

都市ごみ焼却主灰の保管・資源化のための 粒度別塩化物イオン溶出挙動に関する研究

泉澤 由弥¹・佐藤 昌宏²・藤山 淳史³・石井 一英⁴

¹非会員 北海道大学修士課程 大学院工学院 (〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)
E-mail:u-n-owen-495@eis.hokudai.ac.jp

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 北九州市立大学講師 環境技術研究所 (〒808-0135 北九州市若松区ひびきの1-1-1)
E-mail:fujiyama@kitakyu-u.ac.jp

⁴正会員 北海道大学教授 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

最終処分場を焼却主灰セメント原料化のための塩化物除去・保管施設ととらえることができれば、前処理施設の代替と掘り出しによる処分場の延命が期待できる。そこで廃棄物層内での塩化物溶出阻害を防ぐ埋め立て制御方法を探るため、本研究では焼却主灰の粒度に着目し塩化物の溶出挙動を評価した。塩素含有量分析の結果、粒度が小さいほど易溶性塩素含有量が大きくなる傾向があり、乾灰で顕著だったが、難溶性塩素についてはその傾向がなかった。浸漬溶出試験の結果、粒度が0.075 mm以下と2.0~4.75 mmの主灰は0.25~0.5 mm及び0.5~2.0 mmに比べて溶出率が低い傾向が見られた。溶出率が低い粒度では、残存含有量が同程度であっても、他の粒度よりも平均溶出速度が小さいことから、境膜拡散や粒子内拡散が生じていることが示唆された。

Key Words : incineration ash, particle size, landfill, chloride ion, leaching behavior

1. はじめに

わが国では最終処分場の残余容量のひっ迫が問題であり、最終処分廃棄物の量を削減することが課題である。特に、その多くを占める都市ごみ焼却主灰の減量・資源化が必要である。資源化方法としてはセメントの原料として用いることが注目されているが、利用例は限られる。その理由として、セメントの需要の問題と、焼却主灰の塩素含有量がセメント製品中塩素含有量の基準に比べて高く、原料とするには前もって含有塩化物を除去する必要があることが挙げられる。除去方法として、焼却主灰を強制水洗し含有塩化物の多くを洗い出しする前処理があるが、洗い出し設備等の運用にコストがかかる。

そこで、先行研究¹⁾にあるように、「最終処分場を焼却主灰の一時保管場として利用する」事を目指す。そのメリットは、雨水等の浸透により前処理と同じく塩化物の洗い出し効果が見込める上で、新たな前処理施設を必要とせず、また焼却主灰の量的確保が可能となる点である。この場合、焼却主灰の埋立層を作り、水の浸透によって塩化物を溶出させることになるが、前述の強制洗浄

と比べ、埋立層では液固比が小さく未攪拌であるため、埋立層が深いほど保有水中の塩化物イオン濃度は上昇することが考えられる。固体からの成分溶出機構としては、肴倉²⁾によれば「①固体試料表面に付着する溶解性塩の溶解（表面洗浄）、②固体試料内部から表面への拡散浸出（内部拡散）、③溶出後の境膜拡散、および、④沈殿・試料表面への再吸着に分類できる」としている。②、③の拡散溶出は固体試料内部と境膜内部と保有水の間の濃度勾配を駆動力として生じるので、保有水の塩化物イオン濃度上昇は主灰中塩素溶出が阻害される懸念がある。また、樋口³⁾の研究より焼却残渣中の塩素量は焼却残渣の粒径が小さいほど大きくなる事がわかっている。そのため、粒度が小さいほど境膜拡散、粒度が大きいほど内部拡散が支配的になり、溶出に影響を及ぼすと考えられる。しかしどの粒度においてその影響が起こるかに対する知見は不足している。

そこで本研究では、塩化物の溶出阻害を防ぐ埋め立て制御方法を探るため、主灰の粒度に着目して塩素の溶出挙動の違いを評価することを目的とする。具体的には、主灰の粒度ごとによる分け、比表面積を調べた。塩素

含有量は、水に溶けやすいもの（易溶性塩素）・溶けにくいもの（難溶性塩素）に分けて調べ、そのうち易溶性の塩素の無攪拌水中での溶出率の違いとその要因を粒度ごとに評価・考察した。

2. 実験方法

(1) 焼却主灰の基礎物性と塩素含有量

a) 対象試料とその分級

一般廃棄物焼却施設（A, B）から排出される焼却主灰を試験対象とした。施設Aの主灰は焼却炉からの灰搬出ベルトコンベア上から採取した乾灰（以降、乾灰A）であり、施設Bの主灰は水冷処理後最終処分場に搬出されたものを採取した湿灰（以降、湿灰B）である。

