

(42) 都市ごみ焼却飛灰を原料としたセメントの焼成と含有重金属の溶出特性

Production of Cement made with Fly Ash from Municipal Solid Wastes Incinerators
and Elution Characteristic of the Heavy Metals

島貴富*, 貫上佳則*, 山田優*

Takatomi SHIMA*, Yoshinori KANJO*, Masaru YAMADA*

ABSTRACT ; Recent years, a new recycling technology for ashes from municipal solid wastes incinerators as raw materials of cement has been developed. This technology is considered to prevent the environment from secondary pollution and reduce the volume of final disposed materials. However, there are still several unclear points about the elution behavior of the heavy metal from the cement.

In this research, several kinds of cements were made with fly ash from municipal solid wastes incinerators as raw materials, and the elution behavior of these cements was examined. As a result, we found the burning conditions and generation of alite in the cements made. In the leaching tests, it was found that Pb didn't observed. However, Cr(VI) was detected over environmental quality standard in Japan even from the cement with 10% of fly ash. Moreover, those heavy metals seemed to vaporized to the air through burning procedure.

KEYWORDS ; cement, municipal solid waste, fly ash, heavy metal, leaching test

1. はじめに

我が国のセメントの年間生産量は約8000万tにも達するが、その原料または燃料の一部には下水処理場から発生する脱水ケーキや、廃タイヤ・廃油等の産業廃棄物が年間約2700万tも用いられている¹⁾。一方、年間約5000万t排出されている一般廃棄物の大半は焼却され、約400万tの焼却主灰と約200万tの焼却飛灰が最終処分されている。これらの処分量の削減と資源の有効利用の観点から、これらの焼却灰をセメントの原料として利用する方法が開発されてきており、実用プラントも稼働し始めた^{2,3)}。このように、現状ではセメント原料中に微量とはいえ重金属が含まれ、この一部がセメントに取り込まれることになる。実際にセメントあるいはセメント系固化材からCr⁶⁺が溶出することが確認されており^{4),5)}、これらを用いて軟弱地盤の改良工事を行う際には、国土交通省の通達⁶⁾により、あらかじめ工事によってCr⁶⁺が溶出しないように対策を講じることが求められている。しかしセメントからのこれら重金属の溶出挙動には未解明な部分がある。特に、重金属を含む原料をセメントとして焼成する段階での重金属の挙動や、原料中の重金属の量と作製されたセメントからの重金属の溶出量との関係については十分把握されていない。この点を明らかにするためには、重金属の量、すなわち焼却灰などの廃棄物の混合比率が異なる原料を用いて、セメントを焼成し、このセメントからの重金属の溶出特性を把握する必要がある。

そこで本研究では、都市ごみ焼却飛灰を原料に用いて特殊セメントを作製し、このセメントに対して溶出試験を行うことで、原料となる都市ごみ焼却飛灰からセメントへの重金属の移行と、作製したセメントからの重金属の溶出特性について検討した。

* 大阪市立大学大学院工学研究科(Graduate School of Eng., Osaka City Univ.)

2. 実験概要

実験は図1に示す手順で行った。まず、セメント原料の配合条件を決めるに当たり、セメントの性状の評価因子である水硬率とケイ酸率、及び鉄率をそれぞれポルトランドセメントの標準値⁷⁾である2.10、2.62、および1.66とした。水硬率(H.M.)、ケイ酸率(S.M.)、鉄率(I.M.)は式1から式3で示される。なおCaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、SO₃の値は原料中での重量百分率である。

$$H.M. = \frac{CaO - 0.7 \times SO_3}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (1)$$

$$S.M. = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (2)$$

$$I.M. = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (3)$$

次に、焼成原料当たりの都市ごみ焼却飛灰の混合率(重量%)を0%(混合しない)、10%、20%、40%と段階的に設定し、残りを試薬(CaCO₃、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃)で補った。その際、ごみ焼却飛灰中に含まれるCaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃の量を計算し、上記の水硬率とケイ酸率、および鉄率の値になるように不足分を試薬で補った。今回の実験では、都市ごみ焼却炉の電気集じん機で捕集された飛灰(以下EP灰)と、バグフィルターで捕集された飛灰(以下BF灰)を用いた。ごみ焼却飛灰の混合率を最大40%としたのは、これ以上加えるとAl₂O₃の量を調整できなくなるためである。また、飛灰には塩類も多く含まれると考えられるが、今回は考慮に入れなかった。用いた飛灰の主成分を表1に示す。ダイオキシン類対策のため、今までよく用いられてきた電気集じん器に替わって、バグフィルターが用いられることが多くなってきているが、この場合は、酸性ガス除去のためにバグフィルターの前段で消石灰などが噴霧されているため、BF灰中のCa分がEP灰よりも多いことがわかる。

