



セメント固化飛灰の比表面積が易溶解性物質の溶出量に及ぼす影響

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2023-11-01 キーワード (Ja): キーワード (En): Cement solidified fly ash, Easily soluble substance, Specific surface area 作成者: 土手, 裕, 関戸, 知雄 メールアドレス: 所属: 宮崎大学, 宮崎大学
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10458/0002000276">http://hdl.handle.net/10458/0002000276</a>

# セメント固化飛灰の比表面積が易溶解性物質の溶出量に及ぼす影響

土手 裕<sup>a)</sup>・関戸 知雄<sup>b)</sup>

## Influence of Specific Surface Area of Cement Solidified Fly Ash on Leaching Amount of Easily Soluble Substances

Yutaka DOTE, Tomoo SEKITO

### Abstract

The purpose of this study was to develop salt leaching control technology by solidifying fly ash with cement. Cylindrical specimens with different porosity were prepared to determine the parameters of the leaching model. Three cubic specimens with different size were prepared to clarify the relation between the specific surface area of the specimen and the leaching amount per specimen weight. Tank leaching tests were performed on these cylindrical and cubic specimens. As the porosity of specimen increased, the rate constants of surface dissolution were decreased, and the ratio of volume of specimen contributing to surface dissolution were increased. As the specific surface area was decreased, dimensionless cumulative leached amounts of Na, K and Cl were decreased, which means that leaching of salts from cement solidified fly ash could be controlled. In the non-depleted region, the actual leaching from cubic specimen was expressed by the proposed leaching model very well in both cases where the ratio of the maximum leaching amount per surface area was considered constant and where the depth contributing to surface dissolution was considered constant.

**Keywords:** Cement solidified fly ash, Easily soluble substance, Specific surface area

## 1. はじめに

一般廃棄物の直接焼却率は平成 29 年度に 80%程度であり<sup>1)</sup>、ごみ焼却率の向上に伴い埋立物のうち焼却残渣(焼却灰と飛灰)の割合が増加する傾向にある<sup>2)</sup>。焼却残渣のうち、特に焼却飛灰には易溶解性物質が多く含まれており<sup>3)</sup>、浸出水中の塩類の高濃度化が進行する。塩類の高濃度化は埋立層内の物理化学的・生物学的作用、浸出水処理施設機能、放流先の水環境に悪影響をもたらすため<sup>4)</sup>、浸出水中の脱塩処理が行われている。脱塩処理によって生成される副生塩は工業塩として再利用する方法が検討されているが、天然塩と比較してコストが高すぎる。そのため、処分場で保管または産業廃棄物として処分されている<sup>5)</sup>。

一方で、飛灰には重金属類が多く含まれているため、飛灰を埋立処分する場合に中間処理を行わなければならない。飛灰の中間処理のうち、セメント固化処理は易溶解性物質の一つである塩類の不溶化は出来ないが、セメント固化体は屈曲などの物理的要因により拡散が遅延される<sup>6)</sup>。セメント固化体からの易溶解性物質の主要な溶出機構は固化体表面に付着する易溶解性物質の溶出と固化体試料

内部からの表面への拡散である<sup>7)</sup>。そのため、セメント固化体からの易溶解性物質の重量当たり溶出量は固化体の大ききくすることで抑制できると予想されるが、固化体の大ききと重量あたり溶出量の関係は報告されていない。

溶出モデルは表面溶出モデルと内部拡散モデルの組み合わせによって表現される<sup>8)</sup>。内部拡散モデルで用いられる拡散係数  $D$  は空隙率  $\theta$  と関係があり、空隙率が増加すると拡散係数は増加する<sup>9)</sup>。また、竹本は表面溶出が暴露面近傍で生じるため、固化体の全体の体積のうち、表面溶出に関与する体積の割合を  $\gamma$  を用いて表現し、溶出モデルとした<sup>10)</sup>。

そこで、本研究ではセメント固化体の大きさによる塩類溶出抑制効果の検討を目的として、異なった大きさのセメント固化体を用いてタンクリーチング試験を行い、固化体の大ききと固化体重量当たり溶出量の関係を明らかにした。さらに、溶出量予測モデルの適応性を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試体の作成

#### 2.1.1 固化方法

A市の一般廃棄物焼却施設(活性炭と消石灰を吹き込む排ガス処理を行っている)の焼却飛灰を実験に用いた。固

a) 土木環境工学プログラム教授

b) 土木環境工学プログラム准教授

表1 供試体作成条件.

供試体 ID	C/A (%)	W/S (%)	A:飛灰 (g)	C:セメント (g)	W:水 (g)
A-20-20	20	20	54	11	13
A-30-20	30	20	58	17	15
A-40-20	40	20	54	21	15
A-50-20	50	20	50	25	15
A-20-30	20	30	50	10	18
A-30-30	30	30	58	17	23
A-40-30	40	30	68	27	29
A-50-30	50	30	63	32	29
A-20-40	20	40	75	15	36
A-30-40	30	40	77	23	40
A-40-40	40	40	78	31	44
A-50-40	50	40	73	37	44

固化体の作成条件を決定するために、内径 6cm、高さ 2cm の塩化ビニール管を 1 辺が 7cm の正方形の板で底を閉じたモールドを用いて実験を行った。表 1 に示す、供試体作成条件に従って、飛灰に対する普通ポルトランドセメントの添加率 (C/A) を重量比で 20%-50% の範囲で添加した。また、セメントと飛灰の合計である固形分 (S) に対する水の添加率 (W/S) を重量比で 20%-40% の範囲で添加した。混練り用の容器にセメントと飛灰を所定量取り、自動混練り機 (ウィップミックス社製、VPM2) を用いて 2 分間の混合を 2 回行った。その後、所定量の水を添加して 3 分間の混合を 2 回行い、モルタルを作成した。充填方法はモールドの高さの 1/2 程度までモルタルを詰めて締め固め、モールド上端までモルタルを追加し締め固めた後、モルタルを少しずつ追加しながら上部が平らになるように整えた。モルタルを充填したモールドにラップをかけ室温 25°C で 1 週間養生した後、脱型した。