上記試料を四分し、約2 kgとした。それらを約105℃で恒量になるまで乾燥させたのち、JIS Z 8815⁴⁾の方法に準じて乾式で6つの分画にふるい分けした。細粒分画から、0.075 mm以下、0.075-0.25 mm、0.25-0.5 mm、0.5-2.0 mm、2.0-4.75 mm、4.75 mmを超える分画とした。

b) 焼却主灰の比表面積測定

N₂ガス吸着によるBET法を用いて焼却主灰の比表面積を求めた。対象試料は乾灰A、湿灰Bの4.75 mm未満の全分画で、装置はBELSORP（日本ベル）を用いた。

c) 含有量分析方法

試料中の易溶性塩素・難溶性塩素をJIS A 1154⁵⁾を参考にして以下の手法で抽出できる塩素と定義した。乾灰A、湿灰Bの全分画を対象に、0.125 mm未満に粉碎した試料10 gに50℃の温水50 mlを加え200 rpmで30分間振とうし、易溶性塩素を抽出した。抽出液を1.0 μmのガラスフィルターで吸引ろ過し、抽出後の固形残渣を回収した。それら残渣に硝酸(1+6)70 mlと過酸化水素1 mlを加え、5分間煮沸・混合し、難溶性塩素を抽出した。それぞれの抽出液中の塩化物イオン濃度をチオシアン酸水銀（Ⅱ）吸光光度法（U-1800型レシオビーム分光光度計、日立ハイテクトロノジーズ）によって測定した。測定方法の都合上、各抽出液は硝酸(1+6)または炭酸カルシウムを用いてpHを中性付近に調整した。

(2) 浸漬溶出試験方法

乾灰A、湿灰Bの粒径2.0-4.75 mm、0.5-2.0 mm、0.25-0.5 mm、0.075 mm以下の分画を対象試料とした。試料を保持粒径11 μmのろ紙上に置き、PE・PP・PS製の不織布バッグに入れた。その際、なるべく主灰の粒子一つ一つが均等に溶媒と接触するように不織布バッグ全体に広げた。幅18 cm×長さ12 cm×高さ6 cmのPP製の容器内に、ナイロン線を用いて不織布バッグを吊り、蒸留水を入れた。液固比は30であり、浸漬中に攪拌は行わなかった。浸漬

時間は10分、20分、40分、80分、160分、320分として、それぞれの時間で浸漬を終了し溶媒と固体試料を分離した。各浸漬時間に達するまで採水は行わなかった。分離後の溶媒は攪拌した後、1.0 μmのガラスフィルターでろ過したものを溶出液とした。溶出液中の塩化物イオン濃度をチオシアン酸水銀（Ⅱ）吸光光度法によって測定した。

最大時間浸漬後の固液分離残渣を乾燥・粉碎し、0.125 mm以下の試料4 gを採取した。この試料を(1)-c)の含有量分析と同様の液固比で、易溶性塩素・難溶性塩素を抽出した。それぞれの抽出液中の塩化物イオン濃度をチオシアン酸水銀（Ⅱ）吸光光度法によって測定した。

3. 結果と考察

(1) 焼却主灰の粒度と比表面積

主灰の粒度別の比表面積を表-1に示す。乾灰Aと湿灰Bでは比表面積が10倍ほど異なった。また、乾灰Aでは粒度が小さくなるほど比表面積が大きくなる傾向があったが、湿灰Bではあまりその傾向は見られず、2.0-4.75 mm分画、0.075 mm以下分画の比表面積が大きかった。乾灰Aは球状に近く、それと比較して湿灰Bは粒度にかかわらずポーラスである。

(2) 焼却主灰の粒度と塩素含有量

粒度毎の易溶性塩素含有量と難溶性塩素含有量を図-1に示す。両主灰ともに粒度が小さいほど全塩素含有量（易溶性+難溶性）が大きい傾向が確認でき、特に乾灰Aではその傾向が強かった。また、どちらの主灰・どの分画でも易溶性塩素が全体の8割程度をしめ、粒径が小さいほど易溶性の塩素含有量が多い傾向にあった。一方、難溶性の塩素含有量は、易溶性に比べて粒度による変化は小さかった。加えて難溶性塩素の含有量が、どの分画においても経済産業省による焼却灰のセメント原料化における塩素含有量基準案⁶⁾である1.0 mgCl/gを超えていた。従って、保管時には、雨水等による単純な洗い出しでは、難溶性塩素の低減は困難と考えられ、易溶性塩素の溶出挙動の制御が重要になる。

