

名古屋大学図書



20106724

**硫化物化によるヘテロ廃棄物の重金属資源回生型無害化処理**

**(研究課題番号 13450316)**

平成 13 年度～平成 14 年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2))

研究成果報告書

平成 15 年 3 月

研究代表者 松田 仁樹

(名古屋大学難処理人工物研究センター)

## はしがき

近年、高度技術社会の発展に伴い、プラスチックや排水などの様々な金属元素を含む廃棄物が増加している。これらの廃棄物は、焼却処理や凝集沈殿処理などの中間処理を経て、主に有害な重金属を含む飛灰やスラッジの形態で排出されるが、これらの最終処分（埋立）後の処分場からの重金属流出による環境汚染が社会問題となっている。一方、資源的側面においては、現状で埋め立てされている飛灰などの廃棄物に含まれている鉛や銅、亜鉛は、いずれもその残余年数が石油に匹敵するほど短い重金属資源であると報告されている。したがって、このような廃棄物中の重金属を完全固定化・埋立するのではなく、再資源化の可能な形態で自然界に貯蓄する資源再生型重金属処理法が必要とされる。

本研究では、このような廃棄物中の重金属を硫化物化し不溶化することによる無害化処理を提案する。多くの重金属に共通した特徴:1)硫化物の溶解度が他の化合物と比較して極度に小さいこと、2)地中での存在形態(鉱石)が硫化物であることを鑑みると、含有重金属の硫化物化は、不溶化の観点からも環境保全の観点からも有効な重金属溶出抑制方法であると考えられる。また、本硫化物化法に必要な硫黄源として、金属精錬や石油精製から発生する硫化水素を酸化処理して得られる回収硫黄を用いる。現在、回収硫黄はその需要が少ないため有効利用が求められており、本研究ではこれらの廃棄物同士の組み合わせによる革新的な処理法の確立を目指す。

本報告書では、都市ごみ等の廃棄物溶融処理から排出された飛灰を対象として、硫黄との加熱混練による重金属固定化の検討を行った結果を報告する。具体的には、重金属の硫黄による硫化物化についてのX線回折を用いた固体試料の定性分析、処理飛灰の環境庁告示13号溶出試験による溶出抑制効果などを中心に実験的検討を行った結果について述べる。

本報告書が重金属含有廃棄物処理の新たな展開を切り開くことになれば幸いである。

名古屋大学図書



20106724

## 研究組織

研究分担者：松田仁樹（名古屋大学難処理人工物研究センター・教授）

研究分担者：田中 拓（名古屋大学難処理人工物研究センター・講師）

研究分担者：小澤祥二（名古屋大学難処理人工物研究センター・助手）

## 研究経費

平成 13 年度                    11800 千円

平成 14 年度                    1300 千円

計                                13100 千円

## 研究発表

### (1)学会誌発表

1) 論文題目：Immobilization of lead compounds involved in fly ash by mixing with asphalt, sulfur and sodium hydroxide

著者名：K. Sawada, H. Matsuda, M. Mizutani

掲載学会誌：Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 34,  
pp. 878-883 (2001)

2) 論文題目：硫黄と水酸化カルシウムとの混練処理による飛灰中に含まれる鉛の硫化物固定化

著者名：澤田佳代，神田真吾，松田仁樹，水谷 眞

掲載学会誌：化学工学論文集（掲載予定）

3) 論文題目：廃プラスチックを硫化物化媒体/固化材とした飛灰中鉛化合物の固定化

著者名：澤田佳代，神田真吾，松田仁樹

掲載学会誌：化学工学論文集（掲載予定）

### (2)口頭発表

1) 発表題目：アスファルトと硫黄による溶融飛灰中の重金属固定化

発表者および共同研究者：澤田佳代，小澤祥二，松田仁樹，水谷 眞，  
松原雅人，日高節夫

発表学会：第 32 回化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集，p. 969 (1999)

- 2) 発表題目: Immobilization of Heavy Metals by Asphalt-Sulfur -Sodium Hydroxide Mixture  
発表者および共同研究者: K. Sawada, S. Ozawa, H. Matsuda, M. Mizutani  
発表学会: Recovery, Recycling, Re-integration 5th World Congress and Trade Show (R' 2000),  
abst No. 200 (2000)
- 3) 発表題目: 鉛化合物の不溶化に及ぼす NaOH/S 混合比の影響  
発表者および共同研究者: 澤田佳代, 小澤祥二, 松田仁樹, 水谷 眞,  
伊藤 譲  
発表学会: 第 33 回化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, p. 949 (2000)
- 4) 発表題目: 硫黄・アスファルトを用いた溶融飛灰処理技術  
発表者および共同研究者: 澤田佳代, 小澤祥二, 松田仁樹, 水谷 眞  
発表学会: 5<sup>th</sup> 資源循環型生産システム(IMS)・シンポジウム講演集,  
pp. 185-190 (2000)
- 5) 発表題目: Immobilization of heavy metals involved in fly ash by mixing with asphalt, sulfur  
and sodium hydroxide  
発表者および共同研究者: K. Sawada, S. Ozawa, H. Matsuda, M. Mizutani  
発表学会: Proceedings of International Congress on Material for Advanced Technologies  
(ICMAT) 2001, vol. 2, pp. 33-39 (2001)
- 6) 発表題目: アスファルトと硫黄による飛灰中重金属の固定化に及ぼす混練温度の影響  
発表者および共同研究者: 澤田佳代, 小澤祥二, 松田仁樹, 水谷 眞  
発表学会: 第 34 回化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, p. 189 (2001)
- 7) 発表題目: 硫化物化による焼却灰中の鉛の無害化リサイクル処理  
発表者および共同研究者: 澤田佳代, 神田真吾, 小島義弘, 松田仁樹,  
水谷 眞  
発表学会: 化学工学会環境部会若手研究者・学生によるリサイクルに関するポスタープレゼンテ  
ーション, (2002)
- 8) 発表題目: 硫黄と水酸化カルシウムによる飛灰中重金属の硫化固定化  
発表者および共同研究者: 澤田佳代, 神田真吾, 小島義弘, 松田仁樹,  
水谷 眞  
発表学会: 第 35 回化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, p. 225 (2002)

- 9) 発表題目：廃プラスチック固化と硫化物化による飛灰中重金属の固定化  
発表者および共同研究者：澤田佳代，神田真吾，小島義弘，松田仁樹  
発表学会：第 35 回化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集，p. 227 (2002)
- 10) 発表題目：Stabilization of Lead Chloride in Fly Ash by Dry Sulfuration  
発表者および共同研究者：K. Sawada, H. Matsuda, M. Mizutani  
発表学会：Proceedings of Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE) 2002, vol. 1, pp. 733-740 (2002)
- 11) 発表題目：硫黄を用いた飛灰中重金属の硫化固定化処理  
発表者および共同研究者：澤田佳代，神田真吾，小島義弘，松田仁樹，  
水谷 眞  
発表学会：化学工学会四日市大会研究発表講演要旨集，p. 77 (2002)
- 12) 発表題目：アスファルト・硫黄・水酸化カルシウムを用いた飛灰中重金属の無害化処理  
発表者および共同研究者：澤田佳代，神田真吾，小島義弘，松田仁樹，  
水谷 眞  
発表学会：第 13 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 II，pp. 850-852 (2002)
- 13) 発表題目：飛灰中に含まれる多成分重金属の硫化物固定化  
発表者および共同研究者：澤田佳代，小島義弘，松田仁樹，水谷 眞  
発表学会：化学工学会第 68 回年会（発表予定）

# 序章

## 硫化物化によるヘテロ廃棄物の

## 重金属資源回生型無害化処理

### 1. 持続可能な社会と廃棄物問題

我が国において、1960年代の高度経済成長に端を発し、人類に様々な利便性の向上をもたらしてきた「大量生産・大量消費・大量廃棄型」社会経済システムは、自然環境から資源を採取し、自然環境に不要物を排出することで成立している。近年、この大量生産・消費・廃棄型社会が人類の利便性の向上と引き替えに自然環境にもたらしてきた自然の有する能力限界を超えた環境負荷が、エネルギー・鉱物資源の枯渇問題のみではなく、地球温暖化や砂漠化、酸性雨、オゾンホールなどの様々な地球規模の環境問題となって現れ始めた。この地球環境問題は、1972年にスウェーデンで開催された国連環境会議(ストックホルム会議)において認識され始め、その20年後(1992年)のブラジル・リオデジャネイロでの国連環境開発会議(地球サミット)において、世界180か国の参加の下、持続可能な開発の達成を誓約する「環境と開発に関するリオ宣言」やその具体的行動計画である「アジェンダ21」が採択され、持続可能な開発を進めることが人類の安全で繁栄する未来への道であるとの共通認識が得られた。しかしながら、持続可能な開発の達成は容易ではなく、今年(2002年)8-9月に南アフリカ共和国・ヨハネスブルグにおいて開催された持続可能な開発に関する世界首脳会議(ヨハネスブルグサミット)においては、地球温暖化、森林保護、有害物質などの様々な問題に対して議論がなされたが、会議の大目標であるアジェンダ21の実施に対する各国の同意には、今一步、至らなかった。

持続可能な開発は、地球の持つ能力以上に天然資源の利用を増やすことなく、世界全体の人々の生活を質的に向上させることを求めることであり、このためには1)経済成長と公平性、2)天然資源と環境の保全、3)社会開発の3分野において世界各国が行動を統合する必要があるとされている<sup>2)</sup>。この3分野のうちの1つである天然資源と環境の保全の観点から、我が国では、2000年6月より循環型社会基本法が施行され、循環型社会の形成に向けた統合的な取り組みが開始された。この法律は、廃棄物等の発生量が増大し、資源の循環利用が十分に行われていない状況を鑑み、廃棄物・リサイクル対策を総合的かつ計画的に推進するための基盤を確立することを目標としている。この法律の施行に伴って、廃棄物処理法(廃棄物の処理及び清掃に関する法律、1976)や容器包装リサイクル法(容器包装に係る分別収集及び再商品化の促進等に関する法律、1997)、資源有効利用促進法(資源の有効な利用の促進に関する法律、2001)などの個別のリサイクル法が次々と制定、改正され、この循環型社会基本法の枠組みによって体系化されている。また、ドイツにおいても1991年施行の

包装廃棄物規制令に続いて、廃棄物の減量・リサイクル推進のための総合的法律である循環経済・廃棄物処理法が1996年10月より施行されており、国際的な視点において最も進んだ国と言われている。このような廃棄物に対する世界的な取り組みは、今世紀、人類が目標とする持続可能な社会の構築のために必要とされる最重要テーマである。

## 2. 都市ごみ焼却飛灰

### 2.1 日本における都市ごみ発生量とその処理法

2000年度の我が国のマテリアルバランスをみると、社会経済活動に伴って18.4億トンに及ぶ自然界からの資源採取を含め、21.3億トンの資源が国内外から投入されている<sup>3)</sup>。その投入量の約5割が蓄積され、わずか約1割程度が再生利用されているが、依然として約4割がエネルギー消費や廃棄物という形態で環境中に排出されている。このうち、一般廃棄物(都市ごみ)については、平成元年度(1992年度)以降、年間約5000万トンの排出量が続いている<sup>3)</sup>。一方、一般廃棄物に対する最終処分地の残余年数は、平成11年度(1999年度)で全国平均12.3年と言われており<sup>3)</sup>、国土の狭い我が国では、最終処分地の新規確保が非常に困難であるため、排出された一般廃棄物の70%以上が減容化を目的として直接焼却されている<sup>4)</sup>。

### 2.2 都市ごみ焼却飛灰の発生とその問題

一般に、都市ごみの焼却による減容化率はおよそ90-95%(減量化率で約80-90%)とされており<sup>5)</sup>、約10-20%の焼却残さ(灰)が発生する。現在、都市ごみ焼却はストーカー式焼却炉<sup>6)</sup>もしくは流動床炉を用いて行われているが、ストーカー炉では焼却残さのうち約90%が主灰として残り、約10%が焼却飛灰に移行し集塵装置で補修される<sup>7)</sup>。この飛灰中には、焼却炉内で揮発した鉛、銅、亜鉛などの有害重金属ならびにダイオキシン類が含まれている<sup>8-11)</sup>ことから、これら有害成分を無害化するための飛灰処理技術は必須とされている。

### 2.3 都市ごみ焼却飛灰に含まれる重金属

**Table 1** に都市ごみ焼却飛灰ならびに後述する都市ごみ焼却飛灰溶融飛灰組成の一例を示す。一般に、都市ごみ焼却飛灰中には、鉛、銅、亜鉛などの重金属が数百-数千mg/kg、水銀やカドミウムなども微量に含まれている。亜鉛や銅などは人間の必須元素である一方、過剰に摂取すると急性中毒や代謝異常をもたらすことが知られている。また、鉛、カドミウム、水銀などは非必須元素であり、カドミウムによるイタイイタイ病、水銀の水俣病のように多くの健康被害をもたらす<sup>12-13)</sup>。したがって、1992年の改正廃棄物処理法(廃棄物の処理及び清掃に関する法律)によって特別管理一般

廃棄物に指定され、直接埋立が禁止された。

重金属の使用用途を **Table 2** に示した<sup>14)</sup>。鉛は自動車用鉛蓄電池、はんだなど、亜鉛はめっき、銅は電気工業製品などに主に用いられる一方で、これらの重金属は顔料やプラスチックの安定剤としても用いられている。鉛蓄電池の鉛の回収などは比較的容易であるが、めっきや顔料などの用途で用いられたプラスチックなどの製品中に複合的・化学的に取り込まれている重金属の分別は不可能なため、都市ごみとして排出される廃棄物中にもこれらの重金属元素が含まれることになる。また、近年、塩化ビニルなどの塩素系プラスチックの使用ならびにその廃棄が増加している。焼却過程において、これらの有機塩素化合物から分解した塩化水素が、同じく廃棄物に含まれる重金属と反応して塩化金属を生成する。一般に重金属塩化物は沸点・融点の低いため、焼却炉内温度(1073K程度)でも揮発し、飛灰として灰分と共に集塵機で回収される<sup>15)</sup>。

また、都市ごみ中のプラスチックや厨芥類、紙などに含まれる塩素や硫黄成分に由来して発生する塩化水素や二酸化硫黄などの酸性ガスに対する排ガス処理が行われている。現在、我が国で行われている排ガス処理の約 80%は、粉末消石灰などのアルカリ剤の吹き込みによる乾式処理であると言われている<sup>9)</sup>。この乾式処理では、アルカリ剤の吹き込みの後に集塵を行うため、吹き込まれたアルカリ剤によって捕集される焼却飛灰の量は飛散ダストの 2-3 倍になり<sup>16)</sup>、また、この飛灰に水に浸した場合の溶出液の pH は、含有される鉛、亜鉛などの重金属がより溶出しやすい高い値を示すことが知られている<sup>9,17)</sup>。

## 2.4 世界的視野での都市ごみ焼却飛灰処理技術の必要性

我が国の 70%以上という焼却率は欧米の先進国と比較して非常に高い値である<sup>18)</sup>。この理由としては、前述の国土面積の問題のみならず、降雨量の違いも一因を担っている。温帯湿潤気候に属する日本は、年間 1,714mm の降雨量があるのに対し、欧米の多くでは 1,000mm 未満の地域が多い。したがって、欧米諸国では埋立処分場を、有害物質の環境中への拡散媒体となる水の影響を受けにくい比較的安全な廃棄物の受け皿と考えることができる。また、欧米では埋立処分場を分解過程のコントロールが可能な生物学的反応槽と考える古典的な思想があることも理由として挙げられる。しかしながら、今世紀、その発展が注目されているアジアの国々の多くが、温帯湿潤もしくは熱帯雨林気候に属し、日本同様の国土・経済発展事情を有していることから、今後、これらの国々においても都市ごみの焼却率は高まり、我が国同様の性状ならびに危険性を有する都市ごみ焼却飛灰が発生するものと推測される。したがって、都市ごみ焼却飛灰処理技術は世界的な視野に立っても必要不可欠な技術であるものと思われる。

## 3. 都市ごみ焼却飛灰処理

### 3.1 都市ごみ焼却飛灰に関する法規制



都市ごみ焼却飛灰中に含まれる重金属の有害性は、その含有量ではなく、環境庁告示第13号溶出試験法によって得られた重金属の溶出量によって評価されると廃棄物処理法(廃棄物の処理及び清掃に関する法律)により定められている。

## 3.2 飛灰処理法

現在、我が国において導入もしくはその検討がなされている主要な都市ごみ焼却飛灰中の重金属およびダイオキシン類の処理方法を Table 4 に示す。重金属を対象とした厚生大臣が定めたいじん処理法として、溶融固化、セメント固化、薬剤処理、溶媒抽出の4方法が厚生省告示第194号に挙げられている。それぞれの処理法の概要ならびに特徴を以下に示す。

### a. 溶融固化<sup>5,19-22)</sup>

溶融固化法は、1800K 程度の溶融炉を用いて飛灰を溶融することによって、飛灰中に含まれるシリカ・アルミナなどが溶融して生成するガラス質のスラグ中に重金属を閉じこめる方法である。近年、石油や都市ガスバーナーを用いた表面溶融炉、石炭を熱源とするシャフト式溶融炉<sup>22)</sup>、電気を用いたアーク加熱やプラズマ加熱式溶融炉など、種々の溶融炉が開発・実用化されている<sup>5)</sup>。この方法の長所として、生成スラグ中の微視的な網目構造に重金属が取り込まれるため、重金属閉じ込め効果が高いこと、さらに、生成スラグを路盤材やタイルなどの原料として有効利用できることが挙げられる。また、溶融場においてダイオキシン類などを含む飛灰中の有害有機物の分解が可能であるといった長所も挙げられる。一方、処理に膨大なエネルギーを消費すること、高温炉内で揮発した重金属を高濃度で含有する溶融飛灰(Table 1)の発生が飛灰溶融処理の課題として挙げられる。

### b. セメント固化<sup>23-25)</sup>

セメント固化法は、セメント、水と共に飛灰を常温で混練することによって、セメント成形体中に飛灰を閉じ込める方法である。この方法は、処理操作が簡易かつ経済的であることから古くから有害廃棄物の固化法として用いられてきた。しかしながら、この方法は外部との重金属の接触面積を減少させることによる物理的な封止であるため、重金属の溶出抑制効果が他の方法に比べて弱いという短所を有している。

