

焼却残渣資源化のための保管方法が資源化阻害物質及び有用金属の挙動に及ぼす影響

萩原 健太¹・佐藤 昌宏²・藤山 淳史³・石井 一英⁴

¹非会員 北海道大学工学部（現：北海道環境生活部 環境局）（〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目）

E-mail: kh41.0509.hu@gmail.com

²正会員 北海道大学助教 大学院工学研究院（〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目）

E-mail: satomasahiro@eng.hokudai.ac.jp

³正会員 北海道大学特任助教 大学院工学研究院（〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目）

E-mail: fujiyama@eng.hokudai.ac.jp

⁴正会員 北海道大学准教授 大学院工学研究院（〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目）

E-mail: k-ishii@eng.hokudai.ac.jp

焼却残渣の有効利用促進のためには、資源化処理の採算性の向上や需要にあわせた保管が必要である。そのため、最終処分場を焼却残渣資源化の前処理・保管施設としての機能を持たせることが一つの方策と考える。本研究では、主灰の単独保管や不溶化処理の有無に着目し、資源化阻害物質及び有用金属の挙動を明らかにすため、溶出試験を実施した。カラム溶出試験の結果、主灰とキレート処理飛灰を混合すると塩素含有量が主灰単独よりも上昇し、低液固比において塩素残存量が高くなった。さらにキレート処理飛灰から溶出が残存量を支配することを示唆した。また、液固比10における有価金属の残存率は、キレート処理飛灰、飛灰ともに高いことが分かった。

Key Words : *incineration residue, landfill, recycle, temporary storage, leaching*

1. はじめに

わが国では廃棄物を焼却により減容し、多くの場合その残渣を最終処分場に埋立する。最終処分場の新規建設は地域によって困難な状況にあり、残余量は年々減少しているため、最終処分量の削減や最終処分場の延命化が求められる。そのため、これまで以上にごみの発生抑制や焼却残渣の資源化促進が必要である。例えば、山口県では焼却残渣のセメント原料化事業により県下の最終処分場の残余年数を延ばしている¹⁾。しかし焼却残渣の資源化事例は限られており、焼却残渣の多くが、不燃物等の廃棄物と混合して埋立処分されている現状にある。

焼却残渣が資源化されない要因としては、資源化に際して前処理（例えば、セメント原料化では塩素等の除去）が必要であり、現状では経済的に見合わないこと、利用先の確保の問題が挙げられる。そのため、前処理コストの低減、将来の資源化を見越した保管による量的確保や流通管理、付加価値の高い資源化が必要となると考えられる。

そこで本研究では、最終処分場を焼却残渣の一時保管場として利用することに着目した。最終処分場では降雨の浸透や人工的な散水により廃棄物中の汚濁物質を洗い出しており、資源化前処理と同様の機能が期待される。そのため新たな前処理施設の建設が不要となり、加えて量的確保により資源化のコストを削減できると考えられる。また、資源として将来的に焼却残渣を取り出すことにより、最終処分場の延命化に繋がる。

最終処分場においてはこれまで、安全・安心に廃棄物を処分するための埋立及び管理が行われており、資源化に主眼を置いた保管、すなわち、飛灰等に含まれる有用金属をできるだけ高濃度に保持すること、資源化における阻害物質を効率よく除去することに主眼を置いた保管・管理は行われていない。

本研究ではクローズドシステム最終処分場（以下、CS処分場）で、焼却残渣を一時保管し、将来的に取出して資源化（主灰のセメント原料化、飛灰からの金属回収）する上での保管方法を確立するために、主灰や飛灰の保管・管理方法の違いに着目し、資源化阻害物質及び

有用金属の挙動を明らかにすることを目的とする。具体的には単独保管，不溶化処理の有無に着目し，資源化阻害物質及び有用金属の挙動を明らかにする。

2. 研究方法

(1) 焼却残渣中の資源化阻害物質及び有用金属の含有量把握

a) 採取試料

一般廃棄物焼却施設（A～D）から排出される焼却残渣を試験対象とした。施設Aでは，焼却炉からの灰搬出ベルトコンベア上から主灰を，キレート処理設備の投入口で飛灰を，同設備出口でキレート処理飛灰（以下，処理飛灰）を採取した。施設Bでは，灰水冷設備出口で主灰を，キレート処理設備投入口で飛灰を，灰ピットより処理飛灰を採取した。施設Cでは搬出された主灰及び処理飛灰を，施設Dでは搬出された処理飛灰を採取した。

