

木質廃棄物由来焼却灰の塩類等の溶出挙動(2)

繁泉 恒河 久保田 洋
山田 裕己^{*1} 野口 俊太郎^{*1}

概 要

木質バイオマス発電で発生した飛灰を用いて、間欠散水法による塩類の洗い出しに CO₂ ガスによる通気処理を加えることで炭酸化を促進する方法が塩類および重金属類の溶出に与える影響を検討した。また、本試験で用いた木質バイオマス焼却灰は、粒径が細かく通気処理が難しいことが想定されるため、事前に風乾・造粒処理を行い、その影響についても評価した。その結果、風乾・造粒後の飛灰からの液固比 0.5 の間欠散水法による洗い出し量は Na、K、Cl については液固比 10 の洗浄(環告 13 号による溶出量)の 80~90%であった。有姿の飛灰では前報と同様に液固比 10 の洗浄より多くなる結果となった。また、風乾・造粒処理を行うことにより飛灰と CO₂ ガスの反応性が改善されることが確認された。pH、EC、Ca、Pb の溶出値は風乾時の炭酸化によって低減したが、B は pH の低下および洗い出しに伴う塩類の減少によって溶出しやすくなった。

Elution Behavior of Salts and Heavy Metals from Woody Biomass Ash (2)

Abstract

We examined the effects of carbonation by CO₂ aeration on the elution behavior of salts and heavy metals in fly ash from wood biomass power generation. We also evaluated the effects of air drying-granulation treatment on fly ash, which is difficult to aerate due to its fine particle size. The results showed that the amount of elution of water-soluble salts (Na, K, Cl) from air drying-granulation treatment fly ash using the low-flow intermittent water-sprinkling method was almost the same as for JLT13 (L/S=10). Further, the results suggested that elution of Ca and Pb is inhibited by carbonation during air drying, but that elution of B increases as the pH decreases by carbonation and salt due to washing out.

キーワード: 焼却灰、散水、重金属、塩類、溶出

^{*1} 建設本部環境エンジニアリングセンター

§1. はじめに

前報¹⁾では木質バイオマス発電で発生した飛灰に対し、液固比 0.5 程度の水量を間欠的に散水する洗浄処理(以下、間欠散水法)による塩類および重金属の低減および溶出抑制を検討し、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 Ca の溶出が低減することが示唆された。

そこで本研究では、間欠散水法による塩類の洗い出しに CO₂ ガスによる通気処理を加えることで炭酸化を促進する方法が塩類および重金属類の溶出に与える影響を検討した。また、本試験で用いた木質バイオマス焼却灰は、粒径が細かく通気処理が難しいことが想定されるため、事前に風乾・造粒処理を行い、その影響についても評価した。

§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を用いた。有姿の飛灰を写真 1 に示す。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 0.04%であった。

2.2 風乾・造粒方法

風乾・造粒後の飛灰を写真 2 に示す。飛灰に灰重量の 30%の水を加え混練し、内寸 507mm×330mm×108mm の枠に入れ、上部より加圧し、密度 1.0 となるよう締め固めを行った。その後、灰を取り出して解砕し、25℃で 3 日間風乾した。風乾後、目開き 13.2mm のふるいにかけて、ふるい上は 13mm 以下に解砕した。

2.3 試験方法

(1)シリアルバッチ試験

焼却灰からの水による最大溶出量および機械攪拌洗浄な



写真 1 飛灰(有姿)

写真 2 飛灰(風乾・造粒後)

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こと目的とし、環境庁告示第 13 号試験を 2 回繰り返し行った。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(易溶解性)と考えられる。

(2)カラム試験

試験装置は円筒型の透明塩ビ製カラム(φ 104×400mm)を用いた。飛灰は約 2.5kg-DW を 7 層に分けて充填し、充填高さは造粒ありの処理区①および②で 400mm、有姿のままの処理区③で 300mm とした。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、浸出水量(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、全ての処理区で液固比約 0.5かつ散水期間が 1 日となるよう散水強度を設定した。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

