

## 木質廃棄物由来焼却灰の塩類等の溶出挙動

繁泉 恒河 久保田 洋  
山田 裕己 野口 俊太郎

### 概 要

木質バイオマス発電は全国で計画・建設が進み、施設の稼働に伴って発生する焼却灰の安全な処分や有効利用の促進が求められている。そこで、本報では、木質廃棄物由来の焼却飛灰の安定化・資源化を目的として、液固比 0.5 程度の少量の水量を間欠的に散水する洗浄処理（間欠散水法）を用いた際の、木質廃棄物由来の焼却灰からの塩類および重金属の溶出挙動を検討した。

試験の結果、塩化物イオンおよび鉛は水に溶けやすく、少ない散水量で洗い出すことができ、洗浄後の飛灰からの溶出が抑えられることが分かった。カルシウムイオンは散水期間が 50 日程度では炭酸化が生じ溶出が抑えられることが分かった。また、塩化カルシウムの供給による鉛の溶出の促進が確認され、塩化カルシウムの供給による木質廃棄物由来の焼却飛灰中の鉛溶出低減処理の可能性が示唆された。

### Elution Behavior of Salts and Heavy Metals from Woody Biomass Ash

#### Abstract

Planning and construction of Woody biomass power generation plants are proceeding around Japan. As a result safe options for the disposal and recycling if woody biomass ash are required. In this study, in order to assess the stabilization and recycling of woody biomass ash using low-flow intermittent water-sprinkling method, we examined elution behavior of salts and heavy metals from woody biomass ash.

The results showed Cl and Pb are highly soluble in water and can be washed out from the ash with a small amount of water. Elution of Ca from washed ash is inhibited by carbonation during about 50 days of water-sprinkling. Furthermore, in this study, acceleration of the elution of Pb in the presence of CaCl<sub>2</sub> was confirmed. This result indicated the possibility of Pb elution reduction treatment by the supply of CaCl<sub>2</sub>.

キーワード： 焼却灰、散水、重金属、塩類、  
溶出

## §1. はじめに

木質バイオマス発電は、2012 年に FIT が導入されて以降、全国で計画が進行し、福井、岩手や宮崎などで実際にプラントの建設が行われてきた。平成 26 年 11 月時点では FIT 設備認定を受けた設備は 43 件に上り、今後も計画の進展が見込まれている<sup>1)</sup>。

通常、焼却後に燃料として投入したバイオマスの 1 割程度が灰として残存する。したがって、木質バイオマス発電の利用拡大に伴って発生する焼却灰の大幅な増加が見込まれ、安全な処分や有効利用の促進が求められている<sup>2)</sup>。

しかしながら、焼却灰の安全な処分や有効利用を進める上で問題となる塩類や重金属類などの化学成分の溶出性は十分に明らかにされておらず、また、焼却灰を安定化し、処分や資源化する処理技術に関する知見は乏しいのが現状である。

筆者らはこれまで一般廃棄物由来の焼却灰に対して、液固比 0.5 程度の少量の水量を間欠的に散水する洗浄処理（以下、間欠散水法）による有機物、塩類および重金属の低減および溶出抑制を検討してきた。

そこで、本報では、木質廃棄物由来の焼却飛灰の安定化・資源化を目的として、間欠散水法を用いた際の焼却灰からの塩類および重金属の溶出挙動を検討した。

## §2. 実験材料および方法

### 2.1 供試材料

供試材料として木質廃棄物由来の焼却飛灰（写真 1）を用いた。焼却炉の形式は流動床炉であった。焼却飛灰（以下、飛灰）の含水率は<0.1%であった。

飛灰の採取は 2 回の日程で行った（以下、1 回目：飛灰Ⅰ、2 回目：飛灰Ⅱ）。

### 2.2 飛灰の燃料および焼却残渣

図 1 に燃料受入量を、図 2 に焼却残渣量を示す。

飛灰Ⅰは FIT 導入前、飛灰Ⅱは導入後であるため、飛灰Ⅱは燃料として一般および未利用木材が利用され、建設廃棄物および土木工事等で発生する生木の利用割合は減少した。一般および未利用木材はリサイクル材の生木と異なり付着した土砂量が少ないため、焼却残渣は飛灰Ⅱで FA(灰)、BA(砂)が減少した。

