



宮崎大学学術情報リポジトリ

University of Miyazaki Academic Repository

非降雨期間および周辺粒子粒径の固化飛灰からの易
溶解性物質溶出量への影響

メタデータ	言語: en 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): 作成者: 土手, 裕, 関戸, 知雄 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/0002000277

非降雨期間および周辺粒子粒径の固化飛灰からの易溶解性物質 溶出量への影響

土手 裕^{a)}・関戸 知雄^{b)}

Influence of Non-rainfall Period and Surrounding Particle Size on Leaching Amount of Easily Soluble Substances from Cement solidified Fly Ash

Yutaka DOTE, Tomoo SEKITO

Abstract

The purpose of this study was to clarify the effect of non-rainfall period and surrounding particle size on the leaching amount of easily soluble substances from cement solidified fly ash using a column experimental device. In the column tests, the dimensionless cumulative leaching amount of each element decreased with increase in non-rainfall period. As the particle size of the glass beads increased, the dimensionless cumulative leaching of any element decreased. The dimensionless cumulative leaching amount at a particle size of 2 mm diameter was almost the same as the leaching amount in the tank leaching test. It indicated that the same leaching amount as that from cement solidified fly ash immersed in water was leached even in the non-rain period.

Keywords: Cement solidified fly ash, Easily soluble substance, Non-rainfall period, Column tests

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¹⁾、ゴミ焼却率の向上に伴い、埋め立て物の 75% を焼却残渣が占めており、そのうち飛灰の割合は約 30% と推計されているため²⁾、全体の飛灰の割合は約 23% 程度である。飛灰には易溶解性物質が多く含まれており³⁾、浸出水中の塩類の高濃度化が進行している⁴⁾。塩類の高濃度化は、放流先の淡水の生態系や農作物に悪影響をもたらす可能性があるため⁵⁾、浸出水の脱塩処理が行われている⁴⁾。脱塩処理によって生成される副生塩は、再利用すると天然塩よりもコストが高いため、保管または最終処分場に埋め立てられているが⁶⁾、これは最終処分場の延命化に逆行する。よって、脱塩処理の代わりに、浸出水中の塩濃度を下げることが必要である。

セメント固化処理は易溶解性塩類の不溶化はできないが、セメント固化体は緻密な構造による内部空隙の屈曲などの物理的要因により拡散が遅延される⁷⁾。セメント固化体からの易溶解性塩類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個体試料内部からの表面への拡散である⁸⁾。溶出挙動を検討する実験方法の一つであるオランダのカラム試験 (NEN7343) では連続流に対す

る溶出を検討しているが⁹⁾、間欠散水は扱っていない。焼却主灰を対象とした間欠散水カラム実験の例があるが、散水間隔が 1 日と 50 日の 2 通りであり¹⁰⁾。実際の降雨間隔は 10 日の間で指数関数的に減少している¹¹⁾、実際の溶出条件とは異なっていた。以上のように、実際の降雨間隔を想定した溶出挙動に関する報告がないことから、間欠降雨での溶出挙動を明らかにする必要がある。

そこで、本研究では非降雨期間がセメント固化体からの塩類溶出量に与える影響を明らかにすることを目的として、カラム実験を行った。また、セメント固化体周辺物の粒径の影響も検討した。

2. 実験方法

2.1 ガラスビーズ保水量等測定実験方法

実際に用いたビーズは AS ONE 社の材質はソーダガラス製で、BZ-2 (1.5-2.5 mm, 呼称粒径 2 mm)、BZ-3 (2.5-3.5 mm, 呼称粒径 3 mm)、BZ-4 (3.962-4.699 mm, 呼称粒径 4.4 mm) の 3 種類を用いた。

メスシリンダーにガラスビーズ 250 mL 以内になるように充填した。充填時にはメスシリンダーの側面をたたくなどの締め固めはしなかった。見かけの充填密度 (g/mL) は、充填体積と充填重量から求めた。この作業を 3 回繰り返した。