(1)飛灰

粒度分布、含水率、熱しゃく減量、Pb 含有量、溶出量試験(環告 13 号)、温度

(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)、重金属類(Pb、Cr⁶⁺、B)

粒度分布は 1mm 以上を乾式法、1mm 未満はレーザー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。造粒した飛灰は目開き 13.2、9.5、4.75、2、0.875mm のふるいでふるった後、各ふるいに残った飛灰と全てのふるいを通過した飛灰の重量を測定した。含水率及び熱しゃく減量は環整第 95 号別紙 2、含有量は環境省告示第 19 号、溶出量は環境庁告示第 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 および B 濃度は ICP 質量分析法、Cr⁶⁺は吸光光度法により測定した。定量下限値は、Pb は 0.001、Cr⁶⁺は 0.02、B は 0.1、Na は 0.02、

表 1 実験条件

| 処理区 | 散水期間 day | 散水強度 mm/day | 通気速度 ml/min | 気体 | 通気時間 min | 造粒 | 充填密度 g/cm ³ | 充填高さ cm | 液固比 |
|-----|-------------|----------------|----------------|-----------------|-------------|----|---------------------------|------------|-----|
| ① | 1 | 160 | - | - | - | あり | 0.85 | 40 | 0.5 |
| ② | | 210 | 130 | CO ₂ | 360 | あり | 0.85 | 40 | 0.5 |
| ③ | | 210 | 130 | CO ₂ | 360 | なし | 1.0 | 30 | 0.5 |

KおよびCaは0.05、Clは0.1、SO₄は0.4mg/Lであった。温度は赤外線サーモグラフィカメラを用いて、通気前(初期状態)、通気後0.5、1、2、3、6時間後に測定した。

§3. 焼却灰の物理・化学的性状

3.1 粒度分布

有姿および風乾・造粒後の粒度分布を図1に示す。有姿は粒度の80%が0.02~0.2mmの間にあった。風乾・造粒後は50%以上が0.875~13.2mmの間であった。

3.2 シリアルバッチ試験

有姿および風乾・造粒後の飛灰に対して溶出量試験を2回繰り返し行い得られた結果を表2に示す。

処理前および風乾・造粒後ともに、全ての物質で2回目での溶出濃度が低減した。Na、K、Clは有姿および風乾・造粒後で1/10程度、Pbは有姿で1/40程度まで濃度が低減したことから、これらの物質が水に溶解しやすい形態で存在していたと考えられた。

Bは、有姿と風乾・造粒後共に溶出濃度の低減は30%程度にとどまった。また、有姿1回目に対し風乾・造粒後1回目の溶出濃度は2倍以上となった。Bの陰イオン態は水酸化物等への吸着等によって溶出濃度が減少することが知られており²⁾、常温における酸解離定数(pKa)は9.25である³⁾ことから、BはpHが強アルカリ側から9.25へ近づくとつれて吸着しやすい陰イオン態が少なくなると考えられた。したがって、有姿よりもpHが低下した風乾・造粒後ではBの

