



宮崎大学学術情報リポジトリ

University of Miyazaki Academic Repository

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

メタデータ	言語: jpn 出版者: 宮崎大学工学部 公開日: 2021-10-18 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 土手, 裕, 竹本, 昌弘, 関戸, 知雄, Takemoto, Masahiro メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10458/00010261

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

土手 裕^{a)}・竹本 昌弘^{b)}・関戸 知雄^{c)}

Influence of Solidified Waste Preparing Condition on Leaching Model Parameters of Easily Soluble Substances in Cement Solidified Waste

Yutaka DOTE, Masahiro TAKEMOTO, Tomoo SEKITO

Abstract

In order to clarify the relation between cement solidified waste preparing condition and leaching model parameters of easily soluble substances in cement solidified waste, four samples with different addition ratio of cement to fly ash were prepared in cylindrical form by shielding all their surface except top. Tank leaching test was conducted at L/S of 3.3. As the ratio of cement to fly ash increased, porosity of the sample increased from 32% to 46%. As porosity increased, effective diffusion coefficient, D_e , of Na, K and Cl increased. Furthermore, D_e/D_0 (D_0 , molecular diffusion coefficient through water) of Na and K had the similar value, but D_e/D_0 of Cl was smaller than these. Porosity of the sample had little effect on a rate constant of surface dissolution, k , and ratio of volume affecting surface dissolution, γ . A region of diffusion control decided from change of D_e with time and from incline of $\log \bar{t}_i$ vs $\log J_i$ didn't accord with. This result suggested that it was difficult to decide an region of diffusion control by only incline of $\log \bar{t}_i$ vs $\log J_i$.

Keywords: Cement solidified waste, Easily soluble substance, Leaching model parameter, Preparing condition, Incinerator fly ash

1. はじめに

一般廃棄物の直接焼却率は平成 26 年度に 80.0%で、年々焼却率の向上に伴い、埋立物のうち焼却残渣の割合が増加する傾向にあり、平成 26 年度に 74.7%で過去 5 年間上昇している¹⁾。飛灰は重金属不溶化のために中間処理を施した後に埋め立てられる。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²⁾、浸出水中の高塩濃度化が進行する。そのため、浸出水から塩類を除くための脱塩処理が行われている。

しかし、浸出水中の塩濃度を科学的に予測するのは困難なため、浸出水処理法を設定するための原水濃度は経験的に設定されている。脱塩処理は浸出水処理に占めるコストが大きいと、塩濃度を科学的に予測したり、浸出水中の塩濃度を減少させることができれば脱塩処理コストを抑制できる。

一方、焼却飛灰には有害な重金属類や塩類が高濃度

で含まれているため、飛灰を埋め立て処分する場合、飛灰による人の健康または生活環境に係わる被害をなくすように中間処理を行い、安定化をはからねばならない。飛灰の中間処理方法としては、熔融固化、焼成処理、セメント固化、薬剤処理、酸その他の溶媒による安定化の 5 つの方法がある³⁾。このうち、飛灰を熔融固化した場合は易溶解性物質は熔融飛灰に移行し、薬剤処理は易溶解性物質の溶出を抑制できない。それに対してセメント固化処理は、固化体内での易溶解性物質の移動が抑制されるので、固化体からの易溶解性物質の溶出を抑制できる可能性がある。また、薬剤処理との併用を含んだセメント固化処理を採用している施設の割合は平成 26 年度で 24%であることから⁴⁾、セメント固化体からの易溶解性物質の溶出挙動を明らかにすることで、浸出水中の易溶解性成分の濃度を予想し、今後セメント固化処理を利用する施設の割合を増加させることが可能である。

飛灰からの易溶解性物質の溶出挙動に関しては、ナトリウム、カリウム、塩素の溶出率はほぼ 100%であるが、カルシウムの溶出率は約 20%との報告がある²⁾。

a) 社会環境システム工学科教授

b) 社会環境システム工学科学部生

c) 社会環境システム工学科准教授

ムは比較的溶解性の高い塩化カルシウムや硫酸カルシウムなどの消石灰と燃焼ガス中酸性ガスの反応産物に加えて、排ガス処理で消石灰が使われた場合の未反応の消石灰としても存在していたためと考えられる⁵⁾。

一方、セメント固化体からの易溶解性物質の溶出について、粉碎したセメント固化体の溶出試験の結果、セメント固化処理しない試料の塩素の溶出量と同程度の溶出量が報告されており⁶⁾、セメント固化では塩素は化学的に不溶解できない。セメント固化体からの易溶解性成分溶出メカニズムは、固化体試料表面に付着する易溶解性物質の溶出、固化体試料内部から表面への拡散浸出、溶出後の境膜拡散に分類できる。

さらに、セメント固化体からの易溶解性物質の溶出挙動を明らかにする溶出試験方法には、環境庁告示13号法、カラム試験、タンクリーチング試験等がある。しかし、環境庁告示13号法、逐次抽出試験及びカラム試験は試料を5mm以下に調整する必要があるため、実際に埋め立てられるセメント固化体からの溶出挙動は明らかにできない。一方、タンクリーチング試験は、塊状の試料の溶出を試験するため、コンクリート固化体やセメント固化体からの成分溶出挙動を長期的に予測評価できる⁷⁾。また、タンクリーチング試験において、セメント固化体から易溶解性物質が溶出するにつれて、空隙率が増加することが予想されるが、空隙率の経時的变化を考慮した溶出モデルは検討されていない。

