

焼却残渣の無害化に関する研究

【化学衛生室】

長田 健吾¹⁾、坪内 一晃²⁾、有田 雅一、西田 英生³⁾

要旨

焼却残渣には、鉛や六価クロムなどの有害な金属が含まれており、焼却残渣を埋め戻し材などの土木資材として再資源化する際には、これらの溶出を抑制する必要があることから、焼却残渣中の有害金属を不溶化剤の添加により溶出抑制（有害金属を無害化）することについて検討した。今回検討の対象とした一般廃棄物焼却施設の焼却灰は、鉛、六価クロム、ホウ素が廃棄物の再生製品の安全性の指標とされる土壤環境基準（環境庁告示第 46 号）を超過していたが、鉄粉、硫酸及び不溶化剤を添加することにより溶出量を基準値未満に抑制することができた。

1 はじめに

日本国内における年間の一般廃棄物焼却量は約 3295 万 t であり、その焼却残渣年間約 295 万 t が最終処分されている⁽¹⁾。全体の最終処分量は 380 万 t であり、焼却残渣はその大半を占めている。鳥取県内でも、年間約 15 万 t の一般廃棄物が焼却処分され、1.3 万 t の焼却残渣が最終処分されている。この焼却残渣の再資源化を進めることができれば、一般廃棄物の再資源化率の向上、廃棄物の削減による最終処分場の延命化に大きく寄与することができる。

一方、焼却残渣には、鉛や六価クロムなどの有害な金属が含まれており、焼却残渣を埋め戻し材などの土木資材として再資源化する際には、これらの溶出を抑制する必要がある。

本研究では、鳥取中部ふるさと広域連合のほうきりサイクルセンターから排出される一般廃棄物焼却灰を対象として、不溶化剤を用いて鉛、六価クロム、ホウ素の不溶化を行い、土壤環境基準に適合させることを目的として検討を行ったので報告する。

2 方法

2.1 試料

ほうきりサイクルセンターから採取した一般廃棄物焼却灰（採取日：2020 年 1 月 27 日、10 月 20 日）を目開き 5mm のふるいでふるい分け、ふるい下を試験に供した。

なお、焼却灰は試験によって異なる採取日のものを使用した。

2.2 無害化処理試験

2.2.1 不溶化剤

無害化処理に用いる不溶化剤は、鉛等の有害金属元素に対して溶出抑制効果を有するとされるアムロン社 AC-1 を使用した。

AC-1 の成分を把握するため X 線回折法 (XRD) により解析したところ、エトリンサイト (Ettringite; $\text{Ca}_6\text{Al}_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{26}$) やポルトランドイト (Portlandite; $\text{Ca}(\text{OH})_2$) などを含有していた (図 1)。

なお、本不溶化剤 (AC-1) を用いて予備的に試験を

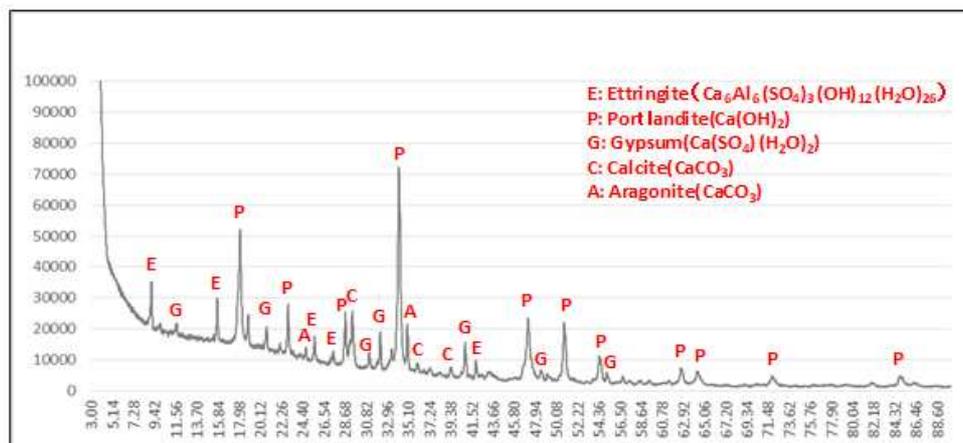


図 1 不溶化剤 AC-1 の XRD 解析結果

1) 現、鳥取県西部総合事務所
2) 現、大気地球環境室
3) 現、鳥取県水環境保全課

行ったところ、不溶化剤 (AC-1) のみによる処理では、鉛、六価クロム、ホウ素のすべての土壤環境基準を満たすようにできず、特に六価クロムの溶出量を土壤環境基準値未満に抑制することが困難であった。

