

溶融プロセスによる重金属及びアルカリ金属の
分離と資源リサイクルに関する研究

Study on the Separation and Recycling of
Heavy Metals and Alkali Metals by Melting Process

2016年9月

釜田 陽介

目次

第1章 緒論	1
1-1 我が国における溶融技術の開発及び導入経緯	1
1-2 溶融技術の機能	4
1-3 元素分離が求められるシステム	8
1-3-1 [ケース 1] 都市ごみ焼却残さ中重金属の山元還元（非鉄製錬原料化）	8
1-3-2 [ケース 2] 東日本大震災でのセシウム除染における除染土壌等の減容化	13
1-3-3 [ケース 3] 下水汚泥のリン肥料化	16
1-4 本論文の構成	20
【第 1 章 参考文献】	22
第2章 都市ごみ焼却残さの溶融処理における鉛、亜鉛等重金属の揮散分離特性	27
2-1 はじめに	27
2-2 塩化揮発を用いた重金属の分離に関する既往の知見	27
2-3 試料	30
2-3-1 基材	30
2-3-2 揮散促進剤	31
2-4 試験条件	32
2-4-1 熱重量分析（TG/DTA 分析）	32
2-4-2 溶融試験	32
2-5 試験方法	34
2-5-1 熱重量分析（TG/DTA 分析）	34
2-5-2 溶融試験	34
1) 固形揮散剤添加試験	34
2) 還元性ガス添加試験	35
2-6 結果と考察	36
2-6-1 熱重量分析（TG/DTA 分析）	36
2-6-2 溶融試験	38
1) 固形揮散剤添加試験	38
1)-A 薬剤未添加条件での各元素の揮散率	38
1)-B 塩化物添加による揮散促進効果	39

1)-C 可燃物添加による揮散促進効果	42
1)-D 混合添加による揮散促進効果	44
2) 還元性ガス添加試験	46
2-7 結論	47
【第2章 参考文献】	48
第3章 都市ごみ焼却残さ溶融スラグからの微量鉛の溶出特性	51
3-1 はじめに	51
3-2 光学的塩基度とその適用	51
3-3 試料	54
3-3-1 試薬添加試験	54
3-3-2 実スラグ試験	55
3-4 試験方法	57
3-4-1 溶出試験	57
1) 酸溶出試験	57
2) 水溶出試験	57
3-4-2 X線回折分析	58
3-5 結果と考察	58
3-5-1 試薬添加試験	58
1) 酸溶出試験での溶出挙動	58
2) 水溶出試験での溶出挙動	62
3-5-2 実スラグ試験	66
1) 酸溶出試験での溶出挙動	66
2) 水溶出試験での溶出挙動	70
3-6 結論	73
3-6-1 試薬添加試験	73
3-6-2 実スラグ試験	73
【第3章 参考文献】	74
第4章 放射性物質汚染廃棄物の溶融処理におけるセシウム等アルカリ金属の揮散分離特性	77
4-1 はじめに	77

4-2	塩化揮発を用いたセシウムの分離に関する既往の知見	78
4-3	Cs 添加試験	80
4-3-1	試験内容	80
4-3-2	試料	80
1)	基材	80
2)	揮散促進剤	81
3)	融点降下剤	82
4-3-3	試験条件	82
1)	揮散剤添加による Cs 揮散促進効果	82
2)	塩化物の種類の影響	82
3)	スラグの塩基度の影響	84
4)	熔融温度の影響	85
4-3-4	試験方法	85
1)	熔融試験	85
2)	溶流度試験	85
4-3-5	結果と考察	86
1)	揮散剤添加による Cs 揮散促進効果	86
1)-A	薬剤未添加条件での各元素の揮散率	86
1)-B	CaCl ₂ 添加による揮散促進効果	88
1)-C	活性炭添加による揮散促進効果	90
1)-D	CaCl ₂ と活性炭の混合添加による揮散促進効果	91
1)-E	廃塩ビの揮散剤としての効果	93
2)	塩化物の種類の影響	94
3)	スラグの塩基度の影響	96
3)-A	融剤添加による塩基度の増加	96
3)-B	融剤添加によるスラグ溶流性の向上	97
3)-C	融剤添加による Cs 揮散率への影響	99
4)	熔融温度の影響	101
4-4	実灰試験	102
4-4-1	試験内容	102
4-4-2	試料	102
1)	基材	102

2) 揮散剤	104
4-4-3 試験条件	104
1) 揮散剤添加による放射性 Cs の揮散促進効果	104
2) 都市ごみ焼却飛灰中 Cl の揮散促進効果	104
3) 加熱温度の影響	104
4) 土壌粒径の影響	106
4-4-4 試験方法	107
4-4-5 結果と考察	108
1) 揮散剤添加による放射性 Cs の揮散促進効果	108
1)-A CaCl ₂ 添加による揮散促進効果	108
1)-B 活性炭添加による揮散促進効果	111
1)-C CaCl ₂ と活性炭の混合添加による揮散促進効果	112
2) 都市ごみ焼却飛灰中 Cl の揮散促進効果	113
3) 加熱温度の影響	114
4) 土壌粒径の影響	116
4)-A 各粒径画分の放射性 Cs 濃度	116
4)-B 放射性 Cs 揮散率への粒径の影響	118
4-5 結論	118
4-5-1 Cs 添加試験	118
4-5-2 実灰試験	119
【第4章 参考文献】	120
第5章 放射性物質汚染廃棄物からのセシウムの分離に関するプラント実証試験評価	123
5-1 はじめに	123
5-2 試験方法	123
5-2-1 溶融テストプラント	123
5-2-2 処理対象物	125
5-2-3 試験条件	126
5-2-4 試料の調製方法	127
5-2-5 分析方法	127
5-3 結果と考察	128
5-3-1 投入物の組成	128

5-3-2	溶融運転状況	129
5-3-3	溶融炉での Cs の揮散挙動	131
5-3-4	BF 前後での酸性ガスの挙動	137
5-3-5	BF 前後でのアルカリ金属の挙動	138
5-3-6	ダイオキシン類の挙動	139
5-3-7	BF 灰の性状	145
5-3-8	各元素の収支	148
5-3-9	スラグの環境安全性	150
5-4	結論	152
	【第 5 章 参考文献】	153
第6章	下水汚泥の溶融処理における重金属の揮散特性及び溶融スラグのリン肥効特性	155
6-1	はじめに	155
6-2	リンの固定化と重金属の揮散分離に関する基礎試験	156
6-2-1	試料	156
1)	基材	156
2)	揮散促進剤	156
3)	融点降下剤	156
6-2-2	試験条件	156
6-2-3	試験方法	157
6-2-4	結果と考察	157
6-3	溶融テストプラントでの実証試験	161
6-3-1	溶融テストプラント	161
6-3-2	試料	161
6-3-3	試験条件	162
6-3-4	結果と考察	164
1)	溶融運転状況	164
2)	リン及び重金属の揮散率	166
6-4	溶融スラグのリン肥効特性に関する基礎試験	167
6-4-1	下水汚泥溶融スラグに求められる肥効性	167
6-4-2	溶出試験	168
1)	試料	168

2) 試験方法	168
3) 結果と考察	169
6-4-3 植物生育試験	171
1) スラグ試料	171
2) 試験方法	171
3) 結果と考察	172
6-5 結論	172
【第6章 参考文献】	173
第7章 結論	175
【第7章 参考文献】	181
謝辞	
関連発表論文リスト	

第1章 緒論

1-1 我が国における溶融技術の開発及び導入経緯

溶融技術は、燃料や電気のエネルギーを用いて、固形物を融点以上の高温(約 1,300°C以上)に加熱して溶かし、その融液を冷却固化してガラス質の溶融スラグを生成する熱処理技術である。

我が国では、溶融技術は廃棄物処理技術として、1970年代から開発が始められた^{1)~3)}。その当時、我が国は高度経済成長に伴う所得の増加により、大量生産・大量消費型の経済構造が進展していた。1970年(昭和45年)の第64回臨時国会、いわゆる公害国会において、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」(廃棄物処理法)が制定され、一般廃棄物・産業廃棄物の定義、区分と処理責任が明記されたが、一般廃棄物については発生量が急増して最終処分場の不足が顕在化し始め、産業廃棄物については一部の建設廃棄物等が不法投棄されていた⁴⁾。また、1973年(昭和48年)に第1次オイルショックが起り、廃棄物の燃料化に関して世論が高まりを見せていた。そのような状況の下、廃棄物の減容化及び最終処分場の延命化を目的として灰溶融技術の開発が始められ、さらに廃棄物の燃料利用が可能な技術としてガス化溶融技術の開発が始められた。

その後、1991年(平成3年)の廃棄物処理法改正により、ばいじん(飛灰)が特別管理廃棄物に規定され、重金属について通常の廃棄物よりも厳しい規制を受けることとなった。その処分又は再生方法として旧厚生大臣が定めた4方式(現在は5方式)⁵⁾の一つとして溶融技術が指定されたことから、飛灰中重金属の無害化技術として溶融技術の開発が本格化した。東京都の古角^{6)~10)}は、1994~1996年度(平成6~8年度)に、溶融炉メーカー各社と共同で、飛灰の単独溶融及び飛灰と焼却灰との混合溶融について基礎からプラント実証、F.S.までの包括的な研究を行い、溶融技術の基本特性に関する多くの有用な知見を示し、溶融技術を抜本的に底上げした。また、1996年(平成8年)の国庫補助金交付要綱において灰溶融設備の併設が廃棄物焼却施設整備の交付補助要件として明記され、原則義務化されたことから、自治体における溶融施設の導入が始まった。

一方、1983年(昭和58年)に愛媛大学の立川教授(当時)が焼却施設においてダイオキシン類を検出した¹¹⁾ことが新聞発表されたのを契機に、我が国でダイオキシン問題が発生し、1990年(平成2年)に「ダイオキシン類発生防止等ガイドライン」(旧ガイドライン)¹²⁾、1997年(平成9年)に「ごみ処理にかかるダイオキシン類発生防止等ガイドライン」(新ガイドライン)¹³⁾が策定され、1999年(平成11年)にダイオキシン類対策特別措置法が制定された。新ガイドライン策定を受けた1997年(平成9年)の旧厚生省通知「ごみ処理に係るダイオキシン類の削減対策について」¹⁴⁾において、廃棄物焼却施設の新設における焼却灰・飛灰の灰

溶融設備の原則設置が明記され、ダイオキシン類対策特別措置法では、燃えがら（焼却灰）、ばいじん（飛灰）中のダイオキシン類の濃度規制値が 3 ng-TEQ/g と定められ、この値を越えるものは特別管理廃棄物に指定されてダイオキシン類濃度の低減が義務付けられた。その結果、溶融技術がダイオキシン無害化技術としても位置付けられ、2002 年（平成 14 年）のダイオキシン恒久対策期限に向けて急増した自治体の廃棄物処理施設の発注と共に、溶融施設の普及が進んだ。

溶融生成物である溶融スラグについても、土木資材としての有効利用の推進が図られた。1998 年（平成 10 年）には、旧厚生省通知「一般廃棄物の溶融固化物の再生利用の実施の促進について」¹⁵⁾において、溶融スラグの適正な再生利用の実施の促進が図られるよう、市町村への指導がなされた。2005 年（平成 17 年）には、溶融スラグの環境安全品質を評価するための試験規格として JIS K 0058-1（溶出量試験方法）¹⁶⁾及び JIS K 0058-2（含有量試験方法）¹⁷⁾が制定され、さらに 2006 年（平成 18 年）に品質規格として JIS A 5031（コンクリート用溶融スラグ骨材）¹⁸⁾及び JIS A5032（道路用溶融スラグ）¹⁹⁾が制定された。

しかし、その後、地球温暖化防止のため、廃棄物処理施設においても積極的な発電の要請が高まったことにより、2005 年（平成 17 年）には廃棄物処理施設整備国庫補助金から循環型社会形成推進交付金への制度変更に伴い灰溶融設備の原則義務付けがなくなり、2010 年（平成 22 年）には環境省通知²⁰⁾により灰溶融設備の財産処分ができる条件まで示された。また、2011 年（平成 23 年）に発生した福島第一原発の事故により全国の原子力発電所が停止したことで、廃棄物処理施設においても節電、省エネの必要性が高まった。そのため、近年、溶融施設の新規導入件数は減少傾向にある。

1997～2013 年度（平成 9～25 年度）における溶融施設の累積稼働数の推移²¹⁾、²²⁾を Fig. 1-1 に、2013 年度（平成 25 年度）における溶融施設の分布²²⁾を Fig. 1-2 に示す。溶融施設の稼働数は、一般廃棄物 185 施設、産業廃棄物 33 施設、下水汚泥 19 施設で合計 237 施設となっている。廃棄物溶融施設について方式別に見ると、灰溶融（燃料式）51 施設、灰溶融（電気式）54 施設、ガス化溶融 113 施設となっている。2013 年度（平成 25 年度）における溶融スラグの利用・処分内訳²²⁾を Fig. 1-3 に示す。総発生量 82.6 万 t の内、72.3%が一般利用（市中での土木資材利用）、11.6%が施設内利用（最終処分場での覆土利用等）されており、有効利用率は 83.9%となっている。

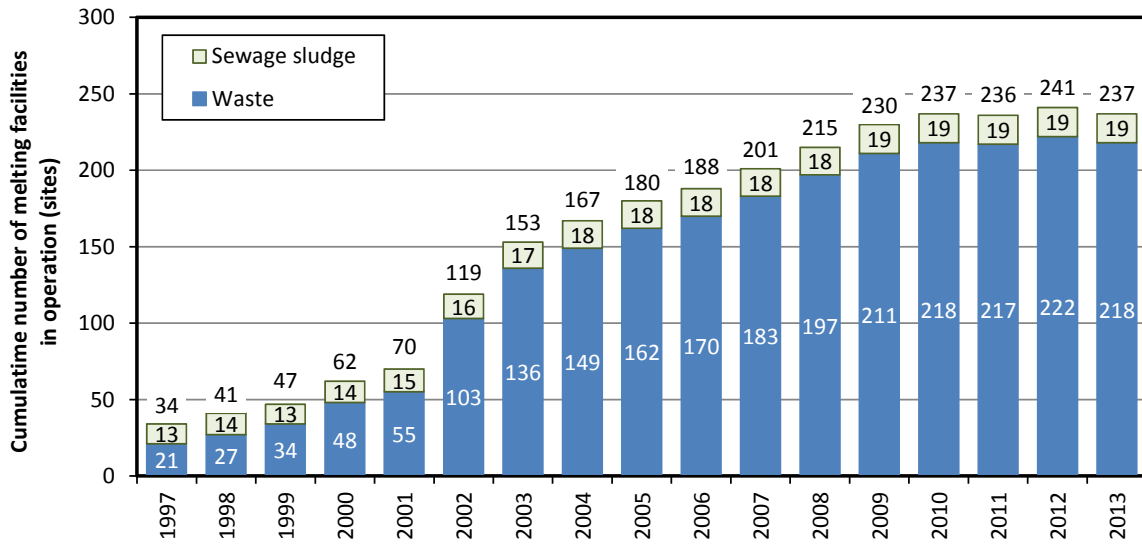


Fig. 1-1 Cumulative number of melting facilities in operation [FY 1997-2013]^{21), 22)}

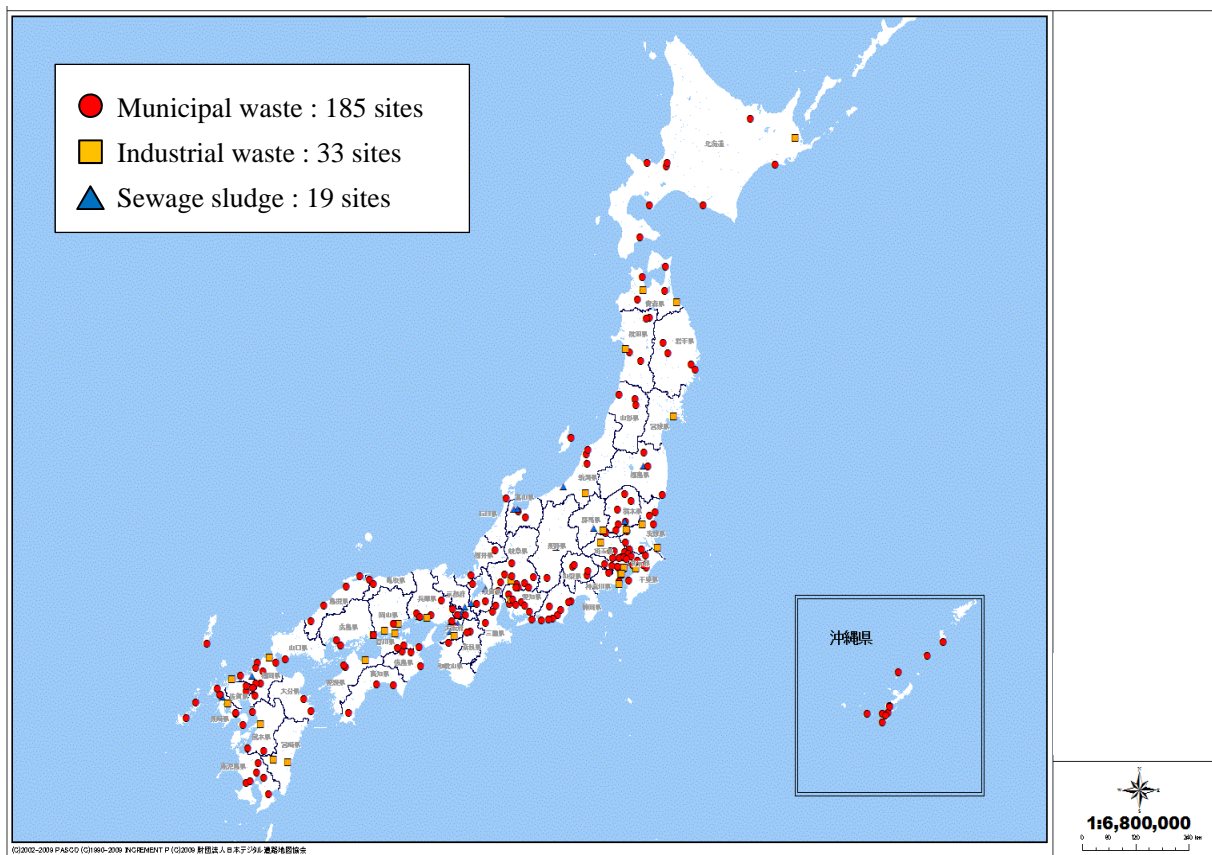


Fig. 1-2 Distribution of melting facilities [FY 2013]²²⁾

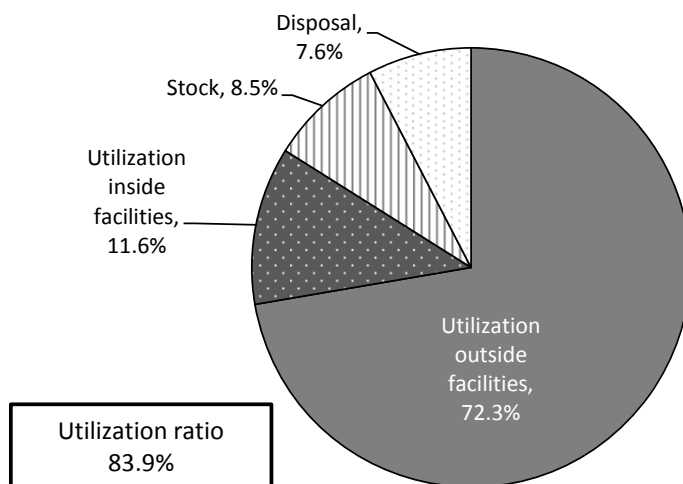


Fig. 1-3 Breakdown of the utilization method of molten slag [FY 2013]²²⁾

1-2 溶融技術の機能

溶融技術が保有する主要な機能としては以下の4点が挙げられる。

① 固形物の大幅な減容化

溶融技術は、固形物を高温で融液化するため、冷却固化により生成される溶融スラグは高密度な固体となる。一般廃棄物（以下、都市ごみ）溶融スラグの場合で、かさ比重は概ね1.6～1.8、真比重は概ね2.6～2.8となる。

都市ごみ100tを焼却・溶融処理した場合について、減容効果の試算を行った。試算条件は、以下の通りとした。

- － 溶融処理対象物： 焼却灰、飛灰の全量
- － 焼却灰、飛灰の発生比率： 「ばいじん処理マニュアル」の値²³⁾を使用
- － 焼却灰、飛灰のかさ比重： 「ばいじん処理マニュアル」の値²³⁾を使用
- － 溶融スラグ、溶融飛灰の発生比率： 溶融施設での平均的な実績値を使用
- － 溶融スラグ、溶融飛灰のかさ比重： 溶融施設での平均的な実績値を使用

各固形物の重量、容積の試算結果を Fig. 1-4 に、それを元に算出した減容化率の試算結果を Table 1-1 に示す。減容化率は焼却残さ基準（焼却灰と飛灰（加湿後）の合計に対する減容化率）でも46.7%となり、溶融処理は高い減容効果を有していることが分かる。

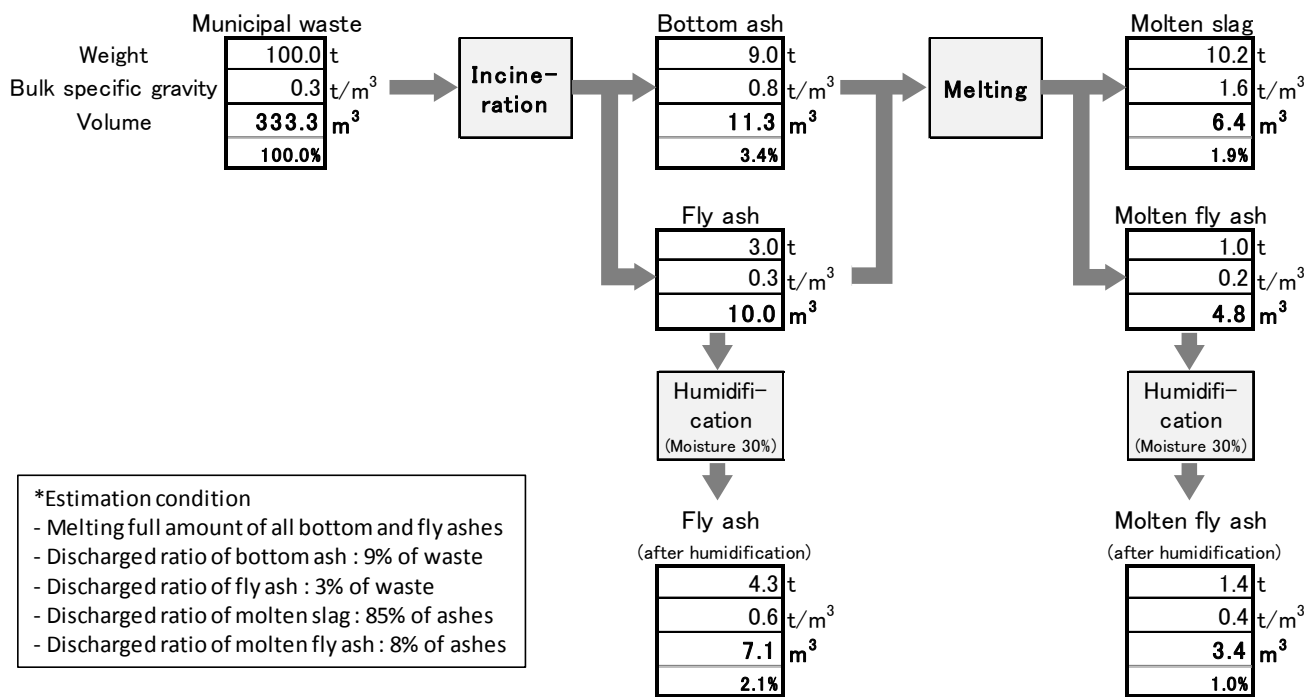


Fig. 1-4 Estimation of the weight and volume of solids in a waste incineration and melting system

Table 1-1 Estimation of volume reduction ratio in a waste incineration and melting system

(A) Volume reduction ratio to municipal waste

Item			Value
Volume before treatment	Municipal waste	m ³	333.3
Volume after treatment	Molten slag	m ³	6.4
	Molten fly ash	m ³	3.4
	Total	m ³	9.8
Volume reduction ratio			% 97.1

(B) Volume reduction ratio to bottom and fly ashes

Item			Value
Volume before treatment	Bottom ash	m ³	11.3
	Fly ash	m ³	7.1
	Total	m ³	18.4
Volume after treatment	Molten slag	m ³	6.4
	Molten fly ash	m ³	3.4
	Total	m ³	9.8
Volume reduction ratio			% 46.7

② 有機物の分解、無害化

溶融技術は約 1,300°C以上の高温熱処理であるため、固形物中にダイオキシン類（以下、DXNs）、PCB 等の有害な有機物が含まれる場合、それらをほぼ完全に熱分解し、溶融スラグ中の DXNs、PCB 濃度を極少化できる。Table 1-2 に、3 t/日の溶融テストプラントで都市ごみ焼却残さ等を溶融処理した 5 ケースの試験事例における溶融処理物、溶融スラグ中の DXNs 濃度を示す。溶融処理物により DXNs 濃度は異なるが、溶融処理を施すことで DXNs 濃度は 1/100～1/100,000 のレベルに低減し、スラグ中濃度はいずれも低い値となっている。

Table 1-2 Measurement examples of DXNs content of treatment material and molten slag in plant demonstration tests

No.	Treatment material for melting	DXNs content		DXNs content ratio [B/A]
		Treatment material [A]	Molten slag [B]	
		ng-TEQ/g	ng-TEQ/g	-
1	Municipal waste incineration ash	0.58	0.00079	0.00136
2	Municipal waste incineration ash	0.49	0.00017	0.00035
3	Municipal waste incineration ash + Bulk waste	3.7	0.00027	0.00007
4	Municipal waste incineration ash	0.0063	0.000022	0.00349
5	Municipal waste incineration ash + Waste plastic	0.0051	0.00000017	0.00003

③ 溶融スラグへの重金属の封じ込め

溶融スラグは、通常、融液を急速冷却するため、非晶質のケイ酸塩ガラス構造体となる。Pb 等の重金属を含む固形物を溶融した場合、重金属の大部分は次項で述べる揮散分離機能により溶融炉内で揮散して溶融飛灰に移行するが、揮散せずに溶融スラグに残存した重金属も、ガラス構造の一成分としてスラグ中に化学的に取り込まれる。そのため、重金属は水溶性が低く、環境中での溶出リスクが低い。

都市ごみ溶融スラグ、都市ごみ焼却灰、土壌について酸中、水中での溶出試験を行い、Pb 溶出濃度を比較した結果を Table 1-3 に示す。都市ごみ溶融スラグは、都市ごみの焼却残さを回転式表面溶融炉で溶融処理した実施設のスラグ 3 種類、都市ごみ焼却灰は、都市ごみをストーカ式焼却炉で焼却処理した実施設の焼却灰 1 種類、土壌は、関西地方で採取した水田もしくは河川敷の表層土壌 3 種類である。Pb の全含有濃度については、溶融スラグは土壌よりもやや高い値であるが、溶融スラグは化学的耐久性が高いため、酸中、水中での Pb 溶出濃度については土壌と同程度に低く、土壌環境基準値を十分に満足できるレベルとなっている。

Table 1-3 Comparison of Pb leaching concentration in leaching tests
between molten slag, incineration bottom ash and soil

Item	Pb			[Reference] Main composition				
	Content	Leaching concentration		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	
		Leaching test in acid solution [JLT-19*1]	Leaching test in water [JLT-46*2]					
	mg/kg(dry)	mg/kg(dry)	mg/L	% (dry)	% (dry)	% (dry)	% (dry)	
Environmental quality standards for soil	-	150	0.01	-	-	-	-	
Municipal waste molten slag	A	69	15	<0.005	35.6	17.7	31.5	6.6
	B	70	31	<0.005	32.8	22.0	35.4	6.0
	C	81	22	<0.005	33.4	19.7	28.9	7.1
Municipal waste incineration bottom ash		160	72	0.49	25.4	11.9	31.8	2.9
Soil	A	28	9	<0.005	69.4	15.0	0.7	3.0
	B	26	14	<0.005	73.5	15.7	0.7	3.4
	C	28	10	<0.005	66.5	10.7	0.5	2.6

*1 Japanese leaching test method No.19

*2 Japanese leaching test method No.46

④ 低沸点金属元素（重金属、アルカリ金属）の揮散分離

固形物に塩化物、可燃物を共存させて溶融することにより、固形物に含まれる重金属、アルカリ金属を塩化揮発、還元揮発の原理に基づき低沸点の塩化物、金属単体に変化、揮散（気化）させて分離し、溶融飛灰中に濃縮することができる。その結果、溶融スラグ中の重金属、アルカリ金属濃度を極少化できる。

都市ごみの焼却・溶融処理においては、都市ごみが元々塩素を含有しているため、塩化物等の薬剤を添加しなくても、一定程度の揮散分離が起こる。Fig. 1-5 に、都市ごみ焼却残さの溶融炉における各元素の溶融スラグ、溶融飛灰への分配比率の測定事例を示す。溶融スラグ、溶融飛灰それぞれについて発生重量と各元素の含有濃度を測定し、単位時間当たりの各元素の移行量を求め、分配比率を算出した。鉍物元素（SiO₂、Al₂O₃、FeO）については、塩化物への変化が起こらず、揮散しにくいいため、ほぼ全量が溶融スラグに分配されているが、アルカリ金属（Na、K）、重金属（Zn、Pb）については、有意な揮散が起こり、半分前後が溶融飛灰へ分配されている。

本論文は、この元素分離機能に焦点を当てたものである。特定元素の分離が求められる 3 ケースのシステムを対象として、溶融技術の適用を目的として、溶融による分離効率を高め

るための研究を行った。

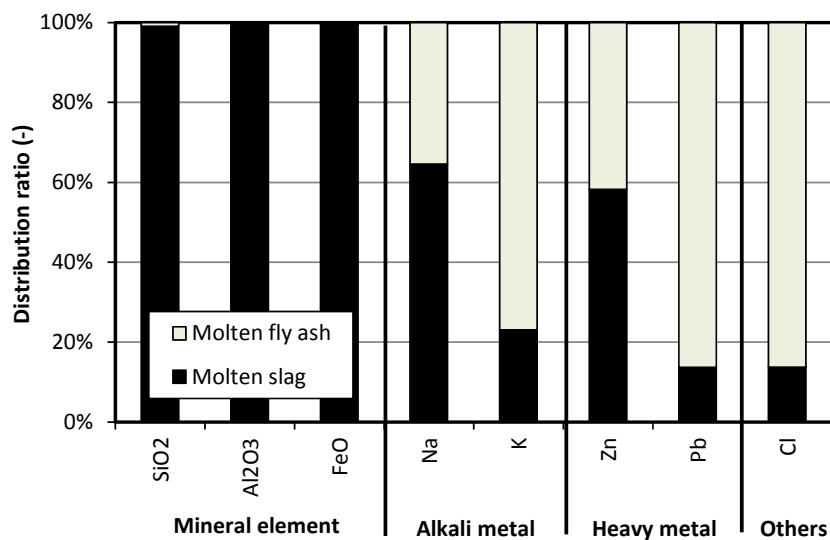


Fig. 1-5 Measurement example of molten slag–molten fly ash distribution ratio of each element in a melting furnace of municipal waste incineration ash

1-3 元素分離が求められるシステム

1-3-1 [ケース 1] 都市ごみ焼却残さ中重金属の山元還元（非鉄製錬原料化）

Fig. 1-6 に、2013 年度（平成 25 年度）における我が国での都市ごみの処理フロー^{24)~26)}を示す。我が国では、年間約 4,500 万 t の都市ごみが発生しており、容器包装廃棄物等の分別、リサイクルは推進されているものの、都市ごみ全体の約 75% は焼却処理され、その結果、約 450 万 t の焼却残さが発生している。焼却残さの約 1/4 は溶融処理等により資源化、有効利用されているが、残りの約 3/4 については、最終処分場に埋め立てられている。

都市ごみ中の重金属は、都市ごみが Cl を含有するため、焼却・溶融処理において揮散しやすく、飛灰もしくは溶融飛灰に一定程度濃縮されることから、飛灰や溶融飛灰を Zn、Pb 等の重金属の鉱石とみなし、塩除去等の前処理を施した上で非鉄金属製錬工場（山元）に原料として戻し、地金に再生する「山元還元」が資源化の一環として進められている（Fig. 1-7）。Fig. 1-8 に、2008～2013 年度（平成 20～25 年度）における都市ごみ焼却残さの山元還元量の推移²⁴⁾を示す。都市ごみ量に対して約 0.1%、焼却残さ量に対して約 1% に相当する年間 30,000～40,000 t が山元還元されている。

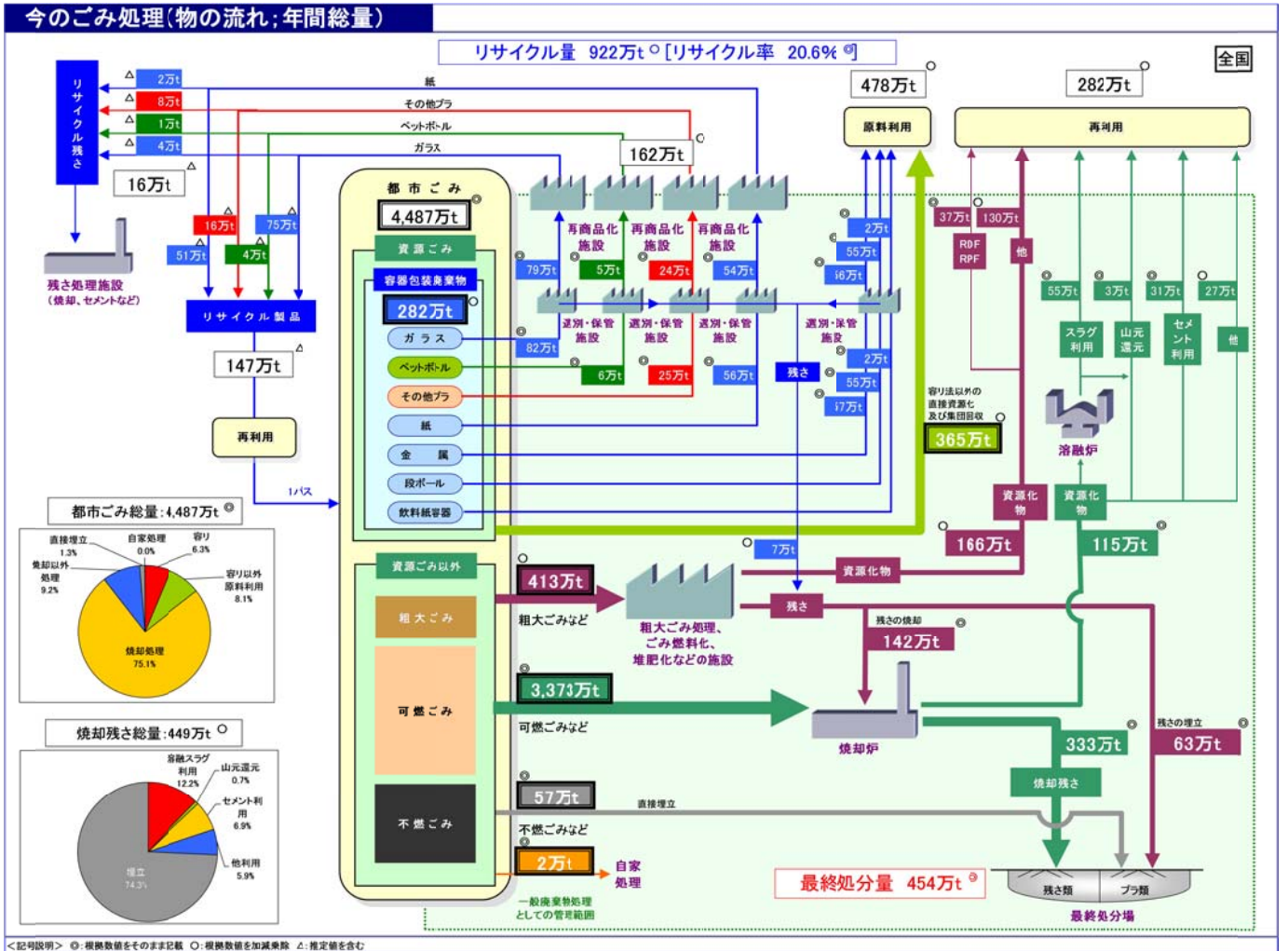


Fig. 1-6 Treatment flow of municipal waste in Japan [FY 2013]^{24)~26)}

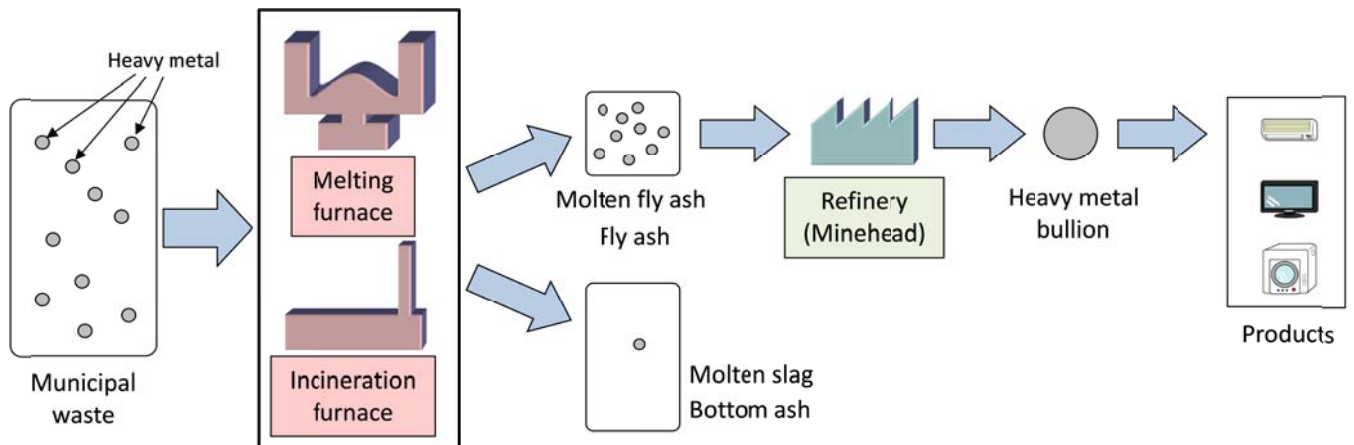


Fig. 1-7 Flow of the minehead recycle of heavy metals contained in municipal waste

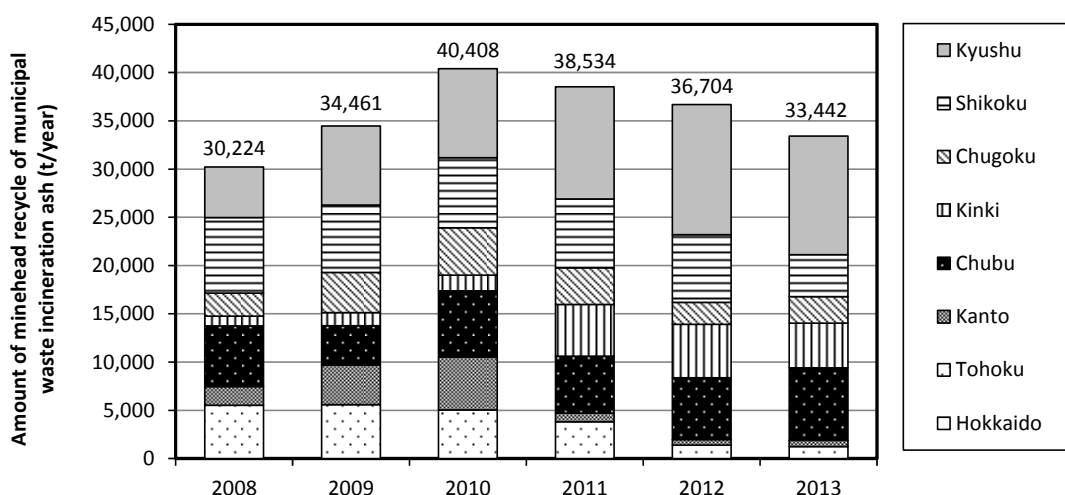


Fig. 1-8 Changes in the amount of minehead recycle of municipal waste incineration ash
[FY 2008-2013] ²⁴⁾

焼却炉から排出される飛灰と熔融炉から排出される熔融飛灰とで、重金属の含有濃度レベルは異なる。ストーカ式焼却炉から排出された飛灰 37 試料と回転式表面熔融炉から排出された熔融飛灰 149 試料について平均の概要組成、重金属濃度を比較した結果をそれぞれ Fig. 1-9、Table 1-4 に示す。焼却処理は比較的低温処理（800～1,000℃）で重金属が揮散しにくく、かつ、炉内が積極的に攪拌されて都市ごみの一部が未燃状態で飛散するため、飛灰は飛散由来の鉱物元素濃度が高く、重金属の濃度は 1.1% と比較的低い。それに対し、熔融処理は高温処理（1,300～1,400℃）で重金属が揮散しやすく、かつ、炉内のガス攪拌状態が静的で飛散が起こりにくいいため、熔融飛灰は飛散由来の鉱物元素の濃度が低く、酸性ガスの中和剤として吹込む $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を除けば、アルカリ金属、重金属が大部分を占める。したがって、重金属鉱石としては熔融飛灰の方が高品位であると言える。

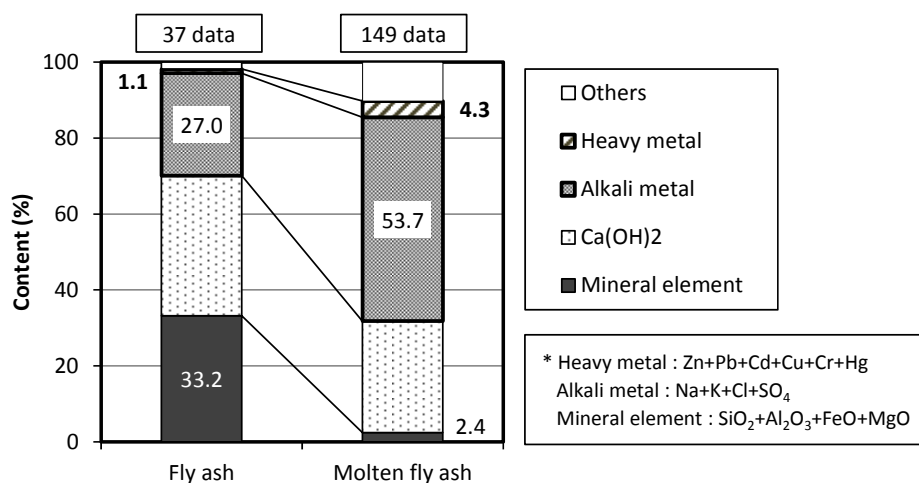


Fig. 1-9 Comparison of major composition between fly ash and molten fly ash

Table 1-4 Comparison of heavy metal content between fly ash and molten fly ash

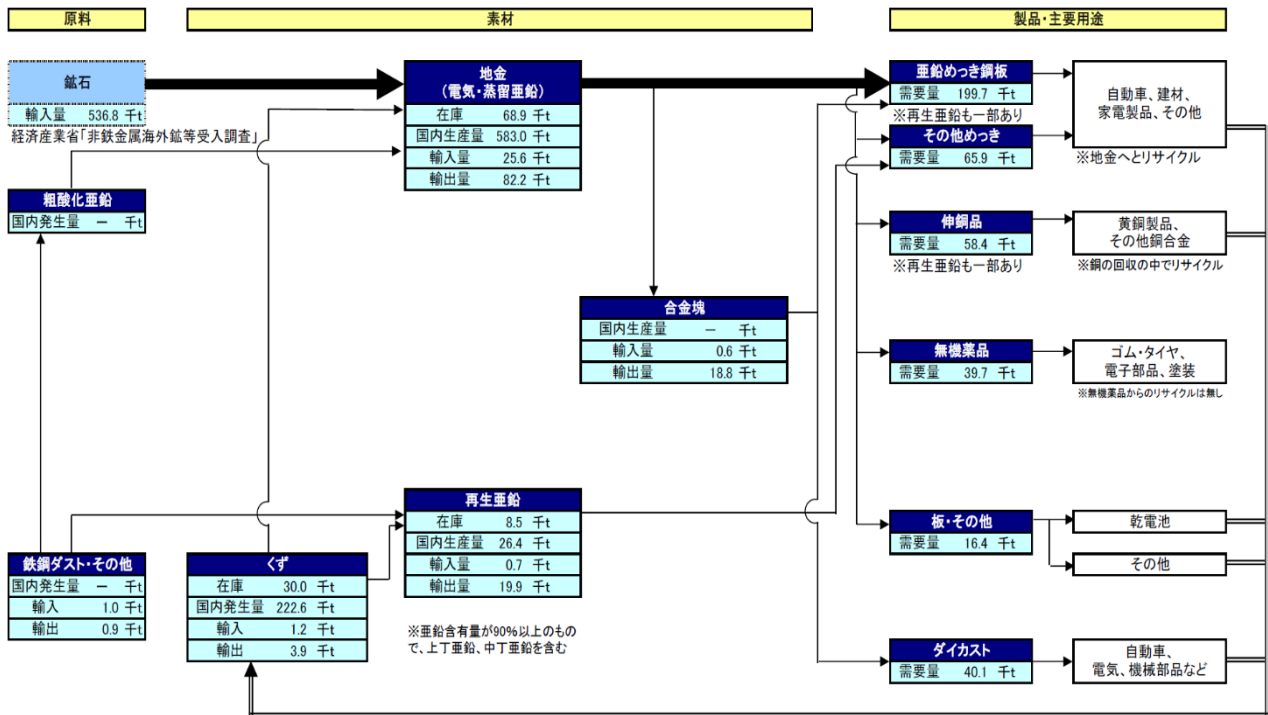
Element name	Unit	Fly ash (37 data)	Molten fly ash (149 data)
Zn	mg/kg (dry)	7,700	31,000
Pb	mg/kg (dry)	1,400	8,600
Cd	mg/kg (dry)	62	290
Cu	mg/kg (dry)	1,300	2,500
Cr	mg/kg (dry)	330	380
Hg	mg/kg (dry)	4.2	5.3

我が国における 2014 年の Zn、Pb のマテリアルフロー^{27)、28)}をそれぞれ Fig. 1-10、Fig. 1-11 に示す。

Zn の年間生産量は 58.3 万 t であり、主要な用途は、亜鉛めっき鋼板や防食塗料等のめっき製品、真鍮、青銅等の伸銅品（銅合金）、酸化亜鉛や塩化亜鉛としての無機薬品及び自動車や家電製品向けのダイキャストとなっている。鉱石は全量輸入している。リサイクルは、めっき工程で発生するドロス、滓類や製鋼用電気炉で発生するダスト等について行われているが、リサイクル率は 28%と低い状況にある。

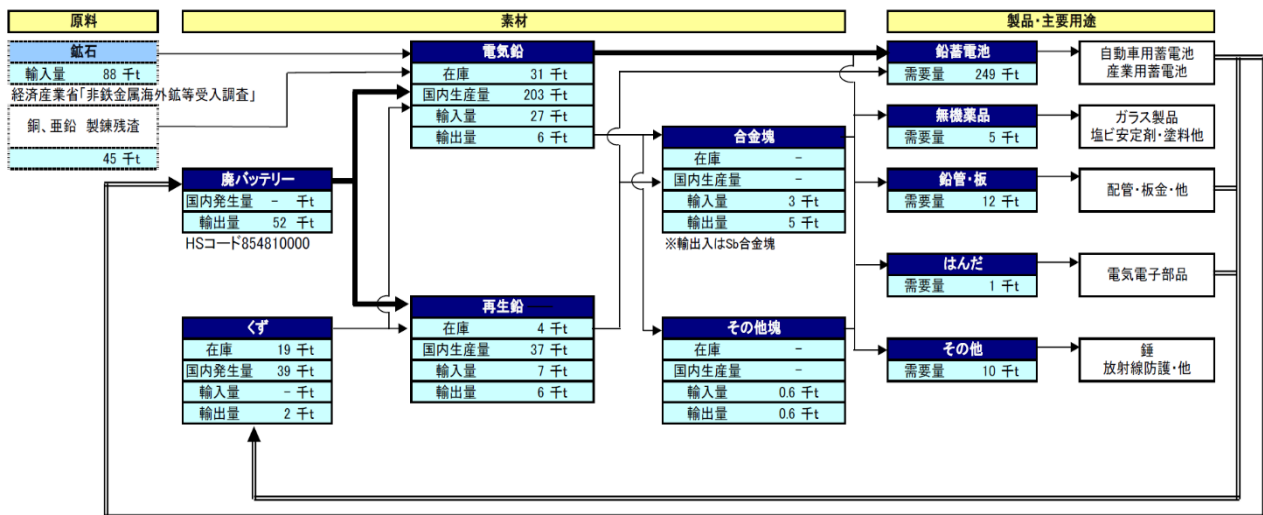
Pb の年間生産量は 20.3 万 t であり、用途は約 90%がモビリティ用、産業用の鉛蓄電池であり、その他の約 10%が鉛管（水道管）、塩ビ安定剤、ガラス製品（クリスタルガラス）、医療用の放射線遮蔽材及びはんだ等に使用されている。鉱石は Zn と同様、全量輸入している。リサイクル率は、廃バッテリーの回収システムが存在するため、他の非鉄金属より高く 59%となっているが、近年は、廃バッテリーが韓国に高額で買い取られ、韓国への輸出が増加しているため、低下傾向にある。

Table 1-5 に、我が国での年間の都市ごみ焼却残さ 448 万 t を全て熔融処理し、焼却残さ中の Zn、Pb を 100%熔融飛灰として回収して山元還元した場合の生産量試算結果を示す。焼却残さの 75%を焼却灰、25%を飛灰とし、焼却灰中の Zn、Pb 濃度は 22 サンプルの分析平均値を、飛灰中の Zn、Pb 濃度は Table 1-4 の値を用いた。山元還元による年間生産量は Zn で約 3.5 万 t、Pb 約 0.7 万 t となり、国内生産量のそれぞれ 6.0%、3.5%に相当する結果となった。金属資源が有限であることは紛れもない事実であり、Zn、Pb の可採年数が 2010 年時点でそれぞれ 17.6 年、20.4 年と推算されている状況の中²⁹⁾、資源産出国ではない我が国は、焼却残さを貴重な「都市鉱山」と考え³⁰⁾、含まれる重金属等の金属資源を有効活用していくことが今後必要になると考える。



※純分率: 鉄鋼ダスト・その他30%、地金(塊)100%、くず100%、合金塊(合金地金)95%、再生亜鉛100%

Fig. 1-10 Annual material flow of Zn in Japan [2014]²⁷⁾



※純分換算率: 鉛地金100%、くず100%、再生鉛100%、合金塊・その他塊96%、廃バッテリー53%

Fig. 1-11 Annual material flow of Pb in Japan [2014]²⁸⁾

Table 1-5 Estimated annual production of Zn, Pb in the minehead recycling of all amounts of heavy metals contained in municipal waste incineration ash

Element Name	Bottom ash		Fly ash		Production of minehead recycle	National production	Ratio to national production
	Content	Contained amount	Content	Contained amount			
	mg/kg(dry)	t/year	mg/kg(dry)	t/year	t/year	t/year	%
Zn	2,700	9,072	7,700	25,872	34,944	583,000	6.0
Pb	700	2,352	1,400	4,704	7,056	203,000	3.5

溶融技術を、都市ごみ焼却残さの山元還元のための技術として適用するためには、溶融炉での重金属の揮散分離効率をいかに高められるかが重要となる (Fig. 1-12)。それにより、溶融スラグは重金属濃度が低下し、土木資材に有効利用する際の環境汚染リスクが極少化されると共に、溶融飛灰は重金属濃度が増加し、重金属鉱石としての価値が上がり、山元還元が容易になる。そこで、都市ごみ焼却残さを試験対象とし、第 2 章では溶融炉内での重金属の揮散特性に関する基礎研究を、第 3 章では溶融スラグからの重金属の溶出特性に関する基礎研究をそれぞれ行った。

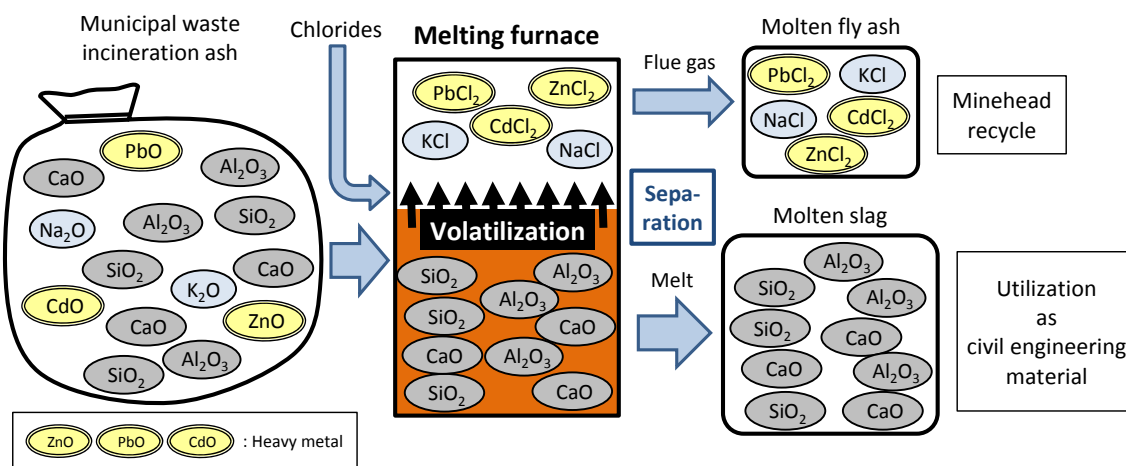


Fig. 1-12 Image of element separation using melting technique in Case 1

1-3-2 [ケース 2] 東日本大震災でのセシウム除染における除染土壌等の減容化

2011 年 3 月に発生した東日本大震災に伴う福島第一原発の事故により、放射性物質が広範囲に拡散し、東日本の一部地域の環境を汚染した。放出された可能性のある放射性核種としては、セシウム 134、137、ヨウ素 131、プルトニウム 238、239、240 及びストロンチウム 89、90 が考えられたが、ヨウ素は半減期が約 8 日と短いために、現在はほとんど存在せず、プ

トニウム、ストロンチウムについても文部科学省が行った調査³¹⁾において、セシウム沈着量の最高値が検出された箇所における 50 年積算実効線量（50 年間滞在した場合に生じる、土壌からの再浮遊に由来する吸入被ばく及び土壌からの外部被ばく線量の積算値）が非常に小さいことが確認されたため、除染において着目すべき放射性物質は放射性セシウム（以下、放射性 Cs）のみであると考えられている。

住宅地や農地（田畑）の除染により除去された汚染物の大部分は、現在、枝葉、草、稲わら等の可燃物と土壌、瓦礫等の不燃物に区分され、保管容器（フレコンバッグ）に収納されて仮置場や除染現場に保管されている。除染の進捗状況としては、2016 年 1 月 31 日時点で、国直轄除染対象の 11 市町村の内、6 市町村で面的除染終了、5 市町村で除染作業中となっている³²⁾。これら除染により除去された土壌、廃棄物等（以下、除染土壌等）は、Fig. 1-13³³⁾に示す通り、福島県内のものについては、可燃物については焼却処理を施した上で、放射能濃度に応じて中間貯蔵施設における貯蔵、管理型処分場での処分が行われることとなる。

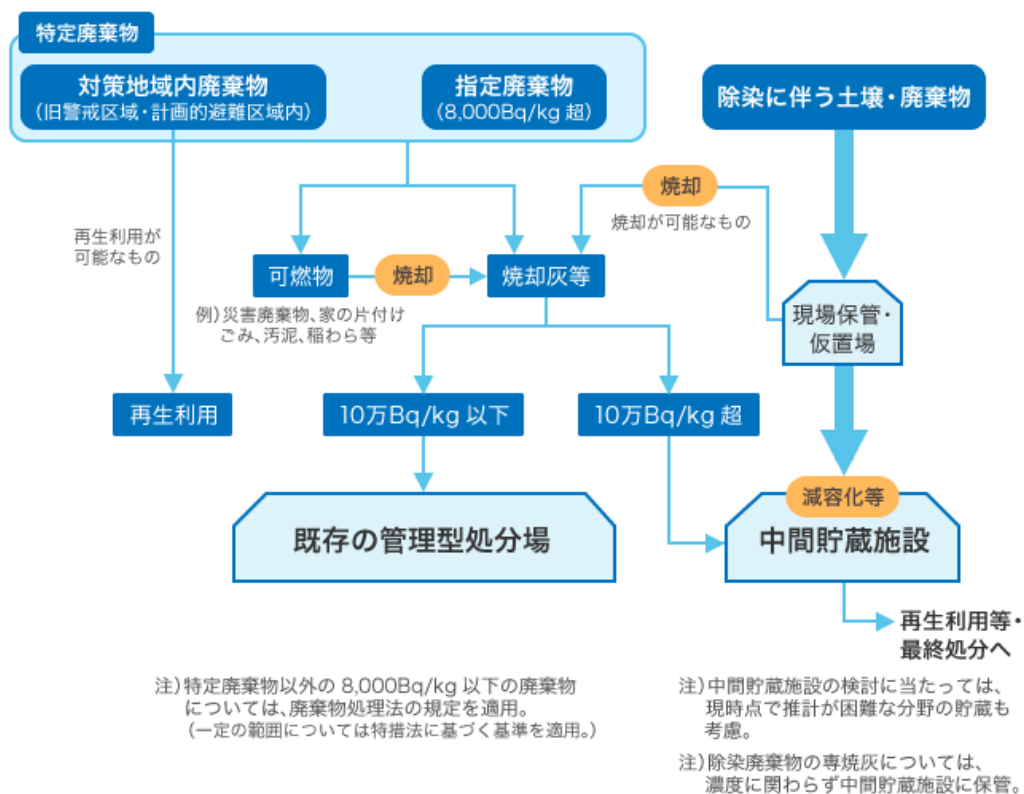


Fig. 1-13 Treatment flow of decontamination soil etc. in Fukushima³³⁾

中間貯蔵施設については、2011 年 10 月に環境省が中間貯蔵施設等の基本的考え方³⁴⁾を示し、2014 年 9 月に福島県知事が、同年 12 月に大熊町・双葉町がそれぞれ建設受入れを表明した。2014 年 11 月には中間貯蔵・環境安全事業株式会社法（改正 JESCO 法）が成立し、国

100%出資の日本環境安全事業株式会社が中間貯蔵施設の整備・運営管理等を行うこととなった。それを受け、2015年3月より、中間貯蔵施設への除染土壌等の搬入（パイロット輸送）が開始された。2016年2月時点で、約3.7万m³の除染土壌等が搬入済となっている³⁵⁾。

一方、改正JESCO法において、中間貯蔵開始後30年以内に福島県外で最終処分を完了させることが国の責務として明記されると共に、その附帯決議において、取組の進捗状況について毎年、国会で報告することが義務付けられた。そのため、2015年7月に11名の学識経験者から構成される中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略検討会が環境省により設置され、今後の県外最終処分に向けた技術開発の方向性が検討された。その取りまとめとして、2016年4月に中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略（以下、技術開発戦略）³⁶⁾が策定された。

福島県内で発生する除染土壌等の量は、Fig. 1-14に示す通り、焼却処理後で東京ドーム（約124万m³）の約13～18倍に相当する約1,600万～2,200万m³と推計されている³⁷⁾。技術開発戦略では、除染土壌等を放射能濃度に応じて減容化処理を行い、放射能濃度の低い「浄化物」と放射能が濃縮された「濃縮物」とに分離し、「浄化物」は再生資材として再生利用し、「濃縮物」のみを県外で最終処分することとしている。減容化処理としては、分級処理と高度処理との組合せが想定されており、高度処理には化学処理（溶媒を用いてCsイオンを抽出、分離）、熱処理（熱によりCsを気化して分離）及び新技術が含まれている。

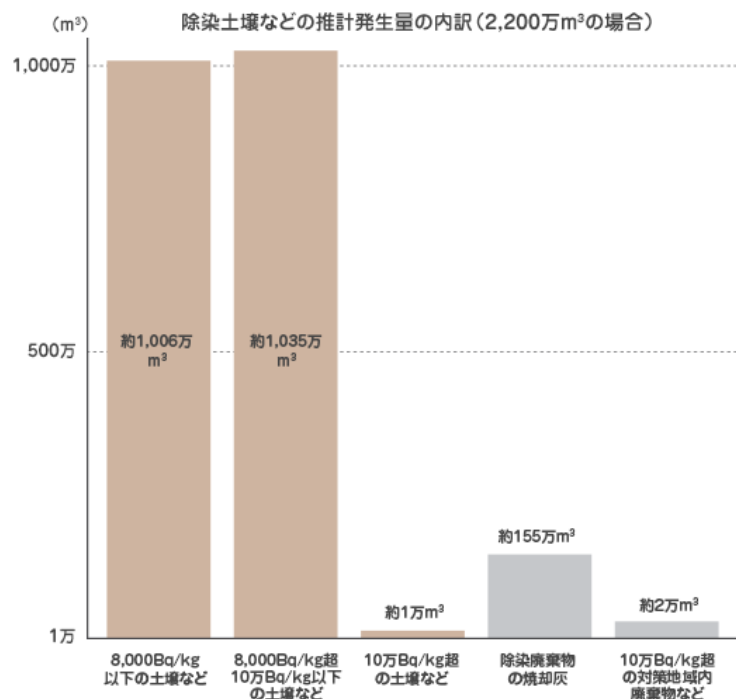


Fig. 1-14 Estimated generation amount of decontamination soil etc. in Fukushima³⁷⁾

その熱処理の一つとして溶融技術が位置付けられており、溶融技術以外には焼成技術と加熱化学処理がある^{38)~40)}。どちらも、塩化揮発等の原理を用いて Cs を揮散、分離させる技術だが、焼成技術は溶融技術よりも塩基度が高い薬剤添加条件で加熱を行い、除染土壌等を溶かさずに Cs を揮散させる点、加熱化学処理は 1,000°C 前後の比較的低い温度で Cs を揮散させる点にそれぞれ特徴を有する。

溶融技術を、除染土壌等の減容化のための技術として適用するためには、溶融炉内で除染土壌等に含まれる極微量の放射性 Cs を、高効率かつ安定的に揮散分離できることが必須となる (Fig. 1-15)。「浄化物」である溶融スラグの放射能濃度が再生利用基準を安定的に満足することができなければ、「浄化物」の全量再生利用が困難となり、最終処分量が増え、30 年以内の県外最終処分に支障をきたすこととなる。そこで、土壌等を試験対象として、溶融炉内での Cs を含むアルカリ金属の揮散特性に関する基礎研究を第 4 章で、プラント実証試験を第 5 章でそれぞれ行った。

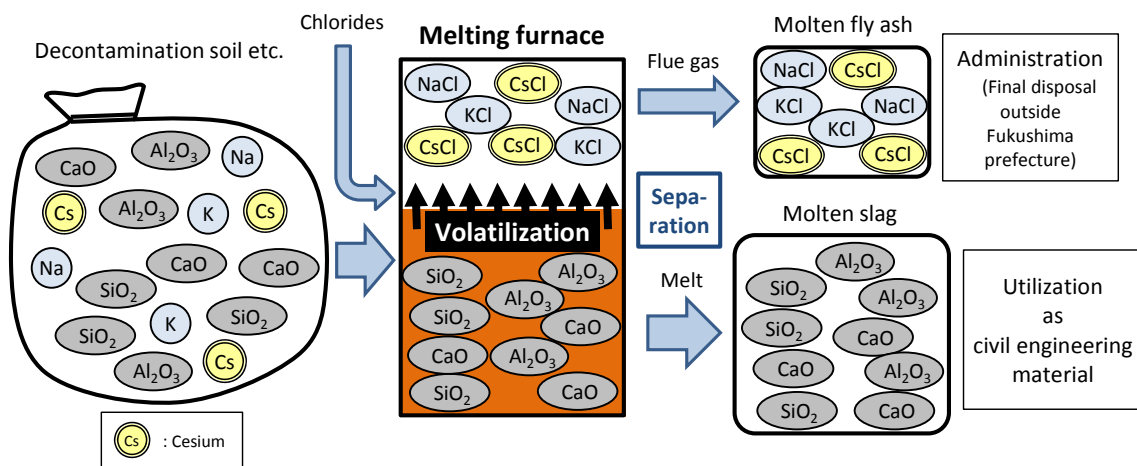


Fig. 1-15 Image of element separation using melting technique in Case 2

1-3-3 [ケース 3] 下水汚泥のリン肥料化

リンは、動物にとっては DNA、ATP、リン脂質、骨等を構成する必須元素であり、植物にとっても肥料三大元素の一つとして成長に欠かせない元素であるため、「いのちの元素」^{41)~43)}とも呼ばれる。

