

焼却主灰造粒固化物を対象とした重金属等の長期的な溶出性に関する検討

An Evaluation of the Long-term Leaching Behavior of Heavy Metals from Granulated Incineration Ash

篠原 智志¹⁾ 石神 大輔¹⁾ 河合 達司¹⁾ 川端 淳一¹⁾
佐藤 毅²⁾ 久田 真³⁾ 皆川 浩³⁾ 宮本 慎太郎³⁾

要 約

我が国では2011年の東日本大震災で膨大な廃棄物が発生したことや最終処分場の残余量が減少していることなどを契機に、廃棄物の再生利用が望まれている。一方で、焼却灰などの廃棄物には少なからず有害な重金属などが含まれており、再生利用後の一般環境中への拡散が懸念されている。こうした問題に対して、重金属類を環境中に拡散させない不溶化剤が各種開発されているが、不溶化の長期的な効果に関する検討は、不溶化技術の歴史が比較的浅いため十分に行われているとは言い難い。

そこで筆者らは、再生資材からの長期的な重金属類の溶出特性に関する知見を獲得するために、焼却主灰造粒固化物を対象として屋外曝露試験や室内促進試験を実施した。その結果、約4.5年間実施した屋外曝露試験では、すべての有害な重金属の溶出量が基準値以下であることを確認できた。一方、造粒固化物中のセメント水和物の消失などにより、ホウ素の放出量が長期的に増加する傾向も明らかとなり、ホウ素の長期的な放出リスクを評価するための重要な知見を得ることができた。

目 次

- I. はじめに
- II. 試験に用いた試料
- III. 屋外曝露試験
- IV. 条件を変化させた促進試験
- V. まとめ

I. はじめに

廃棄物量の量が多く最終処分残余量が少ない我が国では、マテリアルリサイクルの観点から、廃棄物(焼却灰、石炭灰、自然由来重金属含有土などを指す)の再利用は循環型社会形成の有効な手段の一つと考えられている。また一方で、廃棄物には少なからず有害な重金属類が含まれている場合が多く、再利用するためには重金属類が周辺環境へ拡散されないように不溶化剤などを混合する処理が必要となる。とりわけ、廃棄物を土木資材として再利用する場合、その使用期間は長期に及ぶことが多いため、事前に資材の長期的な使用を考慮

したリスク評価を行うことが重要と考えられる。しかしながら、現状では長期的な環境変化を適切に想定することが困難であり、また実環境下での検討事例が少ないことや、そもそもの評価手法が未確立であることなどの理由から、課題が多く残されている。

以上をふまえ、筆者らは不溶化処理された廃棄物からの重金属類の長期溶出リスクの評価手法の開発、およびこうした再生資材の信頼性向上を目的として、以下の二つの観点から検討を進めている。

- a. 利用環境を想定した条件での、長期的な溶出挙動を評価する実時間での長期試験事例の積上げ
- b. 再利用前に短期間で実施でき、長期溶出リスクを評価できる促進試験方法の開発

これまで、石巻の災害廃棄物処理で発生した焼却主灰を造粒固化した試料を用いて、一軸圧縮強度などの力学的な検討や、約2年間の曝露試験、および乾湿繰返しによる促進試験によって耐久性に関する検討を進めてきた^{1) 2)}。

1) 土木管理本部 Civil Engineering Management 1) Division

2) 東北支店 Tohoku Branch

3) 東北大学 Tohoku University

キーワード: 焼却灰, 造粒固化, 重金属, 不溶化, 溶出試験, 長期安定性

Keywords: incineration ash, granulation, heavy metal, stabilization, leaching test, long-term stability

本報では、約 4.5 年となる曝露試験の経過、および雨水が曝露されるような表層環境下にて長期利用した際の、物理化学特性の変化に伴う重金属類の溶出特性を把握することを目的として、促進炭酸化試験・粒径調整試験を行ったので、その結果を合わせて報告する。