Pb などの重金属は建設廃棄物由来と考えられるため、重金属含有量の少ない一般および未利用木材の燃料での利用割合が増加し、建設廃棄物が減少すれば、灰中の

重金属含有量は減少すると推測される。一方で、シリアルバッチ試験での溶出値は飛灰Ⅱの方が高かった。これは、土砂の付着が多い生木の利用割合も減少したため、土砂による希釈効果が低減し、飛灰Ⅰと飛灰Ⅱで Pb の含有に大きな差が生じなかったためと考えられた。

### 2.3 試験方法

試験装置は円筒型の透明塩ビ製カラム（φ 104 × 400mm）を用い、充填高さは 300mm とし有姿で 2.5kg を充填した。充填後、チュービングポンプを用いてカラム上部から間欠的に散水した。散水前に浸出水が得られるまで給水し、その時点を試験開始（累積浸出水量 0ml）とした。

本実験の試験条件を表 1 に示す。実験は恒温室内（温度：25℃、湿度 61%）で行った。本実験では、散水期間の影響を検討するため処理区①および②を、散水強度の影響を検討するため処理区③および④を設定した。また、高塩濃度下で Ca が Pb の溶出促進に寄与するとの報告<sup>3)</sup>から、Ca 添加の影響を検討するため処理区⑤を設定した。

本実験では、浸出水量の累積量（累積浸出水量）を飛灰の有姿重量で除したものを液固比と定義し、処理区①、②、③で液固比約 0.5、④、⑤で液固比約 1.0 となるよう散水強度および散水期間を設定した。

浸出開始時点から、処理区①は 0.2、3、7、13、20、27、35、42、51 日後、処理区②は 9、15、21、24 時間後、処理区③、④では 3、6、12、24 時間後、処理区⑤では 3、6、12、24、35、48、69 時間後に浸出水を採水した。



写真 1 飛灰有姿

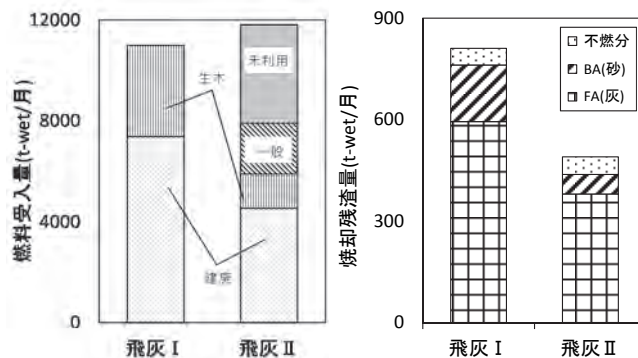


図 1 燃料受入量

図 2 焼却残渣量

試験終了後、カラム内の洗浄済み飛灰は3等分に分割し、それぞれ、上、中、下層として採取した。

## 2.4 分析項目

分析項目は以下とした。

### (1) 飛灰

粒度分布、蛍光 x 線による組成分析、含水率、熱しゃく減量、Pb 含有量、溶出試験(環告 13 号)、全塩素分

### (2) 浸出水および溶出水

水素イオン濃度(pH)、電気伝導率(EC)、各種イオン(Na,K,Ca,Cl,SO<sub>4</sub>,Pb)

粒度分布は1mm 以上を乾式法、1mm 未満はレーザ回折式粒度分布測定装置(SALD-2300、島津製作所)、組成分析は波長分散型蛍光 x 線により測定した。含水率及び熱しゃく減量は環整第 95 号別紙 2、Pb 含有量は環境省告示第 19 号、溶出量は環境庁告示第 13 号(以下、環告 13 号)に準拠した。また、pH、EC は電極法、各種イオン濃度はイオンクロマトグラフ法、Pb 濃度は ICP 質量分析法、全塩素分は燃焼-イオンクロマトグラフ法により測定した。