測定に用いた実験装置を図 1 に示す。カラムはアクリル

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

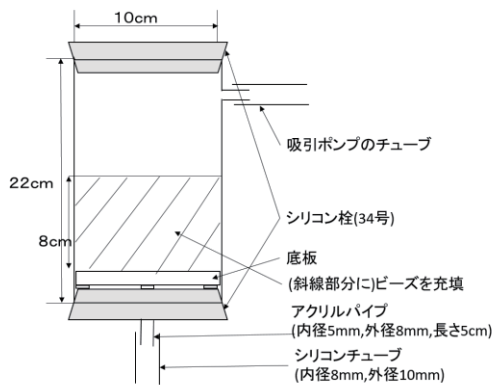


図1 保水量測定用カラム概要図。

製で内径 10cm、外径 11cm のものを用い、カラムの上部と下部はシリコン栓を取り付け、下部のシリコン栓にはアクリルパイプを通してシリコンチューブを取り付けた。下部のシリコン栓の上に厚さ 0.5cm、直径 1cm の穴を約 0.5cm ごとに開け、上部に水切りシートを接着した底板を置いた。また、底板の下部に厚さ 0.3mm、約 0.5mm 四方のアクリル板を 4カ所接着し、シリコン栓と底板の間に空間を設け、排水が一樣に行われるようにした。カラムにガラスビーズを底部から約 8cm まで充填し、薬匙をつかって表面を平らにした。蒸留水をビーズ表面の 2cm 程度上まで静かに加え、カラムにシリコン栓をして、吸引ポンプの吸引圧を徐々に上げて、0.05MPa で約 30 分間脱気した。次に、カラム底部から蒸留水を抜き、10 分放置した。この作業をガラスビーズにつき 3 回繰り返した。カラム内に保水された量はカラムに加えた蒸留水とカラムから流出した蒸留水の差から求めた。この量を充填したガラスビーズの重量で除することで充填重量当たり保水量 (mL/g) を求めた。また、ガラスビーズの見掛け密度から充填体積当たりの保水量 (mL/mL) を求めた。測定はビーズ粒径毎に 3 回繰り返した。

ガス洗浄ビン (AS ONE、PC 製、2000ml) にビーズを約 750mL 程度加え、蒸留水をガラスビーズの約 1/2 程度加えて、減圧を 5 分程度行った。大気圧に解放後、更に蒸留水をビーズの上端が水没するまで加え、減圧を 5 分程度行った。加えた蒸留水の体積とガラスビーズ重量および見掛けの充填密度から充填体積当たり最大保水量 (mL/mL) を求めた。

2.2 供試体の作成

カラム試験および、タンクリーチング試験用の供試体は一边が 4cm の立方体モールドを用いた。立方体供試体を 1 つの実験につきそれぞれ 5 個 (カラム試験用に 3 個、タンクリーチング試験用に 1 個、分析用に 1 個) 作成した。供試体の配合条件は、飛灰に対する普通ポルトランドセメントの添加率 (C/A) とセメントと飛灰の合計である固形分に対する水の添加率 (W/S) をそれぞれ、重量比で 40wt%

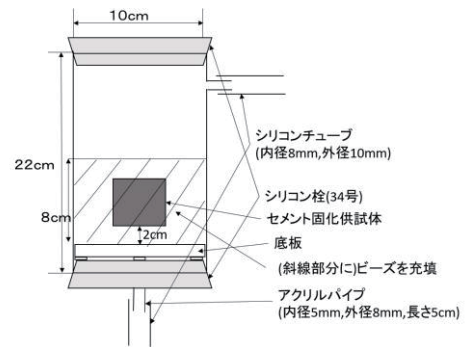


図2 カラム試験概要図。

とした。混練り用の容器にセメントと飛灰を所定量取り、ホバートミキサー (マルイ、MIC-362-1) を用いて 2 分間混合した。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。供試体はそれぞれ 5 供試体分を一度に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、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。脱型後の分析用供試体は乾燥試料を乳鉢を用いて粉碎した後、1 日ごとの変化率が 1% 以下になるまで乾燥試料の重量を毎日測定し、変化量をもとに含水率を求めた。その後は目開き 2mm の篩で篩い、試料の全量を 2mm 以下に粉碎した。また、脱型の翌日にカラム試験とタンクリーチング試験を開始した。