目視での特徴として，主灰Aは乾燥した砂，Bは泥に近いような性状であった。飛灰はどちらも粉体状であった。粉碎及び目視での特徴として処理飛灰では，Aは脆く細かい粒径であったが，B，CはAよりも硬く大きい粒径であった。Dは非常に硬く，粒径も大きかった。

b) 含有量分析

採取試料から分取し，乾燥・粉碎した試料10 gに王水100 mlを加え24時間加熱し，金属類を抽出した。抽出液中のCo, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn, Zr, AuをICP発光分析装置（ICPE-9000，島津製作所）により分析した。試料のばらつきを考慮し，2回繰り返し抽出・分析を行った。

採取試料の一部を105°Cで6時間乾燥させ，破碎した後に，北大のグローバルファシリティセンターに分析を依頼した。当該センターでの分析は酸素フラスコ燃焼法⁹⁾による試料調整後，イオンクロマトグラフィ（ICS1600 DIONEX）による定量である。

(2) 保管・管理方法に着目した主灰中の資源化阻害物質の挙動

a) バッチ溶出試験方法

採取試料のうち主灰及び処理飛灰を対象とした。元素が溶出しやすい性状になるよう採取試料を破碎し4.75 mmふるい通過分を試験に用いた。

環告13号試験²⁾に準ずるの溶出条件としたが，機材の仕様上，振とう条件は150 rpmとした。また，溶出特性の把握のため，粒径0.5 mm以下も試験に供した。溶出液中の塩化物イオン濃度をイオンクロマトグラフィ（DIONEX DX-120），金属イオン濃度をICP発光分析装置により分析した。なお，金属イオン濃度分析の前に，

検体を0.45 μmメンブレンフィルターでろ過した。以上の工程を1試料に対して3回繰り返し行った。溶出液量に各種イオン濃度を乗じて溶出量を求め，初期含有量より減じて，溶出試験後の残存量を算出した。また，残存率＝溶出試験後の残存量÷初期含有量×100とした。

b) カラム溶出試験方法

採取試料のうちA～Cの主灰及び処理飛灰を対象とした。また，主灰と処理飛灰が混合され埋め立てられる状況を模擬するため，施設A，Bの搬出実績量を基に，主灰と処理飛灰を3.4：1の比率で混合した灰（以下，混合灰）を試料とした。なお，試料は全て4.75 mmふるい通過分であり，含水率の調整はしなかった。

円筒のカラム（直径4 cm，長さ30 cm）下部にシリコン栓をし，金網，ガラスビーズ（粒径5 mm）を1 cm厚に設置した。次に，対象試料を厚さ20 cmになるように充填した。カラム内を飽和状態にするため，ペリスタルティックポンプを用いてカラム下部より蒸留水を24～30 mL/hで通水し，カラム上部まで水を満たした状態で2日間静置した（中村ら³⁾の方法を参考）。その後，カラム上部に栓をし，同様の流量で通水した。上部から流出する浸出水を，累積採水液固比0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2, 6.4, 10の時に採取した。浸出水中の各種イオンをa)と同様の方法で分析した。なお，試料の湿潤充填密度は，主灰で0.93～1.50，混合灰で1.00～1.29 g/cm³であった。

(3) 保管・管理方法に着目した飛灰中の資源化阻害物質及び有用金属挙動

a) バッチ溶出試験方法

施設A～Dの処理飛灰および施設A～Bの飛灰を対象とし，(2)と同様の方法で行った。

b) カラム溶出試験方法

施設A～Bの処理飛灰及び飛灰，施設Cの処理飛灰を対象とし，(2)と同様の方法で行った。なお湿潤充填密度は処理飛灰で1.0～1.1 g/cm³，飛灰では0.43～0.44 g/cm³であった。

3. 結果と考察

(1) 焼却残渣中の資源化阻害物質及び有用金属の含有量

a) セメント原料化に係る阻害物質の含有量

セメント原料化における阻害物質の含有量を，セメント原料受入時における含有量基準⁹⁾とともに図-1に示した。主灰では，Cl含有量が100倍以上基準より高く，Znもわずかながら基準より高かった。主灰AではPbが基準より高かった。一方，処理飛灰では，Cl含有量が1000倍以上基準より高く，KやZnも基準より高かった。試料によっ