そこで、本研究では、飛灰をセメント固化することにより塩類の溶出を抑制する技術の開発を行うために、まず、セメント固化体作成条件と易溶解性物質の溶出モデルパラメータの関係を明らかにすることを目的とした。そのために、飛灰に対するセメント添加率を変えて作成したセメント固化体を用いたタンクリーチング試験を行ない、セメント添加率と空隙率の関係、空隙率の有効拡散係数・溶出速度定数への影響を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 供試体作成方法

2.1.1 固化方法

A市の一般廃棄物焼却施設(消石灰と活性炭の吹き込みにより排ガス処理が行われている)の焼却飛灰を用いた。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(太平洋セメント)の添加率(C/A)を0.05~0.4の範囲とした。C/Aが0.05の場合は水に対するセメントの比率(C/W)を0.15、C/Aが0.1、0.2、0.4の場合は、C/Wを0.3とした。攪拌機専用のボウルで飛灰とセメントを混ぜてから水を加えて手で混合し、これらの混合物を攪拌機((株)マルイ、MIC-362-1)を使用して練り混ぜてモルタルを作成し、直径5cm、高さ10cmのモールドに詰めた。充填方法は、

表1. 供試体作成条件

供試体 ID	A	B	C	D
C/A (-)	0.05	0.1	0.2	0.4
C/W (-)	0.15	0.3		
A: 飛灰 (g)	100			
C: セメント (g)	5	10	20	40
W: 水 (g)	33	33	67	133

モールドの1/3程度まで詰めて突き棒で締め固め、1/2程度までモルタルを追加し突き棒で突いた後、空隙を少なくするために振動機にかけた。さらに、モールドの上端より5mm程度下まで詰めて突き棒で突き、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調整後、振動機にかけた。モールドにモルタルを充填する前後の重さから供試体の重量(充填量)を求めた。モルタルを充填したモールドにラップをかけて一晚室温で放置した後脱型し、供試体中の水分移動を防ぐために、全面をアルミテープ(寺岡製作所、No. 8370)で3重に覆い、室温20°C、湿度60%の恒温室で21日間養生した。供試体A、B、C、Dはタンクリーチング試験1用に1本、分析用に2本を作成した。

2.1.2 防水法

養生終了後、アルミテープをはがして試料重量を測定した。養生後供試体の見た目の空隙のバランスや形状の整っているものをタンクリーチング試験に使用する供試体として選択した。養生後の供試体の底部のみを暴露面として使用するため、暴露面以外の上面と側面は、シリコンシーラント(信越ポリマー株式会社、NS4588)で覆った。具体的な方法としては、供試体の暴露面および暴露面から約1.5cmまでの側面にアルミテープを巻いた。アルミテープを巻いていない部分に約2mmの厚さでシリコンを下塗りして約2時間室温で乾燥した。その後、ラップをひいてシリコンシーラントを充填した缶に暴露面を上にして押し込んだ。押し込む深さは供試体と缶の底の間が約5mmになるようにした。半日放置した後、缶から供試体を取り出しラップをはがして暴露面側を下にして、室温でさらに約2時間乾燥させた。シリコン部分を持てるようになったら、側面のアルミテープをはがし、暴露面ぎりぎりまでアルミテープを貼っていたところにシリコンを約2mmの厚さで薄く下塗りし、約2時間室温で乾燥後、さらに約5mmの厚さになるようにシリコンシーラントを厚く塗って約3時間室温で乾燥させた。

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)を供試体に固定した。アクリル糸は防水加工した後の供試体の暴露面から1/3程度の高さに結び、ほどけないようにシリコンシーラントで固めた。

2.2 タンクリーチング試験

タンクリーチング試験では、2Lのポリビンに蒸留水を1L加えて供試体を静置した(L/S=3.3)。静置後所定の時間が来たら、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を移した。その際、供試体を軽く上下に振って供試体に付着した水滴を落とした。蒸留水の交換時間は、肴倉の方法⁸⁾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(参考として、NEN7345⁹⁾では溶媒はpH4希硝酸を使用し、溶媒/試料重量比は5Lkg⁻¹以上、蒸留水の交換時間は0.25、1、2.25、4、9、16、36 および64日目である)。供試体を取り出した後の溶液のpHとECを測定した後、溶液を0.45 μ mメンブランフィルターでろ過し、ろ液は陽イオン分析用に濃硝酸を0.5%加えて常温で保管し、塩素分析用のろ液には何も加えずに冷蔵庫で保管した。