### c. 薬剤処理<sup>26-30)</sup>

薬剤処理法は、液体キレート剤(主にジチオカルバミン酸系化合物)と飛灰を常温で混練することによって、飛灰中の重金属の溶解度を低下させ不溶化させる方法である。一般に、重金属の封止効果が高いとされているが、キレート剤が高価であるといった問題点が挙げられ、さらにこの方法による処理物の長期的な重金属溶出抑制効果について検討が必要であるとされている。また、現在使用している薬剤の殆どが処理過程において、催奇形性を有する有害な二硫化炭素を発生させることが明らかとなったため、厚生労働省から今年(2002年)2月18日付けで、施設の改善もしくは薬剤の変更などによる安全策を講じるように起案書が通達された。

### d. 溶媒抽出法<sup>31-32)</sup>

溶媒抽出法は、主に硫酸や硝酸などの酸を用いて、飛灰中の重金属をいったん溶出させ、硫化ナトリウム、キレート剤などの薬剤を添加することによって不溶化し、補足する方法である。この方法では、溶出液のpH調節をしながら薬剤を添加することで金属ごとに分離回収できるというメリットがある。しかしながら、現段階では回収金属に比べ、設備の運転および排水処理コストが非常に高いという短所があり、実用化には至っていない。

### 3.3 飛灰処理の現状と動向

1997年1月28日の厚生省によるダイオキシン対策ガイドライン(ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン)によって、飛灰に含まれるダイオキシンの処理法として溶融固化法および加熱脱塩素化処理が推奨された。これに伴い、現在、都市ごみ焼却飛灰の処理は、これまでのセメント固定化による埋立処分から、重金属固定化およびダイオキシン類の分解が可能な溶融固化に移行しつつある。この溶融固化法の増加に伴い、前述の重金属を高濃度に含有する溶融飛灰の発生量の増加が予測される。溶融飛灰については、先の厚生大臣が定めたばいじんの処理方法(厚生省告示第194号)で、セメント固化、薬剤処理、溶媒抽出のいずれかによって処理を行うように定められており、溶融飛灰の再溶融は認められていない。溶融飛灰は、重金属および塩化ナトリウム等の塩類を多く含むことから、従来のセメント固化法ではこれらの塩がセメントの水和を阻害し、重金属の封じ込めが困難である。したがって、現在、キレート剤もしくはセメント・キレート剤併用による固定化処理が溶融飛灰処理の主流となっている。しかしながら、キレート剤処理およびセメント固化は、溶融飛灰に対しても前述の都市ごみ焼却灰処理における問題と同様の問題を有している。

### 3.4 循環型社会適合型飛灰適正処理の指針

Fig. 1<sup>3)</sup>に主要なエネルギー資源・鉱物資源の残余年数を示す。銀の残余年数23年を筆頭に、30年前のオイルショックの頃からその枯渇が騒がれている石油の残余年数40年に匹敵するほど、鉛、銅、亜鉛などの飛灰に含まれる重金属の残余年数は極めて少ない。本章の冒頭で述べたように、地球の持つ能力以上に天然資源の利用を増やすことなく、世界全体の人々の生活を質的に向上させるという持続可能な社会の構築は、今世紀における世界共通の課題である。したがって、埋立処分が廃棄物の最終処分であるという現状の大量生産・消費・廃棄型社会における埋立処分に対する思想を根本的に覆し、近い将来の資源枯渇の事態に備えた資源保管としての中間処分に埋立処分を位置づけるといった持続可能な社会型思想へと思想転換を図ることが、今後、廃棄物処理分野において必須とされると確信する。この資源保管庫としての循環型社会に適合した埋立処分思想の下では、飛灰は飛灰に含まれる重金属を回収が困難な形に完全固定化・埋立されるのではなく、来る資源枯渇の事態に備えて重金属資源を回収できる形で安全に保管される必要がある。また、保管処理に必要な物質を廃棄エネルギーや廃棄物等で賄うことにより、新たな天然資源の利用を増やさないことも重要であるといえる。しかしながら、現状の飛灰処理法は3.2で示したようにいずれも資源性

および安全性などに何らかの問題点を有し、この循環型社会適合型飛灰適正処理としてふさわしいとは言い難い。

## 4. 重金属硫化物化による自然環境調和飛灰安定化処理の新規提案

### 4.1 本提案法の概要

本提案飛灰処理法は、硫黄を用いて飛灰中に含まれる重金属を硫化物化することで不溶化し、耐水性のアスファルトなどの有機高分子化合物で固化することによって、物理的・化学的の両面から飛灰中重金属の完全な溶出防止を図る新しい技術である。

#### 4.1.1 硫化物化による化学的固定化

Table 5 に飛灰中に含まれる有害金属の各種化合物ごとの溶解度<sup>33)</sup>を示す。都市ごみ中に含まれる重金属は炉内で発生した塩化水素などによって低沸点の塩化金属となって揮発するため、飛灰中には主に酸化物や溶解度の高い塩化物の形態で含まれる<sup>34)</sup>。3.1 節で述べたように、都市ごみ焼却飛灰中の有害性は、その重金属含有量ではなく、重金属の溶出量によって評価されるため、溶解度の高い重金属塩化物を不溶化する必要がある。一方、同表から塩化金属と比較して硫化金属の溶解度はいずれも極めて小さいことが分かる。本法では、この硫化物の不溶性に着目し、飛灰中の重金属を硫黄と共に混練することで硫化物化し、化学的に固定化することを考案した。

#### 4.1.2 アスファルト・プラスチックによる物理的固定化

また、本提案法では、飛灰および生成重金属硫化物の物理的な拡散を防止するために、固化能力の優れた撥水性のアスファルトやプラスチックなどの有機高分子化合物と共に混練を行う。アスファルトやプラスチックを用いた飛灰処理は古くから検討されてきた<sup>23-25,35-40)</sup>。特にアスファルト固化については、同じ物理的封止を目的としたセメント固化法に比べて塩類の封止効果が非常に優れている<sup>41)</sup>ことから、極めて厳重な固定化能力が必須とされる低レベル核廃棄物の固定化処理に用いられている。また、1970-1980年代にかけて、実際にアスファルト固化を都市ごみ焼却飛灰処理に一部適用していたようである。しかしながら、セメント固化が常温で処理を行えるのに対し、アスファルト固化では常温では固体のアスファルトを軟化させるために 353K 程度の加熱を必要とすること、1992 年の法改正に伴って重金属の埋立基準が厳しくなったことによる物理的封止効果のみでの飛灰処理が困難となったことなどを受け、化学的封止効果を有するキレート剤との併用が可能なセメントが固化材の主流となり、現在ではアスファルト固化技術は都市ごみ焼却飛灰処理に用いら

れなくなった。本法では、このアスファルトやプラスチックなどの有機高分子化合物の優れた固化性に着目し、融解した有機高分子化合物中で硫黄と飛灰を混練することによって重金属の硫化物化と固化による化学的・物理的重金属封じ込めを同時に行う。

## 4.2 本提案法の環境調和性

### 4.2.1 余剰材料の利用

本提案法によって都市ごみ焼却飛灰を処理するために必要な物質は、硫化物化のための硫黄および固化材としてのアスファルトやプラスチックなどの高分子化合物である。硫黄やアスファルトは以下に示すように石油精製の副産物であること、一方、プラスチックとしては未利用なまま埋め立てされている廃プラスチックを用いることで、新たな天然資源の利用を増やさない環境負荷の少ない飛灰処理技術と成り得るものと思われる。

#### a. 硫黄

現在、硫黄は主に石油精製の脱硫工程においてクラウス反応によって製造されている。我が国では、この回収硫黄の供給量が硫黄需要量を遥かに上回っており、世界的にも同様の傾向が見られる<sup>42)</sup>。これまで我が国はこの供給過多な硫黄を中国に輸出することでバランスを保ってきた。中国では日本から輸入した硫黄を元に肥料などの製造に必要とされる硫酸を生産してきた。しかし、今後、中国の石炭から石油へのエネルギー転換により、中国においても我が国同様もしくは我が国以上の大量の硫黄が生産されると見込まれる。したがって、現在、石油精製の副産物である回収硫黄の有効利用が求められている<sup>43-44)</sup>。

#### b. アスファルト

アスファルトは、石油精製工程においてナフサやガソリンなどの商品価値の高い製品を蒸留回収した後に残った硫黄同様に非常に安価な材料であり、現在、舗装に85%、防水用に約10%使用されている。

#### c. 廃プラスチック

都市ごみ中には年間約500万トンものプラスチックが含まれ、その約50%は再生利用や発電付焼却など有効利用されているが、残りの廃プラスチックは依然として埋立処理されている<sup>45)</sup>。2000年4月の容器包装リサイクル法(容器包装に係わる分別収集及び再商品化の促進に関する法律)の施行も影響し、現在、その有効利用法を求め、燃料化や熱分解などの種々の分野において多くの研究者が研究・開発を行っている<sup>46-51)</sup>。

### 4.2.2 重金属資源循環への適用性

鉱物資源の化合物形態をTable 6に示す<sup>52)</sup>。この表からも分かるように、鉱物資源の多くが元来、

地球上に硫化物の形態で存在している。本提案法では、飛灰中に含まれる重金属を元来の鉱物の形態である硫化物に戻すことで固定化・保管することを目的としている(Fig. 2)。来る資源枯渇の事態には、従来の乾式金属精錬技術を本固定化処理物に適用することで重金属の回収が可能であると考えられる。また、このように飛灰中重金属の資源性に着目し、本処理の主目的である重金属固定化とは一見相容れない金属資源回生を目指す飛灰固定化処理法は、本法が世界初であると確信している。

また、廃プラスチックは、鉄鋼業において高炉還元剤としてコークスの代わりに用いることができる<sup>49-51)</sup>。これはプラスチックの熱分解によってCOおよびH<sub>2</sub>などの還元性ガスが発生し、この反応熱と還元反応を用いて鉄鉱石を還元・溶融できるためである。この技術は1996年にドイツレーメン製鉄所が開発し、日本においてもNKK、川崎製鉄、神戸製鋼所などの製鉄所が廃プラスチックの受け入れを開始している<sup>53)</sup>。一方、アスファルトについても、冶金用コークスの強度を高めるために原料炭をブリケットするときに結合材として一部用いられていた経歴があり<sup>36)</sup>、プラスチック同様に熱分解によってCOおよびH<sub>2</sub>などの還元性ガスを発生させることが可能である。これらのことより、本法で固化材として使用するアスファルトや廃プラスチックなどの高分子化合物は、本処理物を乾式金属精錬で金属回収する際に必要なエネルギー源および還元剤の役割を果たし、有効に利用されるものと思われる。

## 5. 本研究の目的と概要

今世紀その構築が必須とされている持続可能な社会に適合する自然環境調和型都市ごみ焼却飛灰適正処理として、従来の溶融固化などによる飛灰中に含まれる重金属の完全固定化・埋立(最終)処分ではなく、資源回収の可能な形態で安全に埋立(保管)する新しい技術を開発することを目的としている。具体的に、金属資源の多くが元来、硫化鉱として地球上に存在していたことに着目し、飛灰中に含まれる重金属を硫黄により硫化物化することで不溶化し、さらに耐水性のアスファルトなどの有機高分子化合物で固化することによって、物理的・化学的両面から重金属の完全な溶出防止を図る新規無害化技術を提案する。本研究では、最初に、本提案法における溶解アスファルト中での鉛化合物の硫黄との加熱混練による飛灰中鉛化合物の硫化物化の検討を行った(第1章)。この結果、硫黄と鉛化合物の直接反応による硫化物化は起こらず、水酸化ナトリウムを添加することで硫化物化することが明らかとなった。このことを受け、鉛以外の重金属への本法の適用性(第2章)、水酸化ナトリウムに代わって水酸化カルシウムと硫黄との反応による鉛化合物の硫化物化の検討(第3章)、硫化物化媒体/固化材としての廃プラスチックの適用性(第4章)について検討を行った結果、飛灰をアスファルトなどの固化材、硫黄、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カルシウムと共に加熱混練することで、飛灰中の重金属は硫化物化し、我が国の埋立基準(鉛:0.3mg/l)を十分満たすことが明らかとなった。

Table 1 都市ごみ焼却飛灰および溶融飛灰性状の一例

	焼却飛灰	溶融飛灰A	溶融飛灰B	
<b>Pb</b>	0.21	<b>4.8</b>	<b>1.8</b>	[wt%]
Zn	0.8	8.0	3.7	
Cu	0.02	1.26	0.11	
Fe		0.2	0.56	
Si	6.66	0.75	4.49	
Al	3.32	<b>0.88</b>	<b>0.83</b>	
Ca	26.4	28.0	21.9	
Na		4.09	7.27	
K		6.2	6.06	
S	1.49	1.7	0.43	
Cl	16.3	13.2	34	

Table 2 重金属の用途

Metal	用途
Lead	電池、電線被覆材、はんだ、水道管、塩化ビニール安定剤、顔料
Zinc	耐食用めっき、合金(黄銅・ダイカスト合金など)、顔料(亜鉛華)
Copper	電気工業製品、合金(黄銅・白銅など)
Cadmium	電池、耐食用めっき、顔料(カドミウムイエロー・カドミウムレッド)、プラスチックおよび合成樹脂の安定剤
Mercury	無機薬品、計測機器(温度計など)、蛍光灯、電池
Chromium	ステンレス鋼、非鉄合金、皮なめし剤(クロムミョウバン)、クロム・マグネシウム質耐火物

Table 3 飛灰処理に関する法規制

重金属溶出量*	規制値
Cd	0.3 [mg/l]
Pb	0.3 [mg/l]
Cr <sup>6+</sup>	1.5 [mg/l]
As	0.3 [mg/l]
T-Hg	0.005 [mg/l]
Se	0.3 [mg/l]

\*廃棄物処理法(埋立基準):環境庁告示13号溶出試験法

Table 4 一般的な飛灰中重金属処理法

重金属固定化処理	処理材	処理温度	封止形態
熔融固化	(飛灰中のシリカ・アルミナ分)	1800K	物理・化学的
セメント固化	セメント・水	常温	物理的
薬剤処理	キレート・水	常温	化学的
酸及びその他の溶媒による抽出法	硝酸・硫化ナトリウムなど	常温	-

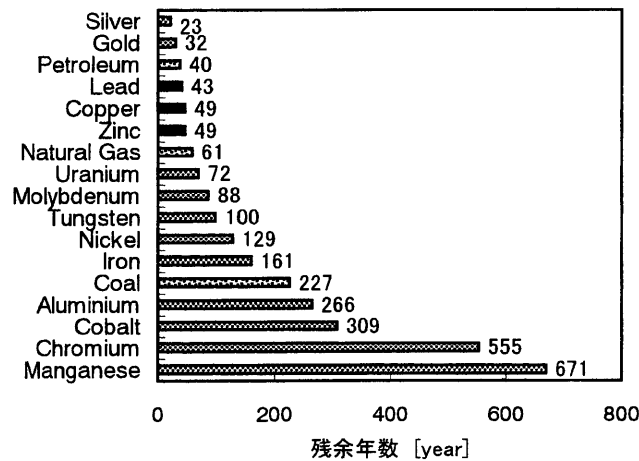


Fig. 1 主要なエネルギー資源・鉱物資源の残余年数

Table 5 金属化合物の溶解度 (at 298K)

Metal	Composition	Solubility
Lead	PbCl <sub>2</sub>	1.07w
	PbSO <sub>4</sub>	4.52s/10 <sup>-2</sup>
	PbS	1.0~1.4 × 10 <sup>-3</sup> s
Zinc	ZnCl <sub>2</sub>	77.0w
	ZnS	1.43s
Copper	CuCl	0.236s
	CuCl <sub>2</sub>	42.8w
	CuS	2.44 × 10 <sup>-13</sup> s
Cadmium	CdCl <sub>2</sub>	54.65w
	CdS	2.11 × 10 <sup>-3</sup> s
Mercury	HgCl	2.95w/10 <sup>-4</sup>
	HgCl <sub>2</sub>	6.8w
	HgO	5.2 × 10 <sup>-2</sup> s
	HgS	1.25 × 10 <sup>-5</sup> s

w飽和溶液100g 中に含まれる無水物の質量g  
s飽和溶液1d m<sup>3</sup>中に含まれる無水物の質量g

Table 6 鉛物資源

Metal	Mineral	Composition
Lead	<b>Galena</b>	<b>PbS</b>
	Cerussite	PbCO <sub>3</sub>
	Mimetite	3Pb <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·PbCl <sub>2</sub>
Zinc	<b>Sphalerite</b>	<b>ZnS</b>
	Smithsonite	ZnCO <sub>3</sub>
Copper	<b>Chalcopyrite</b>	<b>CuFeS<sub>2</sub></b>
	<b>Chalcocite</b>	<b>Cu<sub>2</sub>S</b>
	Cuprite	Cu <sub>2</sub> O
	Malachite	CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub>
Iron	Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Magnetite	FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Limonite	2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O
	<b>Pyrite</b>	<b>FeS<sub>2</sub></b>
Cadmium	(Sphalerite)	(ZnS)
	<b>Greenockite</b>	<b>CdS</b>
Mercury	<b>Cinnabar</b>	<b>HgS</b>

