

2021A5311, 2021B5311
2022A5311, 2022B5311

BL16B2

焼却主灰削減に関わる Pb 化合物形態の分析 (2) Analysis of Pb Compound Form concerned with Incineration Bottom Ash Reduction (2)

尾角 英毅¹, 柁山 航介¹, 福本 康二¹, 潰田 明信²
Hideki Okado¹, Kosuke Kajiyama¹, Koji Fukumoto¹, Akinobu Tsueda²

¹川崎重工業株式会社, ²川重テクノロジー株式会社,
¹Kawasaki Heavy Industries, Ltd., ²Kawasaki Technology Co. Ltd.

廃棄物焼却施設で乾式回収された灰について、比重選別等で金属回収する検討を実施している。このとき、金属分が低減している残りの灰（金属低減灰）について、有害金属である鉛（Pb）の化合物形態を把握するため、大型放射光施設 SPring-8 の BL16B2 を使って XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 測定を行った。具体的には、既存の焼却施設から排出された灰を処理し、Pb 溶出率の低下した試料について、蛍光法で測定した XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) データを解析し、残留 Pb の化合物形態の分析を試みた。

キーワード：焼却主灰, XANES, 鉛 (Pb), 希薄試料、エージング

背景と研究目的

現在、一般廃棄物は排出量の 8 割以上が焼却処理されている。そこで生成する灰は水を使って急冷され（湿式）、水分を含んだ焼却灰となって最終処分場で埋め立て処理されているが、受け入れ量には限りがあると共に処分重量に応じた費用が必要になる。

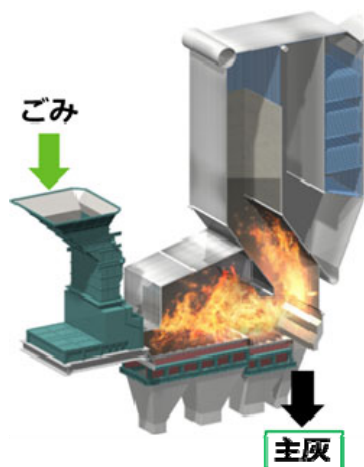


Fig. 1. Municipal Waste Treatments.

発生する灰の一つに主灰（焼却炉の底部にたまる灰で、飛灰より量が多い）があり、例

えば欧州では、物理選別による焼却主灰からの有価金属回収が既に実施され、売却益が得られている。



Fig. 2. Incineration bottom ash.

処理費削減の方法としては、湿式ではなく乾式を選択することも一案である。さらに「主灰中有害金属（Pb）除去」を行う方法を採用し、残りの金属分が低減した灰をガラス材料、アルカリ肥料、セメント混和材、等に有効利用することが考えられる。

ただし、これら利用先に有効利用するためには、Pbを土壤環境基準に適合させる必要がある（土壤環境基準：含有基準150 ppm以下、溶出基準0.01 ppm以下）。土壤環境基準については、比重選別などの手法を用いて有害物の濃度を下げることが可能で、さらにハードル

の高い溶出基準を満たすためには、希薄化した灰中に含まれるPbの形態が不溶性のものになる条件を確定する必要がある。

そこで、処理した灰のPb溶出特性を評価するとともにPbの形態を分析した。焼却灰中のPbの形態を把握する手法としてはXAFS分析の適用を試みた例が複数あり[1-3]、ここではそれらを参考にした。

焼却主灰活用のための処理

灰からの有価金属回収には、振動と空気の流れを利用する比重選別の手法を検討した。焼却灰を篩によって粒度を揃えた後に比重選別した結果、< 1 mm、1 - 4.75 mm画分共に、風速を高めるほど金属濃縮灰のCu濃縮率が高くなり、< 1 mm画分は58,000 ppm、1 - 4.75 mm画分は680,000 ppmまで濃縮できた。一方、金属低減灰Pb濃度も風速を高めるほどPb濃度が高くなり、< 1 mm画分は金属濃縮灰・金属低減灰の目標値を両立する条件（Cu : > 51,224 ppm（落じん灰相当）、Pb : < 150 ppm）を見出すことができなかった（Fig. 3）。

Table 1. Test ash (Sampling from operating facilities).

