

散水・炭酸化処理による焼却主灰溶出挙動への影響

久保田 洋 繁泉 恒河
高地 春菜

概 要

筆者らは、焼却主灰のリサイクルが進む欧州にて行われているエージング処理を短時間・省スペースで行うことを目的として、可搬式のコンテナを用いオンサイトで安定化促進を行う技術の開発を行っている。本報では、安定化促進技術として実施している散水・炭酸化処理が焼却主灰の溶出挙動に与える影響について検討を行った。試験では、全国6種類の一般廃棄物焼却主灰に対して、円筒型の塩化ビニル製カラム(φ104×400mm)を用い、散水、炭酸化、散水+炭酸化処理をそれぞれ行い、処理後焼却主灰の溶出成分の分析、評価を行った。散水处理により、少ない水量(液固比約0.6)でNa、TOC、Clの洗い出しが可能であること、炭酸化処理によりpH、EC、Pb、Ca濃度が低下する一方、Cl、SO₄、Cr(VI)濃度が増加することが示された。また焼却残渣の組成やその形態により、挙動が異なるとされる炭酸化処理については、本研究で用いた6種類の焼却主灰に対して、未処理からの溶出濃度の増減傾向を調査し、成分毎の挙動を明らかにした。

Effect of water sprinkling and carbonation treatment on leaching behavior of MSW bottom ash

Abstract

The authors have been developing a technology to promote stabilization of incinerator ash on-site using a portable container in order to perform the aging process in a short time and in a small space, as is done in Europe, where the recycling of incinerator bottom ash is advancing. In this paper, the effects of water sprinkling and carbonation on the leaching behavior of bottom ashes were investigated. In this study, water sprinkling, carbonation, and 'water sprinkling plus carbonation' were applied to six types of municipal solid waste (MSW) bottom ash in Japan using cylindrical PVC columns (φ104×400mm). The results showed that the sprinkling treatment could efficiently wash out Na, TOC, and Cl with a small amount of water (liquid-solid ratio of about 0.6), and that the carbonation treatment decreased pH, EC, Pb, and Ca concentrations while increasing Cl, SO₄, and Cr(VI) concentrations. Carbonation treatment is said to behave differently depending on the composition and form of the incinerator ash. For the six types of MSW bottom ash used in this study, the trend of increase or decrease in leaching concentration from untreated ashes was investigated to clarify the behavior of each component.

キーワード: 焼却主灰、散水、炭酸化
溶出

§1. はじめに

一般廃棄物焼却主灰の再利用に関して、我が国では主にセメント原料化や熔融スラグ化が行われている。一方、欧州ではエージングにより焼却主灰の安定化や水分調整を行った後に、物理選別による金属回収を行い、灰分は土木資材としてリサイクルが行われている。焼却残渣のエージング処理は安価で効果的な方法であるが、一方で3ヶ月以上と処理に時間を要するため、廃棄物施設の敷地に限りがある国内において、その実施は難しい。

筆者らは焼却主灰や飛灰のオンサイトでの改質処理を目的として、可搬式コンテナを用い安定化を促進する「FAST-BOXシステム」の開発を行ってきた。FAST-BOXシステムでは焼却残渣の改質処理として、散水処理と炭酸化処理、その組み合わせ処理が可能である。処理時間はオンサイトということで24hでの処理を想定している。

焼却主灰の散水・炭酸化処理については、単一では多くの報告が行われているが、両処理を行う研究は少なく、複数主灰に対して行った事例はほとんどない。本研究では、6種類の一般廃棄物焼却主灰を用い、焼却主灰中の溶出成分に対して、これら散水・炭酸化処理がどのように影響するかについて検討を行った。

§2. 焼却残渣の洗浄・炭酸化に関する既往の研究

2.1 焼却残渣の洗浄処理

焼却残渣の安定化において着目すべき重要な要素である有機物、塩類、重金属類のうち、特に塩類や有機物は水溶性の画分も多く、水による洗い出しが可能であることが知られている。一方で重金属類は、溶出に時間や液固比を要することから、難溶態に変換させることが有効であるとされている¹⁾。Steketeeら²⁾も塩化物や臭化物の塩類の除去に洗浄は有効であるとしている。