2.3 固化体の特性分析

2.3.1 供試体の前処理

固化体の特性分析のために切断機で供試体を深さ方向に半分に切断したのち、さらに半分に切断して4つに分けた。4つの切断試料はそれぞれ空隙分布測定用、最大空隙率測定用、溶出試験・含有量分析用に使用した。切断後の試料をポリビンに入れ、乾燥機(EYELA、WINDYOVEN WFO-600ND)で105 $^{\circ}$ Cで供試体の試料重量の減少率が0.1%になるまで乾燥させた。乾燥終了後、ダイヤモンドソー(LUXO V-19)を用いて、空隙測定用の切断試料を、切り白が各試料片の後ろになるように1cm毎に切断した。また、最大空隙率測定用に切断試料を暴露面から0cm、2.5cm、5.0cm、7.5cm毎に1.0cmの厚さで切断した。切り白は捨ててしまう試料側になるようにした。

溶出試験用試料は、乾燥終了後2mmふるいを全て通るようになるまで乳鉢で砕いた。また、全含有量試験用に溶出試験用試料を瑪瑙乳鉢でさらに細かく砕いた。

2.3.2 全含有量試験

試料を約0.2g、蒸留水35mL、濃硝酸5mL、5%過酸化水素水0.5mLをコニカルビーカーに加え、時計皿で蓋をして200 $^{\circ}$ 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。ガラス繊維ろ紙で100mLメスフラスコに吸引ろ過した。コニカルビーカー、ろ紙およびろ過器を蒸留水で3回程度洗浄し洗浄液も濾過した。その後、蒸留水で100mLにメスアップした。

2.3.3 13号溶出試験

250mLのポリビンに溶出試験用に2mm以下に砕いた試料15.0gを取り、メスシリンダーで蒸留水を150mL加え、200rpmで6時間振とうを行った。振とう終了後、

50mLの遠心管2本に試料水を移し3000Gで20分間遠心分離した。遠心分離の間に残った試料のpHとECの測定を行った。遠心分離終了後、0.45 μ mメンブランフィルターでろ過して、陽イオン分析用と塩化物イオン分析用に溶液を採取した。

分析用の溶液を確保した後、固形残渣を回収するために、遠心管に残っている残渣および250mLポリビンに残っている残渣を5Cのろ紙で吸引ろ過をして、ろ紙と残渣を乾燥機に入れて105 $^{\circ}$ Cで24時間乾燥後、重量を測定した。

2.3.4 繰り返し溶出試験

500mLの遠心分離管に溶出試験用試料を約10g取り、メスシリンダーで蒸留水を400mL加え、200rpmで6時間振とう後、5000Gで10分間遠心分離を行った。遠心分離終了後、遠心管から固形物が出ないように上澄水をメスシリンダーに取り体積測定をした。この溶液を0.45 μ mメンブランフィルターでろ過して得たろ液を分析用に採水した。翌日、残渣に残っている遠心管に蒸留水400mLを入れて、振とうから同じ作業を繰り返した。5回目の溶出操作が終了後、残渣重量を測定するために、5Cのろ紙を用いて遠心管に残った残渣を吸引ろ過した。ろ過後、乾燥機に入れて105 $^{\circ}$ Cで2日間乾燥後、重量を測定した。

2.3.5 最大空隙率測定前処理

250mLのポリビンに1条件の細切断試料と200mLの蒸留水を入れて100rpmで振とうした。振とう後、ECを測定して上澄みを捨てて新しい蒸留水を200mLを加えて振とうを再開した。振とう間隔は1~3回目は24時間で、4回目以降は3日おきに振とうさせた。16日間振とうさせた。振とう終了後、5Cのろ紙で吸引ろ過して固形物を回収したのち105 $^{\circ}$ Cで重量変化がなくなるまで乾燥させた。

2.4 分析方法

Na、K、Ca、Mgはフレイム原子吸光光度法(HITACHI Z-2000)で、Pbは濃度に応じてフレイムあるいはフレイムレス原子吸光光度法で分析を行った。また、Clについては、イオンクロマトグラフィ(日本ダイオネクス(株)、ICS-1100、カラム: IonPacAS4ASC(4mm \times 250mm、溶離液: Na₂CO₃1.8mol/L、NaHCO₃1.7mol/L、溶離液流量1.5L/min)を用いて分析した。全含有量のClについては、チオシアン酸水銀法により分析した。

空隙測定には暴露面から0-1cm、5-6cmの試料を使用した。乾燥機で半日乾燥させた試料を水銀ポロシメーター((株)サツマ薬品、オートポアIV9500)で分析し、供試体の空隙率を測定した。

含水率は、105 $^{\circ}$ Cの乾燥機で9日間乾燥させた試料の乾燥前供試体重量と乾燥後供試体重量を測定した。

3. 解析方法

3.1 溶出モデル

表面溶出モデルについては、含有量 Q の減少速度が含有量に比例するとした(式(1))。重量当たり溶出量 M 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 は含有量 (mg kg-dry^{-1})、 M は固化体重量当たりの溶出量 (mg kg-dry^{-1})、 Q_0 は初期含有量 (mg kg-dry^{-1})、 k は見かけの表面溶出速度定数 (s^{-1})、 t は経過時間 (s) を表す。