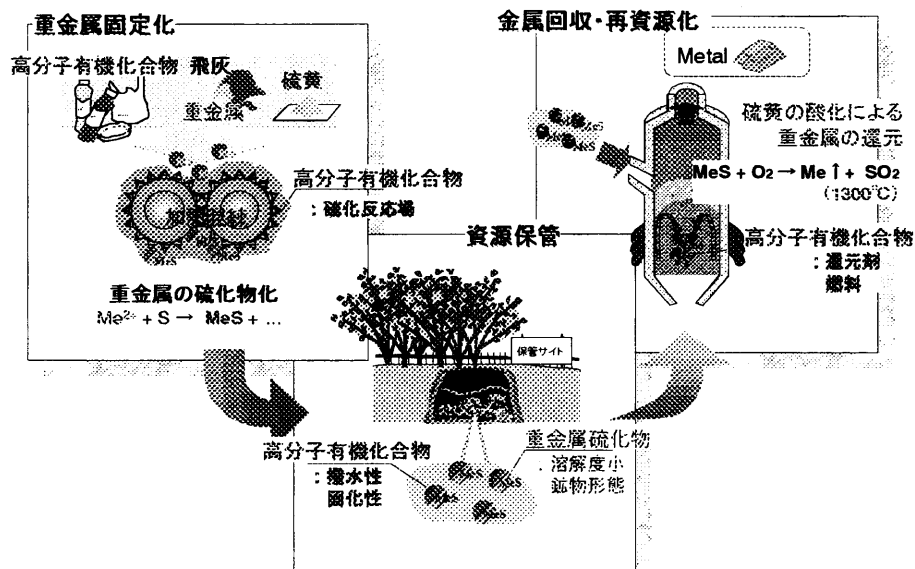


Fig. 2 循環型社会に適する自然環境調和型飛灰安定化処理概念



## 引用文献

- 1) Greenpeace Japan; “グリーンピースによるヨハネスブルグ・サミットの成績表,”  
[http://www.greenpeace.or.jp/campagin/earthsummit/evaluation\\_htm](http://www.greenpeace.or.jp/campagin/earthsummit/evaluation_htm)
- 2) 国際連合広報センター; “ヨハネスブルグ・サミット 2002 持続可能な開発とは何か,”  
<http://www.unic.or.jp/johannes/joha1-3.htm>
- 3) 環境省編; “平成 14 年版環境白書 環境問題の現状と政府が環境の保全に関して講じた施策,”  
<http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/hakusyo.php3?kid=215>
- 4) 財団法人クリーン・ジャバーン・センター; “廃棄物・リサイクルの現状 一般・産業廃棄物の発生量の統計データ,” <http://www.cjc.or.jp/5>
- 5) 徳田昌則; “廃棄物の溶融処理,” *化学工学*, **61**, 513-516 (1997)
- 6) 志垣政信; “絵とき廃棄物の焼却技術,” オーム社, Tokyo (1998)
- 7) 吉田隆; “飛灰対策 有害物質除去・無害化・再資源化技術,” 株式会社エヌ・ティー・エス, Tokyo, p.4 (1998)
- 8) 武田信生; “ごみ焼却灰の有効利用への取り組み,” *環境管理*, **34**, 849-854 (1998)
- 9) 貴田晶子, 酒井伸一; “重金属類の環境排出と制御,” *廃棄物学会誌*, **13**, 264-277 (2002)
- 10) 貴田晶子, 野馬幸生; “焼却残さ中の易溶性元素の溶出特性,” *廃棄物学会誌*, **8**, 500-509 (1997)
- 11) James D. Kilgroe; “Control of dioxin, furan, and mercury emissions from municipal waste combustors,” *Journal of Hazardous Materials*, **47**, 163-194 (1996)
- 12) カルシウム環境保全研究会; “重金属類による健康被害,”  
<http://www.ne.jp/asahi/ssd/calcium/jukinzoku-memo.htm>
- 13) 千葉百子, 鈴木和夫; “健康と元素-その基礎知識-,” 南山堂, Tokyo (1996)
- 14) 資源ハンドブック編集委員会; “資源ハンドブック,” 丸善, Tokyo (1992)
- 15) Chris C. Y. Chan, Donald W. Kirk; “Behavior of metals under the conditions of roasting MSW incinerator fly ash with chlorinating agents,” *Journal of Hazardous Materials*, **B64**, 75-89 (1999)
- 16) 貴田晶子, 野馬幸生; “廃棄物の溶出特性,” *廃棄物学会誌*, **7**, 410-421 (1996)
- 17) 久保田宏, 松田智; “廃棄物工学,” 梅風館, Tokyo, p. 54 (1997)
- 18) 高畑恒志; “海外における最終処分場に関わる動向,” *用水と排水*, **40**, 701-705 (1998)
- 19) 古角雅行; “溶融固化法,” *環境管理*, **34**, 855-861 (1998)
- 20) 長谷川忠亮, 野津征一郎, 中村正紀; “都市ごみ焼却溶融炉の開発,” *川崎重工技報*, **76**, 101-107 (1980)
- 21) 廣勢哲久, 牧野安男, 入江正昭, 折原俊哉, 福岡大作, 高野和夫, 今泉隆司, 吉岡学, 原田憲一, 原田秀明; “ガス化溶融施設「20t/d 実証プラント」の開発及び実証運転,” *エバラ時報*, **180**, 26-30 (1998)
- 22) 新日鐵; カタログ
- 23) 橋本建次; “廃棄物の固形化技術,” *アイピーシー*, Tokyo, pp. 107-135 (1982)
- 24) 福本勤; “廃棄物処理工学,” 朝倉書店, Tokyo, pp. 171-176 (1980)
- 25) 佐伯康治; “現代技術体系と廃棄物-処理の技術とシステム-,” 日刊工業新聞社, Tokyo, pp. 249-252 (1980)
- 26) 伊藤一郎; “薬剤処理法,” *環境管理*, **34**, 869-874 (1998)
- 27) 鈴木義男; “キレート剤による飛灰中重金属類の安定処理と二硫化炭素発生防止策,” “飛灰対策” 最前線」講習会テキスト, 東京, September 13, 2002, Technical Information Center, Tokyo (2002)
- 28) 島岡隆行, 於久弘治, 宮脇健太郎, 花島正孝, 堀好弘, 松本克美, 古川清治, 内田敏仁; “廃棄物埋め立て地における薬剤処理飛灰の重金属安定性に関する研究,” *廃棄物学会誌*, **9**, 264-273 (1998)
- 29) 中原啓介, 山本浩, 品川拓也, 名越正泰, 藤沢能成, 宮地常春; “液体キレート剤による飛灰の有害金属安定化処理,” *NKK 技報*, **173**, 1-7 (2002)
- 30) 中原哲彦, 辻秀樹; “ごみ焼却飛灰の薬剤処理,” *エバラ時報*, **168**, 27-32 (1995)

- 31) 浅野闘一, 加賀美忠和, 阿部信二; “焼却灰、溶融飛灰からの重金属回収技術,” *環境管理* **34**, 875-879 (1998)
- 32) Katsuura, H., T. Inoue, M. Hiraoka, and S. Sakai; “Full-Scale Plant Study on Fly Ash Treatment by Acid Extraction Process,” *Waste Management*, **68**, 491-499 (1996)
- 33) 日本化学会; “化学便覧 基礎編 II,” 丸善, Tokyo, pp. 161-171 (1993)
- 34) Takaoka, M., Y. Kuramoto, N. Takeda and T. Fujiwara ; “Speciation of Zinc, Lead and Copper on Fly Ash by X-ray Photoelectron Spectroscopy,” *Journal of the Japan Society Waste Management Experts*, **12**, 102-111 (2001)
- 35) 西條元明; “有害重金属を含有するスラッジのアスファルト固化システム,” *環境創造*, **11**, 47-50 (1981)
- 36) 竹下洋; “アスファルトを用いた団鉱法について,” *Asphalt*, **115** (1978)
- 37) 鈴木仁太郎, 渡辺隆, 広沢賢一, 尾崎弘憲, 熱田稔雄, 柴田泰典; “有害産業廃棄物のアスファルト固化,” *川崎重工技報* **72**, 83-89 (1979)
- 38) 能見光彦, 林忠正; “放射性廃棄物の連続アスファルト固化,” *エバラ時報* **93**, 79-80 (1975)
- 39) Jerrell W. Blanks; “Simple Conversion of Heavy Metal Waste into Non-Leachable Waste,” *Air & Waste Management Association (Proceeding of the 86<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, Denver, Colorado, June 13-18, 1993)*, pp. 1-10 (1993)
- 40) Steven I. Taub; “Fixation/Stabilization Techniques for Hazardous Wastes,” *Air Pollution Control Association (Proceeding of the 79<sup>th</sup> Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Minneapolis, Minnesota, June 22-27, 1986)*, pp. 1-16 (1986)
- 41) 井町弘光; “環境対策におけるアスファルトの応用,” *Asphalt*, **101**, 18-20 (1975)
- 42) 資源環境技術研究所; “硫黄のバジェット及び技術開発に関する調査研究報告書,” (2000)  
<http://www.aist.go.jp/NIRE/publica/t-hokoku/iou-b/iou-b.htm>
- 43) 播磨幹夫; “日本と中国の硫黄事情 (1),” *化学工業* **2**, 157-163 (1999)
- 44) 播磨幹夫; “日本と中国の硫黄事情 (2),” *化学工業* **4**, 310-314 (1999)
- 45) (社)プラスチック処理促進協会; “プラスチック製品・廃棄物・資源化フロー図,”  
<http://www.pwmi.or.jp/pk/pk02/pkflm209.htm>
- 46) 佐藤芳樹, 斎藤喜代志, 橋秀昭; “一般プラスチックの油化,” *廃棄物学会誌* **13**, 99-106 (2002)
- 47) 荷福正隆; “一般系廃プラスチックの鉄鋼・化学原料化,” *廃棄物学会誌* **13**, 107-112 (2002)
- 48) 北村幸夫, 貝原裕二, 米田健一, 佐藤繁博, 堀添浩俊, 末岡靖裕; “廃プラスチック熱分解油化プロセスの開発,” *三菱重工技報* **35**, 414-417 (1998)
- 49) 大垣陽二; “使用済みプラスチックの高炉原料化,” *金属* **71**, 325-330 (2001)
- 50) 加藤健次, 古牧育男, 植松宏志; “使用済みプラスチックの有効利用 コークス炉の場合,” *金属* **71**, 331-335 (2001)
- 51) 三方信行, 橋本茂, 武内隆春, 西山秀雄; “廃プラスチック熱分解特性の研究,” *新日鐵技報* **360**, 38-45 (1996)
- 52) 木下亀城, 湊秀雄; “統原色鉱石図鑑,” 保育社, Osaka (1963)
- 53) 村田徳治; “廃棄物の資源化技術,” オーム社, Tokyo, pp. 187-189 (2000)

# 第1章

## 水酸化ナトリウムを硫化助剤として用いた 飛灰中鉛化合物の硫化物固定化

### 1. 緒言

我が国において年間約 5000 万トン排出される都市ごみは、減容化を目的としてその 70%以上が焼却によって処理されている<sup>1)</sup>。この都市ごみ焼却の排ガス処理工程から排出される飛灰には、鉛、銅、亜鉛などの有害な重金属が含まれている<sup>2,4)</sup>ことから、重金属固定化処理が義務づけられている。

近年、この飛灰中重金属固定化処理の分野において、飛灰溶融処理技術が開発されてきた<sup>5,7)</sup>。飛灰を溶融することで、飛灰の減容化が図れると共に、含有される重金属を生成スラグ中に閉じ込めることができる。さらに、溶融炉内の高温場においては、飛灰中に含まれるダイオキシン類も分解されるため、飛灰中重金属とダイオキシン類の無害化が可能であると考えられている。しかしながら、この高温場はスラグの生成やダイオキシン類の分解を引き起こす一方で、飛灰中に含有される鉛などの揮発性重金属の揮発を促すこととなり、溶融過程から排出される飛灰(溶融飛灰)中には、焼却飛灰に比べ、これらの揮発性有害重金属が高濃度で含まれていることが知られている<sup>8)</sup>。したがって、この溶融飛灰に対して重金属固定化が必要とされている。

現在、この溶融飛灰中の重金属の処理に関しては、1)重金属回収を目的とした分離と 2)飛灰の埋立を目的とした重金属固定化の2つの観点から検討がなされている。具体的に前者については、酸などの溶媒を用いて飛灰中重金属を抽出する技術が検討されているが<sup>9)</sup>、未だ実用化に至っていない。一方、その優れた経済性によりこれまで都市ごみ焼却飛灰に対して多用されてきたセメント固化法は、溶融飛灰中に重金属同様に高濃度で含まれている塩化ナトリウムや塩化カリウムなどの塩類が、セメント固化法において最も重要であるセメントの水和を阻害するため、溶融飛灰を処理することは困難である。

これまでに、セメントに代わってアスファルトを固化材として用い、飛灰などの廃棄物を固定化する技術が検討されてきた<sup>10-14)</sup>。これは、アスファルトの有する粘着性、撥水性などの優れた固化材としての特性に着目した技術である。また、アスファルト固化法では、飛灰処理を行う際にアスファルトと共に水酸化ナトリウムを加えることによって、飛灰中の重金属の溶出量が減少することが報告されている<sup>12)</sup>。これは、溶出試験の際に加えられた水酸化ナトリウムにより溶出液の pH が上昇したために、鉛などの重金属が易溶性の塩化物から難溶性の水酸化物に変化したものと推測される。

本研究では、アスファルト中で加熱混練により飛灰中の重金属と硫黄を反応させることで硫化物化し固定化する新規の飛灰処理技術を提案する。序章でも述べたように、重金属硫化物は一般に他

の重金属化合物に比べ溶解度が極めて小さい。このため、硫黄と飛灰中の重金属が反応し、重金属の硫化物化が引き起こされれば、重金属が不溶化した状態でアスファルト中に飛灰ごと固定化されるものと思われる。本章では、本提案法の実用性を検討するために、飛灰中に含まれる重金属のうち、埋立基準が定められている鉛に着目し、混練処理による鉛溶出抑制効果を調べた。なお、鉛の溶出抑制の評価には、環境庁告示 13 号溶出試験法に準ずる溶出試験を用いた。また、塩化鉛や酸化鉛などの飛灰中に含まれる形態の鉛化合物試薬を用いて、硫黄との反応による基礎的な硫化反応機構を検討した。

## 2. 実験

### 2.1 飛灰試料

本実験に用いた3種の都市ごみ焼却飛灰の溶融過程から排出された飛灰(溶融飛灰)の組成を Table 1 に示す。これらの飛灰は、一般に報告されている溶融飛灰同様に、揮発性の鉛、亜鉛、銅などの重金属を高濃度で含んでいる。

### 2.2 混練実験

所定の一定温度(353-403K)に保持した二軸混練機(容量 300ml、回転数 30rpm)内でアスファルト(A80 グレード)を融解させた後、所定量の硫黄、飛灰および乳鉢で粉碎した水酸化ナトリウムを順に混練機内に投入し、15分間混練処理した。一般に413K以上ではアスファルトと硫黄が反応し、有害な硫化水素が発生することが知られているため、本研究では混練温度を403K以下とした。

### 2.3 溶出試験

固定化の評価には環境庁告示 13 号溶出試験に類似する以下の溶出試験を用いた。混練加熱実験で得られた処理飛灰を混練機から取り出した後、常温下で粉碎し、0.5-5mmに篩い分ける。この分級された試料30gを300mlの純水と混合し、振とう機を用いて常温下、6時間、上下振とうした(振幅5cm、200回/min)。その後、混合液から懸濁固体粒子を1 $\mu$ mのガラスフィルターで濾過、除去した後、濾液中の鉛濃度をプラズマ発光分析装置(ICP)により測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 添加物種による鉛溶出抑制効果の違い

飛灰(Sample 1)を用いて、アスファルトと403Kで混練を行った場合(Run 1)の処理飛灰からの鉛の

溶出量、アスファルトと硫黄もしくは硫黄と水酸化ナトリウムと共に混練を行った場合(Run 2, 3)の鉛の溶出量をそれぞれ Table 2 に示した。飛灰 100g に対してアスファルトを 50g 加えて混練を行った場合(Run 1)の鉛の溶出量は、飛灰のみの溶出試験によって得られた鉛の溶出量(1200mg/l)のおよそ 1/7 に減少し、180mg/l となった。このことから、本法においてもアスファルト固化による物理的な重金属溶出抑制効果が確認された。一方、飛灰中の鉛の硫化物化を目的として、飛灰 100g に対してアスファルト 50g、硫黄を 7g 加えて処理を行った飛灰(Run 2)からの鉛の溶出量は 110mg/l であり、アスファルトのみで混練を行った処理飛灰(Run 1)と比較して大きな溶出量の減少は見られなかった。そこで、飛灰 100g に対して、アスファルト 50g、硫黄 7g に加え、水酸化ナトリウムを乳鉢で粉砕したものを 6g 添加して混練を行った(Run 3)結果、処理飛灰からの鉛の溶出量は 0.1mg/l と激減し、我が国における鉛の埋立基準である 0.3mg/l を大きく下回ることが明らかとなった。

基準を満たした処理飛灰(Run 3)のトルエン洗浄・水洗した後の残さを XRD によって分析を行った結果を、未処理飛灰の分析結果と共に Fig. 1 に示す。未処理飛灰(Fig. 1 中(b))には、水酸化カルシウムや塩化ナトリウム、塩化カリウムの存在が認められたが、鉛などの重金属の存在形態は同定できなかった。Table 1 で示したように、カルシウムやナトリウムなどの含有量に比べ重金属含有量は非常に少ないため、これら重金属化合物は XRD では検出できなかったものと思われる。これに対し、処理飛灰(Run 3)からトルエンや水によってアスファルトや水酸化カルシウム、塩化ナトリウムなどの塩類を洗い出した後の残さ(Fig. 1 中(a))には、処理前に認められなかった硫化鉛の存在が認められた。したがって、アスファルト中で飛灰を硫黄、水酸化ナトリウムと共に 403K で混練することによって、飛灰中に含まれる鉛は硫化物化することが明らかとなった。

### 3.2 鉛化合物試薬を用いた硫化反応機構の解明

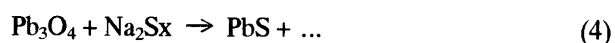
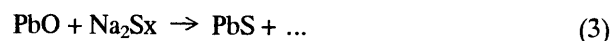
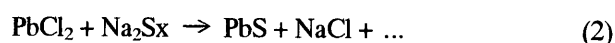
本混練処理過程における飛灰中に含まれる鉛の硫化物化の反応機構を解明するために、鉛化合物の特級試薬(Wako Chemical)と硫黄、水酸化ナトリウムと共に 403K に設定したオイルバスに設置したビーカー内で 10 分間加熱混合し、得られた混合試料を XRD 分析することで生成物の同定を行った。実験対象鉛化合物として、飛灰中に存在すると推測されている塩化鉛( $\text{PbCl}_2$ )および酸化鉛 2 種( $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )を用いた。

最初に、塩化鉛と硫黄を混合して加熱を行う前後の試料の XRD 分析結果をそれぞれ Fig. 2 に示す。加熱前および加熱後の両試料から塩化鉛と硫黄のピークが検出されたが、硫化鉛などの他の鉛化合物に起因するピークは検出されなかった。このことから、塩化鉛は硫黄のみとの 403K での加熱混合では硫化物化しないことが明らかとなった。したがって、硫黄のみでは飛灰中の易溶性の塩化鉛が硫化物化しないため、前述 Table 2 のアスファルトと硫黄と共に飛灰を混練した Run 2 では、アスファルトのみで処理を行った Run 1 に比べて鉛の溶出量が大きく減少しなかったものと考えられる。