タンクリーチング試験用の供試体は直径 5cm、高さ 10cm の円柱モールドと一辺が 4、6、8cm の 3 種類の立方体モールドを用いた。表 2、表 3 に示す条件に従って、円柱供試体および立方体供試体を 1 条件につきそれぞれ 3 個 (タンクリーチング試験用に 2 個、分析用に 1 個) 作成した。円柱供試体は空隙率が 30、35、40% となるように、立方体供試体は空隙率が 35% になるように条件を設定した。混練りは上記と同様の方法で行った。C-8 以外の供試体はそれぞれ 3 供試体分を一度に混練りしてモールドに充填し、C-8 供試体は 1 つずつ混練りしてモールドに充填した。充填方法はモールドに高さの 1/3 程度モルタルを詰めて、金属の突き棒で締め固める操作を 3 度行い、上端までモルタルを充填した後、上端を平らになるように整え、上記と同様にして養生を行った。

### 2.1.2 防水方法

養生終了後に円柱供試体を脱型・重量測定後、表面に大

表2 供試体作成条件 (円柱供試体) .

供試体 ID	目標空隙率 (%)	C/A (%)	W/S (%)	A:飛灰 (g)	C:セメント (g)	W:水 (mL)
B-30	30	50	30	720	360	324
B-35	35	40	40	684	274	383
B-40	40	20	40	792	158	380

表3 供試体作成条件 (立方体供試体) .

供試体 ID	一辺の長さ (cm)	C/A (%)	W/S (%)	A:飛灰 (g)	C:セメント (g)	W:水 (mL)
C-4	4	40	40	284	93	131
C-6	6	40	40	252	101	141
C-8	8	40	40	600	240	336

きな空隙がない供試体を 2 つ選び、タンクリーチング試験用の供試体とした。タンクリーチング試験に使用する円柱供試体は、上面のみを暴露面として使用するため、暴露面以外の底面と側面はシリコンシーラント (セメダイン株式会社、SM-451) で覆った。また、タンクリーチング試験の際に供試体をつるすためのアクリル糸 (ビッグマン工作所、No. 10、直径 0.52mm) を供試体の重心よりも高い位置に結び付け、その上からシリコンシーラントを塗り、アクリル糸を固定した。その後、ポリビンの口にひっかけて静置できるように竹串にアクリル糸を結び、セメダインスーパー X (セメダイン株式会社) を用いて固定した。

## 2.2 試験方法

### 2.2.1 固化体試料の前処理

脱型した分析用セメント固化体は、C-8 以外の供試体は全量を C-8 は全量の半分を乳鉢で粗粉碎し、105°C で恒量になるまで乾燥して含水率を測定した。乾燥後の試料の一部を空隙率測定用試料として保存した。残りの試料は乳鉢を用いて 2mm 以下になるように粉碎し環境庁告示 13 号溶出試験 (以後、13 号溶出試験と呼ぶ)、シリアルバッチ試験、全含有量試験に用いた。

### 2.2.2 全含有量試験

粉碎した試料約 0.2g、蒸留水 50mL、濃硝酸 5mL、30%過酸化水素水 0.5mL (塩素分析は 0.1mL) をこの順番でコンカルビーカーに加え、時計皿で蓋をして 240°C に設定したホットプレートで完全に乾燥させないように最低 30 分煮沸した後、室温まで冷却した。ガラス繊維濾紙 (Whatman、GF/B) を用いて全量を吸引濾過し、蒸留水で 100mL にメスアップした。

### 2.2.3 溶出試験

13 号法溶出試験については、1L のポリ瓶に粉碎した試

料を約 40g 取り、L/S=10 となるように蒸留水を加え、200rpm で 6 時間振とうを行った後、上澄みを 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いて濾過した後、残った溶液の EC および pH を測定した。

シリアルバッチ試験については、500ml の遠心分離管に粉砕した試料を約 10g 取り、蒸留水 400ml を加え、200rpm で 6 時間振とう後、5000G で 10 分間遠心分離を行った。遠心管の上澄み水を 500ml のメスシリンダーに移し容量を測定した後、溶液を 0.45  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターを用いて濾過した後、メスシリンダーに残った溶液の EC および pH を測定した。翌日、蒸留水 300ml を遠心管に加え、上記と同様の操作を行った。これを繰り返して、合計で 4 回の溶出操作を行った。

タンクリーチング試験については、円柱供試体を 2L のポリビンに蒸留水を 1.5L 加えて供試体を静置した (L/S=4.1~4.5)。静置後、所定の時間が経過したら、供試体をつり上げて、新しい蒸留水を入れたポリビンに供試体に移した。蒸留水の交換時間は肴倉の方法<sup>11)</sup>と同様に、試験開始から 0.125、0.25、0.5、1、2、4、8、16、32 および 64 日目とした。供試体を取り出した後の溶液の一部を 0.45  $\mu\text{m}$  メンブランフィルターで濾過した後、残っている溶液の pH と EC を測定した。供試体 C はハイパック (ENTEC、S-61) に L/S=5 となるように蒸留水を加えて C-4 供試体を静置した。C-6、C-8 供試体の場合は C-4 供試体の溶液量/表面積 (L/A (mL/cm<sup>2</sup>)) と同じになるように蒸留水をハイパック (ENTEC、S-62 (C-6 供試体)、S-65 (C-8 供試体)) に加えて静置した。加える蒸留水の量は C-4 供試体は 0.6L、C-6 供試体は 1.2L、C-8 供試体は 2.3L とした。実際の L/S および L/A を表 4 に示す。静置後、円柱供試体と同様の時間が経過したら、ハイパックの蓋を開け、使い捨てのゴム手袋を着用し、供試体をつかみ表面の水滴を落とした後、新しい蒸留水を入れたハイパックに供試体を持ち、ハイパックの蓋をして静置した。その後の操作は円柱供試体と同様に行った。供試体を静置する際、プラスチック製シャーレで作成した台をハイパックの底に置き、その上に供試体を置いた。C-4 供試体は高さが 0.8cm のシャーレを、C-6 および C-8 供試体は高さが 1.3cm のシャーレを用いた。なお、表面についている気泡を除くため、静置期間の 16-64 日の間は週に 2 回、供試体を空気中に出して気泡を除いた後、再度静置する操作を行った。

### 2.3 分析方法

全ての濾液には濃硝酸を 0.5% 加えて保存した。Na、K、Ca、Mg 濃度はフレイム原子吸光光度法 (HITACHI Z-2000) を用いて分析を行った。また、Cl 濃度はチオシアン酸水銀法により分析した。空隙率は粗粉砕した試料のうち約 1cm 程度の物を再度十分に乾燥させて水銀ポロシメータ (島津製作所、オートポア IV9500) で測定した。

### 3. 解析方法

表 4 実際の L/A 比および L/S 比.