2.3 カラム実験、タンクリーチング実験方法

2.3.1 カラム実験

カラム実験では散水後一定期間放置し (この期間を非降雨期間と呼ぶ)、散水を行う事で非降雨期間中にセメント固化体から溶出した塩類を回収した。測定に用いたカラムを図 2 に示す。ガラスビーズを 2cm の厚さになるように敷き、供試体を設置し、ガラスビーズを供試体の上面 2cm までビーズを充填させた。散水方法としては、カラム上部横のチューブのピンチコックを取り除き、250mL (空隙量相当) の蒸留水を固化体の真上から固化体から外れないように円を描いてゆっくりと加えた。カラムからの排水はカラム下部に設置した容器で受けた。排水がなくなると (概ね散水後 10 分程度)、シリコン栓をしてからカラム上部横から下部の順番でシリコンチューブをピンチコックでとめて、排水を回収した。所定の間隔 (非降雨期間) をあけて散水を行った。2 回目以降の散水は、カラム下部に排水受けを設置してからカラム上部横、下部の順番でピンチコックを外し、カラム下部のチューブに溜まっている水溶液を設置した排水受けに取り、250mL の蒸留水を同様に散水し、流失した排水を同じ排水で受けたあと、1 回目と同様にカラムを密閉した。最後の散水は、散水をして排水を回収す

表2 ガラスビーズの性状.

	見掛け充填密度 (g/mL)			充填体積当たり保水量 (mL/mL)			充填体積当たり最大保水量 (mL/mL)		
	BZ-2	BZ-3	BZ-4	BZ-2	BZ-3	BZ-4	BZ-2	BZ-3	BZ-4
平均	1.52	1.53	1.55	0.090	0.076	0.060	0.251	0.258	0.246
変動係数 (%)	0.5	0.1	0.1	2	3	4	1	0.8	2

るまでとした。排水受けの排水は $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて濾過し分析試料を得た。残った溶液の EC および pH を測定した。

2.3.2 タンクリーチング実験

ハイバック (ENTEC、S-61) に L/S=5 となるように蒸留水を加えて供試体全体を浸漬し静置した。加える蒸留水の量は 0.6L とした。静置後、カラム実験と同様の時間が経過したら、供試体を新しい蒸留水を入れたハイバックに供試体を移し、ハイバックの蓋をして静置した。ただし、1 回目の静置時間はカラム実験での排水回収と同様の 10 分後に供試体を移した。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バックの底に置き、その上に供試体を置いた。

2.4 含有量試験、溶出試験、分析方法

含有量試験については、粉碎した試料約 0.2g 、蒸留水 50mL 、濃硝酸 5mL 、30%過酸化水素水 0.1mL をこの順番でコニ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。

環境庁告示 13 号溶出試験については、 1L のポリ瓶に粉碎した試料を約 20g 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分析用試料を得た。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 の遠心分離管に粉碎した試料を約 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分析試料を得た。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。

含有量分解液以外の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度法 (HITACHI Z-2000) を用いて分析を行った。また、Cl 濃

表1 用いた飛灰の性状.

	Na	K	Ca	Mg	Cl
含有量 (mg/kg)	41,100	41,900	92,000	16,400	201,000
溶出率 (%)	75	82	23	0.001	63

表3 供試体養生後密度 (g-wet/cm³).

