

飛灰中重金属の薬剤添加・加熱による安定化およびその化学形態の同定  
 Stabilization Mechanisms of Heavy Metals in Fly Ash by Addition of Chemical Agent and Heating

村上健彦 (Takehiko Murakami)

論文要旨：飛灰中重金属を薬剤処理、加熱処理、両者を組み合わせた処理をおこなうことによって、安定化することを目的とした。薬剤には  $\text{Na}_2\text{S}$ 、リン酸系薬剤、キレート系薬剤を用いた。安定化の評価は逐次抽出法によりおこなった。また、安定化処理飛灰中の重金属の化合物形態を X 線吸収微細構造 (XAFS) によって同定した。何も添加しないでも  $700^\circ\text{C}$  以上で 30 分間窒素雰囲気中で加熱をおこなうことで、Cu、Zn、Cd は有機/硫化物態への分画が増え、安定化されていた。このとき XAFS によってこれらの重金属は硫化物になっていることが同定された。 $\text{Na}_2\text{S}$  を添加・加熱することでもっとも安定化効果があったのは Cu だった。リン酸系薬剤は Pb に効果が高く、キレート系薬剤は Cu、Cd、Pb に効果が高かったが、これら 2 つの薬剤では、加熱は逆効果あるいは効果がなかった。

キーワード：飛灰、重金属、薬剤処理、加熱処理、逐次抽出法、X 線吸収微細構造

**Abstract :** In order to stabilize heavy metals in MSWI fly ash, treatment with chemical agent ( $\text{Na}_2\text{S}$ , phosphate agent, chelating agent) and heating was investigated. Stabilization effect of each treatment was evaluated by sequential extraction. Chemical forms of heavy metals in treated fly ash were identified by X-ray absorption fine structure (XAFS). When fly ash was heated with no chemical agent at the condition of over  $700^\circ\text{C}$  for 30 minutes in  $\text{N}_2$  atmosphere, Cu, Zn, Cd were stabilized. XAFS analysis showed that these heavy metals changed their chemical forms to sulfide. Treatment with  $\text{Na}_2\text{S}$  and heating was extremely effective to Cu. Phosphate agent was effective to Pb. Chelating agent was effective to Cu, Cd, and Pb. However, heating was not effective or brought about adverse results when phosphate agent and chelating agent were used.

KEY WORDS : Fly Ash, Heavy Metal, Chemical Agent, Heating, Sequential Extraction, XAFS

1. はじめに

本研究の目的は、ごみ焼却飛灰中に含まれている重金属を薬剤処理、加熱処理、それらを組みあわせた処理によって安定化し、処理前後の重金属の化学形態変化から、その安定化機構を解明し、評価をおこなうことである。対象とした重金属は、Cu、Zn、Cd、Pb である。

それぞれの処理による安定化効果を評価する方法として、逐次抽出法を用いた。その結果と化合物試薬を飛灰に混合して逐次抽出した結果を比較することで、化合物形態を推定した。さらに安定化処理前後の重金属の化合物形態を X 線吸収微細構造 (XAFS) によって同定した。最後に逐次抽出による推定結果と XAFS による同定結果を比較した。

2. 安定化処理飛灰の逐次抽出

(1) 加熱による処理

飛灰に何も添加せず窒素雰囲気中で 30 分間加熱処理をおこなった結果、Cu、Zn、Cd は  $700^\circ\text{C}$  以上で有機/硫化物態への分画が増え、安定化されていた (図 1)。Pb は変化が少なかった。

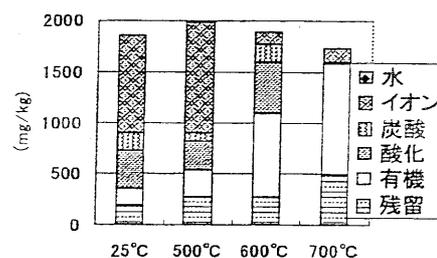


図 1 加熱処理飛灰中 Cu

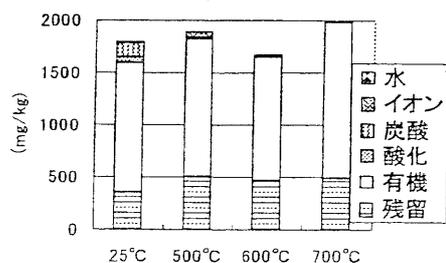


図 2  $\text{Na}_2\text{S}$  添加加熱処理飛灰中 Cu

(2)Na<sub>2</sub>S 添加・加熱による処理

飛灰に Na<sub>2</sub>S を添加することでもっとも安定化効果があったのは Cu で、常温でほとんどが有機/硫化物態に分画されていた (図 2)。Zn、Cd も加熱することで有機/硫化物態が無添加の場合よりも増えていた。Pb は効果が少なかった。