各原料の配合を表2に示す。この原料をミキサーで均一なるように混合し、圧縮試験機にて0.05kN/mm²でプレスし、直径5cm、高さ1.5cm程度に圧縮成型した後、高温電気炉(ADVANTEC東洋㈱ KB-1602)で表3に示す時間、温度で焼成した。

焼成したセメントクリンカー中の遊離酸化カルシウムの含有率をセメント協会標準試験方法(JCAS I-01-1997)で測定し、一定値以下のクリンカーについて、SHIMADZU XD-610(Cu管球)にて粉末X線回折を行い、セメント化合物であるエーライトの生成を確認した。その後、溶出試験中に急結することを防ぐために、このクリンカーに15%(重量%)の石こうを加えて、セメントを作製した。石こうは、セメント鉱物の水和反応の速度を遅らせてセメントが急結しないようにする働きを担っており、市販のセメントでは一般に3~5%添加されている⁷⁾。また、焼却灰や下水汚泥を原料として作られているエコセメントでは、種類によっては石こうに起因するSO₃量が10%を超えるものもある³⁾。

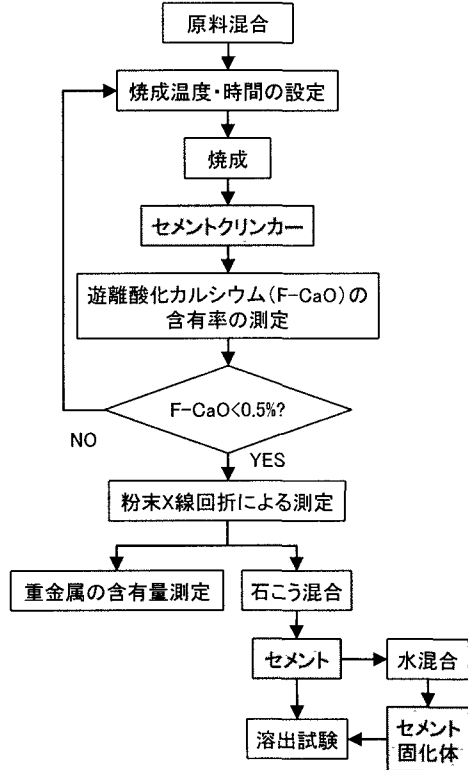


図1 実験手順

表1 飛灰の主成分(単位: %)

成分	灰の種類	
	EP灰	BF灰
SiO ₂	15.5	15.3
Al ₂ O ₃	10.0	8.7
Fe ₂ O ₃	1.1	1.3
Ca	11.3	22.4
SO ₄	8.4	2.4

表2 セメント原料の配合

灰の種類	-	EP灰				BF灰		
		0	10	20	40	10	20	40
加えた試薬	CaO (%)	67.7	62.4	57.1	46.5	61.7	55.7	43.6
	SiO ₂ (%)	23.4	20.3	17.3	11.3	20.8	18.2	13.0
	Al ₂ O ₃ (%)	5.56	4.21	2.87	0.17	4.44	3.32	1.09
	Fe ₂ O ₃ (%)	3.35	3.03	2.71	2.07	3.07	2.79	2.23

表3 実験項目

焼成温度	1300, 1350, 1400, 1450, 1500℃
焼成時間	1, 1.5, 2時間

今回作製したセメントは、石こうを5%添加しただけでは溶出試験中に一部が固化したため、溶出試験中に固化しないような石こうの添加量を求め、15%と設定した。

このセメントに対して、「環境庁告示第46号法(以下「46号法」)」と、オランダの公定法の1つで、最大溶出可能量を求める試験とされる「NEN7341(以下「Availability Test」)」⁹⁾の2種類の溶出試験を行い、溶出液中の重金属濃度を島津シーケンシャル形プラズマ発光分析装置 ICPS-1000Ⅲ(超音波ネブライザ使用)で測定した。また、このセメントにW/C:40%で水を混ぜて7日間20℃で密封養生して、固化体(セメントペースト)を作製した。養生日数により、固化体からの溶出状況が変わる可能性があるが、国土交通省の通達⁶⁾には配合設計段階で実施する溶出試験(環境庁告示第46号法)で材齢7日を基本とするとなっており、今回はこれに準拠した。この固化体に46号法、Availability Test、およびオランダにおけるコンクリート等の成形体からの有害物質の溶出挙動を調べるための試験である「NEN7345(以下「Tank Leach Test」)」^{9)~11)}を行った。この試験条件を表4に示す。Tank Leach Testでは、浸漬時間とともに得られる試験結果の値から、固化体内部での重金属の移動性を評価し、100年間にわたる累積溶出量で評価されている。さらに、クリンカーおよび飛灰をホウフッ化水素酸および王水を用いて分解し、重金属の含有量も測定した。

