

# SPring-8 重点産業利用課題報告書

高岡昌輝\*・倉田雅人\*\*・釜田陽介\*\*・上林史朗\*\*・阿部清一\*\*・大下和徹\*・塩田憲司\*

\*：京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻

\*\*：(株)クボタ 環境リサイクルプロジェクトチーム

実施課題番号 2007B1968

実施課題名 廃棄物溶融処理時の溶融条件が溶融スラグ中鉛の挙動に与える影響

実験責任者所属機関および氏名 京都大学・高岡昌輝

使用ビームライン BL14B2

実験結果 以下に記載

## 1. 研究の目的位置づけ

現在、廃棄物処理分野においては、適正処理及びゼロエミッションの観点から廃棄物を直接的あるいは間接的に（一旦廃棄物を焼却し、排出された焼却灰を）溶融処理する方法が普及している。最終的に生成される溶融スラグは比較的化学的に安定かつ均質なものであることから、建設資材などに有効利用が図られようとしている。さらなるスラグの有効利用の普及促進のため平成 17 年に日本工業規格（JIS）化された。しかしながら、廃棄物溶融スラグ中の Pb 溶出挙動（19 号、46 号：参考資料にて説明）については、未だ影響因子がはっきりしておらず、溶出基準を超える場合も散見され、有効利用が妨げられている状態にある。そこで、本研究では廃棄物溶融スラグ中の鉛の状態を明らかにし、溶出量との関係を明らかにするため、実際の廃棄物試料（焼却灰、飛灰、埋立廃棄物）および鉛ガラスから作成したスラグに対して鉛の XAFS スペクトルを測定し、鉛の原子近傍の構造の違いと溶出量の関係を調べた。

## 2. 試験方法

### 2.1 ガラス試験

実際の廃棄物試料の場合、複雑なマトリックスの中での鉛測定になるため、その化学状態の同定が困難となる。そこで、対照的な試料として、鉛ガラス（白色）：クリスタルガラスの花瓶（カガミクリスタル製、Pb 19.6%）を 2 mm 以下に粉碎したものをを用いて、通常のガラス（白色）：一輪挿し用の花瓶（中国製）を 2 mm 以下に粉碎したものを（Pb：17mg/kg）を混合し、所定の Pb 濃度に設定し、加熱し溶融させたサンプルを分析試料とした。以下に試験条件を表 1 に示す。

表 1 試験条件（ガラス試験）

No.	試料	試料厚み	温度	時間	雰囲気	分析部位
G1	鉛ガラス	10cm	1400	1h	酸化(大気)	下層
G2	ガラス混合物(鉛5%程度)	10cm	1400	1h	酸化(大気)	下層
G3	ガラス混合物(鉛5%程度)	10cm	1400	30min	酸化(大気)	下層
G4	ガラス混合物(鉛0.3%)	10cm	1400	1h	酸化(大気)	下層
G5	ガラス混合物(鉛5%程度)	10cm	1400	1h	酸化(大気)	上層
G6	度)+炭素3%					下層

試料をφ80 mm×H 100 mmの黒鉛るつぼに厚み約8 cm(重量約250 g)で充填し、所定条件で電気マッフル炉の中に保持し、スラグを作成した。G1-G4は下層スラグを測定対象としたが、スラグの高さ方向により、Pbの分布や存在形態が異なることも予想されたので、G5(上層) G6(下層)においては作成したスラグを上層部と下層部に分けて評価した。また、19号含有試験及び46号溶出試験は試料粒径が分析結果に大きく影響してくるため、作成後のスラグは粉碎し、1 mm-2 mm部分のみを用いてそれらの分析に供した。<150μm部分に対しては、全含有濃度分析(組成分析) SPring-8による状態分析に供した。