定量下限値は、Pb は 0.01、Na は 0.02、K および Ca は 0.05、Cl は 0.1、SO<sub>4</sub> は 0.4mg/L であった。定量下限値未満は定量下限値×1/2 を測定値とした。

## 2.5 評価方法

供試飛灰、洗浄済み飛灰および各処理区の評価のために以下の方法および値を評価に用いた。

### (1) シリアルバッチ試験

供試飛灰の水による最大溶出量および機械攪拌洗浄な

表 1 実験条件

処理区	焼却灰	散水期間 日	散水強度 mm/日	充填密度 g/cm <sup>3</sup>	充填高さ cm	添加薬剤	液固比
①	飛灰 I	51	4	1.0	30	-	0.5
②		1.4	148			-	
③		1.0	160			-	
④	飛灰 II	1.0	320			-	1.0
⑤		2.9	160			CaCl <sub>2</sub> 5%	

どの従来行われてきた液固比が大きい洗浄方法の溶出特性を評価する目的で行った。本試験によって溶出した成分は水に容易に溶解する性質を持つ成分(易溶出性)と考えられる。

試験方法は、環告 13 号に準拠し、液固比 10 で 6 時間振とう後静置を行い、それぞれの回数で得られた試料を 1.0 μm メンブレンでろ過し、分析試料とした。

### (2) 溶出試験

洗浄済み飛灰からの各種物質の溶出ポテンシャルを評価する目的で行った。

試験方法は、環告 13 号に準拠し、液固比 10 で 6 時間振とう後静置を 3 回繰り返して行い、得られた試料を 1.0 μm メンブレンでろ過し、分析試料とした。

### (3) 累積洗出し量

各処理区の総洗出し量として、各サンプリングで得られた浸出水の水量に、その浸出水中の各種物質濃度を乗じ、その累積で算出した。

## §3. 焼却灰の物性・化学性

### 3.1 粒度分布

飛灰 II の粒度分布を図 3 に示す。粒度の 80% が 0.02~0.2mm の間にあった。

### 3.2 物性・組成

飛灰 II の物性および組成を表 2 に示す。

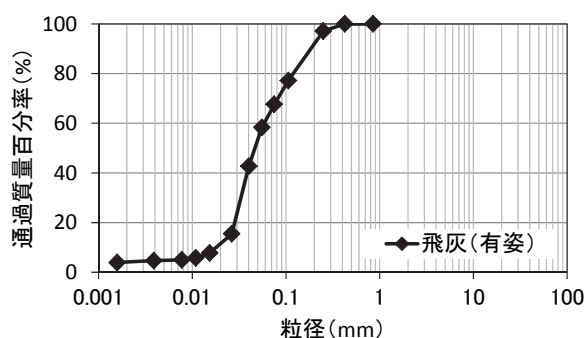


図 3 飛灰 II の粒径加積曲線

表 2 飛灰 II の物性および組成

	含水率 %	熱灼減量 %	Na <sub>2</sub> O wt%-dry	MgO wt%-dry	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%-dry	SiO <sub>2</sub> wt%-dry	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wt%-dry	SO <sub>3</sub> wt%-dry	Cl wt%-dry	K <sub>2</sub> O wt%-dry	CaO wt%-dry	TiO <sub>2</sub> wt%-dry	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%-dry	Pb mg/kg	全塩素分 wt%-dry
飛灰 II	0.0	0.6	2.8	2.7	18	47	1.2	1.4	0.6	4.7	13	1.2	6.2	220	0.33

表 3 シリアルバッチ試験結果

		pH mg/L		EC mg/L		Ca mg/L		Cl mg/L		Pb mg/L		全塩素分 wt%-dry
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
		溶出試験	1回目	12.4	12.6	0.62	0.74	690	770	280	300	
	2回目	11.7	12.0	0.13	0.13	140	130	20	30	<0.01	0.04	-
	3回目	11.3	11.7	0.07	0.07	80	80	3.2	3.2	-	-	-

### 3.3 シリアルバッチ試験

供試飛灰に対して溶出試験を 3 回繰り返し行って得られた溶出水中の各種物質濃度を表 3 に示す。

飛灰 I および飛灰 II とともに、pH、EC、Ca、Cl および Pb の全てで、溶出試験の回数を重ねると溶出値は減少し、低減の傾向は飛灰 I と飛灰 II ではほぼ同じであった。