表-1 各粒度における比表面積

粒度[mm]	乾灰 A	湿灰 B
	比表面積[m ² /g]	比表面積[m ² /g]
<0.075	2.153	22.881
0.075-0.25	1.330	19.259
0.25-0.5	1.518	14.217
0.5-2.0	1.382	15.007
2.0-4.75	0.701	22.417

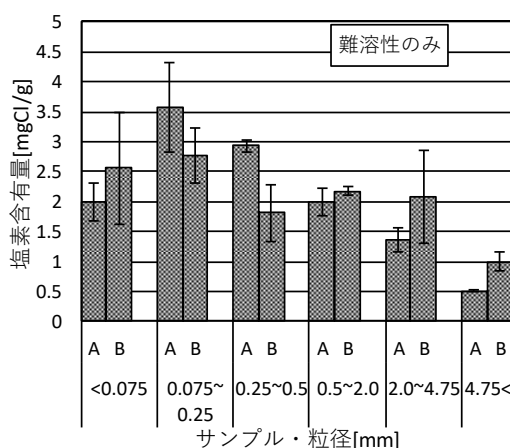
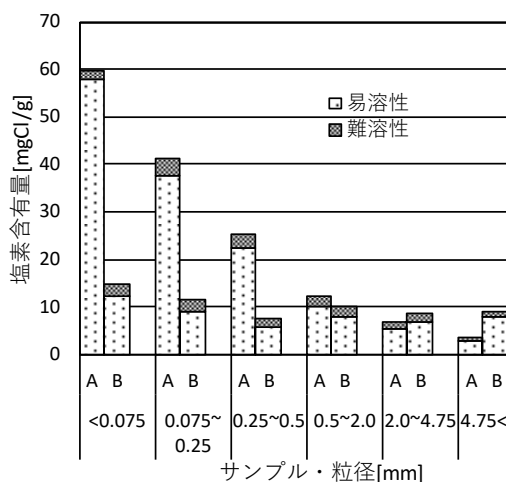