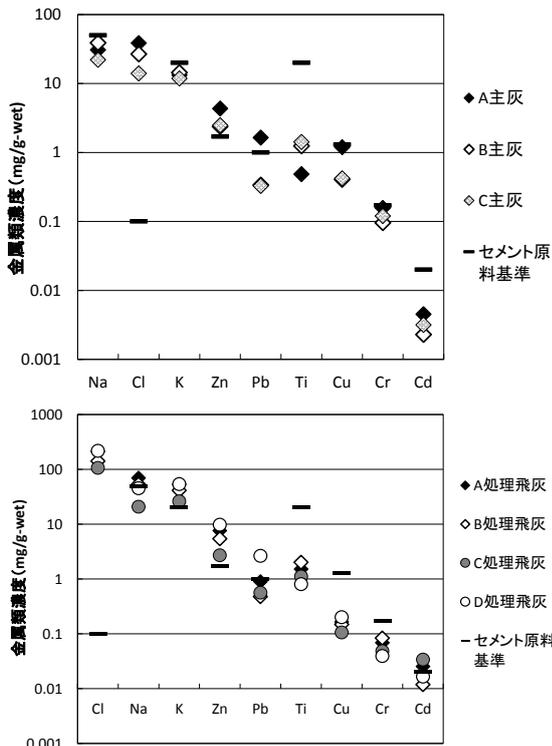


図-1 セメント原料化における阻害物質の含有量

では、Na, Pb, Cdの含有量が基準より高かった。

b) 有用金属含有量

飛灰及び処理飛灰中の重金属含有量及びレアメタル含有量を図-2にそれぞれ示す。比較対象として地殻中の元素濃度⁵⁾⁶⁾を合わせて示した。飛灰、処理飛灰ともにZn含有量が1~10 mg/gのオーダーで高く、次いでFe, Pb, Cuの順であった。Fe以外の元素含有量は、地殻濃度を上回った。一方、レアメタルでは、Ti含有量が1 mg/gと比較的高かったが、他の元素含有量は0.01~0.1 mg/gオーダーであった。地殻濃度を超える元素はなかった。

c) 飛灰からの金属回収における阻害物質含有量

飛灰や熔融飛灰からの金属回収方法として、塩化揮発法があり、微量成分の回収に適するという利点がある⁷⁾。同法においては、Na, Kが処理炉内で熔融し、原料表面を覆うことで金属類の揮発を阻害すると言われており⁸⁾低減することが望ましいと考えられる。飛灰、処理飛灰中のNa, K含有量は施設によってばらつきはあるものの、どちらの元素含有量も数十mg/gのオーダーであった。

(2) 保管・管理方法に着目した主灰中の資源化阻害物質の挙動

a) 資源化阻害物質の溶出・残存特性

主灰及び処理飛灰からのCl溶出量及び試験後の残存率を図-3に示す。主灰中のClの一部は溶出し、残存率は概ね30-40%であった。一方、処理飛灰中のClは主灰より溶

