促進エージングによる 都市ごみ焼却主灰中鉛の不溶化機構の解明

植浦 大樹¹・高岡 昌輝²・大下 和徹²・藤森 崇³・塩田 憲司⁴・國松 俊佑⁵・
前田 洋⁵

¹非会員 京都大学 工学研究科都市環境工学専攻
(〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C クラスタ 1-3)
E-mail: ueura.daiki.73c@st.kyoto-u.ac.jp

²正会員 京都大学 工学研究科都市環境工学専攻/地球環境学堂
(〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C クラスタ 1-3)
E-mail: takaoka.masaki.4w@kyoto-u.ac.jp, oshita.kazuyuki.6c@kyoto-u.ac.jp

³非会員 京都大学 工学研究科都市環境工学専攻/地球環境学堂
(〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C クラスタ 1-3)
E-mail: fujimori.takashi.3e@kyoto-u.ac.jp

⁴非会員 京都大学 工学研究科都市環境工学専攻
(〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C クラスタ 1-3)
E-mail: shiota.kenji.4x@kyoto-u.ac.jp

⁵非会員 大阪ガス株式会社 エネルギー事業部 (〒541-0045 大阪市中央区道修町 3 丁目 5 番 11 号)
E-mail: s-kunimatsu@osakagas.co.jp, hrmaeda@osakagas.co.jp

本研究ではガスエンジン排ガスを用いた促進エージングによる焼却灰有効利用技術に注目した。これは灰温度が 300-400℃ になるように焼却灰をガスエンジン排ガスに曝し、重金属の溶出を抑制させる現象を指す。先行研究では、促進エージングに伴い重金属の中でも特に鉛の溶出量が低下することが確認されているが、その機構は明らかにされていない。そこで、処理条件による促進エージングの効果の違いを確認し、さらに焼却灰中鉛の不溶化機構を解明することを本研究の目的とした。実験の結果、焼却灰は 300℃、気固比 4kg-排ガス/kg-焼却灰の条件で促進エージングを行い処理後に 1mm 以上に分級することで溶出基準および土壌含有量基準を満たすことがわかった。また促進エージングに伴い焼却灰中鉛は炭酸塩だけでなく比較的難溶性の鉱物種に取り込まれ安定化している可能性が示された。

Key Words: accelerated aging, MSWI bottom ash, lead, sequential extraction procedure, stabilization

1. はじめに

焼却灰の処分方法として日本では埋立処分が主流であるが、最終処分場の残余年数は全国平均で約 19.3 年¹⁾と一時期に比べて余裕はあるが、処分場の残余容量は着実に減少しており、焼却主灰の資源化・再利用が求められている。焼却灰処理技術の一つである熔融処理は、安全性の高い優れたスラグを排出するが、ランニングコストが高い、エネルギー消費や CO₂ 排出量が多いなどの欠点がある。そこで、特に大量に発生する焼却主灰の処理については、より低コスト・低エネルギーで処理できる技術が望まれている。

欧州では焼却灰の有効利用方法としてエージングが普及している。エージングとは、都市ごみ焼却主灰をヤードに野積みにし、数か月静置することで焼却主灰中の鉛等の重金属の溶出量を低減する方法である。これは、主に鉛酸化物が空気中の CO₂ と反応し炭酸塩となることで、水への溶解度が低下しているためと考えられている²⁾。この方法は、日本において主流な熔融処理よりはるかに省エネルギーと言えるが、広大な敷地を必要とするため、この技術を実際に日本に取り入れるには、短時間で無害化を促進する技術にしていける必要がある。この方法の一つとして促進エージングが検討されており、清掃工場の排ガスの利用が提案された研究がある^{3), 4)}。現

図-1 促進エーjing装置

在、強靱な廃棄物処理システムの具備といった災害時の電源の確保の観点から清掃工場において、安定したエネルギーを供給するため、非常用発電機を常用化する動きがある。また、初期の契約電力が高価であることから電気基本料金の大幅削減として、常用発電機を設置している事例がある。そこで、著者らは、促進エーjingに常用発電機の高濃度の排ガスの有効利用を組み合わせることを着想した。ガスエンジン排ガスは高濃度にCO₂を含み、高温であるという特徴があり、低コスト、低エネルギーの焼却灰有効利用技術にできる可能性がある。本研究での促進エーjingは、灰温度が300~400℃になるように焼却灰をガスエンジン排ガスに曝し、重金属の溶出を抑制させる現象を指す。この灰温度は、これまでの先行研究から促進エーjingが十分達成できると考えられる温度である⁵⁾。すでに、著者らは、ベンチスケールやパイロットスケールの実験を行い、重金属の中でも特に鉛の不溶化について、排ガス中のCO₂のみの影響とは考えにくい現象を観察している^{5),6)}。エーjing中の焼却主灰中鉛がCO₂以外の影響で不溶化する原因は提示されているが、解明するには至っておらず、また促進エーjingでは熱負荷があるため、新たな機構も想定される。焼却灰が曝される温度領域によって鉱物学的反応は促進されるだけでなく、鉱物の形態変化が異なると考えられる。そこで本研究では、パイロットスケールにおける促進エーjingの条件を確認して、鉛の不溶化機構を解明することを目的として促進エーjingの効果を各分析により評価した。焼却灰を有効利用する上では、区域を指定せず、土壌の汚染だけでなく人による直接摂取などを想定した場合は、土壌溶出基準と土壌含有量基準の両基準を守る必要があると考えられる。そこで本研究では、その確認のために環境省(庁)告示試験(溶出試験、土壌含有量試験)を行った。蛍光X線(XRF)分析や炭酸性無機炭素濃度測定といった焼却灰の組成分析や、粉末X線回折分析や逐次抽出法といった形態分