非降雨期間	1日	2日	4日	8日
平均 (g-wet/cm ³)	1.90	1.83	1.85	1.83
変動係数 (%)	1.0	0.8	0.9	0.9

度はチオシアン酸水銀法により分析した。

3. 結果と考察

3.1 用いた飛灰性状

本研究で使用した飛灰の含有量および溶出率を表 1 に示す。溶出液の pH は 12.4 であった。Na、K の溶出率は 75% 以上、Cl の溶出率は 63% であり、多くが可溶性のものであった。Ca の溶出率は 23% 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含まれており、難溶性の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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。

3.2 ガラスビーズ保水量等の測定結果

表 2 にガラスビーズの性状を示す。何れの項目も変動係数が 4% 以下であり、実験の再現性は良かった。ビーズ粒径が大きくなると見掛けの充填密度は増加したが、範囲は $1.52\sim 1.55\text{g/mL}$ と小さかった。充填体積当たり保水量はビーズ粒径が大きくなるにつれて、小さくなった。充填体積当たり最大保水量は粒径による差は小さかった。

3.3 供試体性状について

表 3 に非降雨期間条件毎の供試体密度を示す。変動係数は最大で 1% であり、各非降雨期間条件内での密度は同一

表5 供試体化学特性.

非降雨 期間	含有量(mg/kg-dry)			溶出試験 溶出率(%)			シリアルバッチ試験 溶出 (%)		
	Na	K	Cl	Na	K	Cl	Na	K	Cl
1日	27,100	28,000	108,000	77	83	83	81	87	91
2日	38,400	40,500	93,000	55	53	71	65	75	91
4日	39,900	43,100	90,200	55	49	90	63	73	96
8日	35,300	37,200	97,500	60	58	77	62	65	90
平均	35,200	37,200	97,200	61	61	80	68	75	92
変動係数 (%)	14	15	7	15	22	9	11	11	2

表4 供試体の含水率(%) .

非降雨 期間	1日	2日	4日	8日	平均	変動 係数 (%)
含水率 (%)	23.6	23.7	21.2	23.3	23.0	4.3

であると見なせた。また、非降雨期間条件の間の密度の平均値の差の検定を行ったところ、有意水準5%で有意差は見られず、非降雨期間条件の間でも供試体密度は同等であると言えた。

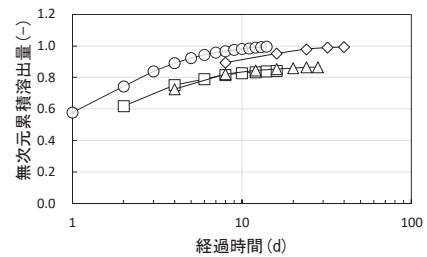
表4に含水率を示すが、変動係数は4.3%であり、非降雨期間条件の間でも供試体含水率は同等であると言えた。

表5に供試体の化学特性を示す。含有量、溶出率共にNa、Kの変動が大きかったが、これは非降雨期間1日の供試体の値がその他の非降雨期間の値よりも高いことに起因した。しかし、シリアルバッチ試験溶出率の変動係数は小さかった。Clも特にシリアルバッチ試験溶出率の変動は小さかった。

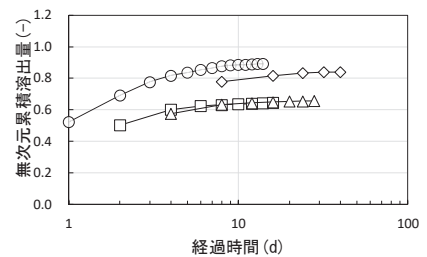
図3にタンクリーチング試験の結果を示す。無次元累積溶出量は、累積溶出量をアベイラビリティ試験溶出量で除して求めた。ただし、1日目の溶出量は若干変動が大きかったので累積溶出量の計算には用いなかった。無次元累積溶出量はNaとKについては、全ての非降雨期間でのデータがある10日付近で非散水期間の影響を見ると、無次元累積溶出量は非降雨期間1日、8日の順で大きく、2日と4日の値はほぼ同じで8日よりも低かった。非降雨期間が大きくなると溶出濃度が大きくなり、セメント固化体内部濃度との差が小さくなるためにセメント固化体の溶出が抑制されると考えられたら、この過程では非降雨期間の影響を説明できなかつた。Clについては、非散水期間の違いは見られず、その理由は不明であった。