一方、六価クロムを含む土壤の無害化処理において、三浦ら⁽²⁾は、弱酸性の条件下で鉄粉を添加することで溶出を抑制する無害化処理方法を報告しており、今回は鉄粉及び硫酸と不溶化剤 (AC-1) を併用し、焼却灰を無害化する方法について検討を行った。

2.2.2 無害化処理試験の方法

焼却灰 100g に鉄粉 (和光純薬、粒径<150 μ m) 2g 及び 12N 硫酸 (硫酸 (和光純薬、有害金属測定用) と超純水を用いて調製したもの) を約 18mL 加えて pH を約 4 とした後に十分混合し、一晚静置した。これに、不溶化剤 (AC-1) 3 g を加えて混合した後、1 日及び 6 日間静置した。

また、硫酸 (12N) の代わりに水を加えて混合し (pH>11)、一晚静置した後に不溶化剤 (AC-1) 3 g を加えて混合した後、1 日及び 6 日間静置した試料を併せて作成した。

これらについて土壤環境基準に基づいた溶出試験 (環境庁告示第 46 号) (以下「46 号試験」と記す。) を行い、鉛、六価クロム、ホウ素の分析を行った。

2.2.3 鉄粉添加時の硫酸濃度の検討

次に、鉄粉とともに添加する硫酸の濃度について検討を行った。

試料 200g に鉄粉 4g 及び硫酸 (3N~7N) 30mL を加えて混合後、一晚静置した。

これに、不溶化剤 (AC-1) 6g を加えて混合した後、1 日及び 8 日間静置した。

これらについて 46 号試験を行い、鉛、六価クロム、ホウ素の分析を行った。

3 結果と考察

3.1 無害化処理条件の検討結果

表 1 及び図 2 に、焼却灰 (2020 年 1 月 27 日採取) に鉄粉及び硫酸 (12N) (又は超純水)、不溶化剤 (AC-1) を添加し、静置したものの 46 号試験の結果を示す。

鉄粉とともに硫酸 (12N) を加えた焼却灰では、鉛、六価クロム及びホウ素のいずれも土壤環境基準を満たした。しかし、ホウ素の値は無害化処理 1 日後の試料では低下したものの、6 日間静置した試料では値の上昇が見られ、6 日間の範囲では土壤環境基準値を満たしたものの溶出抑制が十分ではないことが懸念された。

一方、硫酸 (12N) に代えて超純水を加えた焼却灰では、ホウ素が土壤環境基準を満たした一方、六価クロムは 6 日間静置した試料で値が大きく上昇し、土壤環境基準を超過した。

なお、超純水を加えた焼却灰で 6 日目に鉛の溶出量が減少する一方、六価クロムの溶出量が増加しているのはエージングによるものと考えられる。⁽³⁾

硫酸添加により鉛及び六価クロムの溶出が抑えられる一方、ホウ素の溶出抑制には不利に働くことが示唆されたことから、添加する硫酸の最適濃度について検討した。

表 1 無害化処理後試料の溶出量 (硫酸添加の有無)

46号試験	Pb (mg/L)	Cr ⁶⁺ (mg/L)	B (mg/L)
処理前の焼却灰 (2020年1月27日採取)	0.84	0.055	1.2
鉄粉 + 硫酸(12N)			
無害化処理 1日後	0.00003	0.00059	0.28
無害化処理 6日後	0.00003	0.00004	0.87
鉄粉 + 水			
無害化処理 1日後	1.9	0.027	0.0017
無害化処理 6日後	0.040	0.18	0.029
基準値	0.01	0.05	1