表-2 実験AおよびBの実験条件

	実験A	実験B	
	処理1	処理1	処理2
処理温度(℃)	300	300	200
排ガス中のCO ₂ 濃度(%)	5		
排ガス中の水蒸気量(%)	約10~15		
気固比(kg-排ガス/kg-灰)	4	4	2
処理時間(min)	60		

析は、促進エーjingによる焼却灰の炭酸化や化合物の変化を調べる目的で実施した。

2. 実験方法

(1) 促進エーjing

図-1の装置を用いて促進エーjingの実験を行った。焼却灰は灰投入口のホッパーに貯留し、スクリュフィーダーでロータリーキルン内に投入した。投入量は約100kg/hである。また、熱風発生器で空気比を調整し、ガスエンジン模擬排ガス(O₂:10%, CO₂:5%, N₂:バランス)を生成させた。この模擬排ガス中の水蒸気量は、空気中の水分量により変動し、約10~15%であった。(なお、ガス由来の水蒸気は10.4%である。)焼却灰と模擬排ガスは対向する流れで接触させた。また、一部の灰は排ガスとともにロータリーキルンを通過し、バグフィルタ(BF)で捕集される。以下ではBFで捕集された焼却灰をBF灰と表記する。

試験の流れを以下で説明する。まず、装置を立ち上げ、空のキルンに熱風(500℃程度)を約2時間吹き込み予熱した後、焼却灰を投入し、焼却灰の温度が設定温度に上がるまで約1時間かけて温度調節を行った。温度調節後、焼却灰の温度が安定したことを確認してから滞留時間60minで主灰を模擬排ガスに曝した。

実験は2つの工場から採取し、38mm以下に分級した2種類の焼却灰(A灰、B灰)を用いた実験Aと実験Bに分けられる。実験A、Bともに含水率21~25%の湿灰の状態です。灰投入口より投入した。排ガス中のCO₂濃度(5%)および処理時間(60min)は全ての実験で統一した。ロータリーキルンの回転速度は15rpmとした。実験Aは処理温度300℃、気固比4kg-排ガス/kg-焼却灰の条件の処理1のみを行い、実験Bは処理温度300℃、気固比4kg-排ガス/kg-焼却灰の処理1と処理温度200℃、気固比2kg-排ガス/kg-焼却灰の処理2で実験を行った。実験A、Bの条件を表-2に示す。この条件は、これまでのベンチスケールの先行研究から促進エーjingが

表-3 A 灰および B 灰の粒度分布

		単位: wt%					
試料		~10mm	10~5mm	5~2mm	2~1mm	1~0.5mm	0.5mm~
A灰	未処理灰	14	15	29	21	12	8
	処理灰	5.5	11	23	21	20	20
B灰	未処理灰	23	29	31	12	3.5	1.3
	処理灰	6	20	24	20	15	16

十分達成できると考えられる条件である処理 1 と達成できないと考えられる条件である処理 2 を選択した⁵⁾。

未処理灰, 処理灰は, 1mm 以下に分級したものと分級していないものを四分法を繰り返すことにより採取した。このように分級することで, 鉛含有量の大きい焼却灰 (粒径の小さい焼却灰) と比較的鉛含有量の小さな焼却灰 (粒径の大きい焼却灰) に分けることができる⁵⁾。表-3 に A 灰および B 灰の, それぞれ未処理灰と処理灰の粒度分布を示す。これを見ると, 処理後の焼却灰は粒子崩壊により 1mm 以下の画分が大きく増加していた。試料は, 大気中の CO₂ との反応を避けるためにポリ瓶内に窒素ガスを封入し, 各分析に用いた。

(2) 元素組成分析

Pb については, ICP 質量分析法 (ICP-MS) により濃度を測定した。試料 100mg をテフロン製のセルに入れ, 5mL の濃硝酸, 3mL の濃フッ化水素酸, 2mL の濃塩酸の混酸を用い 1240kPa (180psi), 190℃ の条件で 15 分間分解操作を行った。分解後, フッ化水素酸のマスキングのために飽和ホウ酸溶液 18mL を加え, 再度マイクロウェーブ抽出装置で 690kPa (100psi), 170℃ の条件で 5 分間再度分解操作を行った。分解後に孔径が 0.2μm のメンブランフィルターで吸引ろ過し, ろ液を超純水ベースの 1mol/L 硝酸により 100mL にメスアップした後, 適宜希釈し ICP-MS 分析に供した。なお, 本実験では ICP-MS 分析装置として Thermofisher Scientific を使用した。なお, Pb 測定の試料数はそれぞれ 3 個とした。

炭素 (C) については, 以下の方法で炭酸性無機炭素濃度を測定した。無機炭素は単体の炭素と炭酸性の炭素に分けられ, 有機炭素は無機炭素以外の炭素である。灰を酸処理すると弱酸の遊離により, 炭酸性無機炭素のみを除去することができる。本実験では 1mol/L の HCl をサンプル 3g に対して 50ml 加え攪拌後, 2 時間静置した後, ガラスフィルターろ紙でろ過した残渣を 105℃ で 24h 乾燥させたものを酸処理後のサンプルとした。元の灰の全炭素 (a[%]) から酸処理した灰の炭素 (b[%]) の差をとると無機炭素の内, 炭酸性の炭素のみの値が得られるのでこれを炭酸性無機炭素 (IC) と定義し, 計算した。ただ

し, 酸処理した灰は質量が減少するので酸処理する前の重量 (x[g]) とした後の重量 (y[g]) の比 (残留率: R[-]) から, 式: $IC = a - Rb$ により補正する必要がある。なお, 炭素の測定には, 全有機炭素計 (島津製作所製: TOC-V) および固形試料燃焼装置 (島津製作所製: SSM-5000A) を用いた。C 測定の試料数はそれぞれ 3 個とした。