(3)リン酸系薬剤添加・加熱による処理

リン酸系薬剤を添加することでもっとも安定化効果があったのは Pb で、常温でほとんどが有機/硫化物態以降に分画されていた (図 3)。Cu、Zn は常温でやや安定化効果がみられたが、加熱は逆効果であった。Cd には効果がみられなかった。

(4)キレート系薬剤添加・加熱による処理

キレート系薬剤を添加することでもっとも安定化効果があったのは Cu で、常温でほとんどが有機/硫化物態に分画されていた。Zn は加熱することで有機/硫化物態が無添加の場合よりも増えていた。Cd と Pb は常温で安定化されたが、加熱は逆効果であった (図 4)。

3. XAFS による化合物形態の同定

安定化処理前後の飛灰中重金属の化学形態を X線吸収微細構造 (XAFS) によって同定した。XANES スペクトル (図 5) から、元飛灰中では Cu は Cu(OH)<sub>2</sub> や CuCl、Zn は ZnCl<sub>2</sub> や ZnS、Cd は CdCl<sub>2</sub> が主に存在していると同定された。また、700°C 以上に加熱した飛灰中では、Cu、Zn、Cd の主な形態が硫化物だと同定された。Na<sub>2</sub>S 添加飛灰中でも各重金属は硫化物だと同定された。しかし、リン酸系薬剤を添加してもリン酸塩になったと同定されたのは Cu だけであった。

4. 逐次抽出法による形態推定と XAFS による形態同定の比較

逐次抽出法による化学形態の推定と XAFS による同定の整合性をみると、部分的には合致していたが、逐次抽出では化合物をしぼりきれない場合や、合致しない場合があった。しかし、XANES スペクトルの変化と、逐次抽出法での分画のされ方の変化の対応はよくとれており、逐次抽出法での推定精度の向上は可能だと考えられた。

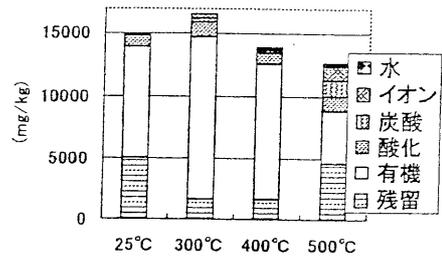


図 3 リン酸系薬剤添加  
加熱処理飛灰中 Pb

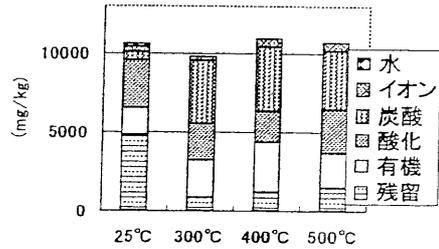


図 4 キレート系薬剤添加  
加熱処理飛灰中 Pb

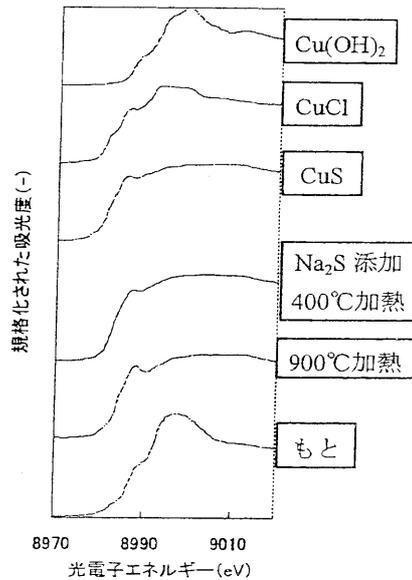


図 5 Cu の K 吸収端  
XANES スペクトル