次に、塩化鉛および 2 種の酸化鉛を硫黄と水酸化ナトリウムと共に加熱混合した XRD 分析結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 のいずれの試料においても硫化鉛の存在が確認された。このことから、飛灰中に含まれる鉛化合物は、硫黄と水酸化ナトリウムと共に 403K で加熱混練することで硫化物化す

ることが明らかとなった。

この鉛化合物の硫化物化の反応機構を明らかにするために、硫黄と水酸化ナトリウムを混合し、403K に加熱して XRD 分析を行った結果を Fig. 4 に示す。硫黄に対して水酸化ナトリウムをモル比にして3倍混合した場合、硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}$ )および亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )の生成が認められた。一方、硫黄と水酸化ナトリウムを等モルで混合した場合、二硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2$ )および亜硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )の生成が認められた。一般に硫化ナトリウムは重金属含有排水からの重金属の硫化物化による沈殿分離に硫化剤として用いられていることから、本法においても硫黄と水酸化ナトリウムが反応して生成したこれらの硫化ナトリウムや多硫化ナトリウム類によって飛灰中の鉛化合物が以下のように硫化物化したものと推測される。



さらに、二硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2$ )試薬(Wako Chemical)と鉛化合物の反応について、上記の硫黄および硫黄・水酸化ナトリウムとの反応の検討と同様に、各種鉛化合物を二硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2$ )と共に403Kで加熱混合し、得られた試料のXRD分析を行った(Table 3)。この結果、鉛化合物と二硫化ナトリウムのみでは硫化物化せずに、水を加えた場合に鉛化合物は硫化物化することが明らかとなった。したがって、本固定化法において、硫化ナトリウムや多硫化ナトリウム類と同様に Eq. 1 で生成する水の存在が飛灰中鉛化合物の硫化物化(Eqs. 2-4)に重要であることが明らかとなった。水の沸点373Kを上回る混練温度403Kでは、この硫化物化に必要な水の蒸発が考えられるため、硫化物化が起こりにくい可能性も考えられるが、本固定化法において固化材として用いている撥水性のアスファルトが、この水を硫化反応場に保つ役割を果たしているため、Table 2 の Run 3 および Fig. 1 の(a)で示したように硫化鉛の生成と共に溶出抑制が図られたものと推測する。

### 3.3 混練温度の鉛溶出抑制に及ぼす影響

Table 2 で埋立基準を満たした Run 3 と同じ混合条件(飛灰(Sample 1)100g に対してアスファルト 50g、硫黄 7g、水酸化ナトリウム 6g)で処理を行ったときの、混練温度による鉛溶出量の変化を Fig. 5 に示す。混練温度 353K では鉛が 12mg/l 溶出していたのに対し、混練温度の上昇に伴って鉛の溶出量が減少する傾向が確認された。一般に、Eqs. 2-4 で示した鉛化合物の硫化ナトリウム類との反応による硫化物化は常温の水溶液中で起こることが排水処理分野において知られている。したがって、本法における混練温度は Eq 1 で示した硫黄と水酸化ナトリウムによる硫化ナトリウム類の生成反応に影響を及ぼすものと考えられる。硫黄と水酸化ナトリウムは常温で混合することによって一部反応することが知られているが、融点(392K)以上の加熱によって硫黄を融解・液化させることで、硫黄と水酸化ナトリウムの反応性が向上すると推測される。したがって、融点以上の混練温度である 403K で混練を行った場合において鉛の溶出量が 0.1mg/l と大きく減少したものと推測する。

### 3.4 添加物量の鉛溶出抑制に及ぼす影響

3種の溶融飛灰それぞれ100gに対し、アスファルト25gおよび硫黄・水酸化ナトリウム添加量を変化させて403Kで混練を行った処理飛灰からの鉛の溶出量をTable 4に示す。Sample 1に関して、アスファルト量を飛灰の50wt%の(50g/100g-fly ash)としたTable 2では、飛灰100gに対して硫黄、水酸化ナトリウム添加量がそれぞれ7g、6gのとき(Run 3)に既に鉛の溶出量は0.1mg/lとなったが、アスファルトを25wt%とした本結果(Table 4)においては、硫黄、水酸化ナトリウム添加量がそれぞれ8g、8gにおいても処理飛灰から鉛が4.9mg/l溶出した。これは、アスファルト量が減少することで、物理的な重金属溶出抑制効果が減少したためと思われる。これに対し、硫黄、水酸化ナトリウム量を増加させることで鉛の溶出量は減少し、硫黄、水酸化ナトリウム添加量がそれぞれ10g、8gにおいて鉛の溶出量は本実験で用いたICPの検出限界値以下となった。また、他の2種の飛灰(Sample 2,3)についても、硫黄、水酸化ナトリウム量を増加させることで鉛の溶出量は減少し、埋立基準値(0.3mg/l)以下となることが明らかになった。

## 4. 結言

溶融飛灰中の鉛の硫化物化による固定化を目的として、飛灰をアスファルトと硫黄と共に加熱混練する新規処理法を提案し、本提案処理飛灰からの環境庁告示13号溶出試験による鉛溶出量の測定を行うことで本提案処理法の実用性を検討した。その結果、飛灰中の鉛化合物は硫黄のみとの混練では硫化物化せず、硫黄と水酸化ナトリウムを添加することによって硫化物化した。このときの処理飛灰からの鉛の溶出量は我が国の埋立基準である0.3mg/lを満たすことが明らかとなり、本提案処理法の実用性が示唆された。また、硫黄、水酸化ナトリウムとの加熱混合による鉛化合物の硫化反応機構を検討した結果、硫黄と水酸化ナトリウムが反応して硫化ナトリウムもしくは二硫化ナトリウムなどの硫化ナトリウム類を生成し、この硫化ナトリウム類が鉛化合物を硫化物化したものと推測される。

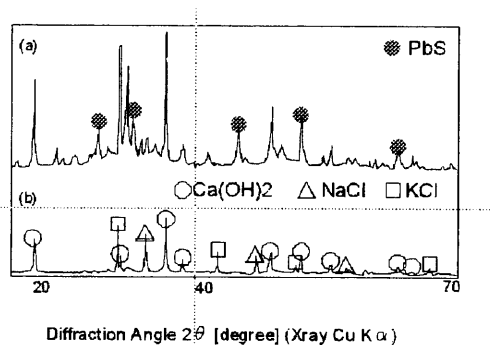
**Table 1** Elemental content of employed fly ash

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
			[mg/kg]
Pb	48300	12000	33000
Cd	84	230	160
Cr	0	250>	250>
As	172	0.09	0.09
Hg	0.4	0.07	0.01>
Se	0	500>	500>
			[wt%]
Cu	1.26	0.32	0.39
Fe	0.02	0.24	0.40
Zn	0.801	4.10	2.60
Al	0.88	0.81	3.30
Ca	28.04	16.60	3.80
K	6.20	0.88	0.70
Mg	-	0.29	0.12
Mn	-	0.013	3.10
Na	4.09	0.84	0.59
S	1.70	1.00	1.20
Si	0.75	4.70	13.70
C	0.70	0.20	0.10
Cl	13.23	28.80	16.20

**Table 2** Effect of additives on lead leaching behavior

Run No.	The amounts of additives [g/100g-fly ash]			Lead concentration [mg/l]
	Asphalt	S	NaOH	
0	0	0	0	1200
1	50	0	0	180
2	50	7	0	110
3	50	7	6	0.1

Allowable limit in law : 0.3mg//



**Fig. 1** XRD analysis of the treated and non-treated fly ash (Sample 1): (a) treated fly ash, (b) non-treated fly ash



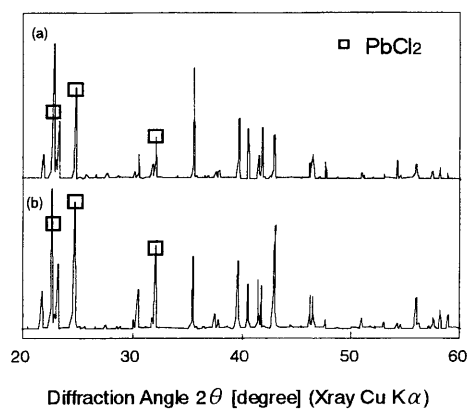


Fig. 2 XRD analysis of reaction products of lead chloride : (a) 298K, (b) 403K

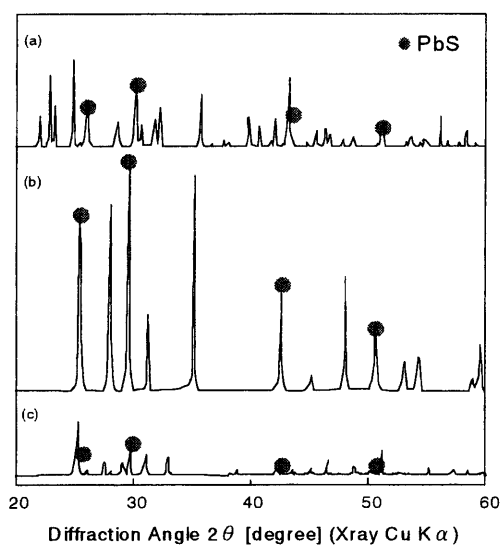


Fig. 3 XRD analysis of reaction products of lead compounds at 403K : (a) PbCl<sub>2</sub>, (b) PbO, (c) Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

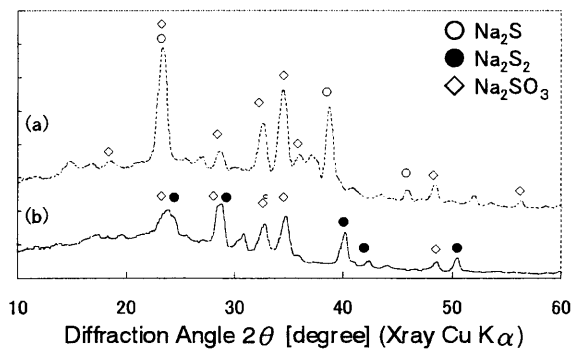


Fig. 4 XRD analysis of the mixture of sulfur and sodium hydroxide at 403K : (a) S/NaOH=1/3, (b) S/NaOH=1/1 [mol/mol]

Table 3 Formation of PbS from lead compounds and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> + Water
PbCl <sub>2</sub>	-	PbS, NaCl
PbO	-	PbS
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	PbS

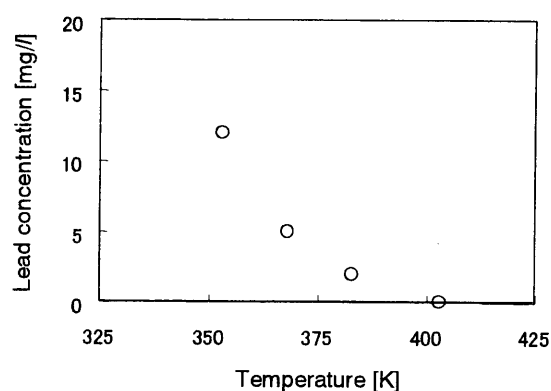


Fig. 5 Effect of mixing temperatures on lead leaching behavior

Table 4 Effect of sulfur and sodium hydroxide amounts on leachability of lead

Sample No.	Fly ash [g]	Asphalt [g]	S [g]	NaOH [g]										
				6	7.5	8	10	12	15	16	18	20	22.5	
1	100	25	2.5	118										[mg/l]
			6	36										
			8	4.9	4.6	4.6								
			10	N.D.	N.D.	N.D.	11							
			11	N.D.										3.8
			12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.							
			13.5											N.D.
2	100	25	6	1.3	0.6	0.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	[mg/l]	
			8	8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.			
3	100	25	12	14					1	N.D.	N.D.	N.D.	[mg/l]	
			14	29					0.44	N.D.	N.D.	N.D.		
			16	8.3					N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		

N.D.: not detected ; Pb < 0.1 [mg]

## 引用文献

- 1) Environmental Agency Government of Japan; Kankyohakusyo Kakuron, pp.101, Gyosei, Tokyo, Japan (2000)
- 2) Yoshida, T.; Hibaitaisaku, pp.149, N.T.S Co., Ltd., Tokyo, Japan (1998)
- 3) Chang, Y. M., T. C. Chang and J. P. Lin; "Effect of Incineration Temperature on Lead Emission from a Fixed Bed Incinerator," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **32**, 626-634 (1999)
- 4) Evans, J. and P. T. Williams; "Heavy Metal Adsorption onto Flyash in Waste Incineration Flue Gases," *Institution of Chemical Engineers*, **78**, 40-46 (2000)
- 5) Hirose, T., Y. Makino, M. Irie, T. Orihara, D. Fukuoka, K. Kono, T. Imaizumi, M. Yosioka, K. Harada and H. Harada; "Gasification, Combustion, & Ash-melting Demonstration Plant," *Ebara Technical Review*, **180**, 26-30 (1998)
- 6) Nishino, J., J. Umeda, T. Suzuki, K. Tahara, K. Matsusawa, S. Ueno and N. Yoshinari; "DC Electric Joule-Heating System for Melting Ash Produced in Municipal Waste Incinerators," *Journal of the Japan Society Waste Management Experts*, **11**, 135-144 (2000)
- 7) Taniyama, N., Y. Shibata, A. Yamamoto and S. Morioka; "Study of Stabilization Technology for Granulated Slag from Waste Incineration Residue," *Journal of the Japan Society Waste Management Experts*, **10**, 133-141 (2000)
- 8) Yoshiie, R., M. Kawaguchi, M. Nishimura and H. Moritomi; "Experimental Analysis of Heavy Metal Emission in Melting Treatment of Incineration Ash," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **33**, 551-554 (2000)
- 9) Katsuura, H., T. Inoue, M. Hiraoka and S. Sakai; "Full-Scale Plant Study on Fly Ash Treatment by the Acid Extraction Process," *Waste Management*, **68**, 491-499 (1996)
- 10) Nomi, M. and T. Hayashi; "Continuous Bituminization Treatment of Radioactive Waste," *Ebara Technical Review*, **93**, 79-80 (1975)
- 11) Takeshita, H.; "Asufaruto wo Mochiita Dankoho ni Tsuite," *Asphalt*, **115**, 45-48 (1978)
- 12) Suzuki, N., T. Watanabe, K. Hirose, H. Ozaki, T. Atsuta and Y. Shibata; "Asphalt-Solidification of Harmful Industrial Waste Solids," *K.H.I. Technical Review*, **72**, 83-89 (1979)
- 13) Imachi, H.; "Kankyohakusyo niokeru Asufaruto no Oyo," *Asphalt*, **101**, 18-20 (1975)
- 14) Blanks, J. W.; "Simple Conversion of Heavy Metal Waste into Non-Leachable Waste," Proceedings of the 86<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, pp.1-10, Denver, USA (1993)

# 第 2 章

## 水酸化ナトリウム系硫化物化の 重金属種の適用性

### 1. 緒言

第 1 章では、都市ゴミ焼却飛灰の溶融過程から排出された飛灰(溶融飛灰)中の鉛化合物固定化を目的として、アスファルト中で硫黄と水酸化ナトリウムと共に飛灰を加熱混練することによる飛灰の無害化法を提案した。本法によって固定化処理した飛灰は我が国の鉛の埋立基準(0.3mg/l)を十分達成できることを示した。また、本法では飛灰中の鉛化合物は、403K において硫黄と水酸化ナトリウムの反応により生成する硫化ナトリウムもしくは多硫化ナトリウムが鉛化合物を硫化物化し、不溶化することにより固定化されることが示された。なお、ここでアスファルトは硫化反応場の提供と同時に生成金属硫化物の物理的封じ込めの役割を果たしている。

本章では、飛灰中の鉛以外の他の重金属への本固定化処理法の適用性、さらに、本処理法の実用化に重要な硫黄、水酸化ナトリウムなどの添加物の添加指針となる飛灰中重金属含有量と添加物量の関係について複数種の飛灰を用いて重金属固定化の観点から検討を行った。前者の多重金属への適用性では、第 1 章同様に重金属酸化物ならびに塩化物試薬を用いて、硫黄と水酸化ナトリウムとの反応によって得られる化合物の X 線回折による解析結果に基づいて検討した。また、重金属の固定化の評価には、第 1 章と同様に我が国の埋立のための評価基準とされる環境庁告示 13 号溶出試験に類似する溶出試験結果を用いた。

### 2. 熱力学的検討

飛灰中に多く含まれている亜鉛、銅などの金属化合物と硫黄、水酸化ナトリウムとの硫化反応式を想定し、熱力学平衡計算ソフト(HSC Chemistry Ver. 3.02)を用いて得られた硫化反応に対するギブスの自由エネルギー( $\Delta G$ )を Fig. 1 に示す。この図より、全ての硫化反応の $\Delta G$ は、300-500K において負の値を示していることが分かる。従って、硫黄と水酸化ナトリウム共存下で亜鉛、銅のいずれの酸化物および塩化物も、第 1 章で示した鉛同様に硫化物化する可能性のあることが認められた。

### 3. 実験

#### 3.1 重金属試薬を用いた硫黄・水酸化ナトリウムによる重金属硫化物化実験

本混練処理過程における飛灰中に含まれる重金属の反応機構を解明するために、第1章と同様に重金属化合物の特級試薬(Wako Chemical)と硫黄、水酸化ナトリウムと共に403Kに設定したオイルバスに設置したビーカー内で10分間加熱混合し、得られた混合試料をXRD分析することで生成物の同定を行った。実験対象重金属化合物として、鉛以外の飛灰中に存在すると考えられる亜鉛、銅、カドミウム、水銀、砒素、セレン、クロム( $\text{Cr}^{6+}$ )の塩化物もしくは酸化物を用いた。

#### 3.2 混練実験

##### 3.2.1 混練方法

403Kに保持した二軸混練機(容量100ml、回転数30rpm)内でアスファルト(2.5g)を融解させた後、所定量の硫黄、飛灰(10g)、水酸化ナトリウムを順に混練機内に投入し、20分間混練処理した。

##### 3.2.2 溶出試験

重金属固定化の評価には環境庁告示13号溶出試験に類似する以下の溶出試験を用いた。混練加熱実験で得られた処理飛灰を混練機から取り出した後、常温下で粉碎し、0.5-5mmに篩い分ける。この分級された試料5gを50mlの純水と混合し、振とう機を用いて常温下、6時間、上下振とうした(振幅5cm、200回/min)。その後、混合液から懸濁固体粒子を1 $\mu\text{m}$ のガラスフィルターで濾過、除去した後、濾液中の鉛濃度をプラズマ発光分析装置(ICP)により測定した。