試料 ID	C-4		C-6		C-8	
	1	2	1	2	1	2
繰り返し番号						
L/A 比	6.3	6.3	5.6	5.6	6.0	6.0
L/S 比	5.1	5.0	3.0	3.0	2.4	2.3

### 3.1 既往の溶出モデル

表面溶出モデルについては式 (1) に示す様に、含有量  $Q$  (mg/kg) の減少速度が含有量に比例する<sup>8)</sup>。重量当たり累積溶出量  $M$  (mg/kg) と  $Q$  の間には式 (2) の関係があることから、 $t=0$  で  $Q=Q_0$  の初期条件で式 (1) を解くことで  $M$  は式 (3) で表現できる。

$$\frac{dQ}{dt} = -kQ \quad (1)$$

$$M + Q = Q_0 \quad (2)$$

$$M = Q_0(1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

ここで、 $Q_0$  は初期含有量 (mg/kg)、 $k$  は表面溶出速度定数 (1/s)、 $t$  は経過時間 (s) を表す。筆者らは、表面溶出は暴露面近傍で生じるので、式 (1) の  $Q$  は固化体全体の含有量ではなく、暴露面近傍部分の重量当たりの含有量であると考へ、固化体全体の体積のうち、表面溶出に關与する体積の割合を  $\gamma$  とし、最大表面溶出量  $Q_a$  を式 (4) で定義し、式 (3) を式 (5) に書き変えた<sup>10)</sup>。

$$Q_a = \gamma Q_0 \quad (4)$$

$$M = Q_a(1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

拡散溶出モデルについては肴倉<sup>11)</sup>の方法に従った。固化体内部で溶解した物質が、固化体外へ溶出するとき、溶解物質の単位時間単位断面面積当たりの移動量すなわちフラックス  $J$  (mg/(m<sup>2</sup>s)) は濃度勾配に比例し、フィックの第一法則から式 (6) で表される。

$$J = -D_e \frac{dc}{dx} \quad (6)$$

ここで、 $D_e$  は有効拡散係数 (m<sup>2</sup>/s)、 $C$  は濃度 (mg/m<sup>3</sup>)、 $x$  は暴露面からの距離 (m) をそれぞれ表す。 $C$  は  $x$  と時間  $t$  との関数であり、フィックの第二法則から式 (7) で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

内部濃度  $C_0$  および外部濃度  $C_1$  がそれぞれ一定とすると、初期及び境界条件は以下の通りである。

$$t=0, x \leq 0; C=C_0$$

$$t>0, x=0; C=C_1$$

$$t>0, x=-\infty; C=C_0$$

これを解くと

$$-\frac{C-C_1}{C_0-C_1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta} \exp(-\zeta^2) d\zeta \quad (8)$$

ここで、

$$\zeta = \frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \quad (9)$$

$$C_0 - C_1 = C_0 \quad (10)$$

表5 用いた飛灰の元素含有量(%)

試料	Na	K	Ca	Mg	Cl
飛灰	3.1	3.1	16	1.2	17
報告値*	3.2 (1.9- 4.5)	2.4 (0.4- 3.3)	18 (13- 26)	1.3	13 (8.4- 20)

\*: 文献 12、13、14 の平均。括弧内は最小値と最大値

である。以上から  $x=0$  すなわち試料表面からの溶出フラックス  $J$  は、開始から時刻  $t$  までの重量当たり累積溶出量は式(8)を  $x=0$  の条件で時刻  $t$  まで積分した形で表現される。

$$M = 2SC_0 \sqrt{\frac{De t}{\pi}} \quad (11)$$

ただし、 $S$  は比表面積 ( $m^2/kg$ ) を表す。実際の溶出は表面溶出式(5)と拡散溶出式(11)の合計であるので式(12)で表される。

$$M = Q_a(1 - e^{-kt}) + 2SC_0 \sqrt{\frac{De t}{\pi}} \quad (12)$$

### 3.2 提案するモデル

溶出モデルを立方体供試体に適用するために表面溶出項に2種類の修正を行った。ケース1として、立方体の大きさによらず最大表面溶出量の割合が一定の場合を考えた。ただし、立方体の場合は暴露面が1面ではなく6面あるので面の数を式(4)に乗じた。

$$Q_{a1} = 6\gamma Q_0 \quad (13)$$

ケース2として、立方体の大きさによらず、表面溶出する深さ(あるいは体積)が円柱供試体と同じ場合を考えた。すなわち円柱供試体の表面溶出する深さは  $\gamma * L_0$  となるので、これに立方体の面積 ( $6 * L_c^2$ ) を乗じたものを立方体の体積  $L_c^3$  で除すことで  $Q_{a2}$  を求めることができる。

$$\begin{aligned} Q_{a2} &= 6 \frac{\gamma L_0 L_c^2}{L_c^3} Q_0 \\ &= 6 \frac{\gamma L_0}{L_c} Q_0 \end{aligned} \quad (14)$$

ここで、 $L_0$  は円柱供試体の高さ、 $L_c$  は供試体  $C$  の一辺の長さを表す。

### 3.3 モデルパラメータの決定方法

パラメータ  $De$ 、 $k$ 、 $\gamma$  は円柱供試体  $B$  のタンクリーチング試験の  $M$  の実測値と計算値の残差二乗和が最小となるようにエクセルのソルバーを用いて求めた。