3.4 カラム実験結果

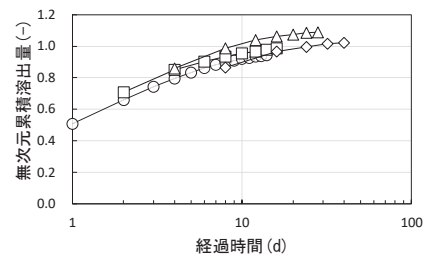
ビーズ粒径 2mm を用いたカラム実験から得られた無次元累積溶出量の経時変化を図4に示す。タンクリーチング試験と同様1日目の溶出量は若干変動が大きかったので累積溶出量の計算には用いなかった。タンクリーチング試験と比較してカラム実験の無次元累積溶出量はどの元素



a) Na



b) K



c) Cl

図3 タンクリーチング試験における無次元累積溶出量 (非降雨期間: ○; 1日, □; 2日, △; 4日,

でも同程度であり、非降雨期間中でもセメント固化体からの溶出が継続し、浸漬状態と同量が溶出したと言えた。NaとKについての非降雨期間の影響はタンクリーチング試験と同様であるが10日までは非降雨期間2、4、8日の差は小さかった。Clについてもタンクリーチング試験の結果と同様に非降雨期間の影響は見られなかつた。

ビーズ粒径 3mm を用いたカラム実験から得られた無次元累積溶出量の経時変化を図5に示す。タンクリーチング試験やビーズ粒径 2mm の結果と異なり、NaとKの無次元