全塩素分は飛灰 II のみ分析した。溶出試験を行う前に対して溶出試験 1 回目まで低減率 94%と大きく減少した。

全塩素分も含めた Cl および Pb は、1 回ごとに濃度が 1/10 以下に低減したことから、水に対する高い溶解度を持った易溶性の状態で存在していることが示唆された。

Pb は飛灰 II での溶出量は飛灰 I の 2 倍以上と、2 つの間で大きな差があった。同一の焼却炉から日時を変えて採取したことから、ごみ質に変化があったと考えられた。

表 4 各処理区における水収支

		a)給水量		b)試験後 含水量 ml	c)浸出水量 ml	収支 (a+b/c) %
		事前含水量 ml	給水量 ml			
処理区	①	1,500	1,530	1,280	1,460	90%
	②	1,500	1,520	1,260	1,570	94%
	③	1,410	1,270	1,330	1,210	95%
	④	1,420	2,370	1,400	2,140	93%
	⑤	1,410	2,260	1,370	2,020	92%

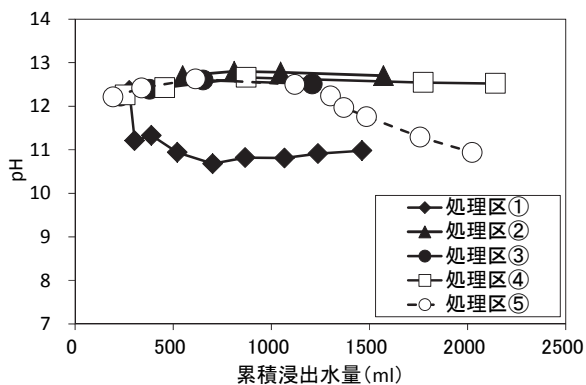


図 4 各処理区における浸出水の pH の挙動

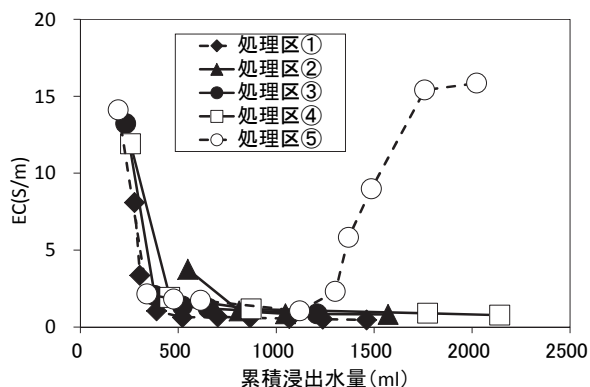


図 5 各処理区における浸出水の EC の挙動

## §4.浸出水の挙動

### 4.1 水収支

各処理区における水収支を表 4 に示す。

全ての処理区において 90%以上と良好な結果であった。処理区①は他の処理区と比較して収支が低いが、これは散水期間が 51 日間と他の処理区よりも長く、蒸発の影響がより大きかったためと考えられた。散水強度が他の処理区よりも高い処理区④ではカラム上部に滞水が見られた。本実験より広い面積で散水を行った場合、滞水に分布が生じ、洗出しの効率が低下することが考えられる。すなわち、散水処理に最適な散水強度があり、散水処理における洗出しの効率に影響を及ぼす可能性が示唆された。

### 4.2 pH および EC

各処理区における pH の挙動を図 4 に示す。

処理区②、③、④では実験期間中ほぼ一定であったが、処理区①では実験初期に、処理区⑤は累積浸出水量が 1000ml を超えてから低減した。処理区①は散水期間が 51 日と長く、散水に伴う空気の連行があったと考えられることから、炭酸化による中和が生じたと考えられた。処理区⑤は事前に含水させた水量が約 1400ml であることから、浸出水が水から CaCl<sub>2</sub> 水溶液に変わり、CaCl<sub>2</sub> 水溶液の pH (pH: 11.4) が浸出水の pH となったために低減したと考えられた。