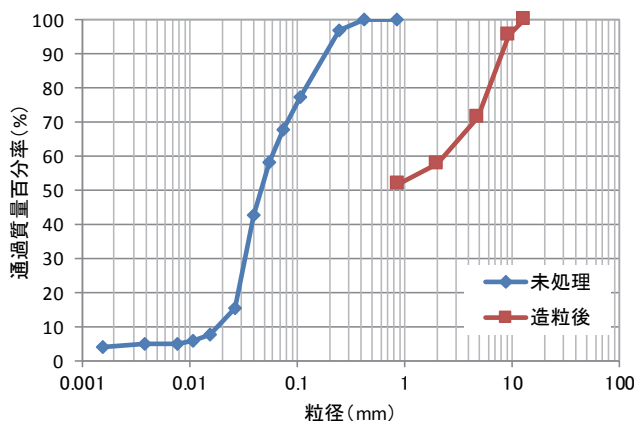


図1 粒径加積曲線

吸着しにくい形態が増加し溶出濃度が高くなったと考えられた。さらに、Bの形態について塩濃度が高いほど陰イオン態が減少することが知られている³⁾。有姿、風乾・造粒後共に、2回目は共存塩濃度が1/10~1/5程度となったことから、pHの低下に加え塩濃度の低下により灰に吸着しにくい形態が増えたために、他の物質とは異なり2回目で溶出濃度が大きく低減しなかったと推測された。

CaおよびPbについて、有姿と風乾・造粒後を比較すると、有姿1回目に対して風乾・造粒後1回目はCaの溶出濃度が1/3程度、Pbの溶出濃度は1/750まで低減した。一般廃棄物由来の焼却灰ではエージングによって大気中のCO₂と反応し炭酸化して溶出が低減されることが報告⁴⁾されており、本実験においても同様の現象が生じたと考えられた。Caの有姿2回目では1/7程度まで減少したのに対し風乾・造粒後は1/3程度までにとどまったのは、炭酸化によって飛灰中のCaが難溶化し水に易溶解性のCaが減少したためと考えられた。Pbは風乾・造粒後の溶出濃度は大きく低減しており、風乾による炭酸化によって難溶化されやすいことが示唆された。

pHについて、灰中のCaO、Ca(OH)₂がpHを高くする要因として考えられている⁵⁾こと、CO₂が溶解に伴ってH⁺が発生することから、Caの炭酸化がpHの低下に大きく影響すると考えられた。また、有姿と風乾・造粒後の1回目を比較するとECの低下とともに、最も濃度が高かったCaの濃度が大きく低下していた。ECは液中のイオンの濃度が影響することから、風乾・造粒後のECの低下はCaの低減が寄与したと考えられた。したがって、風乾・造粒後のpHおよびECの低下はCaの炭酸化によるものと考えられた。

Cr⁶⁺について、1回目では有姿の方が濃度は低く、2回目では風乾・造粒後の方が低かったものの大きな差ではなく、風乾による影響とは考えられなかった。したがって、本研究で用いた飛灰では風乾による炭酸化がCr⁶⁺の溶出に及ぼす影響はCa、PbおよびBよりも小さいと考えられた。

Cr⁶⁺は水に易溶解性の物質として知られているが、有姿、風乾・造粒後ともに2回目は1回目の1/6~1/2程度と、同様に水に易溶解性であるNa、K、Clなどの塩よりも濃度が高く継続的な溶出の可能性が考えられた。

表2 シリアルバッチ試験結果

| 焼却灰 | 繰り返し回数 | pH | EC S/m | Na mg/L | K mg/L | Ca mg/L | Cl mg/L | Pb mg/L | Cr ⁶⁺ mg/L | B mg/L |
|-----|--------|------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|-----------------------|--------|
| 有姿 | 1回目 | 12.5 | 0.81 | 64 | 250 | 880 | 400 | 2.5 | 0.54 | 0.3 |
| | 2回目 | 11.9 | 0.15 | 9 | 30 | 130 | 47 | 0.044 | 0.27 | 0.2 |
| 造粒後 | 1回目 | 11.2 | 0.25 | 71 | 240 | 250 | 400 | 0.002 | 0.69 | 0.7 |
| | 2回目 | 11.2 | 0.08 | 5 | 26 | 88 | 33 | 0.001 | 0.12 | 0.5 |