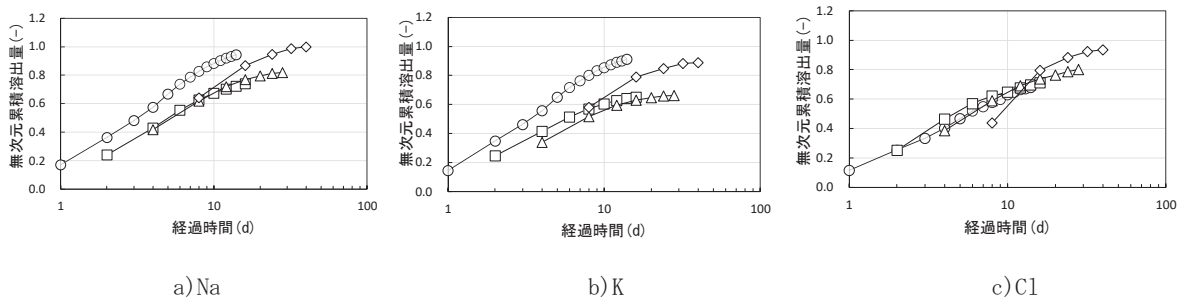


図4 BZ-2における累積溶出量-1日目なし（非降雨期間：○；1日，□；2日，△；4日，◇；8日）。

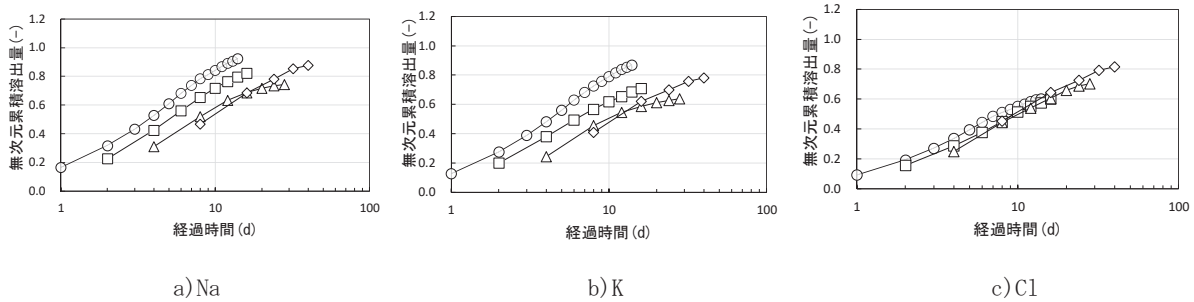


図5 BZ-3における累積溶出量-1日目なし（非降雨期間：○；1日，□；2日，△；4日，◇；8日）。

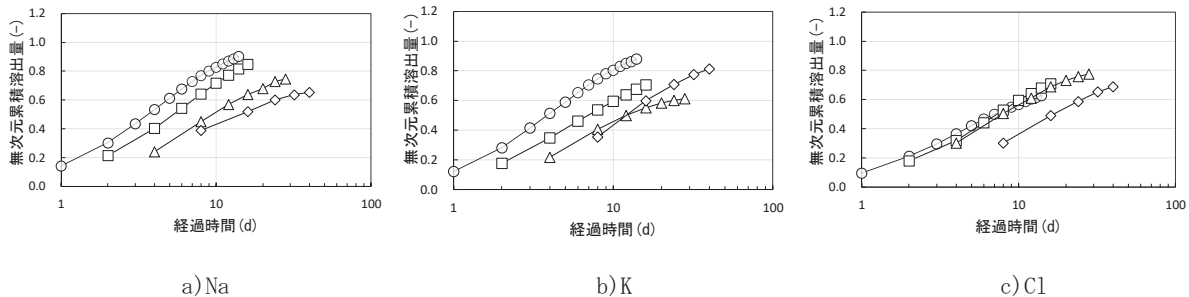


図6 BZ-4における累積溶出量-1日目なし（非降雨期間：○；1日，□；2日，△；4日，◇；8日）。

累積溶出量は非降雨期間1日で最も高く、非降雨期間2日で低くなり非降雨期間4日と8日でさらに低くなったが、4日と8日の差は小さかった。Clについては非降雨期間の影響は見られなかった

ビーズ粒径 4.4mm を用いたカラム実験から得られた無次元累積溶出量の経時変化を図6に示す。Naについては非降雨期間1日と2日の無次元累積溶出量の違いは、ビーズ粒径 3mm のときと同程度であったが非降雨期間4日より8日の無次元溶出量小さくなった。Kについてはビーズ粒径 2mm の結果と同じ結果となった。Clについては非降雨期間8日の無次元溶出量が他の非降雨期間よりも小さくなった。

以上から、何れの元素も非降雨期間が大きくなるにつれて無次元累積溶出量が小さくなった。その原因として、非降雨期間の増加に伴いビーズ保水量内の濃度が増加し、セメント固化体内部濃度との差が小さくなったため、セメント固化体からの溶出が抑制されたと考えられた。

無次元累積溶出量に与えるビーズ粒径の影響およびタンククリーニング試験との違いを考察するために、最も経過時間の長い非降雨期間日8日の40日の無次元累積溶出量を図7に示す。どの元素でもビーズ粒径が増加すると無次元累積溶出量は低下した。ビーズ粒径が増加すると充填体積当たり保水量が減少することから、保水量が少ないほど保水中の濃度が大きくなるので、セメント固化体の外部濃度が高くなるため、セメント固化体内部濃度と外部濃度の差が小さくなるため、溶出量が減少した可能性が考えられた。

また、ビーズ粒径 2mm の場合の無次元累積溶出量はタンククリーニング試験の溶出量と同程度であった。これは、ビーズ粒径 2mm の場合、セメント固化体が水中に浸漬した状態での溶出量と同程度の溶出量が非降雨期間でも溶出したことを示していた。

