) で 6 時間振とうした。振とう後、10 分以上静置し、上澄み液を $0.45 \mu m$ のメンブレンフィルターでろ過 し、ろ過残留物を凍結乾燥したものを試料として用いた。

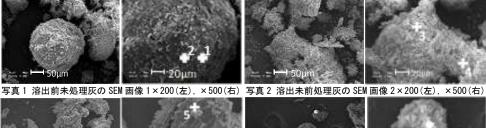
SEMによる飛灰の表面観察:各試料の表面形状と元素組成を確認するために、SEM(島津製作所、SS-550)と SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いて、溶出試験前後の未処理灰、処理灰それぞれの粒子の 表面観察と表面元素分析を行った。

3. 実験結果と考察

3-1 未処理灰と処理灰の比 較:未処理灰の SEM による表 面観察写真(200倍,500倍) を写真 1~3 に、SEM-EDX によ る表面元素分析の結果を表 1 に示す。元素分析は500倍写 真の十字点で示した場所を対 象とした(以降の項目につい ても同様)。写真1より基礎と なる大きな粒子(分析番号1) に小さな粒子(分析番号2)が 付着していることが確認でき, 元素分析結果からも両者は全 く別の元素組成を有している ことが分かる。また、写真2 は溶出試験前未処理灰中で最

も多く観察された形状である。分析番号3,4の結 果より, 形状が類似しており, かつ近い場所に存 在する粒子同士は,元素組成も同様な傾向にある と考えられる。写真3の表面が滑らかな粒子は、 分析番号 5 で示されるように炭素が主元素である ことから未燃分であると考えられる。

写真 4~6 に処理灰の写真を,表 2 に表面分析結 果を示す。分析番号7より写真4近辺の表面に付 着している粒子は CaO や CaCl₂を主成分とするも



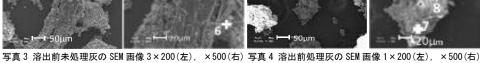


写真 5 溶出前処理灰の SEM 画像 2×200(左), ×500(右) 写真 6 溶出前処理灰の SEM 画像 3×200(左), ×500(右) 表 1 表面元素分析結果 (分析番号 1~観察番号 6)

| 分析番号 | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 元素名 | Wt% | At% |
| С | 7.42 | 13.68 | 7.1 | 14.93 | 4.2 | 10.32 | 4.46 | 10.14 | 46.85 | 70.19 | 11.56 | 24.40 |
| N | _ | _ | _ | _ | _ | _ | 2.36 | 4.62 | _ | _ | _ | _ |
| 0 | 28.64 | 39.62 | 14.73 | 23.27 | 8.26 | 15.21 | 15.9 | 27.16 | 7.75 | 8.73 | 9.47 | 15.00 |
| Fe | 5.8 | 2.3 | 2.3 | 1.04 | 1.29 | 0.68 | 1.59 | 0.78 | _ | _ | _ | _ |
| Zn | _ | _ | _ | _ | 4.94 | 2.23 | 5.79 | 2.42 | 8.55 | 2.36 | 5.60 | 2.18 |
| Na | 5.25 | 5.06 | 15.98 | 17.56 | 12.54 | 16.05 | 5.31 | 6.32 | _ | _ | 5.63 | 6.20 |
| Mg | 0.42 | 0.38 | 0.21 | 0.22 | 0.24 | 0.28 | 1.59 | 1.79 | 0.56 | 0.42 | 5.02 | 5.30 |
| Al | 20.94 | 17.18 | 2.4 | 2.25 | 0.46 | 0.49 | 2.24 | 2.27 | 0.54 | 0.36 | 3.06 | 2.87 |
| Si | 17.47 | 13.77 | 5.88 | 5.3 | 1.15 | 1.21 | 2.6 | 2.53 | _ | - | 14.68 | 12.82 |
| Р | _ | _ | _ | _ | _ | _ | 0.86 | 0.77 | _ | - | - | _ |
| S | 0.91 | 0.62 | 4.68 | 3.7 | 4.56 | 4.19 | 2.44 | 2.08 | | - | 1.30 | 1.03 |
| Cl | 4.91 | 3.06 | 21.23 | 15.15 | 37.39 | 31.06 | 19.81 | 15.28 | 22.68 | 11.52 | 25.74 | 18.38 |
| K | 2.7 | 1.53 | 15.85 | 10.25 | 12.76 | 9.61 | 12.41 | 8.67 | 3.26 | 1.50 | 8.86 | 5.76 |
| Ca | 5.63 | 3.11 | 9.77 | 6.16 | 12.41 | 9.11 | 15.91 | 10.85 | 10.00 | 4.48 | 9.07 | 5.75 |
| Ti | | _ | _ | _ | _ | | 6.84 | 3.9 | _ | | | |