焼却主灰洗浄方法の検討として、花嶋・樋口ら^{3,4)}は廃棄物洗浄型埋立処理システム(WOWシステム)を提案している。このWOWシステム研究会や福岡大学では、イジェクター一式など様々な焼却主灰の洗浄方法について検討が行われている。セメント分野では、セメント原料に焼却残渣を用いる場合、施設によって塩素等の含有量を減らす脱塩処理が実際に行われている。

焼却主灰の洗浄において、使用水量はコストに大きく寄与する要素のひとつであり、焼却主灰あたりの使用水量(液固比L/S)は少なくすることが望ましい⁵⁾。散水法は対象物を上部より順次洗い出しを進めていくため、溶解度の高い塩類は少ない水量で洗い出しを行うことが可能となる。また脱塩性能に与える影響としては洗浄回数を多くすること

が有効であることが報告されている⁵⁾。そのため、洗浄効率を上げ、使用水量を低減する洗浄方法として、間欠散水法が挙げられる。矢島ら⁶⁾は焼却主灰の前処理条件の検討を行い、間欠散水により焼却主灰中のTOCの洗い出し効率が向上し、累積溶出量が増加することを報告している。本研究でもこれら知見を踏まえて、散水処理として、この間欠散水法を採用している。

2.2 焼却残渣の炭酸化処理

固体系の炭酸化としては、コンクリートの分野において研究が1920年代と古くから行われている。小林⁷⁾は炭酸化による反応により、エトリンガイトやフリーデル氏塩もCO₂の作用によって分解することや、分解によって生じたCaSO₄やCaCl₂は水溶性であるのでそれぞれ硫酸イオンや塩化物イオンを解離することを報告している。

焼却残渣の炭酸化処理としては、国内外においては1990年代より多くの研究が行われてきている。島岡ら⁸⁾は焼却飛灰において、上向流でCO₂と反応させる試験を行い、Pb不溶性効果を確認している。本幡ら⁹⁾は、焼却主灰の炭酸化について、含水率や通気流量の影響を報告している。またBertosら¹⁰⁾は、廃棄物や汚染土壌処理としての炭酸化について、これまでの研究のレビューを行い、処理に影響を及ぼすパラメータについて整理を行っている。

2.3 洗浄と炭酸化処理の組み合わせ

洗浄と炭酸化の組み合わせについて検討を行っている事例は少ないが、Steketeeらはエージング処理の加速化に早くから取り組んでおり²⁾、洗浄とエージング(ここではCO₂含有ガス(4~8%)の通気)を組み合わせる効果についても検討を行っている。最近では、オランダにおいて進められている焼却主灰を建設資材として利用を図る「Green Dealプログラム」へ対応する安定化処理技術として、炭酸化と洗浄を組み合わせたEQUI-ASH processによる実証試験を報告している¹¹⁾。

§3. 試験条件および供試焼却主灰

3.1 サンプル及び試験条件

全国の一般廃棄物焼却施設から採取した6種の焼却主灰(DR-1、DR-2、WR-1、WR-2、WN-1、WR-4)を用いて試験を実施した。ここで、試料名中のDは乾灰を、Wは湿灰を示す。また、Rは焼却対象ごみに破砕可燃残渣を含み、Nは含まないことを示している。上記の6種の主灰を円筒型の透明塩化ビニル製カラム(φ104×400mm)に有姿重量2.9kgとなるように充填し、各処理試験を行った。散水処理とし

て、チュービングポンプを用い、カラム上部からタイマー制御により点滴状に焼却主灰上面中心に間欠給水を行った。炭酸化処理は、バルブ付面積式流量計による流量調整を行った液化CO₂ガスを、下部より上向流で6時間通気した。乾灰(DR-1、DR-2)は含水率20%になるように加水し試験に用いた。表1に試験条件を示す。