##### 3.2.3 飛灰試料

本実験に用いた飛灰の組成をTable 1に示す。Sample 1およびSample 2は都市ごみ焼却飛灰であり、Sample 3-10は都市ごみ焼却飛灰の熔融処理を行った後に回収された飛灰(熔融飛灰)である。Takeda(1998)らも報告しているように、本実験で用いた熔融飛灰には焼却飛灰に比べ鉛、亜鉛、銅などの重金属が約10倍以上多く含有されている。

本実験で用いた10種の飛灰のうち、Sample 1-4の溶出試験結果をTable 2に示す。焼却飛灰(Sample 1,2)に比べ熔融飛灰(Sample 3,4)からの重金属溶出量は多く、特に鉛は10-25倍の溶出量を示した。一般に焼却灰からの重金属溶出量は、飛灰中の重金属含有量が高いほど高くなると言われており(Kida and Noma, 1996)、本実験で用いた飛灰もTable 1で示したように焼却飛灰に比べ熔融飛灰の重金属含有量が多いため、重金属溶出量が大きくなったものと考えられる。また、溶出重金属種に関しては、全ての飛灰において亜鉛、銅に比べ、鉛の溶出量が最も多く、いずれも我が国の鉛の埋立

基準である 0.3mg/l を上回る溶出量を示した。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 添加物種による重金属溶出抑制効果

溶融飛灰(Sample 3)を用いて、アスファルトと 403K で混練を行った場合(Run 1)の処理飛灰からの鉛の溶出量、アスファルトと硫黄もしくは硫黄と水酸化ナトリウムと共に混練を行った場合(Run 2, 3)の鉛の溶出量をそれぞれ Table 3 に示した。飛灰 10g に対してアスファルトを 2.5g 加えて混練を行った場合(Run 1)の鉛、亜鉛、銅の溶出量は、飛灰のみの溶出試験によって得られた溶出量(鉛 509mg/l、亜鉛 2.76mg/l、銅 26.4mg/l)のおよそ 1/3 に減少し、それぞれ鉛 155mg/l、亜鉛 1.43mg/l、銅 12.3mg/l となった。一方、飛灰 10g に対してアスファルト 2.5g、硫黄を 1.0g 加えて処理を行った飛灰(Run 2)からの鉛、銅、亜鉛の溶出量はそれぞれ 127mg/l、1.05mg/l、9.34mg/l であり、第一章で得られた結果と同様に、アスファルトのみで混練を行った処理飛灰(Run 1)と比較して大きな溶出量の減少は見られなかった。このことから、飛灰中に含まれる亜鉛や銅に関しても、鉛同様に硫黄のみとは反応しないものと推測される。飛灰中重金属の硫化物化を目的として、飛灰 10g に対して、アスファルト 2.5g、硫黄 1.0g に加え、水酸化ナトリウムを 1.0g 添加して混練を行った(Run 3)結果、処理飛灰からの亜鉛、銅の溶出量は、鉛の溶出量と同様に本実験で用いた ICP の検出限界値(0.1mg/l)以下となった。

### 4.2 重金属試薬を用いた硫化反応の検討

#### 4.2.1 亜鉛と銅

飛灰中に多く含まれ、溶出が確認された亜鉛および銅に関して、これらの塩化物ならびに酸化物を、それぞれ硫黄、水酸化ナトリウムと共に加熱混合して得られた試料を XRD 分析した際に検出された生成物ピークを Table 4 にまとめた。

塩化亜鉛の混合試料中には、硫化亜鉛のピークは検出されなかったが、塩化ナトリウムのピークが検出された。一方、酸化亜鉛からは新たな生成物ピークは検出されなかった。しかしながら、熱力学平衡計算結果(Fig. 1)によって塩化亜鉛および酸化亜鉛とも硫黄と水酸化ナトリウム共存下で硫化物化する可能性のあることが示されており、実際に飛灰と硫黄・水酸化ナトリウムの混練によって得られた処理飛灰(Table 3 中 Run 3)から亜鉛が溶出しなかったことから、飛灰中に含まれる易溶性の塩化鉛は硫黄と水酸化ナトリウムによって硫化亜鉛のような不溶物へと変化するものと考えられる。そこで、硫黄と水酸化ナトリウムと共に加熱混合した塩化亜鉛試料を水に加えたところ、これ

らの試料は溶解せず、白色沈殿物のままビーカーの底に留まっていた。硫化亜鉛の結晶も白色であることから、この固-液を濾過分離した後の沈殿物を乾燥し、再度 XRD によって化合物形態の同定を試みたが、明確な化合物を示すピークは検出されなかった。これは、生成した化合物が十分に結晶化していないためと考えられる。これらのことから、亜鉛に関して本処理法における硫化物化の確認はできなかったが、本処理によって不溶物化することが明らかとなった。

一方、塩化銅からは硫化銅および塩化ナトリウムの生成が認められ、酸化銅からは硫化銅の生成が認められたことから、本処理法によって飛灰中の銅は硫化物化し、不溶化することが明らかとなった。

#### 4.2.2 カドミウム、水銀、砒素、セレン、六価クロム

本実験で用いた多くの飛灰からの溶出は認められなかったが、鉛同様に埋立基準値が定められているカドミウム、水銀、砒素、セレン、六価クロムの酸化物もしくは塩化物と硫黄水酸化ナトリウムとの反応性を **Table 5** にまとめた。

塩化カドミウム、塩化水銀、酸化水銀についてはそれぞれ硫化物の生成が認められたが、酸化砒素については新たな生成物ピークが認められず、酸化砒素のまま存在することが明らかとなった。したがって、砒素の固定化として本処理法の適用は不可能であることが明らかとなった。砒素を含む飛灰については、砒素を不溶化するために、塩化鉄などの新たな添加を試みる必要があると考える。一方、酸化セレンおよび三酸化クロム(六価クロム： $\text{CrO}_3$ )については硫黄と水酸化ナトリウムと共に加熱混合することで還元が確認され、特に三酸化クロムは **Fig. 2** に示すように不溶性で熱的にも安定な三酸化ニクロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )へと変化することが明らかとなった。これらの結果より、カドミウムおよび水銀は本処理法によって硫化物化し、セレンおよび六価クロムは還元し不溶化する可能性があることが明らかとなった。

#### 4.3 飛灰中重金属含有量と必要最小添加物量の関係

Sample 1-4 の4種の飛灰を、アスファルトと硫黄、水酸化ナトリウムと共に加熱混練を行ったときの処理飛灰からの鉛、亜鉛、銅、カドミウム、クロムの溶出量を **Table 6** に示した。Sample 1 および 2 については、飛灰 10g に対して、アスファルト 2.5g、硫黄 0.5g、水酸化ナトリウム 0.5g 加えることで、処理飛灰からのこれらの重金属溶出量は ICP の検出限界値(0.1mg/l)以下となった。一方、Sample 3 については飛灰 10g に対してアスファルト 2.5g、硫黄 1.0g、水酸化ナトリウム 1.0g 加えることで、また、Sample 4 については飛灰 10g に対してアスファルト 2.5g、硫黄 0.8g、水酸化ナトリウム 0.8g 加えることで、Sample 1-2 と同様に処理飛灰からのこれらの重金属溶出量は ICP の検出限界値(0.1mg/l)以下となった。これは、3.2 で重金属試薬を用いて検討したように、飛灰中の重金属が硫黄と水酸化ナトリウムと反応し、硫化物などの不溶物へと変化したためであると考えられる。

また、重金属の溶出を完全に抑制するために必要な硫黄、水酸化ナトリウム量は飛灰によって異なることが分かったため、Sample 1-10 の10種の飛灰に対して、重金属の溶出抑制に必要な硫黄と水酸化ナトリウム量を調べ、飛灰中の重金属含有量に対してプロットした結果を **Fig. 3** に示す。こ

の図より、飛灰中重金属含有量が増加するにつれて、必要な硫黄および水酸化ナトリウム量が一次関数的に増加することが分かる。このことから、本固定化処理において硫化物化が重金属の固定化に中心的な役割を果たしていることが分かる。また、本処理法における過剰の硫黄、水酸化ナトリウム添加は資源の浪費のみではなく、特に水酸化ナトリウムは強塩基性物質であるため、埋立処分地の排水処理設備への負担に繋がる。このためにも、本処理法によって飛灰の処理を行う際に必要な硫黄および水酸化ナトリウムの添加量を最適化する必要があるが、Fig. 3 に示された飛灰中の重金属含有量との相関関係によって必要添加物量を決定することが可能であることが示唆された。

## 5. 結言

アスファルトと硫黄、水酸化ナトリウムと共に飛灰を 403K で加熱混練することによる、飛灰中重金属の硫化物化の可能性について、硫黄、水酸化ナトリウムと各種重金属試薬との加熱混合実験を行った結果、以下のことが明らかとなった。硫黄と水酸化ナトリウムと共に加熱混合することで易溶性の塩化亜鉛は不溶性の化合物に変化し、銅は塩化物及び酸化物とも硫化物化し不溶化することが明らかとなった。一方、カドミウムや水銀に関しても硫化物化が認められたが、砒素に関しては本条件下における化学変化は認められなかった。また、酸化セレンや三酸化クロム(六価クロム)は還元されることが明らかとなった。実際に飛灰を処理した際には、第一章で明らかにした鉛と同様に、銅、亜鉛の溶出が抑制されることが明らかとなった。さらに、この重金属の溶出を抑制するために必要な硫黄・水酸化ナトリウム添加物量と飛灰中重金属含有量の間には一次関数的な相関関係が存在することが明らかとなった。



Table 1 Elemental content of employed fly ash

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Sample 7	Sample 8	Sample 9	Sample 10	
Pb	1200	2100	48300	18000	12000	33000	15000	11000	64000	15000	[mg/kg]
Cd	>100	>100	84		230	160	140	30	3100	130	
Cr			0		250>	250>	0	80	-	140	
As			172		0.09	0.09	53.3	100>	-	31	
Hg	1.06	10.64	0.4		0.07	0.01>	0.037	25000	-	5.9	
Se			0		500>	500>	0.292	100000>	-		
Cu	0.07	0.02	1.26	0.11	0.32	0.39	0.10	0.59	0.14	0.10	[wt%]
Fe			0.02		0.24	0.40	0.51	0.78	0.69		
Zn	1.46	0.80	0.801	3.7	4.10	2.60	2.20	3.10	21.40	2.40	
Al	4.44	3.32	0.88	0.83	0.81	3.30	0.42	1.52	0.23	0.43	
Ca	17.1	26.4	28.04	21.9	16.60	3.80	4.50	23.60	0.16	4.50	
K			6.20		0.88	0.70	2720	1.30		15.10	
Mg			-		0.29	0.12	0.092	2.70	13.00	0.24	
Mn			-		0.013	3.10	0.026		0.05	0.027	
Na			4.09		0.84	0.59	12.10	5.90	16.10	12.10	
S	1.89	6.66	1.70	0.43	1.00	1.20	0.90	-	2.60		
Si	6.70	1.49	0.75	4.49	4.70	13.70	9.40	6.80	0.57	1.50	
C	3.52	4.85	0.70		0.20	0.10	0.20				
Cl	19.6	16.3	13.23	34	28.80	16.20		19.00	38.80	36.00	

Table 2 Leachability of element from non-treated fly ash

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	
Pb	47.2	29.15	509	242	[mg/l]
Cu	0.36	1.14	2.76	4.44	
Zn	17.6	1.90	26.4	30.7	
Cd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Cr	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	

N.D.: not detected ; Pb, Cu, Zn, Cd, Cr < 0.1 [mg/l]

Table 3 Leachability of element from treated fly ash (Sample 3)

	Ash	Amount of additives [g]			Leachability of element [mg/l]				
		Asphalt	S	NaOH	Pb	Cu	Zn	Cd	Cr
Sample 3	10	0	0	0	509	2.76	26.4	N.D.	0.2
Run 1	10	2.5	0	0	155	1.43	12.3	N.D.	N.D.
Run 2	10	2.5	1.0	0	127	1.05	9.34	N.D.	N.D.
Run 3	10	2.5	1.0	1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: not detected ; Pb, Cu, Zn, Cd, Cr < 0.1 [mg/l]

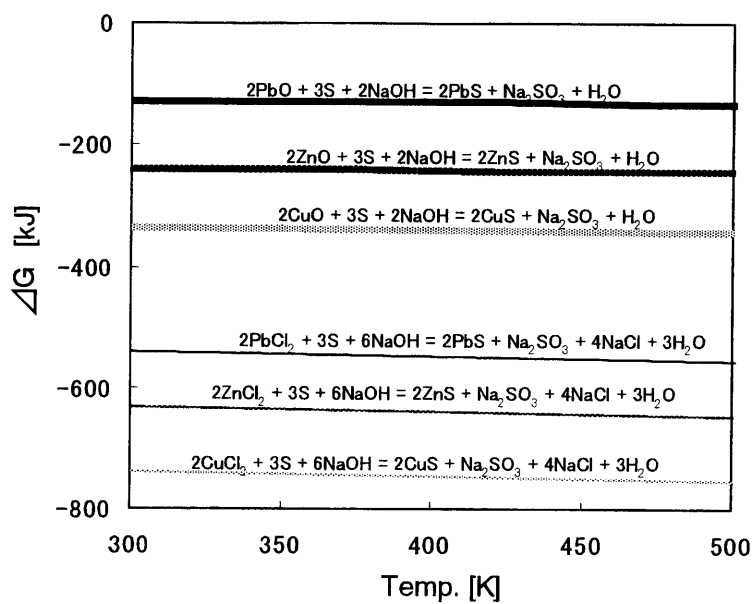


Fig. 1 Gibbs free energy of sulfuration of metal oxide and chloride

Table 4 XRD analysis of the mixture of zinc and copper compounds with sulfur and sodium hydroxide

The Products	
ZnCl <sub>2</sub>	NaCl
ZnO	-
CuCl	CuS, NaCl
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CuS, NaCl
CuO	CuS

Table 5 XRD analysis of the mixture of cadmium, mercury, arsenic, selenium and chromium(VI) compounds with sulfur and sodium hydroxide

The Products	
CdCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	NaCl, (CdS)
HgCl <sub>2</sub>	HgS, NaCl
HgO	HgS
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
SeO <sub>2</sub>	Se
CrO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

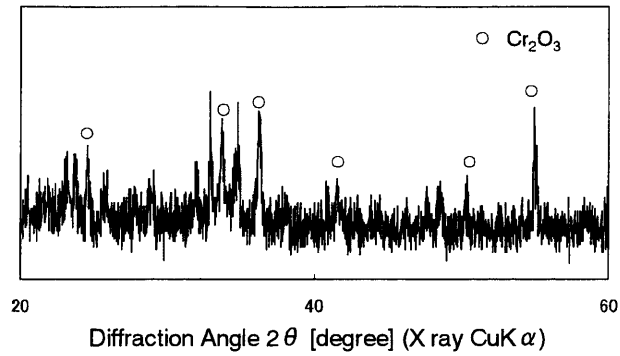


Fig. 2 XRD analysis of the mixture of chromium(VI) oxide with sulfur and sodium hydroxide

Table 6 Leachability of element from treated fly ash

	Ash	Amount of additives [g]			Leachability of element [mg/l]				
		Asphalt	S	NaOH	Pb	Cu	Zn	Cd	Cr
Sample 1	10	2.5	0.5	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sample 2	10	2.5	0.5	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sample 3	10	2.5	1.0	1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sample 4	10	2.5	0.8	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: not detected ; Pb, Cu, Zn, Cd, Cr < 0.1 [mg/l]

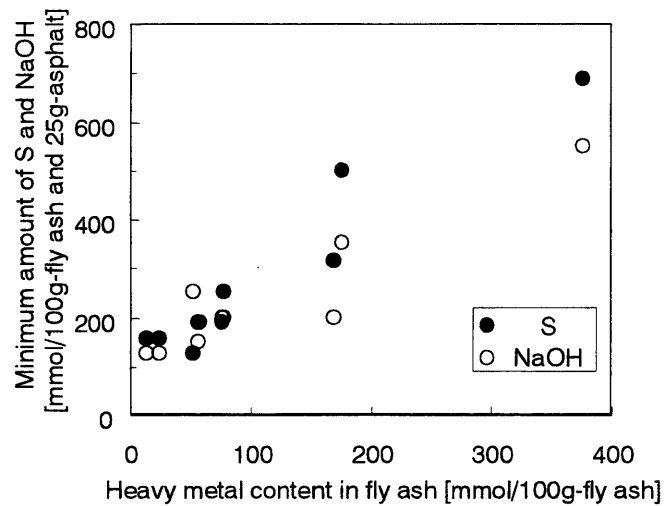


Fig. 3 Relation between the minimum amounts of additives (sulfur and sodium hydroxide) and heavy metal content in fly ash

# 第 3 章

## 硫化助剤としての 水酸化カルシウムの適用

### 1. 緒言

第 1 章および第 2 章では、都市ゴミ焼却飛灰中の重金属固定化を目的として、アスファルト中で硫黄と水酸化ナトリウムと共に飛灰を加熱混練することによる飛灰の無害化法を提案した<sup>1,2)</sup>。本法は、従来のセメント固化のみによる溶出抑制では困難な飛灰中の重金属、特に鉛の固定化が可能であり、本法によって固定化処理した飛灰は我が国の鉛の埋立基準(0.3mg/l)を十分達成でき、さらに亜鉛、銅などの重金属の溶出も抑制されることを明らかにした。本法では飛灰中の鉛化合物は、403K において硫黄と水酸化ナトリウムの反応により生成する硫化ナトリウムもしくは多硫化ナトリウムが鉛化合物を硫化物化し、不溶化することにより固定化されることが示された。

