

研 究 成 果

| |
|---|
| <p>サブテーマ名：水熱固化法による機能材料化ならびに安定性評価 小テーマ名：微量有害成分の高精度定量による溶出挙動の評価および存在状態の評価</p> |
| <p>サブテーマリーダー：名古屋市工業研究所 佐藤 眞 研究従事者：名古屋市工業研究所 大橋芳明、酒井光生、野々部恵美子、木下武彦、福田博行</p> |
| <p>研究の概要、新規性及び目標</p> <p>①研究の概要</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 廃棄物に含有される微量有害成分を高精度、簡便に定量する手法を確立する。 2. 都市ごみ焼却灰、飛灰の水熱処理固化体における有害成分(特に鉛)の存在状態を把握し、溶出挙動の検討と併せて、鉛の安定化機構や安定化限界を明らかにする。 <p>②研究の独自性・新規性</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 高マトリクス試料中の微量有害成分を高精度で定量する手法を開発する。 2. 水熱処理固化体中での鉛の存在状態を鉛添加法という手法で検討し、新たに考案された溶出試験法(キレート抽出法)による結果と併せて、鉛の溶出抑制機構を解明する。 <p>③研究の目標(各フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に)</p> <p>(フェーズⅠ)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 廃棄物中の微量有害成分を高精度に定量するための手法を確立する。 2. 廃棄物中の成分の含有量と存在状態を明らかにする。また、都市ごみ焼却飛灰の水洗による成分の溶出挙動を調べ、飛灰を原料とする水熱処理固化体の可能性を検討する。 <p>(フェーズⅡ)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 廃棄物や固化体中の微量有害成分を精度良く簡便に定量するための手法を開発する。 2. 都市ごみ焼却主灰を主原料とする水熱処理固化体を作製し、その特性を明らかにする。また、溶出挙動の検討結果と併せて、固化体における鉛の溶出抑制機構を明らかにする。 |
| <p>研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)</p> <p>(フェーズⅠ)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 黒鉛炉原子吸光法および水素化物発生ICP発光法により、As, Seなど微量有害成分の定量限界や精度等について検討した。 2. 都市ごみ焼却主灰はじめ11種の廃棄物について、化学組成、形態、粒度に関するキャラクターゼーションをおこなった。都市ごみ焼却主灰については、粒径と組成との関係を検討した。また、飛灰については可溶性の塩類や鉛の水洗浄による除去効果をX線回折で検討し、都市ごみ焼却飛灰を原料とする固化体の可能性を探るための基礎データとした。 <p>(フェーズⅡ)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 真空紫外域の発光線を用いるICP発光法について、発光線の詳細な検討をおこない、有害成分定量への適用妥当性を評価した。 2. 都市ごみ焼却灰/消石灰系を中心に、水熱処理固化体をX線回折により評価した。さらに、鉛添加固化体を作製し、X線回折(広角、微小部)、走査電顕/X線マイクロアナライザにより鉛の存在状態を調べ、溶出挙動の検討結果と併せて、鉛の溶出抑制機構について総合的に考察した。 |
| <p>主な成果</p> <p>具体的な成果内容：</p> <p>(フェーズⅠ)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 高温炉原子吸光法では、ヒ素は10万倍のCaおよびFe共存下でも$10\mu\text{g}/\text{kg}$までの高精度な定量が可能となった。セレンは共存物濃度が1万倍程度になると数$10\mu\text{g}/\text{kg}$の定量も困難となり、精度も充分ではなかった。水素化物発生ICP発光法では、マトリクスの影響が小さく、ヒ素、セレンのいずれも、$1\mu\text{g}/\text{kg}$程度までの高精度定量が可能となった。 2. 無機廃棄物11種について、蛍光X線分析および化学分析、X線回折、走査電顕観察、粒度分布測定をおこない、基礎的なデータとした。As, Seの定量については前項の検討をおこなった。また、都市ごみ焼却主灰について、粒度別に蛍光X線分析をおこなった結果、粒径が$500\mu\text{m}$以下の粒子はCa-richであり、粒径2mmを超える粒子はSi-richであるなど、粒度による組成の違いがあることが明らかとなり、これはフェーズⅡでの固化体作製のための基礎データとした。 3. 都市ごみ焼却飛灰を原料とする固化体の可能性を探るため、飛灰の成形体および水熱処理固化体(笈田研究員作製; $150^\circ\text{C}/2\text{hr}$)について、X線回折、X線マイクロアナライザ測定を行ない、析出相や各成分の分布状態の検討をおこなった。しかし、この固化体では強度は得られたもの |