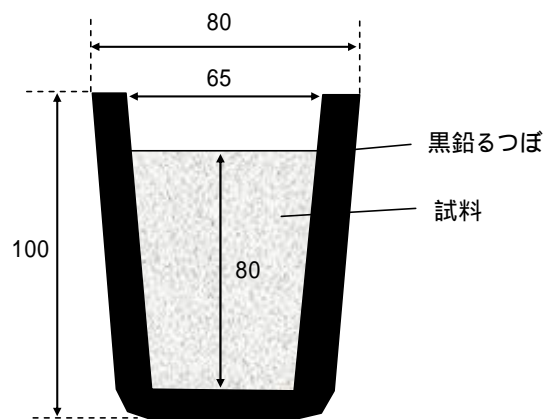


図1 試料の充填状態  
(ガラス試験)

## 2.2 廃棄物溶融試験

下記の廃棄物を供試した。試料組成を表2に示す。Pb濃度は760~2300 mg/kgと3倍程度におさまっているが、Cl濃度に大きな差があるのが特徴である。「焼却灰+飛灰」>「焼却灰」>「埋立廃棄物」の序列となっている。

表2 試料組成(実灰試験)

	Pb mg/kg(dry)	SiO <sub>2</sub> %(dry)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %(dry)	CaO %(dry)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %(dry)	Na %(dry)	K %(dry)	Zn mg/kg(dry)	Cl mg/kg(dry)	S mg/kg(dry)
焼却灰	760	34.5	16.4	26.0	6.7	3.73	1.39	5,000	3,500	2,500
焼却灰+飛灰(重量比2:1)*	1400	27.7	14.1	27.2	4.9	4.44	2.72	9,300	46,000	9,800
埋立廃棄物	2300	35.0	12.4	12.9	13.4	2.36	1.48	3,600	700	3,200

\*焼却灰、焼却飛灰の組成とそれらの混合重量割合から算出

これらの廃棄物試料に対して、下記の7条件の溶融スラグを作成した。R1-R6については表面溶融を模擬し、R7については電気溶融(ガラス試験と同様)を模擬して作成した。表3に試験条件を示す。表面溶融を模擬した条件では、試料をW 140 mm×D 10 mm×H 10 mmの磁性舟形ボードに厚み約1 cm(重量約10 g)で充填し、所定条件で電気マッフル炉の中に保持し、スラグを作成した。図2に示す。スラグと磁性ボードとの剥離性が悪いため、試料を電気炉から取出した直後、坩堝バサミで磁性ボードの中のスラグを掻き出して、スラグを採取した。試料粒径と分析項目の関係は上記のガラス試験と同様である。

表3 試験条件(実灰試験)

No.	試料	試料厚み	温度	時間	雰囲気	分析部位
R1	焼却灰	1cm	1350	15min	酸化(大気)	全体
R2	焼却灰+飛灰	1cm	1250	15min	酸化(大気)	全体
R3	焼却灰+飛灰	1cm	1350	15min	酸化(大気)	全体
R4	焼却灰+飛灰	1cm	1400	15min	酸化(大気)	全体
R5	埋立廃棄物	1cm	1350	15min	酸化(大気)	全体
R6	焼却灰+飛灰	1cm	1350	15min	還元(窒素)	全体
R7	焼却灰+飛灰	10cm	1400	1h	酸化(大気)	下層

還元雰囲気については、約 50 L/min で窒素ガスを電気炉内に常時吹込み、炉内の酸素分圧を 0.8 ~ 1% に保持した状態で、試料を電気炉に挿入し、スラグを作成した。

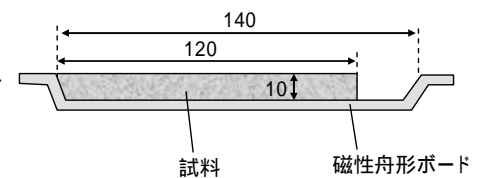


図 2 試料の充填状態  
(廃棄物溶融試験)

### 2.3 分析方法

溶融スラグからの鉛の溶出挙動については、環境省から告示されている手法(19号含有試験及び46号溶出試験)により調べた。詳細手法については参考資料として添付した。

XAFS 測定は BL14B2 で行った。標準物質および高濃度サンプル(G4 以外のガラス試験サンプル)については、吸収係数調整用の窒化ホウ素 BN を加えさらにめのう鉢でよく混合し、FT-IR 用の錠剤機でディスク状に成型後、ポリエチレンバックにシーラーで密封して透過法にて測定した。また、低濃度サンプル(G4 と廃棄物溶融サンプル)については、19 素子 Ge 半導体検出器により蛍光法にて測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ガラス試験