試験終了後、カラム内の処理済み焼却主灰を垂直方向に3等分し、それぞれ上層、中層、下層として分析試料を作成した。処理前後の焼却主灰について、昭和48年環境庁告示13号(平成25年改訂)に準拠した溶出試験(以降、JLT13法)を行った。

表1 カラム試験条件

処理区	充填重量 kg	充填高さ mm	充填密度 g/cm ³	液固比 ml/g	通気量 gCO ₂ /kg	処理時間 hr
散水*	2.9	280~ 410	0.9~ 1.2	0.50~0	60	—
散水+ 炭酸化(CO ₂)				.65		散水18 +CO ₂ 6
炭酸化(CO ₂)				—		6

※WR-4は散水+CO₂、CO₂区のみ実施

3.2 分析・測定方法

焼却主灰の分析について、含水率および熱灼減量を環整第95号別紙2で測定した。蛍光X線分析により金属含有量を、熱触媒酸化法により全炭素量(TC)を測定した。

溶出試験で得られた検液について、電極法にてpHおよび電気伝導度(EC)を測定した。イオンクロマトグラフ法によってNa、K、Ca、NH₄、Cl、SO₄を、ICP質量分析法によってPb、B、Cu、Znを、ジフェニルカルバジド吸光法によってCr(VI)を、流れ分析法によりFを分析した。さらに全有機炭素濃度(TOC)と全窒素濃度(TN)を燃焼触媒酸化法および化学発光法にて行った。

3.3 供試焼却主灰諸元

表2に供試焼却主灰の含水率、熱灼減量およびNa、Cl、Ca、Pb、TOCのJLT13法による溶出量を示す。

表2 供試灰の含水率、熱灼減量、溶出量[※]

サンプル名称		DR-1	DR-2	WR-1	WR-2	WN-1	WR-4	
試料状態		乾灰	乾灰	湿灰	湿灰	湿灰	湿灰	
含水率	%	0.0	0.2	33	26	28	25	
熱灼減量	%	0.0	0.0	5.2	5.5	4.1	6.7	
溶出量	Na	mg/kg	6,300	5,300	5,300	5,400	4,900	4,400
	Ca	mg/kg	3,900	7,400	8,600	950	560	7,600
	Cl	mg/kg	6,100	5,700	2,800	4,100	3,600	2,800
	Pb	mg/kg	240	39	11	1.0	2.8	29
	TOC	mg/kg	28	96	170	99	280	28

※JLT13法の溶出量=(溶出液量×溶出液濃度)/焼却主灰乾燥重量

§4. 溶出量とCO₂固定量

4.1 散水処理による洗い出し量

散水処理による各成分の洗い出し効率について検討した。本報では、カラム試験(散水処理)での水への溶出を「洗い出し」とし、JLT13法との「溶出」と分けて記載した。表2に示したJLT13法による溶出量を1として、カラム試験での洗い出し量を各成分の溶出率として図1に示している。JLT13法は液固比10であるのに対して、散水処理は液固比0.50~0.65(表1)とおおよそ1/20程度と少なく、かつJLT13法(6時間振とう)のような動的な水中での洗浄処理ではなく、静的な不飽和状態での洗い出しとなる。

各成分の溶出率として、Naは0.83~1.0、TOCは0.76~1.1と高い値を示し、焼却主灰中で水への溶解性の高い形態であることが示唆された。Clは0.56~0.86とNa等よりやや低くなる傾向が見られた。DR-1の溶出率は特に低くなったが、これは乾灰であるため、難溶性塩が形成されておらず、JLT13法での溶出量が多くなったためと考えられる。Caは全ての灰で0.01以下とJLT13法より顕著に少なくなることが確認された。貴田らの報告では、Caは液固比10のカラム試験でもJLT13法より溶出量が少ないことが報告されており¹²⁾、全体の液固比だけでなく、溶出時に接触する液量が洗い出し量に影響を与えている可能性が考えられる。またPbについては、0.01~2.5と大きくばらついた。Pbの散水処理による洗い出しについては溶解平衡の影響を受ける可能性が報告されており¹³⁾、本研究の結果でも同様の可能性が示された。

