

都市ごみ焼却飛灰中鉛のジオポリマーによる不溶化処理 Immobilization of Lead in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash by Geopolymer

塩田憲司*, 中村尊郁, 藤森崇, 大下和徹, 高岡昌輝

京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻, 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 4

Kenji Shiota*, Takafumi Nakamura, Takashi Fujimori, Kazuyuki Oshita, Masaki Takaoka

Graduate School of Engineering, Kyoto University, 4, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto, 615-8540, Japan

1 はじめに

家庭から排出される都市ごみを熱処理した際に生じる残渣である都市ごみ焼却飛灰は、ダイオキシン類や重金属類といった数多くの有害物質を含むため、それらを無害化処理の後埋め立てなどの最終処分に供される。重金属類の無害化処理にはキレート処理やセメント固化などが行われるが、前者はキレート剤が高価、後者は生産による二酸化炭素排出量が多いことから、低環境負荷な無害化処理の開発が重要である。

ジオポリマーはアルミノケイ酸塩とアルカリ溶液の反応で生じる固化体である[1]。比較的入手しやすい材料を混合し、数十°Cの加温雰囲気下に静置することで反応が進行し固化体となることから、廃棄物熱処理残渣をアルミノケイ酸塩の代替物に用いることでその無害化処理法のひとつとして注目されている。例えば、石炭灰を用いて作成されたジオポリマーの物理的・化学的特性について多くの研究があり、石炭灰中重金属類の溶出抑制が可能とされる[2,3]。一方、都市ごみ焼却飛灰を用いた例はほとんどない[4,5]。ジオポリマーによる重金属類の溶出抑制機構については pH、Na⁺、Cl⁻、Si/Al 比、空隙など[2-5]により考察されてきた。重金属の溶出には、それ自体の化学状態も重要と考えられるが、ジオポリマー中重金属類の化学状態に関する知見はほとんどない。X線吸収微細構造(XAFS)はジオポリマー中重金属類の化学状態の分析に有用と考えられるが、適用例は極めて少なく [6]、特に実際の廃棄物を用いたジオポリマー中の重金属に対しては皆無である。

鉛は、都市ごみ焼却飛灰中に数千 mg/kg 含まれ、最も多く存在する有害重金属類のひとつである。鉛を適切に無害化できれば、都市ごみ焼却飛灰の資源化もさらに容易になると期待される。本研究では、都市ごみ焼却飛灰中鉛について、低環境負荷な処理としてジオポリマーに注目し、鉛の安定性評価および安定化機構を調査した。安定性評価は、条件を変えて作成したジオポリマーに対して環境庁告示第 46 号による試験[7]により、ジオポリマーからの鉛の溶

出を調べることにより行った。安定化機構は、鉛の溶出量に差異のあるジオポリマーに対し、鉛の XAFS 分析により考察した。

2 実験

都市ごみ焼却飛灰(以下飛灰)はストーカ炉式都市ごみ焼却施設のろ過式集塵装置において捕集されたものを用いた。

ジオポリマーの作成は以下のとおりである。アルミノケイ酸塩(以下フィラー)としてケイ酸アルミニウムまたはメタカオリンと飛灰を質量比 1:1 で混合したものを用いた。これを、アルカリ剤として 14mol/L 水酸化ナトリウムおよび水ガラスを質量比 1:1 で混合したものと、質量比を 0.45~0.5 で混合し 105°Cの雰囲気中で 24 時間静置した。

ジオポリマーからの鉛の溶出は、環境庁告示第 46 号[7]の試験(以下溶出試験)を行い、検液を得た。飛灰中の鉛は、硝酸、塩酸、フッ酸の混酸を用いて飛灰を分解し、検液を得た。これらの検液中鉛の定量には ICP-AES(Intrapid Duo, Thermo Electron)または ICP-MS(HP4500, 横河アナリティカルシステムズ)を用いた。鉛の安定性の評価には、溶出試験検液中の鉛濃度および以下に示す溶出率により行った。

$$\text{溶出率 (wt\%)} = \frac{\text{溶出試験による鉛溶出量}}{\text{試料の鉛含有量}} \times 100 \quad (1)$$

飛灰中鉛およびジオポリマー中鉛の L_{III} 端 XAFS 分析は、PF BL-12C において多素子 Ge 半導体検出器を用いた蛍光法により行った。スペクトルの解析には、REX2000 ver.2.5.5(株式会社リガク)を用いた。

3 結果および考察

飛灰および各ジオポリマーの鉛含有量および溶出率を表 1 に示す。飛灰自体の溶出率は 40.2 wt%であったが、各ジオポリマーではそれよりも溶出率を抑えることができていた。今回作成した条件では、アルカリ剤に対するフィラーの質量比が 0.50 であるジ

表 1 飛灰およびジオポリマーの主な性状

試料名	フィラー成分	フィラー/アルカリ剤 質量比	鉛含有量 (mg/kg)	鉛溶出率 (wt%)	溶出試験検液中 鉛濃度(mg/L)	pH
飛灰	-	-	820	40.2	33	-
ジオポリマー1	ケイ酸アルミニウム+飛灰	0.45	185	5.8	0.023	13.21
ジオポリマー2	ケイ酸アルミニウム+飛灰	0.50	205	0.02	<0.0073	13.13
ジオポリマー3	メタカオリン+飛灰	0.50	205	0.01	<0.0073	13.22