## 4. 結果と考察

### 4.1 用いた飛灰性状

本研究で使用した飛灰の含有量分析結果を表5に示す。また、既往の研究<sup>12)~14)</sup>で報告されている値も表中に示

表6 飛灰の溶出率(%)

Na	K	Ca	Mg	Cl
87	81	30	0.003	110

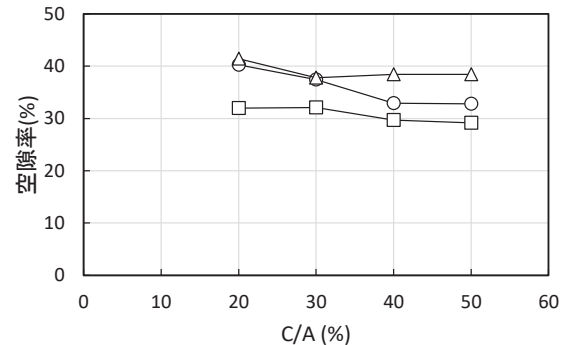


図1 固化体作成条件と空隙率の関係 (○: W/S=20%, □: W/S=30%, △: W/S=40%)

す。本研究で用いた飛灰の含有量は既往の研究で報告されている値と同程度であった。

用いた飛灰の溶出率を表6に示す。なお、溶出液の pH は 12.3 であった。Na、K の溶出率は 80% 以上、Cl の溶出率は 110% であり、多くが可溶性のものであった。なお、Cl の溶出率が 100% をわずかに超えているのは、試料のばらつきのためだと考えられた。Ca の溶出率は 30% と低かった。これは、本研究で用いた飛灰は排ガス処理のために飛灰中に  $Ca(OH)_2$  が吹き込まれているが、そのうち Cl と反応して  $CaCl_2$  となった易溶解性の Ca と未反応の難溶性の  $Ca(OH)_2$  が含まれており、難溶性の  $Ca(OH)_2$  が多く含まれていたため Ca の溶出率は低くなったと考えられた。Mg はほとんど溶出しなかったが、これは、pH が高いため溶出しなかったと考えられた。

### 4.2 セメント固化条件と物理特性

固化体作成条件と空隙率の関係を図1に示す。C/A が大きくなるにつれて空隙率は減少したが、C/A=40%と50%での空隙率の差は小さかった。既往の研究<sup>15)</sup>では W/S=40%~65%の範囲で C/A が増加するにつれ空隙率は減少する傾向が報告されており、本研究も同様の結果となった。また、何れの C/A 条件でも W/S=30%の空隙率が最も低かった。C/A=20%と30%の条件では W/S=20%と40%での空隙率の差はほとんどなかったが、C/A=40%以上では W/S=40%の空隙率の方が W/S=20%での空隙率よりも高くなった。既往の研究<sup>15)</sup>では W/S=40%~65%の範囲で W/S 比の増加に伴い、空隙率は増加することが報告されている。しかし、本実験では W/S が最も低い W/S=20%の空隙率は最小にはならなかった。その原因として、本実験では充填時の流動性が低く、十分に充填できず空隙が増えたためであると考えられた。本実験条件の範囲では、セメント固化体の空隙率は 30~40%で



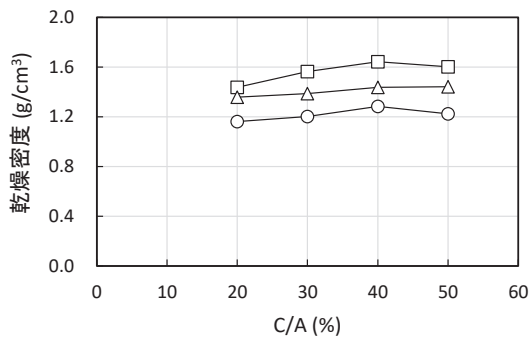


図2 固化体作成条件と乾燥密度の関係 (○:W/S=20%, □: W/S=30%, △: W/S=40%) .

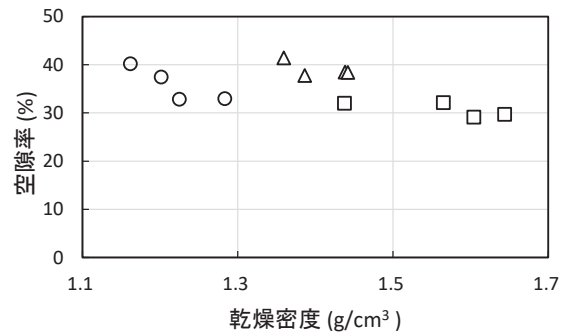


図3 乾燥密度と空隙率の関係 (○: W/S=20%, □:W/S=30%, △: W/S=40%) .

あった。

図2に固化体作成条件と乾燥密度の関係を示す。C/Aが大きくなるにつれて乾燥密度は増加したが、C/A=40%と50%ではほとんど差がなかった。既往の研究<sup>16)</sup>ではC/A=35%~80%の間で、C/Aが増加するにつれて乾燥密度が1.1から1.2g/cm<sup>3</sup>に増加することが報告されており、本研究も同様の傾向であった。C/Aの乾燥密度は何れのC/A条件でもW/S=30%が最も大きかった。W/Sが小さくなると乾燥密度が大きくなると考えられるが、本実験ではW/Sが最小であるW/S=20%で乾燥密度が最も小さかった。W/S=20%で乾燥密度が低かった原因は、前述した空隙率と同様、充填時の流動性が低く、十分に充填できず空隙が増えたためであると考えられた。

図3に乾燥密度と空隙率の関係を示す。竹本の研究<sup>10)</sup>では、乾燥密度が大きくなると空隙率は減少しており、本研究も同様の結果であった。空隙率が30%を下回ることは無かった。

### 4.3 供試体の物理・化学特性

タンクリーチング試験に用いた供試体の物理特性を表7に示す。設定した空隙率(30、35、40%)に比べてB-35、B-40の空隙率は大きくなった。原因として、試料のばらつきや充填する高さが2cmから10cmになったことで締め固めが上手くいかず、十分に充填出来なかった。そのため空隙率が増加したと考えられた。また、空隙率や乾燥密度は前述したようにC/Aが増加すると空隙率は減少し、乾燥密度は増加した。供試体Cの中での物理特性のばらつきはわずかであった。空隙率の平均は38%であり、同じ作成条件であったB-35と比較すると3ポイント小さいだけであった。供試体Cの乾燥密度もB-35と同じであったことから、供試体CとB-35は同等の物理的特性を持っていると見なせた。

供試体の元素含有量を表8に示す。供試体BはC/Aが大きくなるとNa、K、Clの含有量は減少し、Caの含有量は増加した。これはセメントのNa、K、Cl含有量が得られた飛灰よりも低く、Caは高いためであると考えられた。ま

表7 供試体の物理特性.