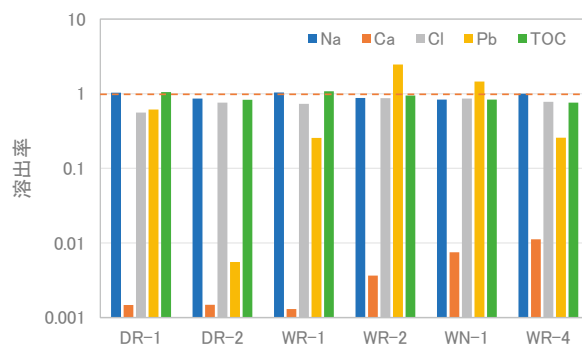


図1 各焼却主灰の溶出率[※]

※溶出率=(カラム浸出水量×浸出水濃度/カラム主灰量)/JLT13法溶出量

4.2 炭酸化処理によるCO₂固定量

カラム試験に用いた6種の供試焼却主灰の炭酸化処理によるTCの変化を図2に示す。各主灰ともに散水+CO₂区、CO₂区においてTCの明らかな増加が確認された。TC増加量はWR-1で最も高く乾灰1kgあたり49g-CO₂であり、WR-4で最も低く7.5g-CO₂であった。表2のCa溶出量に顕著な差が見られないことから、Caの形態がCO₂固定量に影響を及

ばした可能性が示唆された。またCO₂区の方が散水+CO₂区よりもやや高くなることが確認された。これは散水による含水率の増加が影響したと考えられた。

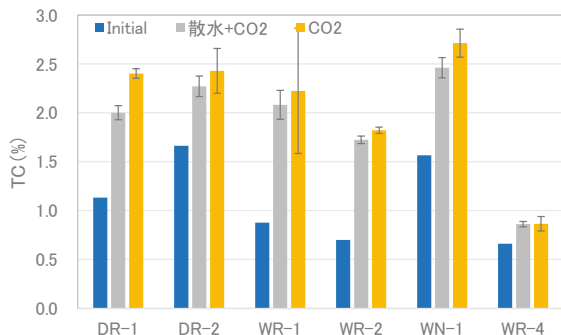


図2 炭酸化処理によるTC量の変化

§5. 各処理区の溶出特性

5.1 各処理による溶出挙動の変化

カラム試験に用いた6種の供試焼却主灰の各処理後のそれぞれ溶出濃度を成分毎に図4に、炭酸化処理区のpHとPbの関係を図3に示す。

(1) pH

pHについては、未処理pHは全ての主灰でpH12.1~12.9と高い値を示していた。処理後の値については、洗い出し(JLT13、散水处理)では、pH低下幅は最大0.5であり、散水处理区の一部では上昇も見られた。一方、炭酸化処理では低下幅は最大2以上の処理区も見られ、より大きく低下することが示された。ただし炭酸化処理においても、低下幅が0.3(DR-2)という主灰もあり、焼却主灰毎に変動が大きかった。これは灰中に含まれるアルカリ成分による緩衝能が影響を与えている可能性が考えられた。

(2) EC

ECは洗い出し(JLT13法、散水处理)により、低下することが確認されたが、それ以上に焼却主灰によっては炭酸化処理による低下が大きいことが示された。これはCaイオンが炭酸化され難溶化することが寄与していると推察される。

(3) TOC

TOCは図1で示したように、散水法により高い洗い出し効率が得られている成分であり、処理後の焼却主灰の溶出濃度もそれと合致する結果となった。炭酸化による影響はほとんど確認されなかった。

(4) 炭酸化により溶出低下する成分(Ca、Pb)