我が国は、リン鉱石を 100% 輸入に頼っている。リンの産出国は中国、モロッコ、米国、ロシア等に集中しており、必然的に輸入相手国も限定される。そのため、産出国が国内供給優先、政情不安等の理由により輸出規制を行うと、我が国のような輸入依存国は安定的なリンの入手ができなくなり、食糧生産に大きな影響を受けることとなる。2005~2014 年におけ

我が国でのリン鉱石の輸入量及び輸入相手国の推移を Fig. 1-16 に、平均輸入価格の推移を Fig. 1-17 にそれぞれ示す⁴⁴⁾。2008 年までは 7~8 万 t が安定的に輸入されていたが、中国が 2008 年、リンの国内供給を優先し、リン鉱石に 135%もの輸出関税を設けたことから、リン鉱石の価格が急騰するいわゆる「リンパニック」が発生し、2009 年以降の輸入量が 3~4 万 t に半減する事態となった。産出国はリンを戦略資源として位置付けている場合が多く、こういった資源ナショナリズム的な動きは、今後も起こる可能性が高いと考えられる。

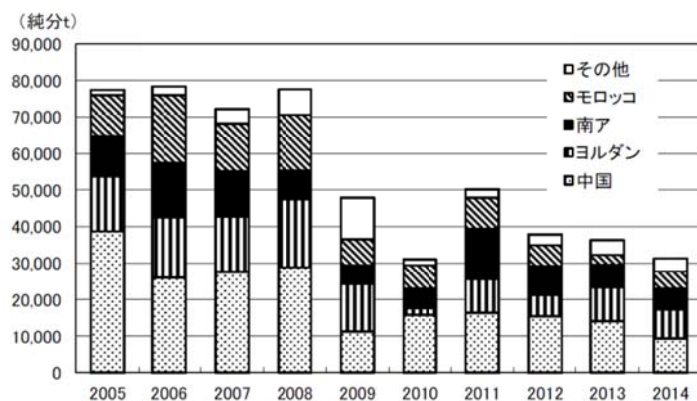


Fig. 1-16 Changes in the import amount of phosphate rock [2005-2014]⁴⁴⁾

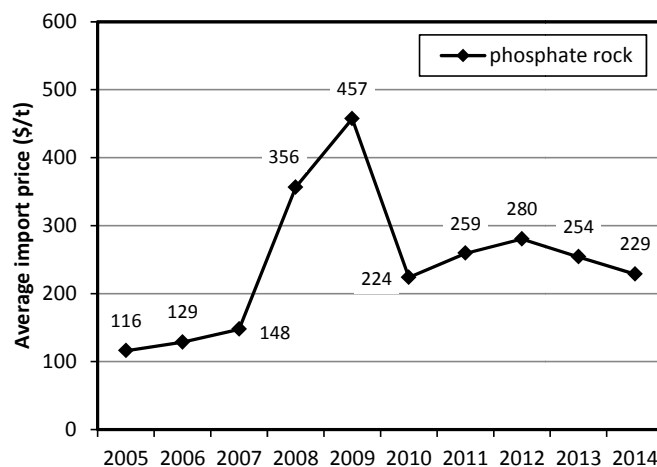


Fig. 1-17 Changes in the import price of phosphate rock [2005-2014]⁴⁴⁾

我が国における 2014 年度のリンのマテリアルフローを Fig. 1-18⁴⁴⁾に示す。国内需要量は 19.1 万 t であり、その約 88%が肥料用、残り約 12%が工業用に使用されている。肥料として農地に施用されたリンの内、約 20%は食物として人間により摂取され、体内利用された後、し尿として下水道放流される。下水中のリンは、下水処理場において活性汚泥処理等の排水処理プロセスを経て、大部分が下水汚泥中に濃縮される。

したがって、国内需要量の 10~20%に相当するリンが下水汚泥に集約されていると推定さ

れる。リン輸入国である我が国が今後もリンを安定利用していくためには、過剰なリン肥料の施用をやめると共に、この下水汚泥に集約されたリンを再利用していくことが重要であると考えられる。現在、岐阜市、鳥取市、福岡市等の公共処理場及び数施設の民間処理場でリンの回収・資源化が行われている。リン回収の実施設が稼働している国は世界でも日本だけである。

Fig. 1-19⁴²⁾に、世界各国の持続的リン利用への取組みとリン資源枯渇への危機意識の比較を示す。欧州は、我が国と同様にリンを輸入に頼っていることから、リン枯渇への危機意識が高く、リン資源化の取組みを積極的に推進している。2010年に Cordell⁴⁵⁾により「リンの持続的利用こそ、世界の食料の安定供給に絶対的に必要である」とのパラダイムが提唱されたのを契機として、2011年にはオランダで Dutch Nutrient Platform が、2013年にはEU全体で European Phosphorus Platform が設立され、政治、経済、行政、産業、社会にまたがる横断的な議論が行われている。技術面では、欧州最大の応用研究機関 Fraunhofer 研究所の Scholz 教授が主催する国際研究プロジェクト Global TraPs やドイツ、オランダ、スイス、フランス等7ヶ国が参加する P-REX プロジェクトにより、実用化を目指した分野横断的な研究開発が行われている。欧州では、下水汚泥中の有害重金属や病原菌等による土壌汚染の懸念から、下水汚泥の埋立ては全面的に禁止、直接農地還元もオランダ、スイスで禁止されており、下水汚泥もしくは下水汚泥焼却灰からの高効率リン回収が検討されている。

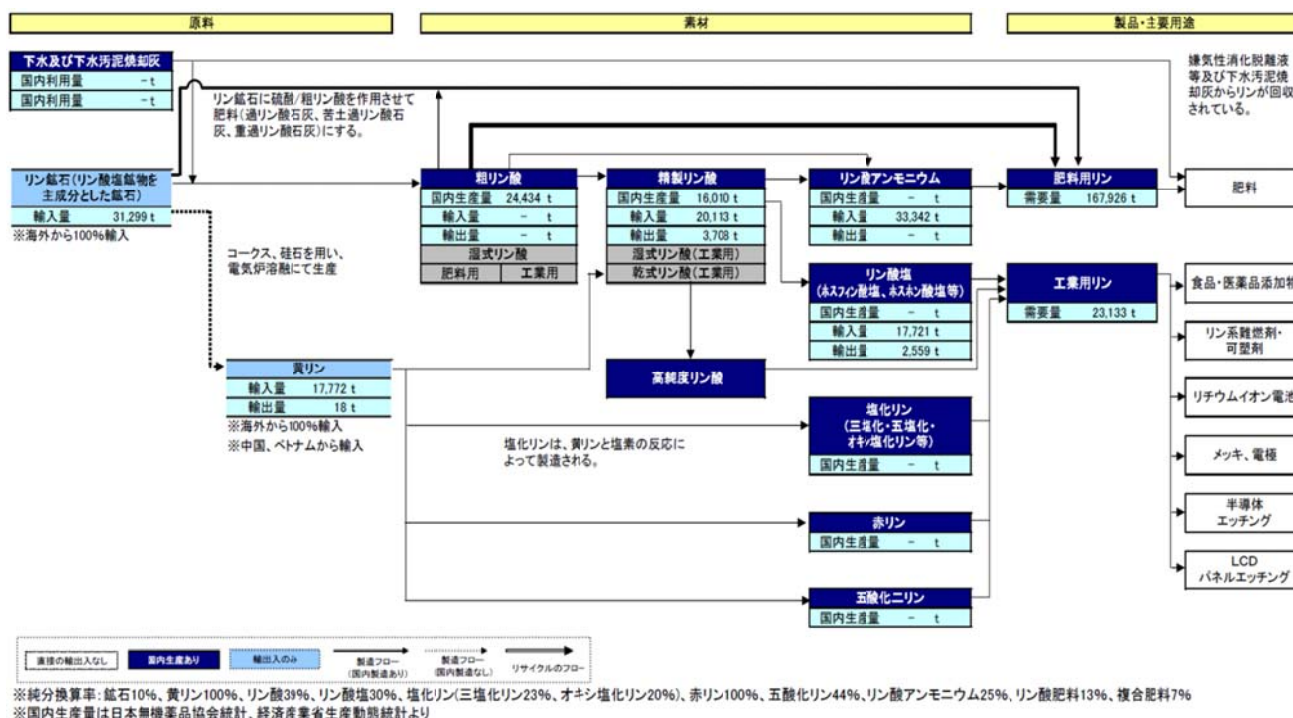


Fig. 1-18 Annual material flow of phosphorus in Japan [2014]⁴⁴⁾

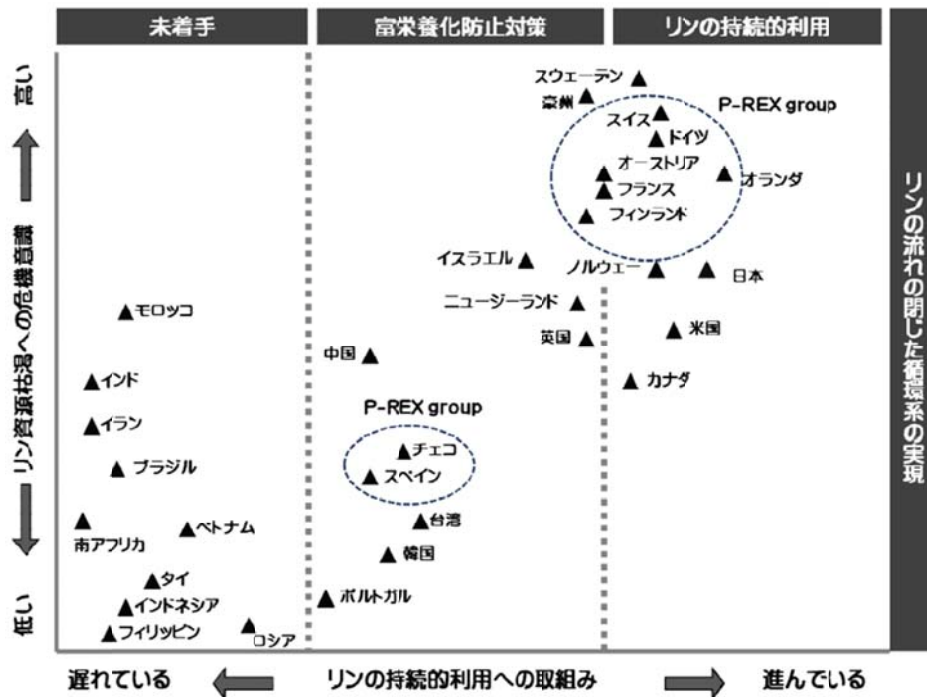


Fig. 1-19 Comparison of the effort of sustainable phosphorus utilization and the crisis awareness of phosphorus depletion in the countries around the world⁴²⁾

下水からリンを回収する技術は、下水中に溶解したリンを回収する HAP 法、MAP 法と、下水汚泥を焼却した焼却灰からリンを回収する灰アルカリ抽出法、熔融法に大別される^{46),47)}。HAP 法は下水に Ca 系薬剤を添加してリン酸イオンをヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ として析出分離する方法、MAP 法は Mg 系薬剤を添加してリン酸イオンをリン酸マグネシウムアンモニウム MgNH_4PO_4 として析出分離する方法である。灰アルカリ抽出法は下水汚泥焼却灰を NaOH 溶液中で攪拌してリンを溶出させ、分離する方法である。それに対し、熔融法は、下水汚泥を高温で溶かし、有害重金属は揮散分離、病原菌は分解除去し、生成物である熔融スラグを直接リン肥料として全量利用する方法である。そのため、他方式と比較してリン回収率が高いという特長を有する。

熔融技術を、下水汚泥のリン肥料化のための技術として適用するためには、熔融炉内で、肥料の有害成分となる重金属を揮散除去すると同時に、肥料成分であるリンを揮散させずに熔融スラグに固定化することが重要となる (Fig. 1-20)。そこで、下水汚泥もしくは下水汚泥焼却灰を試験対象として、熔融炉内でのリンと重金属の分離に関する基礎研究、プラント実証試験及び熔融スラグの肥効性に関する基礎研究を第 7 章で行った。

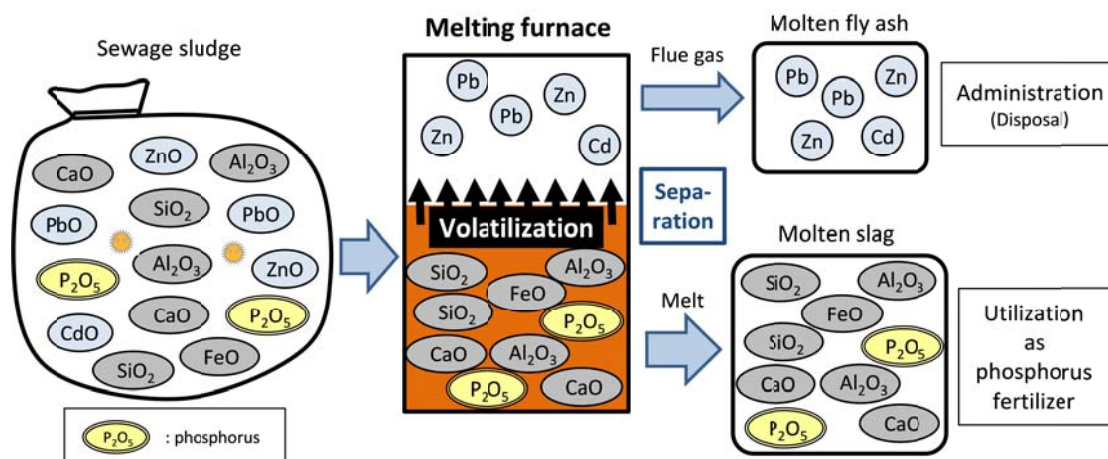


Fig. 1-20 Image of element separation using melting technique in Case 3

1-4 本論文の構成

本論文では、熔融技術の元素分離機能を高めることで適用可能な3ケースのシステムについて、熔融炉内での対象元素の揮散効率を高めるための研究及び生成物である熔融スラグからの対象元素の溶出特性を調査するための研究を行った。

本論文の構成を Fig. 1-21 に示す。本論文は、全7章から構成される。第2章、第3章において、ケース1「都市ごみ焼却残さ中重金属の山元還元」についての検討を、第4章、第5章において、ケース2「東日本大震災でのセシウム除染における除染土壌等の減容化」についての検討を、第6章において、ケース3「下水汚泥のリン肥料化」についての検討をそれぞれ行った。

第2章では、都市ごみ焼却残さを試験対象として、熔融処理におけるPb、Zn等重金属の揮散分離効率を向上するための基礎研究を行った。3種類の都市ごみ焼却残さについて塩化物、可燃物を単独添加もしくは混合添加した条件及び還元性の異なるガス雰囲気条件で実験室レベルでの熔融試験を行い、重金属の揮散挙動を調査した。

第3章では、都市ごみ焼却残さ熔融スラグを試験対象として、環境中でのPb溶出特性を調査するための基礎研究を行った。熔融スラグに各種元素の試薬を添加して再熔融することで作製した様々な組成のスラグについて溶出試験を行い、スラグ組成とPb溶出率との関係を系統的に調査する「薬剤添加試験」、様々な実施設のスラグについて溶出試験を行い、実施設スラグでの組成の影響を直接検証する「実スラグ試験」の2種類の基礎試験を実施した。

第4章では、都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰、土壌を試験対象として、熔融処理におけるCs、K、Na等アルカリ金属の揮散分離効率を向上するための基礎研究を行った。固形物に非放射性Cs₂CO₃試薬を添加した試料について塩化物、可燃物添加時のCs揮散特性を調査す

る「Cs 添加試験」、実際の放射性 Cs を含む試料について揮散特性を調査する「実灰試験」の 2 種類の基礎試験を実施した。

第 5 章では、模擬土壌を主な試験対象として、3 t/日の溶融テストプラントを用いた Cs 揮散分離の実証試験を行った。模擬土壌は、真砂土、ベントナイト、草木類としての腐葉土、おがくずの混合物に非放射性 Cs_2CO_3 試薬を添加したものとした。塩化物添加の効果、可燃物である草木類共存の影響について検証すると共に、Cs 揮散率 99%以上の実証を行った。

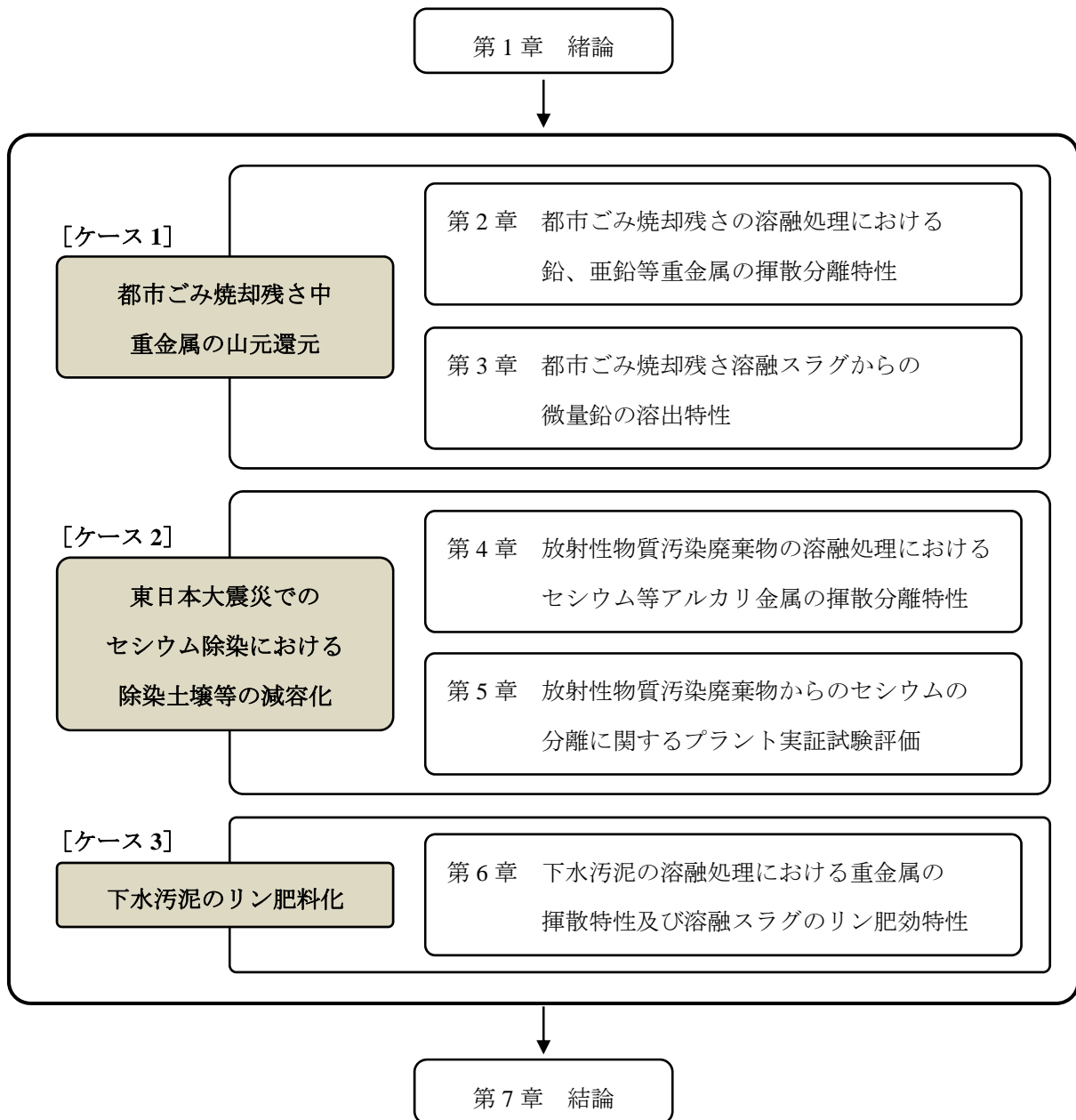


Fig. 1-21 Constitution of this thesis

第 6 章では、下水汚泥焼却灰を試験対象としたリンと重金属の分離に関する基礎研究、下水汚泥を試験対象とした 3 t/日の溶融テストプラントによる実証試験、下水汚泥溶融スラグのリン肥料としての肥効性を調査するための溶出試験、植物生育試験を行った。

第 7 章では、研究の総括を行った。

【第 1 章 参考文献】

- 1) 平山直道：廃棄物ガス化溶融技術の現状と問題点、都市と廃棄物、Vol. 29、No. 10、pp. 427-445 (1999)
- 2) 藤吉秀昭：都市ごみ焼却灰等の溶融処理の経緯と課題、廃棄物学会誌、Vol. 16、No. 2、pp. 98-110 (2005)
- 3) 石川龍一：固形廃棄物処理市場の今後の技術動向、エバラ時報、No. 237、pp. 49-53 (2012)
- 4) 環境省 大臣官房廃棄物・リサイクル対策部 企画課循環型社会推進室：日本の廃棄物処理の歴史と現状 (2014)
- 5) 厚生省：告示第百九十四号「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厚生大臣が定める方法」(平成 4 年 7 月 3 日)
- 6) 古角雅行：特別管理一般廃棄物（飛灰）処理技術の開発、第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 411-413 (1995)
- 7) 古角雅行：飛灰・焼却灰混合溶融処理技術の開発、第 7 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 413-415 (1996)
- 8) 東京都清掃局：平成 7 年度「特別管理一般廃棄物（飛灰）の処理技術に関する共同研究」結果要旨集 (1997)
- 9) 東京都清掃局：平成 8 年度「特別管理一般廃棄物（飛灰）の処理技術に関する共同研究」結果要旨集 - 試験編 -、- F. S. 編 - (1997)
- 10) 古角雅行：灰溶融技術開発の現状と残された課題、第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 pp. 680-682 (1997)
- 11) 朝日新聞、1983 年 11 月 19 日夕刊
- 12) 厚生省 ダイオキシン類発生防止等ガイドライン検討会：ダイオキシン類発生防止等ガイドライン (1990)
- 13) 厚生省 ごみ処理に係るダイオキシン削減対策検討会：ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン - ダイオキシン類削減プログラム - (1997)
- 14) 厚生省：衛環第 21 号部長通知「ごみ処理に係るダイオキシン類の削減対策について」(平

成 9 年 1 月 28 日)

- 15) 厚生省：衛発第 508 号部長通知「一般廃棄物の溶融固化物の再生利用の実施の促進について」(平成 10 年 3 月 26 日)
- 16) 日本工業標準調査会：JIS K 0058-1「スラグ類の化学物質試験方法—第 1 部：溶出量試験方法」(2005)
- 17) 日本工業標準調査会：JIS K 0058-2「スラグ類の化学物質試験方法—第 2 部：含有量試験方法」(2005)
- 18) 日本工業標準調査会：JIS A 5031「一般廃棄物、下水汚泥又はそれらの焼却灰を溶融固化したコンクリート用溶融スラグ骨材」(2006)
- 19) 日本工業標準調査会：JIS A5032「一般廃棄物、下水汚泥又はそれらの焼却灰を溶融固化した道路用溶融スラグ」(2006)
- 20) 環境省：環廃対発第 100319001 号部長通知「環境省所管の補助金等に係る財産処分承認基準の運用(焼却施設に附帯されている灰溶融固化設備の財産処分)について」(平成 22 年 3 月 19 日)
- 21) 社団法人日本産業機械工業会 エコスラグ利用普及センター：循環社会の輪をつなぐごみと下水の溶融スラグ(エコスラグ)有効利用の課題とデータ集 2006 年度版、p. 8-9 (2007)
- 22) 一般社団法人日本産業機械工業会 エコスラグ利用普及委員会：2014 年度版 エコスラグ有効利用の現状とデータ集、p. 12-28、p. 41-50 (2015)
- 23) 財団法人廃棄物研究財団編：特別管理一般廃棄物ばいじん処理マニュアル(特別管理廃棄物シリーズⅢ)、厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課監修、化学工業日報社、p. 101-103 (1993)
- 24) 環境省 HP：廃棄物処理情報／一般廃棄物処理実態調査結果(平成 20～25 年度)、http://www.env.go.jp/recycle/waste_tech/ippan/index.html、参照 2016-02-29
- 25) 環境省：平成 25 年度容器包装リサイクル法に基づく市町村の分別収集及び再商品化の実績について(平成 27 年 3 月 9 日)
- 26) 容器包装リサイクル協会 HP：過去年度 再商品化製品販売実績、http://www.jcpra.or.jp/recycle/related_data/tabid/713/index.php#Tab713、参照 2016-02-29
- 27) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構：3. 鉱物資源マテリアルフロー 2015 亜鉛(Zn)(2015 年 11 月 27 日)
- 28) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構：2. 鉱物資源マテリアルフロー 2015 鉛(Pb)(2015 年 11 月 27 日)

- 29) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構：サプライサイド分析 2010 (3) -鉛・亜鉛- (2010年11月30日)
- 30) 馬場研二：地上資源が地球を救う -都市鉱山を利用するリサイクル社会へ-、技報堂出版 (2008)
- 31) 文部科学省：文部科学省による、プルトニウム、ストロンチウムの核種分析の結果について (平成23年9月30日)
- 32) 環境省：国直轄除染の進捗状況 (平成28年1月31日時点)
- 33) 環境省 HP：放射性物質汚染廃棄物処理情報サイト／福島県における取組み／福島県内の汚染廃棄物の処理フロー、http://shiteihaiki.env.go.jp/initiatives_fukushima/、参照 2016-02-29
- 34) 環境省：東京電力福島第一原子力発電所事故に伴う放射性物質による環境汚染の対処において必要な中間貯蔵施設等の基本的考え方について (平成23年10月29日)
- 35) 環境省 HP：中間貯蔵施設情報サイト／施設の状況・輸送の状況／大熊町の保管場 (ストックヤード)、双葉町の保管場 (ストックヤード) (平成28年2月24日時点)、<http://josen.env.go.jp/chukanchozou/situation/>、参照 2016-02-29
- 36) 環境省：中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略 (平成28年4月)
- 37) 環境省 HP：中間貯蔵施設情報サイト／中間貯蔵施設の概要、<http://josen.env.go.jp/chukanchozou/about/>、参照 2016-02-29
- 38) 釜田陽介：熔融技術による様々な固形物からのセシウム高効率分離、環境放射能除染学会第11回講演会予稿集、pp. 34-54 (2016)
- 39) 本間健一：乾式 Cs 除去技術の概要と飯舘村蔵平における仮設資材化実証調査委託業務について、環境放射能除染学会第11回講演会予稿集、pp. 19-33 (2016)
- 40) 小倉正裕：加熱化学処理によるセシウムの揮散除去、環境放射能除染学会第11回講演会予稿集、pp. 55-76 (2016)
- 41) 大竹久夫、長坂徹也、松八重一代、黒田章夫、橋本光史：リン資源枯渇危機とはなにかーリンはいのちの元素ー (阪大リーブル 029)、大阪大学出版会 (2009)
- 42) 大竹久夫：持続的リン利用 -人類の新たなグローバル問題と世界の動き-、再生と利用、Vol. 37、No. 139、pp. 6-12 (2013)
- 43) 大竹久夫：リンリファイナリー技術、生物工学、Vol. 90、No. 8、pp. 465-469 (2012)
- 44) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構：31. 鉱物資源マテリアルフロー2015 リン (P) (2015年11月27日)
- 45) D. Cordell: The Story of Phosphorus (2010)

- 46) 国土交通省都市・地域整備局下水道部：下水道におけるリン資源化の手引き、pp. 23-34 (2010)
- 47) 萩野隆生、平島剛：下水汚泥からのリン回収プロセスの開発、環境資源工学、Vol. 52、No. 4、pp. 172-182 (2005)

第2章 都市ごみ焼却残さの熔融処理における鉛、亜鉛等重金属の揮散分離特性

2-1 はじめに

熔融技術は、固形物に塩化物、可燃物を共存させて処理することにより、低沸点の重金属を塩化揮発、還元揮発の原理に基づいて炉内で揮散させて分離し、熔融飛灰中に濃縮することができる。都市ごみ焼却残さを、この元素分離機能を促進させる条件で熔融処理し、焼却残さに含まれる Pb、Zn 等の重金属を高効率に揮散分離することができれば、熔融飛灰を高品位の重金属鉱石として山元還元（非鉄金属原料化）利用することができる。また、熔融スラグも重金属含有濃度が低下し、環境汚染リスクの低い土木資材として有効利用することができる。

本章では、熔融技術を元素分離ケース 1「都市ごみ焼却残さ中重金属の山元還元」(Fig. 2-1)に適用することを目的として、3 種類の都市ごみ焼却残さについて重金属の揮散分離効率を向上するための基礎研究を行った。塩化物、可燃物を単独添加もしくは混合添加した条件及び還元性の異なるガス雰囲気条件において実験室レベルでの熔融試験を行い、塩化揮発、還元揮発による Pb、Zn の揮散特性について調査を行った。

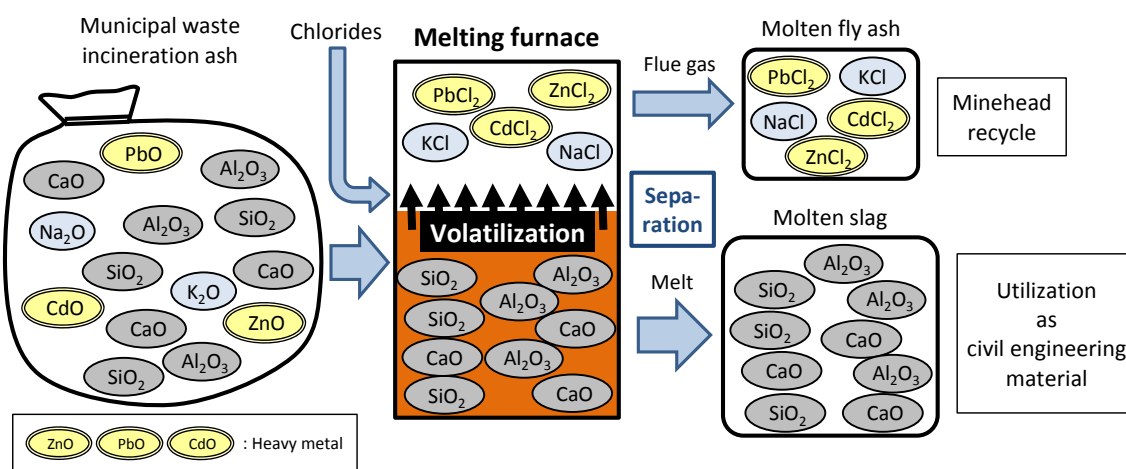


Fig. 2-1 Element separation Case1

“Minehead recycling of heavy metals contained in municipal waste incineration ash”

2-2 塩化揮発を用いた重金属の分離に関する既往の知見

塩化揮発を用いた重金属の分離については、過去に様々な工業利用、研究が行われている。古くは、江戸時代、佐渡金山での金製錬において「焼金法」という手法が使われており、自然金に海塩を混ぜて土器の中で半日程度焼く作業を繰り返すことで、不純物である銀等が分離され、純度の高い金を得られることが経験的に知られていた^{1), 2)}。

塩化揮発法として本格的な工業利用が行われたのは 1960 年代以降である。光和精鉱（当時）の戸畑工場において、硫化鉄鉱から硫酸を製造する際に残さとして発生する硫酸焼鉱を脱銅して製鉄原料化する施設（Fig. 2-2³⁾）が 1963 年に完成し、実操業を開始した。硫酸焼鉱に塩化剤として CaCl_2 を添加し、ペレット化して $1,250^\circ\text{C}$ で加熱することで、 Fe_2O_3 から Cu 、 Pb 、 Zn 等の重金属を分離し、 Fe_2O_3 は製鉄原料として、 Cu は銅精錬原料として活用した。半田ら⁴⁾、⁵⁾は、塩化揮発の燃料源として、従来の高炉ガスから立地的に制約されない重油の適用を検討するための基礎試験及びプラント実証試験を行い、雰囲気中の O_2 分圧を 7% 以上にするこ
とで水蒸気、未燃水素の悪影響が緩和され、重油燃料の適用が可能であることを示した。矢沢ら⁶⁾は、硫酸焼鉱からの Cu 、 Zn の塩化揮発について熱力学的検討と基礎試験を行い、塩化揮発においては雰囲気中の H_2O 、 SO_2 分圧は低い方が良く、 SO_2 の悪影響抑制のためには $600 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度域を急速に通過させる急速加熱が有効であること等を報告した。

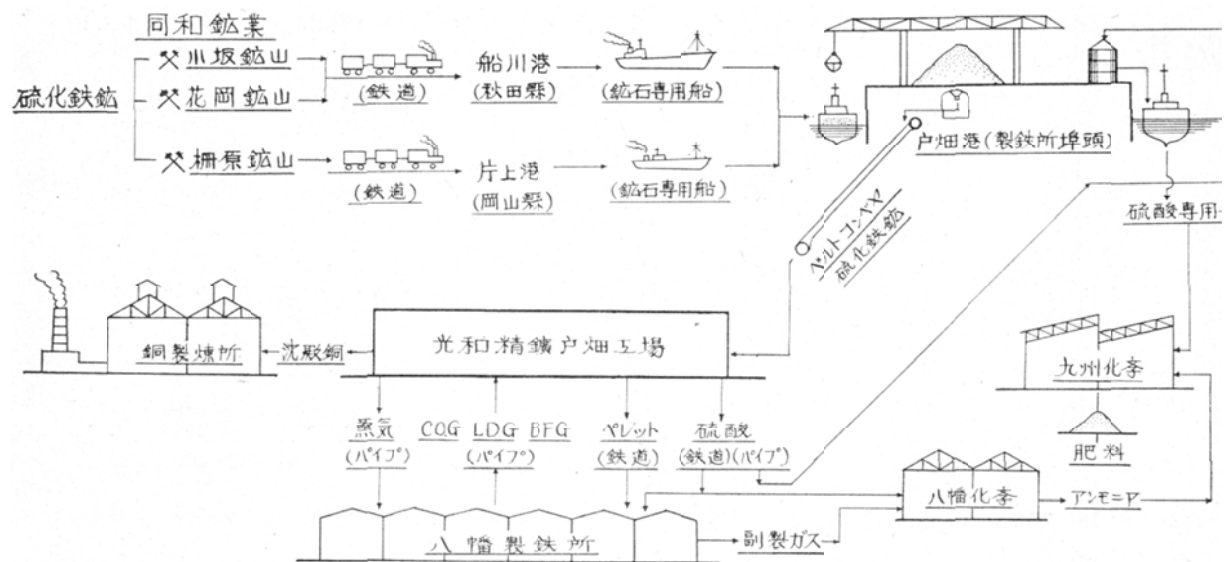


Fig. 2-2 Business summary of Tobata factory (Kowa Seiko Co., Ltd.)³⁾

他の塩化揮発活用法としては、粗銅の精製における Pb 等の除去⁷⁾、低品位錫鉱・錫カラミの塩化揮発製錬⁸⁾、⁹⁾、含 $\text{Cr} \cdot \text{Ni}$ 鉄鉱石の製錬における Ni の除去¹⁰⁾、砂鉄製錬において発生するバナジウムスラグからの V の抽出¹¹⁾、¹²⁾等について検討がなされた。岡元¹³⁾は、これらプロセスへの塩化揮発の適用に関する現状をまとめ、雰囲気調節が自由にできる装置が完成するならば塩化揮発が新しい展開をする可能性があること、塩化揮発の致命的欠点であった装置材料の腐食問題は材料開発により解消、軽減の傾向にあること等を報告した。

また、これらの工業利用と同時期に、塩化揮発のメカニズムに関しても様々な研究が行われた。江島ら¹⁴⁾は、固体塩化剤として最も使用されていた CaCl_2 の酸化反応に関する研究を

行った。その結果、Eq. (2-1)に示す CaCl_2 の酸化反応は固体、液体の温度領域によらず反応量と時間が比例する 0 次の反応（反応速度定数 k が一定の反応）であること、水蒸気を添加すると Eq. (2-2)、(2-3)により酸化反応が促進され、生成物は大部分が HCl となること等を報告した。



野口ら^{15), 16)}は空気、水蒸気雰囲気中における CaCl_2 、 NaCl の酸化反応について研究を行い、水蒸気雰囲気の方が空気雰囲気よりも酸化されやすいこと、 CaCl_2 の方が NaCl よりも酸化されやすいこと、 SiO_2 の共存により酸化反応が促進されること等を示した。大竹ら¹⁷⁾は CaCl_2 を始めとした様々なアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩の水蒸気雰囲気中での酸化反応に及ぼす酸性固体の共存影響について熱重量分析装置を用いた研究を行い、 CaO 、 MgO 等の塩基性固体が共存しても酸化反応は促進されないが、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Clay 等の酸性固体が共存することで顕著に酸化反応が著しく促進されること等を示した。小林ら^{18), 19)}は、 HCl ガスによる CuO の塩化揮発に対して熱重量分析装置を用いた研究を行い、塩化揮発は、① $\text{HCl}(\text{g})$ の拡散・吸着、② $\text{CuCl}_2(\text{s})$ の生成、③ $\text{CuCl}_2(\text{s})$ の $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{l})$ への分解、④ $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{l})$ の蒸発の順で進行し、雰囲気条件により $\text{HCl}(\text{g})$ の拡散と $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{l})$ の蒸発の二つの律速過程が存在すること等を示した。

1990 年代以降においては、循環型社会の構築に向けた各種リサイクル法が制定され、廃棄物のリサイクルが盛んになったことから、塩化揮発を用いて廃棄物から重金属等を高効率に分離、リサイクルするための様々な研究が行われた。

中山ら^{20)~22)}は、都市ごみ溶融飛灰から Pb 、 Zn 、 Cu 等の重金属を分離するための研究を行い、 900°C 、窒素雰囲気下で HCl ガスと反応させることで 98%以上の Pb 、 Zn を揮散分離できること、溶融飛灰中に未燃炭素が存在すると塩素化反応と還元反応が併発的に起こるため重金属の揮散率が増加すること、塩化揮発を 13.3 hPa の減圧下で行うことにより 600°C の低温でも Pb 、 Zn をほぼ 100%揮散させることができること等を報告した。野中ら^{23), 24)}も、都市ごみ溶融飛灰からの窒素雰囲気下での Pb 、 Zn の分離について研究を行い、 Pb はポリ塩化ビニル (PVC) の添加により 90%以上の揮散が可能であること、 Zn は化合物形態により揮散特性が異なり、硫化物やケイ酸塩の形態の場合は PVC のみの添加では揮散率が低く、さらにフェノールフタレイン由来の炭素を添加することで 90%以上の揮散率が得られること等を報告

した。野中ら^{25), 26)}は超硬工具等の合金スクラップから W、Co を回収する際に発生する浸出残さを対象とした Ta、Nb 等レアメタルの分離についても研究を行い、Cl₂ 気流中で炭素未添加の 1 段目、炭素添加の 2 段目の 2 段階処理を行うことで Ta と Nb の選択的回収が可能であることを報告した。景山ら^{27), 28)}は都市ごみ溶融スラグからの Pb の分離に関する研究を行い、N₂-HCl 雰囲気での Pb 揮発速度は N₂-O₂ 雰囲気よりも大きく HCl 分圧に比例すること、塩基度が高いスラグほど Pb 揮発速度が大きいこと、CaCl₂ や CaS の添加によっても Pb の揮散が促進されること等を報告した。寺門ら^{29), 30)}は、液晶ディスプレイ用電極として用いられるインジウムスズ酸化物 (ITO) 及び歯科用貴金属合金のリサイクル工程で発生する金属泥を対象とした In の分離に関する研究を行い、塩化剤として NH₄Cl を添加することにより ITO については 800°C で、金属泥については 400°C で In を 80% 程度揮散させることが可能であること、さらに炭素を添加することで In の揮散が促進されること、ITO を粉砕するとメカノケミカル効果等により In の揮散が抑制されること等を報告した。

2-3 試料

2-3-1 基材

基材には、3 種類の都市ごみ焼却残さを用いた。いずれも、ストーカ式都市ごみ焼却炉から排出された焼却残さである。焼却残さ A は焼却主灰（以下、焼却灰）、焼却残さ B は焼却灰に Pb 揮散挙動を明確化するために PbO 試薬を内数、重量基準で 0.5% 添加したもの、焼却残さ C は焼却灰と飛灰を排出重量比率（焼却灰：飛灰＝73：27）に応じて混合した混合灰である。2 mm 以上の粗粒物は乳鉢で粉砕し、全体を 2 mm 未満に調整して基材とした。

Table 2-1 に、基材の組成分析結果を示す。分析方法は次の通りとした。Si は JIS K 0101 (1998) に準拠して行った。試料を硝酸、過塩素酸で加熱分解し SiO₂、Al₂O₃ 以外を溶解した後、懸濁液を 5B ろ紙でろ過して固液分離を行った。得られた固体をろ紙ごと 1,000°C で 1 時間燃焼した後、フッ化水素酸で SiO₂ のみを加熱揮散させ、その減少重量から濃度を算出した。Ca、Al、Fe、Na、K、Zn、Pb は底質調査方法（H24 環水大水発 120725002 号）に準拠して行った。試料を硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸で加熱分解（Al のみ更にピロ硫酸ナトリウムで加熱融解）し、ICP 発光分光分析計（(株)リガク、CIROS-120）により定量した。Cl は JIS R 5202 21 (1996) に準拠し、硝酸、過酸化水素で加熱分解し、吸光光度計（(株)日立製作所、U-1500）により定量した。未燃 C は試料 0.1 g を塩酸（1+1）20 mL 中で 1 時間加熱して炭酸塩を除去し、固液分離、乾燥を行った後、炭素・硫黄分析装置（LECO ジャパン(株)、CS230）により定量した。

主要組成については、3 基材とも同様であり、SiO₂、CaO が 30% 前後、Al₂O₃ が 10～15%、FeO が 3% 前後であった。Na、K、Zn、S、Cl 濃度については、飛灰を混合した焼却残さ C が

他の基材よりも高かった。Pb 濃度については、PbO 試薬を添加した焼却残さ B、飛灰を混合した焼却残さ C が焼却残さ A よりも高かった。

Table 2-1 Composition of base material

Name	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	Na	K	Zn	Pb	S	Cl	UC*
	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	mg/kg (dry)	mg/kg (dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)
Incineration ash A	34.6	26.1	13.8	2.7	2.8	1.7	2,500	130	0.49	1.4	0.43
Incineration ash B	28.9	29.4	14.1	3.7	3.8	2.0	2,800	4,700	0.48	1.6	0.42
Incineration ash C	31.4	25.3	14.0	3.9	3.6	2.2	11,800	2,300	0.78	4.8	0.17

*UC : Unburned carbon

2-3-2 揮散促進剤

Pb、Zn の揮散を促進させるための揮散促進剤（以下、揮散剤）として、塩化揮発を促進する塩化物と還元揮発を促進する可燃物の 2 種類を用いた。塩化物には、CaCl₂、NaCl 試薬（シグマアルドリッチジャパン(株)、特級）を用いた。可燃物には、活性炭試薬（シグマアルドリッチジャパン(株)、特級）、ポリエチレン（以下、PE）、RPF（Refuse Paper & Plastic Fuel）を用いた。PE は LDPE 製広口ボトル、RPF は紙主体の原料から製造された市販の RPF であり、それぞれ 2 mm 未満に切断して供試した。

Table 2-2 に、可燃物の組成分析結果を示す。分析方法は次の通りとした。水分、灰分、揮発分、固定炭素は JIS M 8812 に準拠して行った。水分は 105℃、2 時間、灰分は 815℃、2 時間の加熱前後の重量変化から、揮発分は空気との接触を避けて 900℃、7 分間の加熱前後の重量変化からそれぞれ算出した。固定炭素は水分、灰分、揮発分の残りとして算出した。C、H、N は CHN コーダ((株)パーキンエルマー、2400 II)により定量した。S、Cl は JIS M 8813 (2004) に準拠して行った。エシユカ合剤 (MgO と Na₂CO₃ の混合物) で加熱融解し、S については ICP 発光分光分析計 ((株)リガク、CIROS-120) により、Cl については吸光光度計 ((株)日立製作所、U-1500) により定量した。O は可燃分 (揮発分と固定炭素の合計値) から C、H、N、S、Cl を差し引いて算出した。

活性炭の可燃分は大部分が固定炭素であったのに対し、PE、RPF の可燃分は揮発分の割合が高く、固定炭素の序列は [活性炭 >> RPF > PE] となった。

Table 2-2 Composition of combustible

Name	Moisture	Ash	Volatile matter	Fixed carbon	C	H	N	O	T-S	T-Cl
	%	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)
Activated carbon (AC)	3.1	2.0	23.3	74.7	75.3	2.0	0.1	20.5	0.07	0.06
PE	<0.1	<0.1	99.8	0.2	84.3	12.8	<0.1	2.8	<0.01	0.06
RPF	8.9	4.2	88.3	7.5	65.1	8.4	0.7	21.4	0.01	0.14

2-4 試験条件

2-4-1 熱重量分析 (TG/DTA 分析)

溶融試験を行う前に、塩化揮発における塩素系ガスの発生挙動を把握するため、熱重量分析を行った。Table 2-3 に、試験条件を示す。CaCl₂ 試薬のみで分析を行った上で、焼却残さ A について CaCl₂ 未添加、添加の 2 条件で分析を行った。

Table 2-3 Test condition [TG/DTA analysis]

No.	Sample	Temperature rise program	Inflow gas
1	CaCl ₂ 100%	Constant velocity (0-1,400°C, 20°C/min)	Air (200mL/min)
2	Incineration ash A 100%		
3	Incineration ash A 80% + CaCl ₂ 20%		

2-4-2 溶融試験

Table 2-4 に、試験条件を示す。固形物の揮散剤を添加した「固形揮散剤添加試験」、雰囲気ガスの還元度を変化させた「還元性ガス添加試験」の 2 種類の試験を行った。

固形揮散剤添加試験では、焼却残さ A・B・C の 3 基材について、まず、CaCl₂ を数水準で添加した条件で試験を行い、塩化揮発による Pb、Zn の揮散促進効果を調査した。焼却残さ B については、NaCl を添加した条件でも試験を行った。次に、活性炭を数水準で添加した条件で試験を行い、還元揮発（単体金属としての揮発）による揮散促進効果を調査した。焼却残さ B については、PE、RPF を添加した条件でも試験を行った。さらに、CaCl₂ と活性炭を混合添加した条件で試験を行い、塩化揮発と還元揮発の複合効果について調査した。焼却残さ B については、CaCl₂ と PE を添加した条件でも試験を行った。加熱温度は共通で 1,350°C とした。

還元性ガス添加試験では、焼却残さ C について、固形揮散剤を添加せずに酸化雰囲気、微

酸化雰囲気、還元雰囲気の3種類の還元性が異なるガスを流通させて試験を行った。酸化雰囲気は大気雰囲気、微酸化雰囲気は回転式表面溶融炉で酸化運転処理する場合の炉出口排ガスを模擬した雰囲気、還元雰囲気は溶融炉で還元運転処理する場合の炉出口排ガスを模擬した雰囲気とした。後者の条件ほど雰囲気ガスの還元性が高い条件となっている。ガス流量、加熱温度は共通で1 L/min(dry)、1,350°Cとした。

Table 2-4 Test condition [Melting test]

(A) Solid volatilization promotor addition test

No.	Base material	Examination contents	Blend ratio of sample (by weight)					Temperature	
			Base material	Volatilization promotor					
				Chloride		Combustible			
				CaCl ₂	NaCl	AC	PE		RPF
1-1	Incineration ash A	Chloride addition	100					1,350°C	
1-2			95	5					
1-3			90	10					
1-4			80	20					
1-5		Combustible addition	95			5			
1-6			90			10			
1-7			80			20			
1-8		Combined addition	80	10		10			
1-9			60	20		20			
2-1	Incineration ash B	Chloride addition	100					1,350°C	
2-2			95	5					
2-3			90	10					
2-4			95		5				
2-5			90		10				
2-6		Combustible addition	95			5			
2-7			90			10			
2-8			95				5		
2-9			90				10		
2-10			95						5
2-11			90						10
2-12		Combined addition	85	5		10			
2-13			80	10		10			
2-14			85	5			10		
2-15			80	10			10		
3-1	Incineration ash C	Chloride addition	100					1,350°C	
3-2			90	10					
3-3		Combustible addition	90			10			
3-4			80	10		10			

(B) Reductive gas addition test

No.	Base material	Examination contents	Blend ratio of sample (by weight)		Gas composition (by volume)	Gas flow rate	Temperature
			Base material	Volatilization promotor			
4-1	Incineration ash C	Oxidative atmosphere	100	0	O ₂ 21%-N ₂ 79%(dry)	1L/min (dry)	1,350°C
4-2		Mild oxidative atmosphere	100	0	O ₂ 1%-CO ₂ 10%-N ₂ 89%(dry) + H ₂ O 30%		
4-3		Reductive atmosphere	100	0	CO 5%-CO ₂ 10%-N ₂ 85%(dry) + H ₂ O 30%		

2-5 試験方法

2-5-1 熱重量分析 (TG/DTA 分析)

水平差動式の熱重量分析装置 ((株)日立ハイテクサイエンス、TG/DTA 6300) を用いて分析を行った。試料を Pt 製サンプル容器に約 10 mg 充填し、分析に供した。リファレンス容器には α -Al₂O₃ を約 10 mg 充填した。キャリアガスとして空気を 200 mL/min 流通させた。昇温プログラムは常温から 1,400°C までの等速昇温とし、昇温速度は 20°C/min とした。DTA のベースラインに多少のドリフトが見られたことから、 α -Al₂O₃ を試料としたブランク条件での DTA 値を差し引いた補正值で結果の評価を行った。

2-5-2 溶融試験

1) 固形揮散剤添加試験

電気マッフル炉を用いて行った。試料を舟形の磁製ボート (W 26 mm×L 90 mm×H 14 mm) に Fig. 2-3 に示す様に充填し、所定温度に調整した電気マッフル炉 ((株)共栄電気炉製作所、SiC ヒータ、炉室空間 W 300 mm×D 400 mm×H 300 mm) (Fig. 2-4) に挿入し、15 分間保持して溶融した。加熱中、炉内ガス雰囲気は、炉下部からの流入空気による自然対流で概ね空気雰囲気に保持した。15 分経過後、磁製ボートを炉内から取出し、空気中で静置して自然冷却した後、スラグを磁製ボートから分離し、各元素の含有濃度を分析した。分析方法は、基材の分析方法と同一とした。溶融前後の重量及び各元素濃度から、Eq. (2-4)により各元素の揮散率を算出した。試験後、磁製ボートに腐食は見られなかった。

$$\text{各元素の揮散率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{スラグ重量} \times \text{スラグ中の各元素濃度}}{\text{試料重量} \times \text{試料中の各元素濃度}} \right) \times 100 \quad (2-4)$$

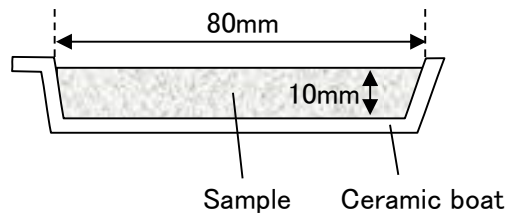


Fig. 2-3 Filled state of sample [Solid volatilization promotor addition test]



(A) Appearance



(B) Inside

Fig. 2-4 Picture of electric muffle furnace [Solid volatilization promotor addition test]

2) 還元性ガス添加試験

電气管状炉を用いて行った。Fig. 2-5 に、試験装置の概要を示す。試料を固形揮散剤添加試験と同様の磁製ボートに充填し、1,350℃で所定のガス雰囲気調整した磁製管の中に挿入し、15分間保持して熔融した。H₂O以外のガス成分については、各成分のボンベガスをマスフローコントローラで流量調整、混合して供給した。H₂Oについては、蒸留水を管状炉入口部にマイクロフィーダを用いて所定量滴下し、炉内で蒸発させて供給した。取出し後の冷却、分析、評価方法は固形揮散剤添加試験と同様とした。

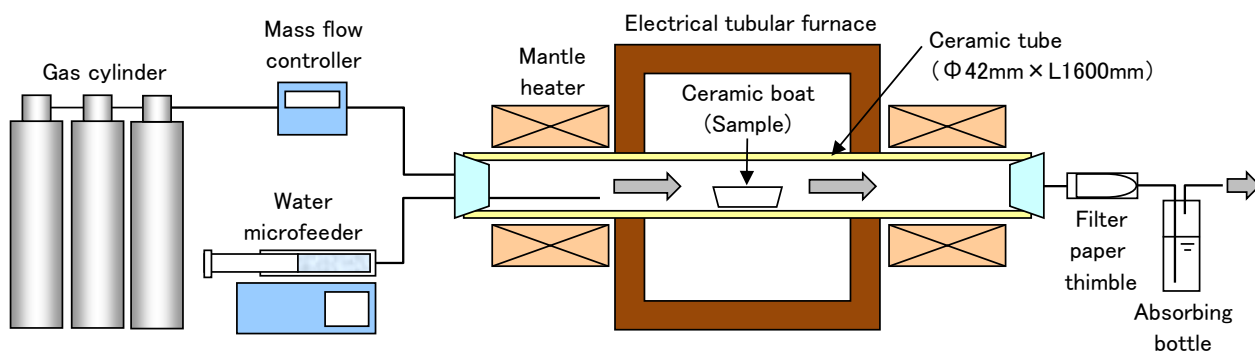


Fig. 2-5 Schematic of experimental apparatus [Reductive gas addition test]

2-6 結果と考察

2-6-1 熱重量分析 (TG/DTA 分析)

Fig. 2-6 に、 CaCl_2 試薬の TG/DTA 分析結果を示す。170°C前後での吸熱ピークと約 10%の重量減少、770°C付近での吸熱ピーク、770~1,200°Cでの約 40%の重量減少が見られた。170°C付近での吸熱ピーク、重量減少は、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の水和物脱離温度が 175°C³¹⁾であることから、試薬の一部が二水和物となっており、その水和物の脱離反応に起因したものと考えられる。770°C付近での吸熱ピークは、 CaCl_2 の融点が純物質では 772°C³¹⁾であることから、 CaCl_2 の融解反応に起因したものと考えられる。770~1,200°Cでの重量減少は、 CaCl_2 から CaO への形態変化による重量減少は 49.5%であることから、前述した Eq. (2-1)の Cl_2 放出反応に起因したものと考えられる。大気雰囲気では、この Cl_2 により塩化揮発が誘発されると推測される。

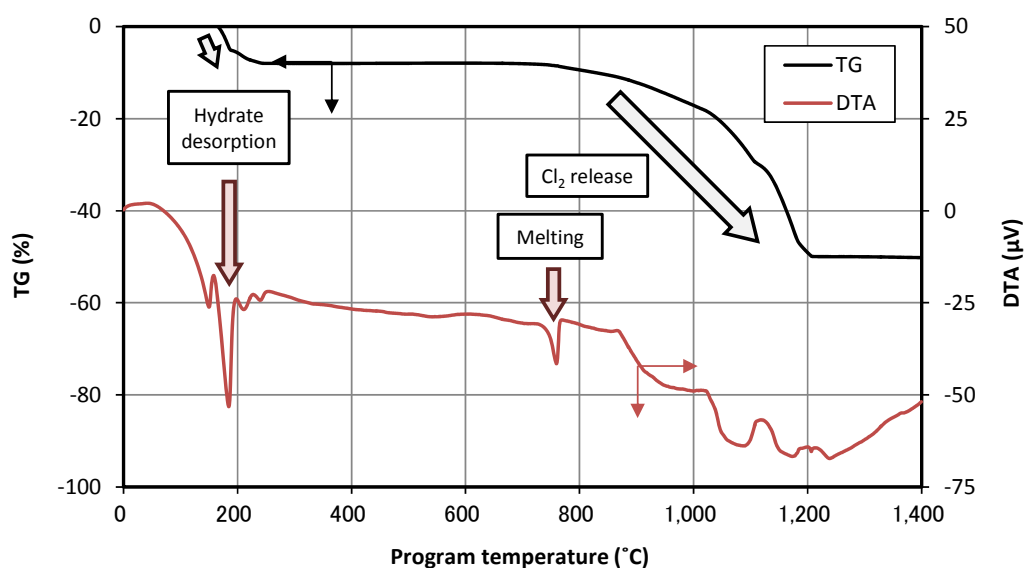
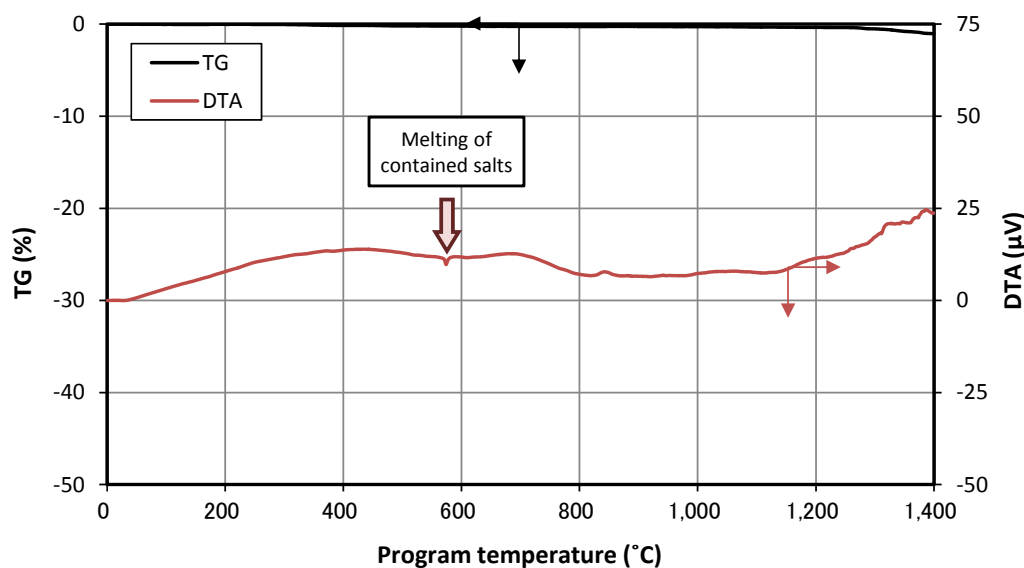
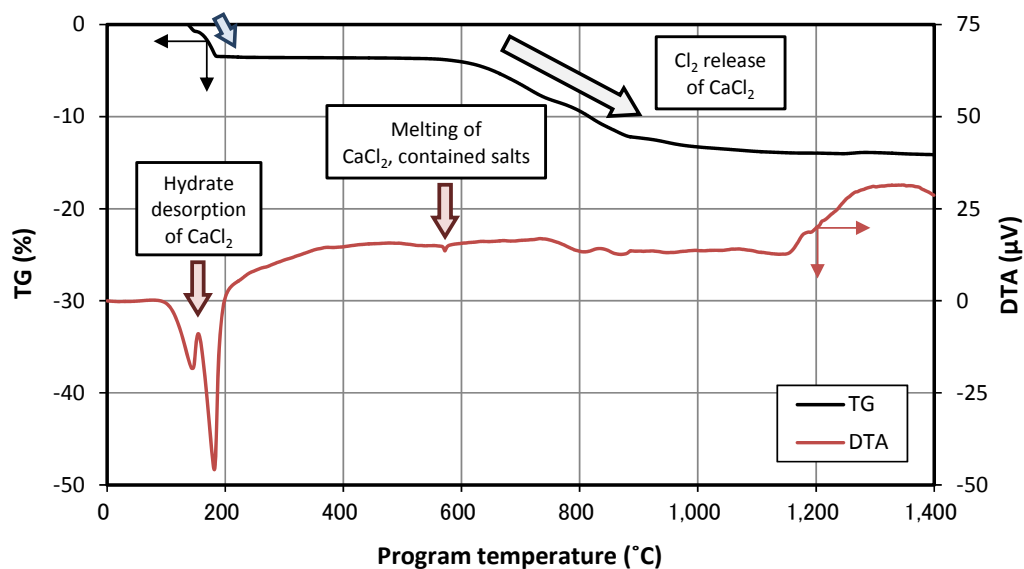


Fig. 2-6 TG/DTA analysis result of CaCl_2 reagent

Fig. 2-7 に、焼却残さ A の TG/DTA 分析結果を示す。薬剤未添加条件では、1,400°Cまで加熱しても重量は 1%程度しか減少しなかった。DTA ピークとしては、570°C付近の吸熱ピークが検出された。焼却残さに含まれる Na、K 塩類等の融解反応（例えば、NaCl 50 mol%–KCl 50 mol%混合物の共融点は 656°C³²⁾）に起因したものと考えられる。CaCl₂ 20%添加条件では、CaCl₂ 試薬での結果と同様、CaCl₂ の水和物脱離反応に起因する吸熱ピークと重量減少及び CaCl₂ の融解、Cl₂ 放出反応に起因する吸熱ピークと重量減少が見られた。ただ、融解反応の



(A) No reagent addition



(B) CaCl₂ 20% addition

Fig. 2-7 TG/DTA analysis result of Incineration ash A

吸熱ピーク温度が CaCl_2 試薬の場合よりも約 200°C 低下して約 570°C となり、 Cl_2 放出温度域も低温側にシフトして $570^\circ\text{C} \sim 1,000^\circ\text{C}$ となった。焼却残さとの混合により、 CaCl_2 が焼却残さ中の Na、K 塩類と共融したため融点が低下し、低温域で Cl_2 放出反応が起こったと考えられる。