各処理区における EC の挙動を図 5 に示す。

全ての処理区において累積浸出水量が 500ml 程度の時点で 1~2S/m まで低減した。実験開始時の EC は飛灰由来の Ca や Na によるものと考えられた。CaCl<sub>2</sub> 水溶液を散水した処理区⑤では累積浸出水量が約 1400ml までは他の処理区と同様に 1~2S/m を示したが、その後 16S/m 程度まで上昇し、約 1700ml から実験終了まではほぼ一定となった。EC の上昇が始まった時点の累積浸出水量と事前に含水させた水量がほぼ等しいこと、その際散水した水の EC はほぼ 0S/m であったことから、累積浸出水量が約 1400ml までは事前に含水させた水が浸出水となり、希釈によって EC が低減したと考えられた。また、CaCl<sub>2</sub> 水溶液の EC は約 16S/m であったことから、その後の浸出水は CaCl<sub>2</sub> 水溶液によるものと考えられた。したがって、浸出水の EC が散水した順番および散水量と一致することから、カラム内では押し出し流れが生じたことが明らかになった。押し出し流れの形成によって、カラム内で断面に対して様に水が通過していると考えられることから、本実験における散水方法は均一な洗浄が可能であることが示唆された。

### 4.3 Ca

各処理区の Ca の累積洗出し量を図 6 に示す。

処理区①以外の全ての処理区で右肩上がりの直線的な増加傾向を示した。直線の傾きはほぼ同じであるものの、液固比が大きい処理区④は処理区②および③よりも累積洗出し量が多いことから、Ca の溶出は液固比に比例して継続的に溶出する可能性が示唆された。

処理区①は累積浸出水量が約 300ml まで増加傾向で、それ以降は一定となり溶出が抑制されていた。これは pH と同様に、Ca が大気中の CO<sub>2</sub> と反応して炭酸化し溶解度の低い CaCO<sub>3</sub> となり不溶化されたためと考えられた。他の処理区では、焼却灰の炭酸化は灰中の浸出水への CO<sub>2</sub> の吸収後に遅れて生じると考えられることから、設定した散水