表 3 各処理区における各層の溶出水中濃度

| 処理区 | サンプル位置 | pH | EC S/m | Na mg/L | K mg/L | Ca mg/L | Cl mg/L | Pb mg/L | Cr6+ mg/L | B mg/L |
|-------------------------|--------|------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|-----------|--------|
| ① 造粒 | 上層 | 11.1 | 0.07 | 1 | 6 | 98 | 3 | 0.001 | 0.09 | 0.5 |
| | 中層 | 11.2 | 0.11 | 1 | 8 | 180 | 3 | 0.001 | 0.15 | 0.4 |
| | 下層 | 11.2 | 0.12 | 4 | 18 | 200 | 11 | 0.002 | 0.22 | 0.4 |
| ② 造粒+CO ₂ | 上層 | 8.7 | 0.10 | 6 | 9 | 130 | 9 | 0.002 | 0.23 | 4.2 |
| | 中層 | 8.9 | 0.13 | 5 | 11 | 200 | 9 | 0.003 | 0.26 | 4.5 |
| | 下層 | 10.5 | 0.12 | 6 | 20 | 230 | 17 | <0.001 | 0.31 | 2.0 |
| ③ 有姿+CO ₂ | 上層 | 9.3 | 0.08 | 6 | 5 | 86 | 6 | 0.001 | 0.28 | 4.7 |
| | 中層 | 12.0 | 0.32 | 4 | 7 | 320 | 9 | 0.096 | 0.28 | 0.05 |
| | 下層 | 12.0 | 0.30 | 3 | 8 | 320 | 12 | 0.075 | 0.52 | 0.05 |

§4.洗浄済み飛灰の評価

各処理区の洗浄済み飛灰の各層における溶出水中の濃度を表 3 に示す。

4.1 pH および EC

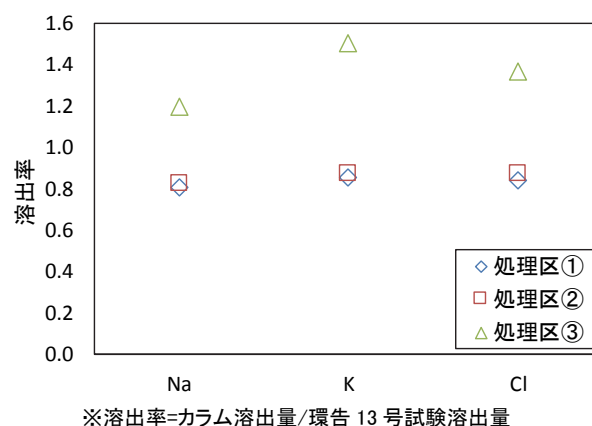
pH について、水による洗い出しのみの処理区①では表 2 の風乾・造粒後 2 回目とほとんど差がなかったが、CO₂ を通気した処理区②および③では、それぞれ表 2 の風乾・造粒後 2 回目および有姿 2 回目と比較して、一部の層で大きく低減した。シリアルバッチ試験の結果より、Ca の炭酸化によって pH が減少することから、処理区②および③において pH が低減した層では炭酸化反応が生じ、pH にほとんど差がなかった層では通気した CO₂ による炭酸化が不十分であったと考えられた。したがって、造粒を行わなかった処理区③でも CO₂ は一部の層を通過できたものの、造粒した処理区②の方が広い範囲で炭酸化反応が生じたと考えられた。

EC について、風乾・造粒後の灰を用いた処理区①および②では表 2 の風乾・造粒後 2 回目とほとんど差はなかった。風乾・造粒後の灰は水による洗浄後では CO₂ と反応しやすい水溶性の Ca がほとんど残存しなかったと考えられた。また有姿を用いた処理区③の上層ではシリアルバッチ試験の 2 回目と比べて大きく減少した。

すべての処理区で上層が他の層に比べ EC が低い傾向にあったが、これはカラム試験が上部から散水していたために上層の洗浄が最も良く進んだためと考えられた。中層および下層は、一度上層を通過した水で洗いを行うため、上層で洗い出したイオンを含むことから、イオンの水への溶解が生じにくくなり洗いの効率が低減すると推測された。