供試体 ID	含水率 (%)	空隙率 (%)	乾燥密度 (g/cm <sup>3</sup> )
B-30	16	29.8	1.6
B-35	22	40.9	1.4
B-40	23	48.2	1.3
C-4	23	37.9	1.4
C-6	23	38.8	1.4
C-8	23	36.1	1.5

表8 供試体の元素含有量 (%) .

供試体 ID	C/A	Na	K	Ca	Mg	Cl
B-30	50	2.0	2.0	18	1.1	10
B-35	40	2.4	2.3	16	1.0	12
B-40	20	2.8	2.6	15	1.0	13
C-4	40	2.2	2.2	18	1.0	10
C-6	40	2.4	2.4	18	1.0	11
C-8	40	2.3	2.2	18	1.0	12

表9 13号溶出試験での溶出率 (%) .

供試体 ID	C/A	Na	K	Ca	Cl
B-30	50	83	83	17	74
B-35	40	73	79	17	69
B-40	20	75	83	20	77
C-4	40	83	87	18	89
C-6	40	83	81	17	73
C-8	40	88	92	18	87

た、供試体Cの元素含有量の変動係数は最大で6%であり、供試体Cの元素含有量は供試体によらず一定であった。また、供試体Cの元素含有量はB-35とほぼ同じであった。

13号溶出試験での溶出率を表9に示す。供試体BではC/Aによる溶出率の変化はほとんどなかった。飛灰の溶出率と比較すると、Na、Kでは、セメント添加による溶出率の変化はなかった。Ca、Clはセメントの添加によって減

表 10 シリアルバッチ試験での溶出率(%)

供試体 ID	C/A	Na	K	Ca	Cl
B-30	50	81	93	29	92
B-35	40	73	85	31	94
B-40	20	72	88	31	90
C-4	40	83	92	31	98
C-6	40	81	90	30	99
C-8	40	89	97	32	87

表 11 供試体毎、元素毎の拡散領域期間(day)

	Na	K	Cl
B-30-1	0-64	0-64	0-64
B-30-2	0-4	0-4	0-4
B-35-1	0-64	0-64	0-32
B-35-2	0-64	0-64	0-64
B-40-1	0-32	0-32	0-32
B-40-2	0-32	0-32	0-64

表 12 累積溶出量の実測値と計算値との間の決定係数

供試体 ID	Na	K	Cl
B-30-1	0.9994	0.9977	0.9995
B-30-2	0.9984	0.9988	0.9989
B-35-1	0.9990	0.9979	0.9995
B-35-2	0.9993	0.9986	0.9996
B-40-1	0.9994	0.9991	0.9995
B-40-2	0.9989	0.9985	0.9994

少した。Ca は不溶性の C-S-H 構造を形成した<sup>17)</sup> ため溶出率が低下し、Cl はフリーデル氏塩として水和物中に取り込まれたり空隙壁面に吸着する<sup>18)</sup>ため、溶出率が低下したと考えられた。供試体 C の溶出率の変動係数は最大で 11%であった。供試体 C の溶出率は B-35 と比較すると、Ca を除く全ての元素で 10 ポイント程度大きくなった。

シリアルバッチ試験での溶出率を表 10 に示す。13 号溶出試験の結果と比較すると、K、Cl は溶出率が 90%程度に増加した。Na の溶出率はほとんど変化せず 80%程度であり、K、Cl と比較すると不溶性の割合が高かった。以上から、13 号溶出試験では可溶性の K、Cl を全量溶かすことは出来ないことが確認された。また、シリアルバッチ試験での溶出率が 100%に達しないことから、セメント固化体には不溶性のものも含まれていることがわかった。よって、タンクリーチング試験結果の解析では  $Q_0$  として、シリアルバッチ試験の溶出量を用いることとした。

#### 4.4 モデルパラメータの決定

既往の研究<sup>11)</sup>によると累積溶出量と経過時間の両対数グラフでの傾きが 0.35 以上では拡散領域にある。表 11 に供試体毎、元素毎の拡散領域期間を示す。B-30-2 を除く供試体は拡散領域が 32 日を超えていた。また、傾きが 0.35 未満では試料は枯渇状態にあり<sup>11)</sup>、式(12)は成り立たない。そのため、枯渇状態になるまでの期間でパラメータ探索を行った。表 12 に枯渇していない期間での累積溶出量の実測値と得られたパラメータによる計算値の間の決定係数 ( $R^2$ ) を示す。 $R^2$  は最低でも 0.9977 と高い相関があった。なお、図 4 に最も決定係数が小さかった条件(B-30-1、K)での実測値と計算値の比較を示すが、実測値と計算値は

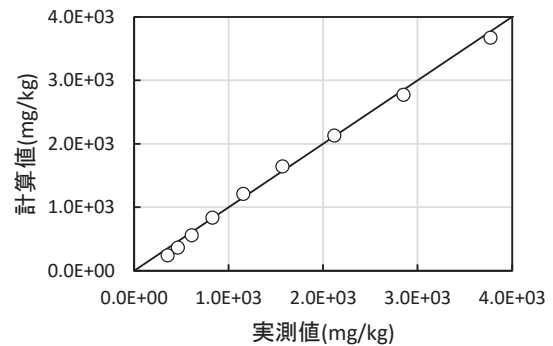


図 4 供試体 B-30-1 の K 累積溶出量の実測値と計算値の関係(直線は実測値=計算値を表す)。

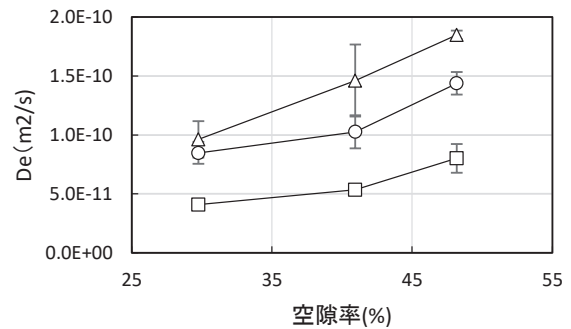


図 5 De と空隙率の関係 (○ : Na, △ : K, □ : Cl) .