3. 実験結果・考察

3.1 セメントクリンカーの焼成状況

図2に、EP灰を用い、かつ焼成時間を1時間として焼成したセメントクリンカー中の遊離酸化カルシウムの含有率測定結果を示す。図より、いずれの飛灰混合割合でも焼成温度を上げるにしたがって遊離酸化カルシウムの含有率は低下していることがわかる。一般に、ポルトランドセメントの遊離酸化カルシウムの含有率は1.0%以下であればよい品質とされている¹²⁾が、市販されているセメントの遊離酸化カルシウムの含有率は0.5%以下になるように管理されている。そこで、遊離酸化カルシウムの含有率が0.5%以下となる温度を焼成に必要な温度とみなすと、ごみ焼却飛灰の混合割合を上げるにしたがって、必要な焼成温度は下がることもわかる。この結果を踏まえて各配合における焼成条件を表5のように決定した。

また、図3に市販されているセメントの粉末X線回折による測定結果

果を、図4に今回作製したセメントクリンカーの粉末X線回折による測定結果の例(BF灰40%混合)を示す。この2つの図より、セメントの代表的な水硬性化合物の1つであるエーライトが今回作製したセメントでも生成していることが確認できた。ビーライトについても調べてみたが、エーライトが水硬性化合物全体の半分以上を占めることと、エーライトとビーライトのピークの位置が同じ⁷⁾であることなどから、ビーライトの生成は確認することができなかった。ただ、市販のポルトランドセメントと比較して、同じ位置でピークが得られていることから、エーライト以外の化合物も生成していると

表4 Tank Leach Test方法

粒径	4×4×4cm ³ 以上
溶媒	pH4硝酸溶液
液固比	4~6(L/mL)/V(cm ³)
時間	0.25, 1, 2.25, 4, 9, 16, 36, 64日ごとに溶媒を取り替える
固液分離	0.45 μmメンブランフィルター

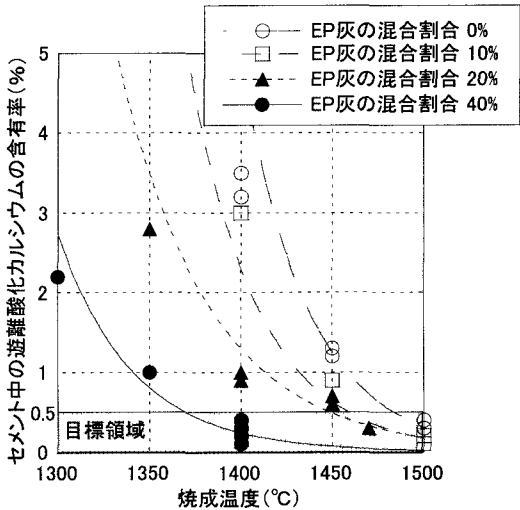


図2 遊離酸化カルシウムの含有率

表5 焼成条件

灰の種類	-	EP灰				BF灰		
混合割合(%)	0	10	20	40	10	20	40	
焼成温度(℃)	1500	1500	1450	1400	1500	1450	1400	
焼成時間(時間)	1.5	1	1.5	1.5	1	1.5	1	
遊離酸化カルシウムの含有率(%)	0.3	0.1	0.3	0.3	0.1	0.2	0.5	

考えられる。また、飛灰を加えずに試薬のみで作製したセメントの粉末X線回折結果も、市販のポルトランドセメントと比較して同じ位置でピークが得られたことから、セメントの作製手順は適切であったと考えられる。