その他の元素については, XRF 分析法により元素組成分析を行った。XRF 分析では, 波長分散式 (WD) 蛍光 X 線分析装置 (島津製作所製, XRF-1800) を使用した。試料は高速振動試料粉碎機 (島津製作所製, CMTTI-1100, 容器はタングステンカーバイド製) により 2 分間乾式粉碎し, 粉末状にしたもの (約 5g) をアルミキャップ (φ 39.7mm × H11.3mm) にとり, プリケットプレス機 (島津製作所製 MP-35) によりシリンダ内圧 140kgf/cm² (表示 35t), 加圧時間 25 秒で成型したものを測定した。本研究では, XRF 分析法の測定対象元素である元素番号 6 の C (炭素) から元素番号 92 の (ウラン) ままで 100% として規格化して構成比を算出する Fundamental Parameter 法 (FP 法) により濃度を換算した⁷⁾。なお, Pb と C 以外のその他の元素の試料数はそれぞれ 1 個とした。

(3) 環告 46 号試験 (溶出試験) および環告 19 号試験 (土壌含有量試験)

環告 46 号試験および 19 号試験の試験方法については公定法に準じて行った^{8), 9)}。振とう機は YAMATO 製 SA300 を使用した。試料量 50g 以上, 6g 以上という指定は実験室レベル上採取, 振とうが困難であるので 5g, 2g と設定した。振とう容器は 100mL のポリエチレン製容器を使用した。検液の測定は前述の ICP-MS 分析法でおこなった。なお, この 2 つの試験の繰り返し回数 (n 数) は 3 回であった。

(4) 逐次抽出法

焼却灰中の鉛の化学形態をバルクとして理解するために逐次抽出法を用いた。逐次抽出法は, 高岡, 船附らの提案した方法¹⁰⁾ を参考にして, 試料中に含有されている鉛を水溶態, イオン交換態, 炭酸塩態, 酸化物態, 有機物/硫化物態及び残留物態の六つの存在形態別に分画した。逐次抽出法の手順を表-4 に示す。なお, A 灰は焼却灰を粉碎せず有姿で試料としたが, B 灰では XRF 分析時と同様に高速振動試料粉碎機を用いて焼却灰を粉碎したものを試料とした。このように A 灰で粉碎を行なわなかったのは, 粉碎による変化を避けるためである。さらに, 焼却灰を有効利用する際には焼却灰を有姿で用いることが想

表-4 逐次抽出法の手順

分画	手順
水溶態	未処理灰のみ105℃で12h乾燥させ、乾燥後試料5gとイオン交換水50mLを振とう容器に入れ、恒温振とう器で室温で6h振とうする。遠心分離し上澄み液を吸引する。
イオン交換態	水溶態の残さを105℃、12h乾燥後、1mol/L酢酸アンモニウム(pH7.0)を10mL/g-sampleに加え、恒温振とう器で室温で6h振とうする。以下同様の操作を行う。
炭酸塩態	酢酸アンモニウム抽出態の残さを105℃、12h乾燥後、酢酸でpH5に調整した1mol/L酢酸ナトリウム8mL/g-sampleを加え、恒温振とう器で室温で5h振とうする。以下、同様の操作を行う。
酸化物質態	炭酸塩態の残さを105℃、12h乾燥後、体積で酢酸を25%含む0.2mol/L塩化ヒドロキシルアミン溶液(pH1.3)10mL/g-sampleを加え、6h約85℃で振とうする。以下同様の操作をする。
有機物/硫化物質態	酸化物質態の残さを105℃、12h乾燥後、0.02mol/L硝酸でpH2に調整した30%過酸化水素水5mL/g-sampleと0.02mol/L硝酸3mL/g-sampleを加え、2h約85℃で振とうする。さらに同30%過酸化水素水3mL/g-sampleを加え、3h振とうする。冷却後、体積で硝酸を11.1%含む1.78mol/L酢酸アンモニウム溶液9.66mL/g-sampleを加え、30分室温で振とうする。以下同様の操作をする。
残留物質態	有機物/硫化物質態の残さを105℃、12h乾燥後、試料0.1gに濃硝酸5mL、濃塩酸2mL、濃フッ化水素酸3mLを加え、マイクロウェーブで分解する。その後、飽和ホウ酸溶液30mLを加え、中和し、再度マイクロウェーブで分解する。分解後、吸引する。

表-6 促進エージング試験の物質収支

種別	A灰(kg)	B灰処理①(kg)	B灰処理②(kg)
灰投入量(乾灰換算)	314	305	305
処理灰回収量	234	192	204
装置滞留灰	13.4	4.4	1.78
BF灰	58.7	84.5	74.8
灰回収量(合計)	306	281	280
灰回収率	97.60%	92.00%	91.80%

定されるため、有姿での評価も必要と考えられた。B 灰では試料の均質性を高める目的で粉碎を行った。なお、逐次抽出法の繰り返し回数 (n 数) は 2 回であった。また、試料量は 9g とした。

(5) 鉱物種の変化の把握

本研究では、株式会社リガク製の粉末 X 線回折装置 (RINT-UltimaPC) を用いた。この分析のみ、試料は図-1 で示した促進エージング装置で処理したものではなく、B 灰を電気管状炉を用いたラボスケールの促進エージング装置 (図-5 参照) で処理したものをを用いた。これは、未処理灰と処理灰を同一の焼却灰にしなければ、用いる試料が極めて微量な XRD では促進エージングの効果を厳密に評価できないからである。すなわち、本実験では XRD の試料ホルダーに充填した未処理灰をラボスケールで促進エージングすることで処理灰にして、再び XRD による分析にかけ、実際の鉱物の変化を見た。なお、ここでの促進エージングは処理 1 の条件で行った。