の、可溶性塩類が相当量残存し問題が残された。そこで、都市ごみ焼却飛灰の水洗浄効果について検討した。液固比を10~200まで変化させて、6時間振盪した後の飛灰残査をX線回折で調べたところ、CaClOH, NaCl, KClなどの可溶性塩類はほぼ溶出することが分かった。鉛についても、臼井研究員による詳細な検討から、全鉛のうち約2/3が易溶性であることが分かった。この結果を踏まえ、可溶性の塩類と鉛とを水洗除去した飛灰残査を用いて水熱処理固化体を作製したところ、鉛の溶出を環境基準以下に抑制可能であることが明らかとなった。

(フェーズII)

- As, Se, Sb, Pb, Sn, Cdなど有害成分の真空紫外域におけるICP発光線について、発光強度、ブランク値、検出限界値、バックグラウンド相当濃度および分光干渉について詳細に検討し、Se(185.52nm), Sb(187.12nm), Sn(18112nm)の発光線は高マトリックスの系に充分適用可能であることを見いだした。
- 都市ごみ焼却主灰/消石灰系の水熱処理において、配合・水熱条件を選択することにより、鉛の溶出を環境基準値以下に抑制可能であることが分かった。特に、主灰/消石灰=90/10の場合には、鉛を0.1~1%添加した場合にも環境基準を満たし、固化体が大きな溶出抑制能を有することが分かった。

鉛を添加した固化体について、鉛の存在状態をX線回折(広角、微小部)、X線マイクロアナライザ/走査電顕で調べた結果、鉛はトバモライト中にはほとんど認められず、Ca-Si-Al系の板状晶に濃縮されている可能性が明らかになった。しかし、コア研究員による環告46号試験およびキレート抽出法による溶出挙動の検討結果から、結晶相への取り込み以外に(あるいはそれ以上に)、塩基性炭酸鉛の生成や吸着による不溶化作用も強く働いていることが分り、結局、固化体による鉛の溶出抑制機能はこれらのメカニズムが複合的に作用する結果として現象するものであることが明らかとなった。

特許件数： 論文数：(主要論文は別途提出ください) 口頭発表件数： 2件

研究成果に関する評価

- 国内外における水準との対比
 - 有害成分の定量に関し、ICP発光法で真空紫外域の発光線について詳細な検討をおこなった例はほとんどなく、有益な知見を提供できた。
 - 固化体中での有害元素の存在状態と溶出挙動とを関係づけながら溶出抑制機能を総合的に検討した例はほとんど無い。
- 実用化に向けた波及効果
 - 都市ごみ焼却主灰・飛灰の資源化に関して、有害成分の存在状態や溶出挙動を明らかにできたことで、製品製造への展開が期待できる。

残された課題と対応方針について

固化体中での鉛の存在状態については、放射光の利用など、さらに高度な分析手法が必要であると考えられる。

| | JST負担分(千円) | | | | | | | 地域負担分(千円) | | | | | | | 合計 |
|--------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----------|-------|-------|-------|-------|------|---------|---------|
| | H11 | H12 | H13 | H14 | H15 | H16 | 小計 | H11 | H12 | H13 | H14 | H15 | H16 | 小計 | |
| 人件費 | | | | | | | | 6828 | 30401 | 30500 | 27500 | 22500 | 4500 | 122,229 | 122,229 |
| 設備費 | | | | | | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| その他研究費 | | | | | | | | 25 | 672 | 1250 | 270 | 380 | 100 | 2,697 | 2,697 |
| 旅費 | | | | | | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| その他 | | | | | | | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 小計 | | | | | | | | 6828 | 30401 | 30500 | 27500 | 22500 | 4500 | 122,229 | 122,229 |

代表的な設備名と仕様 [既存(事業開始前)の設備含む]

JST負担による設備：
 地域負担による設備：ICP発光分光装置、高温炉原子吸光装置、X線回折装置、蛍光X線分析装置、電子顕微鏡/X線マイクロアナライザ、レーザー回折散乱粒度分布測定装置

※複数の研究課題に共通した経費については按分する。