表面溶出は暴露面近傍で生じるので、式(1)では 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含有量と考えられる。そこで、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 γ とし、式(3)を式(4)のように修正する。

$$M = \gamma Q_0(1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

溶出速度は比表面積 S ($\text{m}^2 \text{kg-dry}^{-1}$)、および暴露面の塩類集積率 α に比例すると考えられるので式(1)は式(5)のように修正できる。

$$\frac{dQ}{dt} = -\alpha S k' Q \quad (5)$$

ここで、 k' は溶出速度定数 ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) を表す。 k は式(6)のように表される。

$$k = \alpha S k' \quad (6)$$

3.2 有効拡散係数の求め方

肴倉⁸⁾の方法に従って有効拡散係数を求めた。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 A の単位時間単位断面あたりの移動量すなわちフラックス J ($\text{mg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) は濃度勾配に比例し、フィックの第一法則から式(7)で表される。

$$J = -D_e \frac{dC}{dx} \quad (7)$$

ここで、 D_e は有効拡散係数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 C は濃度 (mg m^{-3})、 x は距離 (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(8)で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8)$$

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、初期および境界条件は

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

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

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

これを解くと、

$$-\frac{C-C_1}{C_0-C_1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta} \exp(-\zeta^2) d\zeta \quad (9)$$

ここで、

$$\zeta = \frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \quad (10)$$

$$C_0 - C_1 = C_0 \quad (11)$$

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 ($\text{mg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) の時間変化、および J の積分形である t_1 から t_2 の間の固化体重量当たりの溶出量 M (mg kg^{-1}) としてそれぞれ式(12)および式(13)が得られる。

$$J = C_0 \sqrt{\frac{D_e}{\pi t}} \quad (12)$$

$$M = 2SC_0 \sqrt{\frac{D_e}{\pi}} (\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}) \quad (13)$$

式(14)から溶出フラックス J_i を求め、その勾配の変化から拡散律速の判定を行った。

$$J_i = \frac{M_i}{t_i - t_{i-1}} \quad (14)$$

式(12)の両辺対数を取ることによって式(15)が得られる。

$$\log J = -\frac{1}{2} \log \bar{t}_i + C \quad (15)$$

ただし、 \bar{t}_i は時間 t_{i-1} と t_i との平均時間、 C は定数項を表す。式(15)から $\log \bar{t}_i$ と $\log J$ の関係として、勾配 $-1/2$ の直線を得られたかで拡散律速の判定を行う。IAWG¹⁰⁾では固化体重量当たりの溶出量 M (mg kg^{-1}) の勾配が $0.35 \sim 0.65$ のとき拡散律速と判定することから、固化体重量当たりの溶出量 M (mg kg^{-1}) の微分形である溶出フラックスについては、その勾配が $-0.35 \sim -0.65$ のときを拡散律速と判定することにした。拡散律速と判定された場合は、式(12)から各 \bar{t}_i における有効拡散係数 $D_{e,i}$ を計算し、その負の対数值 $pD_{e,i}$ ($= -\log D_{e,i}$) の平均値から有効拡散係数 D_e を計算した。

3.3 表面溶出パラメータの求め方

内部拡散律速モデルで重量当たり溶出量 M は式(13)で表され、式中 C_0 は次式で求められる。

$$C_0 = \frac{Q_0 \rho}{\theta} \quad (16)$$

ただし、 C_0 は空隙内初期濃度 (mg m^{-3})、 ρ は乾燥密度 ($\text{kg-dry}^{-1} \text{m}^3$)、 θ は空隙率 (-) を表す。実際の溶出量は表面溶解と内部拡散の溶出量の合計であるので式(17)で表される。

$$M = \gamma Q_0(1 - e^{-kt}) + 2SC_0 \sqrt{\frac{D_e}{\pi}} (\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}) \quad (17)$$

M の実測値と計算値の差の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、 k と γ を求めた。

4. 結果と考察

表 2. 用いた飛灰, セメントの元素含有量 (mg/kg)

試料名	Na	K	Ca	Mg	Pb	Cl
飛灰	42,300	42,500	193,000	9,000	1,400	162,000
セメント	2,300	4,000	337,000	7,600	50	450
飛灰 ²⁾	39,000	53,000	75,000			120,000

表 3. 全含有量に対する繰り返し溶出試験溶出量の比

試料 ID	Na	K	Ca	Cl
A	0.86	0.94	0.51	0.92
B	0.90	1.01	0.52	0.92
C	0.87	0.95	0.50	0.99
D	0.87	0.96	0.42	1.07

表 4. 繰り返し溶出試験溶出量に対する 13 号溶出試験溶出量の比

試料 ID	Na	K	Ca	Cl
A	1.07	0.98	0.54	0.92
B	0.99	0.76	0.50	0.92
C	1.04	0.96	0.47	1.01
D	1.06	0.96	0.41	0.89

4.1 含有量、溶出試験結果

本研究で使用した飛灰およびセメントの含有量分析結果を表 2 に示す。また、既往の文献²⁾で報告されている含有量も表中に示す。本研究で用いた飛灰の含有量のうち、Na、K、Cl は既往の研究で報告されている値と同程度、Ca は既往の研究の値の 2 倍であった。Ca が多かった理由として、用いた飛灰には排ガス処理に用いた消石灰が含まれていて、文献²⁾における飛灰は排ガス処理をしていないためと考えられた。セメント中の Na、K、Cl は飛灰の含有量よりも 1/10 以下しか含まれていなかった。Mg は飛灰と同程度、Ca は飛灰の 1.75 倍含まれていた。