試料の調製については、粉末 X 線回折では試料の粒径が細かいほど再現性のよい測定が行えるため、あらかじめアルミナ製の乳鉢で適宜粉碎した。試料ホルダーはガラス製のもので、表面に深さ 0.2mm のくぼみ (縦の長さが 15mm、横の長さが 20mm 程度) があるものを用い、スライドガラスによって試料表面と周囲のガラス面が揃うように試料を充填した。結晶性化合物の同定には装置付属の解析ソフトウェ

図-5 促進エージング装置 (電気管状炉) の模式図

ア PDXL 2 (リガク製) を用いた。

3. 結果および考察

(1) 促進エージング試験結果

促進エージング試験における焼却灰およびバグフィルタ灰 (以下、BF 灰) の物質収支を表-6 に示す。なお、表中の装置滞留灰とは、試験が終わるまで装置内に滞留していてロータリーキルンが回転している間は装置から出てこなかった灰である。なお、装置滞留灰は処理灰にも BF 灰にも含めておらず、分析対象外としました。

A 灰は湿灰 (含水率 21.6%) を 400kg 投入し灰回収率は 97.6%, B 灰は湿灰 (含水率 23.7%) を処理 1, 処理 2 ともに 400kg 投入し灰回収率はそれぞれ 92.0%, 91.8% で、いずれも投入した灰の大部分が回収された。一部回収されないものは装置上回収しきれない部分の灰などが影響したと考えられた。回収した灰のうち A 灰は 76.5% が処理灰, 19.2% が BF 灰に分配され, B 灰は処理 1 では 68.3% が処理灰, 30.1% が BF 灰, 処理 2 では 72.9% が処理灰, 26.7% が BF 灰に分配された。B 灰の処理 1 と処理 2 で処理灰と BF 灰の比率が異なるのは、気固比 2 の処理 2 より気固比 4 の処理 1 の方が通気した排ガス量が多く BF 灰が多いためと考えられた。

(2) 試料の組成と鉛の全含有量

A 灰と B 灰について、未処理灰 (採取灰)、処理灰、BF 灰のそれぞれの組成分析、溶出試験 (JLT46)、土壌含有量試験 (JLT19) の結果を表-7 に示す。なお、未処理灰と処理灰に関しては、分級なしと分級 1mm 以下に分けて分析した。

本研究で主に対象とする Pb の含有量は未処理灰で 460-1030mg/kg、処理灰で 206-1430mg/kg、BF 灰で 901-1630mg/kg で分布していた。栗林¹¹⁾の調査では 57 種類の焼却灰中 Pb の含有量は約 200-10000mg/kg で分布し平均値は約 1500mg/kg であり、本研究で用いた試料は標準的な Pb 濃度範囲内にあり、平均値を比べるとやや低かった。A 灰では、

表-7 a) A 灰の組成分析結果

	元素	未処理 分級なし	処理灰 分級なし	未処理灰 <1 mm	処理灰 <1 mm	BF 灰
C (wt%)	TC	1.19	0.610	3.61	1.17	—
	TOC	0.397	0.217	2.03	0.194	—
	O (wt%)	45.6	46.1	42.0	43.3	45.2
	Na (wt%)	2.51	4.50	2.08	2.26	1.75
	Mg (wt%)	1.24	1.23	1.31	1.35	1.35
	Al (wt%)	5.47	4.01	5.06	3.92	5.07
	Si (wt%)	10.6	20.9	6.23	10.7	5.03
	P (wt%)	1.18	1.55	0.854	2.05	0.982
	S (wt%)	0.744	0.326	1.20	0.426	0.627
	Cl (wt%)	1.75	0.654	3.45	1.29	2.08
	K (wt%)	0.860	1.15	1.24	1.03	0.749
	Ca (wt%)	15.5	12.2	18.0	14.7	18.0
	Cr (wt%)	0.0405	0.0473	0.0454	0.0597	0.0355
	Fe (wt%)	3.37	6.26	1.69	6.58	2.80
	Cu (wt%)	0.101	0.262	0.145	0.221	0.084
	Zn (wt%)	0.219	0.208	0.526	0.259	0.230
	Pb (mg/kg)	1030	376	460	206	1630
	JLT46(Pb) (mg/L)	0.0291	0.000930	0.0183	0.00401	0.000874
	pH	12.1	11.2	12.3	10.8	10.4
	JLT19(Pb) (mg/kg)	500	204	418	762	1890
	pH	0.22	0.19	0.26	0.25	0.26