本章では、飛灰中に含まれる水酸化カルシウムを硫化反応促進剤として水酸化ナトリウムの代わりに有効利用することで、飛灰中重金属の硫化物固定化を図ることを目的としている。一般に、都市ごみ、あるいは産業廃棄物の焼却・溶融過程では、HCl、SO<sub>2</sub>などの有害酸性ガスが発生し、これらの排ガス処理には消石灰の煙道吹き込みなどが用いられている。このような乾式排ガス処理では、一般に塩化水素濃度に対して等量比で 3-6 倍の消石灰が用いられているため<sup>3)</sup>、後段のバグフィルター等の集塵機で回収される飛灰中のカルシウム含有量は大きい<sup>4)</sup>。本章では、消石灰の吹き込みによって排ガス処理を行った都市ごみ焼却飛灰 1 種およびその溶融飛灰 3 種、産業廃棄物であるカーシュレッダーダストの溶融飛灰 1 種の計 5 種の飛灰を用いて、基本的に飛灰に含まれる水酸化カルシウムと硫黄による飛灰中鉛化合物の硫化物固定化の実証試験を行った。第 1 章の 403K の混練では飛灰中に含まれる水酸化カルシウムの鉛の硫化反応への寄与はほとんど認められなかったため<sup>2)</sup>、本章では処理温度を 403K から 523K に上昇させて同様な実験を行い、含有水酸化カルシウムの反応活性向上を試みた。このときの硫黄と水酸化カルシウムによる鉛化合物の硫化反応機構については、塩化鉛(PbCl<sub>2</sub>)および酸化鉛(PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)試薬を用いて得られる鉛化合物の X 線回折による解析結果に基づいて検討した。なお、鉛の固定化の評価には、第 1 章および第 2 章と同様に我が国の埋立のための評価基準とされる環境庁告示 13 号溶出試験に類似する溶出試験結果を用いた。

### 2. 熱力学的検討

各種鉛化合物と硫黄、水酸化カルシウムとの硫化反応式を想定し、熱力学平衡計算ソフト(HSC Chemistry Ver. 3.02)を用いて得られた硫化反応に対するギブスの自由エネルギー( $\Delta G$ )を Fig. 1 に示

す。この図より、300-600Kにおいて、塩化鉛は硫黄のみでは硫化物化せず、硫黄と水酸化カルシウム共存下で硫化物化する可能性のあることが認められた。一方、酸化鉛はいずれも、硫黄単独存在下、ならびに硫黄と水酸化カルシウムの共存下のいずれにおいても硫化物化する可能性があることが明らかとなった。塩化鉛の水に対する溶解度は298Kで $10,700\text{mg/l}^{\text{9}}$ と非常に大きく、飛灰中に塩化鉛として鉛が含まれる限り、硫黄のみでは硫化物化による不溶化、溶出抑制は不可能である。Fig. 1より、飛灰中の鉛を固定化するには、硫黄と水酸化カルシウムの共存下での硫化物処理が有効であると考えられる。しかしながら、403Kで混練を行った第1章より、飛灰中に水酸化カルシウムが含まれているにもかかわらず、硫黄、アスファルトとの混練処理飛灰とアスファルトのみで処理を行った飛灰との間には、鉛溶出量の差違が認められなかった。このことから、403Kでは水酸化カルシウム、硫黄による鉛の硫化物化は起こりにくいと考えられる。本章では、水酸化カルシウムの反応活性向上を目的として、処理温度を403Kから523Kに上昇させて飛灰中鉛の固定化実験を行った。また、この混練温度の上昇に伴い、前章でも述べたように、アスファルトと硫黄の反応による本処理過程における硫化水素の発生が推測される。これに対して、排ガス処理設備および第5章でダイオキシン類の分解の検討に用いているような密閉式混練機などを用いることで、この硫化水素対策が可能であると考えられる。

### 3. 実験

本研究では Fig. 2 に示す実験手順に従って、i)飛灰の加熱混練処理、ii)飛灰処理物の同定、iii)処理飛灰の溶出試験を行い、本研究目的である各種飛灰中の鉛化合物の硫化物固定化に対する考察を行った。

#### 3.1 混練実験

あらかじめ、飛灰(10g)と所定量の硫黄(0-1.2g)、および水酸化カルシウム(0-2.0g)をビーカー内で混合した。所定の一定温度(403-573K)に保持した二軸混練機(容量 100ml, 回転数 30rpm)内でアスファルト(2.5g)を融解させた後、これら飛灰、硫黄、水酸化カルシウムの混合物を混練機内に投入し、20分以上混練処理した。

#### 3.2 溶出試験

固定化の評価には環境庁告示 13 号溶出試験に類似する以下の溶出試験を用いた。混練加熱実験で得られた処理飛灰を混練機から取り出した後、常温下で粉碎し、0.5-5mm に篩い分ける。この分級された試料5gを50mlの純水と混合し、振とう機を用いて常温下、6時間、上下振とうした(振幅5cm、200回/min)。その後、混合液から懸濁固体粒子を $1\mu\text{m}$ のガラスフィルターで濾過、除去した後、濾液中の鉛濃度をプラズマ発光分析装置(ICP)により測定した。

### 3.3 飛灰試料

#### 3.3.1 組成

本実験に用いた飛灰の組成ならびに排出プロセスと処理前のフィード種ごとに Table 1 に示す。Sample 1 および Sample 2、Sample 3 は都市ごみ焼却から排出された飛灰の熔融処理を行った後に回収された飛灰(熔融飛灰)、Sample 4 は都市ごみ焼却飛灰である。Takeda からも報告しているように、本実験で用いた熔融飛灰には焼却飛灰に比べ鉛、亜鉛、銅などの重金属が約 10 倍以上多く含有されている<sup>6)</sup>。Sample 5 はカーシュレッダーダストの熔融飛灰であるが、鉛、亜鉛、銅の含有割合は都市ごみ飛灰の熔融飛灰と大差は認められていない。いずれの飛灰も排ガス処理に消石灰の吹き込みプロセスから排出されているため、カルシウム含有量は約 13-28wt% と高くなっている。

#### 3.3.2 SEM/EDS および XRD 分析結果

Fig. 3 に Sample 1 の SEM/EDS による表面観察結果を示す。Sample 1 の飛灰には、粒径数 $\mu\text{m}$ 程度の細かい粒子の凝集体と表面が比較的滑らかな粒径  $10\mu\text{m}$  程度の比較的大きな粒子の 2 タイプの粒子の存在が認められた。EDS の元素マッピングではアルミニウム、ケイ素、カルシウム、塩素などの元素の分布に偏析が見られ、アルミニウム及びケイ素は大きな粒子に分布し、カルシウム及び塩素は細かい粒子の凝集体表面に見られた。このことから、大きな粒子は熔融炉から排出され、集塵されたシリカ-アルミナ化合物であり、細かい粒子の凝集体は集塵機の前で吹き込まれた消石灰に起因する粒子であるものと考えられる。鉛はこれらの粒子表面に一樣に分布しており、偏析は認められなかったことから、熔融炉内で揮発した鉛が排ガス処理過程で冷却され飛灰上に付着したのと考えられるが、その存在形態は特定できなかった。

X 線回折による飛灰の成分分析結果を Fig. 4 に示す。Sample 1,3,4 には、過剰に吹き込まれた未反応消石灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の X 線ピークが認められた。いずれの飛灰からも、 $\text{NaCl}$  や  $\text{KCl}$  等の塩類のピークおよび消石灰と炉内で発生した塩化水素との反応で生成したと思われる  $\text{CaClOH}$  のピークが見られた。一方、鉛、銅、亜鉛などの重金属類 X 線ピークは観察されず、これらの化学形態は特定できなかった。

#### 3.3.3 溶出試験結果

本実験で用いた 5 種の飛灰の溶出試験結果を Table 2 に示す。焼却飛灰(Sample 4)に比べ熔融飛灰(Sample 1, 2, 3, 5)からの重金属溶出量は多く、特に鉛は 10-25 倍の溶出量を示した。一般に焼却灰からの重金属溶出量は、飛灰中の重金属含有量が高いほど高くなると言われており<sup>7)</sup>、本実験で用いた飛灰も Table 1 で示したように焼却飛灰に比べ熔融飛灰の重金属含有量が多いため、重金属溶出量が大きくなったものと考えられる。また、溶出重金属種に関しては、全ての飛灰において亜鉛、銅に比べ、鉛の溶出量が最も多く、いずれも我が国の鉛の埋立基準である  $0.3\text{mg/l}$  をはるかに上回る溶出量を示した。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 鉛化合物試薬の硫黄と水酸化カルシウムによる硫化物化の検討

本報で用いた飛灰中の鉛の化学形態は特定できなかったが、一般に飛灰中の鉛は、塩化鉛もしくは酸化鉛の形で存在すると考えられている<sup>8)</sup>。本研究で用いる飛灰試料にもこの前提があてはまると考え、ここではまず、市販の鉛化合物試薬（いずれも試薬特級品）：塩化鉛(PbCl<sub>2</sub>)および2種の酸化鉛(PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を用いて以下のように混合した：i)鉛化合物と硫黄、ii)鉛化合物と硫黄および水酸化カルシウム。これらの混合物はマッフル炉にて523Kで10分間加熱した。本加熱処理によって得られる混合物をX線解析によって同定した。

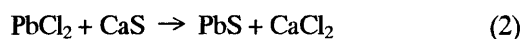
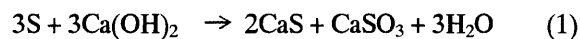
#### 4.1.1 硫黄と鉛化合物の反応

上述 i)の混合条件によって3種類の鉛化合物(PbCl<sub>2</sub>, PbO, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)と硫黄の混合物を523Kで加熱して得られた生成物のX線回折の結果をFig. 5に示す。硫黄と塩化鉛の混合加熱試料(Fig. 5中(a))中には硫化鉛の生成は認められず、本条件下では塩化鉛の硫化物化は困難であった。一方、PbOおよびPb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Fig. 5中(b),(c))からは硫化鉛の生成が認められた。この結果より、熱力学平衡計算結果から推測されるように、523Kの混練によって飛灰中の酸化鉛は硫黄のみで硫化物化できることを示している。

#### 4.1.2 硫黄/水酸化カルシウムと鉛化合物の反応

硫黄、水酸化カルシウムの両者を鉛化合物と混合、加熱(523K)した場合に得られる生成物のX線回折結果をFig. 6に示す。本図より、硫黄、水酸化カルシウムの両者を塩化鉛と混合、加熱した場合(Fig. 6中(a))には、硫黄と塩化鉛の加熱処理(Fig. 5中(a))では認められなかった硫化鉛の生成が認められた。同様に、PbO、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fig. 6中(b),(c))に対しても硫化鉛の生成が認められた。

ここで、基礎的観点から硫黄と水酸化カルシウム間の反応について調べるため、これら2種の混合物を常温から523Kまで加熱したときに得られるin-situ X線回折分析の一例をFig. 7に示す。本図より、室温(a)と353K(b)では硫黄と水酸化カルシウムのピークが見られていたが、硫黄の融点(385K)を超えた403K(c)と473K(d)では硫黄が融解したため水酸化カルシウムのピークのみが観察された。一方、493K以上(eおよびf)では、硫化カルシウム(CaS)と亜硫酸カルシウム(CaSO<sub>3</sub>)のピークが観察された。すなわち493K以上では硫黄と水酸化カルシウムの反応が起こったものと考えられる。このことから、Fig. 6で示した523Kでの硫黄と水酸化カルシウム共存下における塩化鉛の硫化物化は、硫黄と水酸化カルシウムの反応によって生成する硫化カルシウムを介して以下の反応に従って引き起こされたものと推測される。



## 4.2 実飛灰を用いた混練処理

3.1 節の鉛化合物試薬に対する硫黄と水酸化カルシウムによる硫化物化の検討結果に基づいて、ここでは本法の実飛灰中に含まれる鉛化合物の固定化への適用性について検討した。

### 4.2.1 飛灰中に含まれる水酸化カルシウムの鉛の硫化反応への影響

飛灰そのものが含有している水酸化カルシウム(Fig. 3 の X 線回折結果を参照)の鉛化合物の硫化物化への可能性を検討するために、Sample 1 の飛灰を i)アスファルトのみ、および ii)アスファルトと硫黄を混練処理した後の処理飛灰からの鉛の溶出挙動を比較した(Fig. 8)。

i)の条件下で飛灰 10g をアスファルト 2.5g とともに 20 分間混練したときの処理飛灰からの鉛の溶出量(図中□印)は、未処理飛灰の溶出試験結果(Table 2)とほとんど相違が認められず、いずれの混練温度(403, 473, 523, 573K)においても減少しなかった。これに対して、ii)の条件下でアスファルト 2.5g と硫黄 0.2g と共に飛灰 10g を混練した場合(図中○印)では、403K の混練処理では鉛の溶出量はほとんど減少しなかったが<sup>2)</sup>、473K 以上では i)のアスファルトのみの混練結果に比べて、鉛の溶出量は 1/5 程度と大きく減少した。前述 4.1.2 の塩化鉛試薬を用いた検討結果から、523K では硫黄と水酸化カルシウムによって生成した硫化カルシウムは塩化鉛と反応して硫化鉛を生成することが認められているため、473K 以上での処理飛灰からの鉛の溶出量の減少は塩化鉛試薬の場合と同じように、飛灰中に含まれる水酸化カルシウムと添加硫黄によって生成した硫化カルシウムの反応に起因するものと考えられる。このことより、混練温度 473K 以上では、飛灰中に含まれる水酸化カルシウムは鉛の硫化反応剤として有効に寄与することが分かった。

### 4.2.2 飛灰中の鉛の硫化反応に対する混練時間の影響

飛灰中に含まれる鉛の硫化反応に対する混練時間の影響を検討するために、混練温度 523K において 4.2.1 と同様の混合条件で飛灰の硫化実験を行った(飛灰(Sample 1)10g、アスファルト 2.5g、硫黄 0.2g)。混練時間を 20, 30, 40, 60 分と変化させて得られた処理飛灰からの鉛溶出量を Fig. 9 に示す。本結果より、20 分以上の混練時間では、処理飛灰からの鉛の溶出量は約 40mg/l の一定値を示し、混練時間による鉛の溶出量への影響はほとんど見られなかった。また、飛灰/アスファルト/硫黄の混合比を一定として処理量を 1/2(飛灰 5g、アスファルト 1.25g、硫黄 0.1g)とした場合も同様の鉛溶出量の結果が得られた。これらのことから、本実験条件範囲内では 20 分間の混練で飛灰とアスファルト、硫黄は十分に混合され、飛灰中の鉛の硫化反応は約 20 分で完結するものと考えられる。

### 4.2.3 鉛溶出に及ぼす硫黄添加量の影響

4.2.1 において、Sample 1 の飛灰中に含まれる水酸化カルシウムそのものが硫黄との反応を経て鉛の硫化物化に機能することが示された。ここでは Sample 1-5 の組成、性状の異なる飛灰に対して、おのおの飛灰中に含まれる水酸化カルシウムのみによる鉛の硫化特性を比較検討した。なお、混練温度および混練時間は、4.2.1 および 4.2.2 において鉛の硫化反応が確認されている 523K、20 分とし



た。

Fig. 10 に、飛灰 10g、アスファルト 2.5g の一定混合比に対して、添加硫黄量を変化させた場合の処理飛灰からの鉛の溶出量を示す。いずれの飛灰もアスファルトと硫黄のみの混練によって鉛の溶出量は減少した。しかしながら、Fig. 10 の結果から明らかなように、Sample 1,3,5 の 3 種の飛灰については、アスファルトと硫黄のみの混練による処理飛灰からの鉛溶出量の減少は、飛灰とアスファルトのみとの混練で得られる値の約 1/3-1/4 (飛灰中鉛含有量を基準とした溶出率としては、Sample 1 で約 3%、Sample 3 で約 1%、Sample 3 で約 7%) に留まる傾向がみられた。これは、Sample 2,4 に比べて Sample 1,3,5 中の水酸化カルシウムの形態で飛灰中に存在するカルシウムの割合が低いいため、飛灰中に含まれる水酸化カルシウムと硫黄のみでは、飛灰中の鉛の溶出を完全に抑制することは困難であったものと推測される。

#### 4.2.4 鉛溶出に及ぼす水酸化カルシウム添加量の影響

各種飛灰中に含まれる水酸化カルシウム含有量は不明であるものの、3.2.3 で得られた結果より、それらは硫黄と反応して飛灰中の鉛化合物を硫化物固定化するのには不十分な量と考えられた。したがって、ここでは水酸化カルシウムを新たに添加し、鉛の完全溶出抑制を試みた。

Table 3 に、5 種類の飛灰ごとに添加した水酸化カルシウム量および硫黄量とこの時に得られた鉛の溶出量の結果を一括して示す。飛灰をアスファルトのみで混練処理した場合も、水酸化カルシウムを添加し混練した場合も鉛の溶出量に変化は見られなかった (Table 3 中 Sample 1, 2)。一般に飛灰中の鉛は、pH=9-12 の間ではほとんど溶出せず、pH=12 以上では高濃度で溶出することが知られている<sup>9)</sup>。本実験で用いた飛灰中には水酸化カルシウムが含まれているため、溶出液の pH は 12 以上と高い値を示している。このことから、硫黄の添加のない本条件下では、さらに水酸化カルシウムを添加しても鉛の溶出を抑制できなかったものと考えられる。これに対して、水酸化カルシウムの添加に対応して硫黄を添加することで硫化反応が起こり、いずれの処理飛灰も鉛溶出量の減少が認められ、鉛の埋立基準値(0.3mg/l)を十分に満たすことができた。このときの硫黄および水酸化カルシウム添加量は、飛灰 10g、アスファルト 2.5g に対して、硫黄は 0.4-1.2g、水酸化カルシウムは 0.2-1.8g の範囲であった。これは、i) 飛灰中に含まれる水酸化カルシウム量の違い、ii) 飛灰中に存在する鉛の化学形態の違いなどによる硫化反応への影響、および iii) 飛灰中のそれらの存在量の違いにより、飛灰ごとに鉛の溶出抑制のために必要な硫黄、水酸化カルシウム量が異なったものと考えられる。また、この鉛の溶出が抑制された処理飛灰からの銅や亜鉛などの他重金属の溶出は認められなかった。このことから、飛灰中に含まれる銅や亜鉛も、鉛同様に硫化物化もしくは不溶化したものと推測される。

## 5. 結言

アスファルトと硫黄、水酸化カルシウムとの混練による飛灰中の鉛化合物の硫化物固定化処理について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

塩化鉛( $\text{PbCl}_2$ )および酸化鉛( $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )の試薬と硫黄のみ、もしくは硫黄と水酸化カルシウムとの混合物を 523K で加熱した試料の X 線回折結果より、酸化鉛( $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )は硫黄のみとの反応で硫化物化することが明らかとなった。一方、塩化鉛は硫黄のみでは硫化物化せず、硫黄と水酸化カルシウムを混合することで硫化物化することが明らかとなった。X 線回折により、硫黄と水酸化カルシウムの 493K 以上での加熱混合物に硫化カルシウムの生成が認められたため、523K ではこの硫化カルシウムとの反応により塩化鉛が硫化物化したものと推測された。