4.2 Ca

Ca は、すべての処理区において EC と同様に、上層が他の層より低くなった。処理区②において中層は EC の傾向とは異なり下層よりも低減した。pH と同様の傾向を示したこと



※溶出率=カラム溶出量/環告 13 号試験溶出量

図 2 各処理区における Na、K および Cl の溶出率

から炭酸化によって Ca が難溶化したためと考えられた。

処理区①および②は風乾・造粒後、処理区③は有姿のシリアルバッチ試験結果と比較すると、すべての処理区で 2 回目の濃度と同等かそれより高くなった。シリアルバッチ試験の液固比は 10、カラム試験の液固比は 0.5 であったことから、カラム試験では液固比を増やした場合でも溶出が継続する可能性が考えられた。

4.3 Na、K、Cl

図 2 に各処理区における Na、K および Cl の溶出率を示す。溶出率は各処理区のカラム試験での累積溶出量 (mg/g-飛灰)を、有姿または風乾・造粒後の飛灰の環告 13 号による溶出量(mg/g-飛灰)で除した値とした。溶出率について、風乾・造粒後を用いた処理区①および②よりも、有姿を用いた処理区③の方が高くなった。処理区③では有姿で試験を行った前報と同様に溶出率が 1 を超えており、液固比 10 の環告 13 号での溶出量を上回っていた。

カラム試験での溶出水中の濃度について、Na、K および Cl はすべての処理区において表 2 の有姿および風乾・造粒後 2 回目よりも低くなった。処理区①および②の溶出率が 0.8~0.9 と環告 13 号での溶出量とほぼ同等であったことから、風乾・造粒後の飛灰では間欠散水法によって水に易

溶解性の形態の Na、K、Cl が洗い出されたと考えられ、有姿の場合ではさらに易溶解性でなかった形態の一部も洗い出した可能性が示唆された。

また、すべての処理区において、下層での濃度は他の層よりも高かった。この原因として、今回のカラム試験は上部からの給水であったため、上・中層で溶解した物質が吸着などによって下層にとどまり、今回設定した液固比では十分に洗い出しができなかったためと推察された。

4.4 Pb

造粒を行った処理区①および②では表 2 の風乾・造粒後 2 回目と同等かそれ以下の濃度であった。これは、シリアルバッチ試験での結果と同様に、風乾による炭酸化によって Pb が難溶化されたためと考えられた。

処理区③では炭酸化が生じたと考えられた上層で大きく濃度が下がったものの、炭酸化が不十分であった中層および下層では表 2 の有姿 2 回目の倍程度となった。

以上より、前報でも報告したように Pb は洗い出しによって洗浄後の飛灰からの溶出濃度を大きく低減することが可能であるが、風乾程度の炭酸化によってさらに溶出を抑制できることが示された。

4.5 Cr⁶⁺

処理区①では上層および中層は表 2 の風乾・造粒後 2 回目と同等かそれ以下まで濃度が低減した。しかし、上層から下層にかけて濃度が高くなる傾向を示し、下層の洗い出しが不十分であった可能性が考えられた。

処理区②について、下層での濃度が高くなったことは洗い出しが不十分であった可能性が考えられるが、上層および中層は、同様に造粒した処理区①とは異なり、表 2 の風乾・造粒後 2 回目よりも倍以上濃度が高くなった。Na、K、Cl などの塩類の濃度は処理区①よりも若干高いことから処理区①よりも洗い出しが不十分であった可能性が考えられるものの、表 2 の風乾・造粒後 2 回目とはほぼ同じ濃度であったことから、今回の試験での洗い出しは液固比 10 の場合とほぼ同等であったと推察される。したがって、上層での濃度がシリアルバッチ試験の結果よりも倍以上高かったことは、他の要因が影響した可能性が考えられる。処理区②は、処理区①とは異なり、CO₂を通気したことから、炭酸化が影響を及ぼした可能性が考えられた。シリアルバッチ試験の結果からは有姿と風乾・造粒後では風乾による炭酸化の影響は小さいと考えられたが、風乾を同じ速度で大気を通気させたものと想定した場合、カラム試験で通気した CO₂量は大気の 800 倍以上になることから、CO₂濃度が高い