C/A と供試体の元素含有量の関係を図 1 に示す。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、飛灰中の Na、K、Cl 含有量がセメントよりも低く、Ca は逆に高いためである。

13 号溶出試験において、飛灰の Pb 濃度は 22mg/L であったが、供試体 A、B、C、D の中で最大の Pb 濃度は 0.14mg/L であり、本研究で用いた供試体は埋立基準である 0.3mg/L 以下の条件を満たした。

C/A と 13 号溶出試験溶出率の関係を図 2 に示す。Ca を除いて、C/A によらず溶出率は一定であり、平均 90% であった。Ca については、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 CaCl₂ となった易溶解性の Ca と、未反応の Ca(OH)₂ が含まれている。また、供試体中のセメント由来の Ca は Ca(OH)₂ である。そのため、C/A=0.05 では易溶解性元素ほどではないが 30% 程度の溶出率を示し、C/A が大

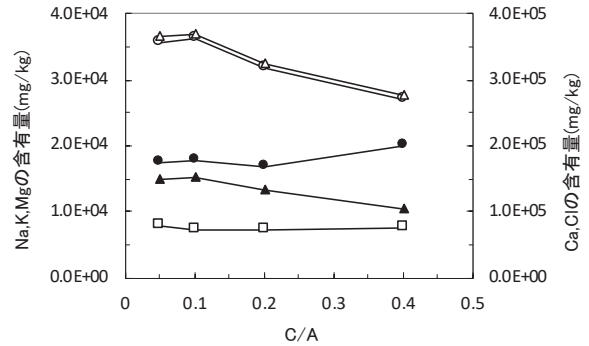


図 1. C/A と含有量の関係 (○ : Na, △ : K, ● : Ca, □ : Mg, ▲ : Cl)

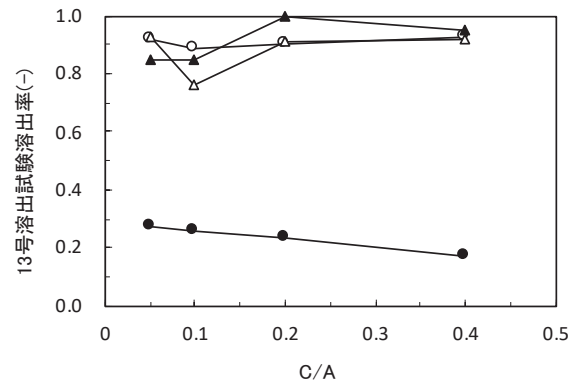


図-2 C/A と 13 号溶出試験溶出率の関係 (○ : Na, △ : K, ● : Ca, ▲ : Cl)

きくなるにつれて不溶性の Ca(OH)₂ の割合が増えるため溶出率が減少したと考えられた。

全含有量に対する繰り返し溶出試験溶出量の比を表 3 に示す。繰り返し溶出試験溶出量を全含有量と比べたところ、K と Cl でそれぞれ 1 供試体をのぞいて Na、K、Cl は 1 未満であり、Ca はすべての供試体で約 1/2 しか溶出しなかった。

繰り返し溶出試験溶出量に対する 13 号溶出試験溶出量の比を表 4 に示す。易溶解性である Na、K、Cl は概ね 0.92 以上であり、両溶出試験による溶出量の違いは小さかった。Ca については、13 号溶出試験溶出量は繰り返し溶出試験溶出量の約 1/2 であった。

全含有量、13 号溶出試験溶出量、繰り返し溶出試験溶出量のどれを解析に用いる含有量 Q₀ とするかを検討した。繰り返し溶出試験溶出量が溶出可能全含有量を表すと考えられるが、上述したようにその溶出率のほとんどが 1 を超えないことから、全含有量は溶出可能全含有量とは見なせなかった。13 号溶出試験と繰り返し溶出試験は試験の期間が 6 時間と 5 日間で違うが、上述したようにこの 2 つの試験の溶出量に違いはあまりないため、繰り返し溶出試験よりも試験時間の短い 13 号溶出試験のほうが適している。よって、13 号溶出試験の溶出量を Q₀ とした。

表 7. 分面の pDe 一覧(灰色の部分は拡散律速範囲を示す)