消石灰吹き込みによる乾式排ガス処理から回収された未反応水酸化カルシウムを含有する 5 種類の飛灰に対して、アスファルト、硫黄との 523K での混練処理によって得られた処理飛灰の溶出試験より、アスファルトのみの混練処理に比べ、硫黄を添加することで鉛の溶出量を約 1/3-1/13 まで減少させることができた。このことから、飛灰中に含まれる未反応水酸化カルシウムが鉛の硫化反応に寄与したものと考えられた。しかしながら、飛灰中に含まれる水酸化カルシウムのみによる上記の鉛の溶出量は埋立基準値 (0.3mg/l) を上回っていた。このため、硫黄を加えるとともに新たに水酸化カルシウムの添加を試みたところ、いずれの処理飛灰からの鉛の溶出量も埋立基準値(0.3mg/l) を十分満たし、銅や亜鉛などの他重金属の溶出も抑制されることが明らかとなった。

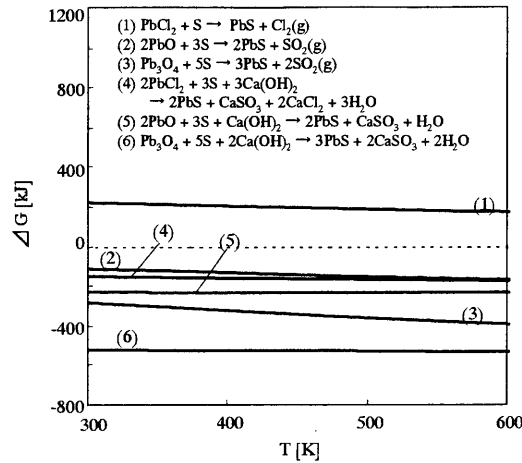


Fig. 1 Gibbs free energy of sulfuration of lead compounds

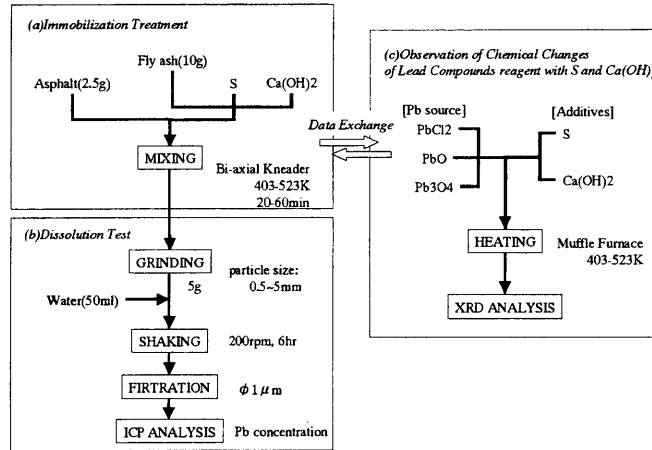


Fig. 2 Experimental scheme

Table 1 Elemental content of employed fly ash

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
Pb	1.8	1.6	4.8	0.21	2.0 [wt%]
Zn	3.7	2.0	8.0	0.8	2.8
Cu	0.11	0.27	1.26	0.02	0.38
Fe	0.56	0.08	0.2		1.12
Si	4.49	0.12	0.75	6.66	3.74
Al	0.83	0.04	0.88	3.32	0.79
Ca	21.9	13	28.0	26.4	19.4
Na	7.27	16.6	4.09		5.42
K	6.06	7.7	6.2		6.9
S	0.43		1.7	1.49	0.4
Cl	34	26.8	13.2	16.3	22
Treatment process	Melting	Melting	Melting	Incineration	Melting
Feed-treated	MSWI fly ash	MSWI fly ash	MSWI fly ash	MSW	Car shredder dust

MSW: Municipal Solid Waste  
 MSWI fly ash: Municipal Solid Waste Incineration fly ash

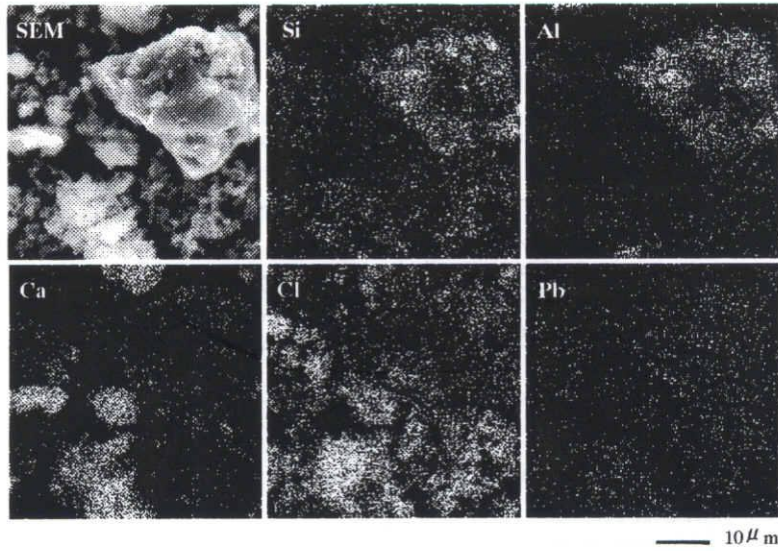
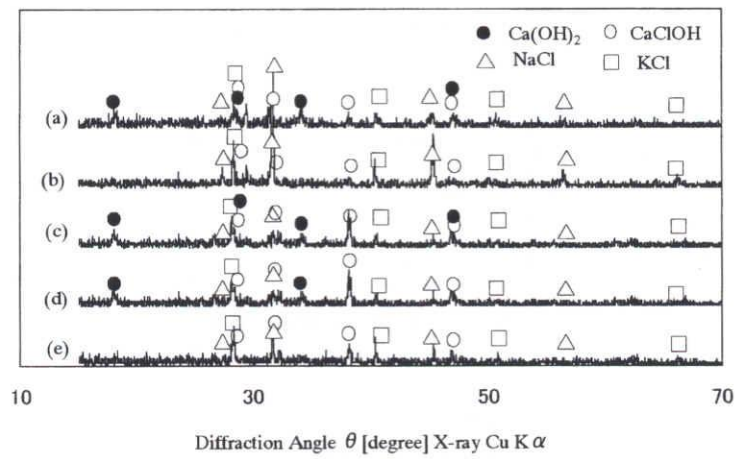


Fig. 3 SEM/EDS analysis of fly ash (Sample 1)



Diffraction Angle  $\theta$  [degree] X-ray Cu K $\alpha$

Fig. 4 XRD analysis of fly ash

(a) Sample 1, (b) Sample 2, (c) Sample 3, (d) Sample 4, (e) Sample 5

Table 2 Leachability of heavy metals of non-treated fly ash

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
Pb	242	230	509	21	306 [mg/l]
Zn	31	25	26	14	8.2
Cu	4.4	1.7	2.8	0.4	8.9
Cr	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	N.D.

N.D.: not detected; Cr < 0.1[mg/l]

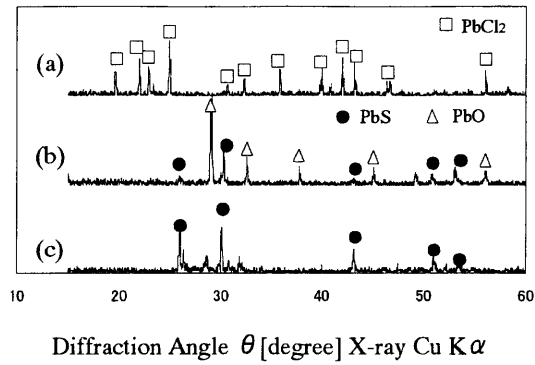


Fig. 5 XRD analysis of reaction products of lead compounds with sulfur at 523K : (a)PbCl<sub>2</sub>, (b)PbO, (c)Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

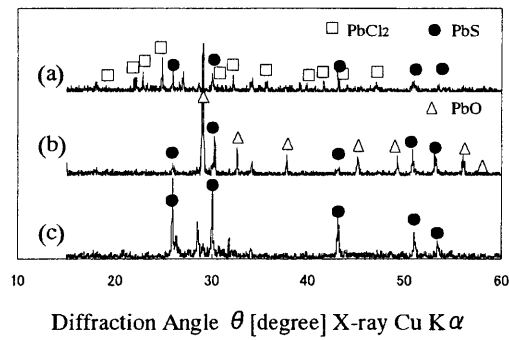


Fig. 6 XRD analysis of reaction products of lead compounds with sulfur and calcium hydroxide at 523K : (a)PbCl<sub>2</sub>, (b)PbO, (c)Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

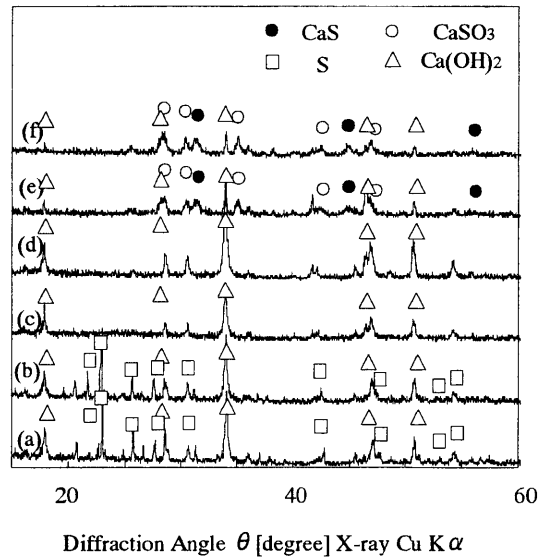


Fig. 7 X-ray peak change with temperature for the mixture of sulfur and calcium hydroxide : (a)room temperature, (b)353K, (c)403K, (d)473K, (e)493K, (f)523K

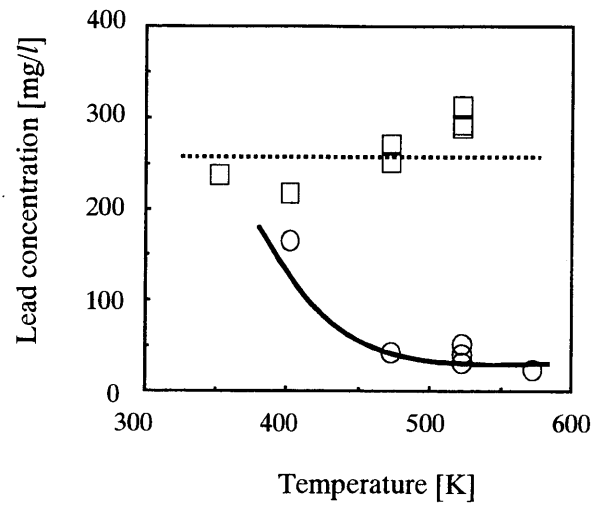


Fig. 8 Effect of the mixing temperature on the leachability of lead in fly ash(Sample 1)  
 : □, 2.5g asphalt added to 10g fly ash ; ○, 2.5g asphalt and 0.2g sulfur added to 10g fly ash ; Mixing time, 20min

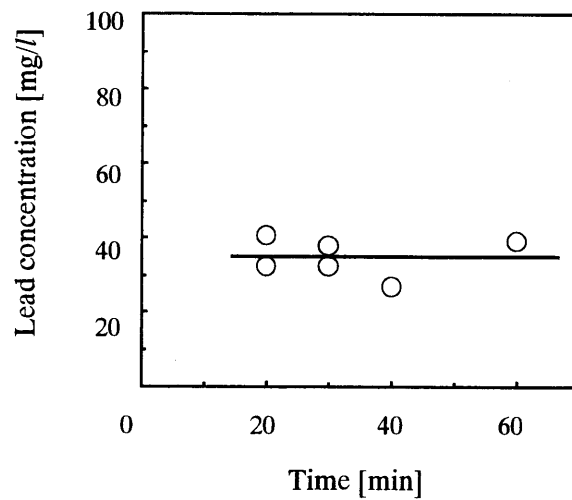


Fig. 9 Effect of the mixing time on the leachability of lead in fly ash(Sample 1)  
 : 2.5g asphalt and 0.2g sulfur added to 10g fly ash ; Temperature, 523K

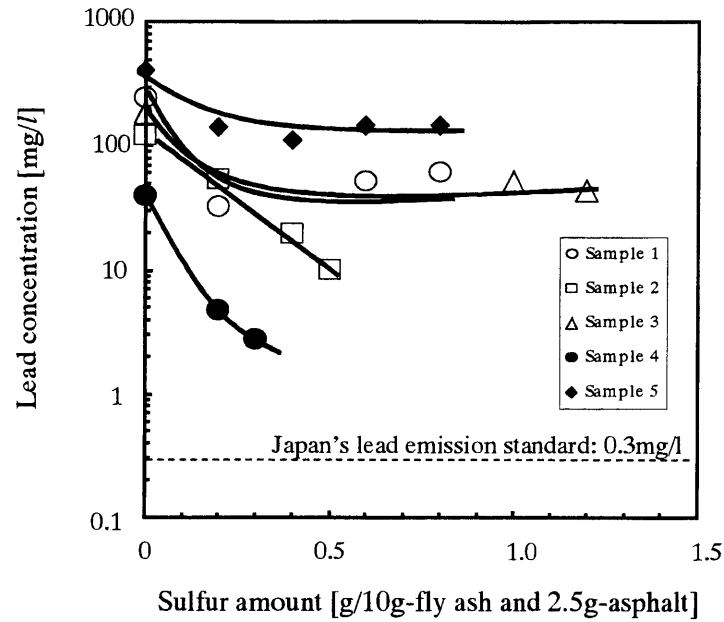


Fig. 10 Effect of amount of sulfur on the leachability of lead in fly ash : 2.5g asphalt added to 10g fly ash ; Temperature, 523K ; Mixing time, 20min

Table 3 Effect of sulfur and calcium hydroxide amounts on leachability of lead in fly ash

Sample No.	Fly ash [g]	Asphalt [g]	S [g]	Ca(OH) <sub>2</sub> [g]															
				0	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1.0	1.4	1.6	1.8	2.0				
1	10	2.5	0	240		269	189											[mg/l]	
			0.2	32	39	38	3.3												
			0.4			22	10												
			0.6	52	22	0.9													
			0.8	61	7.4	N.D.	N.D.												
2	10	2.5	0	121				122										[mg/l]	
			0.2	54															
			0.3					19											
			0.4	19				9.5	3.5										
			0.5	10		9.5	1.3		N.D.	N.D.	N.D.								
3	10	2.5	0	185														[mg/l]	
			1.0	51		14	19		2.6										
			1.2	44			8.1	5.6		N.D.									
4	10	2.5	0	39														[mg/l]	
			0.2	4.7															
			0.3	2.7		1.9													
			0.4			N.D.	N.D.												
5	10	2.5	0	404														[mg/l]	
			0.2	142															
			0.4	113															
			0.6	148		122	94		95	55									
			0.8	146		151	120		81	58		12	8.2	N.D.	N.D.				

N.D.: not detected ; Pb < 0.1 [mg/l]

## 引用文献

- 1) Idemitsu Kosan Co., Ltd.; "Method of Disposal of Waste Containing Heavy Metal and Sealing Compound Suitable for the Disposal," Japanese Patent WO99/01236 (1998)
- 2) Sawada, K., H. Matsuda and M. Mizutani ; "Immobilization of Lead Compounds in Fly Ash by Mixing with Asphalt, Sulfur and Sodium Hydroxide," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **34**, 878-883 (2001)
- 3) Shigaki, M.; *Etoki Haikibutu no Syokyaku Gijutu*, p. 88, Omusya, Tokyo, Japan (1998)
- 4) Horii, Y. and N. Tanaka; "Technical Problems in Leachate Treatment Plants of Sanitary Landfills with a High Content of Incinerator Residue," *Journal of the Japan Society Waste Management Experts*, **8**, 64-75 (1997)
- 5) The Chemical Society of Japan; *Kagaku Binran Kiso Hen II*, pp.161-171, Maruzen, Tokyo, Japan (1993)
- 6) Takeda, N.; "Gomi Shokyaku Hibai no Yuko Riyo heno Torikumi," *Environmental Management*, **34**, 894-854, (1998)
- 7) Kida, A. and Y. Noma; "Leaching Properties of Industrial and Municipal Solid Wastes," *Journal of the Japan Society Waste Management Experts*, **7**, 410-421 (1996)
- 8) Takaoka, M., Y. Kuramoto, N. Takeda and T. Fujiwara ; "Speciation of Zinc, Lead and Copper on Fly Ash by X-ray Photoelectron Spectroscopy," *Journal of the Japan Society Waste Management Experts*, **12**, 102-111 (2001)
- 9) Yoshida, T.; *Hibaitaisaku*, p. 149, N. T. S Co., Ltd., Tokyo, Japan (1998)



# 第4章

## 硫化媒体/固化材としての 廃プラスチックの適用

### 1. 緒言

第1章から第3章において、都市ごみ焼却飛灰中の重金属の固定化を目的として、アスファルト固化と硫化物化を組み合わせた新規飛灰処理法を提案してきた<sup>1-3)</sup>。本法は、加熱融解したアスファルト中で、飛灰と硫黄を硫化助剤である水酸化ナトリウムもしくは水酸化カルシウムと共に403K-523Kで加熱混練することによって、硫黄とアルカリ成分が反応して生成した硫化ナトリウムや硫化カルシウムなどの硫化アルカリが飛灰中の重金属を硫化物化し、これを常温に冷却することでアスファルト中に物理的に重金属を封止することのできる比較的簡単な飛灰処理法である。とくに、硫化助剤として水酸化カルシウムを用いる場合、硫化カルシウムの生成反応が低温下では起こりにくいため、混練温度を523Kとする必要があることを示した<sup>3)</sup>。

一方、都市ごみ中には年間約500万トンものプラスチックが含まれ、その約50%は再利用や発電付焼却など有効利用されているが、残りの廃プラスチックは依然として埋立処理されている<sup>4)</sup>。これまでにこれら有効利用されていないプラスチックを固化材として利用し、飛灰などの廃棄物を固化する研究が一部なされており<sup>5-7)</sup>、プラスチックによる重金属封止効果が実証されている<sup>5)</sup>。