表 4 にガラス試験サンプルの溶出挙動結果を示す。炭素を入れない条件については、試料全域が溶けて薄緑色のガラス状であった。一方、炭素を入れた条件については、中心部が円筒状にガラス化せずに砂状態であった。

まず全含有量(全量)分析の結果から若干濃度が減少しているサンプルも認められるが、溶融試験前後で濃度はほとんど変化していないといえ、Pb の揮散は起こっていなかった。また、G5 と G6 のサンプルから上層部と下層部の濃度はほぼ同一レベルであり、Pb の偏在は見られなかった。溶融時間の違いによる変化(G2,G3)も見られなかった。

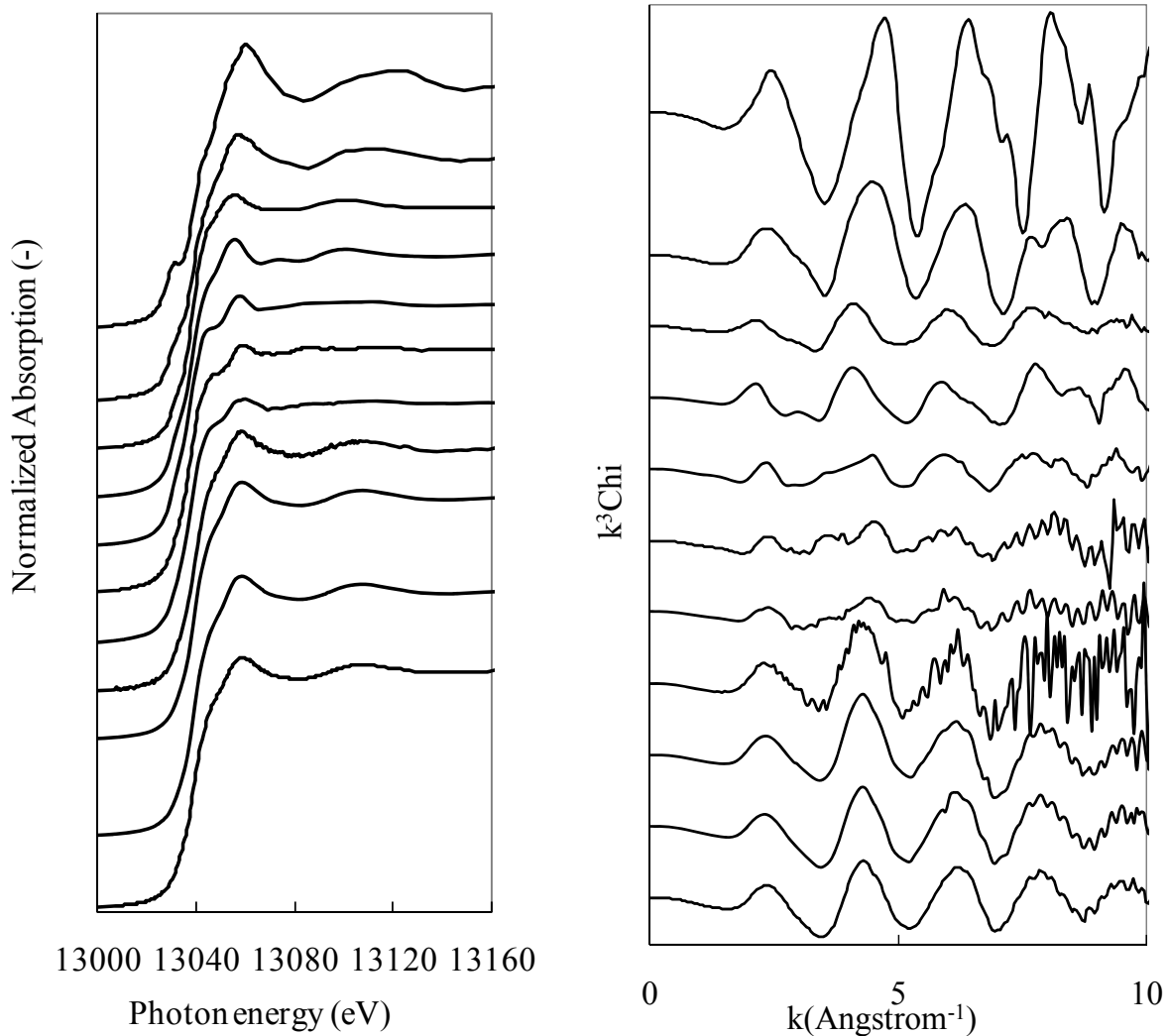
表 4 ガラス試験サンプルの溶出挙動結果

No.	試料	試料厚み	温度	時間	雰囲気	分析部位	全含有	19号	46号
							Pb	Pb	Pb
							mg/kg(dry)	mg/kg	mg/L
G1	鉛ガラス	10cm	1400	1h	酸化(大気)	下層	165000	980	0.29
G2	ガラス混合物(鉛5%程度)	10cm	1400	1h	酸化(大気)	下層	40000	6.2	0.026
G3	ガラス混合物(鉛5%程度)	10cm	1400	30min	酸化(大気)	下層	44000	13	0.035
G4	ガラス混合物(鉛0.3%)	10cm	1400	1h	酸化(大気)	下層	3000	<0.5	<0.005
G5	ガラス混合物(鉛5%程度) + 炭素3%	10cm	1400	1h	酸化(大気)	上層	43000	3800	0.77
G6						下層	41000	1900	0.5

19 号含有濃度、46 号溶出濃度については、炭素を混合しているかどうかにより値が異なった。特に 19 号試験結果については、炭素の有無(G2 と G6)により 300 倍ほどの違いがあった。それに比べると 46 号試験結果では、20 倍の違いであった。また、全含有濃度と 19 号含有濃度、46 号溶出濃度試験結果には一定の相関関係が伺えた。鉛が 0.3% では両試験結果とも定量下限以下であった。