II. 試験に用いた試料

試験には、ロータリーキルン炉およびストーカ炉の焼却方法の異なる 2 種類の焼却灰に重量比で高炉 B 種セメントを 15%、硫酸鉄系の不溶化剤を 2.5%の割合で添加して造粒固化したもの（以下、ロータリーキルン炉由来の焼却灰造粒固化物：造粒物 K、ストーカ炉由来の焼却灰造粒固化物：造粒物 S）を使用した。試料の外観を Photo 1 に、粒径加積曲線を Fig.1 に示す。Fig.1 から全体的に造粒物 K の方が造粒物 S に比べ粒径は小さい結果となっている。Table 1 に原灰と造粒固化物に対して実施した環境庁告示第 46 号付表に記載の溶出試験（以下、環告 46 号試験）において、検出された 5 種類の第二種特定有害物質（土壌汚染対策法に指定される物質の内の重金属類）と土壌溶出量基準を示す。ロータリーキルン炉由来の原灰ではフッ素が、ストーカ炉由来の原灰ではヒ素が基準値を超過しているが、造粒固化物ではいずれの重金属も基準値未満となっている。



Photo 1 造粒固化物の外観（左：造粒物 K、右：造粒物 S）
(Appearance of Granulated Incineration Waste
(left: Granulation K, right: Granulation S))

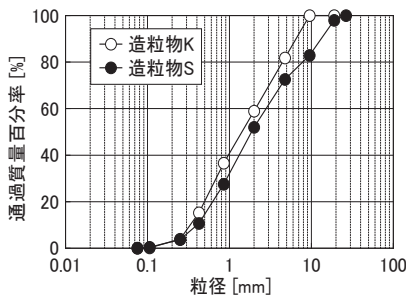


Fig.1 試料の粒径加積曲線
(Particle Size Distribution of the Granulations)

III. 屋外曝露試験

1. 試験方法

粒径 9.5 mm 未満に調整した試料 2200 g を開口部面積 200 cm² のワグネルポットに充填し、屋外に設置して試験を開始

Table 1 原灰と造粒物の環告 46 号試験結果（単位：mg/L）
(Heavy Metal Leaching Concentrations Before and After Treatment (unit: mg/L))

焼却炉	試料	Cr(VI)	Pb	As	F	B
ロータリーキルン	原灰	N.D.*	0.002	0.002	0.98	N.D.
	造粒物 K	0.028	0.004	N.D.	0.30	N.D.
ストーカ	原灰	0.029	N.D.	0.011	0.42	0.2
	造粒物 S	0.01	0.007	N.D.	0.31	N.D.
土壌溶出量基準		0.05	0.01	0.01	0.8	1.0

※N.D.：定量下限値未満

した (Fig.2)。実験場所（東京都調布市）は雨水や日射を受ける場所である。供試体は各造粒固化物で 6 個ずつ作製し、雨水により生じた浸出水をおよそ 3 箇月毎に回収して、各供試体の浸出水を混合した。その後 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、得られた検液中の重金属濃度について六価クロムは吸光光度法、鉛・ヒ素・ホウ素は ICP 質量分析法、フッ素を流れ分析法、pH をガラス電極法で分析した。また、試験経過 1 年毎に供試体の一つ解体し、固体試料の粒度分析および環告 46 号試験、および X 線回折法 (XRD) により鉱物同定を行った。

2. 試験結果および考察

Fig.3 に雨水曝露試験の降雨浸透量を示す。雨水の回収を

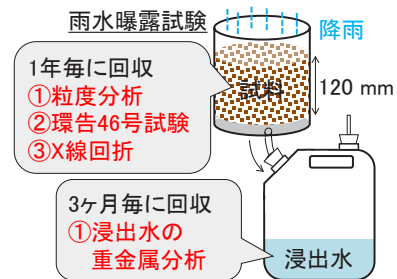


Fig.2 曝露試験の略図
(Image of the Exposed Test)