のであると推測される。また分析番号8では角がとれ た直方体形状の粒子を分析した。分析結果では C1 が 突出した値を示している。形状特性から NaCl か KCl だと予想されたが、NaやKがC1と同程度は存在して いないため今後の検討が必要である。分析番号9は処 理灰のみに見られる針状結晶であり,形状および元素 組成からエトリンガイト(3CaO・A1₆O₃・3CaSO₄・32H₆O) だと考えられる。分析番号 10 周辺の粒子は処理灰の 大部分で見られるものであり、CaやSiを主元素とす

表面元素分析結果 (分析番号 7~観察番号 12) 分析番号 元素名 Wt% At% Wt% At% Wt% At% Wt% At% Wt% At% 2.56 5.53 14.56 33.46 1.32 3.06 24.19 46.99 11.89 0.64 1.28 Ν 23.74 38.48 3.30 20.33 35.53 26.01 5.28 1.10 1.12 1.72 29.93 36.39 1.43 7.82 9.45 9.79 8.45 6.21 1.44 1.42 14.78 1.26 | 1.26 | 1.09 | 17.78 | 15.50 | 0.66 1.56 1.13 0.51 0.45 62.96 49.03 13.62 56.04 36.87 7.80 4.66 8.33 5.88 36.05 8.05 3.78 4 02 1 59

る鉱物群である。分析番号 11 は直方体形状, また元素組成から NaCl, KC1 を主成分とする粒子であり、分析番号 12 も同様の理由で NaC1 を主 とする粒子であると考えられる。未処理灰と処理灰を比較すると処理灰 に特有な形状を持つ粒子が多く、組成上でも Ca や S が明らかに多い結 果となった。これはキレートの主成分に硫黄が含まれていることを鑑み ても、キレート処理の影響であると考えられる。

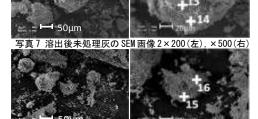
3-2 **未処理灰の溶出試験前後での比較**:溶出試験を一回行った後の未 処理灰の SEM による表面観察写真 (200 倍, 500 倍) を写真 7, 写真 8 に、SEM-EDX による表面元素分析の結果を表 3 に示す。分析番号 13 は小

さな針状結晶が薄く広がっている部分であり、分析番号 14~16 は溶出 試験後の未処理灰内で多く見られ、かつ平均的な大きさの針状結晶であ る。これは溶出試験前の処理灰で見られた針状結晶よりも小さく、元素 組成の比率が少し異なることが確認された。溶出試験後の未処理灰は試 験前に比べて、針状結晶が生成し、表面元素組成で S や Ca が増加する 違いが見られた。これは溶出試験により一部元素が溶出し、残った元素 が再結晶化したことが原因ではないかと考えられる。

3-3 処理灰の溶出試験前後での比較:溶出試験を一回行った後の処理 灰の SEM による表面観察写真(200倍,500倍)を写真 9,写真 10に, SEM-EDX による表面元素分析の結果を表 4 に示す。分析番号 17 において 分析した比較的大きな針状結晶は大きさ,形状,元素組成から溶出試験 前に存在していた針状結晶の不溶物であると予想される。この粒子は存 在数が少なく, その理由としては溶解した, もしくはより小さな針状結 晶に埋もれてしまった等が考えられる。分析番号 18 は針状結晶に覆われ ていない部分を観測したものであり、これまで観察してきた球状結晶に 比べ P がやや多いことが特徴である。分析番号 19 は溶出試験後に増えた 小さい針状結晶であり、エトリンガイトに近い組成を示すものの A1 と Ca がやや多い結果となった。分析番号 20 では針状結晶が付着している 基礎部分を分析しているが、A1、Ca、O、Si を主成分としており分析番号 13 に近い組成である。このことから基礎部分だと認識していた箇所がよ り細かい針状結晶の集まりであったことが示唆される。以上より溶出試 験前後で処理灰にもともとあった針状結晶が減少し、より細かい針状結 晶が大量生成したという違いが表れた。