ガラス試験サンプルの XANES スペクトル、EXAFS スペクトルを図 3 に示す。標準物質として Pb、PbO、PbSiO<sub>3</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、PbO<sub>2</sub> を同時に示す。G1 ~ G4 の XANES、EXAFS スペクトルから、すべてほぼ同じ化学状態で存在することが示唆された。XANES スペクトルにおいて、標準物質のスペクトルと比較すると単独のスペクトルでは Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に最も近く、2 つのスペクトルで表すと PbSiO<sub>3</sub> と PbO<sub>2</sub> の混合スペクトルが最も合致した。EXAFS スペクトルからは、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> とは若干周期がずれており、ちょうど PbSiO<sub>3</sub>

との重ね合わせにより表現できると考えられた。以上より、酸化物状態で存在しているが、2 価だけでなく 4 価も含まれていることがわかった。炭素を混合した条件では大きく XANES、EXAFS スペクトルとも変化し、金属鉛 (Pb) のスペクトルと似通っていた。特に下層部分 (G6) の方がより金属鉛に似ていた。このことは、炭素の還元作用により Pb として析出したと考えられた。つまり、一部金属状態に変化し、その金属 Pb が溶け出したため、19 号含有濃度、46 号溶出濃度が高い値になったと考えられた。



(a) XANES

(b) EXAFS

図3 ガラス試験サンプル中鉛の XAFS スペクトル  
(下から順に G1-G6、Pb、PbO、PbSiO<sub>3</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、PbO<sub>2</sub>)