b) B 灰の組成分析結果

	元素	未処理灰 分級なし	処理灰1 分級なし	処理灰2 分級なし	未処理灰 <1 mm	処理灰1 <1 mm	処理灰2 <1 mm	BF 灰1	BF 灰2
C (wt%)	TC	2.57	1.04	1.25	2.35	1.74	2.15	—	—
	TOC	0.491	0.238	0.687	0.271	0.410	1.21	—	—
	O (wt%)	43.5	43.9	44.2	47.3	41.8	45.5	41.3	32.1
	Na (wt%)	2.07	2.75	2.88	1.86	2.44	2.61	2.34	17.6
	Mg (wt%)	1.26	1.51	1.34	1.49	1.54	1.78	1.20	0.626
	Al (wt%)	5.29	4.50	4.33	6.42	4.81	5.83	4.53	2.81
	Si (wt%)	8.15	15.3	15.4	7.69	9.50	11.1	3.78	2.29
	P (wt%)	0.863	1.11	1.08	1.61	1.56	1.69	0.578	0.353
	S (wt%)	1.05	0.743	0.476	0.791	0.840	0.962	1.56	1.06
	Cl (wt%)	2.59	1.62	1.12	2.31	2.64	2.81	4.79	16.7
	K (wt%)	1.07	1.37	1.26	0.924	1.40	1.48	1.42	1.35
	Ca (wt%)	15.9	13.2	11.9	23.9	16.4	20.2	19.7	15.5
	Cr (wt%)	0.0459	0.0679	0.0426	0.0613	0.0492	0.0695	0.0436	0.0408
	Fe (wt%)	2.17	3.33	4.18	4.01	2.72	3.67	0.805	0.715
	Cu (wt%)	0.125	0.275	0.207	0.227	0.162	0.262	0.0828	0.0813
	Zn (wt%)	0.512	0.406	0.380	0.392	0.518	0.693	0.581	0.448
	Pb (mg/kg)	655	1430	1280	910	947	1260	1210	901
	JLT46(Pb) (mg/L)	0.0803	0.00681	0.0157	0.0614	0.00352	0.0208	0.00378	0.00474
	pH	11.9	11.2	11.3	12.0	11.2	11.3	10.6	10.8
	JLT19(Pb) (mg/kg)	839	72.7	73.5	740	729	833	1000	704
	pH	0.25	0.18	0.23	0.25	0.24	0.23	0.26	0.24

(ただし、a)は試料を>1mmに分級し振動ミルによる粉碎をしなかった場合、b)は試料を>1mmに分級し振動ミルによる粉碎を行った場合)

<1mm に分級した焼却灰の方が分級なしの焼却灰より Pb 全含有量が多かった。また、促進エージング処理によって Pb 全含有量は減少傾向を示し、BF 灰は未処理灰や処理灰より Pb 全含有量は多かった。こ

のことから、排ガスを通気することによって、Pb 全含有量の多い小粒径の灰がバグフィルタまで飛ばされている可能性が示された。しかし B 灰では、処理灰の方が未処理灰や BF 灰より Pb 全含有量が多い、

図-8 a) A 灰の溶出試験結果

b) B 灰の溶出試験結果

図-9 a) A 灰の土壌含有量試験結果

b) B 灰の土壌含有量試験結果

分級した灰の方が分級なしの灰より Pb 全含有量が多い、など A 灰で示された傾向と異なる結果を示した。なお、Pb 測定における分析結果の変動係数は、分級なしで 4.3-60.8%，分級 1mm 以下で 1.76-31.7%，BF 灰で 0.556-3.42% の範囲に分布していた。

Pb 以外の元素については、処理によって Si と Fe と Cu が増加し、Cl と S が減少していた。特に Cl については、A 灰と B 灰ともに、BF 灰の方が未処理灰（分級なし）より濃度が高くなっていったことから、促進エージングの温度帯においても一部の Cl が揮発していると考えられた。ただし、A 灰のように未処理灰の小粒径画分が Cl を高濃度に含んでいた場合、この小粒径の灰が排ガスによってバグフィルタにまで飛ばされていた可能性がある。

(3) 溶出試験結果

図-8 に溶出試験の結果を示す。Pb の溶出濃度は全ての未処理灰において基準値である 0.01mg/L を上回っていた。しかし A 処理灰では分級なし、分級 <1mm とともに基準値を満足した。B 処理灰では、処理灰 1 では分級の有無にかかわらず基準値を満足したが、処理灰 2 では分級なしで 0.016mg/L、分級 <1mm で 0.021mg/L と、未処理灰の溶出濃度（分級なしは 0.080mg/L、分級 <1mm は 0.061mg/L）から低下はしているものの基準値を下回るには至らなかった。以上より、焼却灰の有効利用の観点からす

ると、処理 2 では不十分であり、処理 1 の条件で促進エージングを行う必要であることが、再確認された。

A 灰と B 灰の溶出率について計算すると、促進エージングに伴って溶出率も低下することが示された。分級なしと分級 <1mm を比較すると、A 灰、B 灰ともに分級なしの方が溶出率の低下が著しかった。また、B 灰の処理 1 と処理 2 を比べると、分級の有無にかかわらず処理 1 の方が溶出率が低かった。よって、溶出率でみても不溶化は処理 1 の方が効果大きいことが確認された。

A 灰の溶出液の pH は、分級なしの焼却灰では促進エージング処理に伴い 12.1 → 11.2、分級 <1mm の焼却灰では 12.3 → 10.8 と低下した。また、BF 灰の溶出 pH は 10.4 で未処理灰分級なしの溶出 pH 12.1 より低い結果となった。

B 灰の溶出液の pH は、分級なしの焼却灰は処理 1 によって 11.9 → 11.2、処理 2 によって 11.9 → 11.3 と低下し、分級 <1mm の焼却灰は処理 1 によって 12.0 → 11.2、処理 2 によって 12.0 → 11.3 と低下した。また、BF 灰の溶出 pH は BF 灰 1 は 10.6、BF 灰 2 は 10.8 で未処理灰分級なしの溶出 pH である 11.9 より低い結果となった。処理 1 と処理 2 を比較すると処理灰 1 の溶出液の方が pH が低い。これは促進エージングによって、灰中の化合物が炭酸化されているためだと考えられる。

全体的な傾向として、促進エージング処理によっ

表-10 a) A 灰の逐次抽出結果 (回収率)

	分級なし		< 1 mm		BF 灰
	未処理灰	処理灰	未処理灰	処理灰	
逐次抽出鉛総濃度(mg/kg-灰)	202	281	85.5	370	1300
鉛総量(mg/kg)	1030	460	376	206	1630
回収率(%)	19.6	61.1	22.7	180	79.8