本章では、前章までに用いてきたアスファルトの代わりに廃プラスチックを固化材として有効利用することを目的とし、都市ごみ中に多く含まれるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン<sup>4)</sup>を用いて、プラスチックの熱特性ならびに飛灰との混練による物理的封止効果について検討を行った。さらに、硫黄と水酸化カルシウム添加による重金属硫化物化の組み合わせさせた状態での重金属固定化の評価を行うことで、本飛灰処理法における廃プラスチックの硫化物化媒体/固化材としての有効性について検討を行った。なお、重金属固定化の評価には前章と同様に環境庁告示13号溶出試験法に類似する溶出試験を行った。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

##### 2.1.1 飛灰

本実験では、前章と同じ都市ごみ焼却飛灰に比較して重金属含有量が高いと言われている都市ご

み焼却飛灰の溶融過程から排出される飛灰（溶融飛灰）Sample 1 を用いた。第3章 Table 1 に示したように、この飛灰には、鉛、亜鉛、銅などの重金属が 0.1-3.7wt%含まれている。また、溶融炉内で発生した酸性ガスの吸収剤として煙道中に吹き込まれた水酸化カルシウムに起因して、カルシウムが約 22wt%と非常に多く含まれている。

## 2.1.2 プラスチック

本実験で用いたプラスチックの種類およびその構造、重量平均分子量、密度を Table 1 に示す。本実験では、ポリエチレン(以下 PE で示す)、ポリプロピレンおよびポリスチレン(同様にそれぞれ PP, PS)の成形加工前ペレットを用いて、これら 3 プラスチックの単一種ごと、および実際の都市ごみとして排出される組成に併せて PE、PP、PS を 2:1:1 で混合した混合プラスチック(MixP)について検討を行った。また、これらの検討を基に、実際に都市ごみとして廃棄されたフィルム(PE, PP) やケース(PS)を約 5mm に破碎した廃プラスチック(MSWP)を用いて、本固定化法への実廃プラスチックの適用性の検討を行った。

## 2.2 プラスチックの熱特性

熱重量測定装置(島津製作所製)および示差熱分析装置(島津製作所製)を用いて、PE、PP、PS の熱特性について検討を行った。ペレットを約 5mg に粉碎したものを、酸素を窒素で酸素濃度 20%に調整した調整空気および窒素を 50ml/min で流通させながら昇温速度 5K/min で加熱し、それぞれの測定を行った。

## 2.3 混練実験

523K に加熱した二軸混練機に所定量のプラスチック(2.5-10g)を投入し融解させた後、飛灰(5-10g) および硫黄(0-1.8g)、水酸化カルシウム(0-1.6g)をあらかじめビーカー内で混合しておいたものを加え 20 分間混練を行った。

## 2.4 溶出試験

重金属の固定化の評価方法として、環境庁告示 13 号溶出試験法に類似した溶出試験を行った。溶出試験は、処理後飛灰を常温下で粉碎し、0.5-5mm に篩い分け、天秤にて 5g 秤量し、50ml の純水を加え、振幅 4cm の振とう機(振とう回数 200 回/min)にて常温で 6 時間上下振とうを行い処理飛灰からの重金属の溶出を行った。この溶出液を孔径 1 $\mu$ m のガラスフィルターを用いて濾過し、濾液中の鉛濃度をプラズマ発光分析装置(パーキンエルマー社製)にて分析した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 プラスチックの熱特性

Fig. 1 にプラスチックの熱重量および示差熱の測定結果を示す。PE の DTA 曲線には 381K、PP については 442K にそれぞれ融解による吸熱ピークが見られ、これらの吸熱ピークは Honda らの結果<sup>8)</sup>と一致する。PS については非結晶性であるため明確な融点は確認できなかったが、一般に約 360K で軟化することが知られている<sup>9)</sup>。本固定化法においては、プラスチックの軟化が混練の条件として挙げられるため、これらの結果から 442K 以上が本法の処理温度として望ましいと考えられる。一方、熱重量分析結果より、酸化雰囲気下では PE は 503K、PP は 510K、PS は 500K 付近から吸熱あるいは発熱反応を伴った重量減少が見られ、本実験温度である 523K では一部燃焼もしくは熱分解が起きている可能性があることが分かった。しかしながら、窒素雰囲気下では PE、PP、PS のいずれも 570K 付近まで重量変化は認められなかった。本混練機の内部はある程度の気密性が保たれていることから、混練機内部の雰囲気は空気の酸化作用の影響が小さいと考えられる。

#### 3.2 プラスチックによる物理的封止効果

523K において、プラスチックと飛灰を均一に混練できる混合比を調べるために、PE を用いて飛灰との混合比を変えて混練した場合の混練後試料を Fig. 2 に示す。PE 量 1.5g/10g-fly ash で混練した場合(Fig. 2(a))、黒色の部分(Fig. 2(a)-①)と灰色(Fig. 2(a)-②)の部分が認められた。黒色の部分は内部まで飛灰とプラスチックが均一に混合されていたが、灰色の部分は脆く、飛灰のみの塊であることが確認された。一方、PE 量を増やし、2.5g/10g-fly ash とした場合(Fig. 2(b))、Fig. 2(a)で示された様な偏析は認められず、飛灰とプラスチックが均一に混練されていることが確認された。したがって飛灰と PE の均一混練可能な PE 最小量は 2.5g/10g-fly ash であることがわかった。また、PP、PS についても 523K での均一混練が可能な混合比を調べたところ、どちらも PE と同様に 2.5g/10g-fly ash で均一混練が可能であった。

次に、プラスチックと飛灰の混合比を変化させ 523K で混練を行った場合の混練後の飛灰からの鉛の溶出量を Fig. 3 に示す。いずれのプラスチックについても同一の混合比では、鉛の溶出量に差は見られず、各プラスチックの物理的封止効果は同等であるものと推測される。また、プラスチック量 2.5g/10g-fly ash の時には、鉛の溶出量は 247-299mg/l と高濃度であったが、プラスチック量を増加させ 20g/10g-fly ash で混練することによって、鉛の溶出量は 20.1-30.5mg/l とおよそ 1/10 まで減少した。このことから、プラスチックが物理的封止効果を有することが明らかとなった。しかしながら、プラスチック添加量を 20g/10g-fly ash(飛灰に対して約 2 倍量)とした場合の鉛の溶出量(20.1-30.5mg/l)は依然として、埋立基準値(0.3mg/l)の約 70-100 倍となっていることから、プラスチック固化のみでの鉛の溶出抑制は困難であると考えられる。

### 3.3 硫化物化実験

2.2 で得られた結果より、プラスチック固化のみによる鉛の溶出抑制は困難であったため、硫黄、水酸化カルシウムを添加し、プラスチック固化に鉛の硫化物化を組み合わせた場合の鉛の溶出抑制を試みた。このとき、プラスチック添加量は、523Kにおいて均一混練可能な最小量である 2.5g/10g-fly ash とした。

Table 2 に各種プラスチックごとに硫黄添加量、水酸化カルシウム添加量を変えて混練した場合の処理飛灰からの鉛の溶出量を示す。いずれのプラスチックを用いた場合においても硫黄と水酸化カルシウムを添加することで、鉛の溶出量は減少した。さらにいずれのプラスチックについても硫黄添加量 1.2-1.4g、水酸化カルシウム添加量 1.0-1.4g において鉛の溶出量は検出限界値(0.1mg/l)以下となった。また、これらのプラスチックを混合して作成した混合プラスチック (Mix P) を用いた場合においても硫黄添加量 1.4g、水酸化カルシウム添加量 1.0g での鉛の溶出量は検出限界値以下となった。さらに、都市ごみ中に含まれるフィルムやケースを破碎した実廃プラスチック(MSWP)2.5g を用いて、飛灰(10g)、硫黄(1.4g)、水酸化カルシウム(1.0g)とともに 523K で混練を行ったところ、単一および混合プラスチック系同様に鉛の溶出は検出されなかった。これらのことから飛灰中鉛の硫化物固定化法に対して、廃プラスチックはアスファルトと同様に硫化反応場を提供し、かつ固化材として有効に働くことが明らかとなった。

## 4. 結言


飛灰中重金属の硫黄、水酸化カルシウムによる硫化物固定化への廃プラスチックの硫化物化媒体/固化材としての有効性を検討するために、PE、PP および PS の飛灰との 523K での混練による物理的封止効果、ならびに硫黄と水酸化カルシウムを添加することによる硫化物化を組み合わせた条件下での処理飛灰からの鉛の溶出特性を調べた結果、以下の知見が得られた。

PE、PP、PS と飛灰のみを 523K で混練した結果、プラスチック量の増加に伴い、鉛の溶出量が約 1/10 程度に減少したことから、いずれのプラスチックも物理的封止効果を有することが明らかとなった。しかし、物理的封止効果のみでの完全な鉛の溶出抑制は困難であったため、飛灰 10g、単一 PE、PP、PS およびそれらを混合した Mix P (それぞれ 2.5g) を用いて硫黄(1.2-1.4g)、水酸化カルシウム(1.0-1.4g)を添加し混練を行ったところ、鉛の溶出量は検出限界値(0.1mg/l)以下となり、埋立基準値(0.3mg/l)を満たした。さらに、都市ごみ中に含まれる実廃プラスチック 2.5g を用いた場合においても硫黄 1.4g/10g-fly ash、水酸化カルシウム 1.0g/10g-fly ash と共に混練することで、処理後飛灰からの鉛の溶出は検出されず、飛灰中重金属の硫化物固定化への廃プラスチックの適用性が示された。

Table 1 Elemental content of fly ash

Element	Content [wt%]
Pb	1.8
Zn	3.7
Cu	0.11
Si	4.5
Al	0.83
Ca	21.95
Fe	0.56
Na	7.27
K	6.06
Mg	0.58
Cl	34
C	7.4
S	0.43

Table 2 Plastics type

Plastic	Structure	Mw	Density[kg/m <sup>3</sup> ]
Polyethylene(PE)	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$	320000	920
Polypropylene(PP)	$(\text{CHCH}_2)_n$   CH <sub>3</sub>	250000	900
Polystyrene(PS)	$(\text{CHCH}_2)_n$   	250000	1050

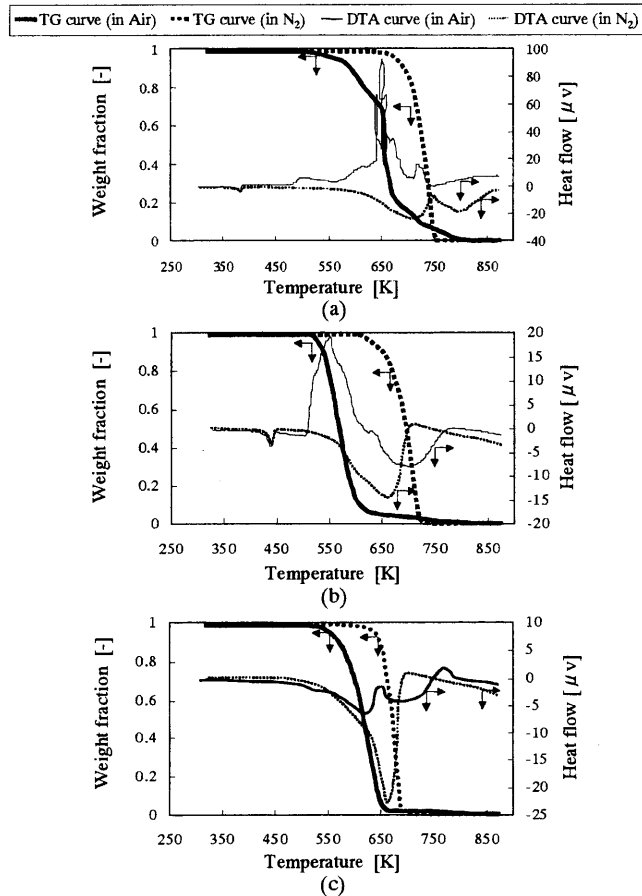


Fig. 1 TG and DTA curves of various plastics : Gas condition, Air or N<sub>2</sub>; Gas flow rate, 50ml/min ; Temperature rate, 5K/min ; (a)PE, (b)PP, (c)PS



Fig. 2 Photograph of mixture of fly ash and PE : Temperature, 523K ; Mixing time, 20min (a) Mixing ratio ; PE 1.5g/fly ash 10g (b) Mixing ratio ; PE 2.5g/fly ash 10g

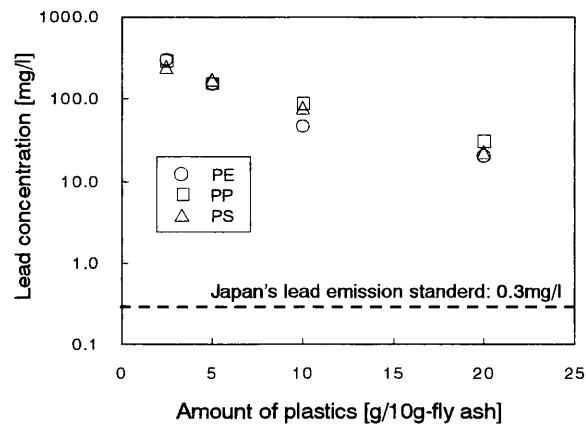


Fig. 3 Effect of amount of plastics on the leachability of lead in fly ash : Temperature, 523K ; Mixing time, 20min

Table 3 Effect of sulfur and calcium hydroxide amount on leaching behavior of lead in fly ash using various plastics as solidification matrix

Plastic type	Fly ash [g]	Plastic [g]	S [g]	Ca(OH) <sub>2</sub> [g]								
				0	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.4	1.6	
PE	10	2.5	0	299			221					
			1.0	33.6	24.9		12.2					
			1.1				0.1	0.4				
			1.2	12.9		2.0	N.D.	N.D.				
			1.4			0.2						
PP	10	2.5	0	289								
			1.2	19.0			0.2		0.2	N.D.	N.D.	
			1.4	12.6						N.D.	N.D.	
PS	10	2.5	0	247								
			1.2	38.0	17.9		0.3					
			1.4	27.8	18.0	13.7	N.D.					
			1.8	11.7								
MixP	10	2.5	0	276								
			1.2		10.6		4.1					
			1.4	25.7	3.2		N.D.			N.D.		
MSWP	10	2.5	1.4				N.D.					

N.D. : not detected , Pb<0.1mg/l

## 引用文献

- 1) Idemitsu Kosan Co., Ltd.; Method of Disposal of Waste Containing Heavy Metal and Sealing Compound Suitable for the Disposal, Japan Patent, No.WO99/01236 (1998)
- 2) Sawada, K., H. Matsuda and M. Mizutani; "Immobilization of Lead Compounds in Fly Ash by Mixing with Asphalt, Sulfur and Sodium Hydroxide," *J. Chem. Eng. of Japan*, **34**, 878-883 (2001)
- 3) Sawada, K., S. Kanda, H. Matsuda and M. Mizutani ; "Immobilization by Sulfuration of Lead Compounds in Fly Ash Mixed with Sulfur and Calcium Hydroxide," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, to be submitted (2002)
- 4) Plastic Waste Management Institute; Purasuchikku Risaikuru no Kisochohshiki, 7th ed., pp.17-21, Plastic Waste Management Institute, Tokyo, Japan (2002)
- 5) Sasaki, S.; "Surazzi no Purasuchikku Haikibutu ni Yoru Kokashori Gijutu," *PlasticsAge*, **21**, 102-106 (1975)
- 6) Terashima, Y.; "Yugai Busshitsu wo Fukumu Odei no Koteika," *kankyosozo*, **9**, 170-177 (1979)
- 7) Hirayama, N. and S. Okuda; "Dainisho Gomi Shoukyaku Shisetsu no Asshu oyobi Dasuto no Shori Shobun ni Kansuru Kenkyu no Gaiyo," *Seikatu to Kankyo*, **25**, 4-11 (1980)
- 8) Honda, A., S. Inoue, H. Yamada; "Purasutikku Haikibutsu no Shoukyaku Tokusei to Sono Shoukyaku Hoho," *Yosui to Haisui*, **15**, 3-17 (1973)
- 9) The Society of Polymer Science, Japan; Kobunshi Ziten, pp.677-688, Asakurashoten, Tokyo, Japan (1971)

## 結論

本研究では、廃棄物の焼却過程から排出される有害重金属を含む飛灰の適正処理法として、アスファルトなどの固化材と共に飛灰と硫黄を加熱混練することによって飛灰中重金属を硫化物化し、安定化する処理法を提案し、その実用化を目的とした実験的検討を行ってきた。

本提案法における重金属固定化の重要なポイントである硫化物化は、重金属硫化物の溶解度が他の化合物に比べて極めて小さく、元来、多くの重金属が硫化鉱として地球上に存在していることに発想の起点を有している。硫化物化によって、環境に拡散しやすい不安定な状態で存在する飛灰中の有害重金属を再度、安定な重金属鉱物として自然環境に戻し、近い将来の重金属資源の枯渇に備え鉱物資源として保管することが可能であると考えられる。本法では、重金属の硫化物化に必要な硫黄源として、石油精製工程などにおける副成物であり、その新規利用用途の開発が求められている硫黄を選択した。この硫黄との飛灰中に含まれる各種重金属化合物の硫化反応の条件について、熱力学的検討および試薬を用いた加熱混合実験による検討を行った結果、飛灰中に多く含まれる易溶性の塩化鉛などの重金属は、硫黄のみとは反応せず、これらの重金属を硫化物化させるためには、水酸化ナトリウムなどのアルカリ成分が必要であることが明らかとなった。アルカリ成分は、硫黄と共に加熱混合することで反応し、重金属を硫化物化させ得る硫化アルカリを生成する。本研究では、飛灰処理として比較的実用化の可能性が高いと考えられる水酸化ナトリウムもしくは水酸化カルシウムをアルカリ成分として添加することで、硫化ナトリウムと硫化カルシウムの2種類の硫化アルカリによる飛灰中重金属の硫化物化を行った。実際に、都市ごみ焼却飛灰を用いてアスファルトと共に混練した処理飛灰の溶出試験を行った結果、水酸化ナトリウムについては403K、水酸化カルシウムは523Kで混練処理を行った処理飛灰からの鉛およびその他の重金属の溶出は認められず、飛灰中重金属の固定化が可能であることが明らかとなった。また、本処理法では、アスファルトのみならず廃プラスチックも、この重金属の硫化反応媒体および固化材として有効に働くことが明らかとなった。