4. まとめ

(1) 飛灰内では基礎となる大きな粒子に小さな粒子が付着して存在し



溶出後未処理灰の SEM 画像 2×200(左). 表 3 分析番号 13~観察番号 16 の表面元素分析結果

| 元素名 | 13 | | 14 | | 1 | 5 | 16 | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Wt% | At% | Wt% | At% | Wt% | At% | Wt% | At% |
| С | 4.88 | 9.37 | 14.44 | 26.90 | 3.97 | 8.52 | 6.45 | 11.77 |
| 0 | 29.26 | 42.18 | 27.69 | 38.71 | 23.86 | 38.44 | 40.09 | 54.94 |
| F | 3.77 | 4.57 | | | | | | |
| Na | 4.33 | 4.36 | 1.78 | 1.73 | 1.77 | 1.98 | 2.21 | 2.11 |
| Mg | 1.52 | 1.46 | | | | | | |
| Al | 8.62 | 7.36 | 3.61 | 2.99 | 6.38 | 6.08 | 5.78 | 4.70 |
| Si | 7.55 | 6.20 | 2.61 | 1.88 | 13.43 | 11.94 | 3.12 | 2.43 |
| S | 6.70 | 4.82 | 3.13 | 2.41 | 2.40 | 1.93 | 7.95 | 5.44 |
| CI | 4.59 | 2.98 | 1.96 | 1.24 | | | 1.77 | 1.10 |
| Ca | 29.12 | 16.75 | 41.07 | 22.96 | 48.19 | 31.05 | 32.48 | 17.76 |
| Fe | | | 3.71 | 1.48 | | | | |

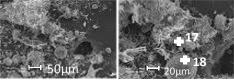


写真 9 溶出後処理灰の SEM 画像 2×200(左), ×500(右)

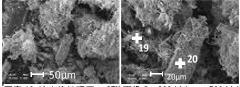


写真 10 溶出後処理灰の SEM 画像 2×200(左), ×500(右) 表 4 分析番号 17~観察番号 20 の表面元素分析結果

| 元素名 | 17 | | 18 | | 1 | 9 | 20 | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Wt% | At% | Wt% | At% | Wt% | At% | Wt% | At% |
| С | 3.36 | 6.48 | 7.10 | 12.99 | 6.52 | 13.59 | 2.72 | 5.53 |
| 0 | 36.86 | 53.47 | 39.38 | 54.10 | 24.35 | 38.12 | 27.27 | 41.74 |
| Na | ı | I | ı | ı | 1.66 | 1.82 | 1.89 | 2.02 |
| Mg | ı | ı | ı | ı | 1.76 | 1.81 | ı | _ |
| Al | 10.26 | 8.82 | 4.10 | 3.34 | 7.27 | 6.74 | 15.41 | 13.98 |
| Si | ı | I | 2.15 | 1.68 | 4.25 | 3.79 | 17.08 | 14.90 |
| Р | ı | I | 8.50 | 6.03 | _ | - | ı | _ |
| S | 14.39 | 10.41 | 5.12 | 3.52 | 8.87 | 6.93 | ı | _ |
| Pb | | - | | | 2.68 | 0.32 | | _ |
| Ca | 35.32 | 20.45 | 34.01 | 18.66 | 42.91 | 26.80 | 36.01 | 22.00 |

ている。(2) キレート処理によってエトリンガイトの針状結晶が生成される。(3) 溶出試験により処理灰、未処理 灰双方で細かい針状結晶が生成された。溶出試験の回数を重ねることによって、この他にどのような変化が表れる のかが今後の研究課題である。

〈参考文献〉1)肴倉ら:有機物溶媒抽出法によるキレート処理飛灰中重金属形態変化の解明,第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集,pp.882-884,2003