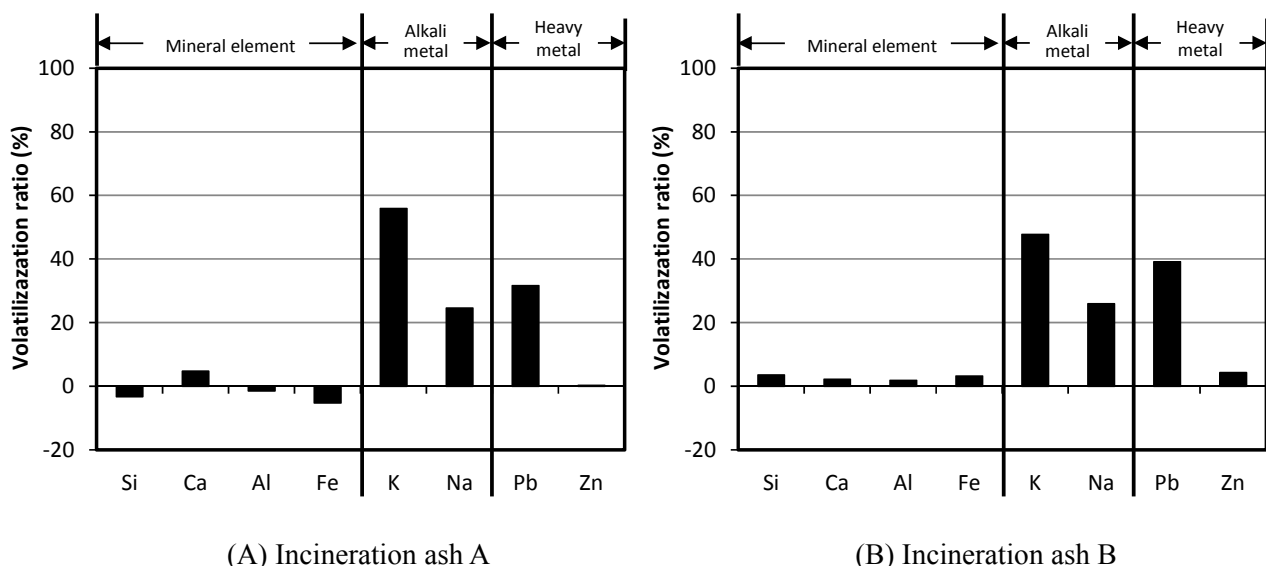
2-6-2 熔融試験

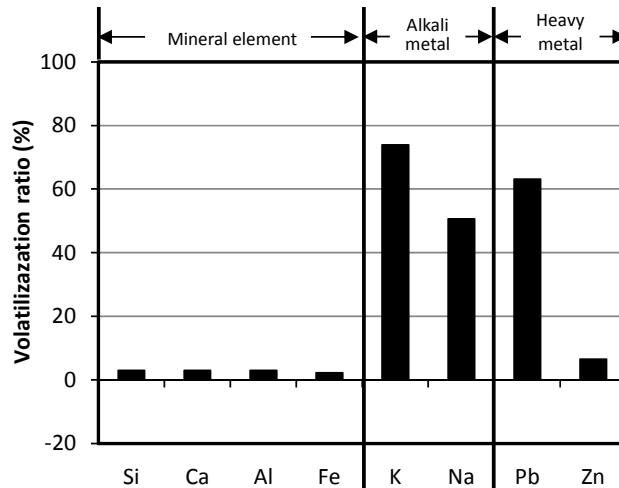
1) 固形揮散剤添加試験

1)-A 薬剤未添加条件での各元素の揮散率

Fig. 2-8 に、焼却残さ A・B・C における薬剤未添加条件での各元素の揮散率を示す。揮散率が負値になっている元素があるが、揮散率がゼロに近い条件では試験前後の元素含有濃度がほぼ同値であり、両者のわずかな濃度差が揮散率の値に影響してしまうため、手分析における $\pm 5\%$ 程度の分析誤差により試験前後の含有濃度がわずかに逆転し、負の揮散率になったと考えられる。

鉱物元素 (Si、Ca、Al、Fe) については、いずれの焼却残さにおいても揮散は見られなかった。アルカリ金属 (K、Na)、重金属 (Pb、Zn) については、有意な揮散が見られた。焼却残さ A・B は 1.5% 前後、焼却残さ C は 4.8% の Cl をそれぞれ含有しており、Cl 濃度の高かった焼却残さの方が相対的に揮散率が高かったことから、薬剤未添加条件でも焼却残さ中の Cl が揮散剤として作用し、アルカリ金属、重金属が塩素化、揮散したと考えられる。



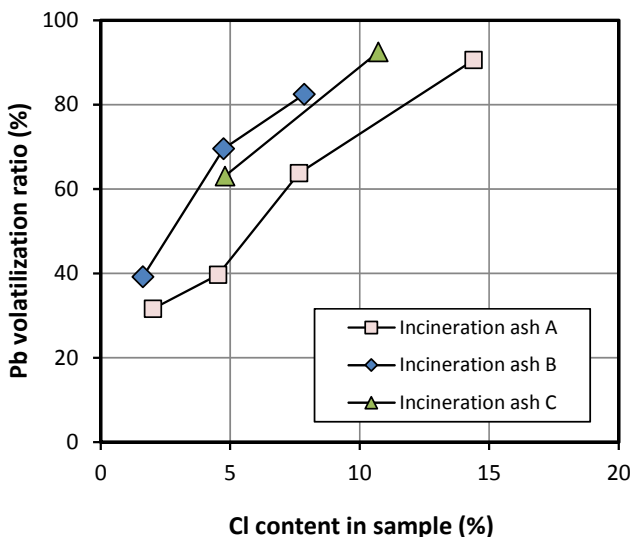


(C) Incineration ash C

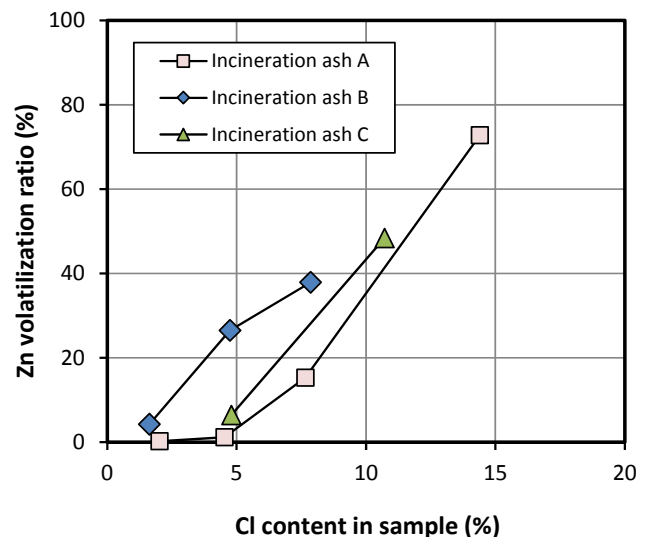
Fig. 2-8 Volatilization ratio of each element in the condition of no reagent addition

1)-B 塩化物添加による揮散促進効果

Fig. 2-9 に、焼却残さ A・B・C における CaCl_2 添加条件での試料中 Cl 濃度と重金属の揮散率との関係を示す。全ての焼却残さにおいて、 CaCl_2 の添加に伴い Pb、Zn の揮散率は明確に増加し、 CaCl_2 の添加により Pb、Zn の塩化揮発が促進されることが示された。揮散率増加の程度は焼却残さの種類によらず概ね同様であり、試料中 Cl 濃度 10% で、90% 前後の Pb 揮散率及び 40% 前後の Zn 揮散率が得られた。



(A) Pb volatilization ratio



(B) Zn volatilization ratio

Fig. 2-9 Relation between Cl content in sample and Pb, Zn volatilization ratio in CaCl_2 addition condition

Fig. 2-10 に、Pb 揮散率と Zn 揮散率との関係を示す。両者は概ね正の関係を示し、Pb 揮散率の方が Zn 揮散率よりも高かった。Table 2-5 に PbCl_2 、 ZnCl_2 の融点、沸点³¹⁾を、Fig. 2-11 に酸化物の塩化反応（二価金属の場合、 $\text{MO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$ ；M は金属元素）の標準自由エネルギー変化（ ΔG^0 ）³²⁾を示す。 ΔG^0 が負で絶対値の大きい元素ほど塩化物が安定であることを示す。 PbCl_2 は ZnCl_2 よりも融点、沸点は高いものの、 $1,000^\circ\text{C}$ 以上の高温での ΔG^0 が低く塩化物が安定であるため、Pb は Zn よりも塩化反応が進みやすく、高い揮散率が得られたと考えられる。

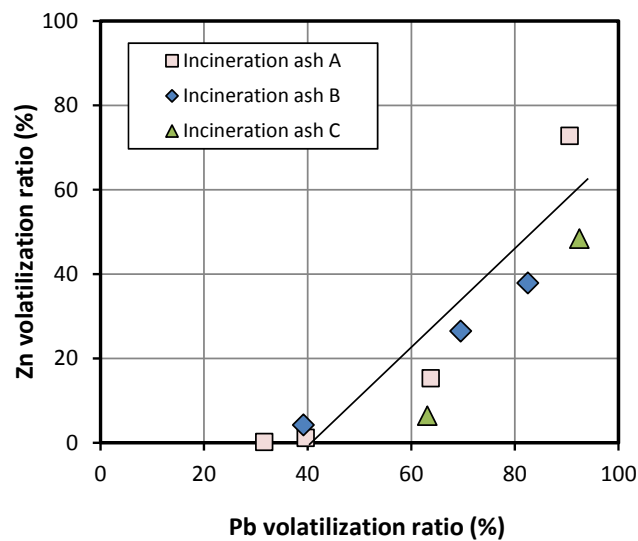


Fig. 2-10 Relation between Pb volatilization ratio and Zn volatilization ratio in CaCl_2 addition condition

Table 2-5 Melting point, boiling point of PbCl_2 , ZnCl_2 ³¹⁾

Compound name	MW	Melting point	Boiling point
PbCl_2	136.3	501°C	950°C
ZnCl_2	74.6	313°C	732°C

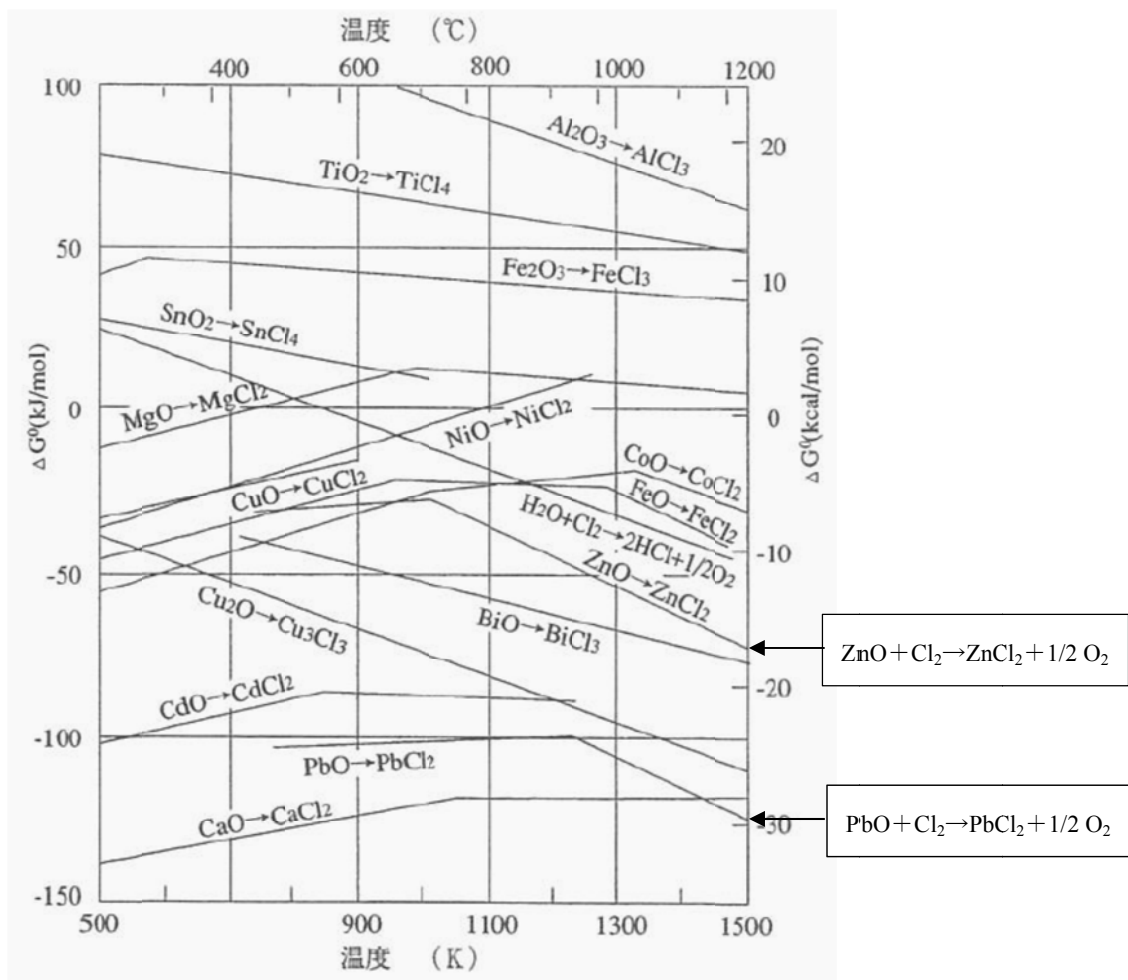
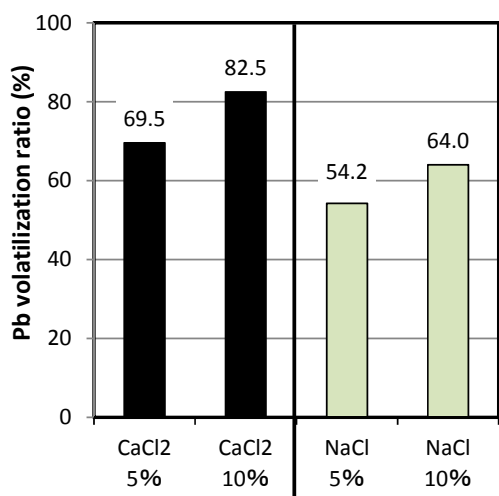
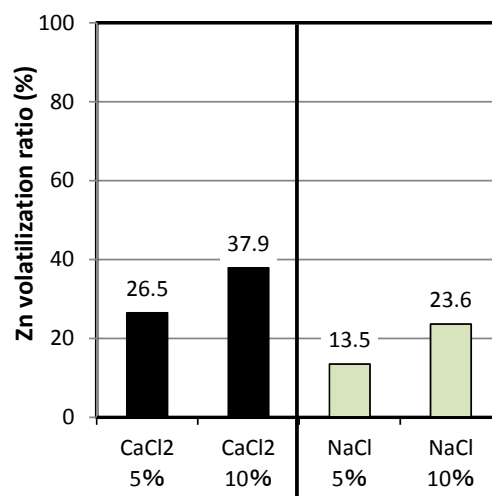


Fig. 2-11 Standard free energy change in the chlorination reaction of various metal oxides
[per Cl₂ 1 mol]³³⁾

Fig. 2-12 に、焼却残さ B について、塩化揮発の揮散剤として CaCl₂、NaCl の効果を比較した結果を示す。CaCl₂ 添加条件に比べると NaCl 添加条件での Pb 揮散率、Zn 揮散率は低く、揮散促進効果は CaCl₂ の方が高かった。Fig. 2-13 に、CaCl₂、NaCl の飽和蒸気圧曲線³⁴⁾を示すが、NaCl は CaCl₂ と比べると飽和蒸気圧が高く、塩化物形態のまま揮散しやすいため、揮散促進効果が低かったと考えられる。矢沢ら⁷⁾も、粗銅の精製における 1,100°C での Pb 等重金属の塩化揮発分離について、揮散剤として CaCl₂、NaCl、MgCl₂、NH₄Cl の比較を行い、NaCl は CaCl₂ よりも揮散効果が低いことを報告している。



(A) Pb volatilization ratio



(B) Zn volatilization ratio

Fig. 2-12 Comparison of volatilization promotion effect between CaCl₂ and NaCl [Incineration ash B]

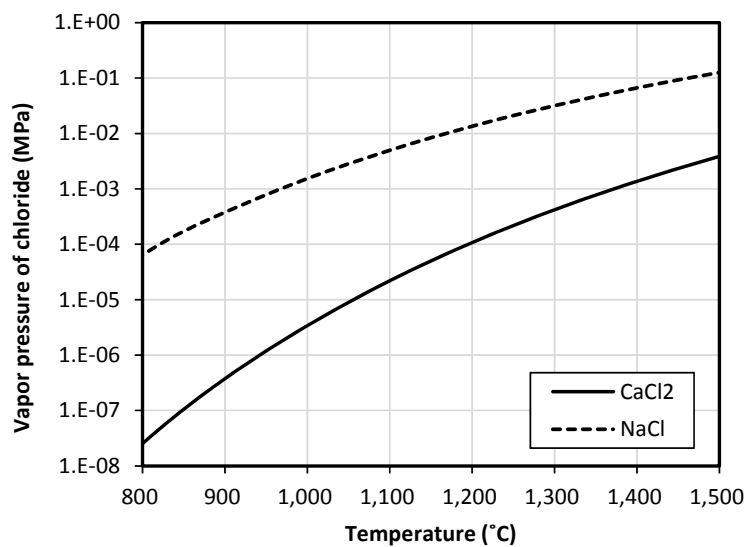
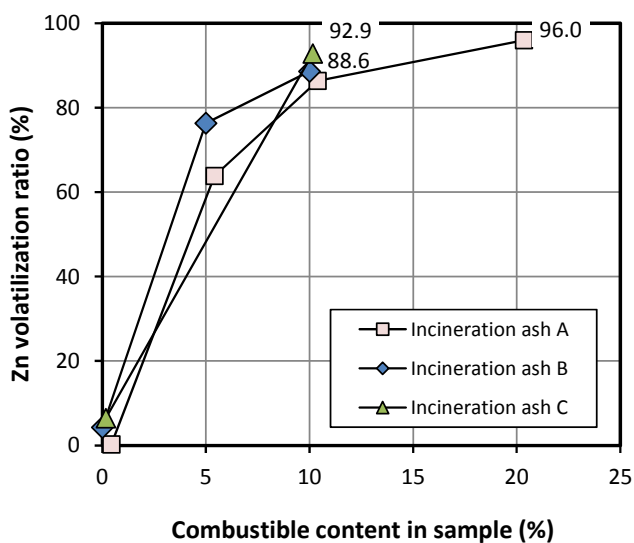
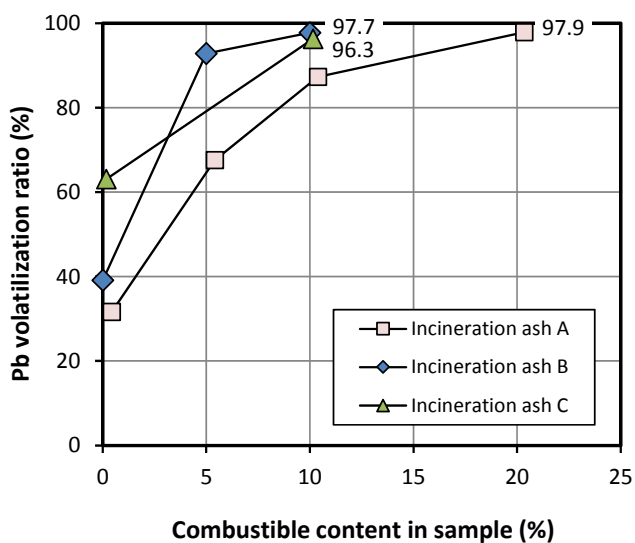


Fig. 2-13 Saturated vapor pressure curve of CaCl₂ and NaCl

1)-C 可燃物添加による揮散促進効果

Fig. 2-14 に、焼却残さ A・B・C における活性炭添加条件での試料中可燃物濃度と重金属の揮散率との関係を示す。全ての焼却残さにおいて、活性炭の添加に伴い Pb、Zn の揮散率は明確に増加し、活性炭の添加により Pb、Zn の還元揮発が促進されることが示された。焼却残さの種類による大きな違いは見られず、試料中可燃物濃度を 10% 以上に高めることで、いずれの焼却残さにおいても、Pb、Zn の揮散率が 90% 前後に増加した。



(A) Pb volatilization ratio

(B) Zn volatilization ratio

Fig. 2-14 Relation between combustible content in sample and Pb, Zn volatilization ratio in AC addition condition

Fig. 2-15 に、Pb 揮散率と Zn 揮散率との関係を示す。塩化揮発の場合と同様、両者は概ね正の関係を示した。

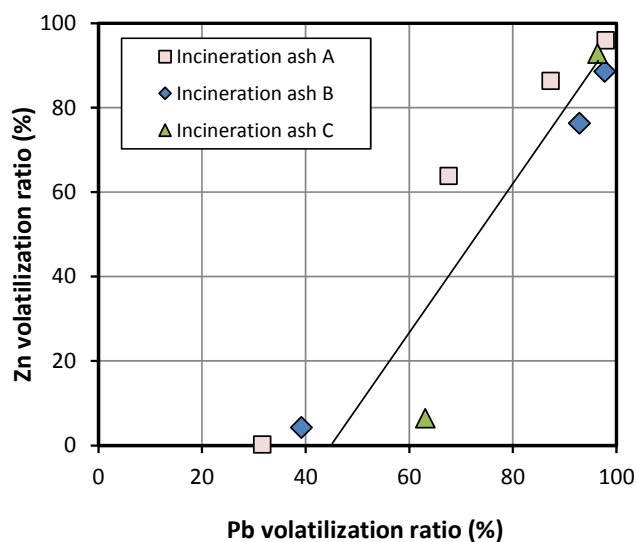


Fig. 2-15 Relation between Pb volatilization ratio and Zn volatilization ratio in AC addition condition

Fig. 2-16 に、焼却残さ B について、還元揮発の揮散剤として活性炭、PE、RPF の効果を比較した結果を示す。活性炭添加条件と比較すると PE、RPF 添加条件での Pb 揮散率、Zn 揮散率は共に低く、揮散促進効果の序列は [活性炭 > RPF > PE] となった。Table 2-2 に示した固定炭素濃度の序列と同じであった。可燃物中の揮発分は速やかにガス化してしまうため還元力が弱い、固定炭素は徐々に分解し還元力が強いため、固定炭素を多く含む可燃物の方が揮散促進効果が高かったと考えられる。

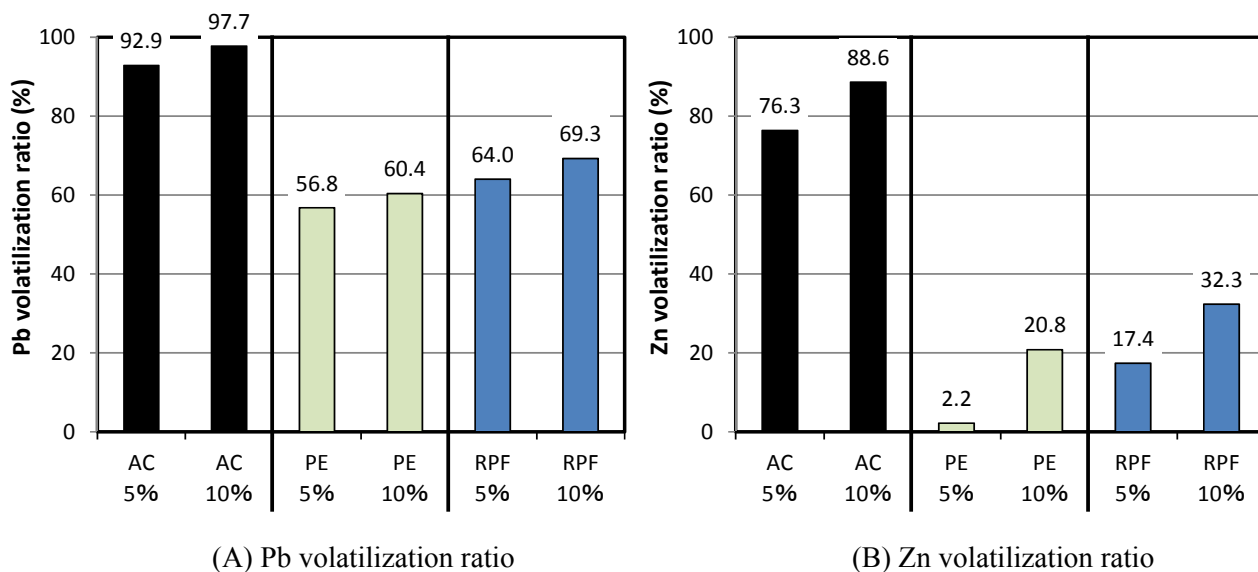
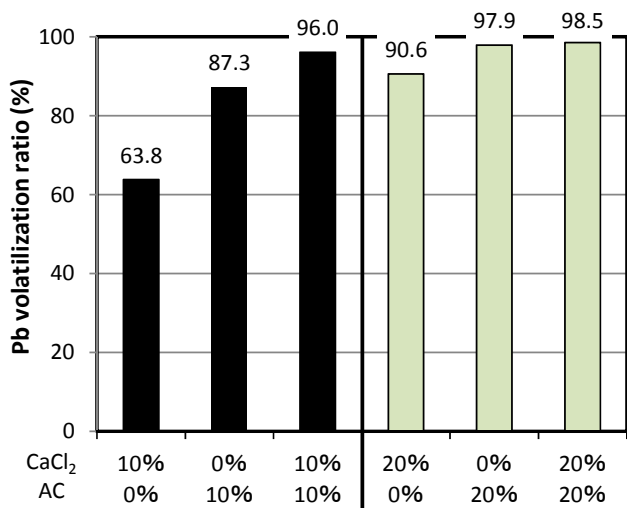


Fig. 2-16 Comparison of volatilization promotion effect between AC, PE and RPF

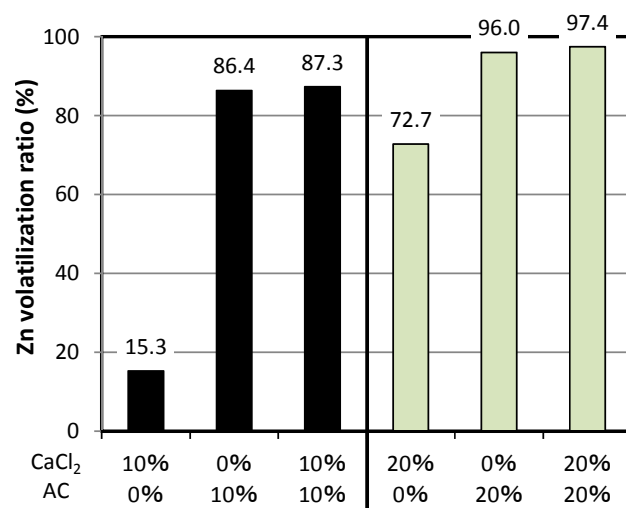
[Incineration ash B]

1)-D 混合添加による揮散促進効果

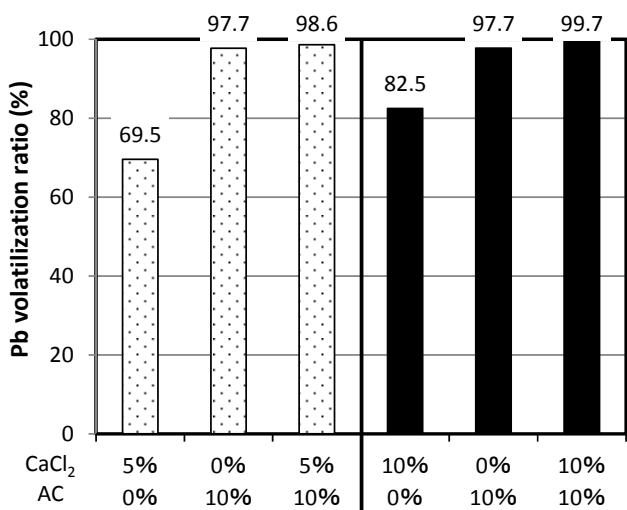
Fig. 2-17 に、焼却残さ A・B・C において CaCl₂ と活性炭を混合添加した条件での重金属の揮散率を示す。CaCl₂ と活性炭を混合添加することで、いずれの焼却残さにおいても単独添加条件と比べて Pb、Zn の揮散率は明確に増加し、CaCl₂ 添加による塩化揮発と活性炭添加による還元揮発の複合効果が確認された。「CaCl₂ 10%+活性炭 10%」混合添加により 96.0~99.7% の Pb 揮散率及び 87.3~97.7% の Zn 揮散率が得られた。



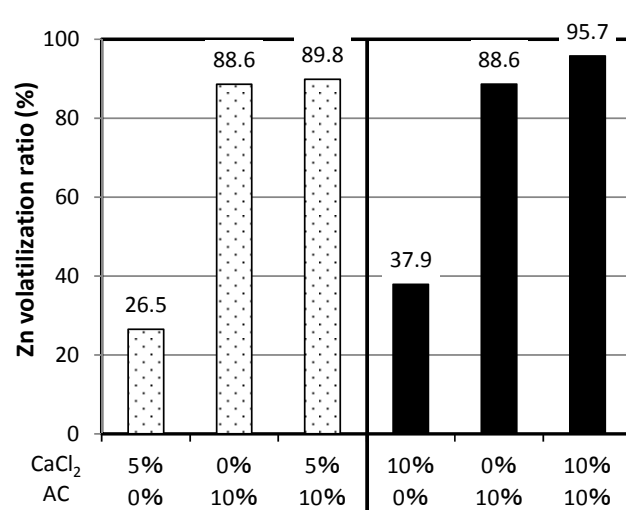
(A) Pb volatilization ratio [Incineration ash A]



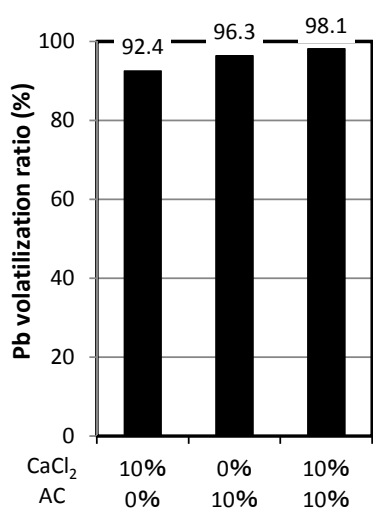
(B) Zn volatilization ratio [Incineration ash A]



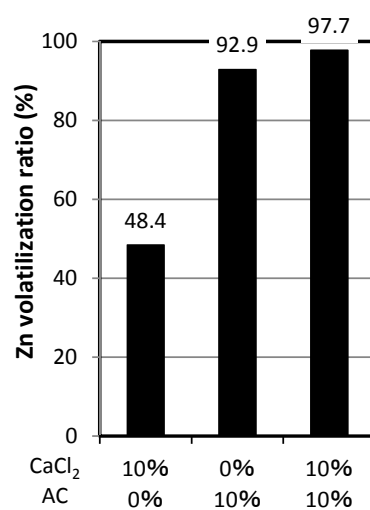
(C) Pb volatilization ratio [Incineration ash B]



(D) Zn volatilization ratio [Incineration ash B]



(E) Pb volatilization ratio [Incineration ash C]



(F) Zn volatilization ratio [Incineration ash C]

Fig. 2-17 Pb, Zn volatilization ratio in CaCl₂-AC combined addition condition

Fig. 2-18 に、焼却残さ B について、CaCl₂ との混合添加における還元揮発の揮散剤として、活性炭、PE の効果を比較した結果を示す。単独添加の場合と同様に、活性炭添加条件と比較すると PE 添加条件での Pb 揮散率、Zn 揮散率は低い結果となった。前述した通り、PE に含まれる可燃物の大部分が揮発分であり、還元力が低かったためと考えられる。

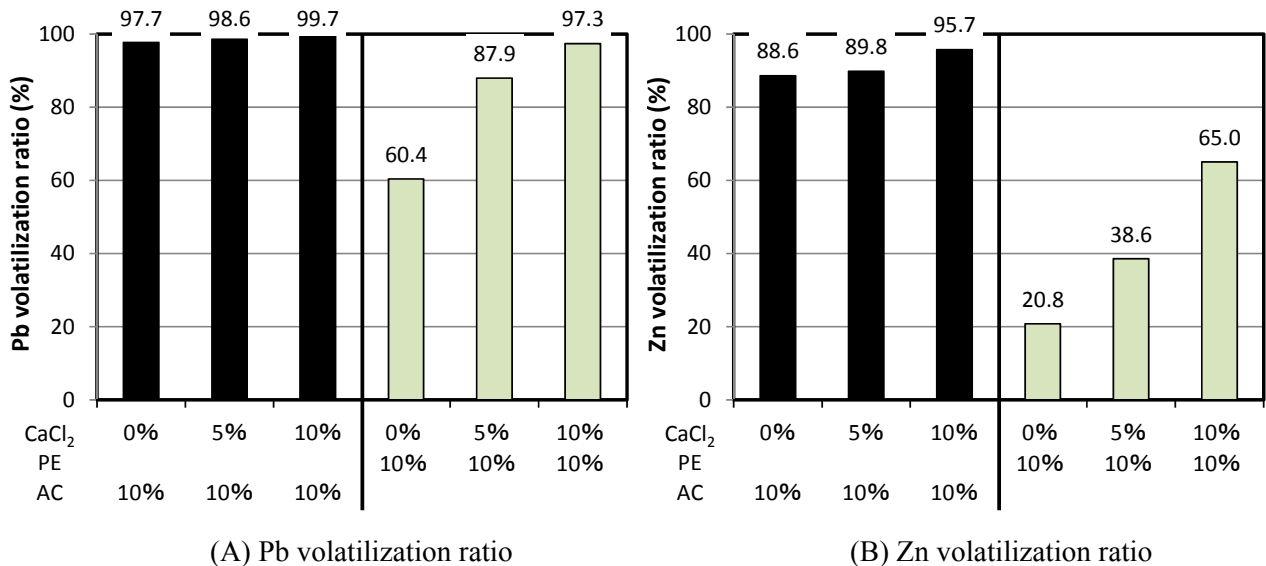


Fig. 2-18 Comparison of volatilization promotion effect between AC and PE in combined addition condition [Incineration ash B]

2) 還元性ガス添加試験

Fig. 2-19 に、焼却残さ C について、固形揮散剤を添加せずに酸化雰囲気 (O₂ 20% - N₂ 80%)、微酸化雰囲気 (O₂ 1% - CO₂ 10% - N₂ 89% + [外数] H₂O 30%)、還元雰囲気 (CO 5% - CO₂ 10% - N₂ 85% + [外数] H₂O 30%) の 3 種類の還元性の異なる雰囲気ガス流通下で熔融した条件での重金属の揮散率を示す。還元性の高いガス条件ほど揮散率は高く、還元雰囲気条件での Pb 揮散率は 88.9%、Zn 揮散率は 48.3% となり、ガスによる還元も活性炭等の固形可燃物の添加と同様に、重金属の揮散促進に有効であることが確認された。

活性炭 10% 添加条件での結果を Fig. 2-19 に併記したが、還元雰囲気条件でも活性炭 10% 添加条件と比較すると揮散率は低く、概ね、活性炭 5% 添加条件と同程度であったと推測される。本試験での還元雰囲気条件は、回転式表面熔融炉での還元熔融条件を模擬したものであり、CO/CO₂ 比が 0.5 の弱還元雰囲気であったが、強還元性のガスを用いれば、更に高い揮散率が得られると考えられる。

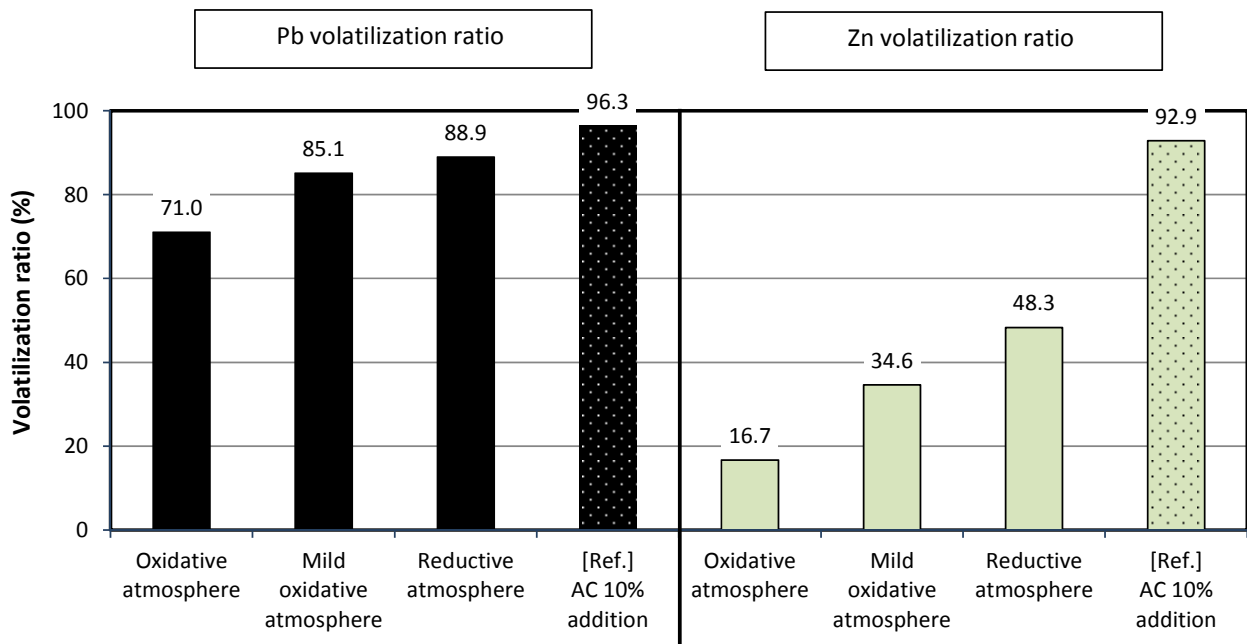


Fig. 2-19 Pb, Zn volatilization ratio in the three different gas atmosphere condition

[Incineration ash C]

2-7 結論

3種類の都市ごみ焼却残さを試験対象として、重金属の揮散分離効率を向上するための1,350°Cでの溶融基礎試験を行い、Pb、Znの揮散特性に関して、以下の知見を得た。

- ① 薬剤未添加条件では、鉱物元素 (Si、Ca、Al、Fe) については揮散しなかったが、アルカリ金属 (K、Na)、重金属 (Pb、Zn) については、焼却残さに含まれるClが塩化揮発の揮散剤として作用したため、有意な揮散が起こった。
- ② CaCl₂の添加により、全ての焼却残さにおいて塩化揮発が促進され、Pb、Zn揮散率が増加した。熱重量分析により、CaCl₂は770~1,200°Cで融解してCl₂を放出し、このCl₂により塩化揮発が誘発されると推測された。Pb揮散率とZn揮散率は概ね正の関係を示し、Pb揮散率の方がZn揮散率よりも高かった。揮散剤としては、CaCl₂の方がNaClよりも促進効果が高かった。
- ③ 活性炭の添加により、全ての焼却残さにおいて還元揮発が促進され、Pb、Zn揮散率が増加した。塩化揮発の場合と同様に、Pb揮散率とZn揮散率は正の関係を示した。揮散剤としての効果の序列は [活性炭 > RPF > PE] となり、固定炭素濃度の高い可燃物ほど促進効果が高かった。RPF、PEは可燃物の大部分が揮発分で速やかにガス化したため、活性炭よりも還元力が低かったと考えられる。

- ④ CaCl_2 と活性炭の混合添加により、単独添加条件よりも高い Pb、Zn 揮散率が得られ、 CaCl_2 添加による塩化揮発と活性炭添加による還元揮発の複合効果が確認された。「 CaCl_2 10% + 活性炭 10%」混合添加により全ての焼却残さについて 95% 以上の Pb 揮散率が得られた。
- ⑤ 還元性雰囲気中で熔融することにより Pb、Zn 揮散率は増加し、ガスによる還元も活性炭等の固形可燃物の添加と同様に、重金属の揮散促進に有効であることが確認された。

【第 2 章 参考文献】

- 1) 村田徳治：新訂・廃棄物のやさしい化学 ー第 1 巻 有害物質の巻一、日報出版、p. 80-85 (2003)
- 2) 金の雑学 HP：佐渡で発達した金の純度を高める技術、
<https://nanboya.com/kin-knowledge/etc/>、参照 2016-04-03
- 3) 大久保安威：光和精鉱戸畑工場の概要 ー黒鉱選鉱の硫化鉄精鉱粉の完全活用一、日本鉱業会誌、Vol. 82、No. 939、pp. 601-606 (1966)
- 4) 半田豊、渡辺泰夫：重油を燃料源とした硫酸焼鉄鉱の塩化揮発について ー主として脱銅に関する 2、3 の実験（第 1 報）一、日本鉱業会誌、Vol. 84、No. 959、pp. 390-392 (1968)
- 5) 半田豊：重油を燃料源とした硫酸焼鉄鉱の塩化揮発について（第 2 報） ー中間工業化試験結果一、Vol. 85、No. 971、pp. 180-186 (1969)
- 6) 矢沢彬、亀田満雄：硫酸澤の塩化揮発焼結法における 2、3 の問題：日本鉱業会誌、Vol. 81、No. 920、pp. 35-41 (1965)
- 7) 矢沢彬、窪田穰、氏家速雄：塩化による粗銅の精製について、東北大學選鉱製錬研究所彙報、Vol. 27、No. 1、pp. 209-216 (1971)
- 8) 岡元敬蔵、植田安昭：錫鉱、錫カラミの塩化揮発製錬、日本鉱業会誌、Vol. 82、No. 935、pp. 225-227 (1966)
- 9) 岡元敬蔵、植田安昭：錫鉱、錫カラミの塩化揮発製錬 ー（続報） SnO 、 SnS 、 SnCl_2 などの揮発実験一、日本鉱業会誌、Vol. 82、No. 935、pp. 227-229 (1966)
- 10) 大場章、郡司好喜、石塚隆一、日下部慧：含クロム・ニッケル鉄鉱石の流動炉による選択塩化焙焼について、鉄と鋼、Vol. 53、No. 7、pp. 17-20 (1967)
- 11) 照沼清、六川暢了、木内俊二：バナジウムスラグの塩化処理について、日本鉱業会誌、Vol. 82、No. 935、pp. 224-225 (1966)
- 12) 野崎弘、藤代光雄、尾山権吉：バナジウム資源の諸問題とその生産法 ー砂鉄中よりバナジウムの有機溶媒による捕集研究一、生産研究、Vol. 19、No. 11、pp. 320-329 (1967)

- 13) 岡元敬蔵：塩化焙焼について、日本鉱業会誌、Vol. 79、No. 904、pp. 707-716 (1963)
- 14) 江島辰彦、亀田満雄：塩化揮発法に関する基礎的実験－塩化カルシウムの酸化反応について－、東北大学選鑛製錬研究所彙報、Vol. 20、No. 1、pp. 29-40 (1964)
- 15) 野口文男、植田安昭：空気、水蒸気加熱気圏中における $\text{CaCl}_2\text{-SiO}_2$ の酸化反応について、日本鉱業会誌、Vol. 90、No. 1041、pp. 717-723 (1974)
- 16) 野口文男：空気－水蒸気加熱気圏における NaCl の酸化反応について、日本鉱業会誌、Vol. 94、No. 1087、pp. 605-610 (1978)
- 17) 大竹伝雄、東稔節治、駒沢勲、川嶋将夫：塩化カルシウムの熱分解に及ぼす酸性固体の効果、化学工学論文集、Vol. 9、No. 5、pp. 523-529 (1983)
- 18) 小林正樹、野口文男、植田安昭：Cl ガスによる CuO の塩化揮発に対する速度論的研究、日本金属学会誌、Vol. 37、No. 9、pp. 986-992 (1973)
- 19) 小林正樹、植田安昭、野口文男：HCl ガスによる CuO の塩化揮発に対する物質移動論的考察、日本金属学会誌、Vol. 39、No. 3、pp. 240-246 (1975)
- 20) 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、廃棄物学会論文誌、Vol. 13、No. 5、pp. 271-278 (2002)
- 21) 中山勝也、酒井啓介、河地貴浩、田島善直、水野賀夫、渡辺藤雄、松田仁樹、高田満：溶融飛灰中重金属の塩化揮発に及ぼす未燃炭素の影響、廃棄物学会論文誌、Vol. 17、No. 6、pp. 428-436 (2006)
- 22) 水野賀夫、田島善直、田中誠基、小島義弘、松田仁樹、中山勝也、高田満：塩化反応－減圧加熱を組み合わせた飛灰中重金属の分離促進、化学工学会第 36 回秋季大会研究発表講演要旨集、pp. 737 (2003)
- 23) 野中利瀬弘、菅原勝康、菅原拓男：溶融飛灰からの亜鉛および鉛の塩化揮発挙動、化学工学論文集、Vol. 30、No. 5、pp. 715-720 (2004)
- 24) 野中利瀬弘、菅原勝康、菅原拓男、遠田幸生：亜鉛および鉛の塩化揮発挙動に及ぼす溶融飛灰中の形態ならびに共存元素の影響、化学工学論文集、Vol. 31、No. 4、pp. 278-284 (2005)
- 25) 野中利瀬弘、菅原勝康：超硬工具スクラップからのタンタルの選択的分離、化学工学会第 38 回秋季大会研究発表講演要旨集、pp. 511 (2006)
- 26) 野中利瀬弘、船山齊、菅原勝康：超硬工具スクラップ中タンタルとニオブの塩化揮発挙動、化学工学会第 42 回秋季大会研究発表講演要旨集、pp. 141 (2010)
- 27) 河内山拓哉、景山広樹、長田昭一、窪田光宏、松田仁樹： $\text{N}_2\text{-HCl}$ 雰囲気における CaO

- SiO₂—Al₂O₃ 溶融スラグからの鉛化合物の揮発挙動、廃棄物学会論文誌、Vol. 22、No. 6、pp. 354-360 (2011)
- 28) 景山広樹、三原直人、窪田光宏、松田仁樹：溶融スラグ中の鉛揮発挙動に及ぼす C、S、Cl 系化合物の影響、化学工学会第 39 回秋季大会研究発表講演要旨集、pp. 314 (2007)
- 29) 寺門修、佐伯高史、入里亮二、平澤政廣：塩化アンモニウムを用いた歯科用貴金属合金リサイクルスラッジからの乾式塩化法によるインジウム回収、日本金属学会誌、Vol. 75、No. 8、pp. 432-437 (2011)
- 30) 寺門修、岩城大輔、村山恭平、平澤政廣：透明電極用インジウムスズ酸化物 (ITO) 蒸着ガラス基板からの塩化アンモニウムを用いた乾式塩化法によるインジウム回収、日本金属学会誌、Vol. 76、No. 10、pp. 591-596 (2012)
- 31) 化学大辞典編集委員会編：化学大辞典 1—縮刷版—、共立出版、p. 1015-1016、p. 1029-1030、p. 1056-1057 (1963)
- 32) 田中章彦、片山博：NaCl-KCl-NiCl₂ 系平衡状態図について、室蘭工業大学研究報告 理工編、Vol. 7、No. 1、pp. 361-367 (1970)
- 33) 株式会社エヌ・ティー・エス：廃棄物の溶融処理技術とスラグの有効利用、p. 8-14 (1996)
- 34) M. W. Chase, Jr.: NIST-JANAF thermochemical tables, Fourth edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1-1951 (1988)

第3章 都市ごみ焼却残さ溶融スラグからの微量鉛の溶出特性

3-1 はじめに

第2章の基礎研究において、都市ごみ焼却残さに塩化物、可燃物を添加して溶融処理することで、Pb、Zn等の重金属を高効率に揮散分離できることを示した。都市ごみ焼却残さのPb濃度は数百～数千 mg/kgであるため、溶融処理で99%のPbを揮散分離したとすると、溶融スラグのPb濃度は数～数十 mg/kgに低減される。スラグ中に残存した微量のPbはガラス骨格構造の一成分として化学的に取り込まれるため溶出性が低く、スラグが一般環境中で有効利用された際のPb溶出リスクは概して低い。

しかし、極微量レベルではPbの溶出が起こっており、その溶出機構については、溶融スラグが都市ごみ由来で多様な元素から構成されるため、明らかになっていない。都市ごみ溶融の実施設においては、スラグのPb含有濃度は総じて低いにも関わらず、公定法の溶出試験におけるPb溶出濃度には地域、時期等によるばらつきが見られ、安定的に土壤環境基準を満足することが困難なケースもある^{1), 2)}。そのため、各地域の多様な組成のスラグに対して、スラグ組成と公定法におけるPb溶出挙動との関係を解明することが求められている。

そこで、本章では、実施設から排出されるスラグを対象として、Pb溶出特性の調査を目的として「試薬添加試験」と「実スラグ試験」の2種類の試験を行った。「試薬添加試験」では、実施設の都市ごみ溶融スラグに各種元素の試薬を添加、再溶融して組成の異なるスラグを作製し、それら模擬組成スラグについて溶出試験を行い、スラグ骨格の主要組成とPb溶出挙動との関係を系統的に調査した。「実スラグ試験」では、13施設で採取した都市ごみ溶融スラグについて溶出試験を行い、実施設スラグでの組成の影響を直接検証した。スラグ組成の評価指標としては、SiO₂、CaO以外にも含めた多元系酸化物の塩基性を表現可能な光学的塩基度の適用を試みた。

3-2 光学的塩基度とその適用

塩基度は、非晶質酸化物の集合体であるスラグやガラス等の酸、塩基の強さを表す指標であり、スラグやガラス等の網目構造の状態と深く関わっている。その指標としては、Eq. (3-1)に示す通り、酸素イオンとの相互作用が強いSiO₂、P₂O₅等の酸性酸化物と相互作用が弱いCaO、Na₂O等の塩基性酸化物の重量比で表現されることが多い。

$$\text{塩基度} = \frac{\sum (\text{塩基性酸化物の重量濃度})}{\sum (\text{酸性酸化物の重量濃度})} \quad (3-1)$$

都市ごみの熔融処理では、処理物の塩基度が熔融スラグの融点や粘性に影響を及ぼし、処理性能や安定運転に支障をきたすため、通常、塩基度を運転管理指標の一つとしており、その際、最も簡便な指標として CaO/SiO₂ 重量比（以下、二成分塩基度）を用いる施設が多い。スラグの基礎研究においては、SiO₂、CaO 以外の酸化物も考慮した塩基度指標を用いた報告例も見られる³⁾。

本研究では、スラグ組成の評価指標として、光学的塩基度の適用を試みた。光学的塩基度は、酸化物ガラスの塩基性（ガラス構成酸素の電子供与性）がガラスに含まれるプローブイオン（Pb²⁺、Tl⁺、Bi³⁺）の紫外光吸収ピークと関連することから、Duffy⁴⁾らにより Eq. (3-2) で定義された塩基度 Λ である。

$$\Lambda = \frac{\nu_{\text{free}} - \nu_{\text{glass}}}{\nu_{\text{free}} - \nu_{\text{O2-}}} \quad (3-2)$$

ν_{glass} : ガラス試料中での吸収ピーク

ν_{free} : 真空中（電子が供与されない条件）での吸収ピーク

$\nu_{\text{O2-}}$: CaO 中（電子供与が最大の条件）での吸収ピーク

さらに Duffy⁵⁾らは、多元系酸化物ガラスの光学的塩基度において構成酸化物の加成性が成立することに着目し、ガラス組成から、Pauling の電気陰性度に基づき理論的に光学的塩基度を求める計算式 (Eq. (3-3)) を提案した。本研究では、この計算式に基づく理論光学的塩基度をスラグ組成の評価指標とした。計算式については他にも研究例があり、中村ら⁶⁾は平均電子密度を基礎とした光学的塩基度を提案し、遷移金属酸化物やハロゲン化合物を含むガラスへの適用の有効性を報告している。

$$\Lambda = 1 - \frac{z_i r_i}{2} \sum \left(1 - \frac{1}{\gamma_i} \right) \quad \text{ただし、} \gamma_i = 1.36 (\chi_i - 0.26) \quad (3-3)$$

z_i : i 種カチオンの原子価

r_i : 酸素 1 個当りの i 種カチオン数 ($M_m O_n$ の場合 m/n)

χ_i : i 種カチオンの電気陰性度

Table 3-1 に、SiO₂ 50% - CaO 30% - Al₂O₃ 15% - FeO 15% の組成（重量ベース）を基準として、SiO₂ の 10% を他元素の酸化物に置換した場合の光学的塩基度の増減を示す。光学的塩基度に与える寄与の序列は [Na₂O > K₂O > CaO > MgO > Al₂O₃ > FeO] であり、

最も塩基性の高いアルカリ金属元素の寄与が最も大きい結果となっていることから、二成分塩基度では表現できない多元系酸化物に対して、各構成元素の影響度合を加味した評価が可能な有効な塩基度指標であると考えられる。Fig. 3-1 に、 SiO_2 x%–CaO (66–x)%– Al_2O_3 15%–FeO 15%– Na_2O 3%– K_2O 1%の組成系（重量ベース）において、二成分塩基度を 0.1 から 2 まで変化させた条件での、二成分塩基度と光学的塩基度との関係を示す。通常、都市ごみ焼却残さ熔融スラグの二成分塩基度は概ね 0.3~1.0 であるが、光学的塩基度であると 0.57~0.65 に相当し、光学的塩基度の方が数値の変化幅としては小さい鋭敏な指標であることが分かる。

Table 3-1 Increase or decrease of optical basicity in the case of substituting 10% SiO_2 for other oxides in the composition of SiO_2 50%–CaO 30%– Al_2O_3 15%–FeO 15%

Substitute oxide		Optical basicity	Increase or Decrease in optical basicity	Two-component basicity (2-basicity)
Base composition*		0.598	–	0.60
10% SiO_2 →	10% Al_2O_3	0.613	+0.014	0.75
	10% FeO	0.607	+0.009	0.75
	10% MgO	0.631	+0.033	0.75
	10% CaO	0.641	+0.043	1.00
	10% Na_2O	0.649	+0.051	0.75
	10% K_2O	0.647	+0.049	0.75

* SiO_2 50% – CaO 30% – Al_2O_3 15% – FeO 15%

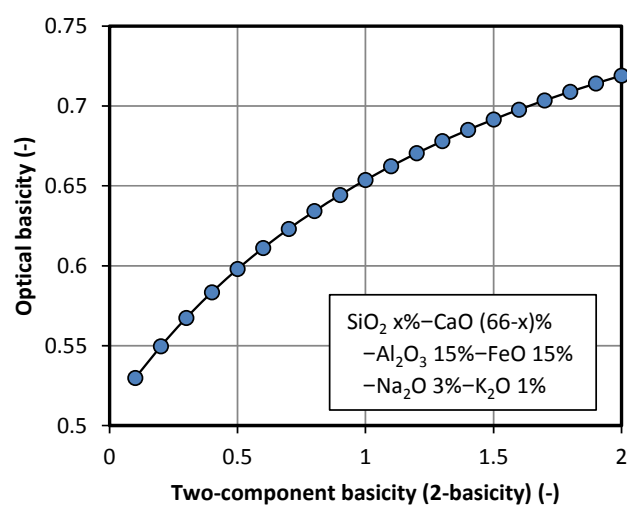


Fig. 3-1 Relation between two-component basicity (2-basicity) and optical basicity in the composition system of SiO_2 x%–CaO (66–x)%– Al_2O_3 15%–FeO 15%– Na_2O 3%– K_2O 1%

3-3 試料

3-3-1 試薬添加試験

回転式表面溶融炉の実施設から排出された都市ごみ溶融スラグに、スラグの構成元素である Si、Al、Ca、Fe、Na、K の内の 1 種類の元素の化合物試薬（全てシグマアルドリッチジャパン(株)、特級）を所定割合で添加して再溶融し、異なる組成のスラグを作製して試料とした。Table 3-2 にスラグの再溶融における混合条件を示す。未添加条件も含めた全 7 条件とした。Si、Al、Fe については酸化物試薬を、Ca、Na、K については常温では酸化物が不安定であるため、炭酸塩試薬を添加した。添加濃度は Si、Al、Ca については 20%、Fe、Na、K については 10%とした。なお、添加濃度は全て内数である。また、調査対象元素である Pb について、再溶融時の揮散が想定されたことから、再溶融後に比較評価可能な Pb 量を残存させるため、全条件共通で PbO 試薬（シグマアルドリッチジャパン(株)、特級）を 1.1% (Pb として 1%) 添加した。

再溶融は以下の手順で行った。スラグと各元素試薬、PbO 試薬を所定割合で秤量混合して黒鉛るつぼ（φ 80 mm×H 100 mm）に厚み約 80 mm で充填し、1,400℃に調整された空気自然対流下の電気マuffle炉に挿入して 2 時間加熱し、再溶融した。その後、スラグを取出し、空气中で自然冷却した後、るつぼと分離して乳鉢で粗破碎し、1~2 mm 画分のを試料とした。

Table 3-2 Blend ratio of sample before re-melting [Reagent addition test]

No.	Condition	Blend ratio of sample (by weight)			
		Slag	Addition element		PbO
1	No addition	98.9%	-	0%	1.1%
2	Si addition	78.9%	SiO ₂	20.0%	1.1%
3	Al addition	78.9%	Al ₂ O ₃	20.0%	1.1%
4	Ca addition	78.9%	CaCO ₃	20.0%	1.1%
5	Fe addition	88.9%	FeO	10.0%	1.1%
6	Na addition	88.9%	Na ₂ CO ₃	10.0%	1.1%
7	K addition	88.9%	K ₂ CO ₃	10.0%	1.1%

Table 3-3 に、試料の組成及び塩基度を示す。分析方法は、Mg 以外については、2-3-1 に記載した基材の分析方法と同一とした。Mg については、底質調査方法（H24 環水大水発 120725002 号）に準拠して行った。試料を硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸で加熱分解し、ICP 発光分光分析計（(株)リガク、CIROS-120）により定量した。

添加した元素の濃度は概ね想定通りに増加し、酸性元素（Si、Al）を添加した条件では塩基度が減少し、塩基性元素を添加した条件では塩基度が増加した。Pb 濃度は、再熔融時に一部が揮散したため、添加濃度より低い 150～2,100 mg/kg となった。

Table 3-3 Composition and basicity of sample [Reagent addition test]

No.	Condition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	Na	K	Mg	Zn	Pb	Optical basicity	2-basicity
		%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	mg/kg (dry)	mg/kg (dry)	-
1	No addition	40.2	23.6	29.6	2.1	2.3	0.88	2.0	370	2,100	0.628	0.74
2	Si addition	54.0	19.5	23.1	1.8	1.9	0.76	1.6	290	1,500	0.590	0.43
3	Al addition	32.1	43.6	18.3	1.7	1.9	0.72	1.0	300	690	0.607	0.57
4	Ca addition	33.6	18.6	43.6	1.6	1.6	0.45	1.5	48	150	0.673	1.30
5	Fe addition	37.9	23.0	26.6	7.0	2.2	0.77	1.7	91	440	0.620	0.70
6	Na addition	37.0	21.7	26.1	1.7	9.0	0.94	1.7	210	580	0.655	0.71
7	K addition	36.6	21.1	25.9	2.0	2.3	8.24	1.7	240	670	0.653	0.71

3-3-2 実スラグ試験

11 施設の燃料式都市ごみ熔融スラグ（以下、燃料式スラグ）、2 施設の電気式都市ごみ熔融スラグ（以下、電気式スラグ）及び比較対象として 6 種類の土壌を試料とした。都市ごみ熔融スラグは道路用骨材、コンクリート用骨材といった礫や砂の代替として有効利用される例が多いため、土壌を比較対象として用いた。試料は、2 mm 以上の粗大物は粉砕して 2 mm 未満としたが、それ以外の前処理操作は行わず、そのまま試験に供した。燃料式スラグの 11 施設は、全て回転表面式熔融炉を有する実施設である。電気式スラグの 2 施設は実証施設である。土壌は関西地方で採取したもので、3 試料が水田土壌、2 試料が河川脇土壌、1 試料が山林土壌である。

Table 3-4 に、試料の組成及び塩基度を示す。分析方法は、試薬添加試験と同様、2-3-1 に記載した基材の分析方法と同一とした。都市ごみ熔融スラグは燃料式スラグ、電気式スラグ共に SiO₂、Al₂O₃、CaO、FeO を主体とする組成であった。アルカリ金属（Na、K）の濃度は数%程度、重金属（Zn、Pb）の濃度は数十～数千 mg/kg であった。それに対し、土壌は SiO₂、Al₂O₃ を主体とする組成であった。アルカリ金属の濃度は数%程度で都市ごみ熔融スラグと同程度、重金属の濃度は数十～数百 mg/kg で都市ごみ熔融スラグよりも低かった。Fig. 3-2 に、都市ごみ熔融スラグの中で、光学的塩基度が最も低かったスラグ A-1、中程度であったスラグ A-5、最も高かったスラグ A-6 の組成を示す。光学的塩基度が高かったスラグほど、酸性元素であ

る SiO₂ の濃度が低く、塩基性元素であるアルカリ金属、アルカリ土類金属の濃度が高い傾向が見られた。

Table 3-4 Composition and basicity of sample [Actual slag test]

No.	Classification	Number of Samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	Na	K	Mg	Zn	Pb	Optical basicity	2-basicity	
			%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	mg/kg (dry)	mg/kg (dry)	-	-
A-1	Municipal waste molten slag	Fuel	4	57.3	9.9	17.6	6.3	1.7	1.9	0.5	1,500	310	0.569	0.31
A-2			3	39.1	15.7	27.4	5.2	2.3	1.3	2.2	2,300	39	0.625	0.70
A-3			3	35.0	13.6	31.6	3.7	3.3	0.7	1.6	1,800	36	0.643	0.90
A-4			2	35.4	16.2	25.6	6.6	2.5	1.0	1.7	4,000	68	0.616	0.72
A-5			2	38.8	18.5	20.0	16.5	2.3	1.3	1.8	2,900	300	0.594	0.52
A-6			1	34.9	9.0	32.0	6.5	3.8	0.8	1.4	5,100	162	0.652	0.92
A-7			1	34.7	21.9	25.5	8.6	2.4	0.7	2.3	3,500	160	0.622	0.73
A-8			1	32.8	22.0	35.4	6.0	1.5	0.4	2.6	3,200	70	0.650	1.08
A-9			1	34.1	18.9	28.2	2.7	3.8	0.9	1.7	3,300	330	0.643	0.83
A-10			1	35.1	15.7	30.1	3.6	3.0	1.1	1.7	2,300	130	0.644	0.86
A-11			1	46.6	17.2	21.4	2.5	1.6	1.7	1.5	3,000	180	0.596	0.46
B-1	Municipal waste molten slag	Elec-tric	2	47.2	21.2	20.9	4.5	4.1	1.4	1.4	970	63	0.603	0.44
B-2			1	37.6	16.8	32.7	1.6	2.9	1.2	1.4	640	11	0.647	0.87
C-1	Soil		1	69.4	15.0	0.7	3.0	1.1	2.5	0.34	110	28	0.513	0.01
C-2			1	63.1	15.1	1.6	5.0	1.5	1.7	0.30	130	16	0.517	0.03
C-3			1	73.5	15.7	0.7	3.4	1.1	2.3	0.30	150	26	0.511	0.01
C-4			1	66.5	10.7	0.5	2.6	1.2	2.1	0.34	140	28	0.509	0.01
C-5			1	79.5	8.9	1.0	1.0	1.8	2.4	0.28	74	20	0.508	0.01
C-6			1	71.1	13.4	1.0	4.0	1.8	2.4	0.29	100	17	0.515	0.01

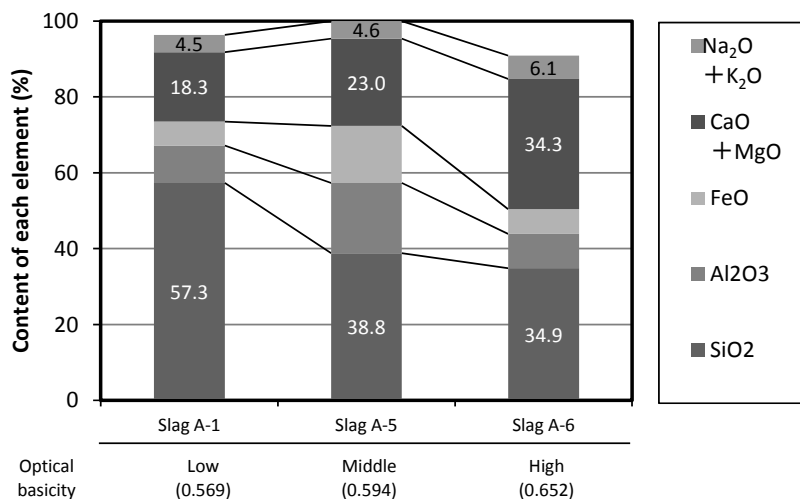


Fig. 3-2 Composition of Slag A-1, Slag A-5 and Slag A-6 [Actual slag test]

3-4 試験方法

3-4-1 溶出試験

1) 酸溶出試験



酸溶液中での各元素の溶出挙動を、H15 環境省告示第 19 号試験（以下、19 号試験）により評価した。Table 3-5、Table 3-6 に 19 号試験の意義、試験方法をそれぞれ示す。19 号試験は「汚染土壌を直接経口摂取した場合のリスク」を評価する含有量調査手法であるため、胃酸を模擬した 1N HCl 溶液中での溶出試験となっている。