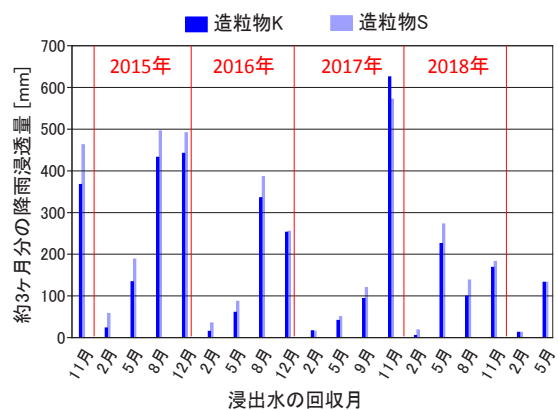


Fig.3 曝露試験の降雨浸透量
(Flow Volume at Exposed Test)

約3箇月毎に行っているため、図の縦軸は約3箇月分の降雨浸透量を示している。2014年8月に試験を開始し、これまで約4.5年のデータを取得しているが、浸出水量は降雨の多い夏場(5~11月)に多く、冬場(12~4月)には小さい傾向を示している(府中市の降雨量と比較して夏場は50~80%、冬場は10~30%の回収率である)。現在までに回収した浸出水量は累積液固比で換算して30~31 L/Sである。

Fig.4には浸出水のpH、重金属等の濃度、および環告46号試験結果を示す。環告46号試験の結果の内0年時点での溶出量はTable 1に示した造粒固化物の初期状態の溶出試験結果である。浸出水濃度や環告46号試験で得られる重金属類の溶出濃度はいずれも基準値以下の結果となっている。

浸出水のpHは初期には12程度であるが、試験開始1.5年以降は8程度を維持する傾向となり、このことから試料の炭酸化が進行していることが考えられる。一方で、1年毎に実施している雨水曝露試験試料の環告46号試験では、4年目においてpHの低下が確認されるものの、3年目まではpH10以上という結果となっており、この時点までは造粒固化物が部分的にしか炭酸化していないことも示唆される。

各重金属に着目すると、六価クロムの浸出水濃度は造粒物Sで0.01~0.05 mg/L程度と継続的に基準値付近となっているが、造粒物Kでは試験開始1年後より徐々に溶出濃度は減少する傾向である。環告46号試験では、どちらの試料も0.01 mg/L未満であり、造粒物Sで基準値以下という点では同様なものの、雨水曝露試験時の数値が若干高い傾向にある。

鉛の浸出水濃度は試験期間中、全体的に検出下限レベルの濃度を示し、環告46号試験でも同様の結果となっている。

ヒ素は鉛同様、試験中の浸出水濃度の変化はあまりないが、試験経過に従い若干上昇する傾向を示している。しかしながら、基準値と比べて非常に低い濃度レベルが維持されている。また、環告46号試験でも同様の傾向を示す。

フッ素では、浸出水濃度は概ね0.3 mg/L以下を横ばいに推移している一方で、環告46号試験では試験経過に伴い、溶出濃度が上昇傾向となっており、溶出濃度の経時変化は異なる傾向を示している。以上のことから、フッ素は従来の環告46号試験では実現象に整合しない結果を示してしまう可能性がある。

ホウ素については試験開始2年後より浸出水濃度が上昇し、3年目以降は基準値近くの高い濃度で溶出が続いている。この期間のpHが8程度であることをふまえると、試験の経過に伴い試料中のセメント水和物が消失するためC-S-Hやエトリンガイト等に固定されていたホウ素³⁾からの溶出量が増大した可能性がある。また、環告46号試験での溶出濃度も同様に、試験経過に伴い増加する傾向にある。

また、各重金属と降雨量の相関は本試験では明瞭には確認されなかった。

Fig.5に固体試料の粒度分布を示す。なお、試験経過3年目は供試体の解体を行っていないため粒度分析は実施していない。造粒物Kは試験経過2年目までは、粒径加積曲線が全体的に左側に移動する傾向となり、特に粒径2mm未