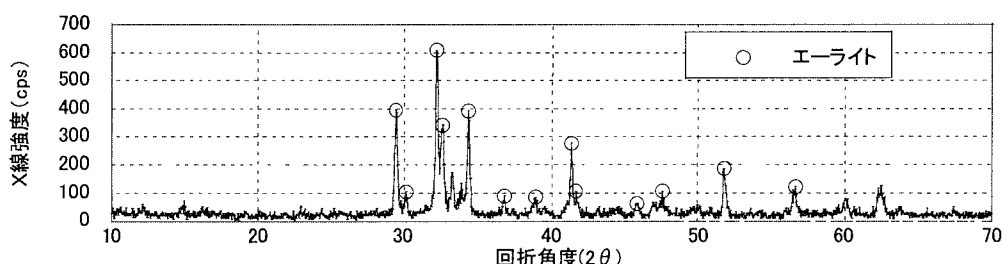


図3 市販のポルトランドセメントの粉末X線回折結果

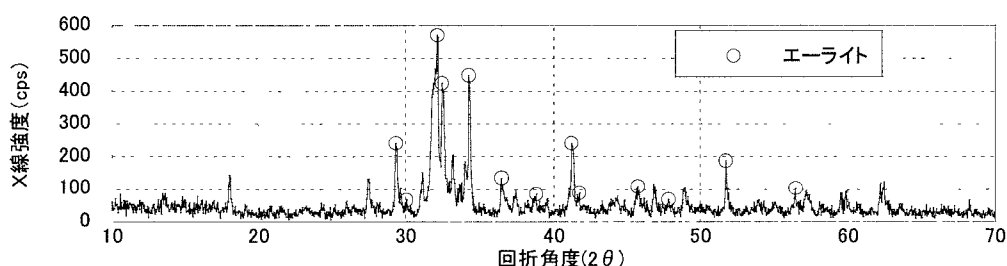


図4 BF灰を40%混合した場合の粉末X線回折結果

3.2 焼成過程における重金属収支

図5に、焼成時における原料の重量変化の例(BF灰40%混合)を示す。試薬60.0gとBF灰40.0gを混合して焼成すると、87.7gセメントクリンカーが得られた。別途行った飛灰の強熱減量(800℃、1時間)の値から、焼成段階での重量減少分(12.3g)のほとんどは、BF灰の強熱減量であると判断できた。

図6から図10に、含有重金属の分析値から計算した焼成段階における原料(BF灰を40%混合した試料)100g当たりの焼成前後における含有重金属量の変化を示す。これらの結果から、CrはBF灰に含まれている量の約8割がセメントクリンカーに移行したが、残り2割は焼成過程で減少したことがわかる。減少量の多くは、焼成中に気化して逸散したと推定される。同様にCuやZn、Pbでも気化したと判断される結果が得られた。Cdの場合は含有量がごく微量であったため、実験上の誤差を多く含むと考えられる。したがって、焼却飛灰を原料としてセメントを焼成する場合には気化した重金属の対策が必要であると考えられる。

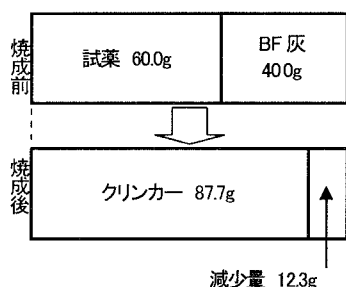


図5 BF灰を40%混合した原料100g当たりの重量変化

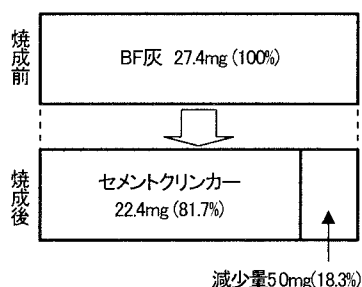


図6 BF灰を40%混合した原料100g当たりのCrの収支

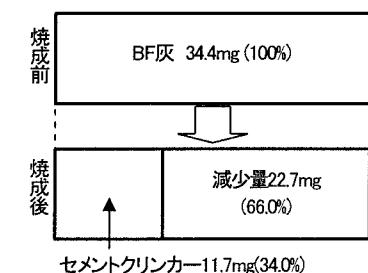


図7 BF灰を40%混合した原料100g当たりのCuの収支

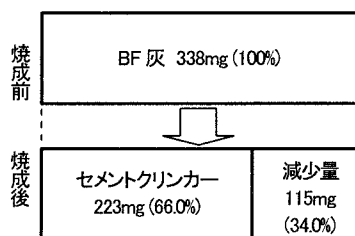


図8 BF灰を40%混合した原料100g当たりのZnの収支

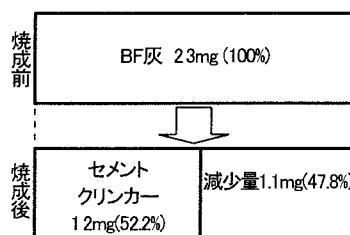


図9 BF灰を40%混合した原料100g当たりのCdの収支

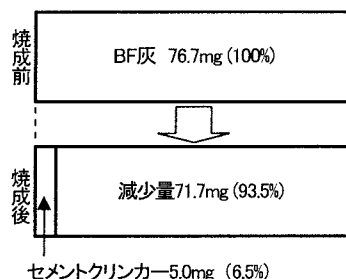


図10 BF灰を40%混合した原料100g当たりのPbの収支

3.3 セメントからの溶出試験結果

作製したセメントと飛灰そのものと市販されているセメント(普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、高炉セメント(B種))の46号法による溶出試験結果を表6に示す。原料として使用した飛灰そのものからの Cr^{6+} は土壤環境基準値をわずかに超える程度であるが、飛灰を10%でも加えると Cr^{6+} は土壤環境基準値を超えてしまうことがわかる。これは、溶出試験終了時の溶液のpHがEP灰ではほぼ中性で、BF灰は弱アルカリであるが、作製したセメントはいずれも強アルカリとなっていることから、アルカリ性でもイオンとして安定している Cr^{6+} が飛灰よりも作製したセメントからよく溶出したものと考えられる。また、飛灰中のCrがセメント焼成時の高温雰囲気によって Cr^{3+} になってしまっていることも Cr^{6+} の溶出の原因と考えられる。しかしCdとPbはどの配合のセメントからも検出されなかった。これはCdとPbが焼成したセメント中にほとんど含まれないためであると考えられる。CuやZnも溶出が認められたが、セメントからのZnの値は原料として使用した飛灰そのものからの値の1/100程度であったことや、BF灰を混合して作製したセメントからのCuの値はBF灰そのものからの値の1/10程度であったことから、セメント原料にすることによってCuやZnの溶出を抑制す