樹脂製容器に試料 6 g を量り取り、1 mol/L 塩酸溶液を 200 mL 加えて密栓し、振とう強度 200 回/分で 2 時間振とうした。その後、0.45 μm メンブランフィルタでろ過し、得られた溶出液中の Si、Ca、Al、Na、Pb 濃度を ICP 発光分光分析計（(株)リガク、CIROS-120）により定量した。試験後の残さ重量及び溶出液中の各元素濃度から、全溶出率（試料重量の減少率）及び各元素の溶出率を算出し、それらを溶出性の指標として比較を行った。

2) 水溶出試験

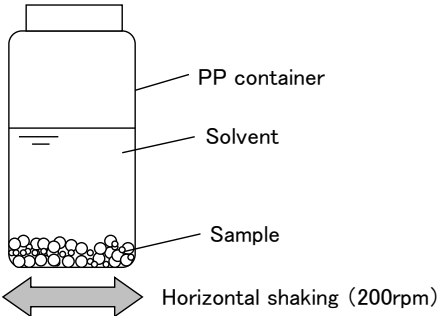
水中での各元素の溶出挙動を、H3 環境庁告示第 46 号試験（以下、46 号試験）により評価した。Table 3-5、Table 3-6 に 46 号試験の意義、試験方法を併記した。46 号試験は「土壌から汚染物質が溶解した地下水を飲用した場合のリスク」を評価する溶出量調査手法であるため、地下水を模擬した蒸留水中での溶出試験となっている。

Table 3-5 Meaning of leaching tests

Name	JLT-19 (Japanese leaching test method No.19)	JLT-46 (Japanese leaching test method No.46)
Standard for Pb	150mg/kg (Content standard)	0.01mg/L (Concentration standard)
Assumed risk	Intake by eating Pb-contaminated soil 	Intake by drinking Pb-contaminated groundwater 
Basis of standard decision	Eating 100mg (Child: 200mg) soil a day for 70 years ↓ No lifelong health effect of Pb (Under TDI*)	Drinking 2 liters groundwater a day for 70 years ↓ No lifelong health effect of Pb (Under TDI*)

*TDI: Tolerance daily intake

Table 3-6 Leaching test method

Name	JLT-19 (Japanese leaching test method No.19)	JLT-46 (Japanese leaching test method No.46)
Solvent	1N HCl solution [simulation of stomach acid]	Distillated water (pH5.8-6.3)
Liquid/Solid ratio	33.3 (Sample 6g / Solvent 200mL)	10 (Sample 50g / Solvent 500mL)
Shaking time	2h	6h
State of sample during test		

樹脂製容器に試料 50 g を量り取り、蒸留水 500 mL を加えて密栓し、振とう強度 200 回/分で 6 時間振とうした。後処理方法、各元素の定量方法及び溶出率の算出方法については 19 号試験と同一とした。

3-4-2 X線回折分析

一部の土壌試料について、X線回折分析計（(株)リガク、RINT2000）で結晶相の同定を行った。分析条件は、管球 Cu、管球電圧 40 kV、管球電流 200 mA、測定角度 5~90°、走査ステップ 0.02°、走査速度 4°/min、発散・散乱スリット 0.5°、受光スリット 0.3 mm とした。

3-5 結果と考察

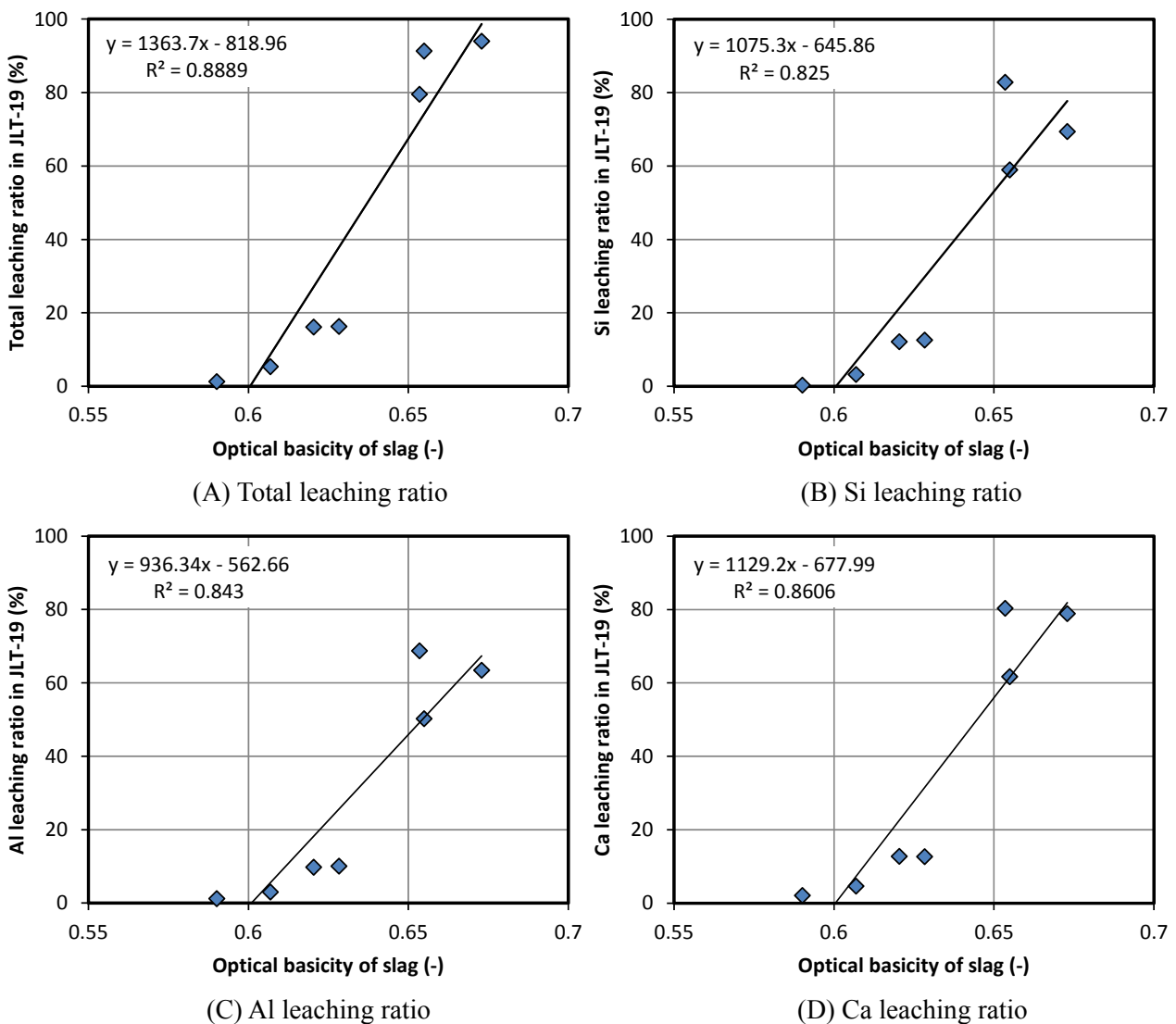
3-5-1 試薬添加試験

1) 酸溶出試験での溶出挙動

Fig. 3-3 に、各種元素を添加し、再溶融したスラグの光学的塩基度と 19 号試験での全溶出率及び Si、Al、Ca、Na、Pb 溶出率との関係を示す。全溶出率及び主要構成元素である Si、Al、Ca、準構成元素である Na の溶出率は光学的塩基度と相関係数 0.8 以上の高い正の相関を示し、光学的塩基度が 0.59~0.63 と低かったスラグは溶出率が 20%以下と低く、光学的塩基度が 0.65~0.68 と高かったスラグは溶出率が 60%以上と高かった。Pb 溶出率も、塩基度が高かった 3 条件のスラグにおいてバラつきは大きかったものの、光学的塩基度と相関係数 0.6

程度の正の相関を示した。スラグの塩基度と酸性溶液中での溶出率との関係については、田原ら⁷⁾、八田ら⁸⁾も都市ごみ溶融スラグを対象とした研究を行い、スラグの塩基度が高いほど、もしくは塩基性元素の合計モル量が多いほど、酸性溶液中での各金属の溶出レベルが高いことを報告している。

Fig. 3-4 に、未添加条件（低塩基度の条件）、K 添加条件（中塩基度の条件）、Ca 添加条件（高塩基度の条件）における各元素の溶出率を示す。どの塩基度条件のスラグについても、各元素の溶出率は同レベルであり、元素間の溶出挙動に大きな違いは見られなかったことから、スラグから特定元素のみが選択的に溶出したのではなく、スラグ骨格全体が崩壊、溶出したことが示唆された。肴倉ら⁹⁾も、実施設のスラグについて各種 pH で溶出試験を行い、酸性 pH 領域では各金属の溶出率が元素種によらず同程度であることを報告している。



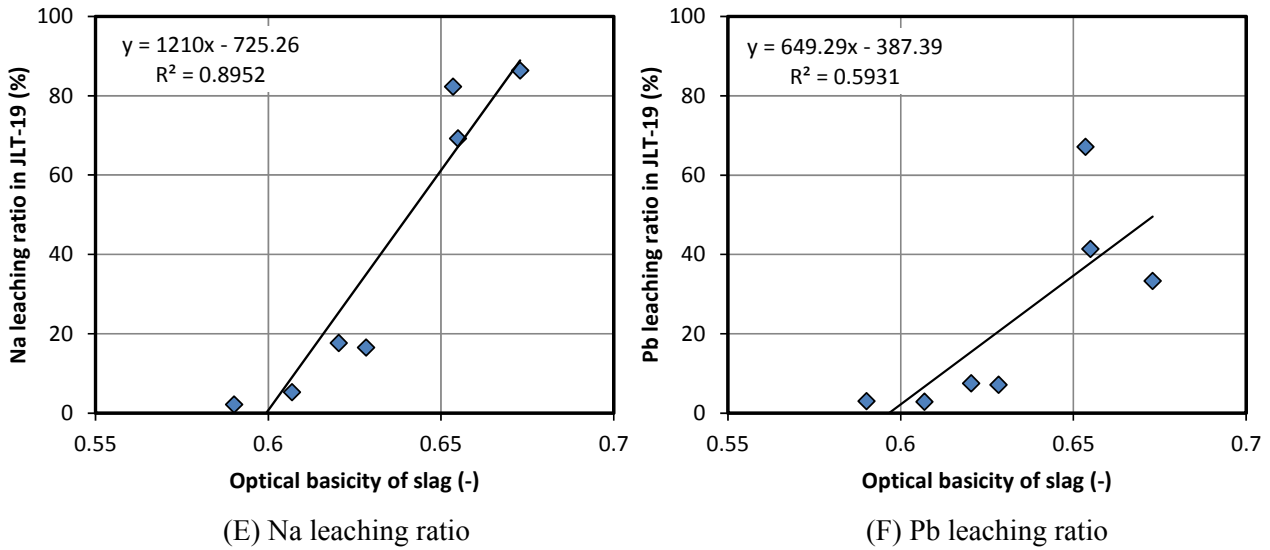


Fig. 3-3 Relation between optical basicity of molten slag and leaching ratio in acid-leaching test (JLT-19)
[Reagent addition test]

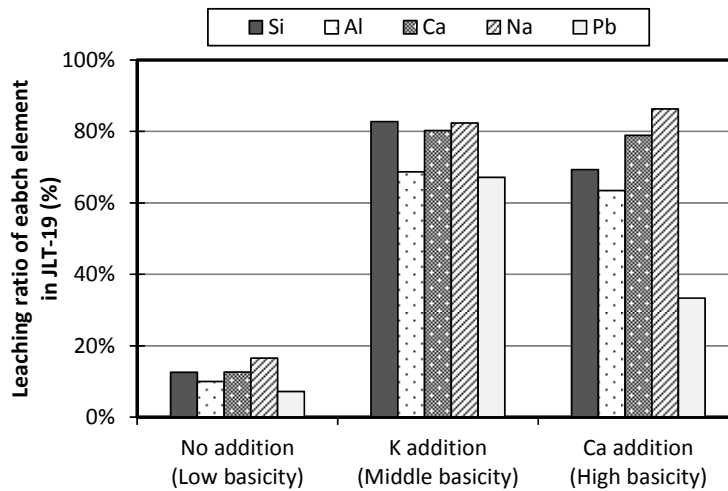


Fig. 3-4 Leaching ratio of each element in the condition of no addition (low basicity), K addition (middle basicity) and Ca addition (high basicity) in acid-leaching test (JLT-19)
[Reagent addition test]

一般に、酸化ガラスは耐酸性が高いと言われ、その耐酸機構については以下の通りに考えられている^{10)~12)}。ガラスを酸溶液中に浸漬すると、ガラスから Na 等の塩基性元素が H⁺ とのイオン交換反応により選択的に溶出し、ガラス表面に SiOH に富む層が形成される。酸性領域ではこの SiOH 層は溶解しないため、保護膜の働きをして更なる塩基性元素の溶出を

抑制する。その結果、イオン交換反応が抑制され、耐酸性が発現する。実際、市販のガラス製品について同様の 19 号試験を実施したところ、全溶出率は 0.05%未満と非常に低かった。

都市ごみ溶融スラグが、市販のガラスと同様に、塩基性酸化物をあまり含まない SiO₂ 主体の組成であれば、Si 原子は 4 個の架橋酸素を介して 3 次元的に強固に結合するため、スラグは上述の機構に基づき、高い耐酸性を示すと考えられる。しかし、スラグ中には Na₂O、K₂O、MgO、CaO 等の塩基性酸化物が多量に存在するため、Si 原子は架橋酸素との結合が切断されて非架橋酸素との弱い結合となることから、スラグは市販のガラスよりも耐酸性が低かったと考えられる。理論的には、SiO₂ と同モル量の塩基性酸化物が存在すると、4 個の架橋酸素の内の 2 個が非架橋酸素となり、Si-O 結合は 3 次元的な網目構造から 1 次元的な直線構造へと脆弱なものになってしまう¹⁰⁾。Fig. 3-5 に、各スラグ試料の (Na₂O+K₂O+MgO+CaO)/SiO₂ モル比と光学的塩基度との関係を示す。光学的塩基度が 0.62 以下と低かったスラグは同モル比が 1 以下であったが、0.65 以上と高かったスラグは同モル比が 1 よりも大きく、理論的には Si-O 結合が 1 次元的な直線構造すら保持できない状態にあった。そのため、光学的塩基度が 0.65 以上のスラグについては、SiO₂ が耐酸保護膜の働きを果たせず、骨格の大部分が崩壊し、溶出率が大きく増加したと考えられる。Pb の溶出については、光学的塩基度が高かったスラグでバラつきが大きかったことから、スラグ骨格全体の崩壊以外にも Pb の溶出支配機構が存在する可能性が示唆される。

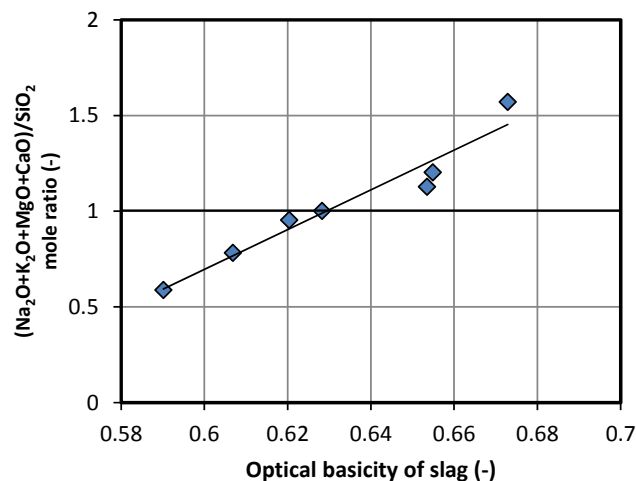


Fig. 3-5 Relation between optical basicity and (Na₂O+K₂O+MgO+CaO)/SiO₂ mole ratio of each molten slag
[Reagent addition test]

Fig. 3-6 に、塩基度指標として二成分塩基度、七成分塩基度 ([Na₂O+K₂O+MgO+CaO]/

[SiO₂ + Al₂O₃ + P₂O₅] 重量比)、光学的塩基度を用いた場合の塩基度と全溶出率との関係を示す。相関係数の序列は [光学的塩基度(0.8889) > 七成分塩基度(0.8065) > 二成分塩基度(0.4445)] であったことから、光学的塩基度は都市ごみ溶融スラグの塩基度指標として有用性が高いと考えられた。

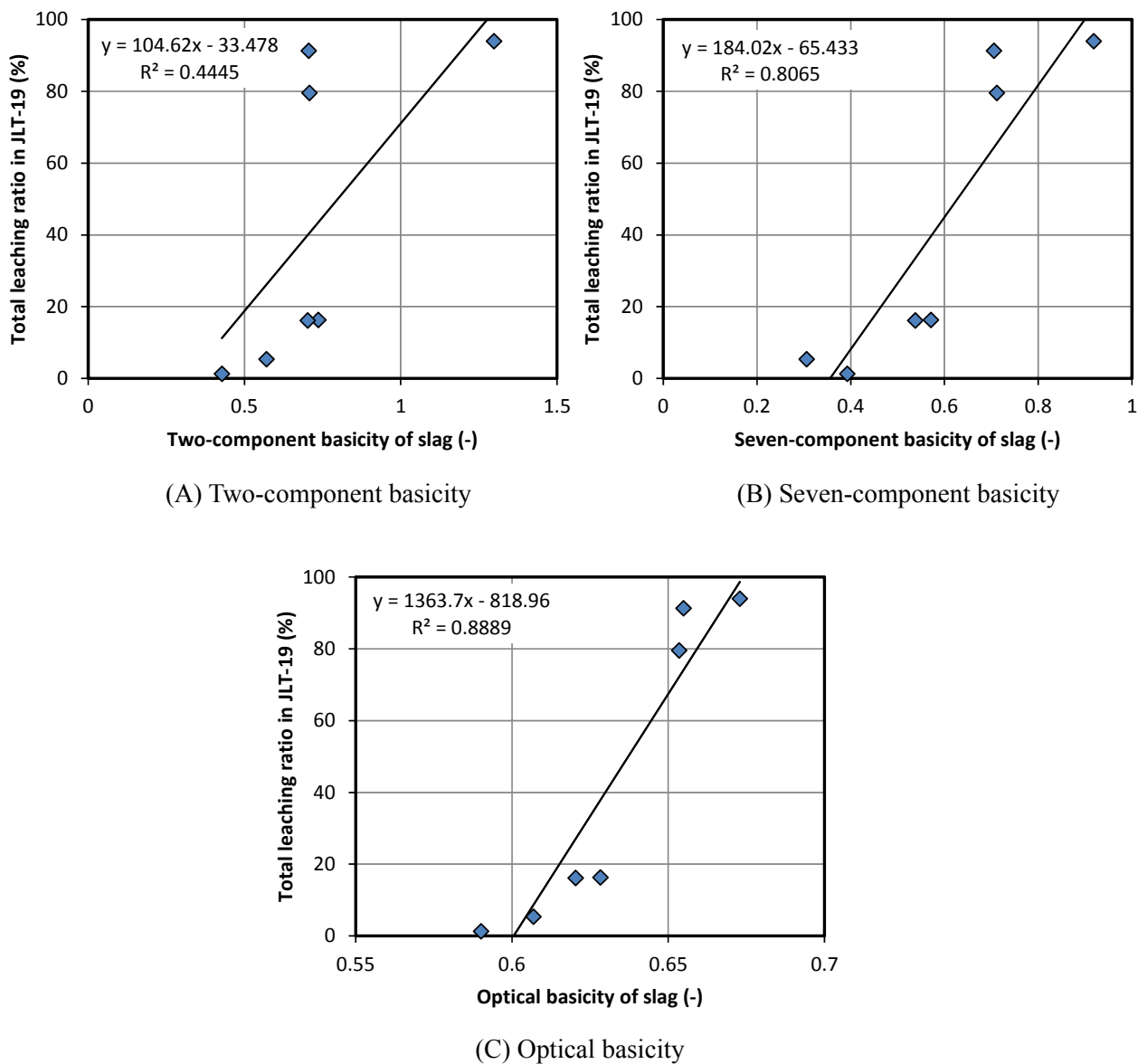


Fig. 3-6 Relation between various basicity indices and total leaching ratio in acid-leaching test (JLT-19) [Reagent addition test]

2) 水溶出試験での溶出挙動

各条件でのスラグの光学的塩基度と 46 号試験での溶出液 pH との関係を図 3-7 に、溶出

液 pH と Si、Al、Ca、Na、Pb 溶出濃度との関係を Fig. 3-8 に、それぞれ示す。スラグの光学的塩基度が高いほど溶出液 pH は高く、光学的塩基度が 0.59~0.63 と低かったスラグは溶出液 pH がほぼ 7 付近の中性であったが、光学的塩基度が 0.65~0.68 と高かったスラグは溶出液 pH が 9 以上のアルカリ性を呈した。各元素の溶出濃度は、その溶出液 pH に依存する傾向を示した。主要構成元素である Si、Ca、Al 及び準構成元素である Na の溶出濃度は、溶出液 pH が 10 以下のスラグでは低かったが、pH が 11 を越えたスラグで大幅な増加が見られた。それに対し、Pb 溶出濃度は、溶出液 pH が 7 付近と中性のスラグは高い値のものも見られたが、溶出液 pH が 9~11 とアルカリ性のスラグは総じて低かった。

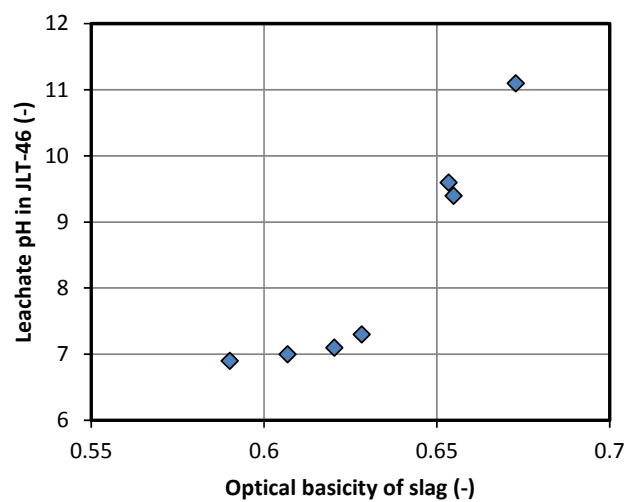
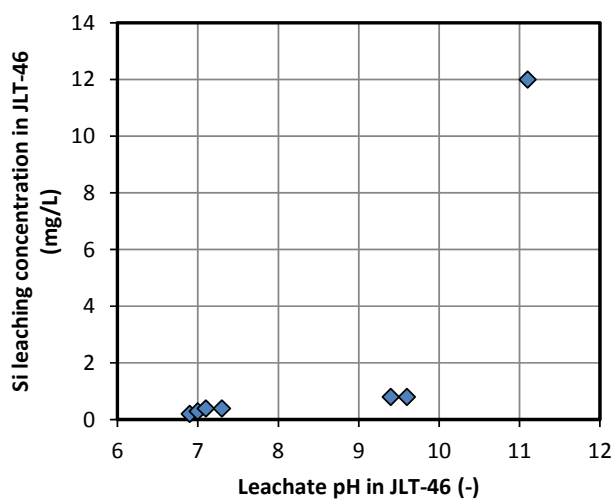
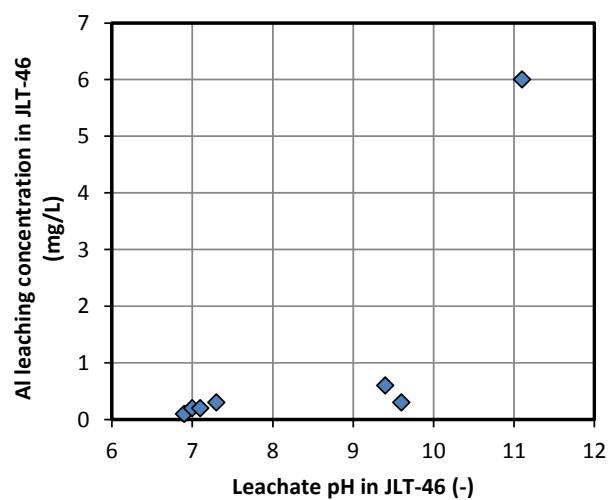


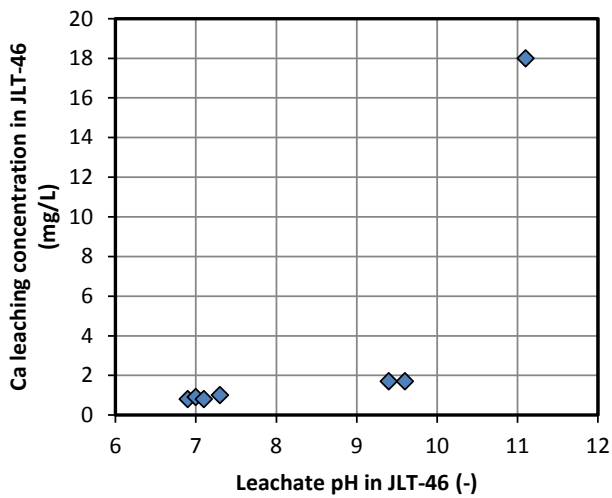
Fig. 3-7 Relation between optical basicity of molten slag and leachate pH in water-leaching test (JLT-46) [Reagent addition test]



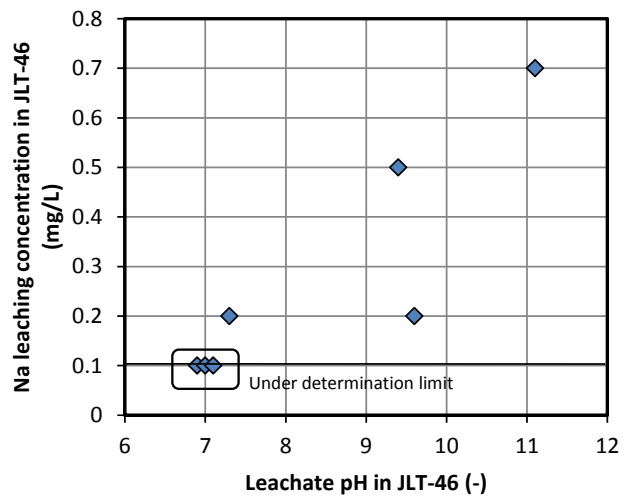
(A) Si leaching concentration



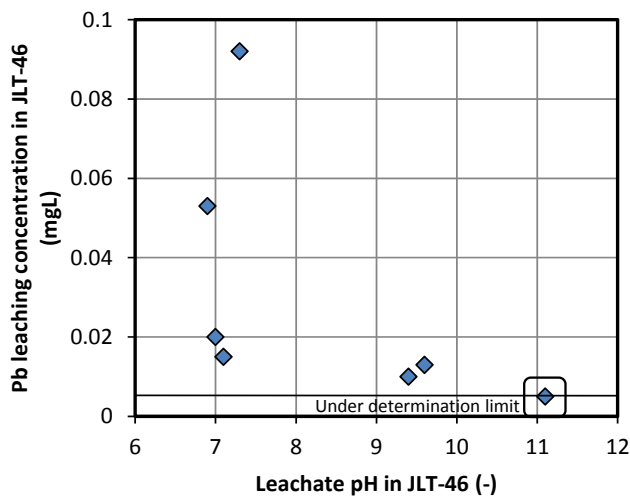
(B) Al leaching concentration



(C) Ca leaching concentration



(D) Na leaching concentration



(E) Pb leaching ratio concentration

Fig. 3-8 Relation between leachate pH and leaching concentration in water-leaching test (JLT-46)

[Reagent addition test]

Fig. 3-9 に、未添加条件（溶出液 pH 7.3）、K 添加条件（同 9.6）、Ca 添加条件（同 11.1）における各元素の溶出率を示す。酸溶出試験と異なり、元素種により溶出率が異なる結果となった。溶出液 pH が低かった未添加条件では、Na、Ca の溶出率は Si、Al に比べると高く、塩基性元素の選択的溶出が示唆されたが、溶出液 pH が高かった Ca 添加条件では、Si、Al の溶出率が大幅に上がり、スラグ表面における骨格自体の崩壊、溶出が示唆された。

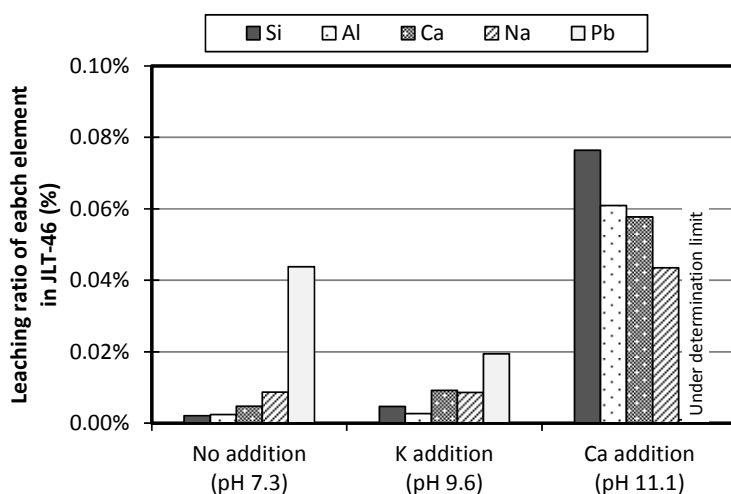


Fig. 3-9 Leaching ratio of each element in the condition of no addition (low leachate pH), K addition (middle leachate pH) and Ca addition (high leachate pH) in water-leaching test (JLT-46)
[Reagent addition test]

一般に、酸化物ガラスはアルカリに弱く、アルカリ溶液中でガラス骨格が崩壊することが知られており、水中での骨格崩壊は下記機構によることが分かっている^{10)~12)}。ガラスを水中に浸漬すると、水和反応により、酸溶出試験と同様に塩基性元素が選択的に溶出して表面にSiOH層が形成されると同時にOH⁻が生成して溶出液pHが増加する。SiOH層は、pH 10以上のアルカリ溶液中ではOH⁻によりSi-O結合が切断されて溶解する。そのため、新たなガラス表面が露出し、また塩基性元素の溶出が起こる。その繰返しで、アルカリ溶液中ではガラス骨格が崩壊する。本試験でも、溶出液pHが高かったCa添加条件では、本機構により骨格崩壊が起こったため、全元素の溶出率が高かったと考えられる。

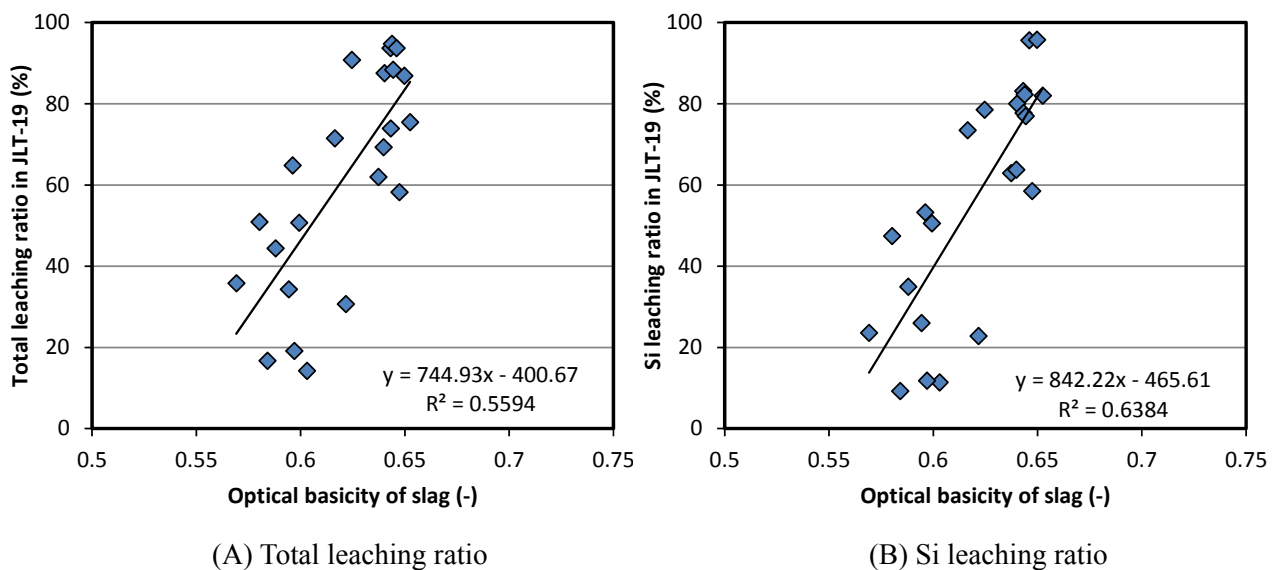
Pbについては、両性金属であり、pH 10前後が水酸化物の不溶化領域である¹⁰⁾ことから、溶出液pHが7付近のslagはPb²⁺が安定なpH領域であるため溶出濃度が高かったが、溶出液pHが9~11のslagは水酸化物の不溶化が起こったため溶出濃度が低かったと考えられる。pH 7付近のslagで溶出濃度にバラつきが見られたのは、溶出率が同程度であったことから、含有濃度の違いに起因した差であったと考えられる。また、pH 9~11の幅広いpH範囲で溶出濃度が低かったことについては、他元素との共沈や炭酸塩としての不溶化の影響等が考えられる。肴倉ら⁹⁾は、実施設slagのアルカリ領域でのPb溶出挙動について水酸化物、炭酸塩の溶解度積を考慮した計算を行い、Fe(OH)₂との共沈による不溶化の可能性を報告している。八田ら¹³⁾も、実施設slagの溶出試験において、アルカリ溶液中でのPb、Zn溶出濃度が水酸化物の飽和溶解度よりも低いことを報告している。

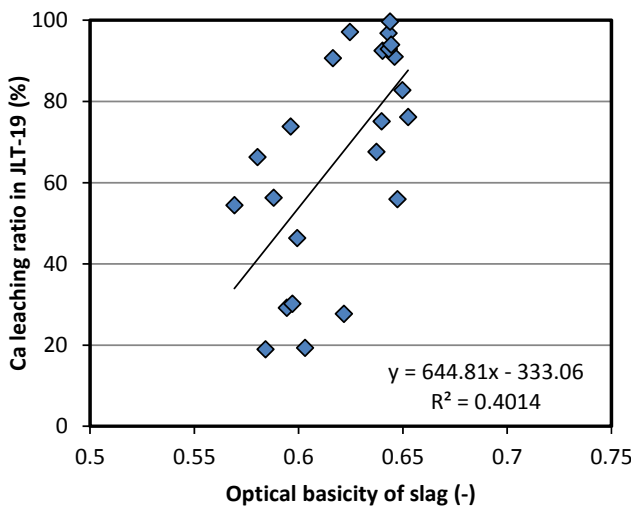
以上から、水溶出試験では、スラグの光学的塩基度は溶出液 pH を介して間接的に Pb の溶出挙動に影響を及ぼすことが示唆された。光学的塩基度が 0.59~0.63 と低いスラグは溶出液 pH がほぼ 7 付近の中性となり、 Pb^{2+} イオンが安定であるため Pb 溶出濃度は高いが、光学的塩基度が 0.65~0.68 と高いスラグは溶出液 pH が 9~11 となり、Pb は水酸化物等の不溶化領域となるため溶出濃度が低いと考えられた。

3-5-2 実スラグ試験

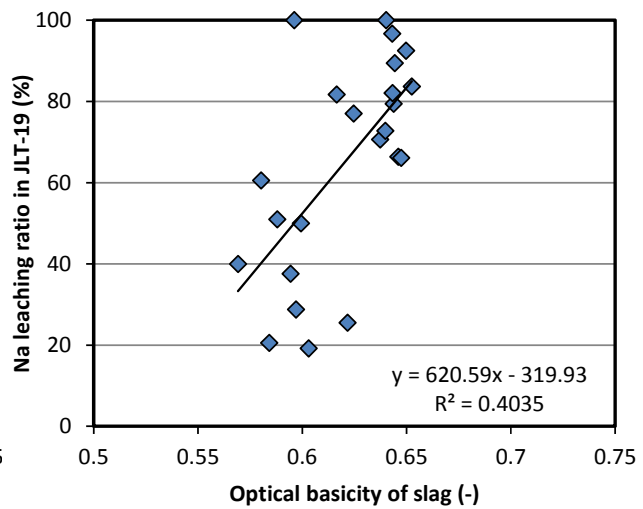
1) 酸溶出試験での溶出挙動

13 地域の実施設から排出された都市ごみ溶融スラグの光学的塩基度と 19 号試験での全溶出率及び Si、Ca、Na、Pb 溶出率との関係を Fig. 3-10 に、スラグ A-1 (低塩基度の条件)、スラグ A-5 (中塩基度の条件)、スラグ A-6 (高塩基度の条件) における各元素の溶出率を Fig. 3-11 にそれぞれ示す。実施設のスラグについても、試薬添加試験での結果と同様、スラグの光学的塩基度と溶出率の間に正の相関は認められたが、相関性は試薬添加試験よりも低下する結果となった。全溶出率及び Si、Ca、Na 溶出率については、試薬添加試験では相関係数 0.8 以上の高い相関が得られていたが、実スラグ試験では相関係数 0.4~0.6 程度の相関であった。Pb 溶出率については、相関係数が 0.5931 から 0.1882 に低下し、特に光学的塩基度が 0.65 前後と高いスラグについて Pb 溶出率が 20~98% と大きくバラつく結果となった。各元素の溶出率が同程度でスラグ骨格全体が崩壊、溶出した点は試薬添加試験と同様であった。

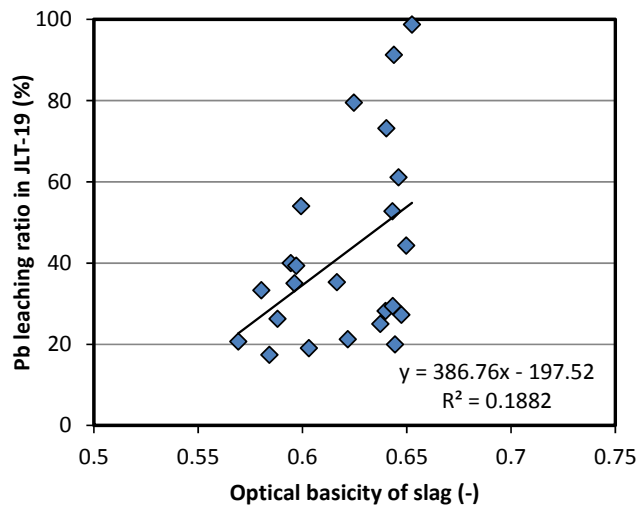




(C) Ca leaching ratio



(D) Na leaching ratio



(E) Pb leaching ratio

Fig. 3-10 Relation between optical basicity of molten slag and leaching ratio in acid-leaching test (JLT-19)

[Actual slag test]

この相関性の低下は、各施設のスラグの粒径の違い、Pb 形態の違い（微小結晶、微小メタルの有無）の影響が大きかったと考えられる。粒径については、試薬添加試験では 1~2 mm に調整したものをを用いたが、実スラグ試験では各施設の実状を反映させるため粗大物を 2 mm 未満に粉砕する以外の調整は行わなかったため、施設により 2 mm 未満での粒度分布に違いがあったと考えられる。検証のため、試薬添加試験で用いた K 添加条件のスラグを 1~2 mm、1 mm 未満にそれぞれ粉砕した試料で 19 号試験での溶出率を比較した。結果を Table 3-7 に示

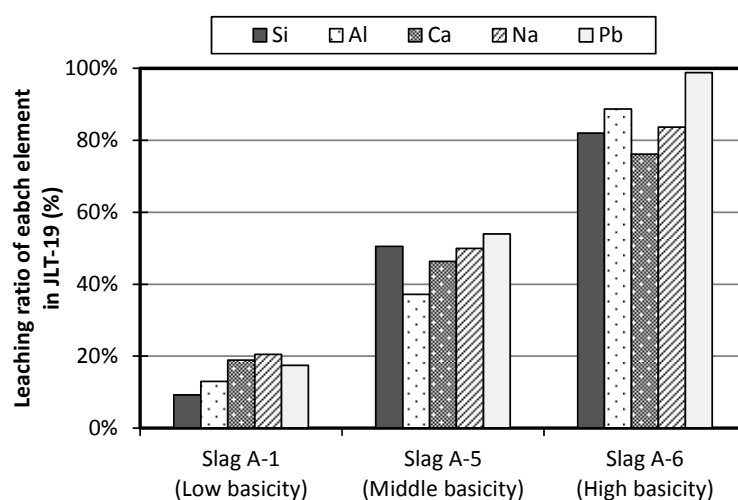


Fig. 3-11 Leaching ratio of each element of Slag A-1 (low basicity), Slag A-5 (middle basicity) and Slag A-6 (high basicity) in acid-leaching test (JLT-19)

[Actual slag test]

す。粒径を 1 mm 未満と小さくすることで、各元素の溶出率は 10~25%増加したことから、粒径の影響はあったと考えられた。Mizutani ら³⁾も、実施設のスラグについて粒径別に 19 号試験を行い、粒径が小さいほど各元素の溶出率が高いことを報告している。Pb 形態については、著者らは既報¹⁴⁾でスラグが結晶化することにより Pb 溶出率は増加することを報告している。貴田ら¹⁵⁾は、実施設のスラグから金属粒子を除去し、pH 4 での溶出試験における Pb 溶出量が顕著に減少することを報告している。したがって、実施設のスラグについて Pb の溶出要因を十分に考察するためには、粒径や Pb 形態の違いも考慮する必要があると考えられた。

Table 3-7 Influence of slag particle size on the leaching ratio of each element in acid-leaching test (JLT-19)

[Reagent addition test]

Name			Slag [K addition condition]	
Grain size			<1mm	1-2mm
Leaching ratio	Total	%	96.0	79.6
	Si	%	97.5	82.8
	Al	%	92.9	68.7
	Ca	%	94.6	80.3
	Na	%	95.3	82.3
	Pb	%	89.6	67.2

土壌については、Ca、Pbの溶出率においてスラグと異なる溶出傾向が見られた。Fig. 3-12に、Ca溶出率の結果をスラグと併せて示す。土壌は光学的塩基度がどれも0.51前後と低かったにも関わらず、Caの溶出率は0~60%と試料により異なり、光学的塩基度との相関が見られなかった。

土壌は、非晶質のスラグと異なり、多種類の結晶鉱物の集合体であるため、スラグとは溶出挙動が異なると考えられる。土壌 C-4 について、19号試験前の土壌及び19号試験後の残さの組成分析、X線回折分析を行った。Table 3-8に組成を、Table 3-9に同定された結晶相をそれぞれ示す。組成については、19号試験前後でSi、Al、Fe、Na、Kの濃度変化は見られなかったが、Ca及びZn、Pbの濃度に減少が見られた。結晶相については、試験前の土壌ではCa含有結晶((Ca,Na)(Si,Al)₄O₈)が同定されたが、試験後の残さではそれが同定されなかった。この結果から、19号試験において、土壌からCa含有結晶が選択的に溶出したと推測される。Zn、Pbについては、Caとイオン半径が近く、同型置換しやすい¹⁶⁾ことから、土壌中ではCa含有結晶の構成成分として存在し、19号試験においてCa含有結晶と共に溶出したと考えられる。したがって、土壌からのPb溶出挙動については、塩基度ではなく、含有結晶相の種類と構成等を指標とした評価が必要であると考えられた。

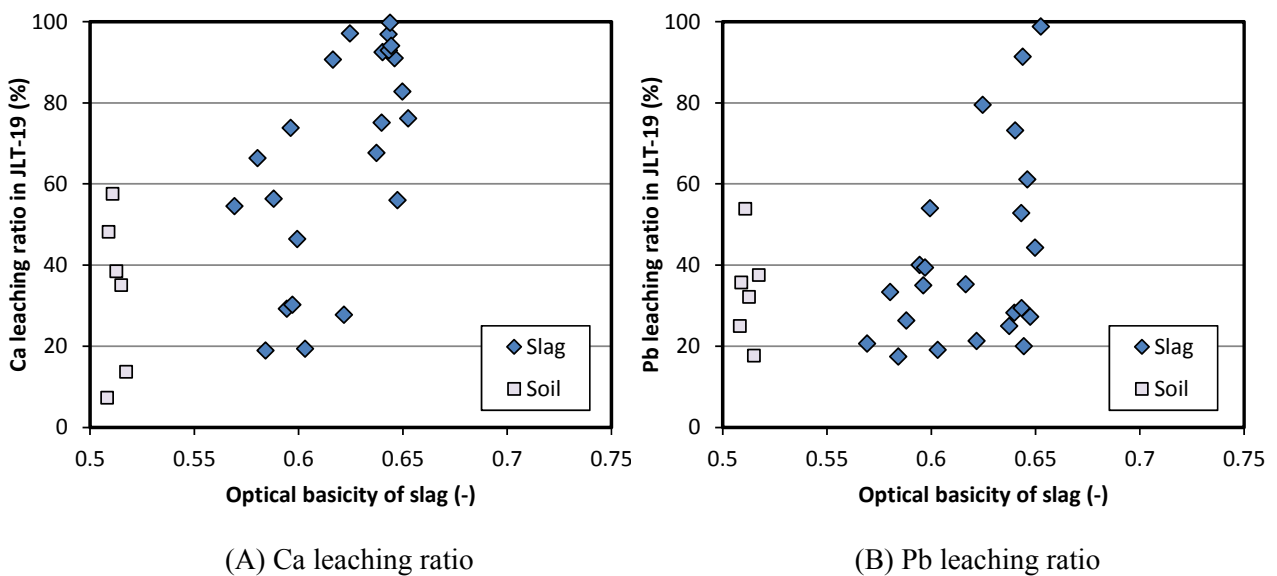


Fig. 3-12 Relation between optical basicity of soil and Ca, Pb leaching ratio in acid-leaching test (JLT-19)

[Actual slag test]

Table 3-8 Composition of Soil C-4 before and after acid-leaching test (JLT-19)

[Actual slag test]

Item		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	Na	K	Zn	Pb
		%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	mg/kg (dry)	mg/kg (dry)
Sample before test	A	66.5	10.7	0.54	2.6	1.19	2.08	140	28
Leaching residue after test	B	71.4	10.8	0.44	2.4	1.16	2.04	95	13
Content ratio	B/A	1.07	1.01	0.81	0.95	0.97	0.98	0.68	0.46

Table 3-9 XRD analysis result of Soil C-4 before and after acid-leaching test (JLT-19)

[Actual slag test]

(A) Before test

Identificated crystal phase	
SiO ₂	Quartz, syn
(Ca,Na)(Si,Al) ₄ O ₈	Anorthite, sodian, intermediate
(K,Na)Al ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Muscovite-2M#2
NaAlSi ₃ O ₈	Albite, ordered

(B) After test

Identificated crystal phase	
SiO ₂	Quartz, syn
NaAlSi ₃ O ₈	Albite, ordered
(Na,K)(Si ₃ ,Al)O ₈	Anorthoclase, disordered
KAlSi ₃ O ₈	Orthoclase
KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	Muscovite-1M, syn

2) 水溶出試験での溶出挙動

スラグの光学的塩基度と46号試験での溶出液pHとの関係をFig. 3-13に、溶出液pHとSi、Ca、Na、Pb溶出濃度との関係をFig. 3-14に、それぞれ示す。主要構成元素及び準構成元素については、酸溶出試験と同様、データの相関性は低下したものの、試薬添加試験と同じ傾向が見られた。光学的塩基度が高いスラグほど溶出液pHが高く、光学的塩基度が0.65以上のスラグで溶出液pHが概ね10以上となった。Si、Ca、Naの溶出濃度は溶出液pHが11を越えた条件で増加し、スラグ表面での骨格崩壊が示唆された。相関性低下の原因は、酸溶出試験と同様に各施設のスラグの粒径の違い、Pb形態の違いの影響が大きかったと考えられた。

Table 3-10 に、異なる粒径のスラグにおける 46 号試験での溶出濃度を示したが、粒径を 1~2 mm から 1 mm 未満に小さくすることで、溶出液 pH が 9.6 から 9.9 に増加し、主要元素の溶出濃度が 4~8 倍に増加する結果となり、粒径の影響が示唆された。Pb 溶出濃度については、含有濃度が低かったため定量下限値未満のスラグが多かったが、検出されたスラグは溶出液 pH が 8.8 以下と中性域に近いものであった。明確な検証のためには、更に母数を増やした評価が必要であると考えられた。

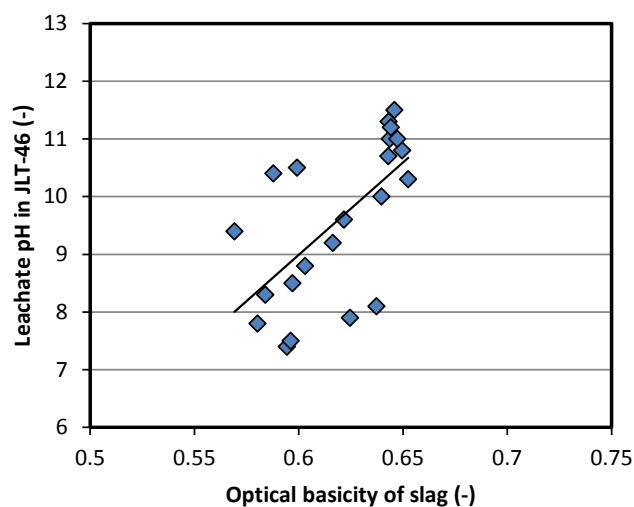
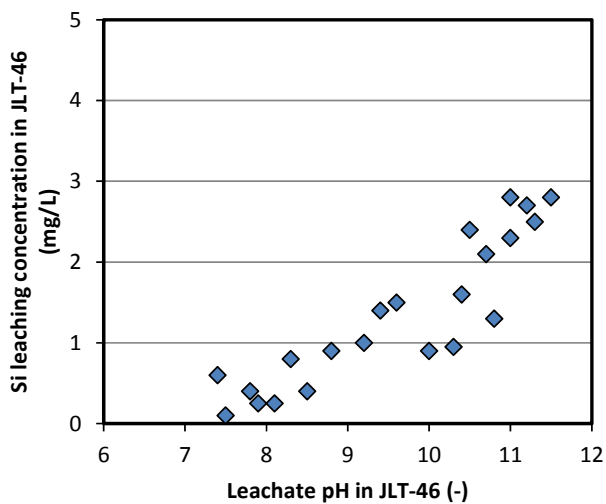
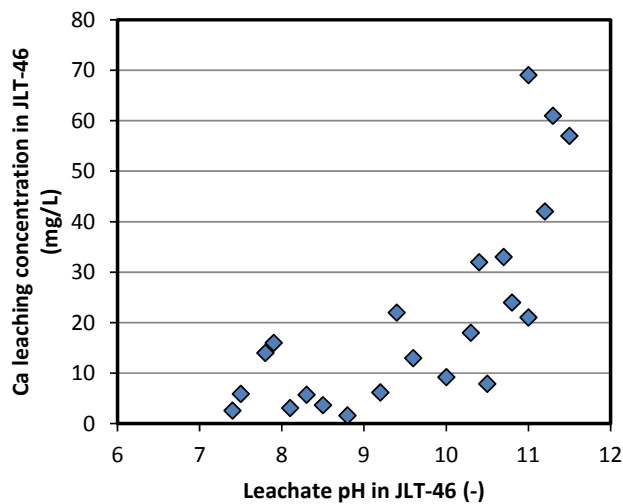


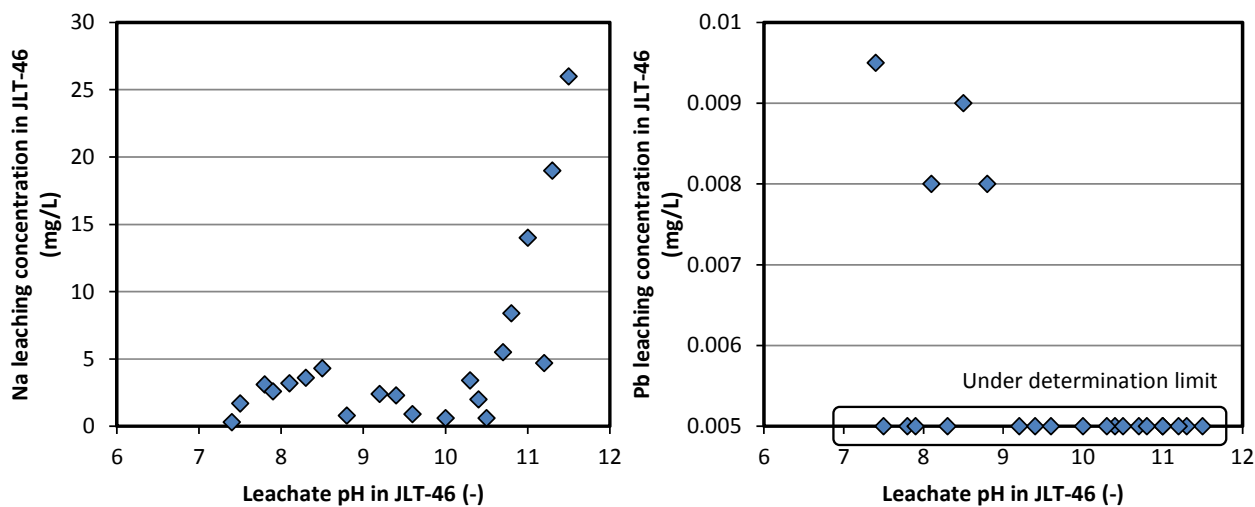
Fig. 3-13 Relation between optical basicity of molten slag and leachate pH in water-leaching test (JLT-46)
[Actual slag test]



(A) Si leaching concentration



(B) Ca leaching concentration



(C) Na leaching concentration

(D) Pb leaching concentration

Fig. 3-14 Relation between leachate pH and leaching concentration in water-leaching test (JLT-46)

[Actual slag test]

Table 3-10 Influence of slag particle size on the leaching concentration of each element in water-leaching test (JLT-46)

[Reagent addition test]

Name			Slag [K addition condition]	
Grain size			<1mm	1-2mm
Leachate pH		-	9.9	9.6
Leaching concentration	Si	mg/L	4.3	0.8
	Al	mg/L	1.7	0.3
	Ca	mg/L	7.7	1.7
	Na	mg/L	1.5	0.2
	Pb	mg/L	0.018	0.013

土壤については、酸溶出試験と同様、Ca 溶出率についてスラグと異なる溶出傾向が見られた。Fig. 3-15 に、Ca 溶出率の結果をスラグと併せて示す。光学的塩基度が低く、溶出液 pH はどれも 7 前後と低かったにも関わらず、Ca 溶出率は 1% を越えるものがあった。原因は、前項で述べた通り、土壤が多種類の結晶鉱物の集合体であり、結晶相により溶出挙動が異なるためと考えられた。Pb 溶出率については、全ての土壤が定量下限未満であったため、違いは確認できなかった。

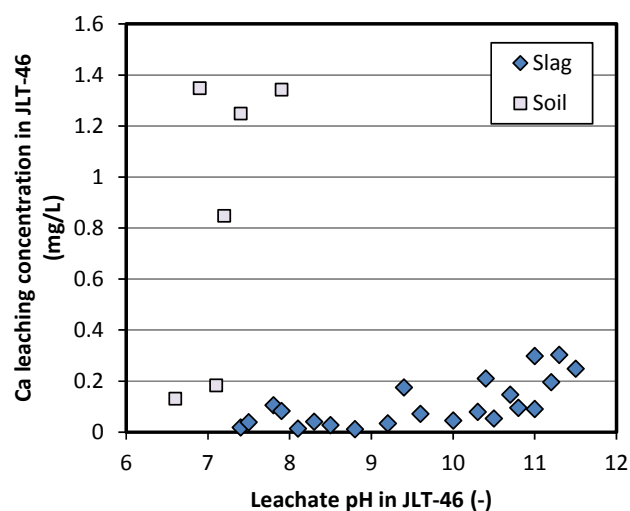


Fig. 3-15 Relation between leachate pH and Ca leaching concentration in acid-leaching test (JLT-19)
[Actual slag test]

3-6 結論

都市ごみ焼却残さ溶融スラグからの Pb 溶出挙動の調査を目的として、スラグに各種元素の試薬を添加、再溶融して溶出挙動を比較した「試薬添加試験」と実施設スラグの溶出挙動を検証した「実スラグ試験」を行い、以下の知見を得た。

3-6-1 試薬添加試験

- ① 酸溶出試験では、Pb を含めた主要な元素の溶出率が光学的塩基度と、塩基度 0.59~0.68 の範囲で正の相関を示した。二成分塩基度、七成分塩基度よりも相関性が高く、光学的塩基度の組成指標としての有用性が示された。元素種による溶出挙動の違いは見られなかったことから、スラグ骨格全体が崩壊、溶出したと考えられた。
- ② 水溶出試験では、スラグの光学的塩基度は溶出液 pH を介して間接的に各元素の溶出挙動に影響を及ぼした。光学的塩基度が高いスラグほど溶出液 pH が高く、溶出液 pH が高いと、主要構成元素は pH 11 以上でアルカリ崩壊を起こして溶出濃度が増加したが、Pb は pH 9~11 において水酸化物等の不溶化領域となるため溶出濃度が低下した。

3-6-2 実スラグ試験

- ① 酸溶出試験では、実施設のスラグについても、試薬添加試験と同様に、スラグの光学的塩基度と溶出率の間に正の相関は認められたが、相関性は低下した。Pb の溶出要因を十分に考察するためには、スラグの粒径の違い、Pb 形態の違いも考慮した評価が必要である

と考えられた。

- ② 水溶出試験では、主要構成元素については、相関性が低下したものの試薬添加試験と同様の傾向が見られたが、Pb については溶出濃度が定量下限値未満のスラグが多かったため明確な検証はできなかった。
- ③ 土壌からの各元素の溶出挙動は、スラグと傾向が異なり、土壌を構成する結晶相の種類と構成に依存した。

【第3章 参考文献】

- 1) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及委員会：エコスラグ有効利用の現状とデータ集（2010年度版）、pp. 89-97 (2011)
- 2) 社団法人日本産業機械工業会エコスラグ利用普及委員会：エコスラグ有効利用の現状とデータ集（2013年度版）、pp. 133-164 (2014)
- 3) S. Mizutani, N. Watanabe, S. Sakai, H. Takatsuki : Influences of particle size preparation of MSW incineration residues on heavy metals leaching behavior in leaching tests, Environmental Sciences, Vol. 13, No. 6, pp. 363-370 (2006)
- 4) J. A. Duffy, M. D. Ingram : An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 21, pp. 373-410 (1976)
- 5) J. A. Duffy, M. D. Ingram : Nephelauxetic effect and Pauling electronegativity, J. Chem. Soc. Chem. Comm., pp. 635-636 (1973)
- 6) 中村崇、植田安昭、Toguri M. J. : 光学的塩基度の新しい展開、日本金属学会誌、Vol. 50、No. 5、pp. 456-461 (1986)
- 7) 田原賢一、西野順也、桃井清至：都市ごみ焼却灰および飛灰溶融スラグの溶出特性、廃棄物学会論文誌、Vol. 13、No. 5、pp. 243-252 (2002)
- 8) 八田直樹、高橋洋一、板谷真積：溶融スラグからの重金属の溶出特性（その2）、第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 477-480 (1998)
- 9) 肴倉宏史、田中信寿：都市ごみ焼却残渣溶融スラグのバッチ実験における溶出機構、廃棄物学会論文誌、Vol. 9、No. 1、pp. 11-19 (1998)
- 10) 山根正之：はじめてガラスを作る人のために、内田老鶴圃、p. 99-111 (1989)
- 11) 作花濟夫編：ガラスの百科事典、朝倉書店、p. 596-603 (2007)
- 12) 山根正之編：ガラス工学ハンドブック（普及版）、朝倉書店、p. 156-165 (2010)
- 13) 八田直樹、高橋洋一、板谷真積、水谷聡、酒井伸一：溶融スラグからの重金属の溶出特

- 性、第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 695-698 (1997)
- 14) 釜田陽介、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：熔融スラグの結晶性と鉛溶出挙動との関係、第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 405-406 (2010)
- 15) 貴田晶子、酒井伸一：一般廃棄物焼却灰熔融スラグ中の鉛の形態と溶出、第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 474-476 (1998)
- 16) 社団法人日本セラミックス協会：セラミック化学（改訂版）、日本セラミックス協会、p. 74-77 (1993)

第4章 放射性物質汚染廃棄物の溶融処理におけるセシウム等アルカリ金属の揮散分離特性

4-1 はじめに

東日本大震災の発生により、福島第一原発から放射性セシウム (Cs) が周辺地域に飛散し、東日本の一部地域の環境を汚染した。その結果、都市ごみ焼却残さ、下水汚泥及び焼却灰、除染で除去された土壌、廃棄物等 (以下、除染土壌等) に Cs が集約され、これら固形物の処理が課題となっている。特に、除染土壌等は発生量が約 1,600 万~2,200 万 m^3 と桁違いに多い¹⁾。現在、福島県内の中間貯蔵施設に搬入が始められているが、30 年以内の福島県外での最終処分が法律で明記されたことから、減容化技術の開発が急務となっており、環境省により中間貯蔵除染土壌等の減容・再生利用技術開発戦略 (以下、技術開発戦略)²⁾が策定され、国直轄での実証開発が進められている。

溶融技術は、固形物に含まれる重金属だけでなく、アルカリ金属についても炉内で揮散させて分離し、溶融飛灰中に濃縮することができる。Cs もアルカリ金属の一種であるため、分離が可能である。除染土壌等の固形物を溶融処理して Cs を高効率分離し、「浄化物」である溶融スラグを全量再生利用できれば、管理すべき固形物は「濃縮物」である少量の溶融飛灰のみとなり、大幅な減容化が可能となる。

そこで、本章では、溶融技術を元素分離ケース 2「東日本大震災でのセシウム除染における除染土壌等の減容化」(Fig. 4-1) に適用することを目的として、Cs の揮散特性を把握するために、都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰、土壌を対象とした「Cs 添加試験」と「実灰試験」の 2 種類の基礎試験を行った。「Cs 添加試験」では、対象固形物に非放射性 Cs を添加したものを試験の基材として実験室レベルでの溶融試験を行い、塩化物や可燃物の添加による揮散

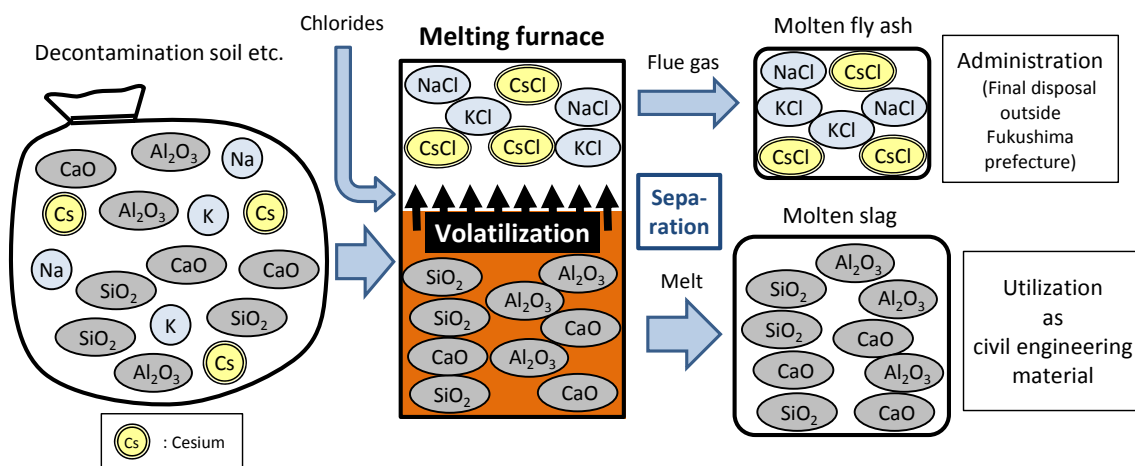


Fig. 4-1 Element separation Case2 “Volume reduction of decontamination soil etc. generated by the Cs decontamination in the Great East Japan Earthquake”

促進効果、スラグ塩基度の影響等について調査を行った。「実灰試験」では、放射性 Cs を含む対象固形物を試験の基材として同様の熔融試験を行い、放射性 Cs の揮散特性について検証を行った。

4-2 塩化揮発を用いたセシウムの分離に関する既往の知見

塩化揮発を用いた重金属の分離については、2-2 で述べた通り、鉱石もしくは廃棄物から有害元素である重金属を取り除くことを目的として、過去に様々な工業利用、研究が行われてきた。しかし、アルカリ金属の分離については、有害元素ではないこともあり、研究例はそれほど多くはない。

Cs に関しては、原子炉の運転に伴い放射性核種である ^{134}Cs 、 ^{137}Cs が生成されることから、放射性廃棄物を埋設処理前に高温固化する際の揮散挙動について 1970 年代から調査研究が行われた。安井ら³⁾、⁴⁾、天川ら⁵⁾は低レベル放射性雑固体廃棄物のプラズマ熔融処理における Cs 揮散挙動について、模擬廃棄物に非放射性 Cs を添加した試料を用いて系統的な研究を行った。その結果として、熔融処理における Cs 捕捉率（揮散せずに固化物に封じ込められる Cs の割合）は試料の熔融速度が大きく Cs 蒸発速度定数が低い条件ほど高いこと、プラズマ出力を高めて熔融時間を短くすることが Cs 捕捉率向上に有効であること、Cs 蒸発速度定数は試料の塩基度が高いものほど大きいこと等を示し、それら条件を最適化することで Cs 捕捉率を 50%以上に高められることを報告した。Dmitriev⁶⁾らは、シャフト式プラズマ炉の実験プラント（50～80 kg/h）を用いて混合系放射性廃棄物の熔融試験を行い、添加剤を加えずに処理可能であること、炉内における処理物と排ガスの流れを対向式とすることで炉出口排ガスを低温化して気化した ^{137}Cs を再析出させ、 ^{137}Cs の揮散率を 12%以下に低減できること等を報告した。Kelley⁷⁾、Wilds⁸⁾は、Savannah River Plant から排出される高レベル放射性廃棄物の熔融ガラス固化における ^{137}Cs の揮散特性に関する研究を行った。Kelley は、実際の放射性汚泥を用いた基礎試験を行い、 ^{137}Cs の揮散率は 0.3%程度であることを報告した。Wilds は、非放射性的の模擬混合酸化物を用いた基礎試験を行い、Cs 揮散率は TiO_2 を添加しても抑制されないこと、Cs の初期形態（Cs 含有ゼオライト、 Cs_2CO_3 ）によらず Cs 揮散率は同様であること、Cs 含有濃度が 0.03～0.09%の範囲では Cs 含有濃度が高いほど Cs 揮散量も多いこと等を報告した。しかし、これらの研究は Cs の揮散を極少化して固化物中に封じ込めることを目的とした研究であったため、塩化揮発等による揮散の促進については検討されなかった。

Spalding⁹⁾は、Oak Ridge National Laboratory の土壤の除染手段として、封じ込めによる安定化ではなく、塩化揮発による揮散分離の検討を行った。土壤及び土壤と石灰岩の混合物を試料とした基礎試験を行い、 NaCl 、 CaCl_2 、 HCl 、ポリ塩化ビニルといった塩化物を添加するこ

とで ^{137}Cs が顕著に揮散すること (Fig. 4-2)、NaCl 添加での $1,000^\circ\text{C}$ 加熱を繰り返すことで 99% 以上の ^{137}Cs 揮散率が得られること、土壌に対する石灰岩の混合比率を高めることで ^{134}Cs 揮散率が増加すること (Fig. 4-3) 等を報告した。

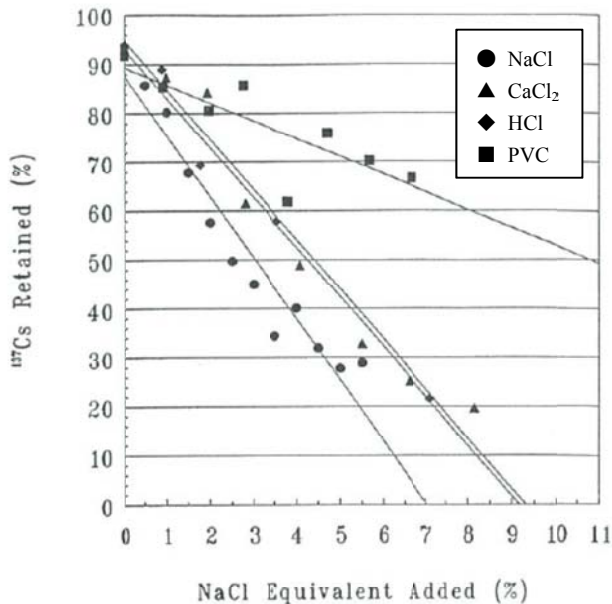


Figure 2. Retention of ^{137}Cs by 7:3 soil:limestone mixtures when heated to 1200°C with amendments of chlorine-containing species. Lines shown are the linear regressions for each chemical species. Amendment: (●) NaCl, (■) PVC plastic, (▲) CaCl_2 , (◆) HCl.