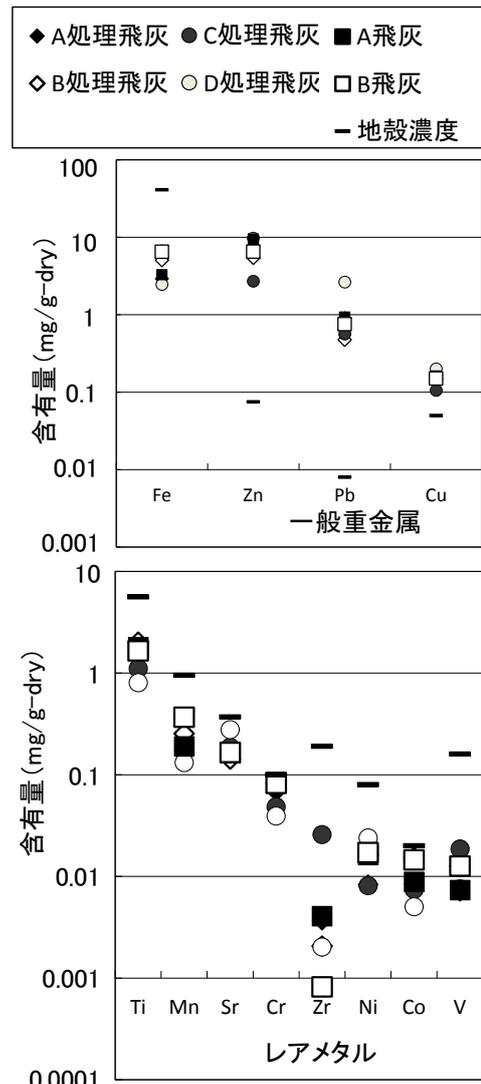


図-2 飛灰及び処理飛灰中の金属含有量

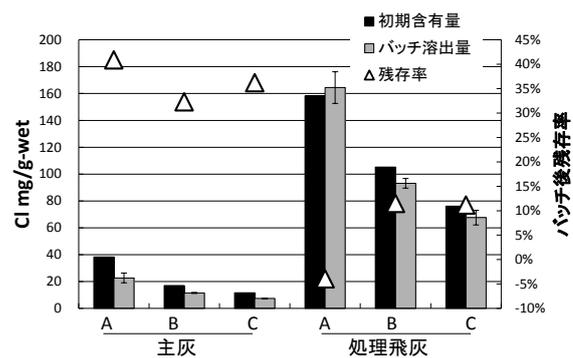


図-3 バッチ溶出試験におけるCl溶出量及び残存率

出しやすく、残存率はBとCで10%程度であった。ただし、同じ施設で比較すると、処理飛灰の方が残存量は多かった。処理飛灰Aでは、初期含有量以上の溶出が見られた。採取試料から分取することによるサンプル誤差の

ためと考えられる。

処理飛灰中のNa, Kは主灰より溶出しやすい, すなわち残存率が小さい傾向にあった。しかし, Clと比較すると, どの灰においても残存率は高かった。また, 同施設で比較した場合, 主灰の方が残存量は多かった。

その他の元素では, 灰及び元素によって結果が異なった。主灰BでのみCuが溶出し, 残存率は85%であった。主灰A, 主灰Cおよび処理飛灰AではCrが溶出し, 残存率はそれぞれ98%, 99%, 97%であった。Ti, Zn, Pb, Cdはほとんど溶出せず, わずかに見られたとしても残存率は99%以上であった。

b) 液固比に対する障害物質残存量の推移

カラム試験における累積液固比 (以下LS) に対するCl残存量を, 施設別に図-4に示す。バッチ試験における残存量も合わせて図示した。なお, 混合灰でのバッチ残存量については, 混合比で按分した値である。LS=1.6以下では混合灰に比べ主灰単独のCl残存量は少なかった。それより大きいLSでは, Aで混合灰のCl残存量が主灰単独より少なく, B, Cで主灰単独のCl残存量が少なかった。混合灰B, Cを除けば, 液固比が大きくなるにつれてバッチの残存量に漸近する傾向にあった。NaおよびKに関しても, Clと比べて主灰と混合灰との残存量の差異は小さいものの, Clと同様の挙動を示した。

主灰単独では, バッチ溶出試験の残存量に漸近していることから, 混合灰においても, 主灰中のClは低減している可能性が高い。また, バッチ溶出試験において, 処理飛灰中の残存量は処理飛灰の方が高いことから, 混合灰と主灰の残存量の差異は, 処理灰中のCl残存量に依存すると考えられる。カラム溶出試験では, バッチ溶出試験と異なり, 粒子の形状が維持され, Clの粒子内拡散による溶出が支配的になったと考えられる。従って, 施設Aでのみ, 混合灰中のCl挙動が施設B, Cと異なったのは, 試料の特性の違いによるものと考えられる。

その他の重金属の残存量は, 液固比によって徐々に低下したが, 単独, 混合によらず, 99%以上がカラム内に残存した。LSによる残存量の変化は小さく, 主灰と混合灰の残存量は, 初期の含有量に依存すると考えられる。

(3) 保管・管理方法に着目した飛灰中の資源化障害物質及び有用金属の挙動

a) 資源化障害物質の溶出・残存特性

処理飛灰及び飛灰からのNa溶出量及びバッチ溶出試験後の残存率を図-5に示す。飛灰処理の有無により溶出特性の違いがあるとは言えなかった。Naの残存率は概ね20~40%であった。KもNaと同様であり, Kの残存率は概ね10~40%であった。