表6 46号法による溶出試験結果 (単位:mg/L)

試料	Cd	Pb	Cr^{6+}	T-Cr	Cu	Zn	終了時の溶液のpH
EP灰	0.12	0.44	0.06	0.18	0.011	20.8	6.9
EP灰10%混合セメント	<0.004	<0.01	0.19	0.20	0.006	0.012	12.7
EP灰20%混合セメント	<0.004	<0.01	0.25	0.30	0.010	0.021	12.6
EP灰40%混合セメント	<0.004	<0.01	0.42	0.55	0.013	0.039	12.8
BF灰	<0.004	8.90	0.07	0.27	0.159	1.23	8.8
BF灰10%混合セメント	<0.004	<0.01	0.20	0.19	0.005	0.007	12.6
BF灰20%混合セメント	<0.004	<0.01	0.30	0.34	0.008	0.007	12.7
BF灰40%混合セメント	<0.004	<0.01	0.55	0.66	0.014	0.016	12.9
普通ポルトランドセメント	<0.004	<0.01	0.38	0.42	0.007	0.008	12.5
早強ポルトランドセメント	<0.004	<0.01	0.68	0.61	<0.005	0.007	12.4
高炉セメント(B種)	<0.004	<0.01	0.77	0.65	<0.005	0.013	12.4
土壤環境基準	0.01	0.01	0.05	-	-	-	

ることができたと考えられる。また飛灰を入れるにしたがって重金属の溶出濃度が増加しており、Cr⁶⁺の溶出濃度を土壤環境基準値以下にするためには飛灰の混合割合をさらに下げることがあると考えられる。ただ市販されているセメントからの重金属の溶出濃度と比較すると、作製したセメントからのCr⁶⁺の値のほうがやや低かった。

図11に、BF灰を混合して作製したセメントにおけるBF灰の配合率と、Availability TestによるT-Crの溶出量との関係を示す。図11から、T-Crの溶出量は飛灰の混合割合すなわち含有量と比例関係にあると判断できる。つまり、Crの含有量が多いほど溶出量も多くなるとみなせられる。その他の重金属でも同じような傾向がみられた。実験を行うまでは一定量のクリンカーでは、一定量の重金属を固溶体として封じ込め、不溶化することができ、このような比例関係にはならないと予想していたが、予想に反する結果となった。

図12に、BF灰を40%混合して作製したセメントに対する46号法とAvailability Testによるセメント単位重量当たりの溶出量を示す。Availability Testでは溶出試験中の検液のpHを7および4に一定に制御するため、中性から酸性における重金属の溶出状況判断することができる。今回は、セメントを対象物として用いているので、pH緩衝能のない溶媒を用いた46号法では、実験終了時に溶液のpHが12以上の強アルカリになるため、アルカリ性での溶出状況を把握しているともいえる。図12から、T-Cr、Cu、Znの場合、Availability Testによる溶出量は46号法の溶出量の10倍から1000倍も多くなった。ZnはT-Crに比べてpHの影響を受けやすいのではないかと考えられる。また46号法ではいずれの試料からも検出されなかったCdも、BF灰を40%混合したセメントのAvailability Testでは溶出が認められたが、その他のセメントからは溶出が認められなかった。さらにPbはどのセメントからも溶出が認められなかった。これは、Pbが焼成時に気化し、セメント中にほとんど含まれないためであると考えられる。

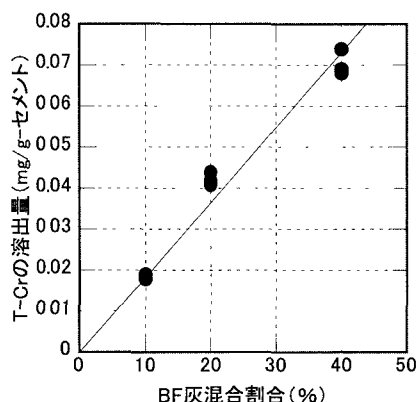


図11 BF灰混合割合とAvailability TestによるT-Crの溶出量との関係

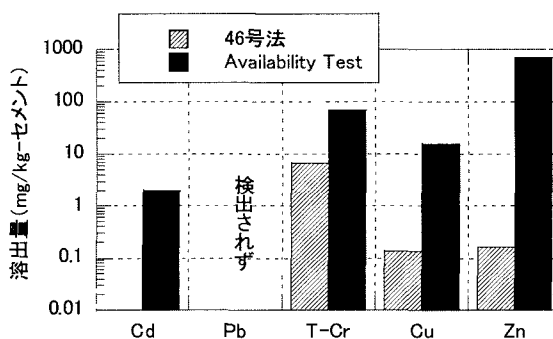


図12 BF灰を40%混合したセメントの溶出試験結果の比較

3.4 重金属含有量に対する溶出量の割合

Availability Testを最大溶出可能量を求める試験ととらえると、このAvailability Testの結果とクリンカー中に含まれる重金属含有量との割合がセメントから将来的に溶出する可能性のある重金属の溶出割合と考えられる。表7にAvailability Testの結果と含有量試験による各クリンカー中の重金属の含有量との比を示す。T-Crは含有量の