よく一致していた。以上から、用いたモデル及び得られたパラメータは円柱供試体の溶出現象をよく表現していると言えた。

#### 4.5 空隙率とモデルパラメータの関係

得られた有効拡散係数  $De$  の平均値と空隙率の関係を図 5 に示す。全ての元素で空隙率の増加に伴い  $De$  は増加した。これは空隙率の増加に伴い屈曲係数が減少したため<sup>9)</sup>と考えられた。空隙率 41%の  $De$  のばらつきが大きかったが、全ての元素について空隙率 41%と 48%の間での  $De$  は有意差が認められた(有意水準 5%)。水中の分子拡散係数  $D_0$  に対する有効拡散係数の比と空隙率の関係を図 6 に示す。なお、用いた  $D_0$  を表 13 に示す。Na、K の  $De/D_0$  は同程度だが、Cl はこれらよりも小さかった。その原因は、Na、K

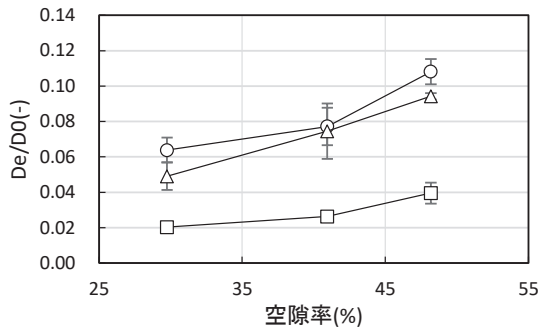


図6 De/D<sub>0</sub>と空隙率の関係 (○ : Na, △ : K, □ : Cl) .

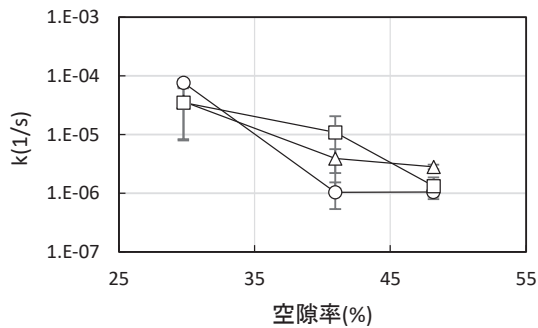


図7 kと空隙率の関係 (○ : Na, △ : K, □ : Cl) .

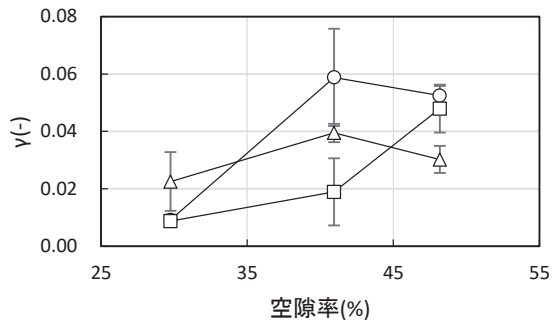


図8  $\gamma$ と空隙率の関係 (○ : Na, △ : K, □ : Cl) .

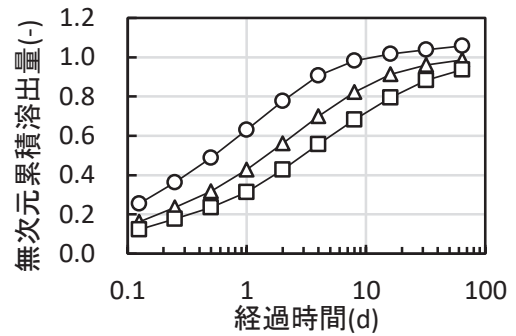
は物理的遅延効果のみを受ける<sup>6)</sup>のに対し、Clは水和物中への固定化や空隙壁面への吸着<sup>18)</sup>のような化学的遅延効果も受けるためだと考えられた。

得られた表面溶出速度定数  $k$  の平均値と空隙率の関係を図7に示す。全ての元素で空隙率が増加すると  $k$  は減少する傾向にあった。また、空隙率41%ではばらつきが大きかったが、空隙率41%での  $k$  は全ての元素間での有意差が認められた (有意水準5%)。

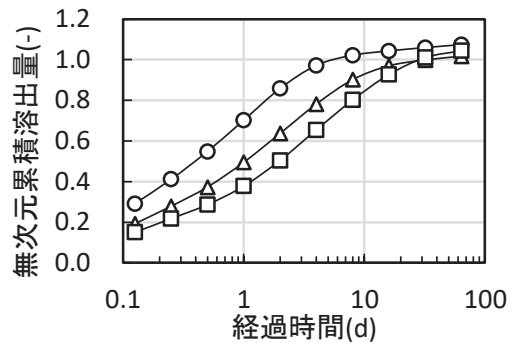
得られた表面溶出に關与する割合  $\gamma$  の平均値と空隙率の関係を図8に示す。すべての元素で、空隙率が増加すると  $\gamma$  は増加する傾向にあった。空隙率が増加することで表

表13 水中の分子拡散係数  $D_0 \times 10^9 (\text{m}^2/\text{s})^{19)}$  .