供試体 ID		A			B			C			D		
分面 i	平均経過時刻 (d) : \bar{t}_i	Na	K	Cl	Na	K	Cl	Na	K	Cl	Na	K	Cl
1	0.0625	10.09	10.07	9.98	10.21	10.05	10.08	9.65	9.60	9.76	9.90	9.61	9.97
2	0.1875	10.28	10.17	10.11	10.36	10.06	10.23	9.77	9.70	10.04	9.93	9.72	9.82
3	0.375	10.39	10.34	10.16	10.42	10.23	10.42	9.84	9.71	9.98	9.91	9.65	9.91
4	0.75	10.40	10.38	10.16	10.40	10.24	10.29	9.79	9.76	10.02	9.83	9.69	9.84
5	1.5	10.32	10.31	10.10	10.42	10.25	10.29	9.78	9.76	9.85	9.82	9.72	9.90
6	3	10.28	10.29	10.14	10.42	10.22	10.30	9.77	9.73	9.86	9.81	9.69	9.79
7	6	10.40	10.31	10.25	10.42	10.22	10.33	9.86	9.78	10.00	9.83	9.68	9.90
8	12	10.52	10.41	10.34	10.49	10.26	10.38	9.93	9.83	10.03	9.89	9.73	9.86
9	24	10.66	10.50	10.53	10.73	10.47	10.61	10.13	10.01	10.22	9.95	9.78	10.00
10	48	10.56	10.50	10.53	10.77	10.41	10.71	10.43	10.28	10.56	10.03	9.96	10.07
平均 pDe		10.37	10.33	10.10	10.42	10.24	10.32	9.80	9.73	10.01	9.89	9.69	9.88
平均 $De \cdot 10^{-11} (m^2/s)$		4.3	4.7	7.9	3.8	5.8	4.8	16	18	9.8	13	21	13

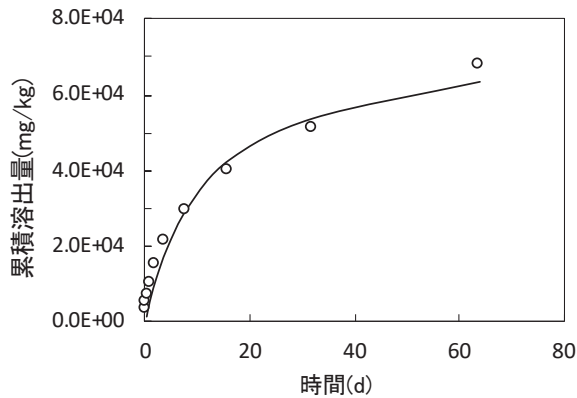


図 5. 累積溶出量の実測値と計算値, 時間の関係 (○: 実測値, -: 計算値)

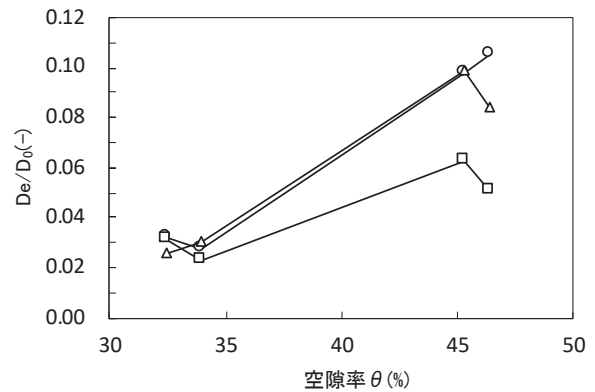


図 6. 有効拡散係数と空隙率 θ の関係 (○Na, △: K, □: Cl)

値を表 9 に示す。Na、K、Cl ともに空隙率が高くなるにつれて D_e/D_0 が大きくなった。Na、K は D_e/D_0 が同程度だったが、Cl はこれらよりも小さかった。その原因は不明であった。

D_e/D_0 は式 (18)¹³⁾ に示すように、空隙率 θ および屈曲係数 τ の関数と考えられる。

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{\theta}{\tau} = \Phi \quad (18)$$

加藤ら¹⁴⁾の研究では、空隙率が増加すると屈曲係数が減少したことから、式 (18) から空隙率の増加とともに有効拡散係数が増加する。これは、本研究の D_e/D_0 と空隙率の関係と一致した。 Φ の関数形を決定するためには、35%~45%の間の空隙率を持つ供試体による試験が必要であり、 Φ の関数形を決定することは今後の課題である。

4.4.2 有効拡散係数の時間依存性

D_e/D_0 の経時変化を図 7 に示す。この図には表 7 の全ての有効拡散係数をプロットした。供試体 A では、図 7 に示すように Na、K、Cl では平均経過時間 0.0625d までは、それ以降よりも D_e/D_0 が大きいことから、その範

表 8. 供試体毎, 元素毎の決定係数 R^2

試料 ID	Na	K	Cl
A	0.9982	0.9994	0.9883
B	0.9915	0.9901	0.9920
C	0.9979	0.9974	0.9973
D	0.9910	0.9938	0.9926

表 9. 水中の分子拡散係数 $D_0 \cdot 10^{-9} (m^2/s)$ ¹²⁾

Na	K	Cl
1.33	1.96	2.03

囲では表面溶出律速にあると考えられた。いずれの元素も平均経過時間 12d 以降では拡散領域よりも D_e/D_0 は減少した。供試体 B では、Na、Cl では平均経過時間 0.0625d まで、K では平均経過時間 0.1875d までは、 D_e/D_0 が大きいことから、その範囲では表面溶出律速にあると考えられた。いずれの元素も平均経過時間 12d 以降では拡散領域よりも D_e/D_0 は減少した。供試体 C では、Na、K、Cl は平均経過時間 0.0625d までは D_e/D_0 が大きいことから、その範囲では表面溶出律速にあると考えられた。いずれの元素も平均経過時間 12d 以降で