約30%が溶出する可能性があると考えられることになる。しかし、約70%はセメント中に取り込まれて自然界に放出されないといえる。同様にして、Cuの場合は飛灰の種類によって溶出量が異なったが、含有量の10%前後、Znの場

表7 Availability Test結果と含有量試験結果との比 (単位 %)

試料	Cd	Pb	T-Cr	Cu	Zn
EP灰10%混合セメント	0	0	36.4	8.0	22.9
EP灰20%混合セメント	0	0	33.2	10.6	22.8
EP灰40%混合セメント	0	0	34.7	7.0	18.4
BF灰10%混合セメント	0	—	30.1	13.3	24.8
BF灰20%混合セメント	0	—	36.3	15.3	24.7
BF灰40%混合セメント	14.2	0	31.5	13.7	31.8

合は25%程度が溶出するとみなせられる。CdはBF灰の結果から15%程度溶出する可能性があると考えられるが、EP灰を混合して焼成したセメントからはAvailability Testでは検出限界以下であった。重金属の種類によって溶出割合が異なるのはセメント中に含まれる重金属の形態が異なっているためではないかと考えられる。

3.5 飛灰の処理法との溶出量の比較

飛灰の処理方法として従来用いられてきたセメント固化処理やキレート薬剤処理と、今回行ったセメントの原料として有効利用する方法とを、Availability Testによる溶出量で比較した。図13にBF灰を40%混合して焼成したセメントと、BF灰のセメント固化処理物、BF灰のキレート薬剤処理物、およびBF灰そのもののAvailability Testによる結果を、飛灰の単位重量当たりの値に換算して示す。

ここで、セメント固化処理物は、市販の

早強ポルトランドセメントを用い、BF灰：水：セメント=100：40：30（重量%）の割合で混ぜ、7日間20℃で密封養生して作製したものである¹³⁾。また、キレート薬剤処理物は、キレート薬剤JML-7100を用い、BF灰：水：キレート薬剤=100：4：5（重量%）の割合で混ぜ、7日間20℃で密封養生して作製したものである¹³⁾。いずれも、所定の粒径に破碎して溶出試験に用いた。図13より、BF灰の場合、飛灰を混合して焼成したセメントでは、CuとZnの溶出量がキレート薬剤処理物よりも多くなった。またT-Crの溶出量がセメント固化処理物や飛灰そのものの値よりも多くなったが、Cdは1/10以上少なく、Pbは溶出が認められなかった。3.2で述べた焼成時における重金属の減少量を考慮に入れてもBF灰そのものよりもCd、Pb、およびCuの溶出量を抑制することができたが、T-Crは溶出を抑制できていないことがわかる。

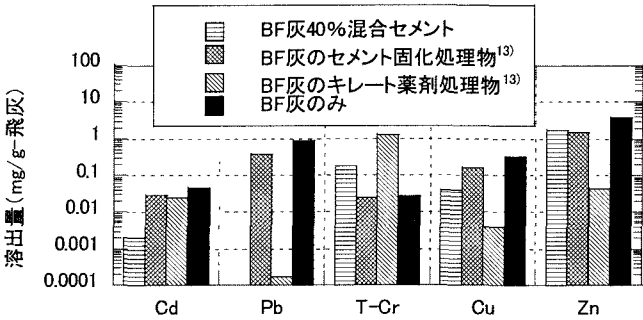


図13 BF灰の各種処理方法の違いによるAvailability Test結果の比較

3.6 セメントの固化体からの重金属の溶出

表8にEP灰あるいはBF灰を40%混合して焼成したセメントの固化体と、市販されているセメント（普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、高炉セメント（B種））の固化体の46号法による溶出試験結果を示す。なお市販のセメントの固化体（セメントペースト）の作製方法は、飛灰を混合して作製したセメントに対して行った方法と同じである。作製したセメントの固化体からは7日間養生した試料でも、土壤環境基準値を超えるCr⁶⁺が溶出した。しかし、Cd、Pb、およびCuは検出限界値以下となった。市販のセメントではCr⁶⁺は土壤環境基準値以下となった。表8の値を用いた単位