などの炭酸化反応が強制的に生じやすい条件下で Cr⁶⁺の溶出が起きやすくなる可能性が推察された。

処理区③は上層および中層は表 2 の有姿 2 回目と同等の濃度であった。下層は倍程度高くなったが、処理区①および②と同様に洗い出しが不十分であった可能性が考えられた。処理区②の結果から、炭酸化が生じたと考えられた上層は有姿 2 回目と同等の溶出濃度ではあったが、炭酸化による溶出濃度の増加が生じた可能性が考えられた。

4.6 B

処理区①はすべての層で表 2 の風乾・造粒後 2 回目と同じ濃度であった。有姿の 1 回目の濃度よりも高かったのは、シリアルバッチ試験の結果と同様に、風乾時の炭酸化によって pH が下がったためと考えられた。

処理区②では、炭酸化が生じたと考えられた上層および中層は表 2 の風乾・造粒後 2 回目の 9 倍程度、炭酸化が不十分であったと考えられた下層でも 4 倍程度溶出の濃度が高くなった。処理区②では処理区①に比べ CO₂により炭酸化を促進させたことで pH が 1~2 程度低くなっており、さらに B の溶出が進んだと考えられた。

処理区③は処理区②と同様に炭酸化が生じたと考えられた上層で風乾・造粒後 2 回目の 9 倍程度高い濃度となった。中層および下層は有姿 1 回目よりも低い濃度となったが、これは洗い出しによる濃度の低下と考えられ、炭酸化による pH の低下が生じる前であれば洗い出しによって B の溶出濃度を低減させることが可能であることが考えられた。

§5.温度変化による炭酸化反応の評価

5.1 焼却灰の炭酸化反応

焼却灰は Ca を多く含むことから、今回発生した炭酸化反応は主に Ca の炭酸化物の生成と考えられる。炭酸化反応は発熱を伴うことが知られており⁶⁾、筆者らも一般廃棄物由来焼却主灰に CO₂を通気して炭酸化させた際に発熱した現象を確認⁷⁾している。そこで、本実験においても各処理区の経過時間ごとの温度変化を測定した。

5.2 結果

写真 3 に初期状態(CO₂を通気する前)、写真 4 に通気後 3 時間後、写真 5 に通気終了直後(通気後 6 時間後)の各処理区の温度を示す。

通気後 3 時間後では、通気を行った処理区②および③で 2°C 程度の温度の上昇が見られた。処理区②の中層および処理区③の下層では温度は上昇しなかった。通気を行わ

なかった処理区①では温度の上昇は見られなかった。

通気終了直後は、3 時間後に温度上昇が見られなかった処理区②の下層と処理区③の中層で温度が上昇した。

以上より、処理区②の下層および処理区③の中層は、他の層よりも遅れて発熱したため温度が上昇した時間が短いことから、炭酸化の反応時間が他の層よりも短くなったと考えられた。これらの層はカラム試験の溶出濃度から考えられた炭酸化反応が不十分であった層と一致した。処理区③の下層は、温度の上昇は上層と同じタイミングから見られたが、溶出水中の pH は低下しなかった。原因として、下層の中でも反応の範囲が狭く、層全体への影響が小さかった可能性が考えられた。

また、通気後に炭酸化反応が全ての層で均一に生じなかったことから、本試験においてカラム内で CO₂ が一様に通過しなかったことが示唆された。水の通過や飛灰の重量により下層側の造粒灰が崩れ充填密度が増加した、または細粒分が下層に集まって目詰まりを起こした可能性が考えら