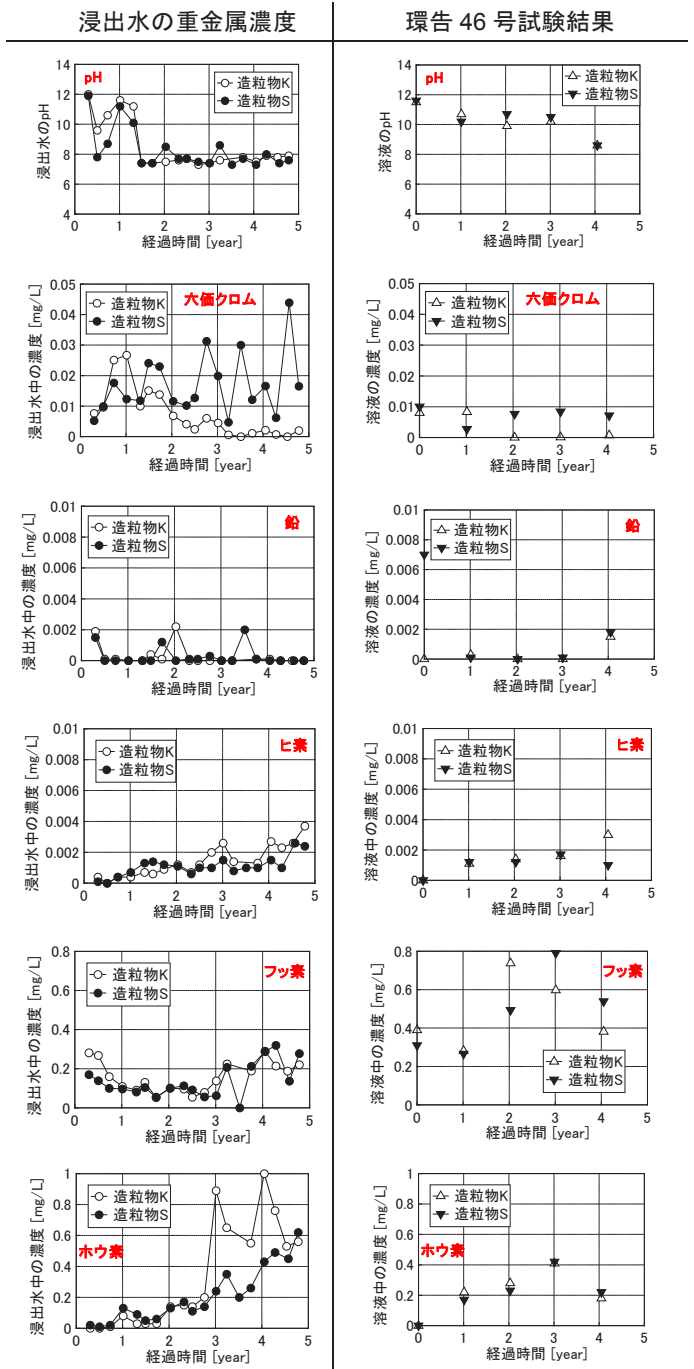


Fig. 4 重金属溶出濃度 (左: 浸出水, 右: 環告46号試験) (Leaching Concentration of Heavy Metals (Left: Leachate, Right: Leaching Test))

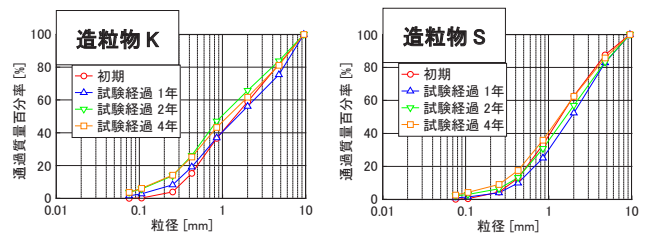


Fig.5 曝露試験時の粒度の経時変化 (Changes in Particle Size Distribution of the Granulations with Exposure Test)