表8 46号法による固化体からの溶出試験結果（単位：mg/L）

試料	Cd	Pb	Cr ⁶⁺	T-Cr	Cu	Zn	終了時の溶液のpH
EP灰40%混合セメント固化体	<0.004	<0.01	0.83	0.83	<0.005	0.009	12.8
BF灰40%混合セメント固化体	<0.004	<0.01	0.77	0.78	<0.005	0.011	13.0
普通ポルトランドセメント固化体	<0.004	<0.01	0.01	0.02	<0.005	0.003	12.6
早強ポルトランドセメント固化体	<0.004	<0.01	0.01	0.01	<0.005	0.003	12.8
高炉セメント（B種）固化体	<0.004	<0.01	<0.01	0.01	<0.005	0.002	12.7
土壤環境基準	0.01	0.01	0.05	-	-	-	

セメント当たりの溶出量（mg/kg-セメント）に換算した結果を表9に示す。飛灰を混合して作製したセメントの固化体からのT-Crの溶出量は、セメントそのものからの溶出量の約2倍になったが、CuやZnは減少した。市販のセメントでは、固化することによってT-Cr、Znの溶出量は減少し、Cuは検出限界値以下となった。これらの原因については定かではないが、作製したセメントと市販のセメントでは、セメント中の重金属の形態が異なっていたため、溶出特性が異なったの

ではないかと考えられる。

次に表10に各種セメントおよび
 各々の固化体に対するAvailability
 Testの結果を示す。いずれの固化
 体からもT-Cr、Cu、およびZnの溶
 出量が、固化させる前つまりセメン
 トそのものからの溶出量よりも多く
 なったことがわかる。またBF灰
 40%混合セメントと市販のセメント
 のCdも固化体からの溶出量のほう
 が多くなった。したがって、これら
 の重金属はpH4～7で溶出
 させると固化前よりもセメン
 ト当たりの溶出量が増加し
 たこととなる。一方、Pbはい
 ずれの試料でも検出限界
 値以下であった。

以上より、固化した場合
 は固化前よりもセメント当
 たりの溶出量が増加する場
 合があることがわかる。強ア
 ルカリでは重金属の溶出量

が減少した市販セメントも、酸性領域においては各々の溶出量が増加していることがわかる。これは、水和反応によ
 って生じた水和生成物中に重金属が一度取り込まれたものの、溶液のpHが酸性であるため水和生成物が破壊され、取
 り込まれていた重金属が溶液中に放出されたためではないかと考えられる。ただ、重金属の種類とセメントの種類によ
 って結果が異なっており、セメントの水和反応による溶出抑制機構についてはさらなる研究が必要であるとする。ま
 た現時点ではセメントやこれらの固化材を使用する場合には、セメントと固化物の両方に対する溶出試験が必要であ
 ると考えられる。

また、オランダの Tank Leach
 Test による結果から算出した 100
 年間当たりの累積溶出量を表11に
 示す。Cd、Pb、およびCuは一部ま
 たは全部が検出限界値以下であ

ったため、検出限界値を用いて推測値として計算した。この結果、T-Cr と Zn の累積溶出量の値はすべてオランダの
 基準値を満たしていることがわかる。Availability Test ではT-CrよりもZnの溶出量が多かったが、100年間当たりの累
 積溶出量ではZnがT-Crの1/10以下の溶出量となることがわかる。これからT-CrがZnに比べてセメントの固化体
 中に封じ込めにくいのではないかと考えられる。また、EP 灰とBF灰での累積溶出量にはほとんど差がみられなかつ
 た。

4. まとめ

本研究では、2種類の都市ごみ焼却飛灰を原料としたセメントクリンカーの焼成と重金属の含有量試験、セメントの
 溶出試験、およびセメントの固化体の溶出試験を行った。得られた結果を以下に示す。

表9 46号法によるセメントおよび固化体からの重金属溶出量（単位:mg/kg-セメント）

試料	Cd	Pb	T-Cr	Cu	Zn
EP灰40%混合セメント	N.D.	N.D.	5.5	0.13	0.39
BF灰40%混合セメント	N.D.	N.D.	6.6	0.14	0.16
普通ポルトランドセメント	N.D.	N.D.	4.2	0.07	0.08
早強ポルトランドセメント	N.D.	N.D.	6.1	N.D.	0.07
高炉セメント(B種)	N.D.	N.D.	6.5	N.D.	0.13
EP灰40%混合セメント固化体	N.D.	N.D.	11	N.D.	0.13
BF灰40%混合セメント固化体	N.D.	N.D.	10	N.D.	0.15
普通ポルトランドセメント固化体	N.D.	N.D.	0.3	N.D.	0.04
早強ポルトランドセメント固化体	N.D.	N.D.	0.1	N.D.	0.04
高炉セメント(B種)固化体	N.D.	N.D.	0.1	N.D.	0.03