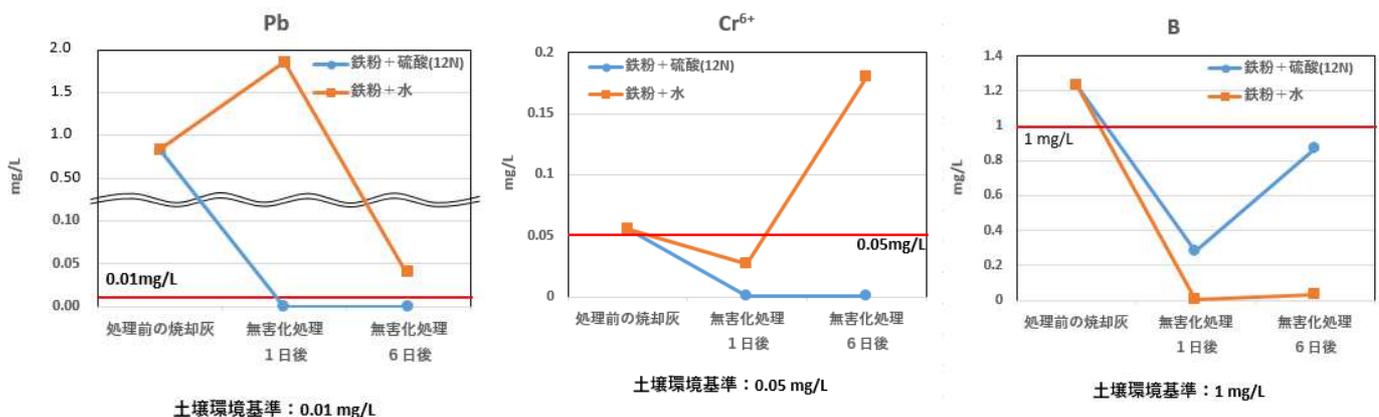


図 2 無害化処理後の溶出量の変化

3.2 硫酸添加濃度の検討結果及び不溶化機構の考察

表2及び図3に、添加する硫酸濃度について検討した結果を示す。

添加する硫酸濃度が3Nから7Nの範囲では、いずれの濃度においても、鉛、六価クロム及びホウ素の土壤環境基準を満たした。

なお、六価クロムは、硫酸濃度が低い条件で溶出量が若干増加する傾向であった一方、ホウ素は、硫酸濃度が高い条件で溶出量が増加する傾向が見られた。

各濃度の硫酸添加時のpH及び時間経過によるpH変化の推移が不明であるため推察とはなるが、文献情報から下記のような作用で不溶化が生じているものと考えられる。

三浦ら⁽²⁾は、六価クロムが鉄粉の還元作用により三価クロムに還元され、鉄粉表面に沈着する作用について報告しており、その際に弱酸性(pH5程度)条件では当該反応が良く進んだ一方、中性から弱アルカリ性(pH7~9)条件では、六価クロムの減少量は少なかったと報告していることから、鉄粉による六価クロムの無害化には弱酸性条件が適していると推察される。

一方、ホウ素については、叶ら^{(4),(5)}がエトリンナイト中の SO_4^{2-} が $B(OH)_4^-$ に置換されることでエトリンナイト中に取り込まれ不溶化することを報告している。エトリンナイトは、アルカリ性条件では安定であるが、酸性条件では分解する可能性があることから、不溶化剤(AC-1)によるホウ素の不溶化処理はアルカリ性条件が適していると考えられる。

以上のことから、上記2反応を進行させて六価クロム及びホウ素の両方を除去するためには、硫酸添加直後(鉄粉と硫酸により六価クロムを三価クロムにする段階)では弱酸性(pH5程度)となり、その後

焼却灰中のアルカリ成分との中和反応等により硫酸が消費されて、不溶化剤を加えてホウ素を後者の反応で除去する段階ではアルカリ性となるような量に硫酸添加量を調整する必要があると考えられる。

なお、鉛については硫酸鉛となって不溶化していると考えられる。

表2 無害化処理後試料の溶出量(硫酸添加濃度)

46号試験		Pb (mg/L)	Cr ⁶⁺ (mg/L)	B (mg/L)
処理前の焼却灰 (2020年10月20日採取)		0.049	0.11	1.0
3N硫酸添加	無害化処理1日後	0.00013	0.0093	0.082
	無害化処理8日後	0.00015	0.0025	0.070
4N硫酸添加	無害化処理1日後	< 0.00003	0.0017	0.13
	無害化処理8日後	0.00016	0.0005	0.098
5N硫酸添加	無害化処理1日後	< 0.00003	0.0021	0.13
	無害化処理8日後	0.00003	0.0009	0.27
6N硫酸添加	無害化処理1日後	< 0.00003	0.0028	0.17
	無害化処理8日後	0.00003	0.0024	0.31
7N硫酸添加	無害化処理1日後	< 0.00003	0.0019	0.20
	無害化処理8日後	< 0.00003	0.0011	0.20
基準値(46号試験)		0.01	0.05	1