b) 飛灰からの有価金属の溶出・残存特性

飛灰からの溶出した有価金属はCr, Sr, Pb, Znであっ

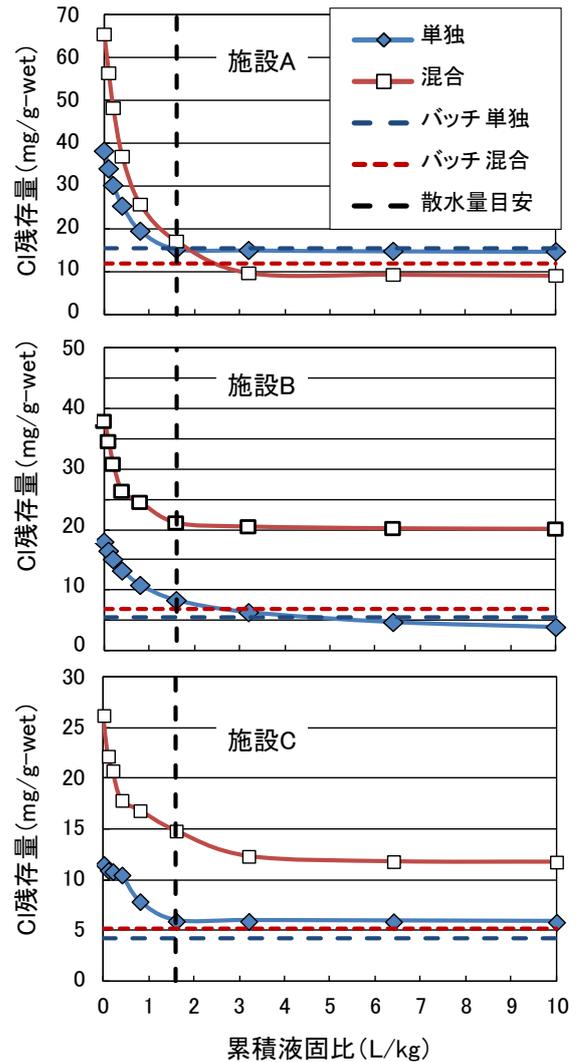


図-4 カラム溶出試験におけるCl溶出量及び残存率

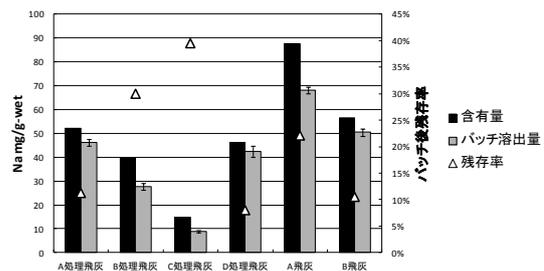


図-5 バッチ溶出試験におけるNa溶出量及び残存率

たが, Cr, Zn, Pbの残存率はそれぞれ, 92~94%, 99%以上, 87~96%であり, ほとんどが残留した。なお, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, Znはいずれの試料でも検出されなかった。

c) 液固比に対する阻害物質残存量及び有価金属残存量の推移

カラム溶出試験におけるL/Sに対するNa残存量を施設別に図-6に示す。処理飛灰では、どちらもL/Sが1.6までに残存量が低下し、バッチ溶出試験における残存量に漸近した。一方、飛灰中のNa残存量は、処理飛灰よりも緩慢に減少し、累積L/Sが10になってもバッチ溶出試験の残存量よりも多かった。Kも同様の減少傾向を示した。

飛灰A, BからPb, Znが液固比に対して緩やかに溶出した。しかし、L/S=10においてもPb, Zn残存率はそれぞれ、93~99%, 99%以上と高かった。また、飛灰AからはCu, Cr, Mn, Tiが溶出したが、いずれも残存率は99%以上であった。処理飛灰中の残存率はほとんどの元素で飛灰よりも高かった。なおCo, V, Zrはいずれの試験においても検出されなかった。

4. 結論

本研究では、最終処分場を焼却残渣の保管・管理施設として位置づけ、焼却残渣を取りだし、主灰はセメント原料化、飛灰からは有価金属の回収することを想定した。そこで保管・管理方法の違いに着目し、資源化阻害物質や有用金属の挙動を明らかにするため、バッチ溶出試験、カラム溶出試験を実施した。得られた知見は以下のとおりである。

- バッチ溶出試験の結果、セメント原料化の阻害物質であるClの残存率は、処理飛灰のほうが低いものの、処理飛灰中のCl残存量は主灰より大きかった。
- カラム溶出試験の結果、液固比=1.6未満では、主灰と処理飛灰の混合灰中のCl残存率は、主灰単独よりも高く、処理飛灰によってはその後も高く推移した。混合灰では処理飛灰からのCl溶出が支配的になることにより、残存することが示唆された。
- バッチ溶出試験の結果、飛灰及び処理飛灰中のNa, Kの残存率へのキレート処理の影響は見られなかったが、カラム溶出試験の結果、処理飛灰中のNa, Kは、飛灰よりも少ない液固比で低減できた。
- 溶出試験の結果、飛灰、処理飛灰中の有価金属は、いずれでも高い残存性を示した。