Fig. 4-2 Relation between the additive amount of chloride and ^{134}Cs retention ratio⁹⁾

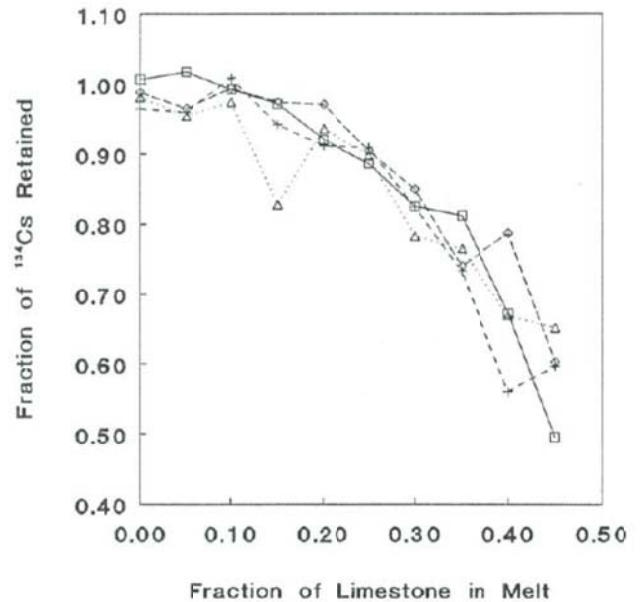


Figure 8. Retention of ^{134}Cs by samples of soil and limestone materials used in the 1987 and 1991 ISV field tests after heating to 1500°C . (□) 1987 soil plus 1987 limestone; (+) 1987 soil plus 1991 limestone; (◇) 1991 soil plus 1987 limestone; (△) 1991 soil plus 1991 limestone.

Fig. 4-3 Relation between limestone fraction in slag and ^{134}Cs retention fraction⁹⁾

我が国では、東日本大震災が発生した 2011 年以降、放射性 Cs に汚染された固形物からの Cs 分離技術として熱処理技術の研究開発が進められてきた。2016 年 4 月に策定された環境省の技術開発戦略²⁾において、除染土壌等を分級処理と高度処理との単独もしくは組合せで減容処理して 30 年以内に福島県外で最終処分するという方向性が定められ、高度処理の一つとして熱処理技術が記されたことから、近年、今後の国直轄実証事業、中間貯蔵施設での実用化に向けて技術確立のための開発が推進されている。

熱処理技術としては、溶融技術以外に、焼成技術と加熱化学処理技術が含まれる。焼成技術は溶融技術よりも塩基度が高い薬剤添加条件下で $1,300^\circ\text{C}$ 前後の加熱を行い、除染土壌等を溶かさずに Cs を揮散させる技術である。本間ら¹⁰⁾、山本ら¹¹⁾は、放射性 Cs を含む下水汚泥、土壌を対象として回転式昇華装置を用いた焼成試験を行い、2 種類の揮散促進剤を添加することで Cs を 99.9% 以上除去し、処理物の放射性 Cs 濃度をクリアランスレベル以下に低減で

きること等を報告した。加熱化学処理技術は 1,000°C前後の比較的低い温度で薬剤を添加して加熱し、除染土壌等の結晶構造を変化させることで Cs を結晶から脱着、揮散させる技術である。小倉ら¹²⁾は、放射性 Cs を含む土壌、焼却灰を対象とした基礎試験及び非放射性 Cs を添加した土壌を対象としたパイロット試験を行い、Cs 脱着促進剤と揮散補助剤の 2 種類の薬剤を添加することで Cs を最大 99%除去できること等を報告した。

4-3 Cs 添加試験

4-3-1 試験内容

非放射性 Cs を添加した都市ごみ焼却灰（以下、ごみ灰）、下水汚泥焼却灰（以下、下水灰）、土壌を試験の基材として実験室レベルでの熔融試験を行い、塩化物や可燃物の添加による Cs の揮散促進効果、塩化物の種類の影響、スラグ塩基度の影響、熔融温度の影響について調査を行った。

4-3-2 試料

1) 基材

基材は、ごみ灰、下水灰、3 種類の土壌（土壌 A、土壌 B、土壌 C）に非放射性 Cs_2CO_3 試薬（シグマアルドリッチジャパン(株)、特級）を内数の重量ベースで 0.5%添加した 5 種類とした。以下、添加条件はすべて内数とする。ごみ灰はストーカ式都市ごみ焼却炉から排出された焼却主灰である。下水灰は流動床式下水汚泥焼却炉から排出された流動灰である。土壌 A は東北地方の水田表層から採取した作土層土壌、土壌 B は市販の真砂土と腐葉土を重量ベースで 85 : 15 に混合したもの、土壌 C は市販の真砂土である。いずれも、乳鉢で 2 mm 以上の粗粒分を粉砕して全体を 2 mm 未満とした後、非放射性 Cs_2CO_3 試薬を 0.5%添加して、薬さじで十分に攪拌混合して基材とした。 Cs_2CO_3 添加濃度 0.5%については、均質な添加が可能であり、かつ添加した Cs の 99.9%が揮散しても定量可能な濃度として設定した。

Table 4-1 に、基材の組成を示す。分析方法は、P、Cs 以外については、2-3-1 に記載した基材の分析方法と同一とした。P については、底質調査方法（H24 環水大水発 120725002 号）に準拠して行った。試料を硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸で加熱分解し、吸光光度計（(株)日立製作所、U-1500）により定量した。Cs については、硝酸、過塩素酸、フッ化水素酸により加熱分解し、ICP-MS（エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)、SPQ9500）により定量した。

主要成分である鉱物元素の濃度は、基材の種類により異なった。ごみ灰は SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 が主体、下水灰は SiO_2 、 Al_2O_3 、 FeO 、 P_2O_5 が主体、土壌は SiO_2 、 Al_2O_3 が主体であった。アルカリ金属の濃度は、どの基材も数%レベルで同程度であった。重金属の濃度は、ごみ灰、

下水灰と比較して土壌の濃度が低かった。Cl 濃度は、ごみ灰が食塩やプラスチックに由来する Cl を含むため 1.9%と高かったが、下水灰、土壌は数百 mg/kg レベルで低かった。未燃 C 濃度は、土壌が稲藁の鋤こみ、堆肥の施用、生物の死骸、落葉等により供給される有機分を含むため、焼却処理を経ているごみ灰、下水灰よりも高かった。参考のために都市ごみ焼却 10 施設のごみ灰組成の平均値、下水汚泥焼却 3 施設の下水灰組成の平均値、真砂土（風化花崗岩）の組成を併記した。概ね、各基材と同様の組成となっており、本試験での基材は平均的な組成を有していると考えられる。

Table 4-1 Composition of base material

Name		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	Na	K	Cs	Zn	Pb	Cl	UC* ³
		%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	mg/kg (dry)	mg/kg (dry)	mg/kg (dry)	%(dry)
Waste ash* ¹		31.2	27.2	13.1	2.4	3.3	3.0	1.7	4,000	2,700	120	1.9	0.43
Sewage ash* ²		27.2	7.2	13.0	13.9	22.2	1.2	2.1	3,700	5,600	230	0.05	0.14
Soil	A	62.3	2.2	13.4	4.6	0.2	1.2	1.1	3,900	130	140	0.04	1.4
	B	58.7	2.8	12.9	3.1	0.1	2.2	1.9	4,900	76	37	0.03	6.4
	C	66.0	2.4	14.8	3.2	0.1	2.7	2.3	4,400	98	58	0.02	0.5
Ref.	Waste ash (Average of 10 facilities)	35.5	23.0	17.6	4.7	2.5	2.9	1.4	-	2,800	550	1.2	0.51
	Sewage ash (Average of 10 facilities)	24.2	10.6	9.8	18.7	23.8	0.8	1.9	-	4,000	230	0.03	-
	Decomposed granite soil	67.8	2.5	11.7	3.6	0.1	2.1	2.0	-	110	60	0.03	-

*1 Waste ash : Abbreviation of municipal waste incineration ash

*2 Sewage ash : Abbreviation of sewage sludge incineration ash

*3 UC : Unburned carbon

2) 揮散促進剤

Cs の揮散を促進させるための揮散促進剤（以下、揮散剤）として、塩化揮発を促進する塩化物と還元揮発を促進する可燃物の 2 種類を用いた。塩化物には、CaCl₂、NaCl、KCl 試薬（全て、シグマアルドリッチジャパン(株)、特級）を用いた。可燃物には、固定炭素が多く、還元効果が高い活性炭試薬（シグマアルドリッチジャパン(株)、特級）を用いた。

一部条件では、揮散剤として廃ポリ塩化ビニル（以下、廃塩ビ）を用いた。ポリ塩化ビニルは上水道用パイプや農業用フィルム等国内向けに年間 102.5 万 t（2014 年）出荷されているが¹³⁾、廃塩ビのリサイクルは進んでおらず、早急な有効利用法の確立が望まれている。廃塩ビは、塩化物と可燃物の双方を含有する材料であり、揮散剤の代替として活用可能であると

考えられたため、上水道用パイプの市中リサイクル品（2 mm 未満に切断したもの）を揮散剤として用い、その効果を調査した。Table 4-2 に、廃塩ビの組成を示す。分析方法は、2-3-2 に記載した揮散剤の分析方法と同一とした。可燃分は大部分が揮発分であり、固定炭素は 0.2% と低かった。C、H、Cl 濃度は、ほぼ分子式通りの値であった。

Table 4-2 Composition of waste PVC (W-PVC)

Name	Moisture	Ash	Volatile matter	Fixed carbon	C	H	N	O	T-S	T-Cl
	%	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)
Waste PVC (W-PVC)	0.4	1.1	98.7	0.2	38.5	4.7	0.0	1.4	0.04	54.2

3) 融点降下剤

スラグの塩基度を調整し、共融点を下げるための融点降下剤（以下、融剤）には、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 Fe_2O_3 、ホウ砂 [$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$]、 PbO 、 ZnO の試薬（全て、シグマアルドリッチジャパン(株)）を用いた。回転式表面溶融炉では、耐火物の保護と燃料削減のために、融点が高い処理物に対しては、溶融処理温度が 1,300~1,400°C となるように融剤を添加して処理を行っている。

4-3-3 試験条件

Cs の揮散特性を把握するため、下記に示す 4 項目について実験室レベルでの溶融試験を行った。Table 4-3 (A)~(D)に、それぞれの試験条件を示す。

1) 揮散剤添加による Cs 揮散促進効果

ごみ灰、下水灰、土壌 A について、 CaCl_2 試薬、活性炭試薬を 5~30% の数水準で単独添加または混合添加した条件で試験を実施し、Cs、K、Na の揮散促進効果を調査した。ごみ灰と下水灰については、廃塩ビを 10% もしくは 20% 添加した条件で試験を実施し、廃塩ビの揮散促進効果についても調査した。加熱温度は回転式表面溶融炉を模擬し、共通で 1,350°C とした。

2) 塩化物の種類の影響

土壌 A について、 CaCl_2 、 NaCl 、 KCl の 3 種類の揮散剤を 10% 添加した条件で試験を行い、揮散剤の種類が Cs の揮散に及ぼす影響を調査した。融剤として CaO を 10%、15% の 2 水準で添加した全 6 条件で比較した。加熱温度は共通で 1,350°C とした。

Table 4-3 Test condition

(A) Cs volatilization promotion effect by the addition of volatilization promotor

No.	Base material	Examination contents	Blend ratio of sample (by weight)				Temperature
			Base material	Volatilization promotor			
				Chloride CaCl ₂	Com- bustible AC	W-PVC	
1-1	Waste ash	Chloride addition	100				1,350°C
1-2			95	5			
1-3			90	10			
1-4			80	20			
1-5		Combustible addition	95		5		
1-6			90		10		
1-7			80		20		
1-8		Combined addition	80	10	10		
1-9			60	20	20		
1-10		PVC addition	90			10	
1-11			80			20	
2-1	Sewage ash	Chloride addition	100				1,350°C
2-2			95	5			
2-3			90	10			
2-4			80	20			
2-5			70	30			
2-6		Combustible addition	95		5		
2-7			90		10		
2-8		Combined addition	60	30	10		
2-9			50	30	20		
2-10		PVC addition	90			10	
2-11			80			20	
3-1	Soil A	Chloride addition	100				1,350°C
3-2			90	10			
3-3			80	20			
3-4			70	30			

(B) Influence of the kind of chloride

No.	Base material	Examination contents	Blend ratio of sample (by weight)					Temperature
			Base material	Volatilization promotor			Flux CaO	
				CaCl ₂	NaCl	KCl		
4-1	Soil A	CaCl ₂ addition	80	10			10	1,350°C
4-2			75	10			15	
4-3		NaCl addition	80		10		10	
4-4			75		10		15	
4-5		KCl addition	80			10	10	
4-6			75			10	15	

3) スラグの塩基度の影響

土壌 B について、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 Fe_2O_3 、ホウ砂 [$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$]、 PbO の 7 種類の融剤を添加し、スラグの塩基度を様々に変化させた条件で試験を実施し、スラグの塩基度が Cs の揮散に及ぼす影響を調査した。揮散剤については、 CaCl_2 もしくは廃塩ビを 10% 添加した条件とし、各条件の Cl 添加量を同一とした。7 種類の融剤について、それぞれ「融剤 20% + CaCl_2 10%」添加、「融剤 30% + CaCl_2 10%」添加、「融剤 30% + 廃塩ビ 10%」添加の 3 種類の薬剤添加条件で試験を行った。さらに、2 種類の融剤を混合添加する条件等、追加で、5 条件について試験を行った。加熱温度は共通で $1,350^\circ\text{C}$ とした。

また、融剤の添加によりスラグの溶流性（融点、粘性）も影響を受けることから、各条件の試料について、スラグの溶流性を評価するための溶流度試験も併せて実施した。

Table 4-3 Test condition
(C) Influence of the basicity of molten slag

No.	Base material	Examination contents	Blend ratio of sample (by weight)										Temperature	
			Base material	Volatilization promotor		Flux								
				CaCl_2	W-PVC	Li_2CO_3	Na_2CO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Fe_2O_3	Borax	PbO		ZnO
5-1	Soil B	Li addition	70	10		20								1,350°C
5-2			60	10		30								
5-3			60		10	30								
5-4		Na addition	70	10			20							
5-5			60	10			30							
5-6			60		10		30							
5-7		Ca addition	70	10				20						
5-8			60	10				30						
5-9			60		10			30						
5-10		Mg addition	70	10					20					
5-11			60	10					30					
5-12			60		10				30					
5-13		Fe addition	70	10						20				
5-14			60	10						30				
5-15			60		10					30				
5-16		B addition	70	10							20			
5-17			60	10							30			
5-18			60		10						30			
5-19		Pb addition	70	10								20		
5-20			60	10								30		
5-21			60		10							30		
5-22		Others	80	10		10								
5-23			60	10									30	
5-24			60	10				10		20				
5-25			60	10						20	10			
5-26			60	10					10		20			

4) 溶融温度の影響

土壌 B に揮散剤として CaCl₂ を 10%、融剤として Ca(OH)₂ を 30% 添加した試料について、加熱温度 1,250°C、1,350°C、1,450°C で溶融させた条件で試験を実施し、溶融温度が Cs の揮散に及ぼす影響を調査した。

Table 4-3 Test condition
(D) Influence of melting temperature

No.	Base material	Examination contents	Blend ratio of sample (by weight)			Temperature
			Base material	Volatilization promotor	Flux	
6-1	Soil B	1,250°C melting	60	10	30	1,250°C
6-2		1,350°C melting				1,350°C
6-3		1,450°C melting				1,450°C

4-3-4 試験方法

1) 溶融試験

電気マuffle炉を用いて行った。2-5-2 1) に記載した固形揮散剤添加試験と同一の方法で行った。溶融前後の重量及び各元素濃度から、Eq. (4-1) により各元素の揮散率を算出した。

$$\text{各元素の揮散率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{スラグ重量} \times \text{スラグ中の各元素濃度}}{\text{試料重量} \times \text{試料中の各元素濃度}} \right) \times 100 \quad (4-1)$$

2) 溶流度試験

溶融プラントで円滑に処理を行うためには、スラグが溶けて（≒融点が低い）かつ流れる（≒粘性が低い）ことが重要となる。この溶流度試験は、スラグの融点と粘性を複合的に評価するための試験¹⁴⁾である。

試料を舟形の磁製ボート (W 20 mm × L 150 mm × H 12 mm) に長さ 70 mm で充填し、Fig. 4-4 に示す通り、5° 傾けた状態で、所定温度に調整した電気マuffle炉 ((株)共栄電気炉製作所、SiC ヒータ、炉室空間 W 300 mm × D 400 mm × H 300 mm) に挿入して 15 分間保持した。加熱中、炉内ガス雰囲気は、炉下部からの流入空気による自然対流で概ね空気雰囲気に保持した。15 分経過後、磁製ボートを炉から取出し、室温で空気冷却した。

試料の溶融性及び溶流性は、試料充填長さ 70mm (L_0) に対して、15 分間で試料が溶流した長さ ($L-L_0$) の割合を溶流度と定義し、それを指標として評価した。Fig. 4-5 に示す通り、溶流度が 30%以上であれば試料は溶融状態 (溶けた状態)、60%以上であれば試料は溶流状態 (溶けて流れた状態) であると考え、溶融作業温度 (例えば 1,350°C) での溶流度が 60%以上であれば、溶融処理可能な試料であると評価した。

$$\text{溶流度 (\%)} = (L - L_0) / L_0 \times 100 \quad (4-1)$$

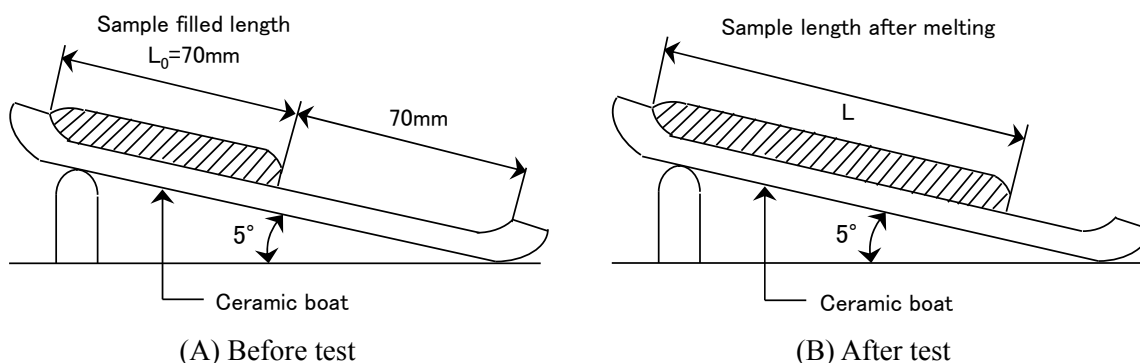


Fig. 4-4 State of sample in melting fluidity test

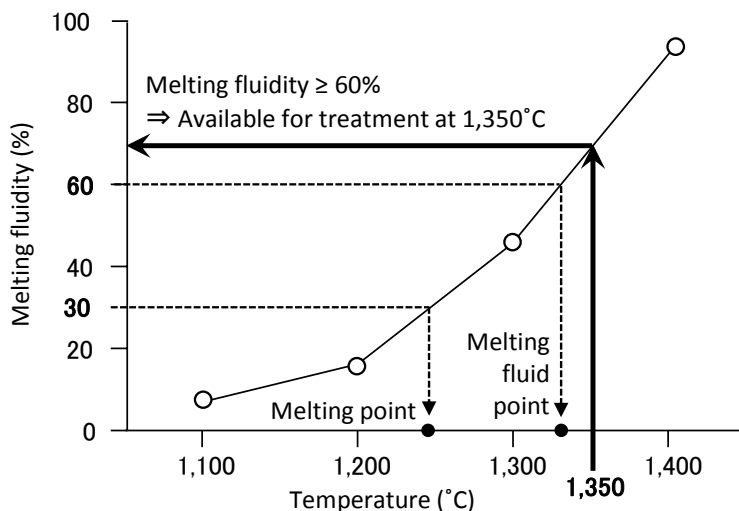


Fig. 4-5 Evaluation method in melting fluidity test

4-3-5 結果と考察

1) 揮散剤添加による Cs 揮散促進効果

1)-A 薬剤未添加条件での各元素の揮散率

Fig. 4-6 に、ごみ灰、下水灰、土壌 A の各基材における揮散剤未添加条件での各元素の揮散

率を示す。

鉱物元素 (Si、Ca、Al、Fe) については、いずれの基材においても揮散は見られなかった。

Cs を含むアルカリ金属 (Cs、K、Na) については、ごみ灰においてのみ有意な揮散が見られ、Cs 揮散率は 83.7% と高い値を示した。ごみ灰は、Cl 濃度が 1.9% と他の基材よりも高かったことから、薬剤未添加条件でもごみ灰中の Cl が揮散剤として作用して Cs を塩素化、揮散させたと考えられる。ごみ灰中の Cl は、食塩等の無機物に由来するものが多く、NaCl、KCl 等揮散剤として作用可能な形態を有していることが分かっている¹⁵⁾。また、Cl 濃度が低かった下水灰、土壌 A においては Cs がほとんど揮散しなかったことから、単に高温熱処理を施しただけでは Cs を揮散分離することはできないことが示された。

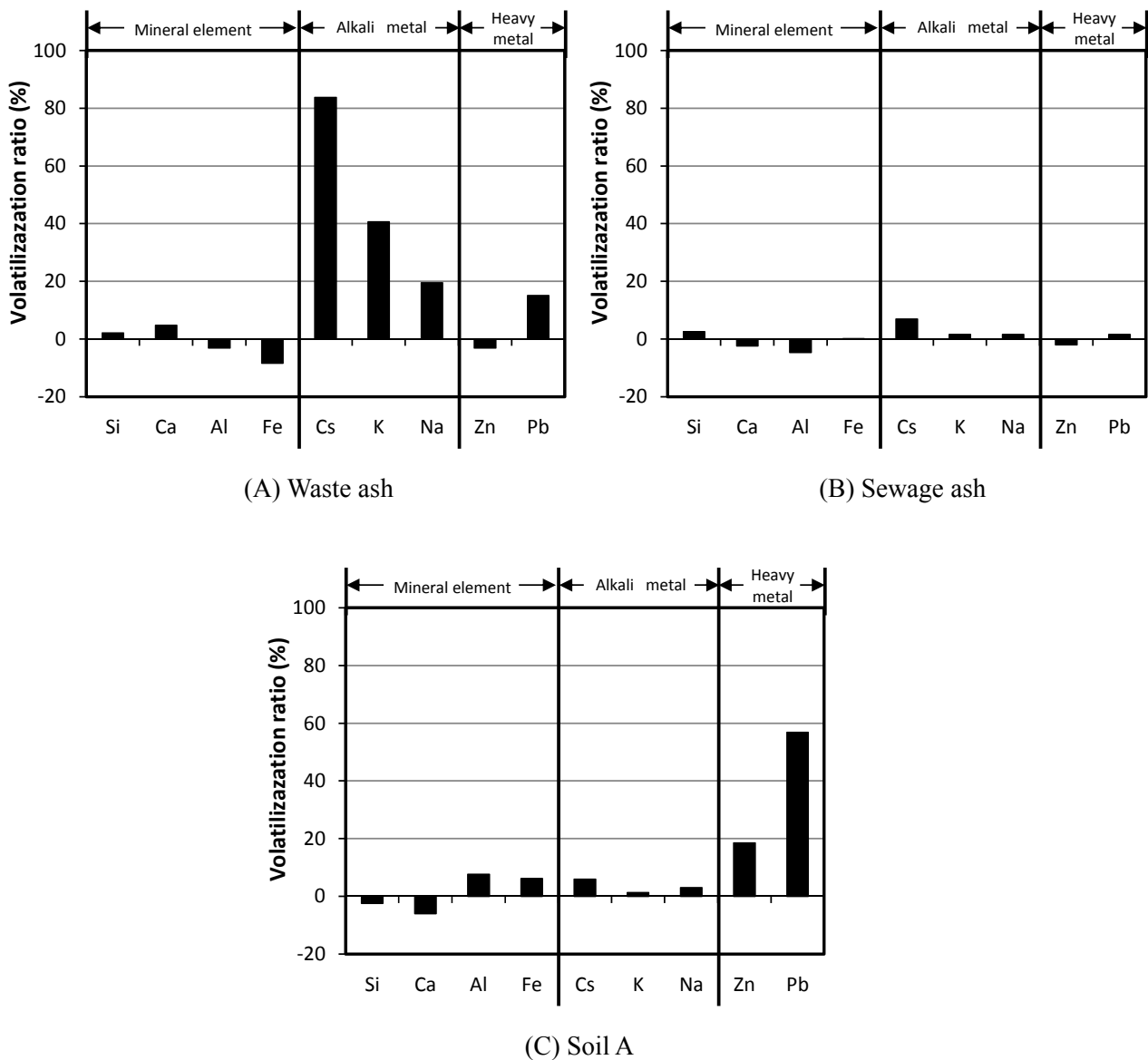


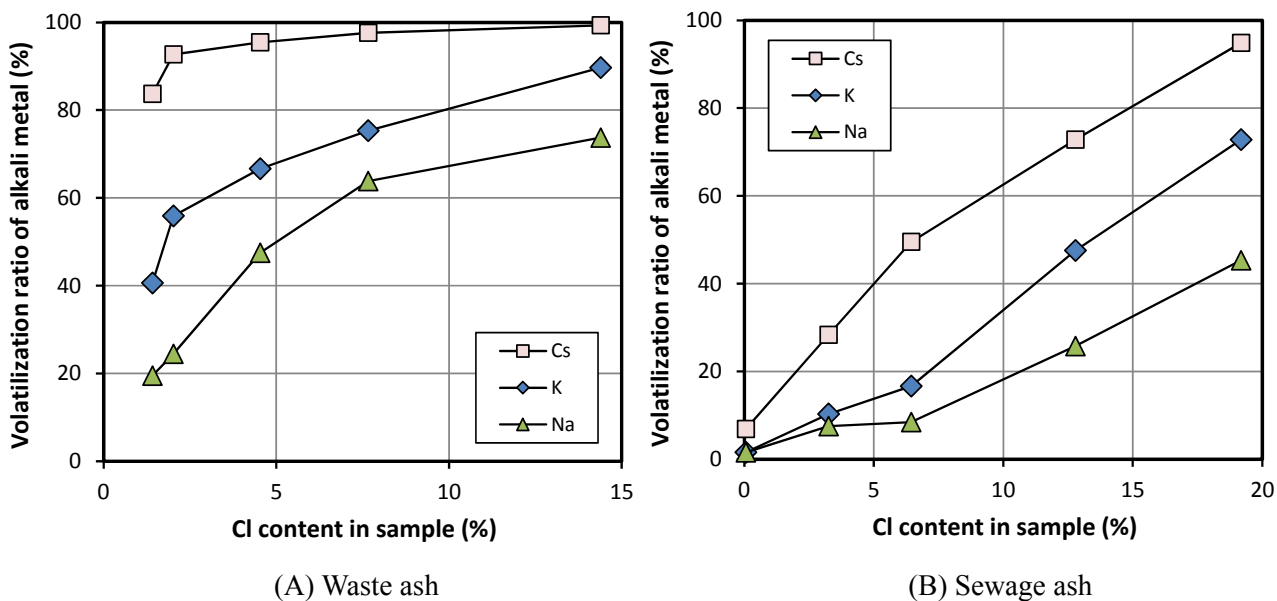
Fig. 4-6 Volatilization ratio of each element in the condition of no reagent addition [1,350°C]

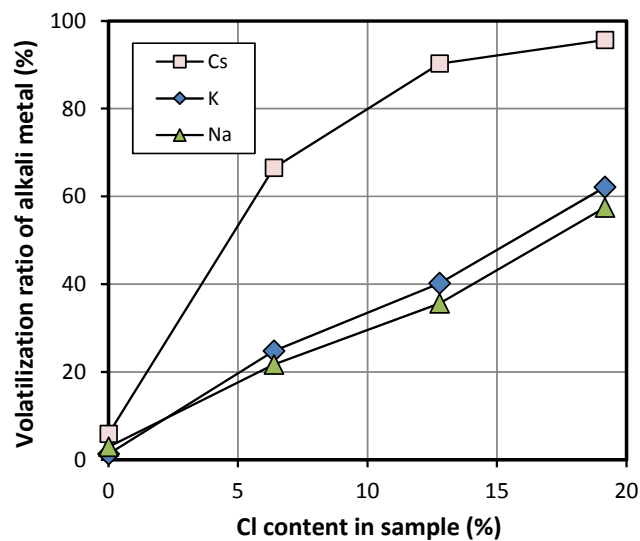
重金属元素 (Zn、Pb) については、土壌 A においてのみ有意な揮散が見られた。土壌 A は未燃 C 濃度が 1.39% と他基材よりも高かったことから、その有機分により Zn、Pb の一部が還元され、揮散したのではないかと考えられる。

1)-B CaCl₂ 添加による揮散促進効果

Fig. 4-7 に、ごみ灰、下水灰、土壌 A に CaCl₂ を添加した条件での、試料中 Cl 濃度とアルカリ金属の揮散率との関係を示す。ごみ灰、下水灰、土壌 A いずれの基材においても CaCl₂ 添加濃度が高いほどアルカリ金属の揮散率は高く、CaCl₂ が Cs 揮散促進効果を有することが示された。Cs 揮散率を 90% 以上とするための CaCl₂ の必要添加量は、ごみ灰で 5% (= 試料中 Cl 濃度 4.5%)、下水灰で 30% (= 試料中 Cl 濃度 19.2%)、土壌 A で 20% (= 試料中 Cl 濃度 12.8%) であった。

同一 Cl 濃度で各基材の結果を比較すると、基材種により揮散率が異なり、[ごみ灰 > 下水灰 ≧ 土壌 A] の序列が見られた。試験における試料形状、加熱温度、加熱時間の条件は一定であることから、この序列の主因はスラグの塩基度の違いにあると考えられた。スラグの塩基度の影響については 4-3-3 で評価するが、塩基度が高いスラグの方が Cs 揮散率は高い。そこで、各基材の薬剤未添加条件でのスラグについて塩基度を算出し、比較した。塩基度としては、第 3 章で用いたものと同じ、多成分系酸化ガラスの塩基度を評価可能な光学的塩基度を用いた。その結果、各基材のスラグの光学的塩基度は、ごみ灰で 0.639、下水灰で 0.514、土壌 A で 0.513 となり、揮散率の序列と符合したことから、基材間の揮散率の違いの主因は





(C) Soil A

Fig. 4-7 Relation between Cl content in sample and volatilization ratio of alkali metals in CaCl₂ addition condition [1,350°C]

スラグの塩基度の違いであったと考えられた。

アルカリ金属の揮散率を元素別に比較すると、いずれの基材においても原子番号が大きい元素ほど高く、[Cs > K > Na]の序列が見られた。各アルカリ金属塩化物について、Table 4-4 に融点及び沸点¹⁶⁾を、Fig. 4-8 に飽和蒸気圧曲線を示す。各温度での飽和蒸気圧は、NIST Standard Reference Database Number 69 のデータ¹⁷⁾を用いて計算した。揮散率が高かった高原子番号の元素ほど塩化物の融点が低く、かつ 1,200°C以上の熔融温度域における飽和蒸気圧が高かったことから、各アルカリ金属塩化物の蒸気圧の違いに起因した序列であったと考えられる。

Table 4-4 Melting point, boiling point of alkali metal chlorides¹⁶⁾

Compound name	MW	Melting point	Boiling point
CsCl	168.4	626°C	1,303°C
KCl	74.6	776°C	1,500°C
NaCl	58.4	800°C	1,413°C

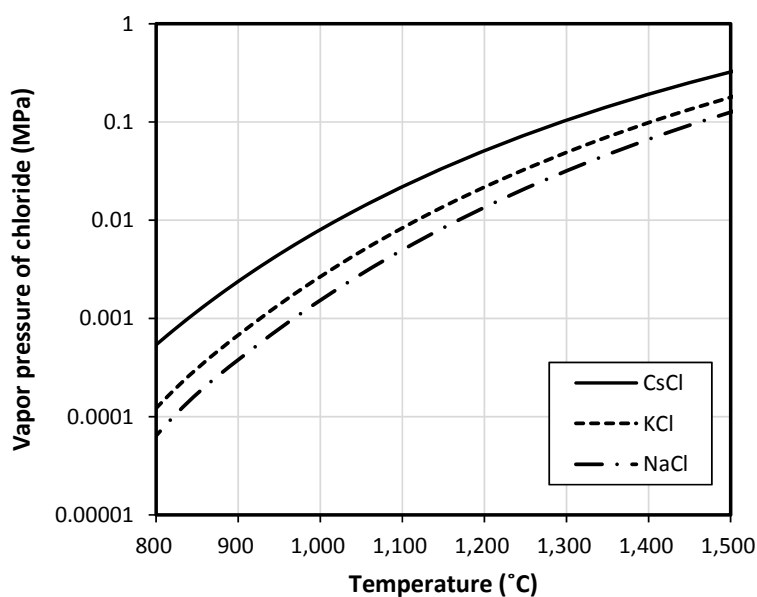


Fig. 4-8 Saturated vapor pressure curve of alkali metal chlorides

1)-C 活性炭添加による揮散促進効果

Fig. 4-9 に、ごみ灰、下水灰に活性炭を添加した条件での、試料中可燃物濃度とアルカリ金属の揮散率との関係を示す。第 2 章の基礎試験において、重金属については活性炭の添加による揮散促進効果が見られたが、アルカリ金属については、活性炭を添加しても揮散率が増加せず、揮散促進効果は見られなかった。

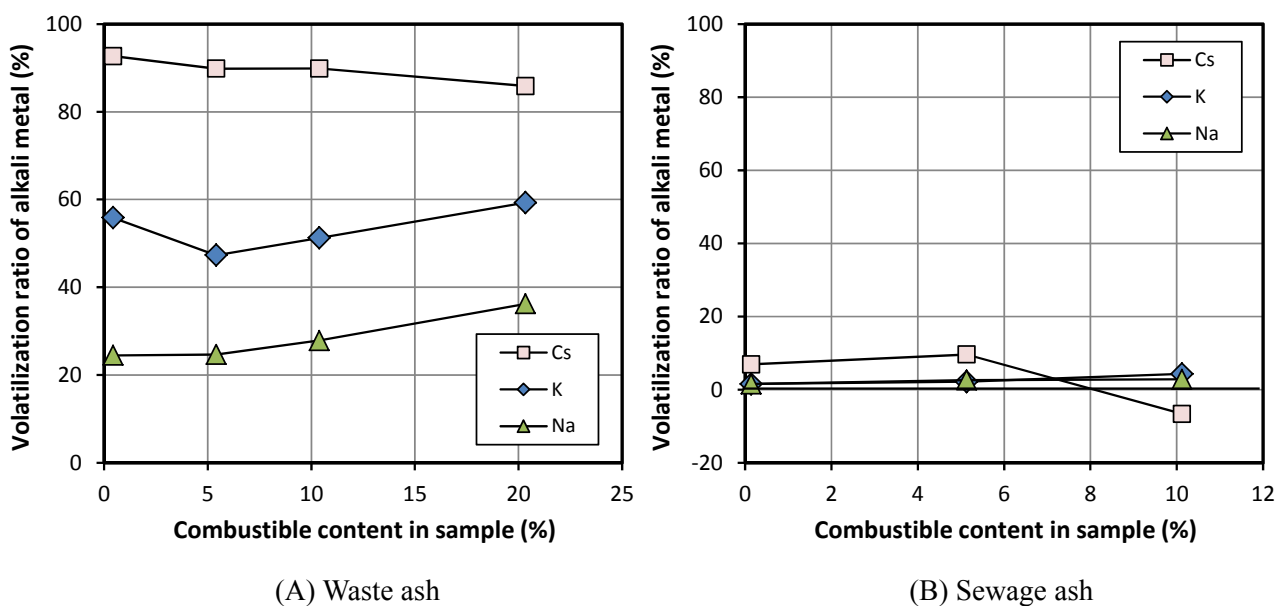


Fig. 4-9 Relation between combustible content in sample and volatilization ratio of alkali metals in AC addition condition [1,350°C]

アルカリ金属元素、重金属元素の第1イオン化エネルギー¹⁸⁾を Table 4-5 に示す。アルカリ金属は重金属と比較すると第1イオン化エネルギーが低いことから、重金属については活性炭添加により比較的容易に金属単体に還元されて揮散が促進されたが、アルカリ金属については一価形態が安定で金属単体への還元が起こりにくく、揮散が促進されなかったと考えられる。

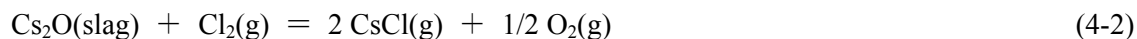
Table 4-5 First ionization energy of alkali metal and heavy metal element¹⁸⁾

Classification	Atomic number	Element name	First ionization energy (kJ/mol)
Alkali metal	55	Cs	375.7
	19	K	418.8
	11	Na	495.8
Heavy metal	30	Zn	906.4
	82	Pb	715.6
	48	Cd	867.8

1)-D CaCl₂と活性炭の混合添加による揮散促進効果

Fig. 4-10 に、ごみ灰、下水灰に CaCl₂と活性炭を混合添加した条件でのアルカリ金属の揮散率を示す。活性炭を CaCl₂と混合添加することにより、揮散促進効果が発現する結果となった。単独添加による還元揮発が起こらなかったことを考慮すると、混合添加により還元揮発が起こったわけではなく、活性炭が燃焼して Cs 元素近傍の酸素分圧が低下し、Cs の平衡形態が Cs₂O から CsCl へ移動したことにより、塩化揮発が促進されたと考えられる。

そこで、酸素分圧と CsCl ガスの生成との関係について、熱化学平衡計算を行った。Eq. (4-2) の標準反応ギブスエネルギーを純物質のギブスエネルギー^{17), 19), 20)}から求め、Cl₂ ガス濃度 50 ppm、100 ppm、500 ppm 条件下で各酸素分圧での CsCl ガス平衡分圧を算出し、プロットした。なお、計算では、Cs₂O(slag)のスラグ相中の活量係数は実測値と合うように 2×10^{-13} とした。

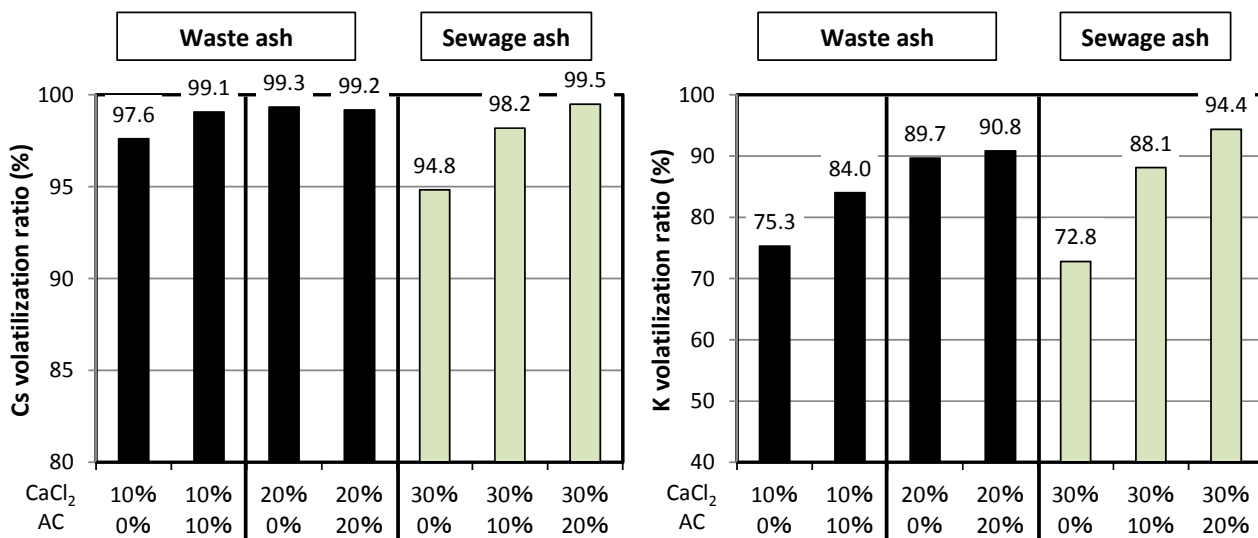


g : ガス相、slag : スラグ相

Fig. 4-11 に、1,400℃での計算結果を示す。いずれの Cl₂ 濃度条件下においても、酸素分圧が低いほど CsCl ガスの平衡分圧が高い結果となったことから、活性炭添加により Cs 元素近傍の酸素分圧が低下すると、Cs が CsCl ガスとして、より安定になることが示された。

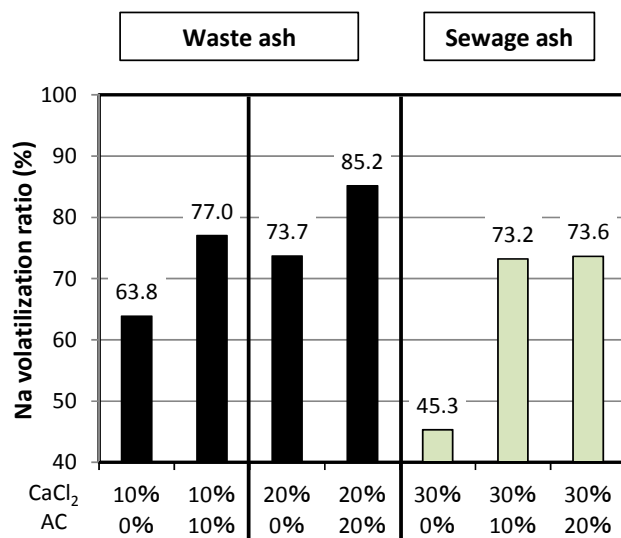
CaCl₂と活性炭を混合添加した結果、ごみ灰では「CaCl₂ 10%+活性炭 10%」添加、「CaCl₂

20%+活性炭 0%」添加、「CaCl₂ 20%+活性炭 20%」添加の3条件、下水灰では「CaCl₂ 30%+活性炭 20%」添加条件で、99%以上の高いCs揮散率が得られた。



(A) Cs volatilization ratio

(B) K volatilization ratio



(C) Na volatilization ratio

Fig. 4-10 Volatilization ratio of alkali metals in CaCl₂-AC combined addition condition [1,350°C]

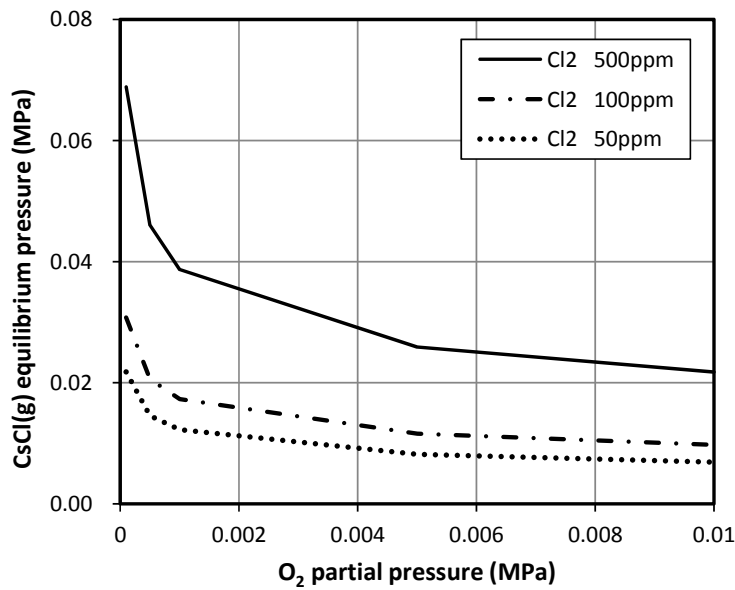
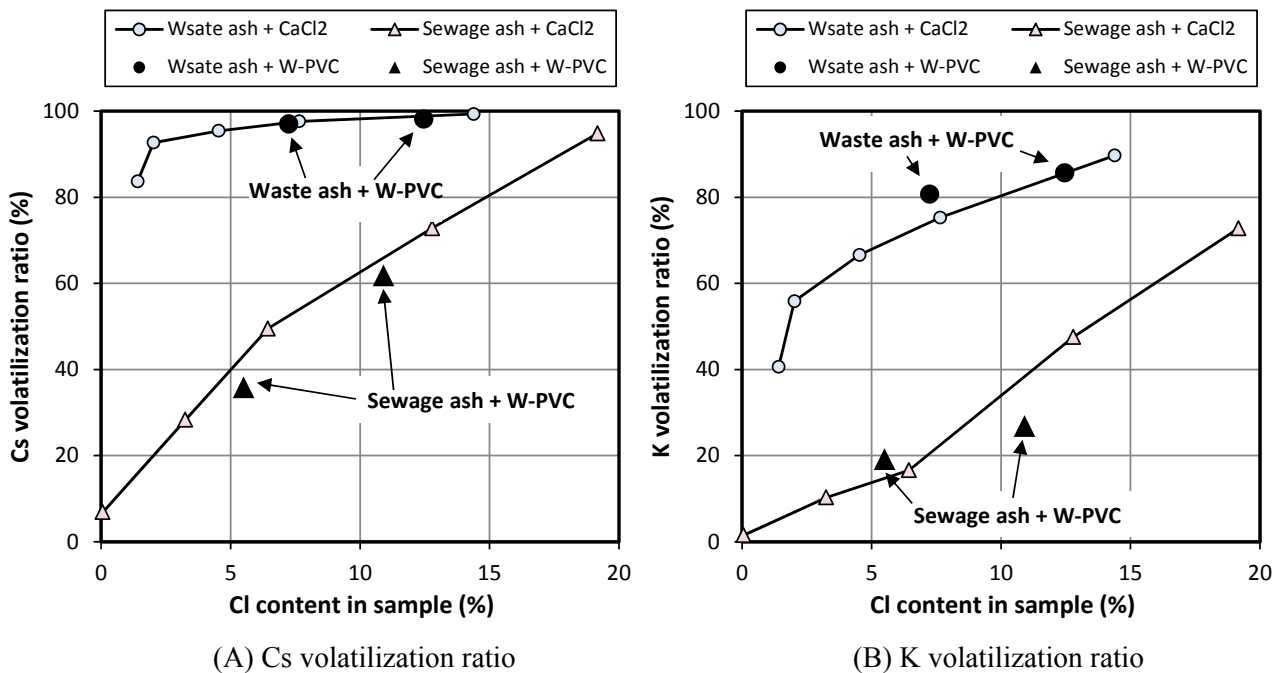
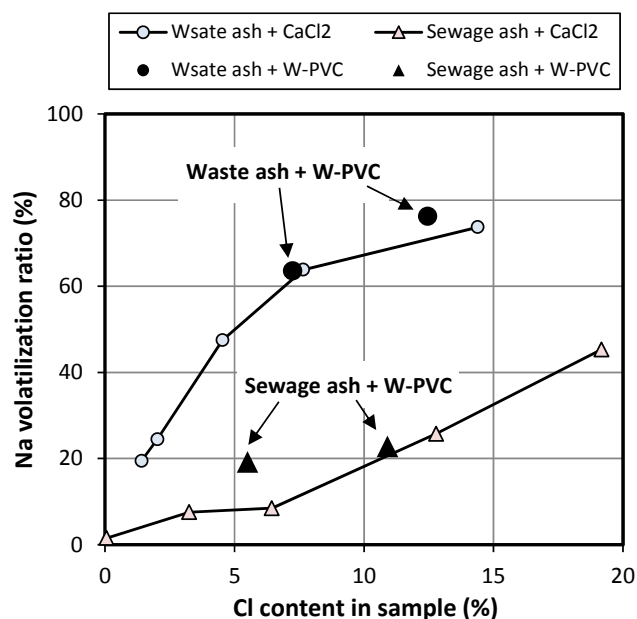


Fig. 4-11 Result of chemical equilibrium calculation at 1,400°C concerning the relation between O₂ partial pressure and CsCl(g) equilibrium pressure

1)-E 廃塩ビの揮散剤としての効果

Fig. 4-12 に、ごみ灰、下水灰に廃塩ビを添加した条件での試料中 Cl 濃度と Cs 揮散率との関係を示す。CaCl₂ を添加した条件での結果と併記する。廃塩ビは、CaCl₂ と異なり 200~300°C の低温で分解ガス化するため、Cs 揮散促進への寄与は CaCl₂ よりも低いと予想したが、Cs 揮散率は CaCl₂ 添加条件とほぼ同程度に高かった。廃塩ビは Cl だけでなく可燃物も含有してい





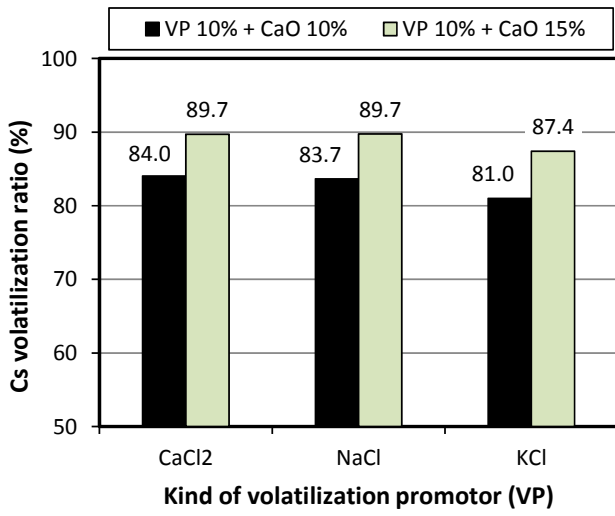
(C) Na volatilization ratio

Fig. 4-12 Relation between Cl content in sample and volatilization ratio of alkali metals in PVC addition condition [1,350°C]

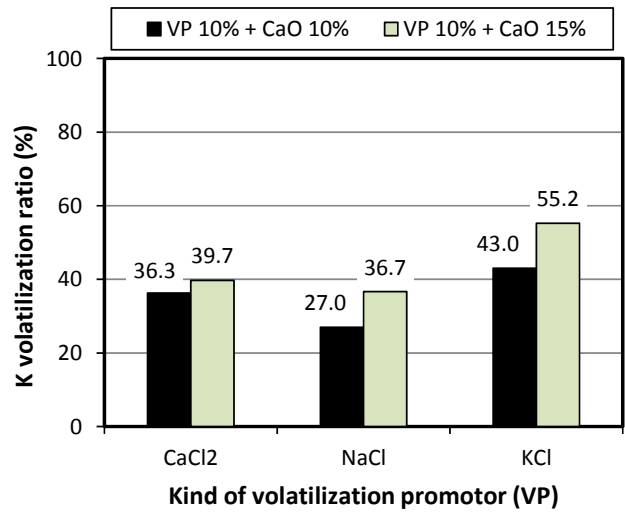
るため、その混合添加効果が発現したのではないかと考えられる。本結果から、廃塩ビは CaCl_2 と同程度の Cs 揮散促進効果を有しており、 CaCl_2 代替の揮散剤として活用可能であることが明らかとなった。

2) 塩化物の種類の影響

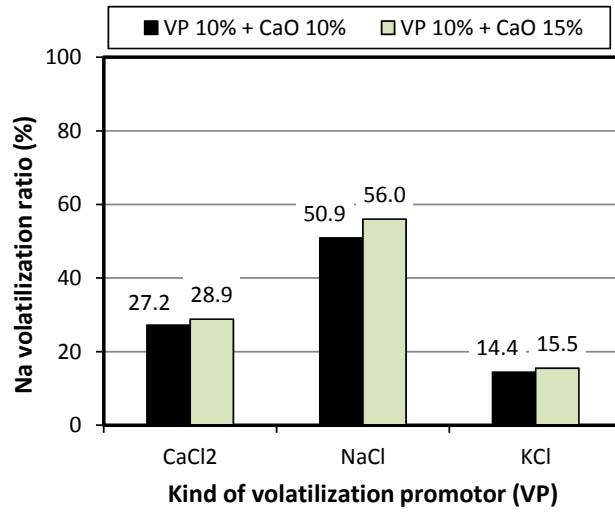
Fig. 4-13 に、土壌 A に揮散剤として CaCl_2 、 NaCl 、 KCl の 3 種類を 10% 添加した条件でのアルカリ金属の揮散率を示す。融剤として CaO を共通で 10%、15% の 2 水準で添加した条件で比較した。Cs 揮散率の序列は [$\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$] となり、 CaCl_2 の揮散促進効果が最も高かった。K 揮散率、Na 揮散率についても概ね同様の傾向であったが、 KCl を添加した条件では K 揮散率が、 NaCl を添加した条件では Na 揮散率が、それぞれ序列を外れて最も高い結果となった。Fig. 4-14 に、 CaCl_2 、 NaCl 、 KCl の飽和蒸気圧曲線を示す。NIST Standard Reference Database Number 69 のデータ¹⁷⁾を用いて計算した。 NaCl 、 KCl は CaCl_2 と比べると飽和蒸気圧が高く、塩化物形態のまま揮散しやすいため、揮散促進効果が低かったと考えられる。Fig. 4-15 に、 CaCl_2 、 NaCl 、 KCl を添加した条件における添加元素自体の揮散率を示す。Ca は揮散率が 10% 程度であり大部分がスラグ中に残存していたが、Na、K は揮散率が 50% 前後で約半分が揮散しており、未反応での NaCl 、 KCl の揮散が多いことが分かる。



(A) Cs volatilization ratio



(B) K volatilization ratio



(C) Na volatilization ratio

Fig. 4-13 Comparison of volatilization promotion effect between CaCl₂, KCl and NaCl

[Soil A, 1,350°C]

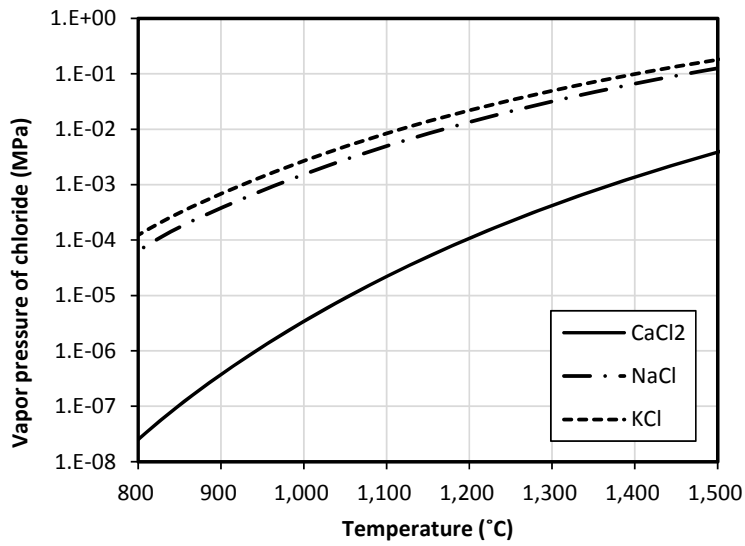


Fig. 4-14 Saturated vapor pressure curve of CaCl₂, NaCl and KCl

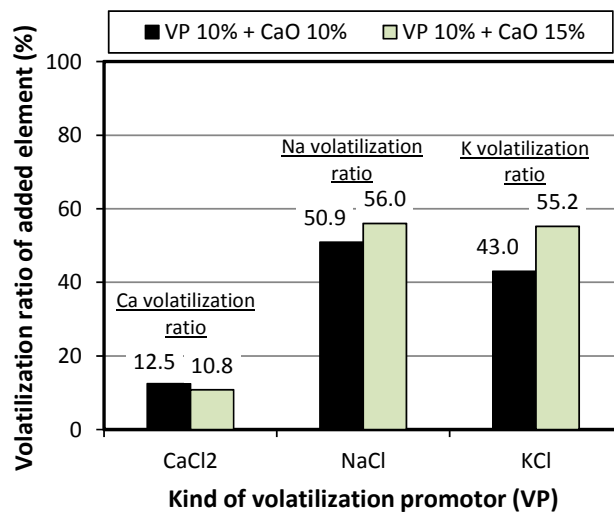


Fig. 4-15 Volatilization ratio of added element as volatilization promotor [Soil A, 1,350°C]

3) スラグの塩基度の影響

3)-A 融剤添加による塩基度の増加

Table 4-6 に、土壌 B に融剤として各種金属の化合物を添加した条件での熔融スラグの組成と光学的塩基度を示す。土壌 B の光学的塩基度は 0.528 であったが、融剤を添加することにより、大部分の条件においてはスラグの光学的塩基度が増加した。Li 添加条件での増加が最も大きく、0.610~0.653 となった。

Table 4-6 Composition and optical basicity of slag in the condition of adding various kinds of fluxes
[Soil B, 1,350°C]

No.	Examination contents		Composition										Optical basicity	
			SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	PbO	Li ₂ O	MgO		B ₂ O ₃
			%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)		%(dry)
Soil B			57.7	2.7	12.9	2.9	3.0	2.4						0.528
5-1	Li addition	20%	56.5	8.7	12.7	3.2	2.3	1.1			13.6			0.610
5-2		20%	52.0	9.7	11.9	3.0	1.4	0.6			22.5			0.653
5-3		30%	56.0	2.6	13.3	3.1	1.9	1.2			24.6			0.641
5-4	Na addition	20%	57.2	9.2	12.7	3.1	12.0	1.4						0.578
5-5		20%	52.1	9.2	11.3	3.0	19.5	1.0						0.610
5-6		30%	54.1	2.5	11.8	2.7	23.3	1.2						0.602
5-7	Ca addition	20%	53.4	24.3	11.3	2.9	2.0	1.2						0.590
5-8		20%	45.6	35.0	9.9	2.6	1.0	0.8						0.627
5-9		30%	45.7	30.9	10.3	2.7	1.3	0.8						0.617
5-10	Mg addition	20%	53.2	8.7	11.5	3.1	1.7	1.2			17.9			0.580
5-11		20%	47.4	8.7	10.1	2.6	1.3	0.9			26.9			0.600
5-12		30%	51.6	2.7	11.9	2.8	2.0	1.2			27.4			0.584
5-13	Fe addition	20%	51.7	8.2	11.0	21.1	2.1	1.3						0.536
5-14		20%	41.9	7.8	9.2	31.9	1.7	1.2						0.535
5-15		30%	48.1	2.2	10.1	37.8	2.2	1.5						0.514
5-16	B addition	20%	56.0	8.9	12.2	3.2	5.7	1.7					11.2	0.536
5-17		20%	52.4	8.7	11.1	2.6	8.3	1.5					16.2	0.537
5-18		30%	50.6	2.6	14.3	2.8	9.8	1.9					18.4	0.525
5-19	Pb addition	20%	61.4	8.6	12.5	2.7	2.4	1.6		12.2				0.537
5-20		20%	57.0	8.7	11.7	2.9	2.4	1.4		19.8				0.539
5-21		30%	67.5	2.7	13.8	2.5	2.9	1.9		20.7				0.519
5-22	Others		57.6	9.6	16.9	3.5	2.3	1.3			6.5			0.579
5-23			43.1	16.6	8.5	22.9	1.3	0.8						0.565
5-24			44.5	9.0	9.5	24.2	3.0	1.2					5.6	0.534
5-25			51.6	8.3	10.2	2.7	2.2	1.5	20.3					0.544
5-26			50.7	19.0	10.9	2.7	4.6	1.2					11.2	0.561