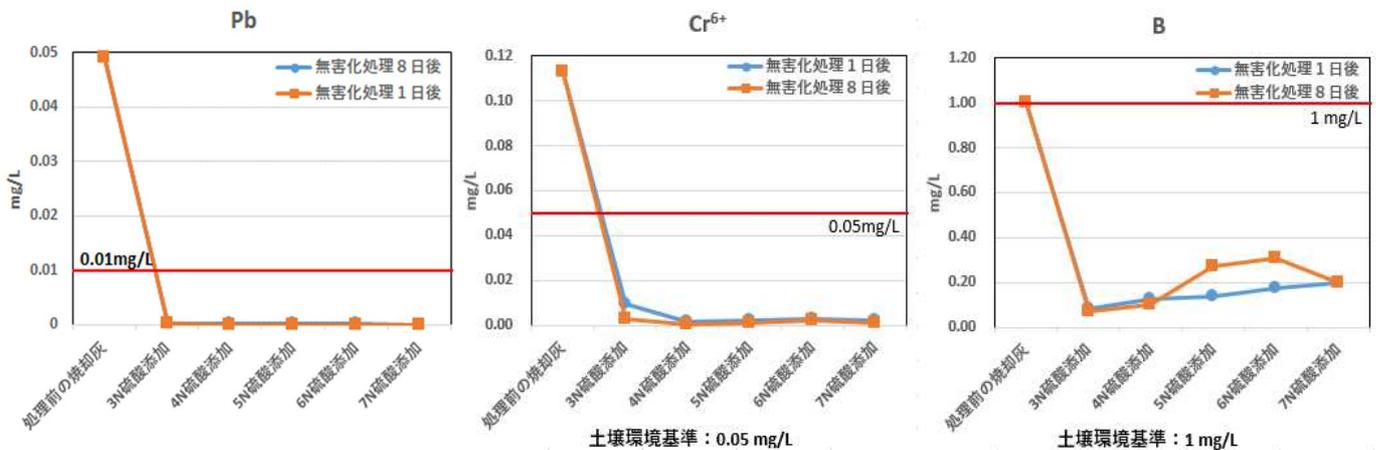


図3 硫酸添加濃度による溶出量の変化

4 まとめ

焼却灰に含まれる鉛、六価クロム、ホウ素の無害化について検討し、焼却灰に鉄粉と硫酸及び不溶化剤 (AC-1) を加えて混合することで、これらの有害金属元素を同時に不溶化できることが確認できた。

不溶化の機構は、六価クロム、ホウ素、鉛についてそれぞれ以下の反応によるものと推察された。

- ①六価クロム: 焼却灰への一定量の硫酸添加によって形成された弱酸性条件下での鉄粉の還元作用によって三価クロム化された後に焼却灰の影響で液性が中性・アルカリ性となった結果、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ となって沈殿。
- ②ホウ素: ホウ酸イオンとして不溶化剤中のエトリンガイトに取り込まれて固定
- ③鉛: 硫酸との反応により硫酸鉛となって沈殿・不溶化。

一方、実際に埋め戻し材等の土木資材として使用する際には土壌含有量基準 (環告 19 号) を満足することが望ましいが、一般廃棄物の焼却灰は有害金属の含有量等の性質の変化が大きく、含有量基準を超過することも多いと考えられることから、含有量基準をどのようにクリアしていくかが課題である。

5 謝辞

試料採取にあたっては、鳥取中部ふるさと広域連合にご協力をいただいた。記して感謝いたします。

6 参考文献

- (1) 環境省: 令和元年度一般廃棄物処理事業 実態調査結果
https://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/r1/index.html
- (2) 三浦俊彦, 佐藤祐司, 新村亮, 久保博: 大林組技術研究所報 No. 69(21) 2005
- (3) 成岡朋弘, 門木秀幸: 鳥取県衛生環境研究所報, 54, 10-14(2014)
- (4) 叶琢磨, 斉藤栄一, 島岡隆行: 第 20 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集 2009 年 20 巻 D5-3
- (5) 叶琢磨, 斉藤栄一, 島岡隆行, 井手元 真吾: 平成 20 年度土木学会西部支部研究発表会, 2009. 03

Research on detoxification of incineration residue

Kengo OSADA, Kazuaki TSUBOUCHI, Masakazu ARITA, Hideo NISHIDA

Abstract

Incineration residue contains toxic metals such as lead and hexavalent chromium, and it is necessary to control the elution of these metals when the incineration residue is recycled as civil engineering materials such as backfill material. The study was conducted to determine whether the addition of an insolubilizing agent for heavy metals in incineration residue would inhibit the elution of toxic metals. The incineration ash from a general waste incineration facility, which was the subject of this study, contained lead, hexavalent chromium, and boron in excess of the soil environmental standard (JLT46), which is used as an indicator of the safety of recycled waste products, but the addition of iron powder, sulfuric acid, and insolubilizing agents reduced the elution to below the standard value.