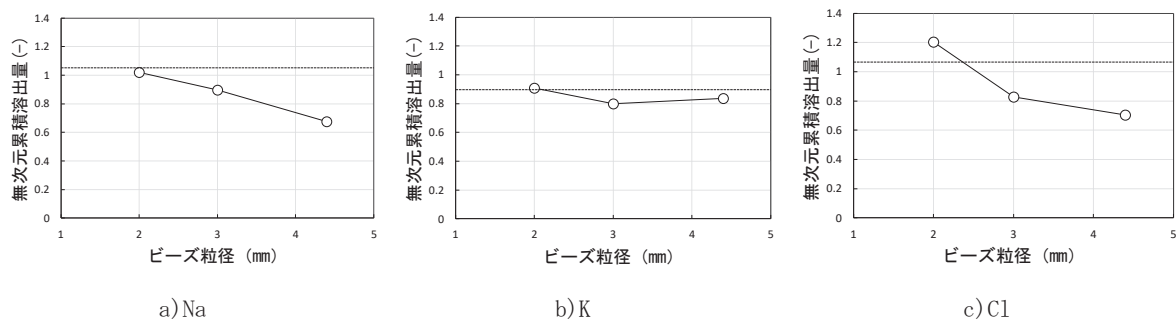


図7 無次元累積溶出量に与えるビーズ粒径の影響およびタンクリーチング試験との違い (○: カラム試験における無次元累積溶出量, …: タンクリーチング試験における無次元累積溶出量) .

4. おわりに

本研究では、非降雨期間における周辺粒子粒径のセメント固化体からの易溶解性物質溶出量への影響を明らかにすることを目的として、タンクリーチング試験とカラム試験を行った。得られた主な知見を以下に示す。

- (1) タンクリーチング試験において、非降雨期間（浸漬している期間）の影響はNaとKについては、無次元累積溶出量は非降雨期間1日、8日の順で大きく、2日と4日の値はほぼ同じで8日よりも低かった。Clについては、非散水期間の違いは見られなかった。
- (2) カラム試験において、非降雨期間の影響は何れの元素も非降雨期間が大きくなるにつれて無次元累積溶出量が小さくなった。その原因として、非降雨期間の増加に伴いビーズ保水量内の濃度が増加し、セメント固化体内部濃度との差が小さくなったため、セメント固化体からの溶出が抑制されたと考えられた。
- (3) ガラスビーズの粒径が大きくなると、どの元素でも無次元累積溶出量は小さくなった。その原因としてビーズ粒径の増加による保水量低下が保水内での高濃度化を引き起こし、セメント固化体の外部濃度が高くなるため、セメント固化体内部濃度と外部濃度の差が小さくなるため、溶出量が減少した可能性が考えられた。
- (4) ビーズ粒径2mmの場合の無次元累積溶出量はタンクリーチング試験の溶出量と同程度でセメント固化体が水中に浸漬した状態での溶出量と同程度の溶出量が非降雨期間でも溶出したことを示していた。

今後の課題として、非降雨期間やビーズ粒径によって影響が見られないことがあったため、ビーズ粒径や非降雨期間の条件を変えて検討する必要がある。

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学生の中島篤志君の協力を得た。

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) 矢島達哉：一般廃棄物の焼却残さの発生量評価，第27回廃棄物資源循環学会研究発表会，pp.177-178，2016。
- 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) 大野彰久，伊藤智祥，樋口壯太郎：最終処分場から発生する副生塩の有効利用について，第26回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集，pp.468-469，2015。
- 7) 水谷聡，植村政也，山田攻男，貫上佳則：炭酸化処理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。
- 8) R. Malviya, and R. Chaudhary: Leaching behavior and immobilization of heavy metals insolidified/stabilized products, Journal of Hazardous Materials, B137, pp.207-217, 2006.
- 9) 貴田晶子：廃棄物の有害性評価と廃棄物由来資源の安全性評価，Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol.11, pp.232-243, 2004.
- 10) 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誌，Vol.28, pp.199-212, 2017。
- 11) 中北英一，長澤光弥，池淵周一：降雨—蒸発過程における長期観測情報の面代表性に関する一考察，京都大学防災研究所年報，第43回，B-2，pp.137-152, 2000