表10 Availability Testによる重金属溶出量の比較（単位:mg/kg-セメント）

試料	Cd	Pb	T-Cr	Cu	Zn
EP灰40%混合セメント	N.D.	N.D.	67	21.8	847
BF灰40%混合セメント	2.2	N.D.	70	15.8	704
普通ポルトランドセメント	N.D.	N.D.	30	21.2	285
早強ポルトランドセメント	0.2	N.D.	28	16.2	182
高炉セメント(B種)	0.5	N.D.	7.9	N.D.	12
EP灰40%混合セメント固化体	N.D.	N.D.	80	N.D.	1210
BF灰40%混合セメント固化体	6.2	N.D.	116	24.7	1300
普通ポルトランドセメント固化体	N.D.	N.D.	30	26.9	374
早強ポルトランドセメント固化体	0.2	N.D.	69	17.8	228
高炉セメント(B種)固化体	0.8	N.D.	11	0.3	22

表11 100年間当たりの累積溶出量（mg/m²）

試料	Cd	Pb	T-Cr	Cu	Zn
EP灰40%混合セメント固化体	(30)	(75)	528	(37)	48
BF灰40%混合セメント固化体	(30)	(74)	586	(37)	36
オランダの基準値 ⁽¹¹⁾	12	1275	1500	540	2100

注: かっこ内の数値は推測値であることを示す。

- (1) セメントを焼成する際に、飛灰の混合割合が高いほど、また焼成温度が高いほど遊離酸化カルシウムの含有率は低下することがわかった。
- (2) セメント原料中に含まれていたCd、Pb、T-Cr、Cu、およびZnは、焼成中に気化している可能性が示唆された。
- (3) Availability Testにおいて、Cd、Pb、T-Cr、Cu、およびZnの溶出量はごみ焼却飛灰の混合割合にほぼ比例することがわかった。
- (4) 飛灰をセメント原料として焼成し有効利用する方法は、セメント固化処理やキレート薬剤処理の場合よりも飛灰の単位重量当たりのCdとPbの溶出量が少なくなつて有用であると判断できる。しかし、T-Cr、Cu、およびZnの場合、混合する飛灰の種類によってより多く溶出する場合があることもわかった。
- (5) Availability Testの結果から判断して、作製したセメントから将来的に溶出する可能性のある重金属の量は、T-Crで含有量の約30%、Cuで約10%、Znで20～30%であった。
- (6) 飛灰を混合して作製したセメントおよび固化体から土壤環境基準値を超えるCr⁶⁺が溶出した。しかし、Cd、Pb、およびCuは検出限界値以下であった。
- (7) セメントの固化体に対する46号法とAvailability Testでは、用いたセメント当たりの重金属溶出量がセメントそのものからの溶出量よりも多くなる場合があった。
- (8) Tank Leach Testの結果から、今回、飛灰を用いて焼成したセメントの固化体からの100年間当たりのT-CrとZnの累積溶出量は、オランダの基準値を満足した。

謝辞

本研究を進めるにあたり、住友大阪セメント株式会社セメント・コンクリート研究所の塩川信明氏に多大なご協力をいただいた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 社団法人 セメント協会:セメントハンドブック 2001年度版, pp.9-22, 2001.
- 2) 例えば、下田孝, 横山滋, 平尾宙:エコセメント:都市および産業廃棄物問題を解決する新種ポルトランドセメント, 太平洋セメント研究報告, NO.138, pp.5-15, 2000.
- 3) 日本規格協会:TR R 0002:2000 エコセメント, 2000.
- 4) 高橋茂:セメントに含まれる微量成分の環境への影響, セメント・コンクリート, NO.640, pp.20-29, 2000.
- 5) 宇賀神尊信:セメントに含まれる微量成分の環境への影響, コンクリート工学, VOL.39, NO.4, pp.14-19, 2001.
- 6) 国土交通省:セメント及びセメント系固化材を使用した改良土の六価クロム溶出試験要領(案), 2001.
- 7) 荒井康夫:セメントの材料化学, 大日本図書, 1984.
- 8) 酒井伸一, 水谷聡, 高月紘, 岸田拓郎:廃棄物の溶出試験に関する研究, 廃棄物学会論文誌, Vol.6, No.6, pp.225-234, 1995.
- 9) H.A.van der Sloot:Present Status of Waste Management in the Netherlands, Waste Management, Vol.16, No. 5-6, pp.375-383, 1996.
- 10) The International Ash Working Group:An international perspective on characterization and management of residues from municipal solid waste incineration, Final Document, Chapter 20, 1995.
- 11) 廃棄物学会:平成12年度廃棄物学会セミナー 焼却灰の適正処理と有効利用における安全性, 2000.
- 12) 無機マテリアル学会:セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, p.186, 1995.
- 13) 若林宏彰:廃棄物・副産物の建設材料としての利用のための溶出試験による安全性評価, 大阪市立大学大学院修士論文, 1996.