図-11 a) A 灰の逐次抽出結果

て焼却灰の溶出 pH は低下するという結果が得られた。井澤¹²⁾は Pb の化学形態ごとの安定性を見るために pH 依存性試験を行ったところ、pH12 以上では PbSiO₃ と PbCO₃ の溶出量はほぼ変わらないが、pH10 付近では PbCO₃ の方が PbSiO₃ より約 1000 倍安定で溶出しにくいと述べており、本研究においても溶出液の pH の変化に伴い鉛の溶出が抑制されている可能性があった。

(4) 土壌含有量試験結果

図-9 に土壌含有量試験の結果を示す。A 灰は、分級なしの焼却灰、分級<1mm の焼却灰、BF 灰の 3 種類で土壌含有量試験を行った。その結果、全ての焼却灰が基準値である 150mg/kg を上回っていた。分級<1mm の焼却灰では促進エージング処理による含有量の低下は見られなかったが、分級なしの焼却灰では未処理灰の 500mg/kg から処理灰の 204mg/kg への低下が示された。そのため、分級 1mm 以上の灰を用いれば土壌含有量試験の基準値 150mg/kg をクリアすることができると予想された。そこで、B 灰の試験では、分級なしの焼却灰を分級>1mm の焼却灰に変えて、他は A 灰と同様の条件で土壌含有量試験を行った。

その結果、分級>1mm の処理灰 1 および処理灰 2 が基準値を下回り、それ以外の焼却灰は基準値を上回らなかった。しかし、本研究で行った土壌含有量試験は、灰を粉砕せず有姿で試料としているため、分級>1mm の処理灰は溶媒と接触する灰の表面積が少なく溶けにくい可能性があった。そのため、基準値を満足した B 処理灰 1 (>1mm) と B 処理灰 2 (>1mm) のみ前処理として振動ミルによる粉砕を行い、

b) B 灰の逐次抽出結果 (回収率)

	分級なし			< 1 mm			BF 灰 1	BF 灰 2
	未処理灰	処理灰 1	処理灰 2	未処理灰	処理灰 1	処理灰 2		
逐次抽出鉛総濃度(mg/kg-灰)	665	787	1240	2100	1180	1240	1020	754
鉛総量(mg/kg)	655	910	1440	1280	947	1260	1210	901
回収率(%)	102	86.5	86.1	164	122	98.4	84.3	83.7

その他は同じ条件で試験を行った。その結果、処理灰 1 (>1mm, 粉砕あり) では 519mg/kg, 処理灰 2 (>1mm, 粉砕あり) では 1230mg/kg という結果を示し、いずれも基準値を満足しなかった。

B 処理灰の粉砕なしでは基準値をクリアした一方で、B 処理灰の粉砕ありでは基準値をクリアしなかったことから、溶媒と接触する焼却灰の表面にある鉛が 1N 塩酸に溶けにくい形態になっている、あるいは焼却灰中の粒子の表面に不溶性の被膜が生じて灰粒子内部にある鉛が物理的に閉じ込められている可能性があった。Sakita¹³⁾らは、主灰に炭酸ガスを通気すると、主灰粒子の表面が被覆されることで重金属の閉じ込め作用が起きることを示唆しており、本実験においても、同様の現象が起きていることが考えられる。

また、粉砕なしで行った処理灰 1 (>1mm) と処理灰 2 (>1mm) では土壌含有量はそれぞれ 72.7mg/kg, 73.5mg/kg で処理による違いはほとんど見られなかったが、粉砕ありで行った処理灰 1 (>1mm) と処理灰 2 (>1mm) では土壌含有量はそれぞれ 519mg/kg, 1230mg/kg と値が大きく異なった。これは処理 1 の方が処理 2 より、土壌含有量試験で溶媒として用いる 1N 塩酸に溶けにくい形態に変化しやすいことを示していると考えられた。

鉛全含有量に対する土壌含有量の割合について計算すると、A 灰では処理灰<1mm を除けば 48.5-116% に分布していた。B 灰では未処理灰→処理灰 1 (分級なし, 粉砕なし) では 128%→5.08%, 未処理灰→処理灰 2 (分級なし, 粉砕なし) では 128%→5.74% と大幅に減少していたが、<1mm の試料では促進エージング処理による著しい減少は見られなかった。

(5) 逐次抽出法による焼却灰中 Pb の化学形態の推定

a) 逐次抽出法の回収率

焼却灰の逐次抽出の結果から逐次抽出における Pb の総濃度を求め、あらかじめ測定しておいた焼却灰の Pb 総量と比較することで鉛の回収率を求めた。その結果を表-10 に示す。

A 灰では、バグフィルタ灰は回収率約 80% と良好であったが、他の焼却灰の回収率は低い結果となった。これは、逐次抽出に用いた焼却灰は採取したも

図-11 b) B 灰の逐次抽出結果

のを粉砕せずに有姿で試料としたため均質性が低かったためであると考えられる。試料は分級なしの焼却灰、分級<1mmの焼却灰、BF灰の順に粒径が大きく均質性が低いと仮定すると、この順に回収率が低かったことと一致する。そのため、逐次抽出においてPbが回収できていなかったのではなく、均質性が低く試料中のPb総量に偏りが生じていたため回収率が低かったと考えられる。そこでB灰では、BF灰以外の全ての灰を振動ミルで粉砕し試料としたところ、回収率は未処理灰(<1mm)を除いて80-125%以内に収まり良好な結果を示した。これらのことから、主灰を逐次抽出する際は、試料を前処理として粉砕することが望ましいと考えられた。

b) 逐次抽出法における各画分の割合

A灰およびB灰の逐次抽出結果を図-11に示す。

A灰では、すべての試料において水溶態、イオン交換態ではほとんどPbは抽出されなかった。まず分級なしの焼却灰に注目すると、炭酸塩態、酸化物態、残留物態の割合が高かった。各画分の割合は、未処理灰→処理灰で炭酸塩態は22%→25%、酸化物態は31%→26%、残留物態は39%→43%と変化しており、酸化物態は減少し炭酸塩態および残留物態は増加するという結果を示した。