3)-B 融剤添加によるスラグ溶流性の向上

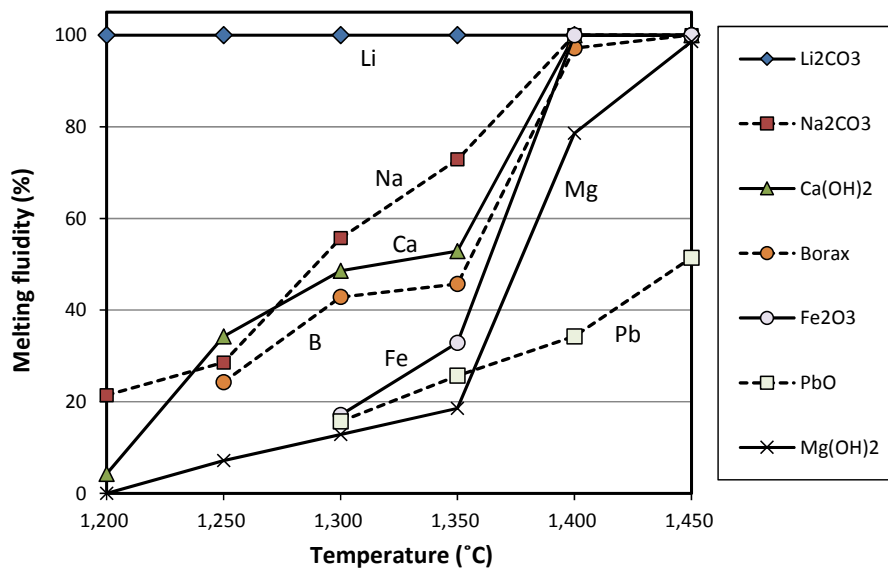
Fig. 4-16 に、各条件での溶流度試験結果を示す。揮散剤としては共通で CaCl₂ もしくは廃塩ビを 10% 添加し、「融剤 20% + CaCl₂ 10%」添加、「融剤 30% + CaCl₂ 10%」添加、「融剤 30% + 廃塩ビ 10%」添加の 3 条件で比較した。

土壌 B の融剤未添加での溶流度は 1,450°C でもほぼ 0% であったが、融剤を添加することでスラグの溶流性はいずれも向上し、融剤種による効果の序列は、概ね下記の通りであった。

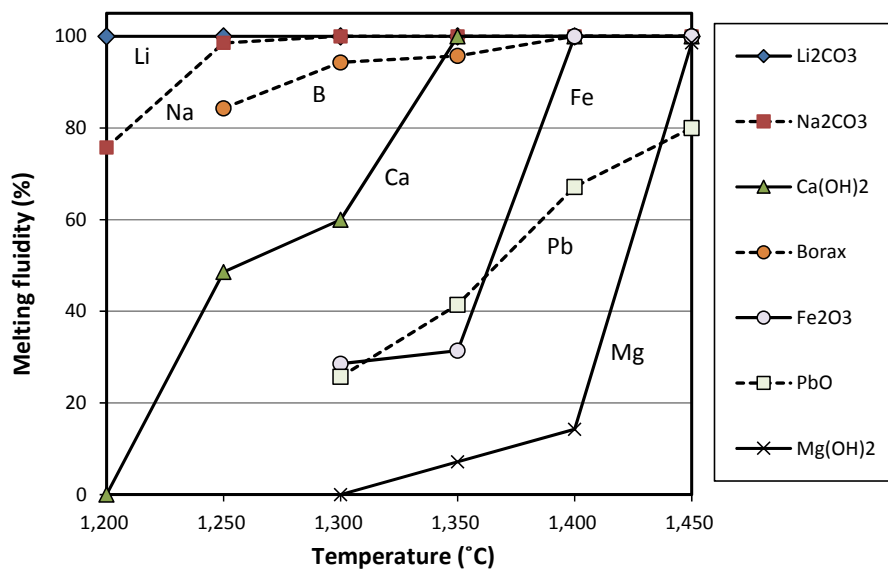
Li > Na > Ca、B > Fe > Mg、Pb

スラグは多成分系の酸化物ガラスと考えられるが、融点については、各構成成分の加成性が成り立たず、多成分が共存するほど低下する（共融点）。そのため、溶流度は光学的塩基度と

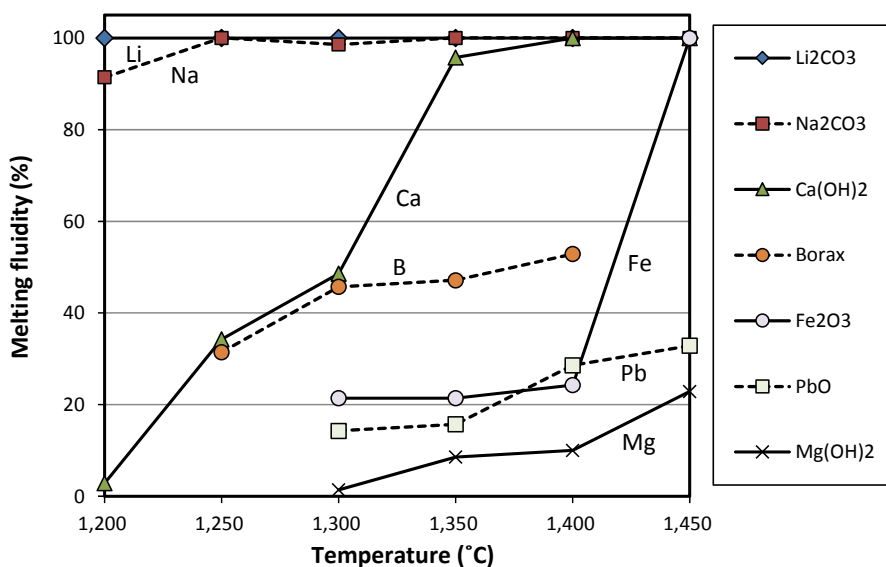
単純な相関は示さなかった。Li 添加条件での溶流度が最も高く、全条件において 1,200°Cでの溶流度が 100%となった。1,350°Cで溶流度が 60%以上となり溶融処理可能であると考えられた融剤種は、「融剤 20%+CaCl₂ 10%」添加条件では Li、Na の 2 種類、「融剤 30%+CaCl₂ 10%」添加条件では Li、Na、B、Ca の 4 種類、「融剤 30%+廃塩ビ 10%」添加条件では Li、Na、Ca の 3 種類であった。スラグの外観色は、融剤種により異なり、Li、B、Pb 添加条件では黒色、Na 添加条件では緑色、Ca、Mg 添加条件では茶色、Fe 添加条件では赤褐色を呈した。



(A) Flux 20%+CaCl₂ 10% addition



(B) Flux 30%+CaCl₂ 10% addition



(C) Flux 30%+W-PVC 10% addition

Fig. 4-16 Result of melting fluidity test in the condition of adding various kinds of fluxes [Soil B]

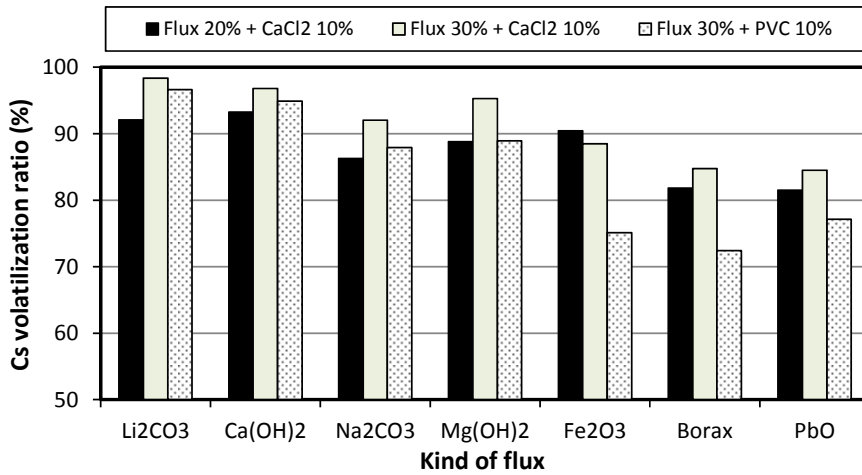
3)-C 融剤添加によるCs揮散率への影響

Fig. 4-17 に、各条件での溶融試験におけるアルカリ金属の揮散率を示す。融剤種による揮散促進効果の序列はCs揮散率、K揮散率、Na揮散率共に概ね下記の通りであった。

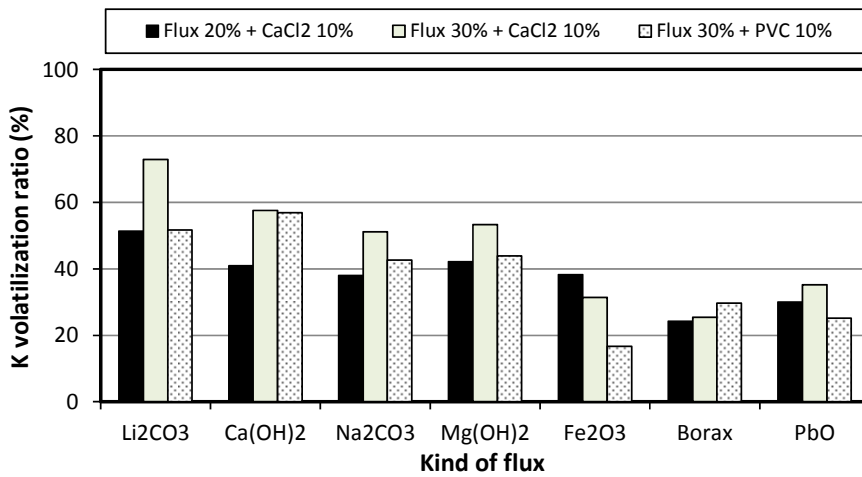
Li、Ca > Na、Mg > Fe、B、Pb

これを、スラグの光学的塩基度とアルカリ金属の揮散率との関係でプロットすると Fig. 4-18 の通りとなる。光学的塩基度とアルカリ金属の揮散率は明確な正の相関を示し、光学的塩基度が高いスラグほどアルカリ金属の揮散率も高かった。したがって、融剤の添加によりスラグの塩基度を高めることにより、スラグの溶流性が向上して溶融処理運転が容易になるだけでなく、同一のCl添加濃度においてCs揮散率を高められることが明らかになった。

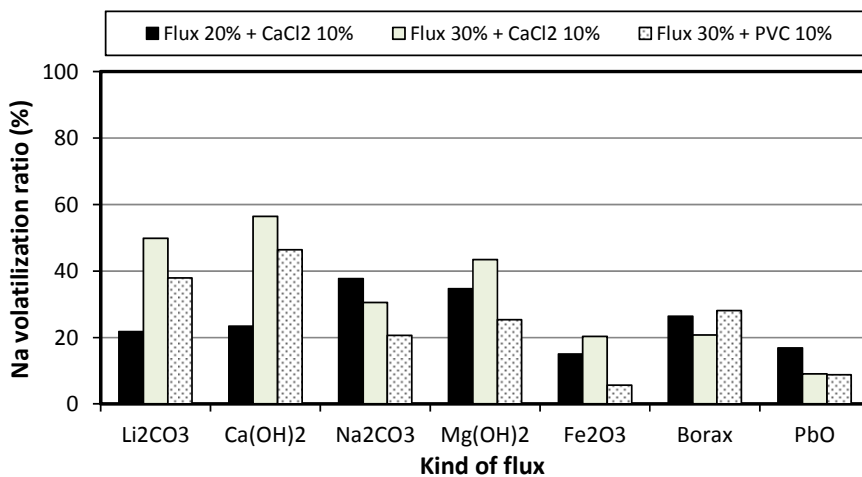
溶融スラグは多成分系の酸化物ガラスであると考えられる。構成酸化物は、共有結合により酸素と架橋してガラスの網目を形成する SiO₂、P₂O₅ 等の酸性酸化物と、イオン結合により酸素と架橋せずに電気的中和でガラスの網目を修飾する CaO、K₂O、Na₂O 等の塩基性酸化物に大別される²¹⁾。Cs は K、Na と同様に塩基性酸化物に属する。塩基度は、酸性酸化物に対する塩基性酸化物の量比を反映した指標であり、塩基度が増加して塩基性酸化物の比率が増えたと、スラグのイオン結合性が高まり、熱膨張率が増加する。そのため、Cs 等の塩基性元素と非架橋酸素との間の原子間距離が増加してクーロン力が弱まり、Cs は揮散しやすくなると考えられる。



(A) Cs volatilization ratio



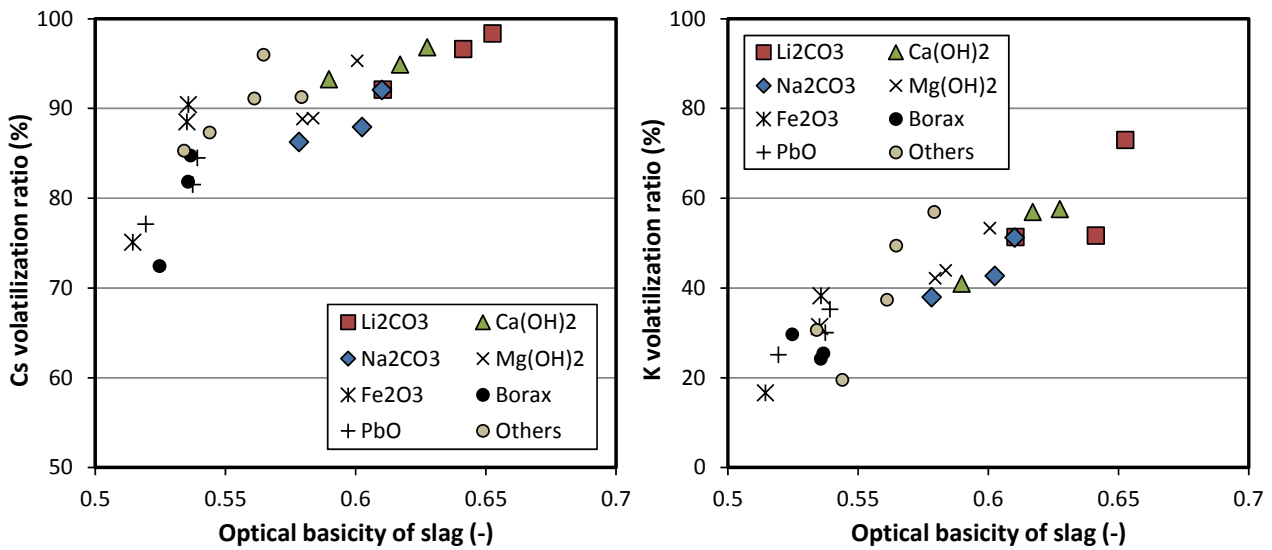
(B) K volatilization ratio



(C) Na volatilization ratio

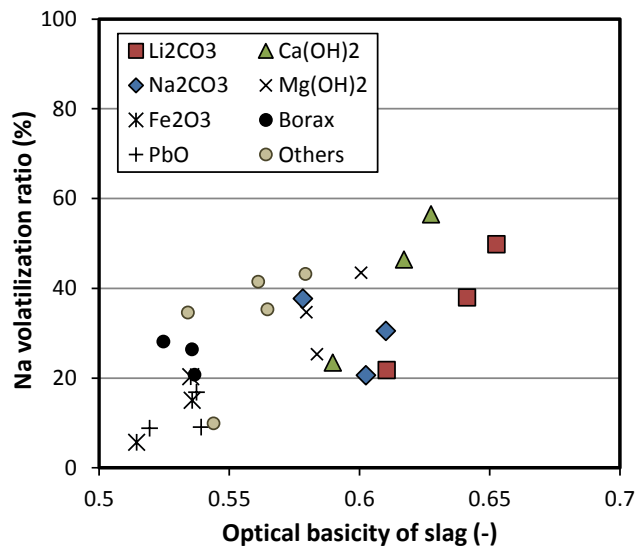
Fig. 4-17 Volatilization ratio of alkali metals in the condition of adding various kinds of fluxes

[Soil B, 1,350°C]



(A) Cs volatilization ratio

(B) K volatilization ratio



(C) Na volatilization ratio

Fig. 4-18 Relation between optical basicity of slag and volatilization ratio of alkali metals in the condition of adding various kinds of fluxes [Soil B, 1,350°C]

4) 溶融温度の影響

Fig. 4-19 に、土壌 B に揮散剤として CaCl_2 を 10%、融剤として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を 30% 添加したものを試料として、1,250°C、1,350°C、1,450°C の各温度で溶融した条件におけるアルカリ金属の揮散率を示す。いずれの温度条件においても薬剤添加により Cs の揮散は促進されたが、揮散率は高温の条件ほど高く、溶融温度を 1,450°C まで高めれば可燃物を混合添加しなくても 99% 以上の Cs 揮散率が得られた。高温ほど、反応速度が速く、かつアルカリ金属の飽和蒸気圧も高い (Fig. 4-8) ため、Cs の揮散がより促進されたと考えられる。

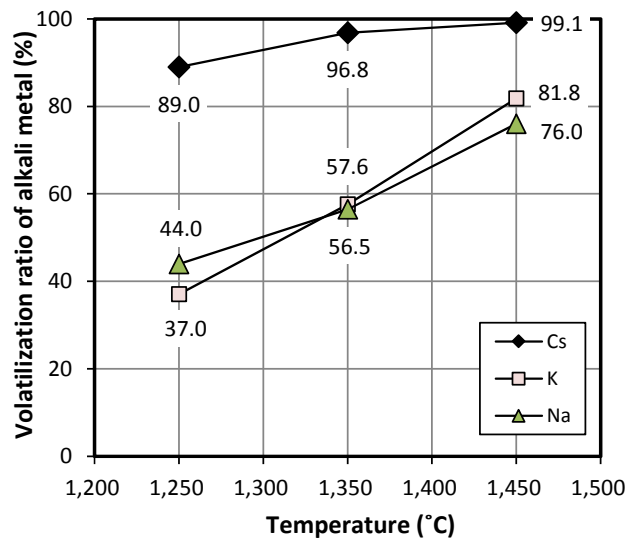


Fig. 4-19 Volatilization ratio of alkali metals at 1,250°C, 1,350°C and 1,450°C
[Soil B, CaCl₂ 10%+Ca(OH)₂ 30% addition]

4-4 実灰試験

4-4-1 試験内容

放射性 Cs を含むごみ灰、下水灰、土壌を試験の基材として、Cs 添加試験と同様の実験室レベルでの熔融試験を行い、塩化物や可燃物の添加による放射性 Cs の揮散促進効果、都市ごみ焼却飛灰中 Cl の揮散促進効果、加熱温度の影響、土壌粒径の影響について調査を行った。

4-4-2 試料

1) 基材

基材は、放射性 Cs を含む 2 種類のごみ灰（主灰、飛灰）、1 種類の下水灰、2 種類の土壌（土壌 A、土壌 B）の 5 種類とした。主灰、飛灰は、同一のストーカ式都市ごみ焼却炉から排出された焼却主灰、焼却飛灰である。下水灰は、流動床式下水汚泥焼却炉から排出された流動灰である。土壌 A、土壌 B は、福島県内の水田表層から採取した作土層土壌である。いずれの基材も、2 mm 以上の粗粒物のみを乳鉢で粉砕し、全体を 2 mm 未満として使用した。

Table 4-7 に、基材の組成分析結果を示す。分析方法は、¹³⁴Cs、¹³⁷Cs 以外については、4-3-2 1)に記載した Cs 添加試験での基材の分析方法と同一とした。¹³⁴Cs、¹³⁷Cs については、放射能濃度等測定ガイドライン（環境省、平成 23 年 12 月）に基づき、ゲルマニウム半導体検出器（CANBERRA 社、7500SL）により定量した。

ごみ灰、下水灰、土壌の主要組成及びアルカリ金属、重金属の濃度レベルについては、Cs 添加試験の基材と同様であった。放射能濃度については、ごみ灰は主灰で 1,780 Bq/kg(dry)、

飛灰で 11,000 Bq/kg(dry)、下水灰は 28,400 Bq/kg(dry)、土壌は 258,000 及び 38,900 Bq/kg(dry) であった。¹³⁴Cs と ¹³⁷Cs の比率については、ごみ灰、下水灰及び土壌 A については 2011 年に採取、分析したため概ね 4 : 6 の比率であったが、土壌 B については 2014 年に採取、分析したため、半減期の短い ¹³⁴Cs の比率が低下し、概ね 1 : 3 であった。

ごみ灰について、主灰と飛灰の排出量及び組成分析結果とから、都市ごみ焼却炉における各元素の主灰－飛灰間の分配比率を算出した。結果を Fig. 4-20 に示す。鉍物元素については

Table 4-7 Composition of base material

Name		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	Na	K	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	¹³⁴⁺¹³⁷ Cs	Zn	Pb	Cl
		%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	Bq/kg (dry)	Bq/kg (dry)	Bq/kg (dry)	mg/kg (dry)	mg/kg (dry)
Waste ash* ¹	Bottom ash (BA)	39.1	16.8	11.9	5.8	2.5	2.0	1.5	800	980	1,780	3,800	540	0.57
	Fly ash (FA)	10.4	34.6	4.4	1.1	0.7	2.6	3.4	4,800	6,200	11,000	11,000	2,300	23.0
Sewage ash* ²		29.7	10.5	13.1	10.3	23.8	1.3	1.3	12,200	16,200	28,400	3,200	130	0.24
Soil	A	64.0	2.2	19.3	6.9	0.2	0.9	0.8	111,000	147,000	258,000	60	13	0.003
	B	66.4	2.7	15.7	4.3	0.1	2.2	2.7	11,000	32,000	43,000	36	10	0.01

*1 Waste ash : Abbreviation of municipal waste incineration ash

*2 Sewage ash : Abbreviation of sewage sludge incineration ash

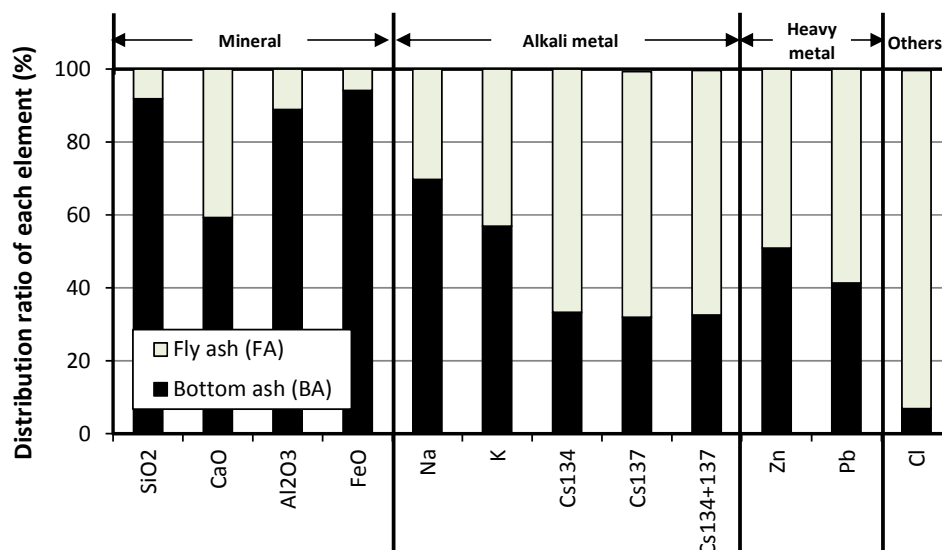


Fig. 4-20 Bottom ash–fly ash distribution ratio of each element in municipal waste incineration furnace

主灰の比率が90%前後と高かった（Caについては、排ガス処理過程で酸性ガス処理のためにCa(OH)₂を噴霧添加するため、その影響で主灰の比率が低い数値となった）が、アルカリ金属や重金属については飛灰の比率が高く、放射性Csについても約70%が飛灰に存在した。都市ごみは元々Cl及び可燃物を含有しているため、アルカリ金属や重金属は、揮散剤を添加しなくても焼却炉内において一定程度が揮散分離し、飛灰に濃縮されたと考えられる。

2) 揮散剤

揮散剤には、4-3-2 2) に記載したCs添加試験と同一のCaCl₂試薬、活性炭試薬を用いた。

4-4-3 試験条件

放射性Csの揮散特性を把握するため、下記に示す4項目について、実験室レベルでの熔融試験を行った。Table 4-8 (A)～(D)に、それぞれの試験条件を示す。

1) 揮散剤添加による放射性Csの揮散促進効果

主灰、下水灰、土壌Aについて、揮散剤としてCaCl₂試薬、活性炭試薬を5～30%の数水準で単独添加または混合添加した条件で試験を実施し、放射性Cs、K、Naの揮散促進効果を調査した。加熱温度は共通で1,350℃とした。

2) 都市ごみ焼却飛灰中Clの揮散促進効果

Clを高濃度に含有する都市ごみ焼却飛灰に着目し、揮散剤としての飛灰の効果を調査した。飛灰、混合灰（主灰と飛灰の混合物）を試料とした試験を行い、試験1)において主灰にCaCl₂試薬を添加した条件での結果と、放射性Cs、K、Na揮散率について比較した。混合灰は、当該焼却炉での排出比率に準じ、主灰と飛灰を重量比率75%：25%で混合した灰である。加熱温度は共通で1,350℃とした。

3) 加熱温度の影響

主灰、飛灰、混合灰にCaCl₂試薬を0%、15%、30%添加した試料について、900℃、1,100℃、1,350℃（試験1)で実施済）、1,450℃の各温度条件で試験を実施し、焼却温度から熔融温度までの幅広い温度域における放射性Cs、K、Naの揮散促進効果を調査した。

Table 4-8 Test condition

(A) Volatilization promotion effect of radioactive Cs by the addition of volatilization promotor

No.	Base material	Examination contents		Blend ratio of sample (by weight)			Temperature
				Base material	Volatilization promotor (VP)		
					Chloride	Com- bustible	
					CaCl ₂	AC	
1-1	Waste ash [Bottom ash (BA)]	Chloride addition	100			1,350°C	
1-2			95	5			
1-3			90	10			
1-4			85	15			
1-5			80	20			
1-6			75	25			
1-7		70	30				
1-8		Combustible addition	90		10		
1-9			80		20		
1-10		Combined addition	80	10	10		
1-11			70	10	20		
1-12			70	20	10		
1-13			60	20	20		
2-1	Sewage ash	Chloride addition	100			1,350°C	
2-2			90	10			
2-3			80	20			
2-4			70	30			
2-5		Combined addition	60	30	10		
3-1	Soil A	Chloride addition	100			1,350°C	
3-2			90	10			
3-3			80	20			
3-4			70	30			

(B) Volatilization promotion effect of Cl contained in fly ash (FA)

No.	Base material	Examination contents		Blend ratio of sample (by weight)			Temperature
				Base material		VP	
				BA	FA	CaCl ₂	
4-1	Waste ash [Fly ash (FA)]	Fly ash			100		1,350°C
4-2		Mixed ash		75	25		
1-1	Waste ash [Bottom ash (BA)]	Bottom ash	Chloride addition	100			1,350°C
1-2				95		5	
1-3				90		10	
1-4				85		15	
1-5				80		20	
1-6				75		25	
1-7				70		30	

(C) Influence of heating temperature

No.	Base material	Examination contents	Blend ratio of sample (by weight)			Temperature
			Base material		VP	
			BA	FA	CaCl ₂	
5-1	Waste ash	900°C incineration	100			900°C
5-2			85		15	
5-3			70		30	
5-4				100		
5-5			75	25		
5-6		1,100°C incineration	100			1,100°C
5-7			85		15	
5-8			70		30	
5-9				100		
5-10			75	25		
5-11		1,450°C melting	100			1,450°C
5-12			85		15	
5-13			70		30	
5-14				100		
5-15			75	25		
1-1	Waste ash	1,350°C melting	100			1,350°C
1-2			95		5	
1-3			90		10	
1-4			85		15	
1-5			80		20	
1-6			75		25	
1-7			70		30	

4) 土壌粒径の影響

環境省の技術開発戦略²⁾では、除染土壌等の減容処理について、分級処理と高度処理（熔融処理等）の単独もしくは組合せが想定され、高度処理を用いる場合は、土壌分級により放射性Csが濃縮されると推定される細粒画分への適用が検討されている。そこで、土壌Bを粗粒画分と細粒画分とに分級分離し、各画分の土壌について熔融試験を行った。粗粒画分と細粒画分の境界粒径としては、砂とシルトの分類定義上の境界粒径である75 μmとした。

土壌Bを湿式ふるいで分級し、75 μm以上の粗粒画分と75 μm未満の細粒画分に分け、それらを70°Cで乾燥し、基材とした。粗粒画分、細粒画分の各基材について、揮散剤未添加条件及びCaCl₂ 20%添加条件で熔融試験を行った。さらに、CaCl₂ 20%添加条件については、CaCl₂添加方法を乾式混合、湿式混合とした2条件で行った。乾式混合は、ピットにおけるクレーンでの攪拌混合を想定し、基材とCaCl₂を所定割合で磁皿に入れて葉さじで攪拌混合した。湿式混合は、シクナーでの溶液添加を想定し、CaCl₂を蒸留水に溶解して基材に噴霧添加し、70°Cで乾燥させて混合した。熔融試験の加熱温度は共通で1,350°Cとした。

Table 4-8 Test condition

(D) Influence of the particle size of soil

No.	Base material	Examination contents	Blend ratio of sample (by weight)		Sample mixture method*	Temperature
			Base material	VP		
				CaCl ₂		
6-1	Soil B	Particle size of base material $\geq 75\mu\text{m}$	100		Dry	1,350°C
6-2			80	20	Dry	
6-3			80	20	Wet	
6-4		Particle size of base material $< 75\mu\text{m}$	100		Dry	
6-5			80	20	Dry	
6-6			80	20	Wet	

* Dry : Mixing base material and VP reagent by medicine spoon in a ceramic dish

Wet : Spraying base material with VP aqueous solution and drying in a oven at 70°C

4-4-4 試験方法

溶融試験は、電气管状炉 (Fig. 4-21) を用いて行った。試料を舟形の磁製ポート (W 37 mm × L 118 mm × H 20 mm) に充填し、所定温度に調整した磁製管 (φ 50 mm) の中に挿入し、30 分間保持して溶融した。磁製ポートが従来サイズ (W 26 mm × L 90 mm × H 14 mm) より大きく、試料充填量が多かったため、加熱時間を 30 分間とした。予備試験を実施し、従来サイズの磁製ポートで加熱時間を 15 分間とした場合と同程度の揮散率となることを確認した。加熱時は、キャリアガスとして空気を 2 L/min 流通させた。出口ガスは円筒ろ紙及び活性炭により放射性 Cs 及び有害成分を除去した上で、排出した。30 分経過後、磁製ポートを炉内から取出し、空気中で静置して自然冷却した後、スラグを磁製ポートから分離し、放射性 Cs 及び各元素の含有濃度を分析した。分析方法は、基材の分析方法と同一とした。放射性 Cs の揮散率は Eq. (4-3) により、各元素の揮散率は前述した Eq. (4-1) により算出した。

$$\text{放射性 Cs 揮散率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{スラグ重量} \times \text{スラグ中の放射性 Cs 濃度}}{\text{試料重量} \times \text{試料中の放射性 Cs 濃度}} \right) \times 100 \quad (4-3)$$

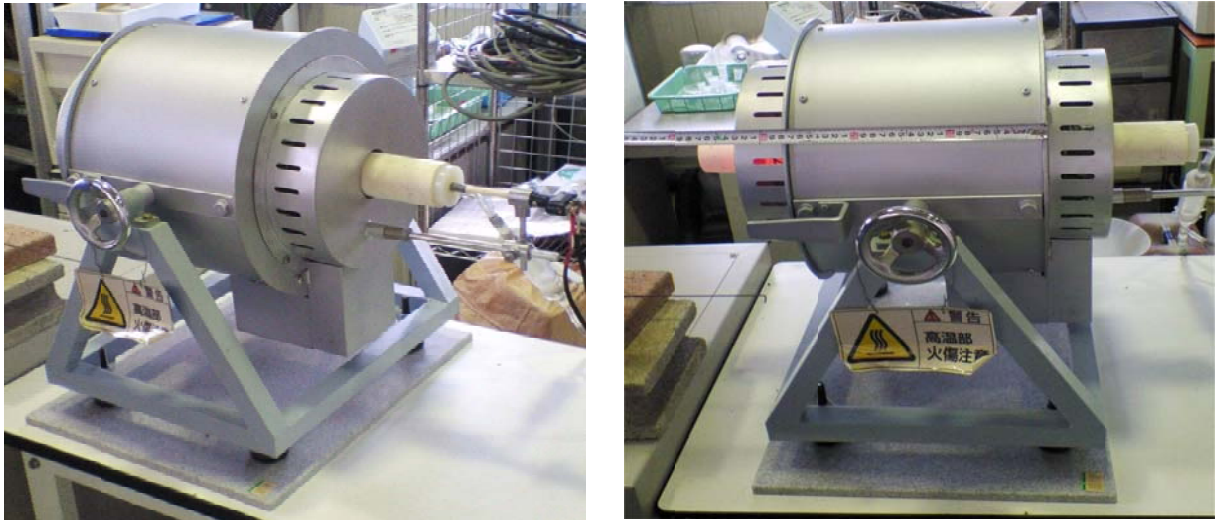


Fig. 4-21 Picture of electric tubular furnace

4-4-5 結果と考察

1) 揮散剤添加による放射性 Cs の揮散促進効果

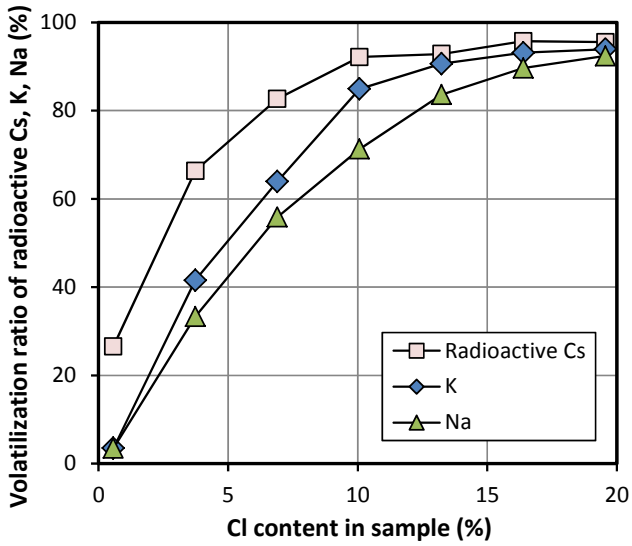
1)-A CaCl₂ 添加による揮散促進効果

Fig. 4-22 に、ごみ灰（主灰）、下水灰、土壌 A に CaCl₂ を添加した条件における試料中 Cl 濃度と放射性 Cs 及び K、Na の揮散率との関係を示す。全ての基材において、CaCl₂ 添加濃度が高いほど放射性 Cs の揮散率は高い結果となり、CaCl₂ は放射性 Cs に対しても揮散促進効果を有することが示された。土壌においても高い揮散率が得られたことから、熔融技術は粘土鉱物に強固に吸着した放射性 Cs に対しても有効な分離技術であり、放射性 Cs の存在形態によらず適用可能であることが示された。

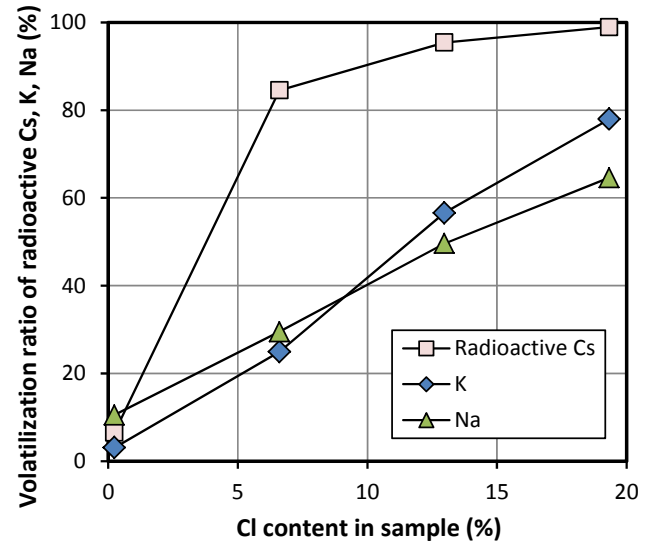
放射性 Cs 揮散率を 90% 以上とするための CaCl₂ の必要添加量は、主灰で 15%（＝試料中 Cl 濃度 10.1%）、下水灰で 20%（＝試料中 Cl 濃度 13.0%）、土壌 A で 20%（＝試料中 Cl 濃度 12.8%）となった。Fig. 4-23 に、各基材での CaCl₂ 添加条件における本試験での放射性 Cs 揮散率と Cs 添加試験での非放射性 Cs 揮散率との比較結果を示す。Cs 添加試験では非放射性的 Cs₂CO₃ 試薬を 0.5% 添加しており、¹³⁷Cs 基準の放射能濃度に換算すると 13.1 兆 Bq/kg と桁違いに高い条件であったにもかかわらず、両試験での揮散率は同程度の値であった。したがって、CaCl₂ 添加率と相関するのは、Cs の揮散量ではなく Cs の気液分配比率であり、実際の放射性 Cs 汚染物に対しても、非放射性 Cs について高い揮散率が得られた薬剤添加条件で熔融処理を行えば、同程度に高い Cs 揮散率が得られると考えられた。

アルカリ金属の揮散率を元素別に比較すると、Cs 添加試験と同様、概ね [放射性 Cs > K > Na] の序列が見られた。Fig. 4-8 に示した通り、各アルカリ金属塩化物の蒸気圧の違いに

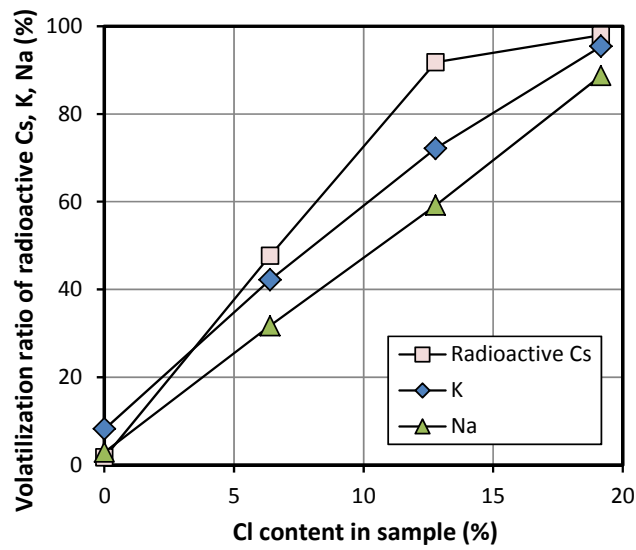
起因した序列であったと考えられる。



(A) Waste ash (Bottom ash)

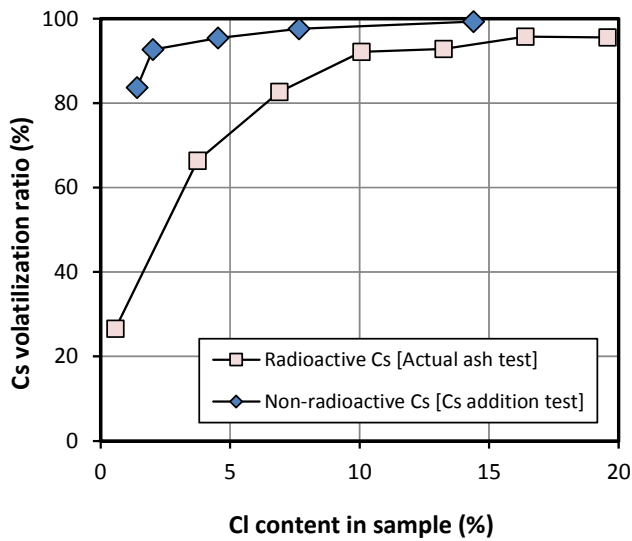


(B) Sewage ash

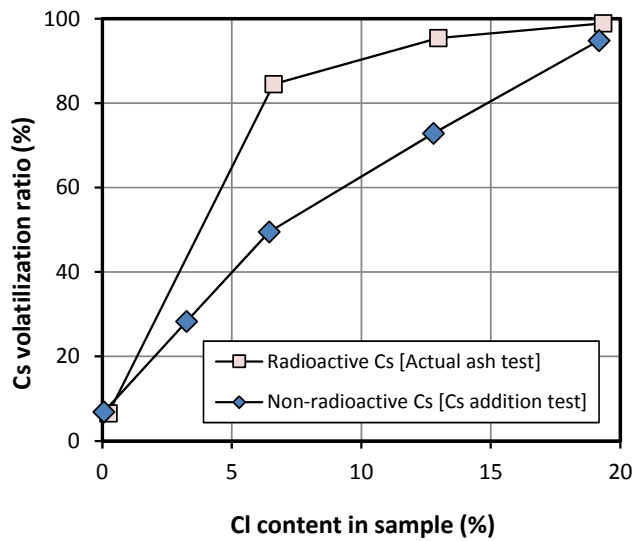


(C) Soil A

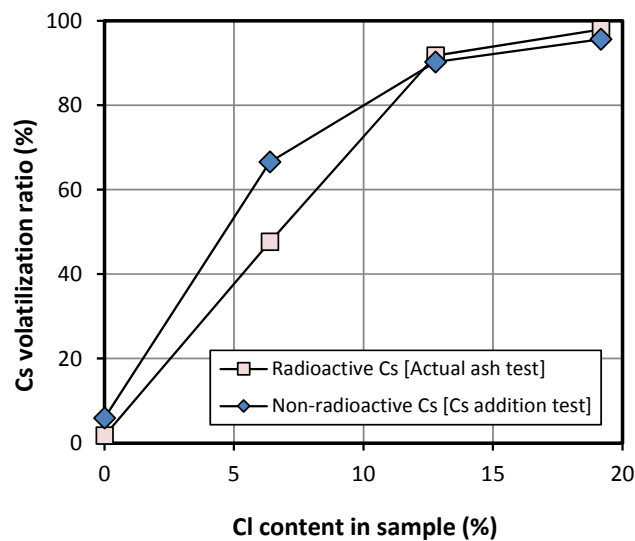
Fig. 4-22 Relation between Cl content in sample and volatilization ratio of radioactive Cs, K, Na in CaCl_2 addition condition [1,350°C]



(A) Waste ash (Bottom ash)



(B) Sewage ash



(C) Soil A

Fig. 4-23 Comparison between the volatilization ratio of radioactive Cs in actual ash test and the volatilization ratio of non-radioactive Cs in Cs addition test [1,350°C]

Fig. 4-24 に、 ^{134}Cs 揮散率と ^{137}Cs 揮散率との関係を示す。基材の種類や揮散剤の添加条件により揮散率の値は異なったが、 ^{134}Cs 揮散率と ^{137}Cs 揮散率ほどの条件においてもほぼ同じ値となり、Cs 同位体の違いによる揮散特性の違いは見られなかった。

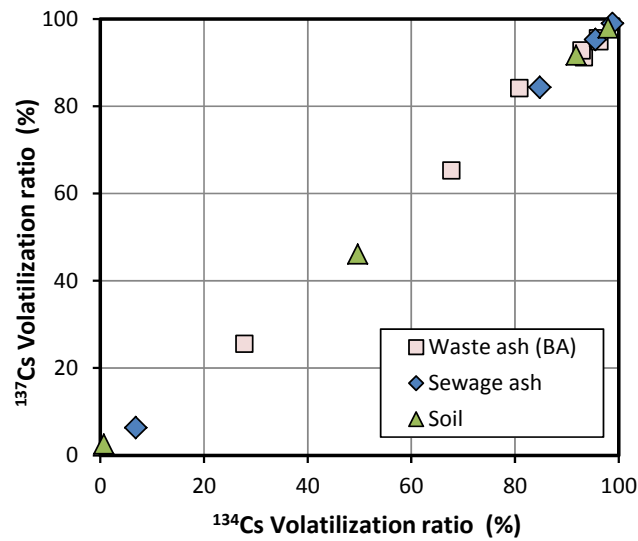


Fig. 4-24 Relation between ¹³⁴Cs volatilization ratio and ¹³⁷Cs volatilization ratio in CaCl₂ addition condition [1,350°C]

1)-B 活性炭添加による揮散促進効果

Fig. 4-25 に、ごみ灰（主灰）に活性炭を添加した条件における試料中可燃物濃度と放射性 Cs 及び K、Na の揮散率との関係を示す。放射性 Cs についても、活性炭の添加による揮散率の増加は見られず、揮散促進効果はみられなかった。K、Na についても同様であった。Table 4-5 に示した通り、アルカリ金属は一価形態が安定で金属単体への還元が起こりにくいため、揮散が促進されなかったと考えられる。

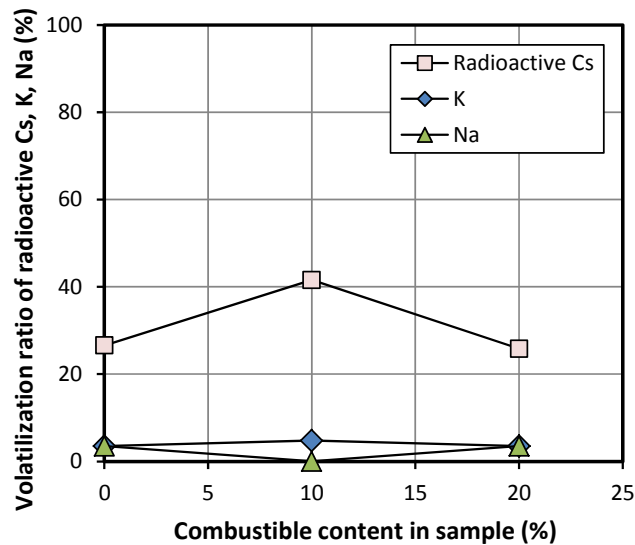


Fig. 4-25 Relation between combustible content in sample and volatilization ratio of radioactive Cs, K, Na in AC addition condition [Waste ash (BA), 1,350°C]

1)-C CaCl₂と活性炭の混合添加による揮散促進効果

Fig. 4-26 に、主灰、下水灰に CaCl₂と活性炭を混合添加した条件での放射性 Cs 及び K、Na の揮散率を示す。放射性 Cs についても、活性炭を CaCl₂と混合添加することにより、揮散促進効果が発現する結果となった。K、Na についても同様であった。Fig. 4-11 に示した通り、活性炭が燃焼することにより Cs 元素近傍の酸素分圧が低下し、Cs の平衡形態が Cs₂O から CsCl へ移動したため、塩化揮発が促進されたと考えられる。

CaCl₂と活性炭を混合添加した結果、下水灰では「CaCl₂ 30%+活性炭 10%」添加条件で、放射性 Cs について 99%以上の高い揮散率が得られた。

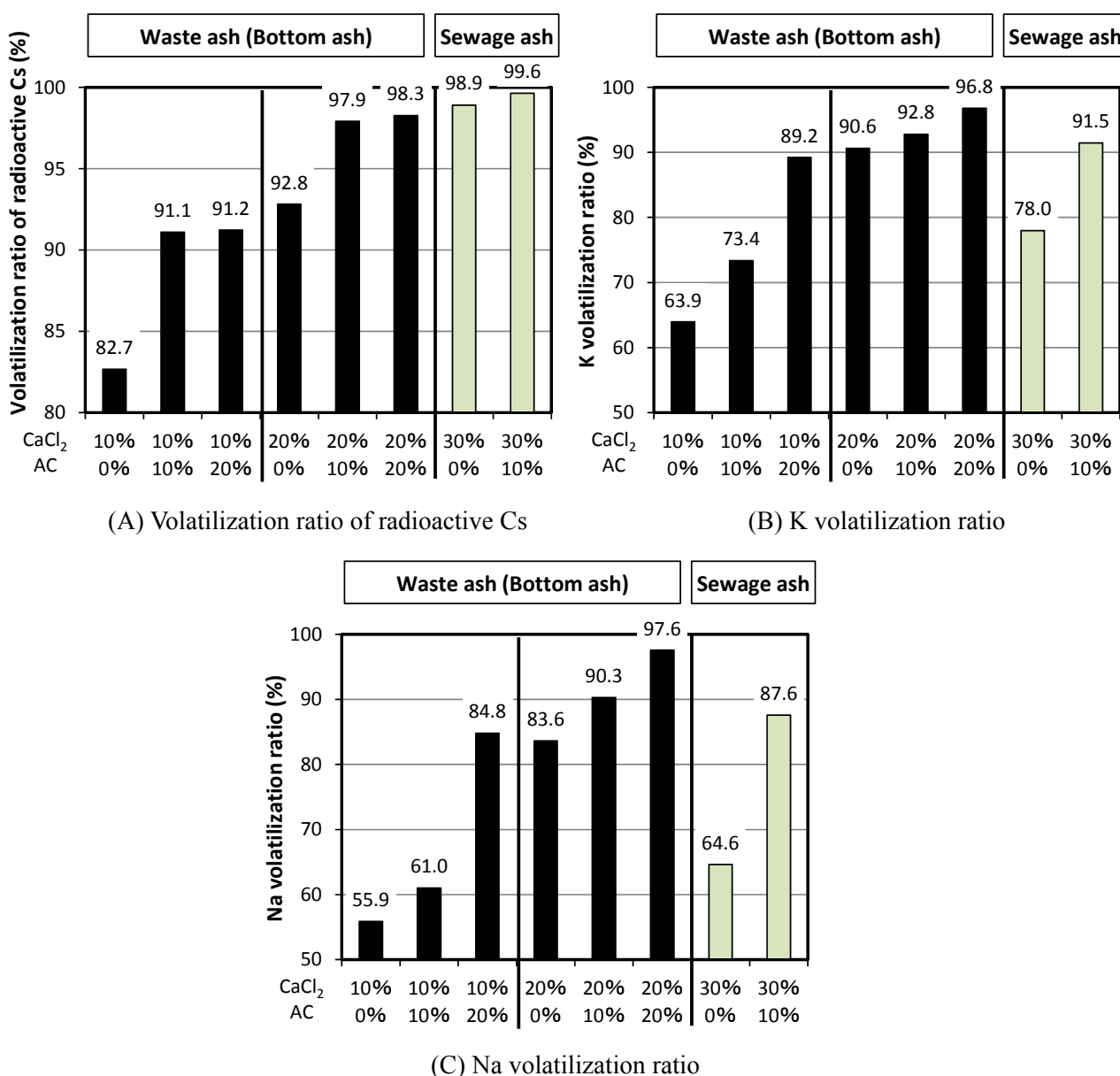


Fig. 4-26 Volatilization ratio of radioactive Cs, K, Na in CaCl₂-AC combined addition condition [1,350°C]

2) 都市ごみ焼却飛灰中 Cl の揮散促進効果

Fig. 4-27 に、飛灰、混合灰（主灰と飛灰を重量比率 75% : 25% で混合した灰）を CaCl_2 未添加で熔融した条件における試料中 Cl 濃度と放射性 Cs 及び K、Na の揮散率との関係を示す。主灰の CaCl_2 添加条件での結果と併記する。放射性 Cs、K、Na 共に、飛灰、混合灰での揮散率は主灰に同程度の Cl を添加した条件での揮散率と同様の値であり、飛灰中の Cl が CaCl_2 と同程度の揮散促進効果を有することが示された。飛灰には、排ガス中の HCl を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で中和除去する際に生成した CaCl_2 や焼却炉内で揮発した NaCl、KCl 等の塩化物が含まれ、

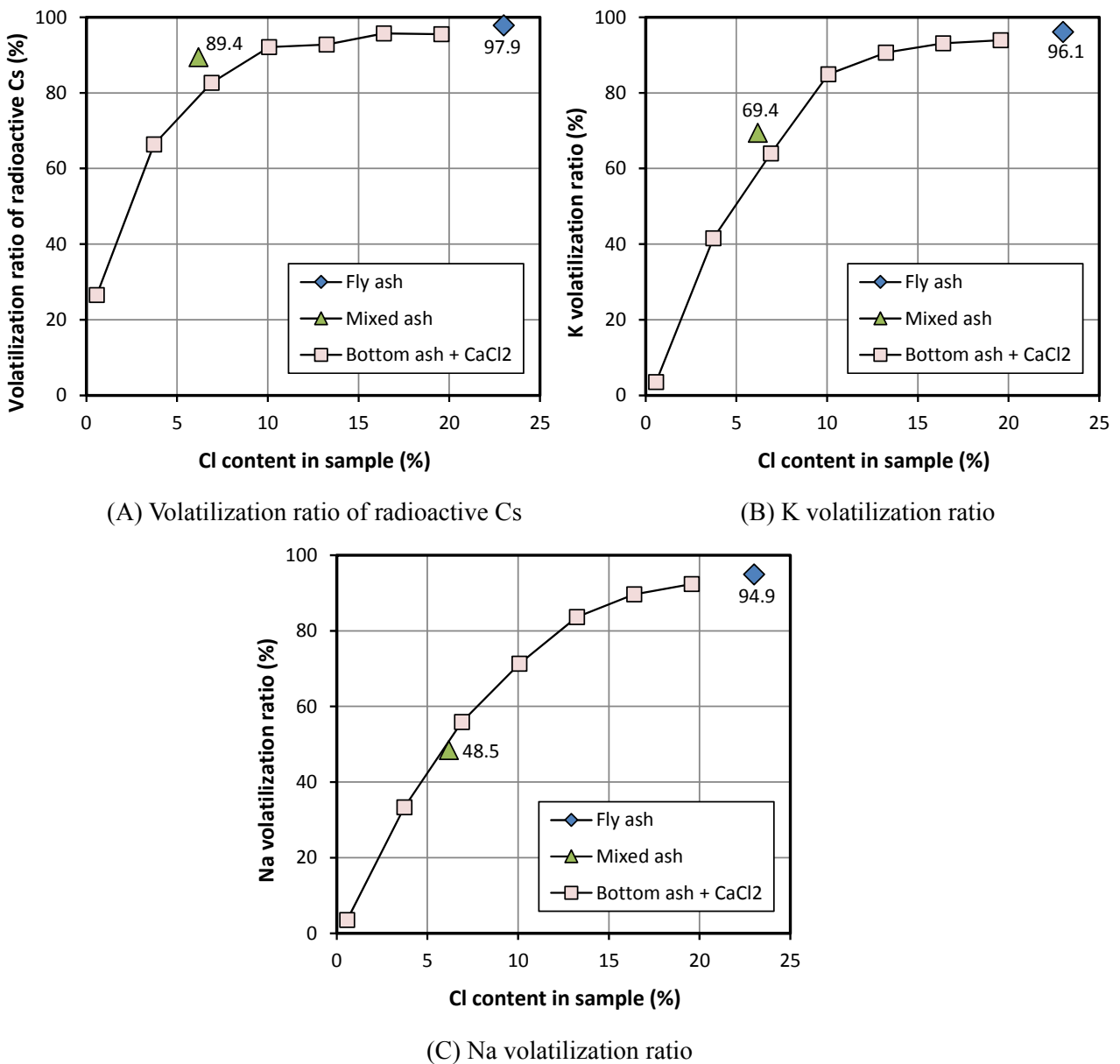


Fig. 4-27 Relation between Cl content in sample and volatilization ratio of radioactive Cs, K, Na in the condition of melting fly ash (FA), mixed ash (BA 75%+FA 25%) [1,350°C]

これらが揮散剤として作用したと考えられる。

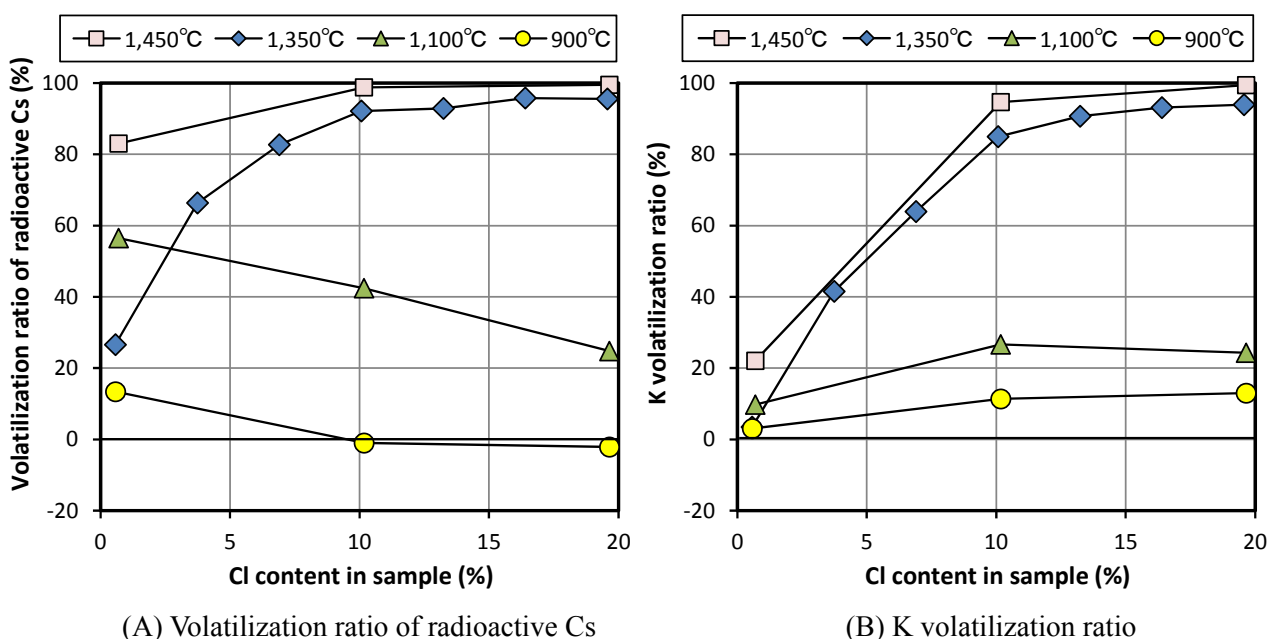
3) 加熱温度の影響

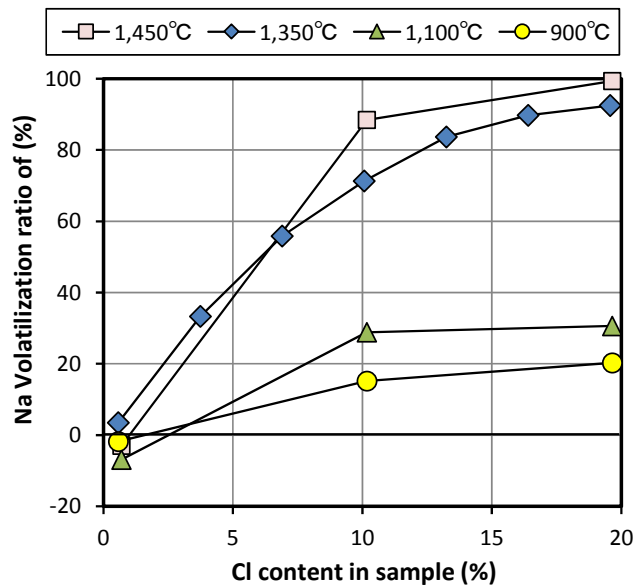
Fig. 4-28 に、ごみ灰（主灰）に CaCl_2 を添加して 900°C 、 $1,100^\circ\text{C}$ 、 $1,350^\circ\text{C}$ 、 $1,450^\circ\text{C}$ の各温度で加熱した条件における試料中 Cl 濃度と放射性 Cs 及び K 、 Na 揮散率との関係を示す。試料が溶融した $1,350^\circ\text{C}$ 、 $1,450^\circ\text{C}$ 条件と、試料が溶融しなかった 900°C 、 $1,100^\circ\text{C}$ 条件とで異なる結果となった。試料が溶融した $1,350^\circ\text{C}$ 、 $1,450^\circ\text{C}$ 条件では、 CaCl_2 添加率の増加に伴い放射性 Cs 、 K 、 Na いずれも揮散率が明確に増加し、塩化揮発が促進されたのに対し、試料が溶融しなかった 900°C 、 $1,100^\circ\text{C}$ 条件では、 CaCl_2 添加率の増加に伴う揮散率の明確な増加が見られず、放射性 Cs については逆に揮散率がやや低下する傾向が見られた。

Fig. 4-29 に、 CaCl_2 試薬の TG/DTA 分析結果を示す (Fig. 2-6 の再掲)。 CaCl_2 は、 770°C 付近で融解し、 $770\sim 1,200^\circ\text{C}$ で Eq. (4-4) の Cl_2 放出反応を起こして塩化揮発を誘発すると推測される。



試料が溶融しなかった 900°C 、 $1,100^\circ\text{C}$ 条件では、 Cl_2 は発生していたものの発生量が少なく、また、塩化揮発が固相中 Cs と Cl_2 ガスとの気固反応であり、固相表面及び粒子内での Cl_2 拡散が律速となり遅かったため、塩化揮発が促進されなかったと考えられる。放射性 Cs の揮散率がやや低下したのは、遊離した CaCl_2 融液により CsCl ガスの拡散が阻害されたためと考えられる。それに





(C) Na volatilization ratio

Fig. 4-28 Relation between Cl content in sample and volatilization ratio of radioactive Cs, K, Na in the condition of heating at 900°C, 1100°C, 1350°C and 1450°C [Waste ash (BA)]

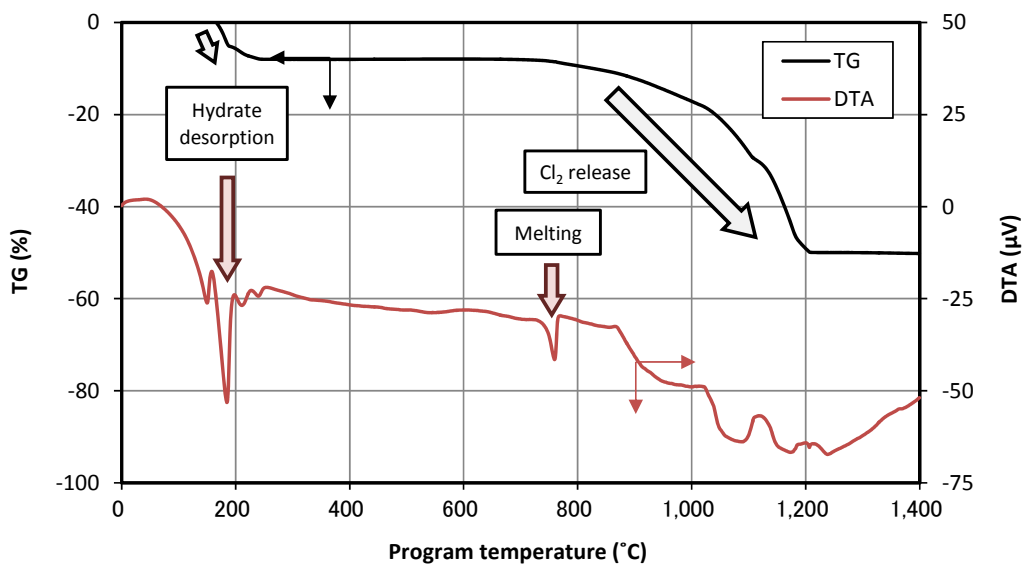


Fig. 4-29 TG/DTA analysis result of CaCl₂ reagent

対し、試料が溶融した 1,350°C、1,450°C 条件では、Cl₂ 発生量が多く、また、塩化揮発が融液中 Cs と Cl₂ ガスとの気液反応であり、Cl₂ の拡散速度が速かったため、塩化揮発が促進されたと考えられる。