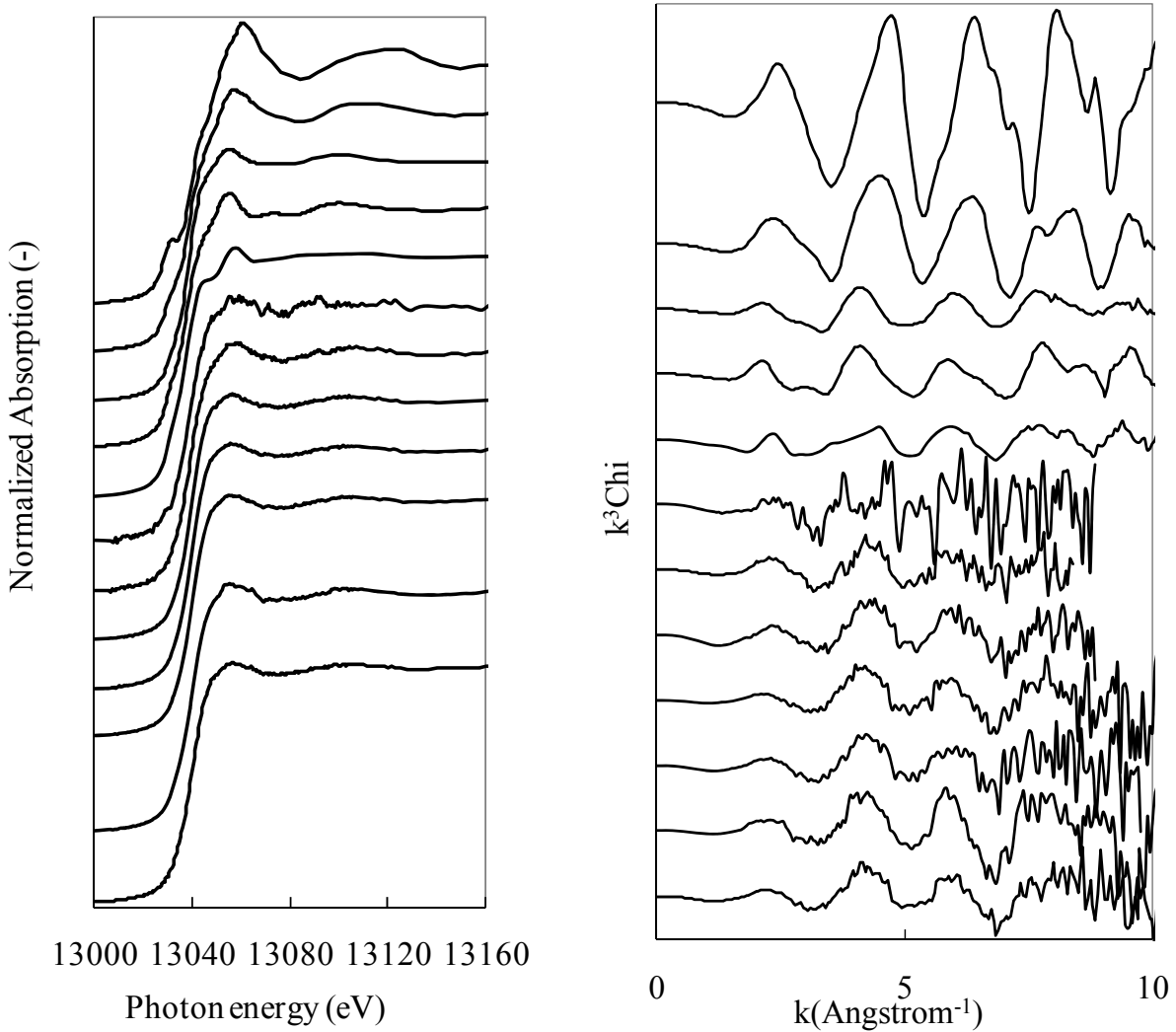
### 3.2 廃棄物溶融試験

表 5 に廃棄物溶融試験サンプルの溶出挙動結果を示す。R7 のみるつぼによる電気溶融を模擬してスラグを作成したが、このサンプルのみメタル層が認められた。

まず全含有量(全量)分析の結果から「焼却灰」については溶融前濃度(760mg/kg)と比べると約 50% が揮散していた。「焼却灰 + 飛灰」については 1250 °C では約 50% 程度の揮散であったが、1350 °C、1400 °C と温度が高くなるにつれて揮散率は高くなった。「埋立廃棄物」についても揮散率が約 80% と高かった。「焼却灰 + 飛灰」については Cl 濃度が高く塩化揮発が促進されたためと考えられた<sup>1)</sup>。