主灰	原料	<1mm画分	1-4.75mm画分
Cu濃度	2,069	3,600	4,500
Pb濃度	231	205	979

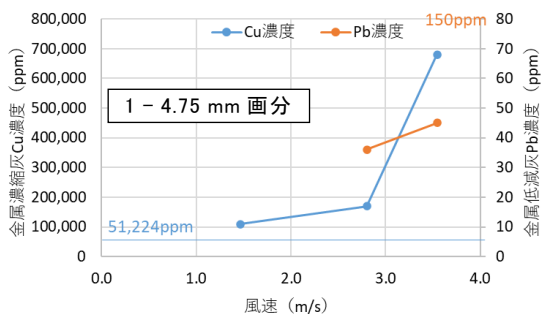
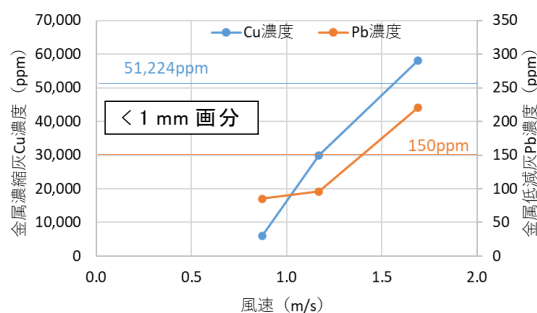


Fig. 3. Result of specific gravity sorting.

そこで、比重選別の手法に加え静電分離の機構を追加した装置を開発した。静電分離のしくみは次のようになる。上部に負極、下部に正極を設置し、電圧をかけて静電界を形成すると、灰分と比較して金属分は電気伝導度が高く誘導帯電しやすいことから+に帯電する。その金属分がクーロン力により”く”の字状に設置した上部の負極側へ引き付けられ、比重選別の分離性能をアシストする（Fig. 4）。

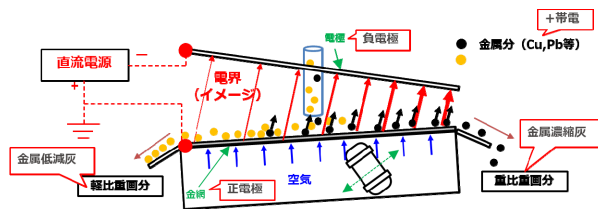


Fig. 4. Schematic diagram of specific gravity sorting + electrostatic separator.

<1 mm画分をこの装置で処理することにより、金属濃縮灰中の有価金属（Cu等の貴金属）濃度を実際に回収・リサイクルされている落じん灰並みに濃縮すると同時に、金属低減灰中の有害金属（Pb）濃度は150 ppm（土壤環境基準Pb含有濃度）以下を達成した（Fig. 5）。

Table 2. Test ash (from another facilities).

主灰	原料	<1mm画分
Cu濃度	5,153	3,633
Pb濃度	110	208

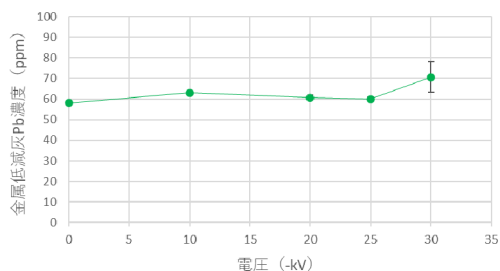
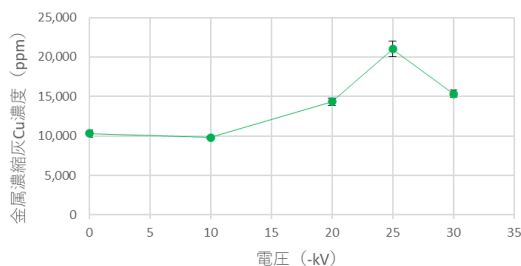


Fig. 5. Relationship between applied voltage and Cu, Pb concentration.