図-1 粒度ごとの易溶性・難溶性塩素含有量

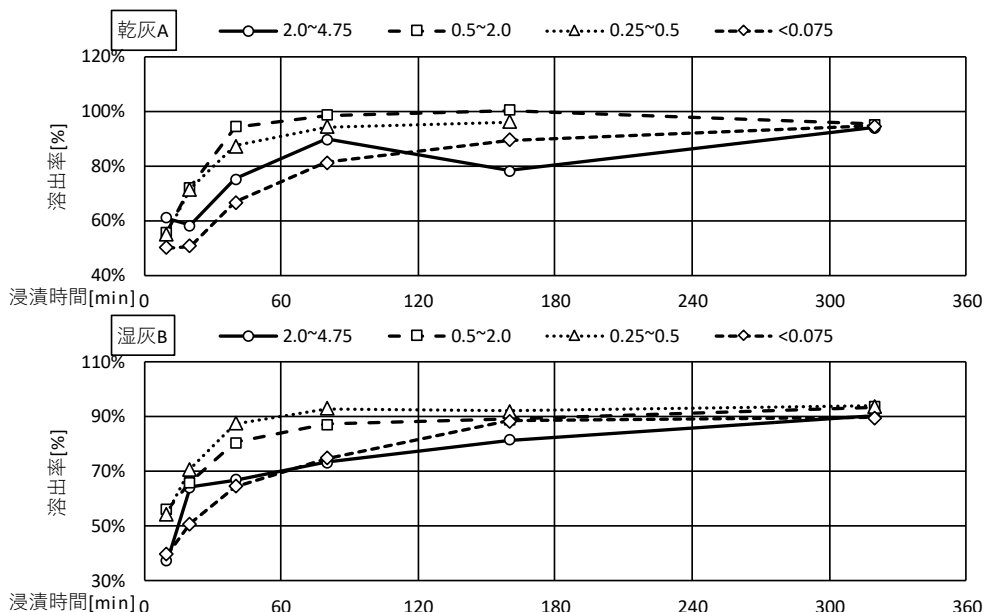


図-2 浸漬溶出試験における溶出率の経時変化

(3) 浸漬溶出試験における溶出率の経時変化

浸漬溶出試験における易溶性塩素溶出率の経時変化を図-2に示した。乾灰Aでは、溶出率は初めの10分で50～60%に達し、80分以降でどの分画においても概ね95%に達した。湿灰Bでは、乾灰Aに比べ浸漬時間10分における溶出率は低いものの、浸漬時間180分以降では、概ね90%に達した。液固比30のように固体に対して十分な液量が存在する条件下では、溶媒中を塩化物イオンが拡散することで固体や境膜の内部と外部の濃度勾配が維持され、粒度にかかわらず、高い溶出率になったと考えられる。しかし、浸出時間80分までの溶出率を粒度別に比較すると、乾灰A、湿灰Bともに2.0～4.75 mm分画と0.075 mm以下分画における溶出率は、それ以外の分画に比べて低かった。易溶性塩化物の溶出が単純に溶解度に依存し、飽和濃度に達しなければ、粒度・初期含有量にかかわらず溶出率は100%になると考えられる。浸漬溶出試験においては溶出率は経時変化しており、固体や境膜の内部と外部の濃度勾配が支配する溶出が生じていると考えられる。

なお、浸漬実験後の固体残渣中の難溶性塩素含有量は初期含有量と同等であり、溶出は確認できなかった。

(4) 溶出抑制に関する考察

主灰中の塩化物の溶出機構は、固体内部から固体表面への移動（粒子内拡散）および固体表面での溶解、固体と溶媒の間に存在する境膜内の移動（境膜拡散）、そして溶媒側の境膜面から溶媒中への移動（溶媒内拡散）からなる。それぞれの移動は濃度勾配により支配されると

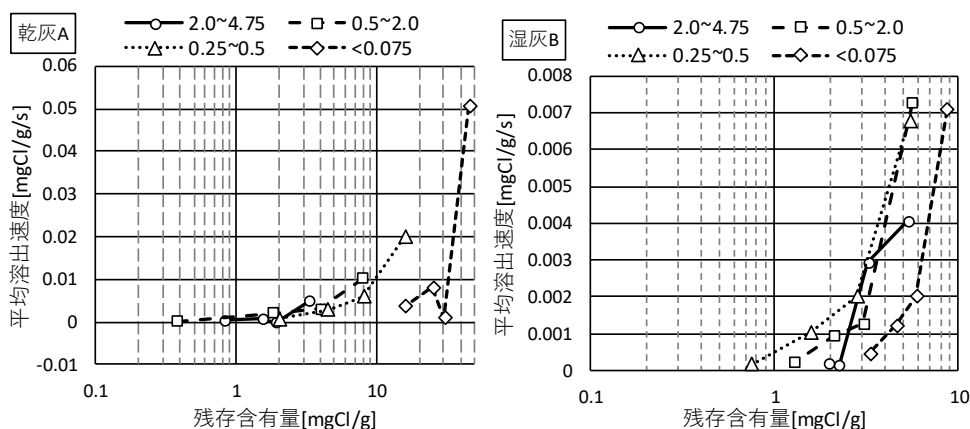


図-3 残存易溶性塩素含有量と平均溶出速度

考えられるが、本試験では、各境界の濃度を分析することができなかったため、浸漬時間 t_1 と t_2 の間の平均溶出速度(t_1 と t_2 における単位溶出量差分÷時間差分)と残存含有量(t_1 と t_2 における残存含有量の平均)を比較した(図-3)。同等の残存含有量で比較すると、0.075 mm以下及び2.0~4.75 mmの粒度ではほかの粒度に比べ平均溶出速度は小さかった。平均溶出速度が低下する要因としては、溶出により溶媒中の塩化物イオン濃度が上昇し、固相と液相との間(境界膜間)の濃度勾配が減少すること、また、粒子内部と粒子表面に濃度勾配が生じ、固体表面の含有量が低下することが考えられる。これら二つの要因のどちらが卓越するかは、塩素が粒子内のどこに分布しているかに依存すると考えられる。図-4に比表面積と易溶性塩素含有量の関係を示した。乾灰Aで易溶性塩素含有量と比表面積に相関があり、湿灰Bでは相関関係は明確でなかった。乾灰Aでは、粒度が小さいほど比表面積が大きく、粒子は球形と考えられ、主に粒子表面に塩化物が存在していると考えられる。一方、湿灰Bでは水冷処理等の影響により、表面に存在した塩化物が溶出している可能性があり、主に細孔内部に塩化物が存在することから、相関関係が明確でなかったと示唆される。

4. 結論と今後の課題

本研究では、都市ごみ焼却主灰中の易溶性・難溶性塩素含有量と、易溶性塩素の溶出挙動を粒度別に評価した結果、以下の知見が得られた。

- 塩素含有量分析の結果、易溶性塩素は少粒度の分画ほど多くなる傾向があり、湿灰よりも乾灰のほうが強い傾向を示した。概ね8割以上が易溶性塩素であった。
- 浸漬溶出試験の結果、2.0~4.75 mmと0.075 mm以下の分画で溶出率が、それ以外の分画に比べて低く、