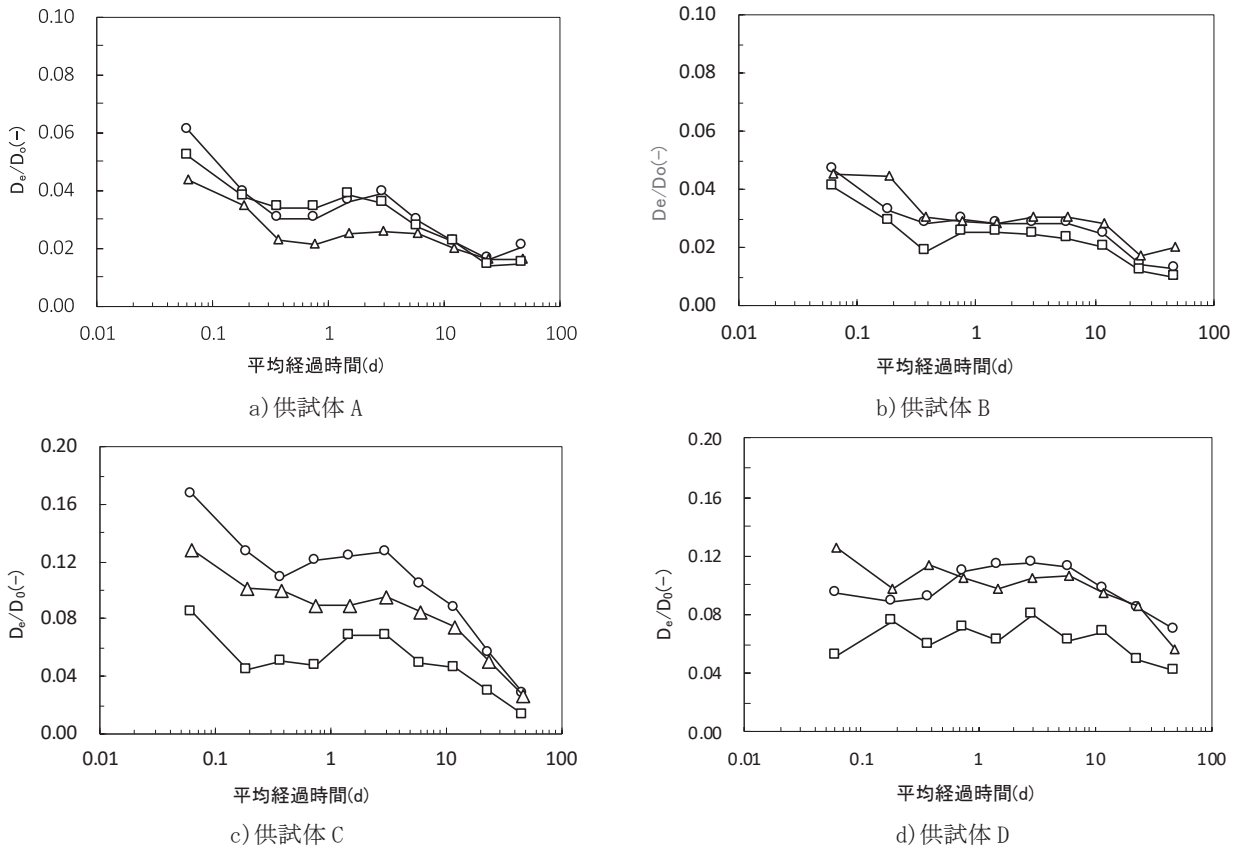


図7. 有効拡散係数の経時変化(○ : Na, △ : K, □ : Cl)

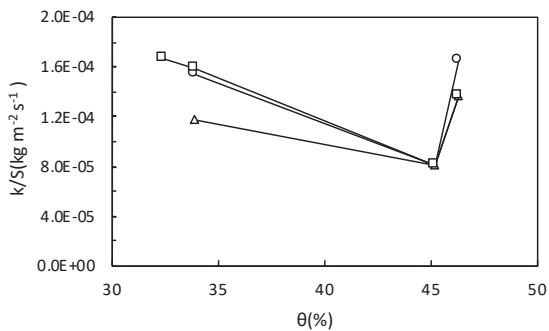


図8. k/S と θ の関係(○ : Na, △ : K, □ : Cl)

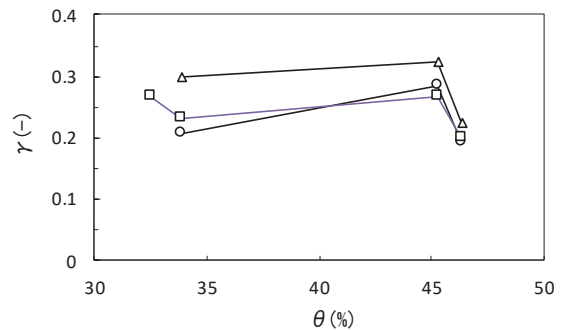


図9. γ と θ の関係(○ : Na, △ : K, □ : Cl)