炭酸化処理により溶出濃度が低下する成分として、Ca、Pbが挙げられる。Caについては、焼却主灰中のCa(OH)₂が炭酸化反応により、CaCO₃が形成され、溶解度が低下した

ことによる濃度低下と考えられる。実際、焼却主灰中の炭素含有量は処理前後で増加することが確認されており(図2)、また各カラムの試験期間中、炭酸化反応によるCaCO₃生成に伴う温度上昇も確認されている。次にPbについては、溶解度の低い炭酸塩の形成とともに、pH低下による影響も大きいと言われている。本研究では、溶出液pHが11.5以下でPb濃度は全て0.02mg/L以下となっていた(図3)。

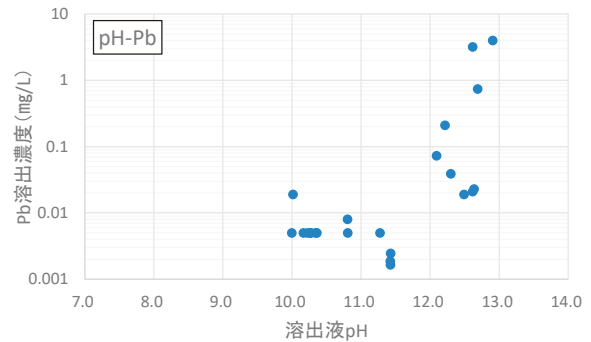


図3 炭酸化処理区のpH-Pbの関係

(5) 炭酸化により溶出増加する成分(Cl、SO₄、Cr(VI)、B)

一方で炭酸化処理により溶出濃度が増加する傾向を示した成分として、Cl、SO₄、Cr(VI)、Bが挙げられる。コンクリート分野においては、炭酸化処理により、エトリンガイト3CaO・Al₂O₃・3CaSO₄・32H₂Oやフリーデル氏塩3CaO・Al₂O₃・CaCl₂・10H₂Oが分解することや、それぞれ硫酸イオンや塩化物イオンを解離することが知られており⁷⁾、焼却主灰でも同様の現象が起きている可能性が示された。

Cr(VI)については、黒田ら¹⁴⁾は硬化モルタルに関して、モノサルフェート水和物やエトリンガイトといったアルミネートカルシウム水和物に固定されていたCr(VI)が、炭酸化による結晶の分解により溶出してくる可能性について述べている。また Gervenら¹⁵⁾は、沈殿や吸着の過程において、炭酸イオンと他のオキソアニオンが競合するため、Crが溶出する可能性も示している。

Bは、pHが低下するにつれて溶出液中濃度が上昇することが報告されている¹⁶⁾。本研究においても炭酸化によるpHの低下に伴うBの溶出増加の可能性が考えられた。

炭酸化により増加が確認されたこれら元素であるが、Cl、SO₄、Bについては、散水+CO₂処理区の濃度が、未処理区よりも低くなっていることから、散水处理による減少分>炭酸化による増加分であると言える。一方、Cr(VI)は散水处理による洗い出しよりも、炭酸化による増加分が大きいことから、洗浄以外の対応を想定しておく必要がある。炭酸化による焼却主灰中のCr(VI)増加への対応としては、鉄剤による還元処理が有効であることが示されている¹⁷⁾。