表 5 廃棄物溶融試験サンプルの溶出挙動結果

No.	試料	試料厚み	温度	時間	雰囲気	分析部位	全含有	19号	46号
							Pb	Pb	Pb
							mg/kg(dry)	mg/kg	mg/L
R1	焼却灰	1cm	1350	15min	酸化(大気)	全体	390	82	<0.005
R2	焼却灰 + 飛灰	1cm	1250	15min	酸化(大気)	全体	630	-	-
R3	焼却灰 + 飛灰	1cm	1350	15min	酸化(大気)	全体	370	51	<0.005
R4	焼却灰 + 飛灰	1cm	1400	15min	酸化(大気)	全体	340	-	-
R5	埋立廃棄物	1cm	1350	15min	酸化(大気)	全体	520	28	<0.005
R6	焼却灰 + 飛灰	1cm	1350	15min	還元(窒素)	全体	150	-	-
R7	焼却灰 + 飛灰	10cm	1400	1h	酸化(大気)	下層	120	14	0.014



(a) XANES

(b) EXAFS

図 4 廃棄物溶融試験サンプル中鉛の XAFS スペクトル  
(下から順に R1-R7、Pb、PbO、PbSiO<sub>3</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、PbO<sub>2</sub>)

様々な制約からすべてサンプルについて 19 号試験および 46 号試験ができていないわけではないが、19 号含有濃度、46 号溶出濃度については、「焼却灰」、「焼却灰 + 飛灰」、「埋立廃棄物」により桁が異なるほどの違いはなかった。特に 46 号試験結果は R7 を除きすべて定量下限以下であった。ただし、「埋立

廃棄物」がもっとも全含有量に対する 19 号試験濃度が低いことから、試料組成では Cl 濃度が影響している可能性があると考えられた。R7 は唯一 46 号試験濃度が検出されたが、これは先にも述べたように電気溶融方式でメタル層が認められたことから金属鉛に一部が変化し、溶出が高まったのではないかと考えられた。

廃棄物溶融試験の XANES スペクトル、EXAFS スペクトルを図 4 に示す。R1～R6 の XANES、EXAFS スペクトルから、すべてほぼ同じ化学状態で存在することが示唆された。つまり、温度を 1250～1400 へ変化させても、窒素雰囲気に変化させても化学状態に大きな違いを及ぼさなかった。しかしながら、これは溶融時間にも影響されていると思われ、今回の実験は比較的短時間で溶融したことも影響していると考えられる。XANES スペクトルにおいて、標準物質のスペクトルと比較すると単独のスペクトルでは  $\text{PbSiO}_3$  に最も近かった。しかし、ガラス試験サンプルと比べてもピークがブロードしており、若干ではあるが高酸化物の寄与もあることが伺えた。EXAFS スペクトルからも同様の結果が伺え、周期自体は  $\text{PbSiO}_3$  と類似していたが、ややピークにショルダーが認められることから高酸化物鉛の寄与や構成元素が異なる別の化合物である可能性<sup>2)</sup>が示唆された。ガラス試験サンプルと比べると、高酸化物の寄与は実廃棄物溶融スラグでは低かった。以上より、おもに鉛は 2 価の酸化物状態で存在していることがわかった。R7 のサンプルは唯一溶出試験で異なる値が出たが、スペクトルにおけるノイズが多く、状態を判断することは困難であった。

#### 4. まとめ

鉛ガラスを用いた実験より、炭素を含まない条件については、全含有濃度が高ければ高いほど 19 号含有濃度、46 号溶出濃度も高く、含有量と溶出量との関係に相関が見られた。炭素を入れた条件では全含有濃度に対して 19 号含有濃度、46 号溶出濃度が著しく高くなった。

XANES・EXAFS スペクトルより炭素を入れない条件では、Pb は酸化物状態で存在しているが、2 価だけでなく 4 価も含まれていることがわかった。炭素を入れた条件では、炭素の還元作用により Pb が一部金属状態として存在し、その金属 Pb が溶け出したため、19 号含有濃度、46 号溶出濃度が高い値になったと考えられた。