満の割合が 10%程度増加するものの、試験経過 2 年目以降はあまり変化がない結果となっている。他方、造粒物 S では試験経過 1 年目が若干異なるものの、全体的に同程度となっており、試料の細粒化は顕著に生じていないと考えられる。

以上のことから、本試料のようなセメント造粒固化物では、試料によっては試験経過に伴い細粒分が増加する傾向があるが、その傾向は一定期間で落ち着く傾向がある。

また、Fig.6 には XRD の結果の内、(100) 面に相当するエトリンサイトピーク強度値および、(104) 面に相当するカルサイトピーク強度値を示す。なお、その他のセメント水和物 (C-S-H など) は、明瞭なピークを確認することができなかった。いずれの試料も試験経過に伴い、エトリンサイトピーク強度は減少し、カルサイトピーク強度は増加する傾向にある。XRD は定性的な分析であるが、Fig.4 の pH の結果も鑑みると、空気中の二酸化炭素が造粒固化物中の水酸化カルシウムと反応して炭酸カルシウムを生成し、pH が中性雰囲気となってエトリンサイトが消失したと考えられる。この傾向はホウ素の溶出に関する先の考察を裏付ける一因となる。

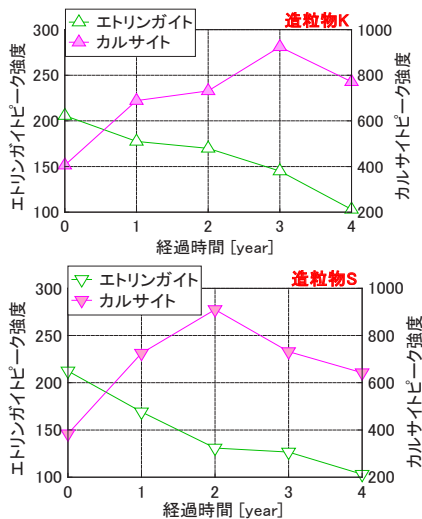


Fig.6 XRD 分析結果 (Result of XRD Peak Strength)

IV. 条件を変化させた促進試験

1. 試験方法

曝露試験のような表層近傍で雨水と接触する環境下で造粒固化物に生じる物理化学的な変化としては、①二酸化炭素との反応による試料の炭酸化および中性化、②乾湿繰返しなどによる試料の細粒化、③酸性水などの低 pH 水の接触、などが考えられる。本報ではこの内、①、②が重金属類の溶出に及ぼす影響を評価することを目的とし、①では強制的に試料を二酸化炭素と接触させる促進炭酸化試験を、②では試料径を調整した粒径調整試験を実施した。Fig.7 に各試験方法の略図を示す。

促進炭酸化試験では、粒径 2 mm 未満に調整した造粒固化物を、温度 20℃、相対湿度 60%、二酸化炭素濃度 5% に調整した恒温槽に 0, 3, 7, 14, 28 日間静置して二酸化炭素

を試料に作用させた。促進炭酸化後の試料に対し、pH の測定と環告 46 号試験を実施した。また、本試験でも XRD 分析により鉱物同定を行った。

粒径調整試験では、破碎によって試料径を調整した。試験ケースを Table 2 に示す。破碎工程では粒径 2.0 mm ~ 9.5 mm の試料をハンマーにより破碎し、粒径を < 0.425 mm, 0.425 mm~2.0 mm, に調整し合計 3 種類を得た。試料調整後、液固比 10 となるように蒸留水を加え 6 時間静置した後、上澄み液を 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過して得られた検液に対し pH および各重金属濃度を雨水曝露試験と同様の方法で分析した。なお、振とうによる粒子破碎の影響が懸念されたことから、本試験では溶出操作を静置とした。