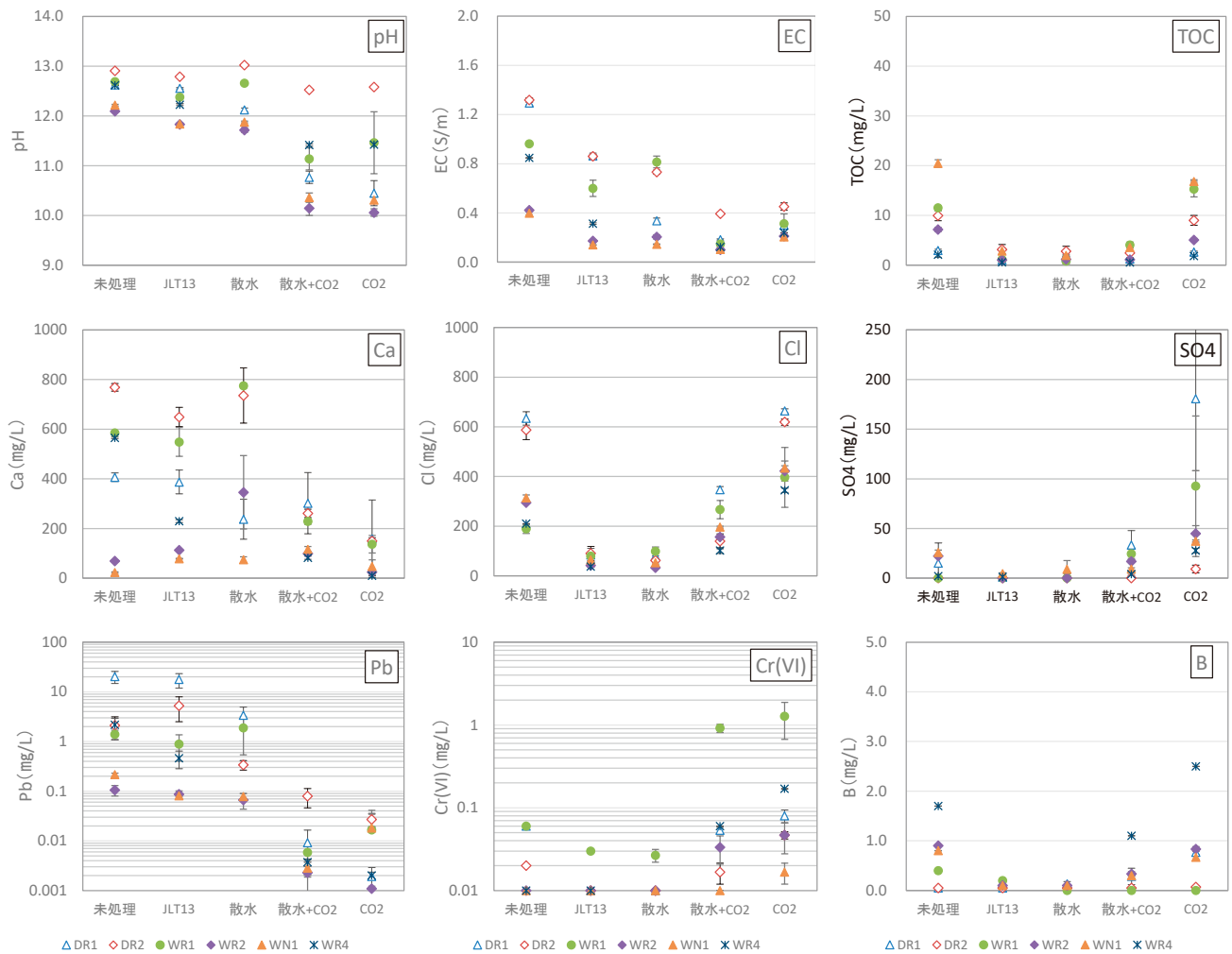


図4 各処理区の溶出濃度

5.2 各成分の焼却主灰毎のばらつき

各処理区の溶出挙動について図4に示したが、一方で成分によっては、焼却主灰毎に溶出挙動が異なる可能性もある。Costaら¹⁸⁾は、一般廃棄物焼却主灰や飛灰の促進炭酸化条件について、過去に行われた研究について調査している。その中で、炭酸化による金属溶出については、対象物の鉱物学的特徴や炭酸化程度と強く関係しているため、溶出性に関して一般的かつ明白な結論を導くことはできないとも述べている。