続いて、金属回収プロセスの金属低減灰について、溶出基準（Pb 0.01 ppm以下）クリアに向けた対応が必要となる。溶出濃度低減にはPb自体の不溶化を図ることが一案で、方法としては薬品の使用やエージング処理などがある。

エージングプロセスの評価に関して、Fig. 6に示すような雰囲気条件を調節可能な曝露装置を用意した。

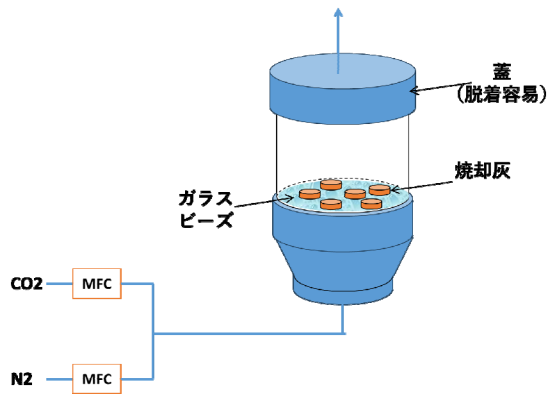


Fig. 6. Exposure apparatus.

エージング処理の効果を確認するため、Pbの溶出濃度を測定した結果をFig.7に示す。曝露条件を適正化することが求められるが、条件によっては土壤環境基準の0.01 ppm以下をクリアしたものが認められた。

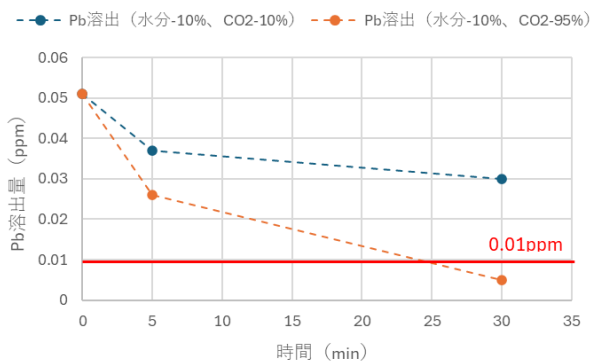


Fig. 7. Relationship between exposure time and Pb elution amount.

実験

ここで処理後の微量Pbの化合物形態の確認を試みた。

XANES測定はBL16B2のXAFS計測システムを利用して行った。希薄試料のため蛍光法で測定し、25素子SSD (Solid State Detector) 検出器を使用した。サンプルはポリエチレン袋に入れたままである。蛍光法での測定は、放射光を約45°で入射するよう試料を配置し、水平方向で蛍光を検出する構成で行った。実験レイアウトをFig.8に示す。

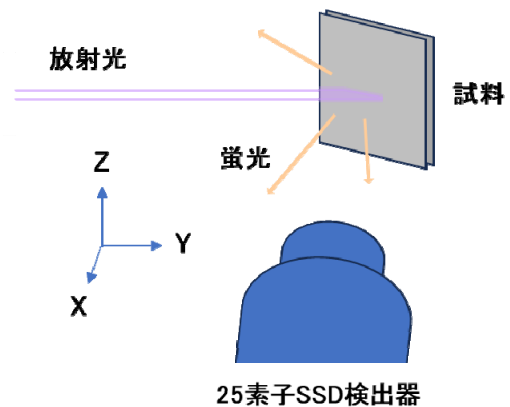


Fig. 8. Schematic diagram of sample assembly.

Pb-L_{III}吸収端のXANESスペクトルを計測するため、エネルギーの掃引範囲は、バックグラウンドの線を引くための分も含めて12.876 ~ 13.600 keVとした。モノクロ結晶はSi(111)を使い、サンプルへの入射ビームサイズは1 × 4 mmを基準とした。

得られたスペクトルは、XAFS解析ソフトAthena[4]で解析し、バックグラウンド補正及び規格化を行った。また、標準試料の透過測定データを用いて線形結合フィッティングを行い、各サンプル中のPbの形態ごとの比率把握を試みた。

結果および考察

極希薄な試料への対応は第一報[5]での検討結果を踏まえた形で取り組んだ。ここでは、計測時間を稼ぐため小刻みに短時間測定 30回余り(計4時間以上)の計測を行った上で、極端にカウントの大きなデータなどを省いて規格化したものを積算した (Fig.9)。

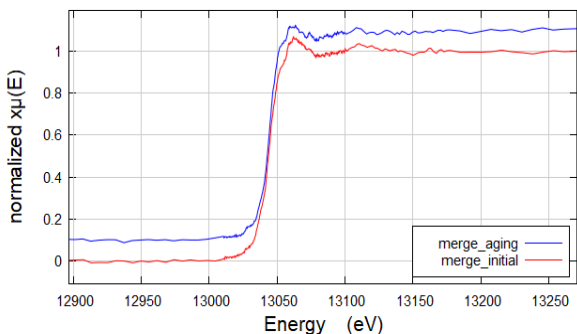


Fig. 9. Merged data- (before and after processing).