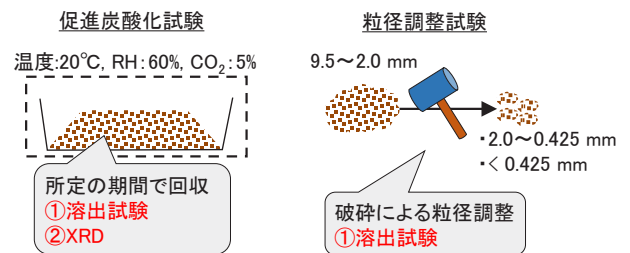


Fig.7 促進試験の略図 (Images of Promotion Tests)

Table 2 粒径調整試験の項目 (Particle Size Controlled Test List)

ケース	破碎	調整粒径 (mm)	備考
1	なし	2.0 ~ 9.5	-
2	あり	< 0.425	ケース 1 の試料 (2.0 mm ~ 9.5 mm) を破碎調整
3	あり	0.425 ~ 2.0	

2. 促進炭酸化試験の結果および考察

Fig.8 に 5%濃度の二酸化炭素を作用させた日数 (以下、作用日数) と pH、重金属等の溶出濃度の関係を示す。重金属については、溶出が確認された六価クロム、フッ素、ホウ素の結果を示す。いずれの試料でも、pH は作用日数 7 日を経過した後は 8 程度を推移している。

六価クロムは造粒物 K では作用日数 3 日以降に溶出濃度が低下した一方で、造粒物 S では作用日数が経過しても溶出濃度は大きく変化しない傾向となった。

フッ素については炭酸化により、初期より 2 分の 1~4 分の 1 程度に溶出濃度が低下する結果となった。

ホウ素は作用日数の経過に従い、溶出濃度が増加する結果となった。

Fig.9 に XRD の分析結果を示す。造粒物 K ではエトリンサイトピーク強度が作用日数 3 日目で大きく減少し、以降も漸減しており、カルサイトピーク強度は作用日数の経過に伴

い増加する傾向を示した。造粒物 S ではエトリンナイトピーク強度は造粒物 K と同様の傾向を示すが、カルサイトピーク強度は比較的緩やかに上昇する傾向となっている。

以上の結果から、本試料では六価クロムやフッ素は、炭酸化による溶出促進の影響は大きくない一方で、ホウ素は二酸化炭素の作用期間が長くなるに従い、基準値以下の低濃度レベルであるものの、セメント水和物が消失するため、C-S-H やエトリンナイト等に固定されていたホウ素²⁾の溶出量が増加したと考えられる。

特に、ホウ素に関しては雨水曝露試験の浸出水でも、pH が 8 付近に収束してからも溶出濃度が上昇していることが確認されるため、促進炭酸化処理によって、実現象の挙動を再現できることも示唆される。

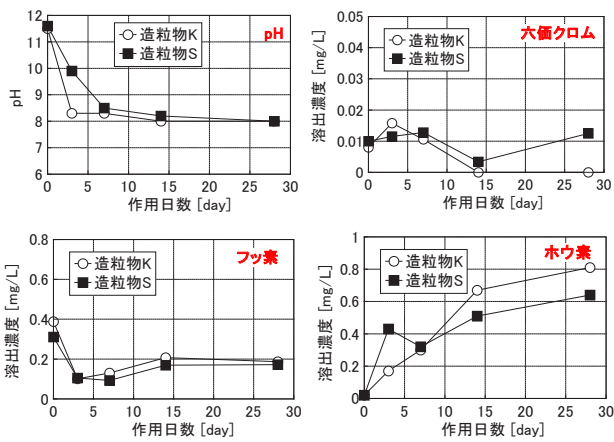


Fig.8 促進炭酸化養生試験での pH および重金属溶出濃度 (pH and Leaching Concentration of Heavy Metal in Promoted Carbonated Curing Test)