4) 土壌粒径の影響

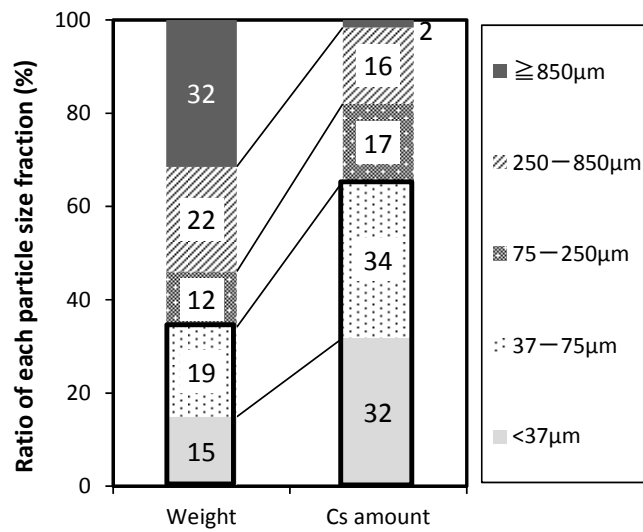
4)-A 各粒径画分の放射性 Cs 濃度

粒径別の土壌 B 基材を作製するに当り、湿式ふるいによる土壌 B の分級を行い、放射性 Cs の粒径別分布について調査を行った。各粒径画分の重量比率、放射性 Cs 濃度を Table 4-9 に、重量比率と Cs 量比率の比較を Fig. 4-30 にそれぞれ示す。比較参考のため、福島県内の他の水田土壌 1 種類、畑作土壌 1 種類について同様の分級、分析を行い、その結果を併記した。土壌 B を含めた水田土壌は、75 μm 未満の細粒画分の重量割合が 34~44% と高く、また、小粒径の画分ほど放射性 Cs 濃度が高かった。その結果、放射性 Cs の 66~67% が細粒画分に濃縮される結果となった。それに対し、畑作土壌は、細粒画分の重量割合が 17% と低く、放射性 Cs の濃度分布も小粒径の画分ほど高い訳ではなく、75~250 μm 画分が最も高かった。そのため、細粒画分に含まれる放射性 Cs は重量割合と同程度の 21% にとどまった。水田土壌は、稲作において水張りを行うために透水性の低い粘土・シルト分を多く含んでおり、その粘土鉱物が Cs 吸着能を有しているため、細粒画分に放射性 Cs が濃縮していたと考えられる。除染土壌等に含まれる放射性 Cs の存在位置については、我が国では東日本大震災以降、様々な研究が行われている。小暮ら²²⁾は、イメージングプレートと電子顕微鏡の組合せによる土壌中の放射性 Cs 吸着位置の特定を試み、放射性 Cs が 3 つのタイプの微粒子（粘土鉱物で形成された土壌団粒、粘土鉱物に取り込まれた有機物粒子、風化の進んだ黒雲母）に存在することを報告した。

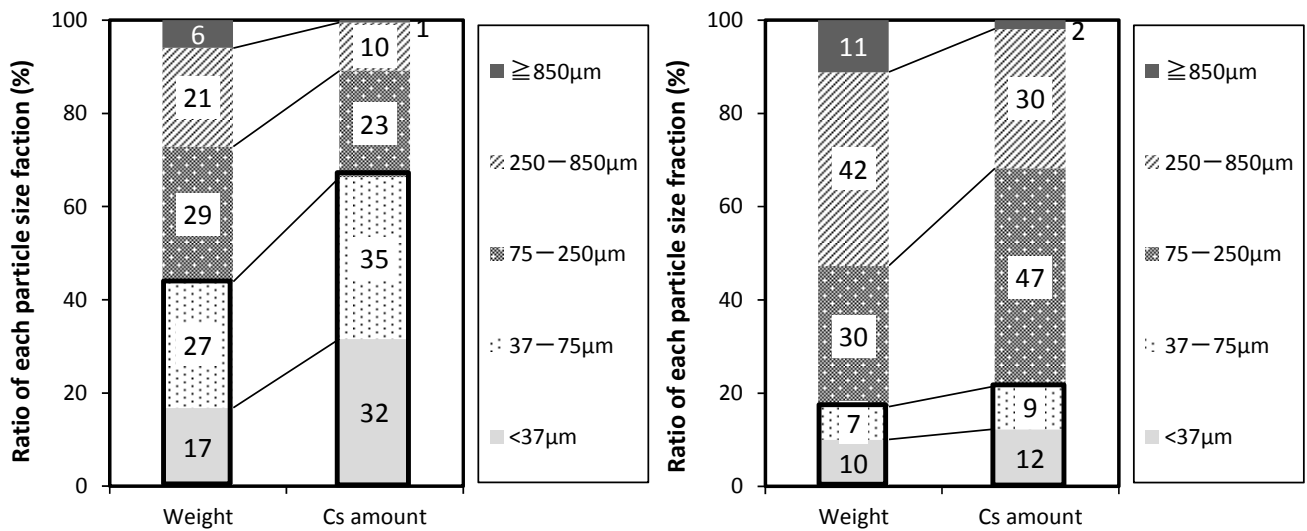
Table 4-10 に、溶融試験の基材として用いた土壌 B の粗粒画分 (≥75 μm)、細粒画分 (<75 μm) の放射性 Cs、アルカリ金属、重金属の濃度を示す。細粒画分の放射性 Cs 濃度は 81,000 Bq/kg であり、粗粒画分の 3.7 倍となった。

Table 4-9 Weight ratio and Cs content of each particle size fraction [Soil B]

Particle size	Soil B		Reference			
	Rice-field soil		Rice-field soil		Dry-field soil	
	Weight ratio	Cs content (¹³⁴ Cs+ ¹³⁷ Cs)	Weight ratio	Cs content (¹³⁴ Cs+ ¹³⁷ Cs)	Weight ratio	Cs content (¹³⁴ Cs+ ¹³⁷ Cs)
	%	Bq/kg(dry)	%	Bq/kg(dry)	%	Bq/kg(dry)
≥ 850 μm	31.5	2,160	6.0	540	11.2	5,300
250 - 850 μm	22.5	30,800	21.2	3,090	41.5	22,300
75 - 250 μm	11.9	59,000	29.0	5,000	30.2	48,000
37 - 75 μm	19.2	74,000	27.1	8,100	7.1	40,500
< 37 μm	14.9	90,000	16.8	11,900	10.1	37,800



(A) Soil B (Rice-field soil)



(B) [Reference] Rice-field soil

(C) [Reference] Dry-field soil

Fig. 4-30 Comparison between weight ratio and Cs amount ratio of each particle size fraction

Table 4-10 Content of radioactive Cs, alkali metal, heavy metal in large size fraction and small size fraction of soil B

Name	Particle size of base material	Na	K	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	¹³⁴⁺¹³⁷ Cs	Zn	Pb
		%(dry)	%(dry)	Bq/kg (dry)	Bq/kg (dry)	Bq/kg (dry)	mg/kg (dry)	mg/kg (dry)
Soil B	Large size fraction [≥75μm]	2.3	3.1	6,000	17,000	22,000	36	10
	Small size fraction [<75μm]	1.8	1.7	21,000	60,000	81,000	100	15

4)-B 放射性 Cs 揮散率への粒径の影響

Fig. 4-31 に、土壌 B の粗粒画分、細粒画分について、2 種類の混合方法で CaCl₂ を 20% 添加した条件での放射性 Cs、K、Na の揮散率を示す。どちらの画分についても、CaCl₂ を 20% 添加することで放射性 Cs 揮散率は増加したが、細粒画分の方が揮散率は高い値となった。細粒画分の方が粒子の比表面積が高いため、CaCl₂ や Cl₂ ガスとの接触効率がが高く、塩化揮発反応が促進されやすかったと考えられる。薬剤混合方法については、乾式、湿式どちらにおいてもほぼ同様の放射性 Cs 揮散率が得られ、混合方法の影響は小さいことが示された。

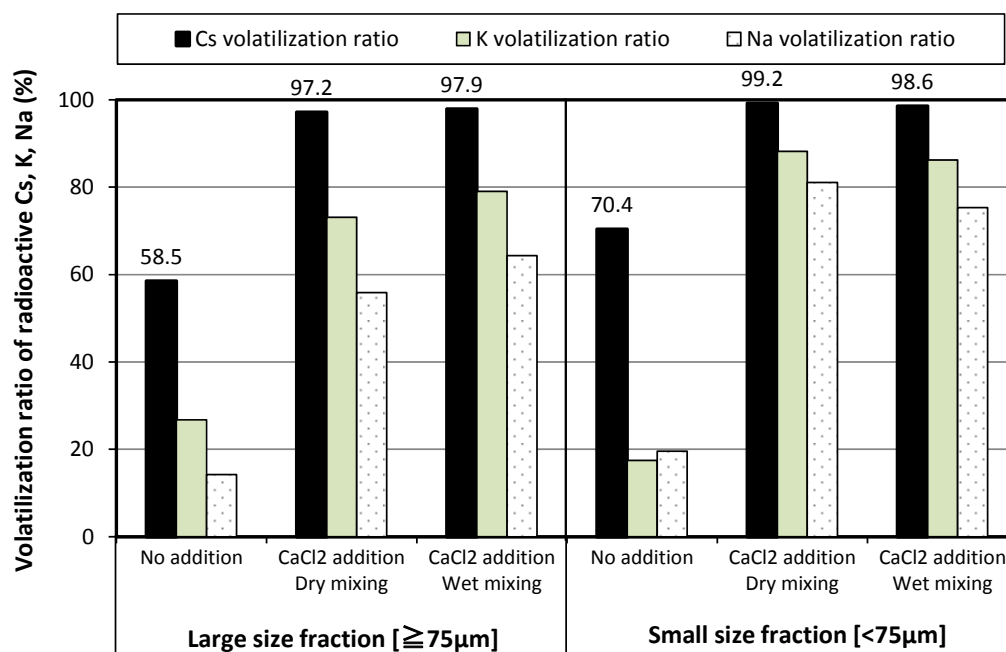


Fig. 4-31 Influence of the particle size of soil and the mixing method of CaCl₂ on the volatilization ratio of radioactive Cs [Soil B, 1,350°C]

4-5 結論

4-5-1 Cs 添加試験

非放射性 Cs を添加したごみ灰、下水灰、土壌を試験の基材として、Cs の揮散特性を把握するための熔融基礎試験を行い、以下の知見を得た。

- ① 薬剤未添加条件では、鉍物元素 (Si、Ca、Al、Fe) については揮散は見られなかったが、Cs を含むアルカリ金属 (Cs、K、Na) についてはごみ灰で、重金属元素 (Zn、Pb) については土壌で、それぞれ有意な揮散が見られた。ごみ灰中の Cl、土壌中の有機分が塩化揮発、還元揮発の揮散剤として作用したためと考えられる。
- ② CaCl₂ の添加により、全ての基材においてアルカリ金属の揮散率は増加し、CaCl₂ が Cs 揮

散促進効果を有することが示された。アルカリ金属の元素別揮散率は、原子番号が大きい元素ほど高く、[Cs > K > Na] の序列となった。揮散率が高かった高原子番号の元素ほど熔融温度域における塩化物の飽和蒸気圧が高いことから、各アルカリ金属塩化物の蒸気圧の違いに起因した序列であったと考えられる。

- ③ 揮散剤としての効果の序列は [CaCl₂ > NaCl > KCl] となり、揮散促進効果は CaCl₂ が最も高かった。NaCl、KCl は CaCl₂ と比べると飽和蒸気圧が高く、塩化物形態のまま揮散しやすいため、揮散促進効果が低かったと考えられる。
- ④ 活性炭を単独添加しても、アルカリ金属については還元揮発による揮散促進効果が見られなかった。しかし、活性炭を CaCl₂ と混合添加することにより、アルカリ金属についても揮散促進効果が発現し、99%以上の Cs 揮散率が得られた。活性炭の燃焼により試料近傍の酸素分圧が低下し、Cs の平衡安定形態が Cs₂O から CsCl へ移動したため、塩化揮発が促進されたと考えられる。
- ⑤ 廃塩化ビニルは CaCl₂ と同程度の揮散促進効果を有しており、CaCl₂ 代替の揮散剤として活用可能であることが示された。
- ⑥ 同一の Cl 添加濃度条件下では、塩基度が高いスラグほどアルカリ金属の揮散率は高く、スラグの光学的塩基度とアルカリ金属の揮散率は明確な正の相関を示した。塩基度が増加して塩基性酸化物の比率が増えると、スラグのイオン結合性が高まり、熱膨張率が増加するため、Cs 原子と非架橋酸素との間の原子間距離が増加してクーロン力が弱まり、Cs が揮散しやすくなると考えられる。
- ⑦ 高い熔融温度ほど、アルカリ金属塩化物の蒸気圧が高いため、Cs 揮散率は高かった。

4-5-2 実灰試験

放射性 Cs を含むごみ灰、下水灰、土壌を試験の基材として、放射性 Cs の揮散分離特性を検証するための熔融基礎試験を行い、以下の知見を得た。

- ① CaCl₂ の添加により、全ての基材において放射性 Cs の揮散率が増加し、CaCl₂ が放射性 Cs に対しても揮散促進効果を有することが検証された。土壌においても高い揮散率が得られ、熔融技術が粘土鉱物に強固に吸着した放射性 Cs に対しても有効な分離技術であり、放射性 Cs の存在形態によらず適用可能であることが示された。アルカリ金属の元素別の揮散率の序列は、非放射性 Cs の場合と同様、[放射性 Cs > K > Na] であった。¹³⁴Cs 揮散率と ¹³⁷Cs 揮散率はほぼ同値であり、揮散特性の違いは見られなかった。
- ② 活性炭の単独添加による放射性 Cs の揮散率増加は見られなかったが、活性炭を CaCl₂ と混合添加することで、放射性 Cs についても揮散促進効果が発現し、下水灰について 99%

以上の揮散率が得られた。

- ③ 都市ごみ焼却飛灰中の Cl も、CaCl₂ 試薬と同程度の揮散促進効果を有した。飛灰に含まれる CaCl₂、NaCl、KCl 等の塩化物が揮散剤として有効に作用したためと考えられる。
- ④ 焼却温度域の 900℃、1,100℃条件では、CaCl₂ 添加による放射性 Cs の明確な揮散促進効果が見られなかった。Cl₂ は発生していたものの発生量が少なく、また、塩化揮発が固相中 Cs と Cl₂ ガスとの気固反応であり、固相表面及び粒子内での Cl₂ 拡散が律速となり遅かったため、塩化揮発が促進されなかったと考えられる。
- ⑤ 土壌分級後の細粒土壌への熔融技術の適用を想定し、土壌の粗粒画分 (≥75 μm)、細粒画分 (<75 μm) について試験を行ったところ、どちらの画分についても、CaCl₂ を 20% 添加することで放射性 Cs 揮散率は増加したが、細粒画分の方が揮散率は高かった。細粒画分の方が粒子の比表面積が高いため、CaCl₂ や Cl₂ ガスとの接触効率が高く、塩化揮発反応が促進されやすかったと考えられる。CaCl₂ の混合方法の影響は小さかった。

【第 4 章 参考文献】

- 1) 環境省 HP : 中間貯蔵施設情報サイト / 中間貯蔵施設の概要、<http://josen.env.go.jp/chukanchozou/about/>、参照 2016-02-29
- 2) 環境省 : 中間貯蔵除去土壌等の減容・再生利用技術開発戦略 (平成 28 年 4 月)
- 3) 安井 晋示、天川 正士 : プラズマ加熱による雑固体廃棄物熔融処理時のセシウム蒸発挙動、原子力バックエンド研究、Vol. 6、No. 1、pp. 91-99 (1999)
- 4) 安井 晋示、天川 正士、足立 和郎 : 低レベル放射性雑固体廃棄物処理へのプラズマ熔融法の適用性評価、日本原子力学会誌、Vol. 41、No. 1、pp. 39-47 (1999)
- 5) 天川 正士、足立 和郎 : 第 2 章 放射性廃棄物の減容処理への応用、電中研レビュー、No. 54、pp. 11-23 (2010)
- 6) S. A. Dmitriev, F. A. Lifanov, A. Eu. Savkin, V. N. Popkov, M. A. Polkanov, V. A. Gorbunov: Plasma plant for radioactive waste treatment, WM2001 Conference (2001)
- 7) J. A. Kelley: Evaluation of glass as a matrix for solidification of Savannah River plant waste, USERDA Report DP-1397, E. I. du Pont de Nemours and Company, Savannah River Laboratory, Aiken, SC (1975)
- 8) G. W. Wilds: Vaporization of semi-volatile components from Savannah River plant waste glass, U. S. Department of Energy Report DP-1504, E. I. du Pont de Nemours and Company, Savannah River Laboratory, Aiken, SC (1978)

- 9) B. P. Spalding: Volatilization of cesium-137 from soil with chloride amendments during heating and vitrification, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, No. 6, pp. 1116-1123 (1994)
- 10) 本間健一：乾式 Cs 除去技術の概要と飯館村蕨平における仮設資材化実証調査委託業務について、環境放射能除染学会第 11 回講演会予稿集、pp. 19-33 (2016)
- 11) 山本博英、宮内千里、後藤菊次、黒田康宏：回転式昇華装置を用いたセシウム除去対策、月刊下水道、Vol. 35、No. 14、pp. 16-17 (1999)
- 12) 小倉正裕：加熱化学処理によるセシウムの揮散除去、環境放射能除染学会第 11 回講演会予稿集、pp. 55-76 (2016)
- 13) 塩ビ工業・環境協会 HP：塩ビ樹脂生産出荷実績表、http://www.vec.gr.jp/lib/lib2_1.html、参照 2014-1-14
- 14) 財団法人廃棄物研究財団編：特別管理一般廃棄物ばいじん処理マニュアル（特別管理廃棄物シリーズⅢ）、厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課監修、化学工業日報社、p. 103-109 (1993)
- 15) 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メカニズム、廃棄物学会論文誌、Vol. 19、No. 2、pp. 131-140 (2008)
- 16) 化学大辞典編集委員会編：化学大辞典 1—縮刷版—、共立出版、p. 1028-1029、p. 1044、p. 1055-1056 (1963)
- 17) M. W. Chase, Jr.: NIST-JANAF thermochemical tables, Fourth edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1-1951 (1988)
- 18) 社団法人日本化学会編：化学便覧 基礎編 改訂 4 版、丸善株式会社、p. II 617-629 (1993)
- 19) R. H. Lamoreaux, D. L. Hildenbrand: High temperature vaporization behavior of oxides. I. Alkali metal binary oxides. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13, 151-173 (1984)
- 20) I. Barin, O. Knacke, and O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin (1977)
- 21) 山根正之：はじめてガラスを作る人のために、内田老鶴圃 (1989)
- 22) 小暮敏博、向井広樹、甕聡子：福島で放射性セシウムを吸着・固定している鉱物は何か、地球科学、Vol. 49、pp. 195-201 (2015)

第5章 放射性物質汚染廃棄物からのセシウムの分離に関するプラント実証試験評価

5-1 はじめに

第4章では、都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰、土壌を対象固形物とした基礎研究を行い、塩化物の添加及び可燃物と塩化物の混合添加により、固形物種によらずセシウム (Cs) の揮散促進が可能であること、同一の塩化物添加濃度条件下であればスラグの塩基度が高いほど Cs 揮散率が高いこと、放射性 Cs についても高効率分離が可能であること等を示した。

本章では、プラント試験による Cs 分離の実証を行った。3 t/日の溶融テストプラントを用いて、非放射性 Cs を添加した模擬土壌、バイオマス焼却灰、下水汚泥焼却灰及びそれらの混合物を対象とした試験を行い、溶融炉での Cs 分離効率及びスラグ、溶融飛灰、排ガスの性状に関する調査を行った。

5-2 試験方法

5-2-1 溶融テストプラント

試験は3 t/日の溶融テストプラント（溶融炉内径 1.8 m、プラント敷地面積約 400 m²）を用いて行った。プラント全体のフローを Fig. 5-1 に、回転式表面溶融炉の構造を Fig. 5-2 に示す。溶融炉は外筒と内筒の二重円筒構造で、試料はその間の供給筒に投入される。外筒が水平方向に緩速回転（0.5～1 rph）し、試料も共に回転する。その際、内筒切出し部とのせん断力等により試料は溶融炉本体である主燃焼室に全円周方向から供給され、溶けてスラグとなる。スラグは炉中心方向に流下し、スラグピット水に落下して急速冷却され、排出される。溶融の過程で揮散した低沸点のアルカリ金属、重金属は燃焼排ガスの一部となり、排ガス処理設備へ導入される。

排ガスは空気予熱器で熱交換された後、ガス冷却塔で水噴霧により 200℃以下に冷却される。その過程で、低沸点金属は凝縮固化して溶融飛灰となり、バグフィルタ（以下、BF）において捕集、排出される。本試験の前半条件（RUN1、2、3）では、BF は一段のみで、溶融飛灰と酸性ガス中和物を一括捕集したが、後半条件（RUN4、5）では、BF を二段とし、No.1 BF ではアルカリ剤は噴霧せずに剥離剤の炭酸カルシウム（CaCO₃）のみを少量噴霧して溶融飛灰だけを分離捕集し、No.2 BF でアルカリ剤の高反応性消石灰（Ca(OH)₂）を噴霧して酸性ガスを中和し、中和物を捕集した。この二段 BF の適用は、Cs が濃縮される No.1 BF 灰の減量化及び No.2 BF 灰の溶融薬剤としての循環再利用を実証することを目的とした。

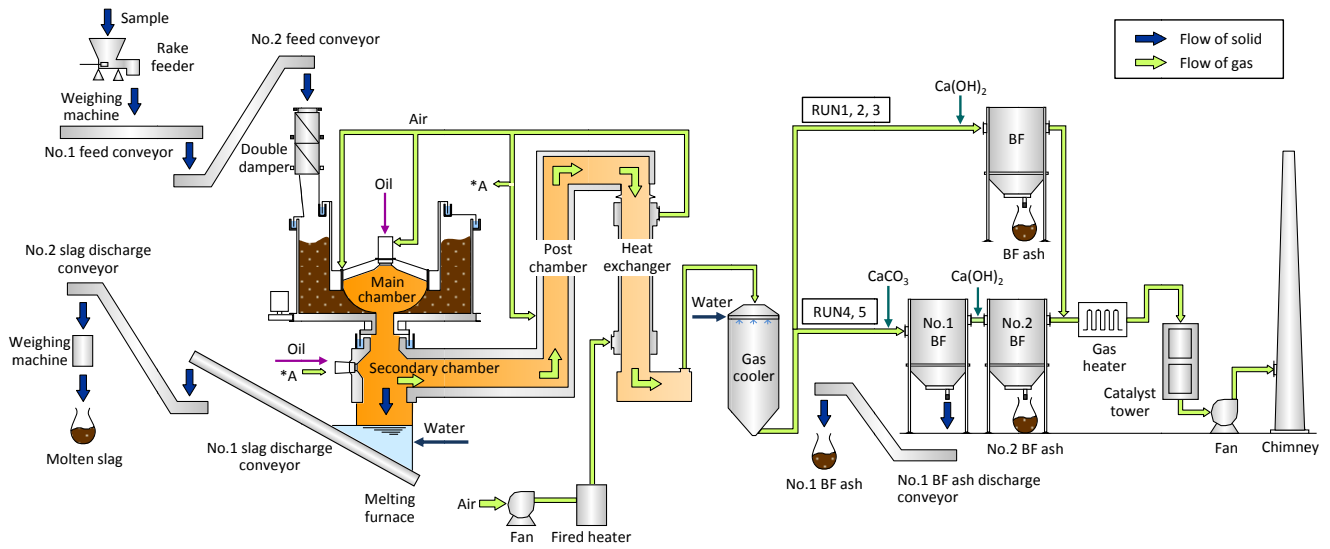


Fig. 5-1 Flow of melting test plant (3 t/day)

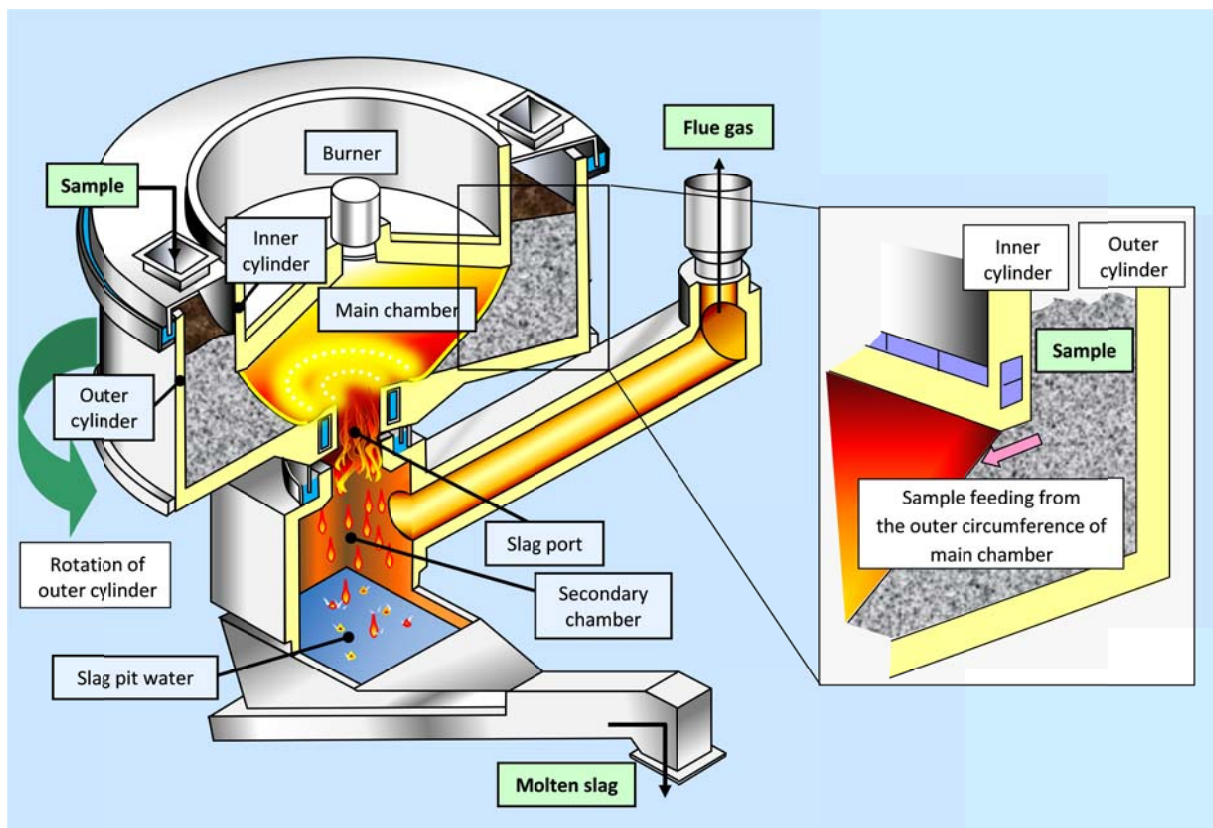


Fig. 5-2 Structure of Rotary-type Surface Melting Furnace

5-2-2 処理対象物

処理対象物には、模擬土壌（以下、土壌）、バイオマス焼却灰（以下、バイオ灰）、下水汚泥焼却灰（以下、下水灰）の3種類を用いた。土壌は、無機鉱物と草木類の混合物とした。無機鉱物には、市販の真砂土とベントナイト（クニミネ工業(株)、クニゲルMB）の乾重量比85：15混合物を用いた。草木類には、市販のおがくず、腐葉土の混合物を用いた。バイオ灰は、木質系の流動床式バイオマス発電施設から排出された流動灰を用いた。下水灰は、流動床式下水汚泥焼却施設から排出された流動灰を用いた。

Table 5-1 に、土壌の各構成物、バイオ灰、下水灰の組成を示す。分析方法は、次の通りとした。水分は 105℃、2 時間の乾燥前後の重量変化から、可燃分及び灰分は 815℃、2 時間の燃焼前後の重量変化からそれぞれ算出した。低位発熱量はボンベ型熱量計（(株)島津製作所、CA-4AJ）により測定した。灰分組成については、2-3-1、4-3-2 1)に記載した基材の分析方法と同一とした。

灰分の主要組成については、真砂土、ベントナイトは SiO₂ 主体の組成であったのに対し、バイオ灰は CaO 濃度が高く、下水灰は FeO、P₂O₅ 濃度が高かった。Cl 濃度については、バイオ灰がやや高かったが、他は 0.1%未満と低かった。Cs 濃度については、どれも数 mg/kg 程度で微量レベルであった。

Table 5-1 Composition of treatment material

Item	Unit	Soil				Biomass ash*1	Sewage ash*2	
		Decomposed granite soil	Bentonite	Sawdust	Leaf soil			
Moisture	%	9.3	8.2	31.9	55.3	0.5	0.3	
Combustible	%(dry)	2.6	6.5	99.8	71.5	0.9	0.7	
Ash	%(dry)	97.4	93.5	0.2	28.5	99.1	99.3	
Lower heating value	J/g(dry)	<500	<500	19,700	13,900	<500	540	
Ash composition	SiO ₂	%(dry)	67.8	64.8	0.13	18.8	54.8	28.2
	Al ₂ O ₃	%(dry)	11.7	11.6	0.02	3.9	12.1	14.2
	CaO	%(dry)	2.5	3.3	0.07	4.0	10.2	6.0
	FeO	%(dry)	3.6	3.6	0.01	1.6	4.6	13.9
	P ₂ O ₅	%(dry)	0.11	0.18	0.02	0.37	0.62	18.5
	Na	%(dry)	2.1	1.5	0.02	0.24	0.68	1.2
	K	%(dry)	2.0	1.1	0.05	0.50	1.84	1.7
	Cl	%(dry)	0.03	<0.01	0.07	0.10	0.28	0.02
	S	%(dry)	<0.01	0.05	<0.01	0.15	0.12	0.25
Cs	%(dry)	0.00037	0.00032	0.00002	0.00011	0.00033	0.00024	

*1 Biomass ash : Abbreviation of biomass incineration ash

*2 Sewage ash : Abbreviation of sewage sludge incineration ash

5-2-3 試験条件

Table 5-2 に、試験条件を示す。添加薬剤としては、Cl を含み Cs の塩化揮発を促進させる揮散促進剤（以下、揮散剤）と Cl を含まずスラグの塩基度を高めて共融点を下げる融点降下剤（以下、融剤）の 2 種類を用いた。RUN1~3 では、土壌を処理対象物とした試験を行った。RUN1 では、土壌中に草木類を混合せず、揮散剤として $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （セントラル硝子(株)、>95%) を乾重量ベースの内数で 10%もしくは 20%添加し、 CaCl_2 添加による Cs の揮散促進効果を調査した。以下、添加条件は全て乾重量ベースの内数とする。融剤は Na_2CO_3 （セントラル硝子(株)、>99%) を一律 20%添加した。これら薬剤の添加濃度は、第 4 章の基礎試験結果から、概ね 80%以上の高い Cs 揮散率が得られる濃度に設定した。また、酸素富化（純酸素吹込みによる炉内高温化）による炉内温度増加の影響も調査した。RUN2 では、RUN1 と同一の薬剤添加率で土壌中に 30%の草木類を混合し、草木類の共存影響について調査した。RUN3 では、RUN1、2 の結果を受けて Cs 揮散率 90%以上を指向した試験を行った。RUN4 では、様々な種類の処理対象物、すなわち土壌に加えてバイオ灰、下水灰及びそれらと土壌の混合物について試験を行い、Cs 揮散挙動を調査した。揮散剤としては $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （同上）

Table 5-2 Test condition

RUN No.	Examination contents	Baese material	Vegetation ratio in soil*1	Blend ratio of sample (by weight)			Melting furnace	BF
				Base material	VP*1	Flux	Oxygen-enriched*2	Number of step
					CaCl_2	Ca(OH)_2 Na_2CO_3		
1	1-1	Soil	0%	70	10	20	No	1
	1-2			60	20	20	No	
	1-3			60	20	20	Yes	
2	2-1	Soil	30%	70	10	20	No	1
	2-2			60	20	20	No	
	2-3			60	20	20	Yes	
3	3-1	Soil	30%	50	30	20	Yes	1
	3-2			45	40	15		
4	Cs separation from various kinds of solids	Soil	30%	70	30		Yes	2
		Biomass ash	-	70	30			
		Soil 70% + Biomass ash 30%	30%	70	20	10		
		Sewage ash	-	70	30			
		Soil 70% + Sewage ash 30%	30%	70	10	20		
5	Cs volatilization ratio $\geq 99\%$	Soil 85% + Sewage ash 15%	60%	70	10	20	Yes	2

*1 VP : Volatilization promotor

*2 Increase in oxygen content in combustion air

を 10～30%、融剤としては $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (土佐石灰(株)、>95%) を 10～20%、適宜添加した。RUN5 では、RUN1～4 の結果を受けて Cs 揮散率 99%以上を指向した試験を行った。

全条件とも、試料に非放射性 Cs_2CO_3 試薬 (稀産金属(株)、 $\geq 99.9\%$) を 0.2% 添加し、模擬汚染試料とした。添加濃度 0.2% については、定量的に Cs 揮散促進効果が比較評価でき、かつ Cs の 99.9% が揮散しても分析定量可能な濃度として設定した。

5-2-4 試料の調製方法

各 RUN の配合条件に従って構成材料を計量し、大型の混練機で攪拌混合して試料を作製した。 Cs_2CO_3 は、事前に蒸留水 20 L に 4 kg を溶解させておき、混練時にスプレー噴霧して添加した。混練後の試料は 1 m^3 のフレコンバッグに入れて一時保管し、試験において適宜、ホッパに投入して使用した。

5-2-5 分析方法

固形物 (投入物、スラグ、RUN1～3 の BF 灰、RUN4～5 の No.1 BF 灰、No.2 BF 灰) の組成分析は、 CO_3 、OH 以外については処理対象物と同様の方法で行った。 CO_3 については、固形物を 1N HCl 溶液に浸漬し、発生した CO_2 を GC-TCD (GL サイエンス、GC323) で定量し、算出した。OH については、固形物 1 g を 100 mL の蒸留水と混合攪拌し、1N HCl 溶液による中和滴定量から算出した。

スラグ、No.1 BF 灰の溶出試験は、3-4-1 に記載した方法と同一とし、酸溶出試験については H15 環境省告示第 19 号試験 (以下、19 号試験)、水溶出試験については H3 環境庁告示第 46 号試験 (以下、46 号試験) によりそれぞれ行った。

No.2 BF 灰の結晶相同定及びその内訳の半定量分析は、X 線回折分析計 ((株)リガク、RINT2000) により行った。分析条件は、管球 Cu、管球電圧 40 kV、管球電流 200 mA、測定角度 $5\sim 90^\circ$ 、走査ステップ 0.02° 、走査速度 $4^\circ/\text{min}$ 、発散・散乱スリット 0.5° 、受光スリット 0.3 mm とした。結晶相内訳の半定量分析については、X 線回折チャートにおける結晶性ピークを結晶種別に分離し、各結晶のピーク面積比率から概略割合を算出した。

排ガス分析方法は次の通りとした。排ガス量については JIS Z 8808 に準拠し、水銀棒状温度計等を用いた温度計測、ピトー管及び傾斜マンメータを用いた流速計測、オルザット分析による質量計測、塩化カルシウムによる水分計測の結果から算出した。ばいじん濃度については JIS Z 8808 に準拠し、等速吸引で円筒ろ紙によりダスト捕集を行った際の重量変化から算出した。Na、K、Cs 濃度については、円筒ろ紙で捕集したダストについて、固形物と同様の方法を用いて分析した。HCl 濃度、 SO_x 濃度については JIS K 0103、JIS K 0107 にそれぞれ

準拠した。試料ガスを H₂O₂ 水溶液 (1+99) に吸収させて捕集した後、イオンクロマトグラフ (日本ダイオネクス(株)、ICS-1000) に導入して定量した。NO_x 濃度については JIS K 0104 に準拠し、化学発光方式の連続分析計 ((株) アナテック・ヤナコ、ECL-88AO) を用いて定量した。

ダイオキシン類 (以下、DXNs) の分析は、JIS K 0311 に準拠して行った。排ガスについては、DXNs を円筒ろ紙、吸収瓶、吸着カラムにより捕集し、捕集部から抽出を行った後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計 (日本電子(株)、JMS-800D UltraFOCUS) で同定、定量した。固形物については、DXNs の抽出を行った後、クリーンアップしてガスクロマトグラフ質量分析計 (同上) で同定、定量した。

5-3 結果と考察

5-3-1 投入物の組成

Table 5-3 に、代表条件として RUN1-2 (土壌 [草木類なし])、RUN2-2 (土壌 [草木類あり])、RUN3-1 (Cs 揮散率 \geq 90%)、RUN4-2 (バイオ灰)、RUN4-4 (下水灰)、RUN5 (Cs 揮散率 \geq 99%) における投入物の組成を示す。概ね、混合比率に基づいた想定通りの組成であった。

Table 5-3 Composition of sample in typical conditions

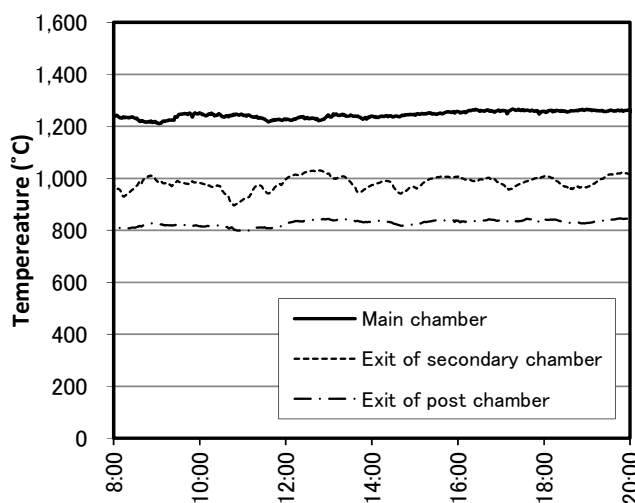
Item	Unit	RUN1-2	RUN2-2	RUN3-1	RUN4-2	RUN4-4	RUN5	
		Soil [without vegetation]	Soil [with vegetation]	Cs volatilization ratio \geq 90%	Biomass ash	Sewage ash	Cs volatilization ratio \geq 99%	
Moisture	%	10.0	22.0	26.1	2.3	3.4	23.2	
Combustible	% (dry)	11.9	20.8	17.1	12.3	4.9	34.2	
Ash	% (dry)	88.1	79.2	82.9	87.7	95.2	65.8	
Lower heating value	J/g (dry)	<500	<500	<500	<500	<500	<500	
Ash composition	SiO ₂	% (dry)	41.7	30.8	27.8	34.2	24.2	16.0
	Al ₂ O ₃	% (dry)	9.0	7.1	5.8	9.3	13.1	4.3
	CaO	% (dry)	9.7	12.1	30.5	23.1	16.4	26.9
	FeO	% (dry)	-*				11.8	-*
	P ₂ O ₅	% (dry)	-*				19.6	
	Na	% (dry)	9.9	11.1	1.9	1.4	1.0	0.7
	K	% (dry)	1.3	1.0	0.9	2.3	1.4	0.8
	Cl	% (dry)	10.2	11.2	18.1	14.9	5.8	8.0
	S	% (dry)	<0.01	0.03	0.04	0.22	0.23	0.04
Cs	% (dry)	0.17	0.14	0.25	0.10	0.20	0.15	

* Not analyzed

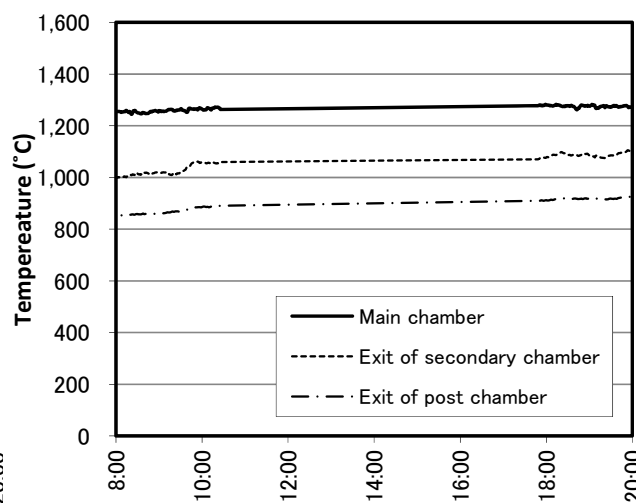
5-3-2 溶融運転状況

各 RUN とも 8 時間以上の連続定常運転を行った。運転中の溶融炉内（主燃焼室）温度、投入量、スラグ排出量はいずれも安定しており、運転状態は良好であった。Fig. 5-3 に、代表条件における定常運転中の各部温度トレンドを示す。主燃焼室温度は、概ね $\pm 50^{\circ}\text{C}$ の変動範囲で安定的に推移していた。

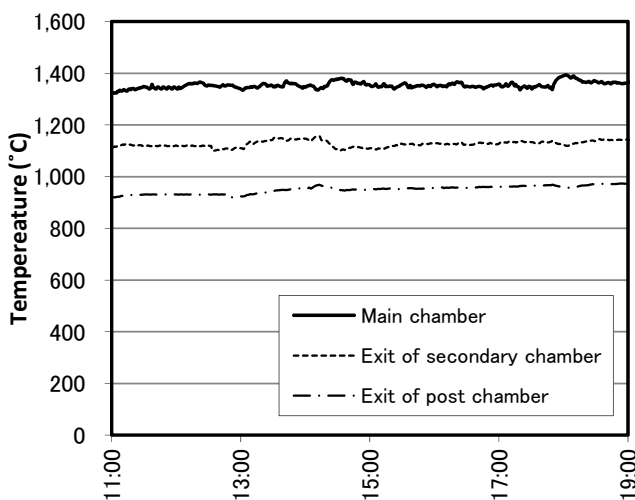
Table 5-4 に、代表条件における溶融温度及び固形物量の収支を示す。スラグ化率については、各 RUN とも 90% 前後で高く、炉内で処理物が飛散せずに溶融処理されていることが確認された。溶融飛灰化率については、一段 BF 条件の RUN1~3 では 24~28% と高かったが、二段 BF 条件の RUN4~5 では 5~9% と概ね 1/3~1/4 に低減し、二段 BF の適用による Cs 濃縮物の減量化が確認された。一段 BF 条件では、一つの BF において、Eq. (5-1a) の反応により



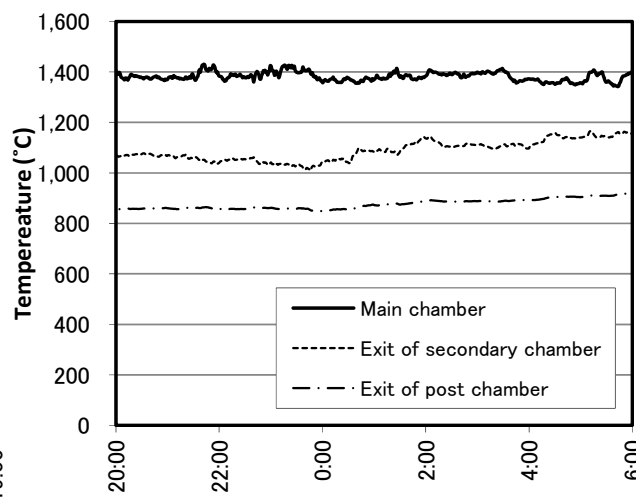
(A) RUN1-2 (Soil [without vegetation])



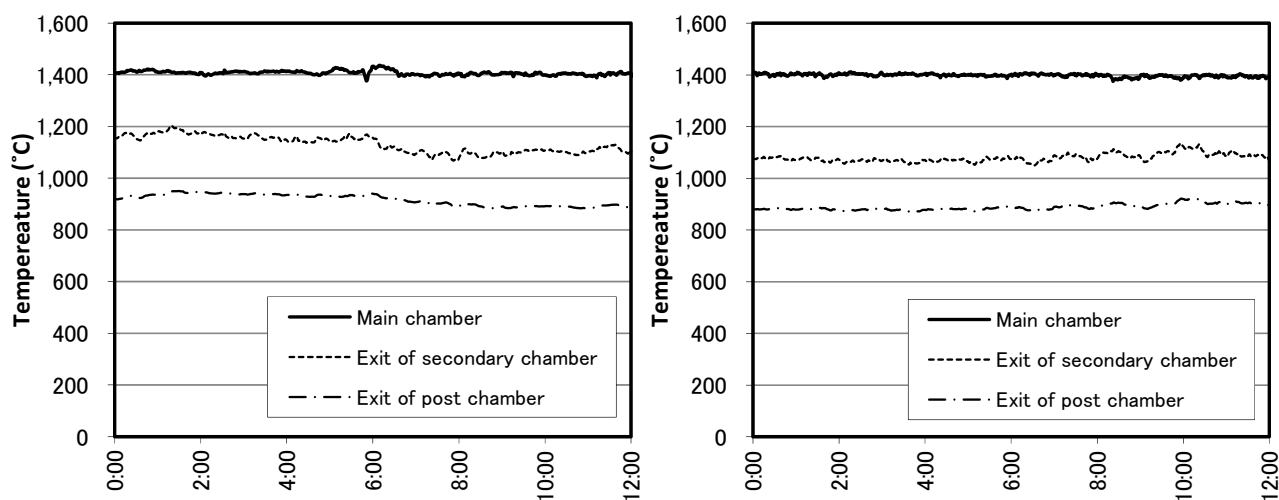
(B) RUN2-2 (Soil [with vegetation])



(C) RUN3-1 (Cs volatilization ratio $\geq 90\%$)



(D) RUN4-2 (Biomass ash)



(E) RUN4-4 (Sewage ash)

(F) RUN5 (Cs volatilization ratio $\geq 99\%$)

Fig. 5-3 Gas temperature trend at various points during steady operation period in typical conditions

Table 5-4 Melting temperature and solid amount balance in typical conditions

Item		Unit	RUN1-2	RUN2-2	RUN3-1	RUN4-2	RUN4-4	RUN5	
			Soil [without vegetation]	Soil [with vegetation]	Cs volatilization ratio $\geq 90\%$	Biomass ash	Sewage ash	Cs volatilization ratio $\geq 99\%$	
Melting temperature	Temperature inside furnace	$^{\circ}\text{C}$	1,250	1,280	1,350	1,400	1,400	1,400	
	Inflow oxygen amount	m^3/h	0	0	12	80	120	50	
IN	Sample feed amount	Wet	kg/h	125	198	275	159	128	218
		Dry	kg/h	111	154	203	152	119	167
		Ash	kg/h	97	124	168	133	113	110
OUT	Slag discharge amount	Wet	kg/h	99	108	168	120	108	110
		Dry	kg/h	96	103	160	113	104	107
	CaCO ₃ feed amount	kg/h	-			1.8	2.8	4.7	
	No.1BF ash amount	kg/h	[Because of 1-step BF]			10.2	6.3	9.9	
	Ca(OH) ₂ feed amount	kg/h	9.9	7.6	22.3	62.6	58.5	39.3	
	[RUN1, 2, 3] BF ash amount [RUN4, 5] No.2 BF ash amount	kg/h	26.5	29.7	47.3	83.9	75.7	50.2	
OUT/IN ratio	Sample to molten slag ratio ^{*1}	%	98.8	83.4	95.1	84.8	91.9	97.2	
	Sample to molten fly ash ratio ^{*2}	%	27.3	24.0	28.1	7.7	5.5	9.0	

*1 Slag amount (dry) / Sample feeding amount (ash) $\times 100$

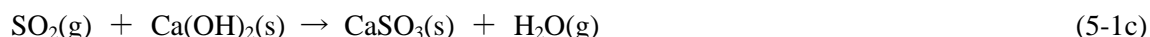
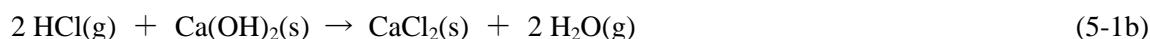
*2 RUN1, 2, 3 : BF ash amount / Sample feeding amount (ash) $\times 100$

RUN4, 5 : No.1 BF ash amount / Sample feeding amount (ash) $\times 100$

生じる熔融飛灰と Eq. (5-1b)、(5-1c)の反応により生じる酸性ガス中和物の両方を捕集するため、BF 灰の量は多かったが、二段 BF 条件では、一段目の No.1 BF では Eq. (5-1a)による熔融飛灰のみを捕集し、酸性ガスはそのまま気体状で通過させるため、Cs 濃縮物である No.1 BF 灰が減量し、熔融飛灰化率が低減したと考えられる。



M : Cs 等のアルカリ金属、重金属



5-3-3 熔融炉での Cs 揮散挙動

代表条件におけるスラグの組成を Table 5-5 に、熔融炉での各元素の揮散率を Fig. 5-4 に示す。各元素の揮散率は Eq. (5-2)により算出した。S の揮散率については、RUN2-2 以外はスラグ中濃度が定量下限値未満であったため、算出できなかった。

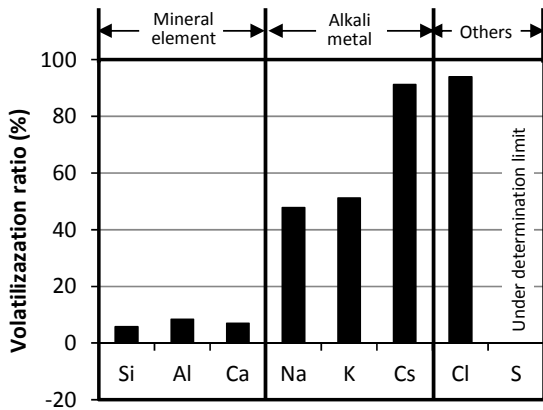
$$\text{各元素の揮散率}(\%) = \left(1 - \frac{\text{スラグ量} \times \text{スラグ中の各元素濃度}}{\text{投入量} \times \text{投入物中の各元素濃度}} \right) \times 100 \quad (5-2)$$

鉍物元素 SiO₂、Al₂O₃、CaO については、スラグ中の濃度が投入物とほぼ同じで熔融炉での揮散はほとんど見られなかったのに対し、アルカリ金属 Na、K、Cs 及び Cl については、スラグ中の濃度が投入物よりも低く、熔融炉での明確な揮散が見られた。

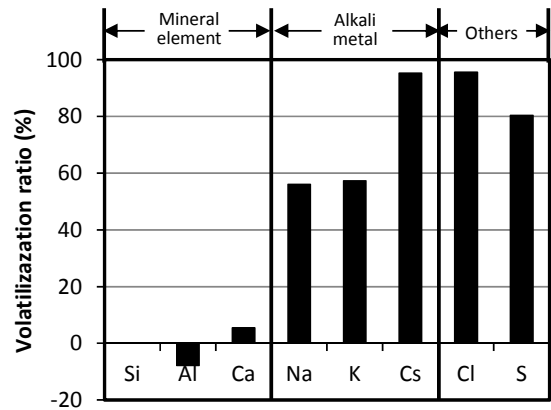
Table 5-5 Composition of slag in typical conditions

Item	Unit	RUN1-2	RUN2-2	RUN3-1	RUN4-2	RUN4-4	RUN5
		Soil [without vegetation]	Soil [with vegetation]	Cs volatilization ratio ≥ 90%	Biomass ash	Sewage ash	Cs volatilization ratio ≥ 99%
SiO ₂	% (dry)	56.5	52.2	41.5	43.6	25.2	32.7
Al ₂ O ₃	% (dry)	13.3	13.0	10.1	12.9	13.0	8.3
CaO	% (dry)	13.7	19.4	37.5	30.4	25.5	44.6
FeO	% (dry)	_*				9.7	_*
P ₂ O ₅	% (dry)	_*				18.7	
Na	% (dry)	8.26	8.28	0.63	0.50	0.72	0.11
K	% (dry)	1.02	0.74	0.20	0.32	0.41	0.14
Cl	% (dry)	1.0	0.8	3.2	2.1	0.7	2.5
S	% (dry)	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cs	% (dry)	0.024	0.011	0.0034	0.0039	0.0078	0.00027

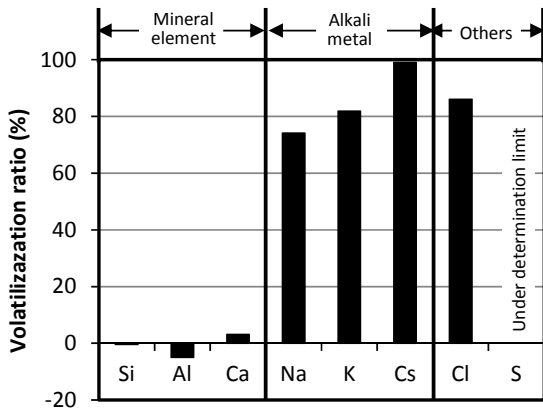
* Not analyzed



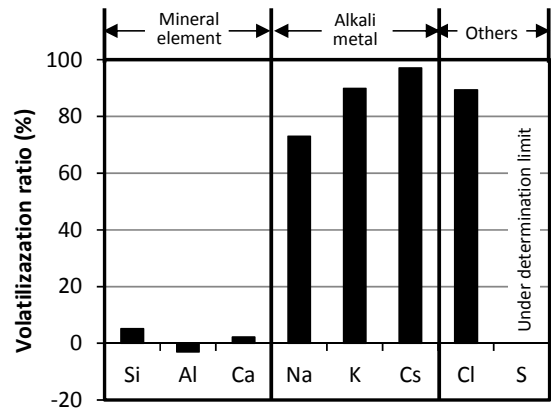
(A) RUN1-2 (Soil [without vegetation])



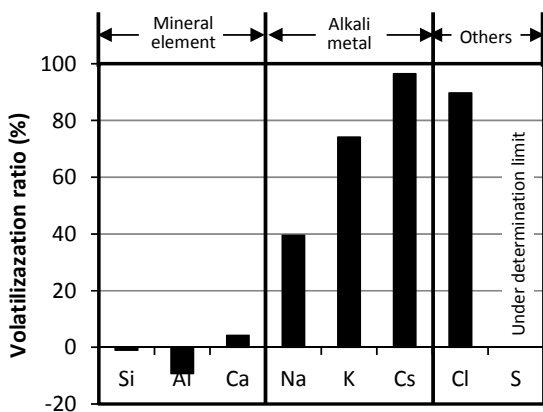
(B) RUN2-2 (Soil [with vegetation])



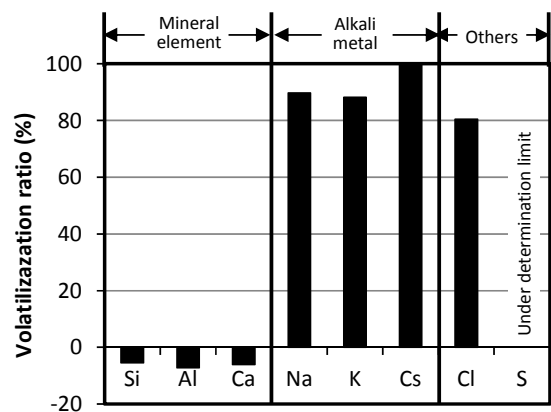
(C) RUN3-1 (Cs volatilization ratio $\geq 90\%$)



(D) RUN4-2 (Biomass ash)



(E) RUN4-4 (Sewage ash)



(F) RUN5 (Cs volatilization ratio $\geq 99\%$)

Fig. 5-4 Volatilization ratio of each element in the melting furnace in typical conditions

Table 5-6 に各 RUN における溶融炉での Cs の揮散率をそれぞれ示す。土壌、バイオ灰、下水灰いずれの処理対象物についても Cs の大部分が揮散し、全条件において 85%以上の高い Cs 揮散率が得られた。Fig. 5-5 に、Cl 添加率（投入物中灰分量に対する Cl 添加量）と Cs 揮散率との関係を示す。Cl 添加率が高い条件ほど Cs 揮散率が高い結果となっており、プラント試験においても、CaCl₂の添加により Cs の塩化揮発が促進されることが示された。

どの処理対象物についても、同一の Cl 添加率条件下では、可燃物である草木類を含む条件の方が Cs 揮散率は高かった。第 4 章の基礎試験でも、可燃物として活性炭を CaCl₂と混合添加することで Cs 揮散率が増加する結果が得られており、本結果は基礎試験結果と符合するものであった。草木類（可燃物）が燃焼することにより Cs 元素近傍の酸素分圧が低下し、Cs の平衡形態が Cs₂O から CsCl へ移動したため、塩化揮発が促進されたと考えられる。

Table 5-6 Cs volatilization ratio in the melting furnace in all conditions

RUN No.	Examination contents		Cs content in sample	Cs content in slag	Cs volatilization ratio	
			%(dry)	%(dry)	%	
1	1-1	Soil [without vegetation]	CaCl ₂ 10%	0.15	0.021	87.5
	1-2		CaCl ₂ 20%	0.17	0.024	91.2
	1-3		Oxygen excess	0.15	0.013	92.5
2	2-1	Soil [with vegetation]	CaCl ₂ 10%	0.13	0.015	92.3
	2-2		CaCl ₂ 20%	0.14	0.011	95.3
	2-3		Oxygen excess	0.14	0.0080	96.2
3	3-1	Cs volatilization ratio $\geq 90\%$		0.25	0.0034	99.0
	3-2			0.27	0.0025	99.4
4	4-1	Soil		0.14	0.0077	96.7
	4-2	Biomass ash		0.10	0.0039	97.1
	4-3	Soil + Biomass ash		0.14	0.0033	98.4
	4-4	Sewage ash		0.20	0.0078	96.5
	4-5	Soil + Sewage ash		0.17	0.0055	97.6
5	Cs volatilization ratio $\geq 99\%$			0.15	0.00027	99.9

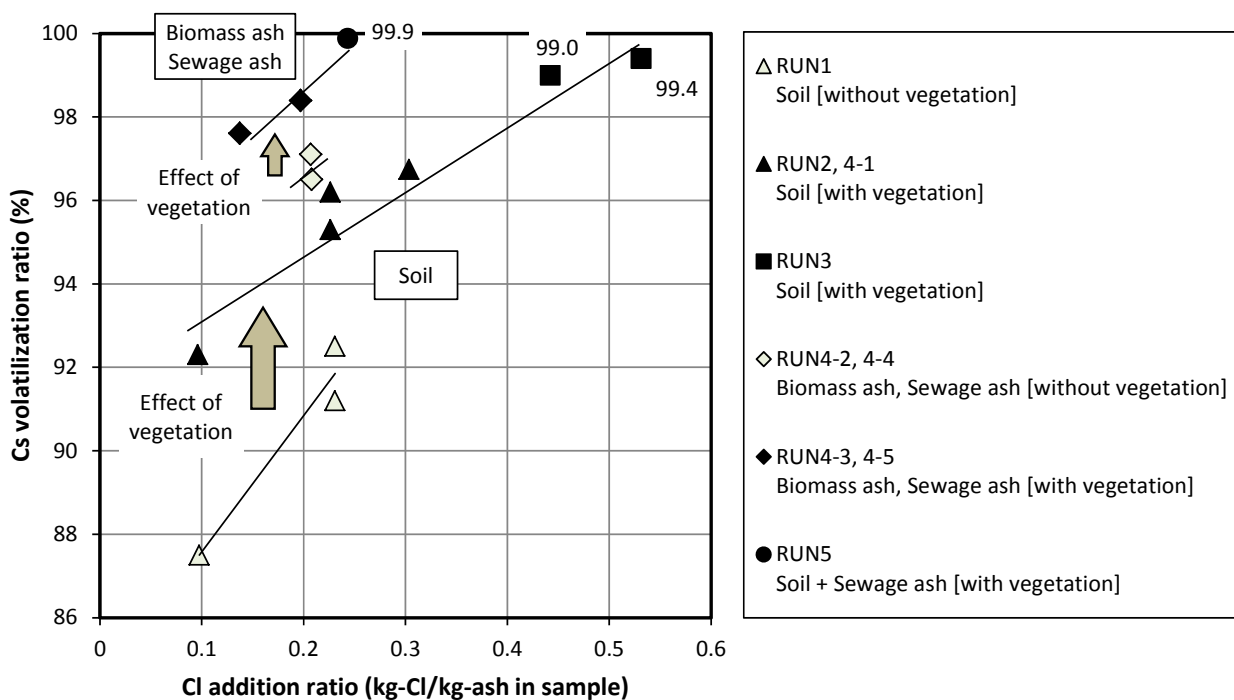


Fig. 5-5 Relation between Cl addition ratio and Cs volatilization ratio

異なる処理対象物の結果を比較すると、同一の Cl 添加率条件下でも、Cs 揮散率は異なつた。この違いは Cl 添加率以外の因子の影響によると考えられた。Cl 添加率以外の影響因子としては、草木類（可燃物）の量、スラグの塩基度、熔融温度が挙げられる。そこで、各因子の影響度合いを推定するため、Cs 揮散率を目的因子とし、① Cl 添加率、② 可燃物比率（投入物中灰分量に対する可燃物量）、③ スラグの光学的塩基度、④ 熔融温度、の 4 つを説明因子とした重回帰分析を行った。様々な説明因子の組合せで分析を行い、最も決定係数が高い組合せを探索した。

回帰分析結果を Table 5-7 に示す。説明因子①、②、④の 3 因子を考慮した Case4 における決定係数が 0.848 で最大となり、Cs 揮散率と相関性が最も高い結果となった。表中の t 値はそれぞれの説明因子が目的因子に与える影響の大きさを表し、絶対値が大きいほど影響が強く、一般的に絶対値が 2 より小さいと統計的にその説明因子は目的因子に影響しないと判断される。P 値はそれぞれの説明因子の係数の有意確率を表し、一般的に有意確率が 0.05 (5%) を下回っているとその説明因子は目的因子に対して関係性があると判断される。Case4 での t 値は各因子とも 2 以上と高く、P 値は 0.05 以下と低かったことから、回帰分析結果は概ね妥当であると判断された。説明因子③（スラグの光学的塩基度）の影響が除外された理由としては、本試験が全条件とも薬剤添加率を高めた高塩基度条件であり、その条件範囲では Cs 揮散率への塩基度の影響が明確に現れなかったためと考えられる。

Table 5-7 Result of multiple regression analysis on the contributing factor to Cs volatilization

Case No.		Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
Explanatory variable	[1] Cl addition ratio	○	○	○	○	○
	[2] Combustible ratio		○	○	○	○
	[3] Optical basicity of slag			○		○
	[4] Melting temperature				○	○
Intercept	Coefficient	91.6	90.5	81.6	42.4	30.8
	Standard variation	1.9	1.6	26.1	9.3	17.1
	t-value	48.3	55.4	3.1	4.5	1.8
	P-value	0.00	0.00	0.01	0.00	0.11
X1: Cl addition ratio	Coefficient	17.1	14.3	12.7	11.6	9.7
	Standard variation	7.1	6.0	7.7	3.3	4.2
	t-value	2.4	2.4	1.6	3.5	2.3
	P-value	0.03	0.04	0.13	0.01	0.05
X2: Combustible ratio	Coefficient		6.6	5.6	3.4	2.1
	Standard variation	-	2.6	4.1	1.6	2.3
	t-value		2.5	1.4	2.2	0.9
	P-value		0.03	0.20	0.05	0.37
X3: Optical basicity of slag	Coefficient			15.5		19.8
	Standard variation	-	-	45.5	-	24.3
	t-value			0.34		0.82
	P-value			0.74		0.43
X4: Melting temperature	Coefficient				0.037	0.037
	Standard variation	-	-	-	0.007	0.007
	t-value				5.2	5.1
	P-value				0.0004	0.0006
Multiple coefficient of determination R2		0.269	0.492	0.448	0.848	0.843

以上から、本試験の条件範囲においては、Cs 揮散率は Eq. (5-3)に示す重回帰式により推定できると推測された。

$$\text{Cs 揮散率(\%)} = 42.4 + 11.6X + 3.45Y + 0.037Z \quad (5-3)$$

X : Cl 添加率 (kg-Cl/kg-投入物灰分)

Y : 可燃物比率 (kg-可燃物/kg-投入物灰分)

Z : 溶融温度 (°C)