次に分級<1mmの焼却灰に注目すると、酸化物態と残留物態の割合が高かった。各画分の割合は、未処理灰→処理灰で炭酸塩態は4.8%→25%と大きく増加しており、酸化物態は58%→49%、残留物態34%→25%と減少していた。BF灰に注目すると、酸化物態が59%、残留物態が32%とそれぞれ大きな割合を占めた。BF灰の各画分の割合は、未処理灰(<1mm)の各画分の割合と非常に似ており、ロータリーキルンに投入された粒径の小さな未処理灰が、十分に促進エージングされる前に排ガスにより飛ばされてバグフィルタで捕集されていると考えられた。

B灰では、A灰と同様にすべての試料を通して水溶態およびイオン交換態の割合は非常に小さかつ

た。分級なしの焼却灰に注目すると、炭酸塩態と残留物態の割合が高く、炭酸塩態の割合は未処理灰→処理灰1で44.1%→35.4%と低下し、処理灰2では44.1%→52.7%と増加した。また処理灰1は残留物態の割合が48.5%で、未処理灰の残留物態の割合34.4%から大きく増加していたが、処理灰2では残留物態の割合はほとんど変化がなかった。次に分級<1mmの焼却灰に注目すると、酸化物態と残留物態の割合が高かった。各画分の割合は、未処理灰→処理灰1で炭酸塩態37.4%→25.1%と低下し、未処理灰→処理灰2では炭酸塩態37.4%→35.7%とほとんど変動しなかった。残留物態の割合は処理灰1は50.0%、処理灰2は50.1%と大きく、いずれも未処理灰の30.5%から約20%増加していた。BF灰は炭酸塩態と酸化物態の割合が高く、処理灰や未処理灰と比べて酸化物態の割合が大きいという傾向を示した。またBF灰1とBF灰2を見比べると、各画分の比率には大きな違いは見られなかった。

高岡¹⁰⁾や船附¹⁴⁾は試薬に対して逐次抽出を実施し、鉛の化学形態の分析を行っている。以下では、この鉛化合物試薬の抽出傾向を基に、A灰およびB灰に含まれる鉛の形態の推定を行う。

逐次抽出の結果ではA灰、B灰ともに水溶態およびイオン交換態の割合が非常に小さかった。そのため、水溶態およびイオン交換態において90%以上が抽出されるPb(OCOCH₃)₂、PbCl₂、PbO、PbNO₃は、本研究で用いた焼却灰中にはほとんど存在していないと考えられる。

また、促進エージングに伴ってA灰では炭酸塩態が増加しているがB灰では残留物態が増加している。これは採取時の焼却灰の性状がA灰とB灰で異なっているためであると考えられた。またPbSのように炭酸塩態と残留物態のどちらにも分画される化合物が増加していた場合、焼却灰中のマトリックスが異なるためにA灰では炭酸塩態に、B灰では残留物態に、そのような化合物の大部分が分画された可能性があった。

A灰とB灰の結果より、残留物態は別として、これらの鉛化合物試薬の抽出傾向から、Pb、PbSiO₃、Pb₃O₄、PbO₂、PbS、PbCO₃などの炭酸塩態、酸化物態に分画されるものが主であると推定された。

(6) 鉱物種の変化の把握

図-12にXRDによる鉱物同定結果を示す。未処理灰と処理灰を比べると、未処理灰で見られたフリーデル氏塩(Ca₂Al(OH)₆Cl(H₂O)₂)のピークが消え、Gehlenite(Ca₂Al(AlSi)O₇)のピークが現れた。井澤¹⁵⁾も焼却灰のエージング実験において

図-12 未処理灰および処理灰のXRD結果

Gehlenite が生成したと報告していることから、一部の鉱物において促進エージング処理の効果はエージングと同様の効果をもたらすことが示唆された。姫野ら¹⁶⁾は、モデル焼却灰を用いて 1,400℃で2時間溶融して冷却速度 4℃/min の徐冷方法で溶融スラグを作成し、骨材として再利用する際の骨材試験であるすりへり試験を行った。その結果、塩基度 (CaO/ SiO₂) 1.25～1.75 の範囲において、Gehlenite の結晶が析出し、このときすりへり減量値が低く、スラグ強度が高くなったと述べている。このことから、Gehlenite が生成されることで、焼却灰中のマトリックスが安定的な構造に変化している可能性があった。

さらに、処理によって Quartz (SiO₂) のピーク強度が増加していることから、一部の鉱物が促進エージングに伴って酸化物へと形態が変化していることが示唆された。

また、炭酸化に伴い生成される Calcite が Pb を吸着するという現象が本幡らの研究¹⁷⁾から示唆されていたので、それを確認しようとしたが、Calcite の大幅な増加は見られなかった。これは、表-7 に示すように無機性炭酸塩が多くないこと、Pb 濃度が低く XRD の検出下限を下回っていたこと、などの理由が考えられた。

4. 結論

焼却灰中鉛における促進エージングの効果について、本研究で得られた知見を以下にまとめる。

溶出試験および土壤含有量試験の結果から、処理 1 (条件：排ガス温度 300℃、気固比 4) の条件で促進エージングを行い処理後に 1mm 以上に分級することにより、焼却灰の有効利用が可能であるということが示された。逐次抽出法による化学形態分析では、促進エージング処理によって酸化物態の割合が