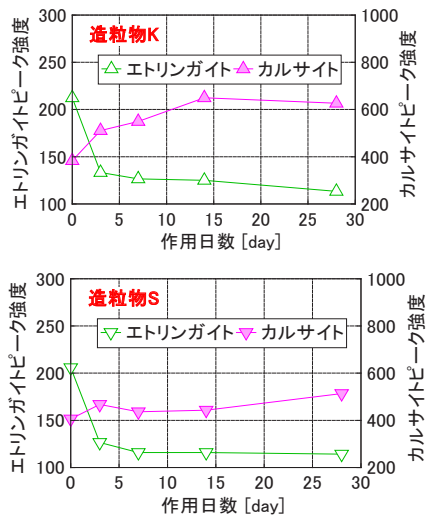


Fig.9 XRD 分析結果 (Result of XRD Peak Strength)

3. 粒径調整試験の結果および考察

Fig.10 に粒径調整試験の結果を示す。重金属については、溶出が確認された六価クロム、フッ素の結果を示す。

まず、pH はいずれの試料でも全ケースで 11 以上となっており、中でも粒径が 0.425 mm より小さいケースで若干高い結果となっている。

六価クロムは造粒物 K では粒径が細くなるに従って溶出濃度が上昇する傾向が確認される一方で、造粒物 S では溶出濃度が非常に低く変化もほとんど確認されなかった。造粒物 K は試料が細くなることによって、溶媒との接触面積が増加するために溶出濃度が増加した可能性があり、一方で造粒物 S は接触面積の増加に影響されない可能性がある。

フッ素についてはどちらの試料も粒径が小さくなるに従い、溶出濃度が若干上昇する傾向であるが上昇率は粒径 9.5-2.0 mm のケースの 2 倍以内となっており、本試験ケースでは顕著な溶出濃度の増加は確認されなかった。

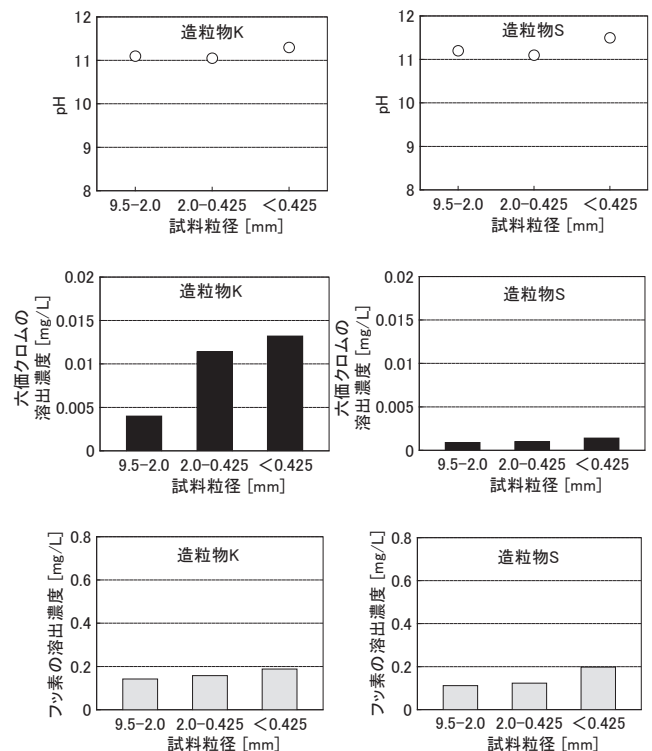


Fig.10 粒径調整試験結果 (左: 造粒物 K, 右: 造粒物 S) (Result of Particle Size Controlled Test (Left: Granulation K, Right: Granulation S))

V. まとめ

本研究で得られた結果を以下に示す。

- ① 雨水曝露試験を 4.5 年間継続し、浸出水濃度分析と環告 46 号試験を実施し、基準値未満を維持できることを確認した。
- ② 試料の粒径に着目すると、造粒物 K では粒径 2.0 mm 以下の割合が 10%程度増加し、試験経過に伴う試料の細粒化が確認された一方で、造粒物 S では細粒化はほとんど確認されなかった。
- ③ セメントの水和物の変化を確認するために実施した XRD 分析では、個体試料の炭酸カルシウムの割合が多く