いずれも1:1

ジオポリマー2 およびジオポリマー3 において、それぞれ 0.02 および 0.01 wt% であり、鉛の溶出が非常に抑制されていた。また、これら 2 つのジオポリマーでは、溶出試験検液中の鉛濃度が 0.0073mg/L 未満であり、基準値 0.01mg/L を満たしており、ジオポリマー中において鉛が溶出しにくい安定な状態で存在していると考えられた。フィラーに用いたアルミノケイ酸塩による違いは明瞭ではなかった。ジオポリマー1 は 2 や 3 に比べフィラー量が少ないため、ジオポリマー骨格の形成がそれらよりも少なかった可能性があった。

飛灰および各ジオポリマー中鉛の L_{III} 端 XANES スペクトルを図 1 に示す。飛灰中鉛の主な化学状態は $PbCl_2$ であり、過去の報告と同様であった[8,9]。ジオポリマー中鉛は $PbSiO_3$ と非常に類似したスペクトルであり、ケイ酸塩に近い化学状態で存在していると考えられた。各ジオポリマー間では、スペクトルに明確な差は見られなかった。

Lancellotti ら[4]は 2 種類の都市ごみ焼却飛灰を用いたジオポリマーを作成し、EN12457 による重金属の溶出試験を行った。鉛の溶出についてはそれぞれその基準を満たしていたが、Na が少なく Al が多い飛灰を用いた方の鉛の溶出が少なかった。これは、ジオポリマー構造が強くなる傾向や、塩化物や炭酸塩のような溶出性の高いイオン成分が少ないからと推測しているが、鉛自体の化学状態については言及や調査は行われていなかった。今回、鉛の化学状態を XAFS により直接観察すると、飛灰では主に塩化物であったが、ジオポリマー化するとケイ酸塩に近い化学状態に明瞭に変化しており、それがジオポリマーによる鉛の安定化機構のひとつと考えられた。

4 まとめ

都市ごみ焼却飛灰を用いたジオポリマーについて、作成条件によっては鉛の溶出を 0.02wt%以下に抑えることができ、溶出試験検液中鉛濃度も基準をみたした。XAFS 分析から、飛灰中では塩化物であった鉛がジオポリマー中ではケイ酸塩へと変化していることがわかった。

謝辞 (オプション)

本研究を行うにあたりご協力下さいました自治体および企業、XAFS の測定では PF スタッフの皆様

は大変お世話になりました。どうもありがとうございました。

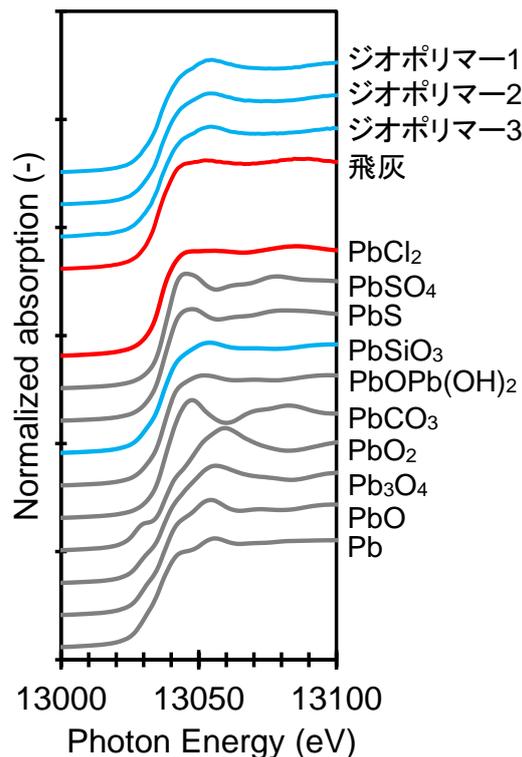


図 1 飛灰およびジオポリマーの Pb- L_{III} 端 XANES スペクトル

参考文献

- [1] J. Davidovits, *J. Therm. Ana.* **35**, 429 (1989)
- [2] M. Izquierdo *et al.*, *J. Hazard. Mater.* **166**, 561 (2009)
- [3] X. Guo and H. Shi, *J. Mater. Civ. Eng.*, 491 (2013)
- [4] I. Lancellotti *et al.*, *Waste Manag.* **30**, 673 (2010)
- [5] L. Zhen *et al.*, *Chemosphere* **79**, 665 (2010)
- [6] H. Takeda *et al.*, *Ceram. Int.*, **40**, 6503 (2014)
- [7] 環境省, 環境庁告示第 46 号
<http://www.env.go.jp/kijun/dojou.html>
- [8] M. Takaoka *et al.*, *Phys. Scr.*, **T115**, 943 (2005)
- [9] A. Funatsuki *et al.*, *Anal. Sci.*, **28**, 281 (2012)

* shiota.kenji.4x@kyoto-u.ac.jp