減少し、炭酸塩態や残留物態の割合が増加した。結晶性鉱物の化学形態変化については、XRD の結果より、一部の鉱物では促進エージングに伴って酸化物へと形態が変化していることが示唆され、促進エージングによって焼却灰中のマトリックスが部分的に変化していることが示された。

以上より、焼却灰中の鉛は炭酸塩だけでなく他の形態で安定化していることが示唆され、焼却灰中鉛は促進エージングに伴って比較的難溶性の鉱物種に取り込まれている可能性があることが指摘された。

謝辞：試料をご提供いただきました関連自治体に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 環境省廃棄物処理技術情報：日本の廃棄物処理 2015 年 5 月閲覧 http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/index.html.
- 2) 井澤琢磨，高岡昌輝，大下和徹：エージングによる都市ごみ焼却主灰中鉛の安定化機構の解明，第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp 819-821(2006)
- 3) 島岡隆行，田中朝都，西垣正秀：焼却炉実排ガスを用いた炭酸化処理による焼却灰中重金属類の不溶化，第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 494-496 (2003)
- 4) 奥村諭，浜野修史，上原慧，西川準，家山一夫：焼却灰を利用した CO₂固定・資源回収装置の開発，第 24 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集，pp249-250(2013)
- 5) 前田洋，石倉健志，藤井岳，高岡昌輝：ガスエンジン排ガスを用いた焼却主灰の無害化促進（エージング）技術に関する研究，第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 pp443-444(2012)
- 6) 前田洋，國松俊祐，藤井岳，高岡昌輝：ガスエンジン排ガスを用いた焼却主灰促進エージング技術の開発，第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 pp355-356(2014)
- 7) 高岡昌輝，中塚大輔，武田信生，藤原健史：ごみ焼却飛灰中元素の定量に関する蛍光 X 線分析法の適用性：第 11 回廃棄物学会論文誌，pp. 333-342(2000)
- 8) 環境法令研究会：環境省告示第四十六号(土壤の汚染に係る環境基準について)，環境基準・規制対策の実務，pp. 7501-7510(2001)
- 9) 環境法令研究会：環境省告示第十九号(土壤含有量調査に係る測定方法を定める件)，環境基準・規制対策の実務，pp. 7511 の 51-56(2003)
- 10) 高岡昌輝，蔵本康宏，武田信生，藤原健次：逐次抽出法による飛灰中の亜鉛，鉛，銅およびカドミウムの化

- 学形態推定, 土木学会論文集, No. 685/ V II-20, pp. 79-90(2001)
- 11) 栗林佳史: 溶融飛灰を対象とした重金属および塩類回収システムのライフサイクルアセスメント, 京都大学工学部地球工学科環境工学コース特別研究 (2004)
 - 12) 井澤琢磨: エージングによる都市ごみ焼却主灰中鉛の安定化機構の解明, 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士論文 (2006)
 - 13) Shogo Sakita, Kazuyuki Nakamura: Physical containment of municipal solid waste incineration bottom ash by accelerated carbonation, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, pp1-8(2015)
 - 14) 船附淳志: 廃棄物熱処理残さ中重金属に対する逐次抽出法の確立, 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士論文 (2006)
 - 15) 井澤琢磨: エージングによる都市ごみ焼却主灰中重金属の安定化, 京都大学工学部地球工学科環境コース特別研究(2004)
 - 16) 姫野修司, 渡部真紀子, 櫛田浩司, 小松俊哉, 藤田昌一: スラッグの強度と鉛溶出から評価したスラッグ化に適した灰組成範囲と鉛溶出機構の解明, 第 16 回廃棄物学会論文誌, pp. 360-368(2005)
 - 17) 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)
- (2016. 5. 26 受付)

STABILIZATION OF LEAD IN MUNICIPAL SOLID WASTE INCINERATION BOTTOM ASH BY ACCELERATED AGING TECHNOLOGY

Daiki UEURA, Masaki TAKAOKA, Kazuyuki OSHITA, Takashi FUJIMORI,
Kenji SHIOTA, Shunsuke KUNIMATSU and Hiroshi MAEDA

For the establishment of a sustainable society, the utilization of ash generated from municipal solid waste incinerators (MSWIs) is an important challenge. The production of slag using a melting process has been a major recycling process in Japan regarding the control of toxic substances such as dioxin and heavy metals, but the ash melting process is expensive and energy-intensive. Therefore, in this study, we focused on accelerated aging technology using exhaust gas from gas engines for the utilization of MSWI bottom ash. As gas engines have been installed to ensure the cessation of operation in an emergency such as a natural disaster or accident, such engines are always used to produce electricity in MSWIs. With this technology, by exposing bottom ash to exhaust engine gas while controlling the ash temperature between 300 and 400° C, the amount of leached heavy metal can be decreased. The advantages of this technology are that it is cheaper and requires less energy than the ash melting process. According to previous studies, accelerated aging resulted in the level of leaching of heavy metals, mainly lead, being lower than the upper limit in environmental standards. However, there remained an insufficient understanding of the mechanism involved. The purpose of this study was thus to investigate the mechanism of stabilization of lead in bottom ash by accelerated aging. After accelerated aging at a temperature of 300° C and an exhaust gas (kg) to bottom ash (kg) ratio of 4:1, bottom ash particles were classified as being over 1 mm in size. Under these conditions, the concentration of leached lead was below the upper limit in environmental standards. It was considered that the lead in bottom ash was not only carbonated but also taken into insoluble minerals, as determined by sequential chemical extraction and X-ray analysis.