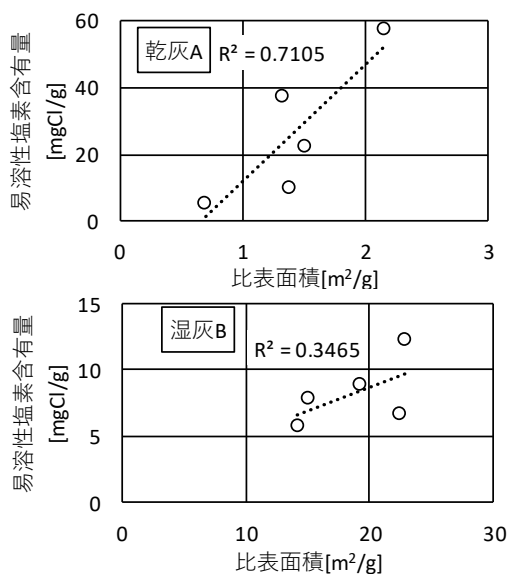


図-4 比表面積と易溶性塩素含有量

相対的に溶出が抑制されていた。

- 平均溶出速度と残存含有量との関係から、乾灰の0.075 mm以上と2.0~4.75 mmの分画では、平均溶出速度が小さく境界膜拡散又は粒子内拡散が律速になっていることが分かった。

以上の点から、都市ごみ焼却主灰を処分場にて埋め立て一時保管・資源化を目指す上では、小粒度と大粒度の主灰中の易溶性塩素の溶出速度を管理することが重要である。なお、本研究の浸漬溶出試験では固体に対して液量が多量である条件で行った。今後、より廃棄物層に近い挙動を明らかにするために焼却主灰と塩化物イオン濃度の高い溶液を接触させ、溶出速度低減の度合いをあきらかにする必要がある。

謝辞：本研究は「平成29年度廃棄物の適正処理・水処理に係る調査研究助成制度」の助成を受けて実施した。

参考文献

- 1) 萩原健太, 佐藤昌宏, 藤山淳史, 石井一英：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, 第 45 回環境システム研究論文発表会講演集, pp.163-168, 2017.
- 2) 肴倉宏史, 水谷聡, 田崎智宏, 貴田晶子, 大迫政浩, 酒井伸一, 利用形状に応じた拡散溶出試験による廃棄物溶融スラグの長期溶出量評価, 廃棄物学会論文誌, vol.14, No.4, pp.200-209, 2003.
- 3) 樋口壯太郎, 為田一雄：焼却残渣等無機系廃棄物リサイクルの最近の動向 焼却残渣の洗浄分級処理による資源化前処理, 都市清掃, vol.70, No335, pp12-19, 2017.
- 4) 日本工業規格 JIS Z 8815 ふるい分け試験方法通則, 1994.
- 5) 日本工業規格 JIS A 1154 硬化コンクリート中に含まれる塩化物イオンの試験方法, 2012.
- 6) 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, 2014

(2018.8.24 受付)

LEACHING BEHAVIOR OF CHLORIDE ION FROM PARTICLES WITH DIFFERENT SIZE FOR RECYCLING AND TEMPORALLY STORAGE OF MSW BOTTOM ASH

Yuya IZUMISAWA, Masahiro SATO, Atsushi FUJIYAMA and Kazuei ISHII

Considering a landfill site as a facility for storing incineration ash that recycled to a cement raw material, the landfill site can substitute pretreatment facility for reducing chloride content. In addition, mining the landfilled ash can achieve the reclamation of a landfill. In this study, to suggest a landfilling method that can avoid the chloride ion leaching inhibition, the aim is to clarify the leaching behavior of chloride ion from incineration bottom ash with different particle sizes. As a result, the smaller particle size of the ash is, the higher content of easily-soluble chlorine has. Non-weathering ash has a stronger tendency of increasing the content of easily-soluble depend on small particle size than wet ash, but contents of not-easily-soluble chlorine did not concern with the particle size. In the immersing and leaching test, In the immersing and leaching test, the ratio of leaching chloride to initial content in the ash with the particle of 2.0-4.75 mm and less than 0.075 mm was lower than that with the other particle size during 80 min experiment. The average leaching velocity of chloride from the particle that above mentioned was low compared to other particles even though the same content of chlorine remained in the ashes. These were caused by the fluid film diffusion or diffusion through the inside of particle.