

蔵本康宏 (Yasuhiro KURAMOTO)

Abstract

Understanding the dominant forms of heavy metals in flyash generated from municipal solid waste incinerator is inevitable for the reuse or recycling of flyash. Chemical forms of heavy metals were estimated using Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), sequential extraction procedure, X-ray diffraction and thermo-dynamics study. The dominant zinc compounds in fly ash were $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and ZnO . Lead compounds were PbCl_2 , PbCO_3 , PbO , etc. The dominant copper compound was CuO . Chemical form of cadmium in flyash of dry process flue-gas treatment ($\text{Cd(OH)}_2, \text{CdO}$) was different from that of wet process flue-gas treatment ($\text{CdSO}_4, \text{CdCl}_2$).

key words: Flyash, Heavy Metal, ESCA, Sequential Extraction Procedure

1. 研究の背景

ごみ焼却飛灰は焼却灰に比べ、亜鉛、鉛、銅、カドミウムのような有害重金属を高濃度に含有しているため、「廃棄物の処理および清掃に関する法律」により、特別管理一般廃棄物の指定を受けた。そのため、飛灰は直接埋め立て処分を行うことが禁止され、熔融固化法、セメント固化法、薬剤処理、酸抽出処理のいずれかによって中間処理をすることが義務づけられている。最近では最終処分場への負担を軽減する一助として、都市ごみ焼却によって発生する焼却飛灰および焼却灰を再資源化し、有効利用することが求められている。また焼却飛灰や熔融飛灰には、枯渇が懸念されている重金属類が濃縮されており、飛灰の処理あるいは飛灰からの有価金属の回収を適切に行うためには、金属の形態を明らかにしておくことが必要である。

2. 研究内容

2-1 目的

本研究の目的は、ごみ焼却飛灰および熔融飛灰中に含まれている亜鉛、鉛、銅、カドミウムの化学形態の推定方法を提案することである。そこで、本研究ではX線回折法、熱力学、X線光電子分光分析(ESCA)、逐次抽出法といった複数の手法によって焼却飛灰20種と熔融飛灰5種の重金属の化学形態を推定した。

2-2 結果

(亜鉛)

ESCAの結果から亜鉛は、 ZnCl_2 や $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のような化合物では存在せず、焼却飛灰の粒子の表面付近では、 $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$ や $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ といった化合物で存在し、粒子内部では ZnO または Zn で存在していることが示された。また逐次抽出の結果からもこれらの存在が推定された。また熱力学からは燃焼室出口付近の雰囲気では ZnO 、 ZnSO_4 、 $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ が存在することが示さ

れた。X線回折からはいくつかの試料で ZnO 、 $Zn(OH)_2$ が同定された。以上のことから、焼却飛灰中の亜鉛は集じん装置や排ガス処理装置の違いに関わらず、亜鉛の単体や酸化物、硫酸塩、塩基性炭酸塩という形態で存在していることが推定された。さらにその機構といえ、燃焼室付近で存在している Zn や ZnO が飛灰に取り込まれ、煙道を経て表面が $ZnSO_4$ や、 $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ に変化していったと考えられた。溶融飛灰についても焼却飛灰とほぼ同様のことがいえた。

(鉛)

鉛は、焼却飛灰では逐次抽出によって PbO_2 が最も割合の大きい形態であるという結果となった。 PbO_2 は $290^\circ C$ で分解して PbO になるため、煙道での存在は考えられないが、捕集されてからその形態になっているのかもしれない。しかしESCAでは $PbCl_2$ や $PbCO_3$ 、 $PbO \cdot Pb(OH)_2$ 、 PbO などが推定された。また熱力学より、燃焼室出口付近では $PbO \cdot PbSO_4$ や $PbSO_4$ で存在しやすいという結果が得られた。鉛に関しては多くの形態が推定された。溶融飛灰でも多くの形態が推定された。

(銅)

逐次抽出では $Cu(OH)_2$ の割合が大きいという結果が得られたが、 $Cu(OH)_2$ は常温で CuO に分解するという性質なので、この形態はあり得ないだろう。ESCAでは CuO 、 $CuCl$ 、 Cu 、 Cu_2O 、 CuS が推定された。熱力学から燃焼室出口付近では CuO で存在するという結果が得られたことを考えると、炉の出口で CuO で存在していたものが、そのままの形態で含まれているといえた。また一部には HCl の影響を受けて $CuCl$ になったものもあると考えられた。

(カドミウム)

カドミウムは逐次抽出法では乾式および半乾式排ガス処理焼却飛灰ではおもに $Cd(OH)_2$ または CdO で存在し、湿式排ガス処理焼却飛灰では $Cd(NO_3)_2$ または $CdSO_4$ 、 $CdCl_2$ といった形態で存在している割合が大きいことが示された。また熱力学では CdO が燃焼室出口付近で存在しやすいことがわかった。このことからカドミウムは炉の出口では CdO で存在し、煙道で冷やされると SO_x 、 HCl などと反応し、 $CdSO_4$ や $CdCl_2$ になる。そして消石灰の吹き込みがあると、 $Cd(OH)_2$ または CdO といった形態に変化すると考えられた。溶融飛灰については、逐次抽出法による推定しか行っていないため、はっきりとしたことはいえないが、溶融飛灰は蒸留水によって抽出される形態である $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ または $CdSO_4$ 、 $CdCl_2$ の割合が多く、おもにこれらの形態で存在していると考えられた。