なり、反対にエトリンタイトの割合は小さくなる可能性が確認されたことなどから、試験の経過に伴って試料の中性化・炭酸化も進行していることが推察された。

- ④ 促進炭酸化試験では、試料の中性化・炭酸化が確認でき、また二酸化炭素の作用期間が長くなるに従い、ホウ素の溶出濃度が基準値以下であるものの上昇する結果が得られ、セメント水和物の炭酸化による溶出促進効果が示唆された。

- ⑤ 粒径調整試験により、造粒物 K では粒径が小さくなるに従い六価クロムの溶出量が増加する傾向が確認された。

今回実施した雨水曝露試験、促進炭酸化試験、粒径調整試験などの結果から、六価クロム、フッ素、ホウ素の溶出特性を以下にまとめる。

六価クロムは pH や炭酸化よりも、粒径が小さいほど溶出しやすくなる傾向がある。

フッ素は中性化や炭酸化により溶出が低減されるが、粒径による溶出量の変化は比較的小さい傾向にある。

ホウ素はセメント水和物の炭酸化により溶出量が大きくなる傾向にある。

今回は 2 つの試料に対して長期的評価として雨水曝露試験、短期的評価として環境庁告示 46 号溶出試験を行い、比較を行った。さらに、その結果に特徴的な傾向があったことから、炭酸化試験と粒径調整試験を行った。その結果、対象物質ごとの溶出特性について新たな知見が得られただけで

なく、短期間での評価試験によって長期的挙動を評価できる可能性についても見出すことができた。将来的には短期間で評価する試験方法を確立して、多くの試料で評価されることでデータが蓄積され、また一部については長期的試験によるチェックも行っていけば、廃棄物の再生利用の促進につながると考えられる。

なお、本報は共同研究として東北大学久田教授、皆川准教授、宮本助教にご助言等を賜りつつ実施したものである。

参考文献

- 1) 佐藤 毅, 川端淳一, 岡本道孝, 皆川 浩: 焼却灰造粒固化物の地盤材料への適用にあたっての長期安定性評価—石巻災害廃棄物処理の事例—, 地盤工学会誌, Vol. 63, No. 11/12, No.694/695, 2015. 11, pp. 12-15.
- 2) 佐藤 毅, 川端淳一, 河合達司, 久田 真, 皆川 浩: 重金属類を含む焼却主灰造粒固化物の長期安定性評価に関する検討, 第 12 回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, 地盤工学会, 2017. 9, pp. 169-172.
- 3) 橋本他: 合成したセメント水和生成物による微量元素(六価クロム, ヒ素, セレン, ホウ素, フッ素およびアルミニウム)の固定化について, セメントコンクリート論文集, Vol. 66, 2012, No.1, pp. 71-78.

An Evaluation of the Long-term Leaching Behavior of Heavy Metals from Granulated Incineration Ash

Satoshi Shinohara, Daisuke Ishigami, Tatsushi Kawai, Junichi Kawabata¹⁾, Takeshi Sato²⁾, Makoto Hisada³⁾, Hiroshi Minagawa³⁾ and Shintaro Miyamoto³⁾

In Japan, the recycling of waste has attracted much attention because large amounts were generated by the Great East Japan Earthquake and the number of landfills is decreasing. On the other hand, wastes such as incineration ash contain some heavy metals which are toxic, and there is concern that these heavy metals may be emitted after recycling. Various stabilizing agents have been developed to solve these problems, but it was difficult to evaluate the long-term effects of such stabilization because stabilization techniques were relatively undeveloped.

Therefore, this study evaluated the long-term environmental impact of recycled materials containing heavy metals by conducting an exposure test and an acceleration test for granulated incineration ash. The exposure test carried out for 4.5 years showed that the concentration of all heavy metals that leached from granulated incineration ash were below the legal standard. On the other hand, the concentration of leaching boron was found to increase in the long term due to the disappearance of cement hydrate in granulated incineration ash.