廃棄物溶融実験では、「焼却灰」、「焼却灰+飛灰」、「埋立廃棄物」とも全含有濃度は 400～500 mg/kg と、ある程度高い値であったが、19 号含有濃度及び 46 号溶出濃度は基準を満足する低い値であった。特に「埋立廃棄物」は、全含有濃度が最も高かったにも関わらず、19 号含有濃度は最も低い値であった。XAFS スペクトルからはスペクトルに差異を見出すのが難しく、鉛の原子近傍構造はよく似ていることが示唆された。鉛ガラスを用いたサンプルに比べ、高酸化物の寄与は小さいと推測された。

溶出試験だけでは得られない貴重なデータが SPring-8 利用により得られたが、なお、スラグ中の鉛の構造因子と溶出挙動を結びつけるには至っていない。したがって、今後異なる手法に挑戦していく予定である。

#### 参考文献

- 1) 武田信生ら、塩化揮発法による飛灰中の重金属の分離に関する基礎的研究、環境衛生工学研究、Vol.8, No.3, pp.185-190, 1994
- 2) 山本浩ら、焼却灰中含有鉛の化合物形態解析、第 12 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.872-874, 2001

(参考資料) 環境省告示に定められた 19 号含有、46 号溶出試験方法

**環境庁告示 46 号**

(1) 採取した土壌の取扱い

採取した土壌はガラス製容器又は測定の対象とする物質が吸着しない容器に収める。試験は土壌採取後直ちに行う。試験を直ちに行えない場合には、暗所に保存し、できるだけ速やかに試験を行う。

(2) 試料の作成

採取した土壌を風乾し、中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕した後、非金属製の 2mm の目のふるいを通させて得た土壌を十分混合する。

(3) 試料液の調製

試料(単位 g)と溶媒(純水に塩酸を加え、水素イオン濃度指数が 5.8 以上 6.3 以下となるようにしたもの)(単位 ml)とを重量体積比 10%の割合で混合し、かつ、その混合液が 500ml 以上となるようにする。

(4) 溶出

調製した試料液を常温(おおむね 20 )常圧(おおむね 1 気圧)で振とう機(あらかじめ振とう回数を毎分約 200 回に、振とう幅を 4cm 以上 5cm 以下に調整したもの)を用いて、6 時間連続して振とうする。

(5) 検液の作成

(1)から(4)の操作を行って得られた試料液を 10 分から 30 分程度静置後、毎分約 3,000 回転で 20 分間遠心分離した後の上澄み液を孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過してろ液を取り、定量に必要な量を正確に計り取って、これを検液とする。

**環境省告示 19 号**

1 採取した土壌の取扱い

採取した土壌はポリエチレン製容器又は測定の対象とする物質が吸着若しくは溶出しない容器に収める。試験は土壌採取後直ちに行う。試験を直ちに行えない場合には、暗所に保存し、できるだけ速やかに試験を行う。

2 試料の作成

採取した土壌を風乾し、中小礫、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕した後、非金属製の 2mm の目のふるいを通させて得た土壌を十分混合する。

3 検液の作成

ア 試料液の調製

試料 6g 以上を量り採り、試料(単位 g)と溶媒(純水に塩酸を加え塩酸が 1mol/l となるようにしたもの)(単位 ml)とを重量体積比 3%の割合で混合する。

イ 溶出

調製した試料液を室温(おおむね 25 )常圧(おおむね 1 気圧)で振とう機(あらかじめ振とう回数を毎分約 200 回に、振とう幅を 4cm 以上 5cm 以下に調整したもの)を用いて、2 時間連続して振とうする。振とう容器は、ポリエチレン製容器又は測定の対象とする物質が吸着若しくは溶出しない容器であって、溶媒の 1.5 倍以上の容積を持つものを用いる。

ウ 検液の作成

イの振とうにより得られた試料液を 10 分から 30 分程度静置後、必要に応じ遠心分離し、上澄み液を孔径 0.45 $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過してろ液を採り、定量に必要な量を正確に量り採って、これを検液とする。