そこで本研究で使用した6種類の焼却主灰について、炭酸化処理が溶出挙動にどのような影響(増加、減少)を与えたのかを、明らかにすることを目的として、処理前の溶出濃度に対して、処理後溶出濃度の増減を頻度で表した図5を作成した。処理前後の差を明確にするため、未処理サンプル(n=3)の標準偏差の3倍以上の差がある場合をカウントし、差がそれ以下である場合はカウントせずゼロと設定した。そのため図5の値は濃度の絶対値を示すものではない

く、炭酸化による溶出傾向の変化を示すものである。

図5においてpH、EC、Kは全てのサンプルで減少傾向を示した。pH、ECの減少傾向は図4でも確認されたが、アルカリ金属であるKについても、炭酸化により減少傾向になることが明らかになった。減少率としては、未処理と比べて12～48%であった。全てのサンプルではないが、TN、Ca、Pb、F、Cu、Znについても、減少傾向が強いことが示された。Pb、F、Znについては、初期濃度(未処理)の低さやばらつきが大きいことにより、カウントゼロとなったサンプルが見られた。

TOC、Na、NH₄、Bについては、増加、減少の傾向が焼却主灰毎に異なり、炭酸化による増減は判断が難しい成分であることが明らかになった。

Cl、SO₄、Cr(VI)については、図4に示されたように明らかな増加傾向を示すことが確認された。Cr(VI)については増加率が33～2000%と焼却主灰毎に大きく異なっていた。これは結晶構造に固定されていたCr(VI)量が異なるためと推察される。

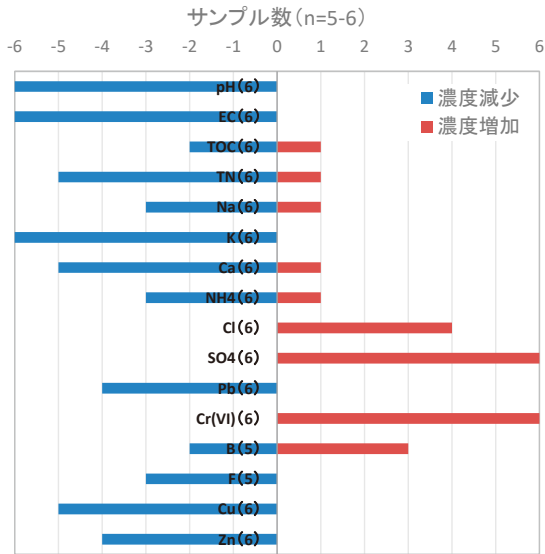


図5 炭酸化処理区における各成分の増減頻度

§6. まとめ

本報告では、6種の一般廃棄物焼却主灰を用いて、散水・炭酸化処理が溶出挙動に与える影響について各種成分について検討した。以下に結果をまとめる。

- i. 散水処理による溶出量として、JLT13法に対する溶出率はNa、TOCは0.8以上、Clは0.6~0.9であった。一方、Caは0.01以下とJLT13法より顕著に低いことが確認された。
- ii. 炭酸化処理による焼却主灰へのCO₂固定量は7.5~49g-CO₂/kgDWであった。
- iii. 炭酸化処理により、成分によっては溶出濃度が明らかに増減する傾向があることが確認された。

溶出挙動	成分
減少	pH、EC、K、TN、Ca、Pb、F、Cu、Zn
不変・ばらつき	TOC、Na、NH ₄ 、B
増加	Cl、SO ₄ 、Cr(VI)

本研究における散水・炭酸化処理は、オンサイトで実施することを想定しているため、比較的短い時間(24h)の中で処理を終了することを目指している。散水処理では易溶出性の成分を少ない水で洗い出し、炭酸化処理では反応性が高いCaCO₃の形成までを目標にCO₂を供給している。これらの処理は、1年近くをかけたエージング処理と比較すると、十分とは言えない部分もある。ただし、反応性を有する焼却主灰を、既設の施設を活用しながら安定した状態に改質することは可能であり、その後のリサイクル資材の品質向上に寄与することが期待される。