また、焼却灰の主な形態が PbO、PbSiO₃、PbCO₃ であるという知見をもとに[1]、標準試料のデータ (Fig.10) で灰サンプルの XANES スペクトルの線形結合フィッティングを試みた (Fig.11, Fig.12)。

廃棄物の焼却灰という、サンプリングにばらつきを避けられない試料ということもあり厳密なことは言えないが、定性的には最初灰中の Pb は PbSiO₃ と PbO の形で存在していたものが、エージング処理後は PbSiO₃ と PbCO₃ の構成に変化していると見ることができる。

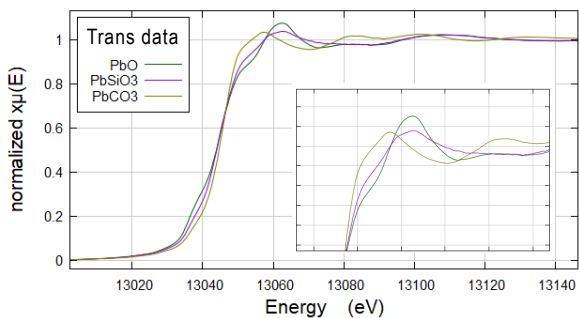


Fig. 10. XANES spectra for standard samples.

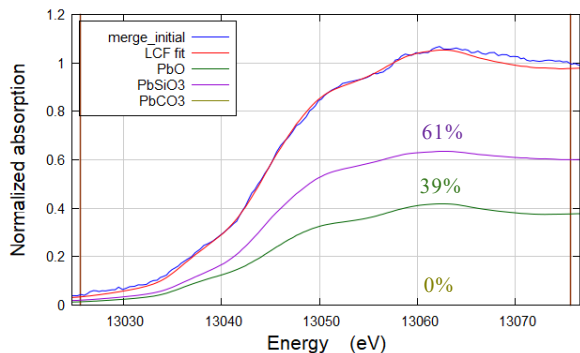


Fig. 11. Result of the linear combination fitting (ash before processing).

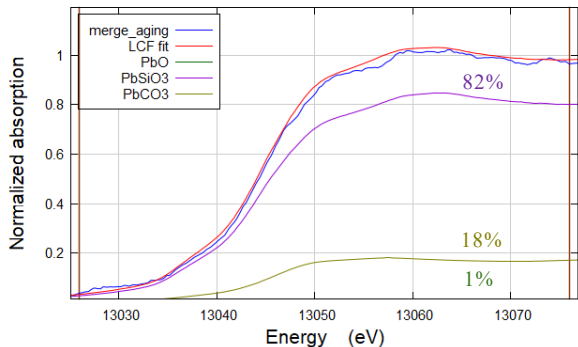


Fig. 12. Result of the linear combination fitting (ash after processing).

すなわち、エージングの過程で可溶性の PbO が不溶性の PbCO₃ に変化すると認められる結果が得られた。

今後の取組み

今回、廃棄物焼却施設で回収された灰を処理し、比重選別と暴露処理で希薄化および溶出率の低下した Pb の形態を、XAFS 測定で分析した。その結果、エージングの効果が推定される結果が得られた。

今後も、微量でも環境に影響するような物質の分析に放射光の活用を検討し、環境を害しない製品開発に取り組んでいく。

参考文献

- [1] 井澤琢磨, 高岡昌輝, 大下和徹, 松本忠生, 武田信生: 第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 819 (2006).
- [2] 山本浩, 名越正泰, 横山隆, 高岡昌輝, 武田信生: 環境工学研究論文集. **43**, 271 (2006).
- [3] 山本浩, 名越正泰, 横山隆, 高岡昌輝, 武田信生: 廃棄物学会論文誌, vol.18, No.1, 67 (2007).
- [4] B. Ravel, M. Newville: J. Synchrotron Rad. **12**, 537 (2005).
- [5] 尾角英毅, 柁山航介, 福本康二, 潰田明信: サンビーム年報・成果集, vol 13, 106 (2024).