は拡散領域よりも D_e/D_0 は減少した。供試体Dでは、Na、K、Cl のすべてが最初から拡散律速にあると考えられた。表6に示すように、Clは平均経過時間0.1875dまでは拡散律速範囲に入っていないが、数値的には-0.35~-0.65に近いので、分析誤差の影響で拡散律速範囲に入らなかったと考えられた。

供試体A、B、C、Dともに、図7での表面溶出律速、拡散律速の判断と表7の判断で違いがあることから、表面溶出律速、拡散律速の判断を傾きからするのは難しいことが分かった。

実験の後半で D_e が低下する原因として、供試体内の含有量が低下すると(境界条件 $t \rightarrow \infty$ で $C=C_0$ が満足されない)、拡散が律速ではなくなる。それを検討するためには、タンククリーニング試験終了時の供試体の元素含

有量分布を測定する必要があり、今後の課題としたい。

4.5 表面溶出パラメータの特性

表面溶出速度定数 k を比表面積 S で割った k/S と空隙率 θ の関係を図8に示す。なお、 $\theta=32\%$ の時(供試体A)のNa、Kの条件では $k=0$ となり、表面溶出は卓越していなかったと考えられた。これは表6の結果と矛盾した。その理由は不明であった。全ての元素で $\theta=45\%$ で k/S は最も低くなったが全体として、 k/S は空隙率 θ によらず一定であることが分かった。よって、式(6)から $k/S = \alpha k'$ は θ によらず一定、つまり、塩類集積率 α は θ によらず一定であると考えられた。

γ と θ の関係を図9に示す。上述したように、表面溶出が卓越しなかった条件は除いている。全ての供試

体で、 θ が大きくなっても γ はほぼ一定であった。元素毎の γ のそれぞれの平均(標準偏差)は、Naが0.23(0.041)、Kが0.28(0.042)、Clが0.24(0.029)だった。

5. おわりに

研究では、セメント固化体作成条件と易溶解性物質の溶出モデルパラメータの関係を明らかにすることを目的とし、C/Aの異なる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) 飛灰に対するセメントの比(C/A)が大きくなるにつれて空隙率 θ は32%から46%へ増加した。
- (2) Na、K、Clともに θ が大きくなるにつれてDeは大きくなった。
- (3) Na、Kの D_e/D_0 は同程度だったが、Clはこれらよりも小さかった。
- (4) 表面溶出速度定数k、表面溶出に関与する体積の割合 γ ともに空隙率 θ によらず一定であった。

参考文献

- 1) 環境省：平成26年度、日本の廃棄物処理、p.9、2016.
- 2) 貴田晶子、野馬幸生：焼却残渣中の易溶性元素の溶出特性、廃棄物学会誌、Vol.8、No.7、pp.500-509、1997.
- 3) 環境省：平成21年度、特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物の処分又は再生の方法として環境大臣が定める方法。
- 4) 環境省：平成26年度、一般廃棄物処理実態調査結果、2016.
- 5) 西尾孝之、高倉晃人：一般廃棄物焼却場のバグフィルターにおける消石灰噴霧が飛灰中重金属類の溶出特性に及ぼす影響、大阪市立環境科学研究所、第76集、pp.37-45、2014.
- 6) P. Billen, B. Verbrin, M. D. Smet, G. Dockx, S. Ronsse, K. Villani, J. D. Greef, J. V. Caneghem, and C. Vandecasteele: Comparison of solidification/stabilization of fly ash and air pollution control residues from municipal solid waste incinerators with and without cement addition, Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol.17, pp.229-236, 2015.
- 7) 酒井伸一、水谷聡、高月紘：溶出試験の基本的考え方、廃棄物学会誌、Vol.7、No.5、pp.383-393、1996.
- 8) 肴倉宏史、水谷聡、田崎智宏、貴田晶子、大迫政浩、酒井伸一：利用形状に応じた拡散溶出試験による廃棄物溶融スラグの長期溶出量評価、廃棄物学会論文誌、Vol.14、No.4、pp.200-209、2003.
- 9) NEN 7345: Leaching Characteristics of Soil and Stony Building and Waste Materials Leaching Tests Determination of the Leaching of Inorganic Components from Building and Monolithic Waste Materials with the Diffusion Test (Draft Translation).
- 10) The International Ash Working Group (IAWG) : An International Perspective on Characterization and Management of Residues from Municipal Solid Waste Incineration, Final Document, Chapter20, 1995.
- 11) 中本健二、樋野和俊、及川隆二、日比野忠史：還元有機泥が堆積した海域の底質改善に用いられる石炭灰造粒物の生物親和性評価、土木学会論文集 B2、Vol.71、No.2、I_1459-I_1464、2015.
- 12) 日本化学会：化学便覧改訂4版、丸善、1993.
- 13) M. A. Cinquepalmi, T. Mangialardi, L. Panci, A. E. Paolini, and L. Piga: Reuse of cement-solidified municipal incinerator fly ash in cement mortars: Physic-mechanical and leaching characteristics, Journal of Hazardous Materials, Vol.151, pp.585-593, 2008.
- 14) 加藤佳孝、魚本健人：構成材料の空間的特性を考慮したコンクリートの有効拡散係数の予測モデル、コンクリート工学論文集、Vol.16、No.1、pp.11-21、2005.