謝辞 研究の一部は環境省の環境研究総合推進費(JPMEERF20183004)の支援により実施されました。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 東条安匡, 安全・安心な埋立地の要件, 廃棄物資源循環学会誌, Vol.27, No.1, pp.10-17, 2016
- 2) Stekete, J.J, Duzijn, R.F., Born, J.G.P., Quality improvement of MSWI bottom ash by enhanced aging, washing and combination processes, Studies in Environmental Science, Vol 71, pp.13-23, 1997
- 3) 花嶋正孝, 樋口壯太郎, 廃棄物洗浄型埋立処理システムの開発, 第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集, p.947, 1998
- 4) 樋口壯太郎, 古田秀雄, 牛越健一, 高畑恒志, 松本真, 廃棄物洗浄型埋立処理(WOW)システムの導入, 第25回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, pp.294-296, 2004
- 5) 重田道正, 山野元, 城安市, 繁富吉幸, 各種ごみ焼却灰の水洗脱塩素, 第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.531-534, 1999
- 6) 矢島聡, 佐竹英樹, 久保田洋, 酒向信一, 山田裕己, 岡本太郎, 金子和己, 高度管理型最終処分場における埋立物安定化に関する研究, フジタ技術研究報告, 第40号, pp.63-68, 2004
- 7) 小林一輔, コンクリートの炭酸化に関する研究, 土木学会論文集, 第433巻, 第15号, pp.1-14, 1991
- 8) 島岡隆行, 宮脇健太郎, 花嶋正孝, 内田敏仁, 伊藤一, 焼却灰の水混練に伴う鉛の不溶化現象について, 第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.692-694, 1997
- 9) 本幡照文, 李政準, 張瑞娜, 崎田省吾, 島岡隆行, 焼却灰有効利用のための炭酸化による重金属の不溶化に関する基礎的研究, 環境工学研究論文集, 第41巻, pp.459-467, 2004
- 10) M. Fernandez Bertos, S.J.R. Simons, C.D. Hills, P.J. Carey: A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂, *Journal of Hazardous Materials*, B112, pp.193-205, 2004.
- 11) J.Stekete, M.Langevoort, Production of a stable building material by treatment of MSWI bottom ash with the Tauw EquiASH process, Wascon 2018, pp.111-115, 2018
- 12) 貴田晶子, 野間幸生, 焼却灰の溶出特性, 都市清掃, 第41巻, 第164号, pp.17-22, 1988
- 13) 久保田洋, 繁泉恒河, 山田裕己, 野口俊太郎, 佐藤研一, 散水・通気処理が焼却主灰の溶出性に与える影響, 廃棄物資源循環学会論文集, Vol.28, pp.199-212, 2017
- 14) 黒田泰弘, 興石直幸, セメントコンクリートからの六価クロム溶出に及ぼす各種要因の影響, 日本建築学会構造系論文集, Vol.75 No.650, pp.715-722, 2010.
- 15) T. V. Gerven, E. Van Keer, S. Arickx, M. Jaspers, G. Wauters, C. Vandecasteele: Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling, *Waste Management*, Vol.25, pp.291-300, 2005.
- 16) 吉永淳, 松脇崇晃, 長谷川陽一, 柳沢幸雄, 貴田晶子, 松江秀明, 米沢仲四郎, 廃棄物中ホウ素の存在形態と溶出性, 環境化学, 第12巻, 第2号, pp.333-342, 2002
- 17) 高地春菜ら, 炭酸化された焼却主灰への鉄剤添加処理による六価クロム溶出低減効果, 第32回廃棄物資源循環学会研究発表会論文集, 2021
- 18) G.Costa, R.Bacocchi, A.Polettini, R.Pomi, C.D.Hills, P.J.Carey, Current status and perspectives of accelerated carbonation processes on municipal waste combustion residues, *Environ Monit Assess*, 135, pp55-75, 2007

ひとこと



久保田 洋

散水、炭酸化処理のそれぞれの特徴を踏まえて、焼却主灰リサイクルのための最適なシステム構築を目指したいと思います。