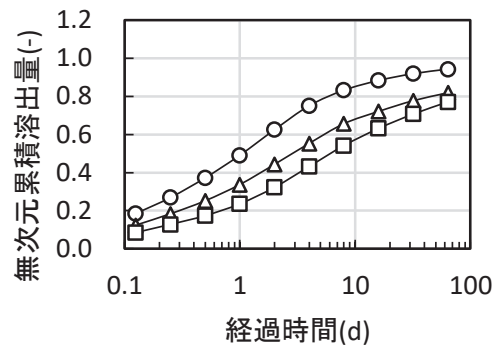
Na	K	Cl
1.33	1.96	2.03



a) Na



b) K



c) Cl

図9 立方体供試体の無次元累積溶出量の経時変化 (○ : C-4, △ : C-6, □ : C-8) .

面溶出に關与する空間が増えたためであると考えられた。また、Kは空隙率48%で減少したが、原因は不明であった。

#### 4.6 セメント固化体の比表面積が溶出量に与える影響

無次元溶出量 (溶出量を含有量で割った値) の経時変化



表 14 立方体供試体を用いたタンクリーチング試験で枯渇しない時間範囲(day).

試料 ID	Na	K	Cl
C-4-1	0-1	0-1	0-1
C-4-2	0-1	0-1	0-2
C-6-1、 2	0-2	0-2	0-2

表 15 立方体供試体を用いたタンクリーチング試験における溶出量の実測値と計算値の間の決定係数 (上段がケース 1、下段がケース 2) .

試料 ID	Na	K	Cl
C-4-1	0.9924	0.9900	0.9910
	0.9902	0.9870	0.9901
C-4-2	0.9878	0.9861	0.9940
	0.9851	0.9826	0.9951
C-6-1	0.9918	0.9897	0.9984
	0.9899	0.9879	0.9987
C-6-2	0.9905	0.9854	0.9898
	0.9884	0.9833	0.9905
C-8-1	0.9933	0.9953	0.9982
	0.9924	0.9951	0.9973
C-8-2	0.9867	0.9887	0.9980
	0.9853	0.9883	0.9980

を図 9 に示す。なお、繰り返し 1、2 の 64 日目の無次元溶出量の変動係数は最大で 5% であり、供試体によるばらつきは小さかったため、結果は 2 つの供試体の平均値を用いた。時間の経過とともに累積溶出量は増加した。Na については供試体 C-4、K については全ての供試体で無次元累積溶出量が 1 以上であり、これらの条件では、実験終了時には固化体内の元素が枯渇状態であると考えられた。枯渇状態では式 (8) を得るための境界条件が成り立たないことから、式 (12) が成り立たない。供試体 C を用いたタンクリーチング試験で供試体が枯渇状態にならない範囲を表 14 に示す。供試体が大きくなると枯渇しない範囲は大きくなった。C-4 の塩素を除いて、繰り返し 1、2 による枯渇範囲の違いはなかった。供試体 C を用いたタンクリーチング試験では枯渇しない条件を満たす時間は比較的短時間であることが分かった。

全ての条件で 1 日目までは枯渇状態ではないので、1 日目の無次元累積溶出量と比表面積の関係を図 10 に示す。全ての元素で比表面積が小さくなると無次元累積溶出量は減少した。比表面積を小さくすることで、塩類の溶出が抑制できることが分かった。

#### 4.7 立方体供試体への溶出量予測モデルの適合性

ケース 1 とケース 2 の枯渇しない範囲での累積溶出量の実測値と計算値の間の決定係数 ( $R^2$ ) を表 15 に示す。Cl の一部 (C-4-2、C-6-1、C-6-2) を除き、ケース 1 の方が溶出現象をよく表現できていた。Cl の一部 (C-4-2、C-6-

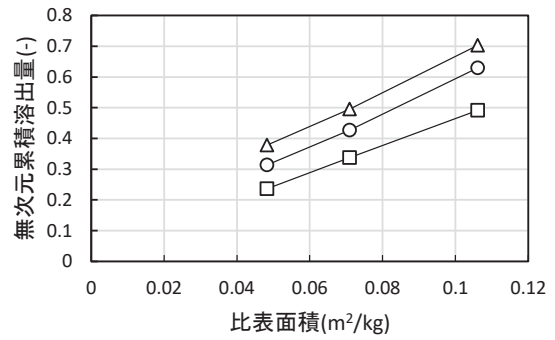


図 10 1 日目の無次元累積溶出量と比表面積の関係 (○ : Na, △ : K, □ : Cl)

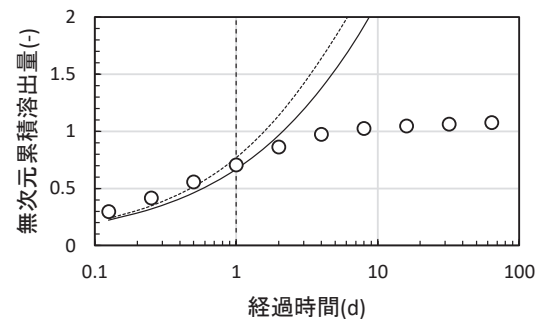


図 11 供試体 C-4-2 の K の無次元累積溶出量実測値と計算値の関係 (枯渇しない範囲 : 1 日目まで、実線 : ケース 1、点線 : ケース 2)

表 16 立方体供試体の表面溶出量の比  $Q_{a2}/Q_{a1}$ .

試料 ID	Na	K	Cl
C-4	2.5	2.5	2.5
C-6	1.7	1.7	1.7
C-8	1.3	1.3	1.3

1、C-6-2) でケース 2 の方が  $R^2$  が大きかった理由は不明であった。ケース 1 とケース 2 の差が最も大きかった C-4-2 の K についての無次元累積溶出量の経時変化を図 11 に示すがケース 1、ケース 2 ともに枯渇していない領域では実際の溶出現象をよく表現できていると言えた。

ケース 1 とケース 2 での計算値の差が小さかった理由を考察する。 $Q_{a2}/Q_{a1}$  を表 16 に示すが、最大で 2.5 倍程度しか違わなかった。また、1 日目の拡散による累積溶出量に対する表面溶出による累積溶出量の比を表 17 に示すが、表面溶出量は拡散による溶出量の 50% 以下と小さかった。よって、ケース 1 とケース 2 での累積溶出量差が小さかった理由として、累積溶出量に対する表面溶出量の寄与が小さく、 $Q_{a1}$  と  $Q_{a2}$  の違いも小さいことが原因であると考えられた。