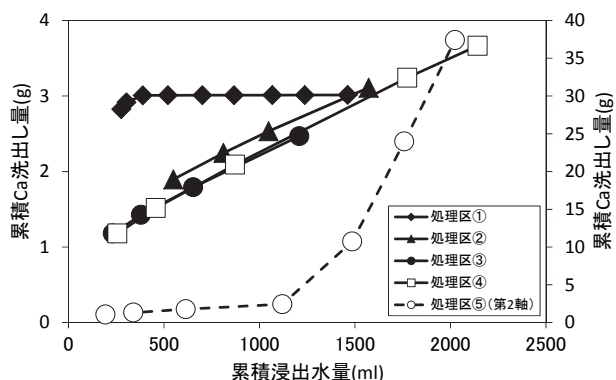


図 6 各処理区での累積 Ca 洗出し量

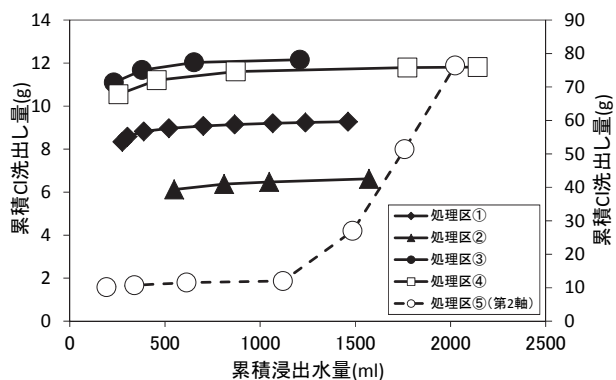


図 7 各処理区での累積 Cl 洗出し量

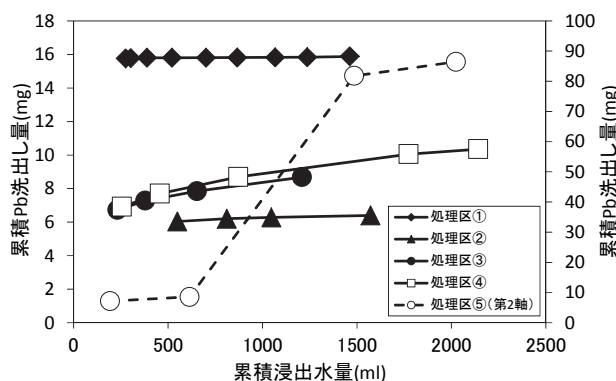


図 8 各処理区での累積 Pb 洗出し量

期間が大気による炭酸化の反応時間として短く、十分に反応が進行しなかったと推察された。したがって、散水強度が大きいほど炭酸化されずに浸出水中へ溶出する Ca が増加する可能性が考えられた。

以上から、Ca は、炭酸化の反応が進行するのに十分な散水期間を設けた場合には、洗浄よりもむしろ炭酸化によって溶出が抑制されると考えられた。

処理区⑤では累積浸出水量が 1200ml 以降で急激な上昇が見られたが、これは EC と同様に散水した CaCl<sub>2</sub> 水溶液由来の Ca が測定されたためと考えられる。

### 4.4 Cl

各処理区の Cl の累積洗出し量を図 7 に示す。

Cl は Ca とは異なり、全ての処理区において、実験初期で増加しその後すぐに一定となった。通常、塩化物イオンと金属の塩は水への溶解度が大きく、また、Pb との塩は水に難溶性であるものの炭酸塩等よりも比較的溶解性が高く、また、シリアルバッチ試験においても供試飛灰に存在する Cl は水に溶けやすい形態であることが示唆されている。以上より、飛灰中の Cl は実験初期で水に溶けやすい易溶出性の形態のものはほとんどが溶出し、水に対する溶解度の低い形態のものが残存することで累積洗出し量が増加しなかったと考えられた。すなわち、Cl は Ca と比較して水による洗浄効率が高く、少ない水量で洗い出しが可能なイオンであることが分かった。

また、処理区⑤における累積洗出し量の急激な上昇は、EC と同様に、CaCl<sub>2</sub> 水溶液由来の Cl が測定されたためと考えられた。

### 4.5 Pb

各処理区での累積 Pb 洗出し量を図 8 に示す。

処理区①～④では実験期間中継続して一定となった。これは、Cl と同様、シリアルバッチ試験の結果から示唆されたように、飛灰中 Pb の中で水に溶けやすい易溶出性のものが散水開始直後に溶出し、水に溶解しにくい形態のものが残存したためと考えられた。

処理区⑤での累積洗出し量は 34mg/kg-飛灰と他の処理区の 5 倍以上であり、Pb 含有量の 16% が溶出した。また、累積浸出水量が約 600ml 以降で累積洗出し量が増加した。これらは高塩濃度下で Ca が Pb の溶出の増加に寄与する<sup>3)</sup>ことから、CaCl<sub>2</sub> の添加によって易溶出性以外の Pb の溶出が促進されたためと考えられ、Ca の Pb 溶出促進効果が確かめられた。

処理区①は処理区②～④よりも比較的、累積洗出し量が多かった。これは処理区①は、散水強度が小さいため浸出

水中の各種物質濃度が他の処理区よりも高くなると考えられることから、飛灰由来の Ca が浸出水中で他の処理区よりも高濃度化し Pb の溶出を促進したと推察された。

## §5.洗浄済み飛灰の評価

各処理区の洗浄済み飛灰の溶出試験を表 5 に示す。

### 5.1 Ca

全ての処理区で表 3 の 1 回目の溶出値よりも低い値となった。特に、炭酸化による累積洗出し量の抑制が見られた処理区①では表 3 の 3 回目よりも低く、Ca の不溶化に伴って EC が他の処理区よりも減少したと考えられた。処理区⑤では他の処理区の 2 倍以上高かったことから、散水した CaCl<sub>2</sub> 水溶液が飛灰に残存していた可能性が示唆された。

### 5.2 Cl および全塩素分

処理区①～④は表 3 の 2 回目の溶出値よりも低かった。処理区⑤では Ca と同様 CaCl<sub>2</sub> 水溶液が飛灰に残存したため、高い溶出値を示したと考えられた。