謝辞：焼却残渣の採取及び情報提供にご協力くださった関係者の皆様に感謝致します。

参考文献

- 1) 山口エコテック株式会社ホームページ 事業の目的・効果 <http://www.y-eco.co.jp/aim.htm>

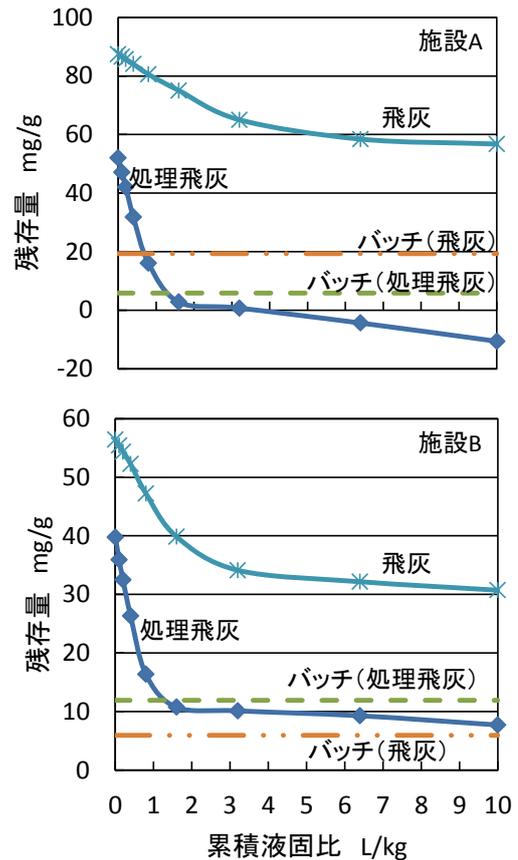


図-6 カラム溶出試験におけるNa残存量

- 2) 環境庁告示 13号 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法 <http://www.env.go.jp/hourei/11/000178.html>
- 3) 中村謙吾, 保高徹生, 藤川拓朗, 竹尾美幸, 佐藤研一, 渡邊保貴, 井野場誠治, 田本修一, 肴倉宏史: 上向流カラム通水試験の標準化に向けた重金属等の溶出挙動評価, 地盤工学ジャーナル, vol9, No4, pp.697-706, 2014.
- 4) 経済産業省: 都市ごみ焼却灰の国内広域処理システム構築に関する調査報告書, 2004.
- 5) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構: 非鉄金属開発のしおり. http://mric.jogmec.go.jp/public/report/2014-08/Non-ferrous_metals_report_20140829.pdf
- 6) エンジニアリング協会: 平成 24 年度 海水中レアメタル等捕集可能性調査報告書, 2013. <http://www.ena.or.jp/?fname=24-56-3.pdf>
- 7) 平岡正勝, 酒井伸一: ごみ焼却飛灰の性状と処理技術の展望, 廃棄物学会誌, vol5, No1, pp3-17, 1994.
- 8) 中山勝也, 山本政英, 田中誠基, 小澤祥二, 松田仁樹, 高田満: 飛灰に含有される重金属のハロゲン化反応による乾式分離特性, 廃棄物学会論文誌, Vol13, No.5, pp271-278, 2002.

(2017.8.25 受付)

EFFECT OF DIFFERENT STORAGE METHODS FOR RECYCLING OF INCINERATION RESIDUE ON BEHAVIOR OF INHIBITORY SUBSTANCES AND VALUABLE METALS

Kenta HAGIWARA, Masahiro SATO, Atsushi FUJIYAMA and Kazuei ISHII

The increase of profitability of treatment for recycle and temporary storage of recycled material can promote the recycle of incineration residues. At this point of view, it is considered that incineration residue should be treated and stored in a landfill by an effective method. In this study, leaching tests were conducted in order to the behavior of inhibitory substances and valuable metals in incineration residues for recycling. As a result, mixing bottom ash with chelated fly ash increased the content of chlorine and more chlorine remained in column more at low L/S than the case of only bottom ash. In addition, residual amount of chlorine can be controlled by leaching from chelated fly ash. At L/S = 10, ratio of remained amount of valuable metals to initial content were high in both non-chelated fly ash and chelated.