れ、さらに細粒分を減らすために造粒方法の改善が必要と考えられた。

§6.まとめ

木質バイオマス焼却灰を用い炭酸化促進の効果と風乾・造粒処理の影響を評価した本実験において以下のことが明らかとなった。

- ・風乾・造粒後の飛灰からの間欠散水法による洗い出し量は Na、K、Cl については液固比 10 の洗浄(環告 13 号による溶出量)の 80~90%であった。有姿の飛灰では前報と同様に液固比 10 の洗浄より多くなる結果となった。

- ・風乾・造粒処理を行うことにより飛灰と CO₂ ガスの反応性が改善されることが確認された。

- ・pH、EC、Ca、Pb の溶出値は風乾時の炭酸化によって低減することが確認された。

- ・B は風乾時の炭酸化に伴う pH の低下および洗い出しに伴う塩類の減少によって溶出しやすくなり、CO₂ 通気時にはその傾向が強まり溶出の濃度が高くなることが示唆された。

- ・炭酸化反応による発熱を赤外線サーモグラフィで測定し、発熱箇所は溶出量試験において炭酸化による Ca、Pb の溶出濃度および pH の低減が確認された箇所と一致した。

参考文献

- 1) 繁泉ら:木質廃棄物由来焼却灰の塩類等の溶出挙動、フジタ技術研究報告第 51 号、2015.
- 2) 吉永ら: 廃棄物中ホウ素の存在形態と溶出性、環境化学、Vol.12、No.2、pp.333-342、2002.
- 3) 島田允堯: 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質:ホウ素、応用地質技術年報、No.32、pp.29-55、2013.
- 4) 成岡ら: エージングによる一般廃棄物焼却灰の無害化(2)、第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会、pp.499-500、2014.
- 5) 大迫ら: 日韓の都市ごみ焼却主灰からの重金属類溶出特性に関する比較考察、廃棄物学会論文誌、Vol.12、No.6、pp.256-265、2001.
- 6) 堤ら: 製鋼スラグの迅速炭酸化処理技術の開発、新日鉄技報第 388 号、pp.99-109、2008.
- 7) 久保田ら: 焼却灰オンサイト早期安定化促進技術の開発、第 27 回廃棄物資源循環学会研究発表会発表予定、2016.

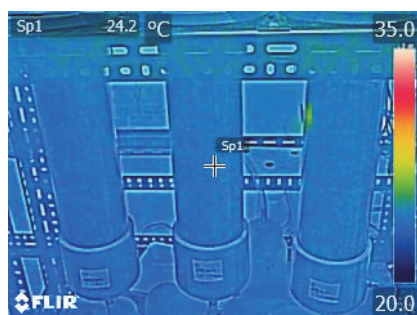


写真 3 各処理区の初期状態

(左から処理区①、処理区②、処理区③)

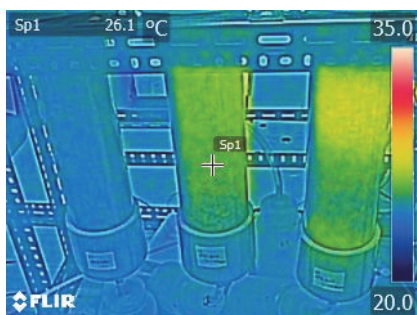


写真 4 通気後 3 時間後

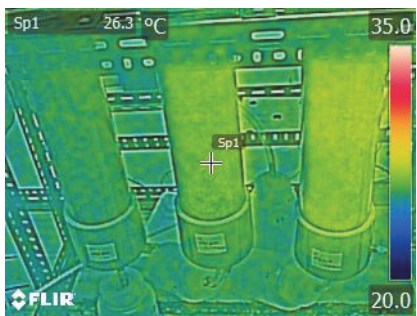


写真 5 通気終了直後(通気後 6 時間後)

ひとこと

低環境負荷型リサイクルの技術開発に取り組んでまいります。



繁泉 恒河