全塩素分は、処理区①～④は表 3 の 1 回目とほぼ同程度の値となった。したがって、全塩素分として測定される Cl の溶出に散水強度、散水期間が与える影響はなく、液固比 0.5 程度の少ない水量でも液固比 10 と同じ洗い出し効果が得られることが分かった。これは焼却灰中 Cl のほとんどが易溶出性であり、散水開始直後にほとんどが水によって洗い出されたと推察されたシリアルバッチ試験および累積洗出し量の結果と一致した。

### 5.3 Pb

飛灰 I を用いた処理区①、②における溶出値は、処理区①で表 3 の 2 回目と同程度まで低減した。表 3 の 1 回目に対する低減率はそれぞれ 99% および 97% と、溶出値は大きく低減した。

飛灰 II を用いた処理区③～⑤では、CaCl<sub>2</sub> 水溶液を散水した処理区⑤で最も溶出値が低く、表 3 の 2 回目を下回ったことから、Ca によって飛灰中 Pb の溶出が促進され、水のみで洗浄を行った処理区よりも飛灰中 Pb の含有が低減されたため溶出が抑制されたと考えられた。表 3 の 1 回目に

対する低減率はそれぞれ 95%、95%、99% であった。

処理区①、②と③～⑤で溶出値に差が生じたが、低減率に大きな差はないことから、洗出しの効果に差はほとんどなく、むしろ各飛灰中 Pb の溶出性が影響したと考えられた。

## §6.まとめ

・本実験において、間欠散水法で飛灰洗浄を実施した際に、飛灰を充填したカラム内で押し出し流れが形成され、均一な洗浄が可能であることが示唆された。

・間欠散水法は、本実験において、Cl および Pb の溶出値を洗浄前から 90% 以上低減でき、従来の液固比が高い洗浄方法と同程度以上の洗浄効果であった。Ca は、散水期間が 1～2 日では溶出値の低減率が 30～50% であったが、散水期間が 50 日程度と比較的長期間では炭酸化によって 90% 以上低減することができた。

・木質廃棄物由来の飛灰中 Cl および Pb は水に対して易溶出性であり、液固比 0.2 程度で溶出量が頭打ちとなることが分かった。一方で、Ca は、散水量に比例して溶出が継続することが分かった。

・CaCl<sub>2</sub> の供給によって Pb の溶出を促進し、洗浄後の焼却灰からの Pb の溶出を抑制できることが明らかとなった。供給した Ca および Cl は飛灰に残存し洗浄後に溶出する課題はあるものの、CaCl<sub>2</sub> の供給による飛灰中 Pb の溶出低減処理の可能性が示唆された。

### 参考文献

- 1) 経済産業省: 小規模な木質バイオマス発電の推進について、調達価格等算定委員会(第 18 回)配布資料 2、2015.
- 2) 地方独立行政法人北海道立総合研究機構森林研究本部 林産試験場: 木質系バイオマス燃焼灰の有効利用に関する研究、平成 18 年度年報、2006.
- 3) 宮脇健太郎: 焼却飛灰からの重金属(Pb)溶出に及ぼす影響因子、第 11 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp.1280-1281、2000.
- 4) 李政準等: 焼却灰の炭酸化処理に関する基礎的研究、土木学会第 58 回年次学術講演会、pp.257-258、2003.

表 5 各処理区の溶出試験結果

	pH	EC S/m	Ca mg/L	Cl mg/L	Pb mg/L	全塩素 wt%-dry
処理区①	11.4	0.07	50	2.8	<0.01	0.01
処理区②	12.1	0.28	230	5.9	0.02	0.02
処理区③	12.1	0.26	170	5.6	0.07	0.02
処理区④	12.1	0.26	170	7.6	0.08	0.02
処理区⑤	11.6	0.36	470	860	0.02	0.83



繁泉 恒河

### ひとこと

低エネルギー・低コストの焼却灰安定化・資源化技術の確立と焼却灰リサイクルの実現化に向けて開発を進めてまいります。