また、ケース 1 では供試体が大きくなるにつれて表面溶出の割合が高くなり、ケース 2 では供試体によらず一定で

あった。1日目の拡散による溶出量に対する表面溶出量の計算式を以下に示すが、ケース1(式(15))では $L_c$ を含んでいるので供試体の大きさの影響を受けたが、ケース2(式(16))では $L_c$ を含んでいないことから供試体の大きさの影響を受けないことが分かった。

$$\frac{\gamma L_c(1-e^{-kt})}{2\sqrt{\frac{Det}{\pi}}} \quad (15)$$

$$\frac{\gamma L_0(1-e^{-kt})}{2\sqrt{\frac{Det}{\pi}}} \quad (16)$$

## 5. おわりに

本研究では、セメント固化体の大きさと固化体重量当たり溶出量の関係を明らかにし、溶出予測モデルの適応性を検討することを目的とし、大きさの異なる立方体供試体を用いてタンクリーチング試験を行った。得られた主な知見を以下に示す。

- (1) 全ての元素で空隙率が増加すると $k$ は減少し、 $\gamma$ は増加する傾向にあった。
- (2) 全ての元素で比表面積が小さくなると無次元累積溶出量は減少しており、比表面積を小さくすることで塩類の溶出を抑制できた。
- (3) 最大表面溶出量の割合が一定の場合のケース1と、表面溶出する深さが一定の場合のケース2のどちらのモデルも枯渇していない領域では実際の溶出現象を表現できた。
- (4) ケース1では供試体が大きくなるにつれて表面溶出の割合が高くなり、ケース2では供試体によらず一定であった。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、社会環境システム工学科学生の山崎直人君の協力を得た。

## 参考文献

- 1) 環境省：平成29年度、一般廃棄物の排出及び処理状況について、平成31年。
- 2) 松藤敏彦：データから見た高塩類問題の原因と将来、廃棄物学会誌, Vol. 8, No. 7, pp. 493-497, 1997.
- 3) 貴田晶子, 野馬幸生：焼却残渣中の易溶解性元素の溶出特性, 廃棄物学会誌, Vol. 8, No. 7, pp. 500-509, 1997.
- 4) 堀井安雄, 田中信寿：焼却残渣埋立率の高いごみ埋立地の浸出水処理における最近の技術課題, 廃棄物学会誌, Vol. 8, No. 1, pp. 64-75, 1997.
- 5) 鄭修貞, 山田正人：浸出水処理への逆浸透法の適用, 環境技術, Vol. 35, No. 3, pp. 182-188, 2002.
- 6) 水谷聡, 植村政也, 山田攻男, 貫上佳則：炭酸化処理

表17 1日目の拡散による溶出量に対する表面溶出量の比(%) (上段がケース1、下段がケース2)。

試料ID	Na	K	Cl
C-4	6	11	19
	15	28	48
C-6	9	17	29
	15	28	48
C-8	12	23	38
	15	28	48

した都市ごみ焼却飛灰セメント固化体の拡散溶出試験による評価, 環境工学研究論文集, Vol. 44, pp. 435-441, 2007.

- 7) R. Malviya, and R. Chaudhary: Leaching behavior and immobilization of heavy metals insolidified/stabilized products, Journal of Hazardous Materials, B137, pp.207-217, 2006.
- 8) K. Suzuki, and Y. Ono: Leaching characteristics of stabilized/solidified fly ash generated from ash-melting plant, Chemosphere, Vol. 71, pp. 922-932, 2008.
- 9) M. A. Cinquepalmi, T. Mangialardi, L. panei, A. E. Paolini, and L. Piga: Reuse of cement-solidified municipal incinerator fly ash in cement mortars: Physico-mechanical and leaching characteristics, Journal of Hazardous Materials, Vol. 151, pp. 585-593, 2008.
- 10) 土手裕, 竹本昌弘, 関戸知雄: セメント固化体からの易溶解性物質溶出モデルパラメータへの固化体作成条件の影響, 宮崎大学工学部紀要, 50, pp. 23-31, 2021.
- 11) 肴倉宏史, 水谷聡, 田崎智宏, 貴田晶子, 大迫政造, 酒井伸一: 利用形状に応じた溶出試験による廃棄物溶融スラグの長期的溶出評価, 廃棄物学会論文誌, Vol. 14, No. 4, pp. 200-209, 2003.
- 12) 中山勝也, 山本政英, 田中誠基, 小澤祥二, 松田仁樹, 高田満: 飛灰に含有される重金属のハロゲン化反応による乾式分離特性, 廃棄物学会誌, Vol. 13, No. 5, pp. 271-278, 2002.
- 12) 岩川寿樹, 関戸知雄, 土手裕: 都市ごみ焼却飛灰中の重金属の降雨による含有量変化に関する研究, 第24回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, D7-12, 2013.
- 13) 江藤次郎, 津留真哉, 崎田省吾, 張瑞娜, 島岡隆行: 一般廃棄物焼却残渣埋立地における不溶性塩素の挙動と生成メカニズム, 廃棄物学会誌, Vol. 19, No. 2, pp. 131-140, 2008.
- 14) C. Lampris, J. A. Stegmann, and C. R. Cheeseman: solidification/stabilization of air pollution control residues using Portland cement: physical properties and chloride leaching, Waste Management, Vol. 29, pp. 1067-1075, 2009.
- 15) Y. Yakubu, J. Zhou, Z. Shu, Y. Zhang, W. Wang, and Y. Mbululo: Potential application of pre-treated municipal solid waste incineration fly ash as cement supplement, Environmental Science and Pollution Research, Vol. 25, pp. 16167-16176, 2018.

- 16) 伊藤裕恭：廃棄物からの重金属溶出抑制, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, Vol.12, No.319, pp.497-503, 2005.
- 17) 石田哲也, 宮原茂禎, 丸屋剛：ポルトランドセメント および混和剤を使用したモルタルの塩素固定化特性, *土木学会論文集E*, Vol.63, No.1, pp.14-26, 2007.
- 18) 日本化学会：化学便覧改訂4版, 丸善, 1993.