この重回帰式を用いて、第4章の基礎試験でのCs揮散率を推定し、実測値との比較を行った。ごみ灰にCaCl₂試薬、活性炭試薬を5~20%添加した条件のデータを用いた。結果をFig. 5-6に示す。実測値は、推定値と概ね同程度ではあったが、推定値よりも全体的に3~5%程度高い結果となった。プラント試験で用いた可燃物は腐葉土とおがくずの混合物であり可燃物中の固定炭素濃度は46.3%と低かったが、基礎試験で用いた可燃物は活性炭試薬であり、可燃物中の固定炭素濃度は74.7%と高かったことから、基礎試験の方が可燃物の還元力が強く、Cs近傍の酸素分圧がより低かったため、高いCs揮散率が得られたと考えられる。

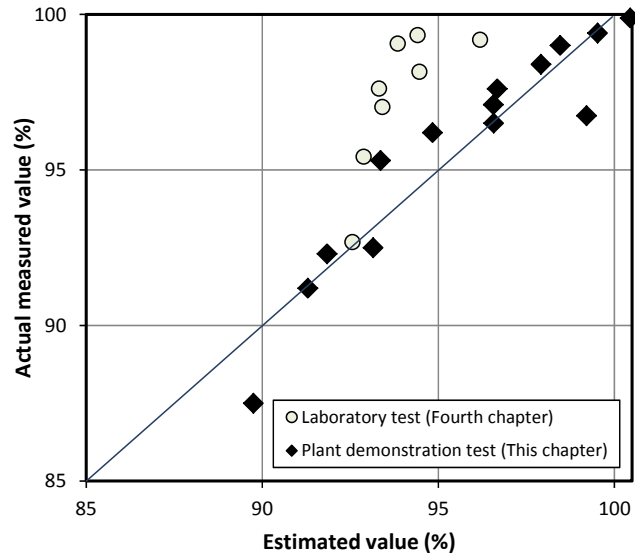


Fig. 5-6 Comparison between the estimated value of Cs volatilization based on Eq. (5-3) and the actual value measured in laboratory melting test in chapter 4

Fig. 5-7 に、Cs 揮散率と Na 揮散率、K 揮散率との関係を示す。両者の間には正の相関が認められ、Cs は Na、K と同様の原理で揮散していることが示唆された。Na 揮散率より K 揮散率の方が Cs 揮散率との相関性が高かった。揮散率の序列は [Cs > K > Na] となった。第 4 章の基礎試験でも同様の結果が得られており、熔融温度における各アルカリ金属塩化物の蒸気圧の違いに起因した序列であったと考えられる。

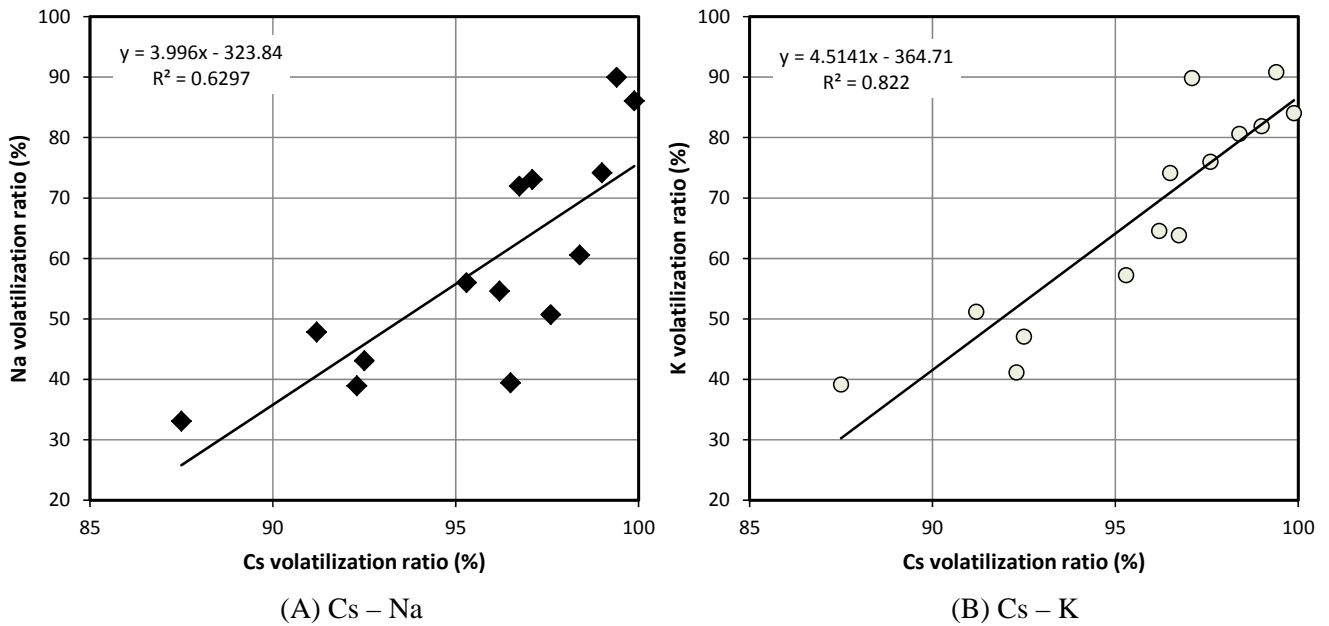


Fig. 5-7 Relation between Cs volatilization ratio and Na, K volatilization ratio

Cs 揮散率 90%以上を指向した RUN3、99%以上を指向した RUN5 では、草木類と添加薬剤の量を調整することにより、RUN3 で 99.4%、RUN5 で 99.9%と目標値以上の高い Cs 揮散率を実証することができた。

5-3-4 BF 前後での酸性ガスの挙動

Table 5-8 に、代表条件における BF 入口排ガス（RUN1～3 では一段 BF の入口、RUN4～5 では No.1 BF 入口）の基本性状及び酸性ガス濃度を示す。HCl は、揮散剤として添加した CaCl₂ の分解反応により発生したため、CaCl₂ の添加率に応じて 1,900～11,000 ppm（O₂ 12%換算）となった。SO_x は処理対象物由来で発生したため、S 含有濃度が 0.25%と高い下水灰を処理した RUN4-4 では 43 ppm（O₂ 12%換算）と比較的高かったが、他の条件では概ね 10 ppm 前後と低かった。NO_x は、燃料燃焼時に発生するサーマル NO_x が主体であったため、酸素富化により炉内温度を高めた RUN3-1 で 71 ppm（O₂ 12%換算）とやや高い値となった。

Table 5-9 に、代表条件における BF 出口排ガス（RUN1～3 では一段 BF の出口、RUN4～5

Table 5-8 Basic characteristics and acid gas concentration of BF inlet flue gas in typical conditions

Item	Unit		RUN1-2	RUN2-2	RUN3-1	RUN4-2	RUN4-4	RUN5
			Soil [without vegetation]	Soil [with vegetation]	Cs volatilization ratio $\geq 90\%$	Biomass ash	Sewage ash	Cs volatilization ratio $\geq 99\%$
Gas volume	Wet	Nm ³ /h	2,200	2,300	2,300	1,600	2,300	2,750
	Dry	Nm ³ /h	1,700	1,500	1,400	1,100	1,600	1,960
Gas temperature	°C		195	179	176	180	177	194
Moisture	%		23.8	36.3	35.8	30.2	31.4	28.9
HCl (O ₂ 12% converted)	ppm		2,300	1,900	5,600	11,000	9,500	4,000
SO _x (O ₂ 12% converted)	ppm		2	<1	17	11	43	7
NO _x (O ₂ 12% converted)	ppm		18	29	71	-*		

* Not analyzed

Table 5-9 Basic characteristics and acid gas concentration of BF outlet flue gas in typical conditions

Item	Unit		RUN1-2	RUN2-2	RUN3-1	RUN4-2	RUN4-4	RUN5
			Soil [without vegetation]	Soil [with vegetation]	Cs volatilization ratio $\geq 90\%$	Biomass ash	Sewage ash	Cs volatilization ratio $\geq 99\%$
Gas volume	Wet	Nm ³ /h	3,100	2,400	3,100	2,100	3,000	3,000
	Dry	Nm ³ /h	2,500	1,900	2,800	1,600	2,200	2,200
Gas temperature	°C		170	172	168	146	151	150
Moisture	%		19.9	19.0	11.0	24.3	24.9	27.2
HCl (O ₂ 12% converted)	ppm		4	8	22	16	38	6
SO _x (O ₂ 12% converted)	ppm		<1	<1	1	<2	<2	<2
NO _x (O ₂ 12% converted)	ppm		18	29	71	-*		

* Not analyzed

では No.2 BF 出口) の基本性状及び酸性ガス濃度を示す。高反応性消石灰を吹込んで酸性ガスのアルカリ中和除去を行ったため、酸性ガスの濃度は低下し、HCl が 4~38 ppm (O₂ 12% 換算)、SO_x 濃度が 2 ppm 未満 (O₂ 12%換算) となった。

RUN4~5 では、No.2 BF に様々な当量比で高反応性消石灰を吹込み、当量比と HCl 除去率との関係を調査した。Fig. 5-8 に、消石灰の当量比と HCl 除去率との関係を示す。当量比が高いほど HCl 除去率は高く、HCl 除去率 90%以上を得るためには概ね当量比 2 以上、99%以上を得るためには概ね当量比 2.5 以上で高反応性消石灰を吹込む必要があることが示された。

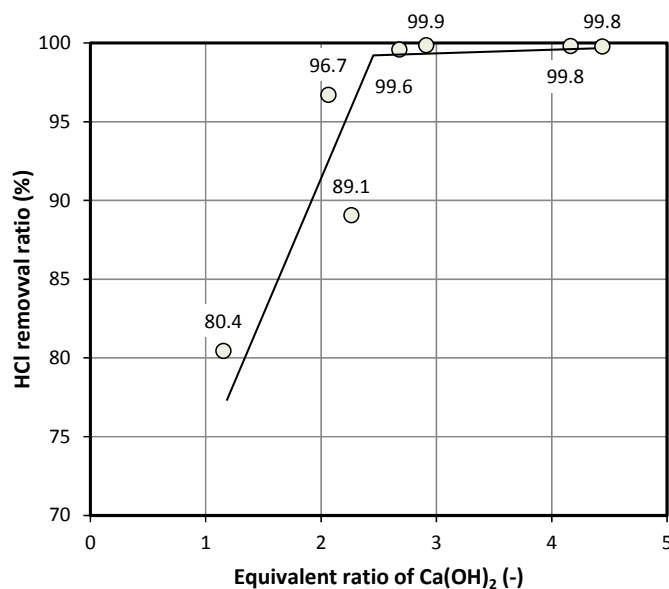


Fig. 5-8 Relation between the equivalent ratio of Ca(OH)₂ and HCl removal ratio in No.2 BF

5-3-5 BF 前後でのアルカリ金属の挙動

Table 5-10、Table 5-11 に、代表条件における BF 入口排ガス、BF 出口排ガスのばいじん濃度及びアルカリ金属濃度をそれぞれ示す。ばいじん濃度については、BF 入口では 3.7~12 g/Nm³ (O₂ 12%換算) であったのに対し、BF 出口では 0.003 g/Nm³ (O₂ 12%換算) 以下となり、BF での除去率は 99.9%以上となった。アルカリ金属濃度についても、BF 入口では数十~数百 mg/Nm³ (O₂ 12%換算) であったのに対し、BF 出口では多くが 0.001 mg/Nm³ (O₂ 12%換算) 未満に低下しており、BF での除去率は 99.99%以上と高かった。

Table 5-10 Dust and alkali metal concentration of BF inlet flue gas in typical conditions

Item	Unit	RUN1-2	RUN2-2	RUN3-1	RUN4-2	RUN4-4	RUN5
		Soil [without vegetation]	Soil [with vegetation]	Cs volatilization ratio \geq 90%	Biomass ash	Sewage ash	Cs volatilization ratio \geq 99%
Dust (O ₂ 12% converted)	g/Nm ³	8.3	11	12	6.3	4.0	3.7
Na (O ₂ 12% converted)	mg/Nm ³	-*			550	500	560
K (O ₂ 12% converted)	mg/Nm ³				830	600	520
Cs (O ₂ 12% converted)	mg/Nm ³				67	110	140

* Not analyzed

Table 5-11 Dust and alkali metal concentration of BF outlet flue gas in typical conditions

Item	Unit	RUN1-2	RUN2-2	RUN3-1	RUN4-2	RUN4-4	RUN5
		Soil [without vegetation]	Soil [with vegetation]	Cs volatilization ratio \geq 90%	Biomass ash	Sewage ash	Cs volatilization ratio \geq 99%
Dust (O ₂ 12% converted)	g/Nm ³	0.001	0.003	0.003	0.001	0.002	<0.002
Na (O ₂ 12% converted)	mg/Nm ³	-*			0.016	<0.001	<0.001
K (O ₂ 12% converted)	mg/Nm ³				0.005	<0.001	<0.001
Cs (O ₂ 12% converted)	mg/Nm ³				<0.001	<0.001	<0.001

* Not analyzed

5-3-6 ダイオキシン類の挙動

本システムでは、揮散剤として塩化物を添加するため、DXNs の生成が懸念された。そこで、下水灰を処理対象物とした RUN4-4 において、Fig. 5-9 に示す 4 地点の排ガス及び 3 種類の固形物について DXNs 分析を行った。

Table 5-12、Fig. 5-10 に排ガスの DXNs 濃度、PCDDs/DFs 同族体分布を示す。塩化物薬剤を添加したことによる DXNs の顕著な生成は見られず、No.1 BF 入口での DXNs 濃度は 1.9 ng-TEQ/Nm³ と都市ごみ焼却残さを溶融した場合と同程度の値であった。触媒塔での酸化分解により DXNs 濃度は大幅に低下し、触媒塔出口での DXNs 濃度は 0.028 ng-TEQ/Nm³ と低値であった。同族体分布については、No.1 BF 入口では高塩素化物ほど多い分布を示したが、後流側ほど低塩素化物の割合が増え、触媒塔出口では H6CDDs、T4CDFs が最も多い分布となった。Table 5-13、Fig. 5-11 に固形物の DXNs 濃度、PCDDs/DFs 同族体分布をそれぞれ示す。溶融処

理によって有機物質はほぼ全量が分解されるため、スラグの DXNs 濃度は 0.00000026 ng-TEQ/g と非常に低い値であった。

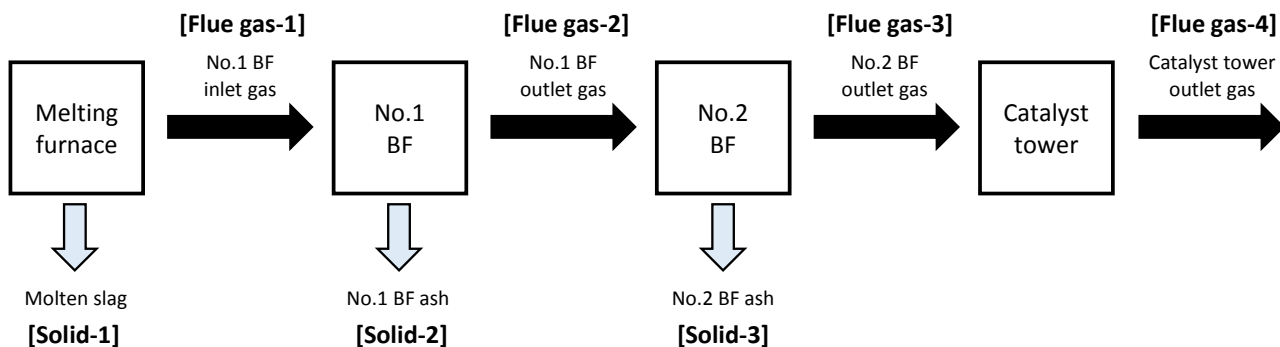
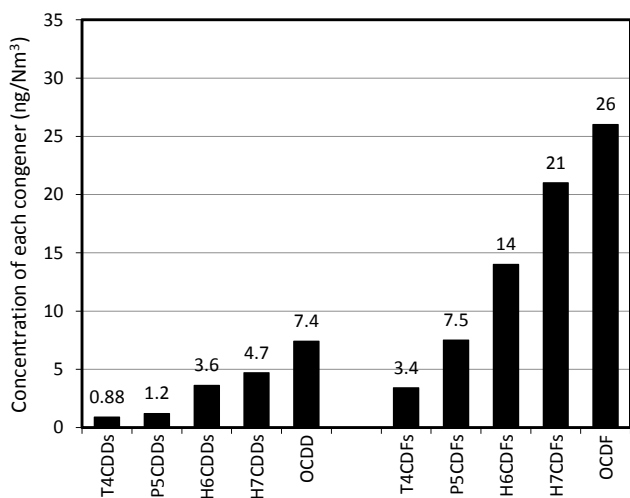


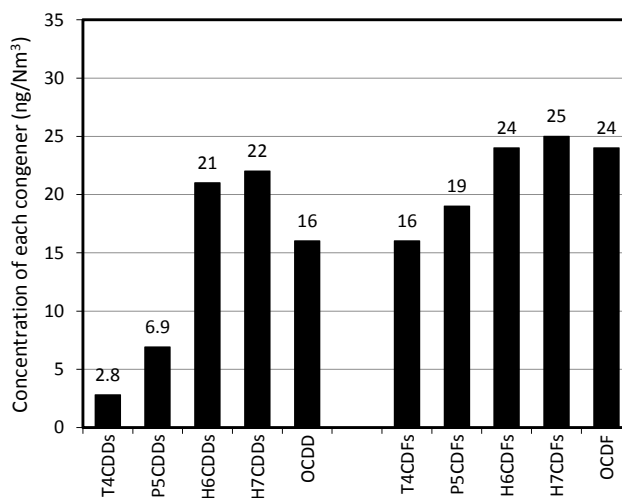
Fig. 5-9 Measured point of DXNs [RUN4-4]

Table 5-12 Concentration of DXNs in each flue gas

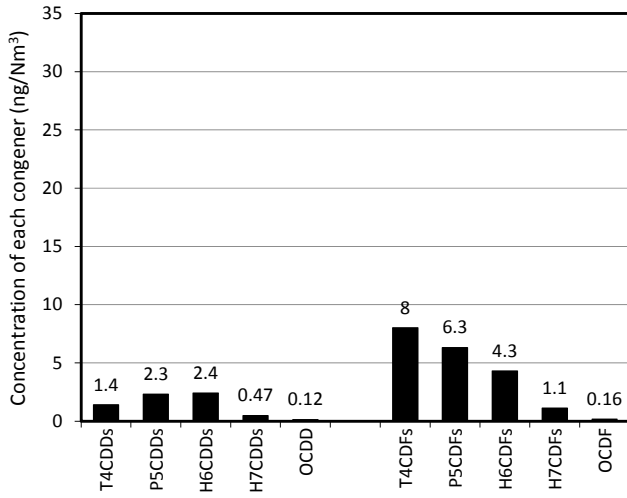
Item	Unit	No.1 BF inlet	No.1 BF outlet	No.2 BF outlet	Catalyst tower outlet
Flue gas temperature	°C	194	158	149	166
Actual concentration	ng/Nm ³	92	190	31	1.3
Actual concentration (O ₂ 12% converted)	ng/Nm ³	150	310	50	2.1
Toxic equivalent concentration	ng-TEQ /Nm³	1.9	6.1	1.2	0.028



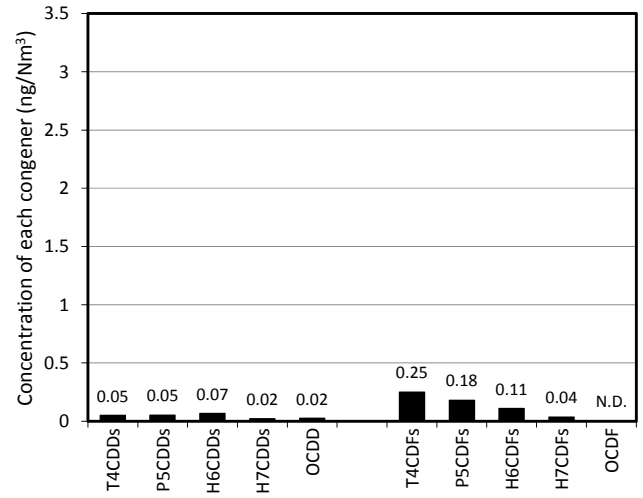
(A) No.1 BF inlet



(B) No.1 BF outlet



(C) No.2 BF outlet

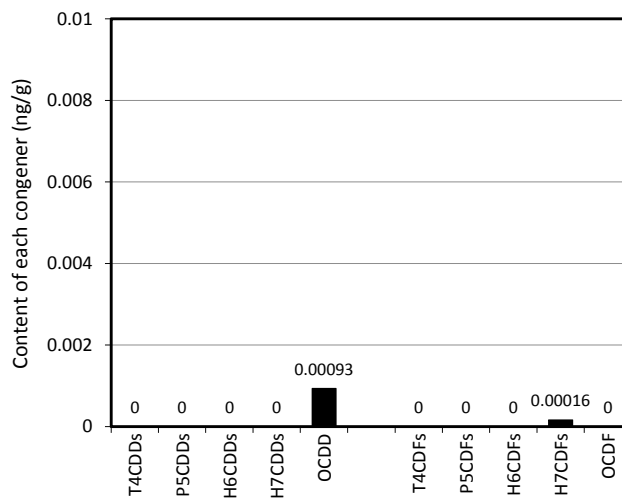


(D) Catalyst tower outlet

Fig. 5-10 Congener distribution of PCDDs/DFs in each flue gas sample

Table 5-13 Content of DXNs in each solid

Item	Unit	Slag	No.1 BF ash	No.2 BF ash
Actual content	ng/g	0.0068	8.8	75.7
Toxic equivalent content	ng-TEQ /g	0.00000026	0.11	0.07



(A) Slag

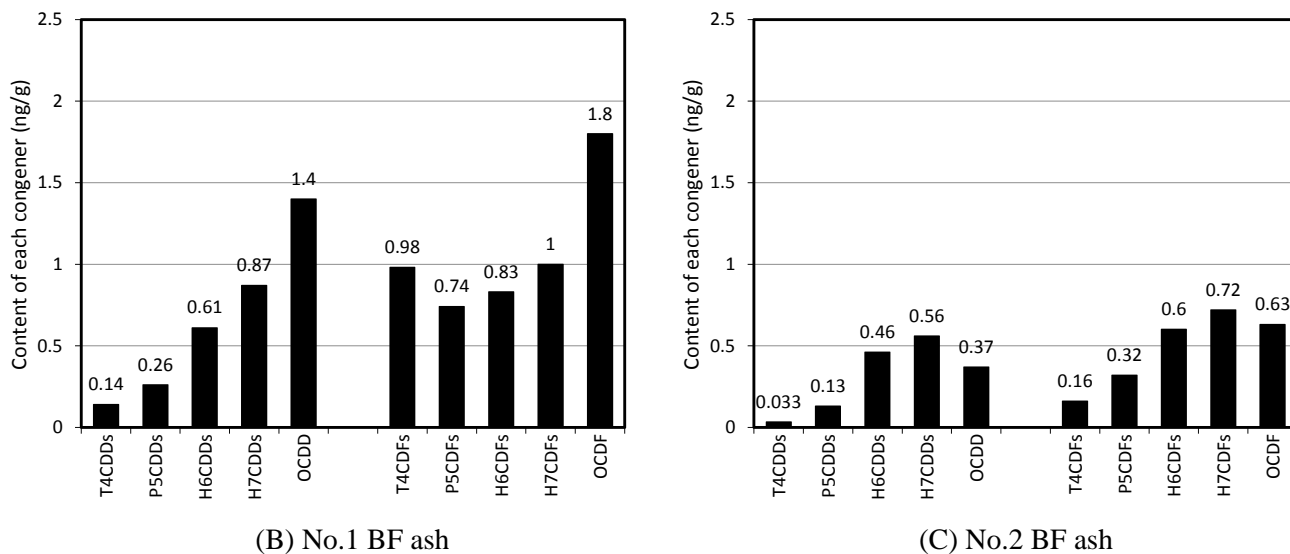


Fig. 5-11 Congener distribution of PCDDs/DFs in each solid sample

Fig. 5-12 に、排ガス処理過程における DXNs 実測量の推移を示す。括弧内の数値は、No.1 BF 入口ガスの DXNs 量を 1 とした時の各部 DXNs の量比を示している。

No.1 BF では、DXNs 量が 147 $\mu\text{g/h}$ から 340 $\mu\text{g/h}$ に増加し、低レベルではあるが DXNs の再合成が確認された。Fig. 5-13 に、No.1 BF 前後での PCDDs/DFs 量の同族体別収支を示す。INPUT (No.1 BF 入口排ガス) と OUTPUT (No.1 BF 出口排ガスと No.1 BF 灰の合計) を比較すると、同族体分布のパターンに大きな違いは見られず、どの同族体についても増加が見られた。また、No.1 BF 出口での気相 (排ガス) - 固相 (No.1 BF 灰) 分配比率は塩素数によらず同程度で、約 80% が気相中に存在した。

都市ごみ焼却施設の排ガス処理過程における DXNs の再合成については、1980 年代から研究が行われている。最初に排ガスと焼却飛灰の気固反応に注目した試験を行ったのは Eiceman ら¹⁾であり、その後、Stieglitz ら²⁾が焼却飛灰を空気流通下で 120~600 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、300 $^{\circ}\text{C}$ で DXNs 濃度が約 10 倍に増加すると発表したのを契機に、Stieglitz、Dickson、Karasek、Olie、川本らによって多くの研究がなされた^{3)~11)}。主要な生成機構としては、固定炭素 (すす) が、150~400 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、焼却飛灰中の金属成分 (CuCl_2 、 FeCl_3 等) を触媒として酸化分解する際に副次的に生成すると考えられており、「デノボ合成」と呼ばれている¹²⁾。No.1 BF においても、このデノボ合成と類似の機構で DXNs が生成したと考えられるが、熔融炉は焼却炉と比べると処理温度が高く排ガスにほとんど固定炭素を含まないことから、DXNs の炭素源は分子量が比較的小さい炭化水素類であったと考えられる。古角ら¹³⁾は、固定炭素を含む焼却飛灰、固定炭素を含まない熔融飛灰についてそれぞれ空気流通条件、排ガス流通条件での加熱試験を行い、空気流通条件でも熔融飛灰から DXNs が生成したことから、熔融飛灰か

らの DXNs 生成は溶融飛灰に含まれる炭化水素類に起因したものであると考察している。

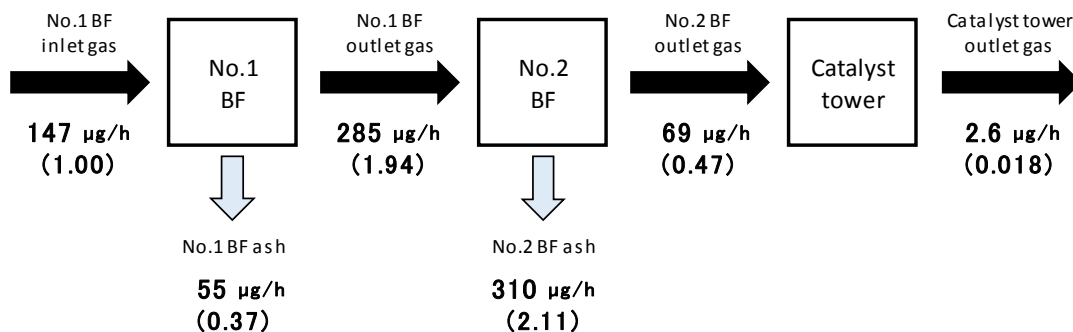


Fig. 5-12 Changes in the amount of DXNs in flue-gas treatment process

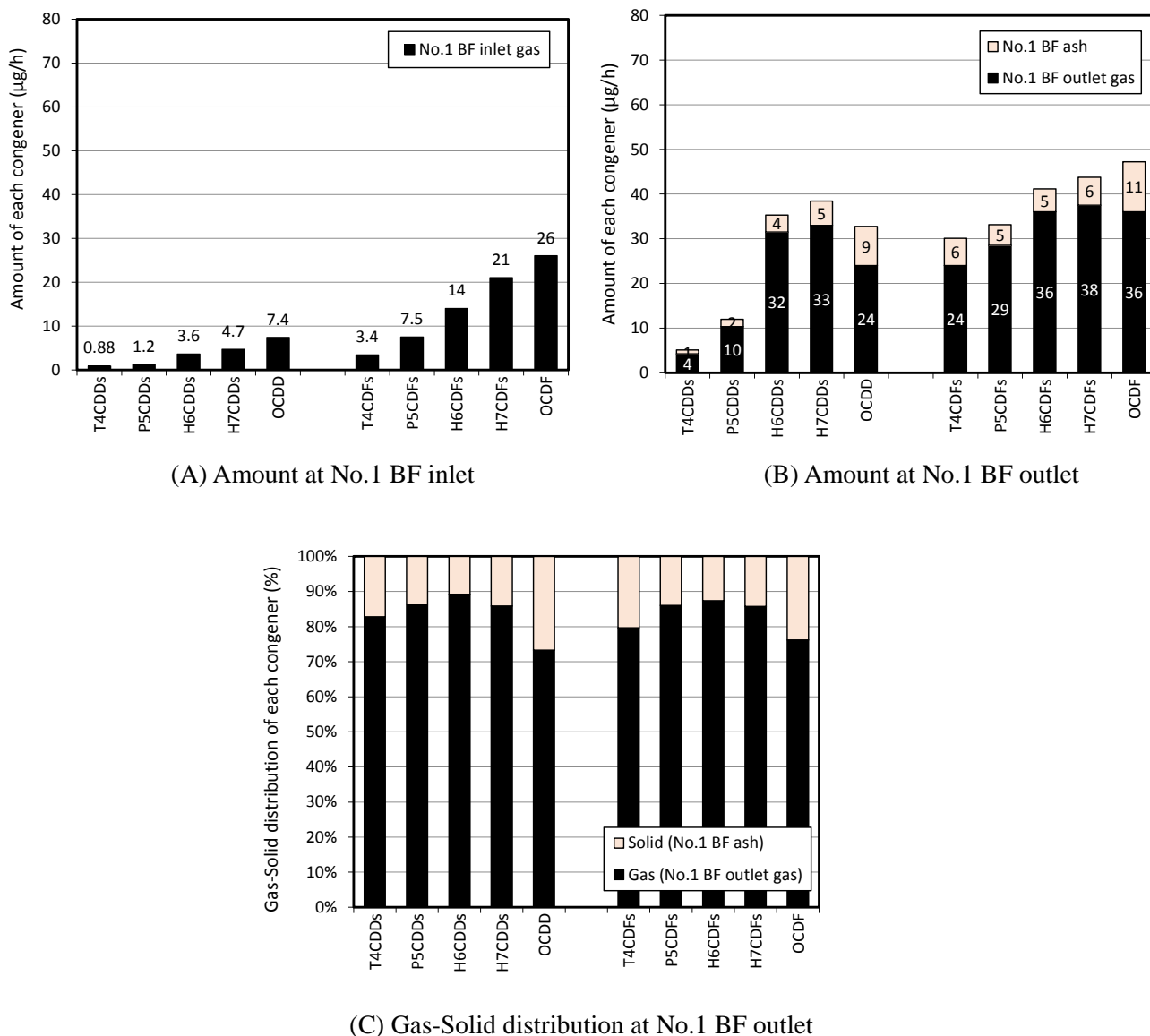


Fig. 5-13 Amount balance of PCDDs/DFs congener between before and after No.1 BF

No.2 BF 出口ガスの DXNs 量は 69 $\mu\text{g/h}$ となり、No.2 BF で約 75%の DXNs が除去される結果となった。Fig. 5-14 に、No.2 BF 前後での PCDDs/DFs 量の同族体別収支を示す。INPUT (No.2 BF 入口ガス) と OUTPUT (No.2 BF 出口ガスと No.2 BF 灰の合計) を比較すると、同族体分布の傾向は類似しており、かつ各同族体の量もほぼ同じであった。また、No.2 BF 出口での気相 (排ガス) - 固相 (No.2 BF 灰) 分配比率については高塩素化物ほど固相割合が高く、明らかな吸着除去の傾向を示していた。したがって、No.2 BF において、DXNs が何らかの物質により吸着除去されたと考えられた。No.2 BF では DXNs 吸着除去のための活性炭吹込みは行っておらず、また、前述の通り、溶融炉排ガス中には未燃炭素がほとんどなく、仮にあった

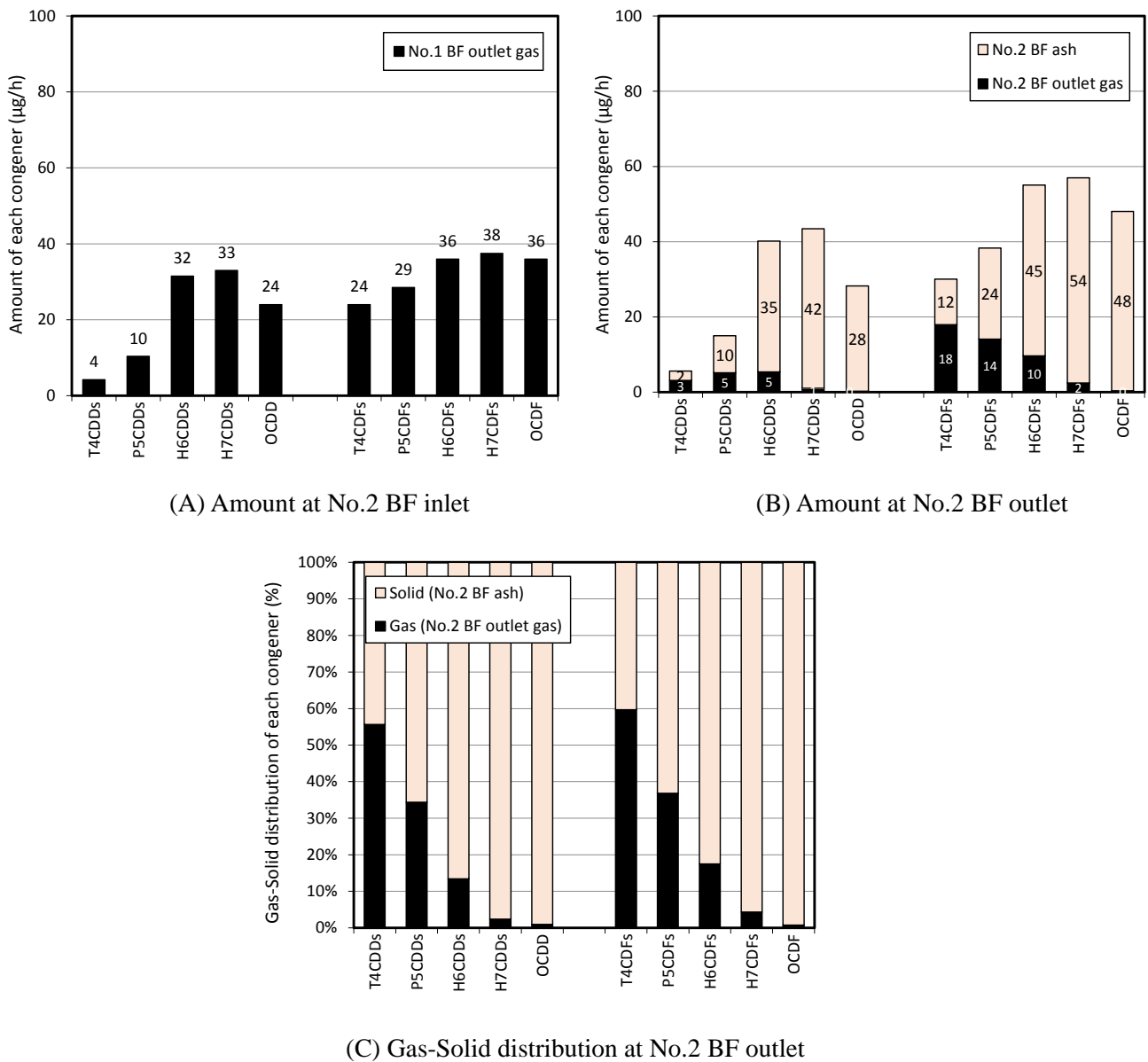


Fig. 5-14 Amount balance of PCDDs/DFs congener between before and after No.2 BF

としても No.1 BF で除去されるため、未燃炭素や活性炭による吸着除去ではないと考えられる。古角ら¹⁴⁾も、熔融排ガスについて消石灰噴霧のみで活性炭噴霧を行わなければ、DXNs は吸着除去できず、BF 前後で DXNs 濃度は変わらないことを報告している。したがって、それ以外に吸着種が存在したと考えられる。本試験で用いた消石灰が、通常の消石灰ではなく、多孔質で高比表面積の高反応性消石灰であったことから、その高反応性消石灰が DXNs 吸着に適した細孔を有しており、DXNs を吸着除去したのではないかと推察する。

5-3-7 BF 灰の性状

Table 5-14 に、BF 灰 (RUN1~3 では一段 BF の BF 灰、RUN4~5 では二段 BF の No.1 BF 灰、No.2 BF 灰) の組成を示す。熔融炉で揮散した Cs は、一段 BF 条件の RUN1~3 では BF 灰に、二段 BF 条件の RUN4~5 では No.1 BF 灰にそれぞれ濃縮された。一段 BF 条件では BF 灰の Cs 濃度が 0.66%~0.90% で投入物に対する Cs 濃度比は 3.6~4.9 であったが、二段 BF 条件では No.1 BF 灰の Cs 濃度が 1.24~1.72% で Cs 濃度比は 8.8~12.4 と高く、二段 BF の適用による Cs 濃縮比の増加が確認された。

Table 5-14 Composition of BF ash in typical conditions

Item	Unit	1-step BF			2-step BF						
		RUN1-2	RUN2-2	RUN3-1	RUN4-2		RUN4-4		RUN5		
		Soil [without vegetation]	Soil [with vegetation]	Cs volatilization ratio ≥ 90%	Biomass ash		Sewage ash		Cs volatilization ratio ≥ 99%		
			No.1	No.2	No.1	No.2	No.1	No.2			
SiO ₂	% (dry)	0.24	0.15	<0.01	0.11	0.13	0.12	0.26	0.47	0.49	
Al ₂ O ₃	% (dry)	0.02	<0.01	<0.01	0.04	0.06	0.06	0.04	0.19	0.05	
Ca	% (dry)	21.6	18.6	26.1	8.1	44.7	14.5	42.0	20.4	38.7	
Fe	% (dry)	_*						10.3	0.04	_*	
P	% (dry)	_*						0.5	0.02	_*	
Na	% (dry)	17.2	18.7	10.4	8.9	0.01	6.6	0.01	5.5	0.01	
K	% (dry)	2.9	3.1	2.8	17.2	0.01	8.4	0.01	6.6	0.01	
Cl	% (dry)	32.0	34.9	34.3	30.6	16.8	23.0	17.5	22.5	19.0	
SO ₄	% (dry)	0.08	0.11	0.16	4.8	0.2	1.6	0.2	1.7	0.1	
CO ₃	% (dry)	_*			7.2	9.9	11.3	6.1	28.0	8.0	
OH	% (dry)	_*			_*	26.6	_*	20.1	_*	18.6	
Cs	% (dry)	0.84	0.66	0.90	1.24	<0.01	1.72	<0.01	1.43	<0.01	
Cs content ratio [BF ash / Sample]	-	4.9	4.7	3.6	12.4	/	8.8	/	9.5	/	

* Not analyzed

二段 BF 条件で No.1 BF 灰と No.2 BF 灰の組成を比較すると、No.1 BF 灰は、溶融炉で揮散した低沸点金属が凝縮固化したダストであるため、鉍物元素である SiO_2 や Al_2O_3 は少なく、剥離剤として吹込んだ CaCO_3 以外は、アルカリ金属である Na、K、Cs が主体の組成であった。下水灰を処理対象とした RUN4-4 のみ、Fe 濃度も高かった。化合物形態としては、Cl 濃度が高く、大部分が塩化物であると考えられた。それに対して No.2 BF 灰は、主に塩化水素 HCl を消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で中和したダストであるため、Ca、Cl、OH が主体の組成であった。

二段 BF システムで想定する各排出物の流れを Fig. 5-15 に示す。

No.1 BF 灰については、二次的に湿式処理（水溶解－固液分離－Cs 吸着）を施し、Cs のみを吸着剤に吸着させて Na、K と分離し、Cs 吸着塔ユニットを貯蔵設備にて保管する想定としている。そのためには、No.1 BF 灰が易水溶性であることが重要となる。そこで、No.1 BF 灰の水溶性を調査するため、溶出試験を実施した。土壌、バイオ灰、下水灰を処理対象物とした条件（RUN4-1、4-2、4-4）での No.1 BF 灰について、酸溶出試験の 19 号試験、水溶出試験の 46 号試験を行った。

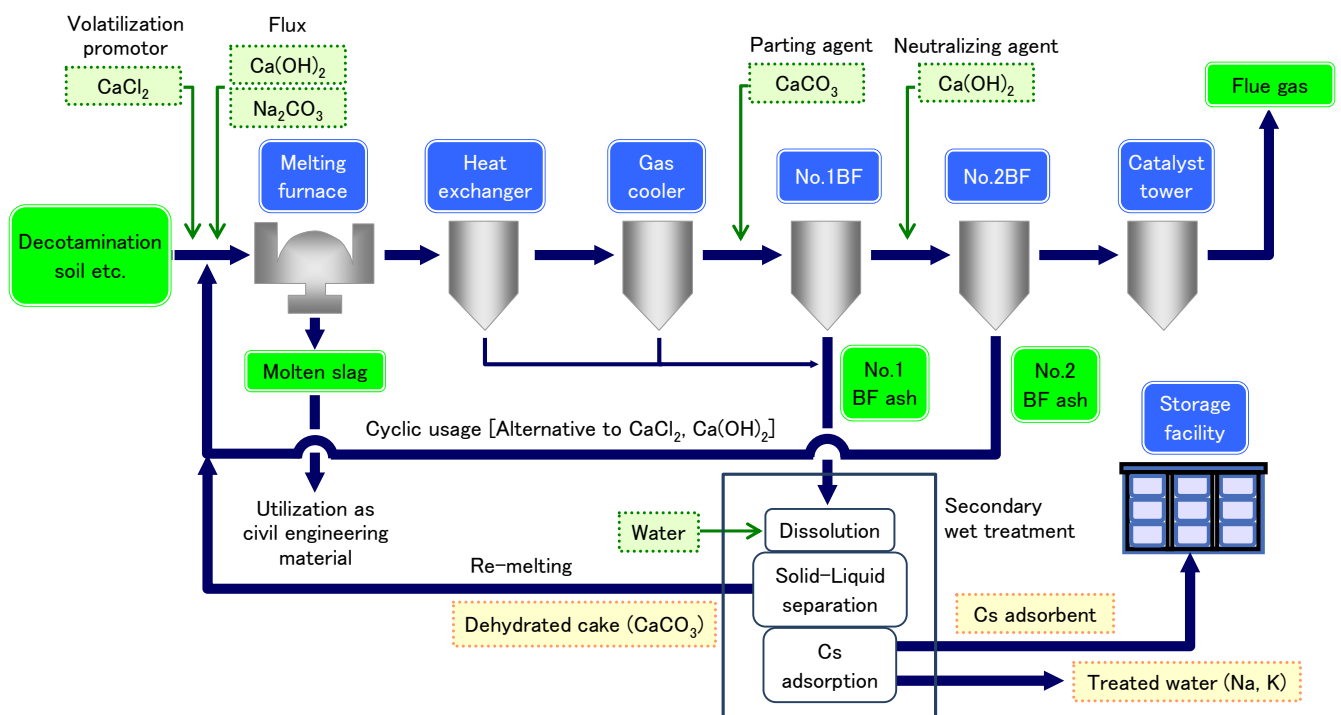
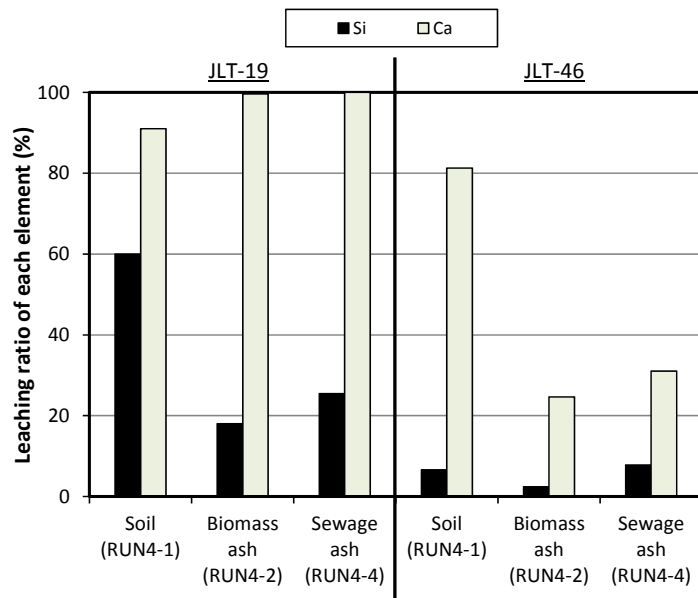


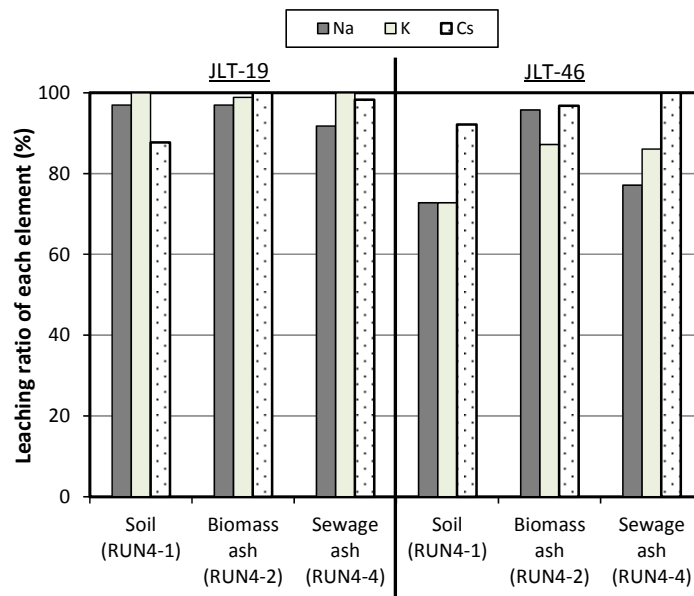
Fig. 5-15 Flow of each solid discharged in 2-step BF system

19 号試験、46 号試験における各元素の溶出率を Fig. 5-16 に示す。鉍物元素である Si については両試験共に溶出率が低かった。Ca については剥離剤として添加した CaCO_3 が大部分であったため、酸溶出試験の 19 号試験での溶出率が高かった。アルカリ金属の Na、K、Cs に

については両試験共に溶出率が80%前後で高く、特にCsの溶出率は概ね90%以上と高かった。塩化揮発により塩化物形態で揮散、凝縮固化したものが大部分であったためと考えられる。本結果により、No.1 BF 灰中のCsはpHによらず水溶性が高く、二次的な湿式処理による濃縮、保管が可能であることが示された。



(A) Si, Ca



(B) Alkali metals

Fig. 5-16 Leaching ratio of each element in acid-leaching test (JLT-19) and water-leaching test (JLT-46) of No.1 BF ash [RUN4-1, 4-2, 4-4]

No.2 BF 灰については、揮散剤 CaCl_2 、融剤 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の代替として循環薬剤利用することを想定している。そのためには、No.2 BF 灰に含まれる Ca の化合物形態が重要となる。そこで、土壌、バイオ灰、下水灰を処理対象物とした条件 (RUN4-1、4-2、4-4) での No.2 BF 灰について、X 線回折分析により結晶相の同定及びその内訳の半定量分析を行った。

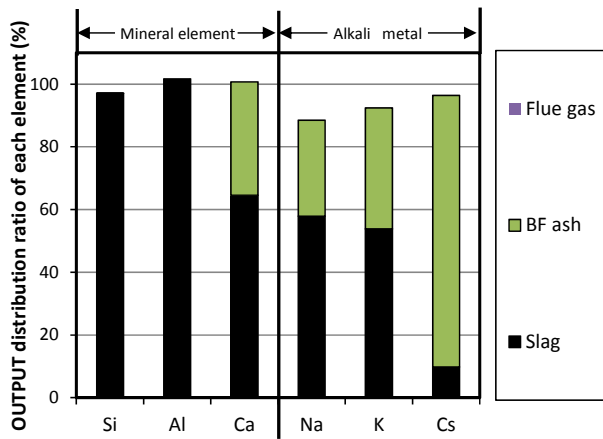
Table 5-15 に結果を示す。半定量分析により、概ね 70~80% が消石灰の中和生成物である CaClOH 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 であり、残りの 20~30% が未反応の消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ であると推定された。揮散剤、融剤と類似の化合物形態であったことから、No.2 BF 灰は溶融薬剤の代替として循環利用が可能であることが示された。

Table 5-15 Result of XRD analysis of No.2 BF ash [RUN4-1, 4-2, 4-4]

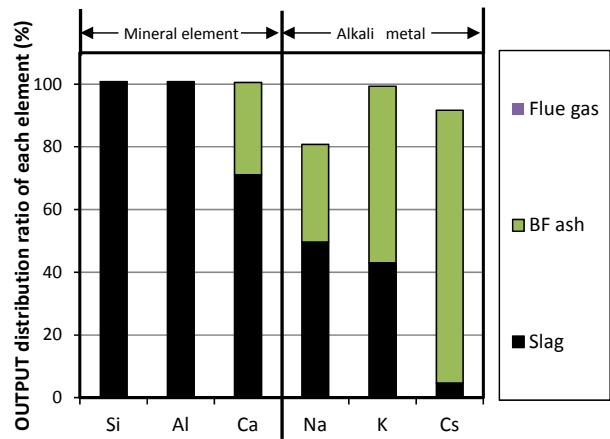
Identificated crystal phase	Semiquantitative content		
	Soil (RUN4-1)	Biomass ash (RUN4-2)	Sewage ash (RUN4-4)
CaClOH [Calcium Chloride Hydroxide]	63	65	63
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Calcium Chloride Hydrate]	19	0	0
CaCO_3 [Calcite]	0	6	8
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Portlandite, syn]	18	29	29

5-3-8 各元素の収支

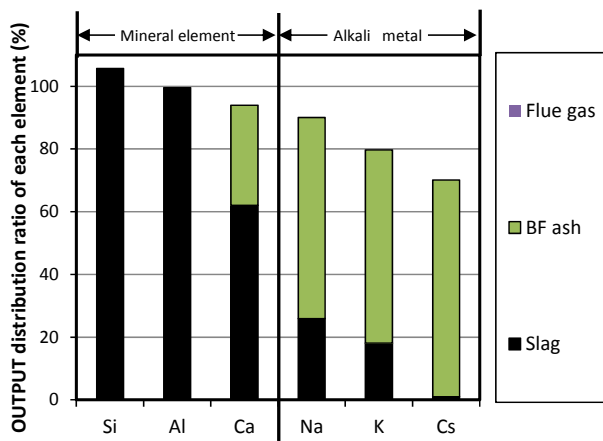
Fig. 5-17 に、溶融システムにおける各元素の収支を示す。INPUT 合計の各元素モル量 (試料、No.1 BF 剥離剤 CaCO_3 、BF 中和剤 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の合計) を 100% として、OUTPUT の各排出物に含まれる元素モル量の比率を求め、積算した。鉍物元素 Si、Al については、試料として投入された量と同程度の量がスラグとして排出されており、OUTPUT 合計が INPUT 合計に対して 90~110% となり、良好な収支が得られた。Ca については、試料として投入されたものはスラグとして、BF 薬剤として投入されたものは BF 灰として排出され、概ね良好な収支が得られた。アルカリ金属 Na、K、Cs については、試料として投入されたものの大部分が揮散し、BF 灰として排出されたが、OUTPUT 合計は 80% 前後と INPUT 合計に対して少なく、良好な収支が得られなかった。試験が数日と短期間であったため、定常蓄熱状態に達する前の運転初期に後燃焼室、空気予熱器、ガス冷却塔で溶融飛灰の付着、堆積が起これ、そのロスにより OUTPUT 合計が低下したと考えられる。



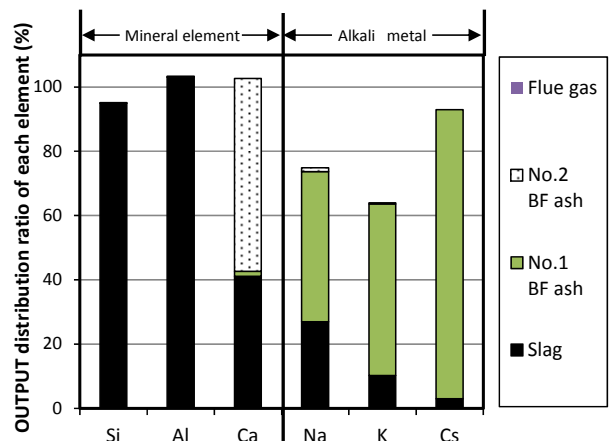
(A) RUN1-2 (Soil [without vegetation])



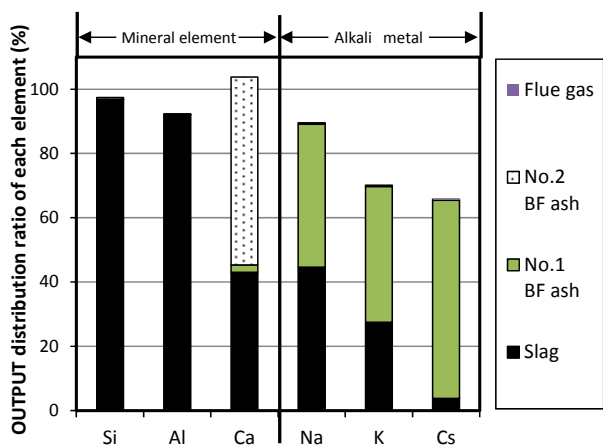
(B) RUN2-2 (Soil [with vegetation])



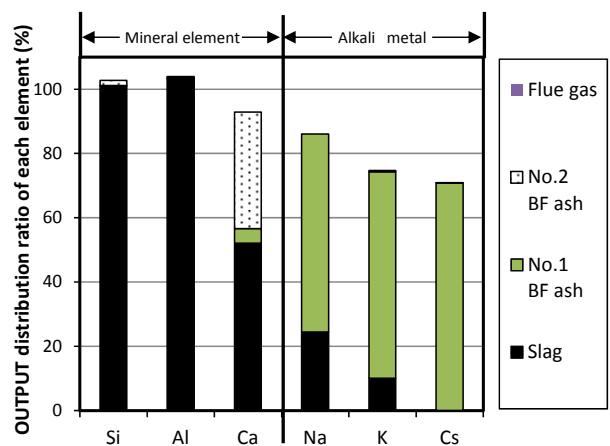
(C) RUN3-1 (Cs volatilization ratio $\geq 90\%$)



(D) RUN4-2 (Biomass ash)



(E) RUN4-4 (Sewage ash)



(F) RUN5 (Cs volatilization ratio $\geq 99\%$)

Fig. 5-17 Amount balance of each element in the melting system in typical conditions

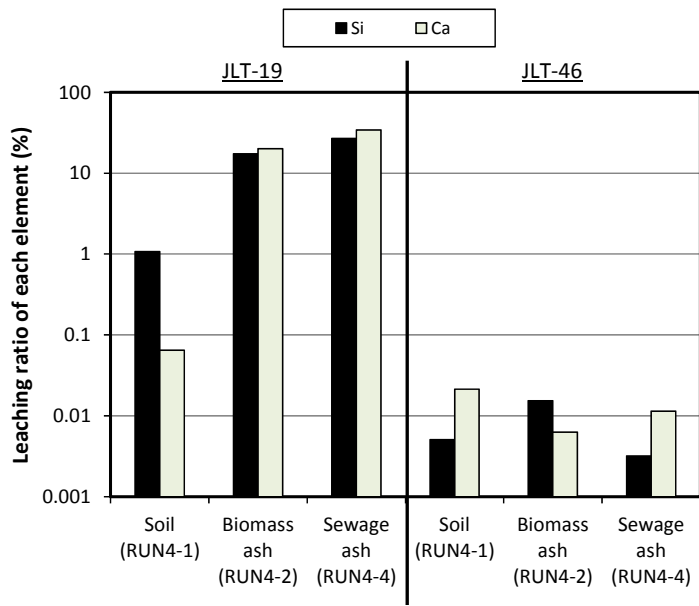
5-3-9 スラグの環境安全性

スラグについては、土木資材として有効利用することを想定しているため、含まれる Cs の耐溶出性が重要となる。そこで、土壌、バイオ灰、下水灰を処理対象物とした条件 (RUN4-1、4-2、4-4) でのスラグについて、酸溶出試験の 19 号試験、水溶出試験の 46 号試験を行った。

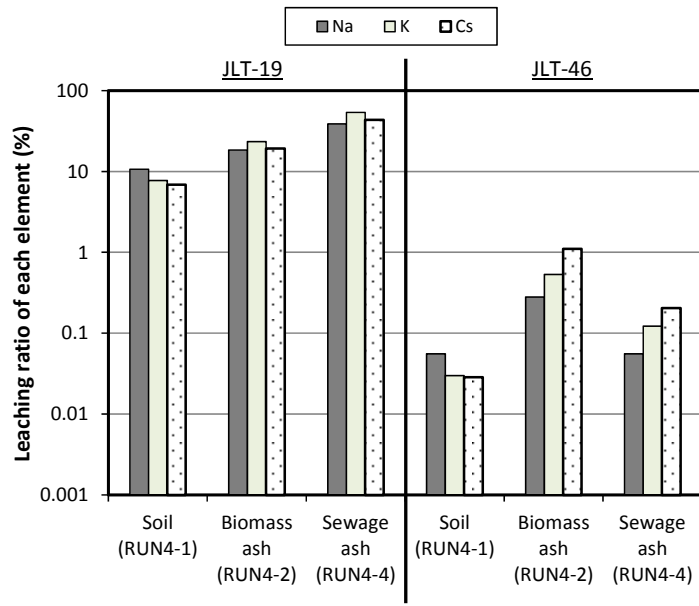
Fig. 5-18 に、両試験における各元素の溶出率を示す。

酸溶出試験の 19 号試験では、バイオ灰、下水灰については鉍物元素 (Si、Ca) とアルカリ金属 (Na、K、Cs) の溶出率は概ね同レベルであり、スラグのガラス構造全体が均一に溶出していることが示された。土壌については、一部の白色鉍物結晶がスラグ中に残存したため、その影響で鉍物元素とアルカリ金属元素の溶出レベルが異なった。Cs 溶出率は 6.9~43.6% であった。元々、19 号試験は汚染土壌の直接経口摂取リスクを評価するためのものであり、含有量基準は 100 mg/日の土壌を摂取することを想定して定められている。ここで、仮に、放射能濃度 1,000 Bq/kg のスラグを 100 mg/日摂取した場合の暴露量を算出すると、43.6% が体内で溶出したとしても 0.0436 Bq/日と算出され、飲料水基準 10 Bq/L の水を 2 L/日摂取した場合の暴露量 20 Bq/日と比較して非常に低いレベルとなった。処理対象物の種類による溶出レベルの違いは、第 3 章で詳述した通り、スラグの塩基度や粒径の違いに起因したと考えられる。スラグの塩基度が高いほど架橋酸素の割合が少なく、酸素との結合力が弱いため溶出率は高く、粒径が小さいほど比表面積が大きいため溶出率は高いと考えられる。

水溶出条件の 46 号試験では、鉍物元素とアルカリ金属元素とで溶出率が異なり、スラグ構造中のアルカリ金属元素が選択的に溶出していることが示された。ただし、Cs 溶出率は 0.02~1.1% であり、肴倉ら¹⁵⁾の報告と同程度に低い値であった。46 号試験は汚染地下水の飲用リスクを評価するためのものである。溶出濃度を飲用する地下水中の汚染物質濃度に相当すると保守的に仮定しても、放射能濃度 1,000 Bq/kg のスラグの 1.1% が溶出した場合の溶出濃度は 1.1 Bq/L であり、飲料水基準 10 Bq/L と比較すると低いレベルとなる。ガラスの耐水機構については実用ガラスで様々な知見^{16)、17)}があり、ガラスを水中に浸漬すると、水和反応によりアルカリ金属等、塩基性元素が選択的に溶出して表面に SiOH 層が形成されるため、中性~弱アルカリ性の pH 領域では、鉍物元素は相対的に溶出率が低いことが分かっている。



(A) Si, Ca



(B) Alkali metal

Fig. 5-18 Leaching ratio of each element in acid-leaching test (JLT-19) and water-leaching test (JLT-46) of slag [RUN4-1, 4-2, 4-4]

5-4 結論

3 t/日の溶融テストプラントを用いて、土壌、バイオ灰、下水灰及びそれらの混合物を処理対象として非放射性 Cs を添加した実証試験を行い、以下の知見を得た。

- ① CaCl_2 の添加により Cs 揮散率は処理対象に関わらず増加し、プラント実証レベルでも CaCl_2 が Cs の塩化揮発を促進することが実証された。草木類を含む条件の方が Cs 揮散率は高く、可燃物の共存による揮散促進効果も確認された。Cs 揮散率への影響因子に関する重回帰分析を行い、本試験の条件範囲では、Cl 添加率、可燃物比率及び溶融温度の 3 因子を用いた重回帰式により推定できると推測された。揮散剤と草木類の量を増加させることで、99.9%の Cs 揮散率が得られた。
- ② BF でのばいじん、アルカリ金属の除去率は高く、ばいじんでは 99.9%以上、アルカリ金属では 99.99%以上となった。
- ③ 塩化物薬剤を添加したことによる DXNs の顕著な生成は見られず、No.1 BF 入口での DXNs 濃度は都市ごみ焼却残さを溶融した場合と同程度の値であった。No.1 BF では、低レベルではあるが DXNs の再合成が確認された。溶融飛灰中の炭化水素類を炭素源とした再合成であったと考えられる。No.2 BF では、活性炭を吹込んでいないにも関わらず、約 75%の DXNs が吸着除去された。本試験で用いた高反応性消石灰が DXNs 吸着剤として作用したのではないかと考えられる。
- ④ 二段 BF の適用により Cs は No.1 BF 灰に濃縮され、一段 BF に対して Cs 濃縮物の量が 1/3～1/4 に低減された。No.1 BF 灰は、アルカリ金属の塩化物が主体の組成で水溶性が高く、湿式処理（水溶解－固液分離－Cs 吸着）による二次濃縮と保管が可能であることが示された。
- ⑤ No.2 BF 灰は、X線回折分析の結果から、概ね 70～80%が中和生成物である CaClOH 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び CaCO_3 、残りの 20～30%が未反応薬剤の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ であると推定された。揮散剤、融剤と類似の化合物形態であったことから、溶融薬剤の代替として循環利用が可能であることが示された。
- ⑥ スラグからの Cs 溶出率は、19 号試験（酸溶出試験）では 6.9～43.6%、46 号試験（水溶出試験）では 0.02～1.1%であった。

【第5章 参考文献】

- 1) G. A. Eiceman, H. O. Rghel: Products from laboratory chlorination of fly ash from a municipal incinerator, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 16, No. 1, pp. 53-56 (1982)
- 2) H. Vogg, L. Stieglitz: Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators, *Chemosphere*, Vol. 15, No. 9-12, pp. 1373-1378 (1986)
- 3) H. Vogg, L. Stieglitz: On formation conditions of PCDD/PCDF in fly ash from municipal waste incinerators, *Chemosphere*, Vol. 16, No. 8-9, pp. 1917-1922 (1987)
- 4) L. Stieglitz, G. Zwick, J. Beck, W. Roth, H. Vogg: On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators, *Chemosphere*, Vol. 18, No. 1-6, pp. 1219-1226 (1989)
- 5) L. C. Dickson, F. W. Karasek: Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins produced on municipal incinerator fly ash from reactions of chlorinated phenols, *J. Chromatogr.*, Vol. 389, No. 1, pp. 127-137 (1987)
- 6) L. C. Dickson, D. Lenoir, O. Hutzinger: Surface-catalyzed formation of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans during incineration, *Chemosphere*, Vol. 19, No. 1-6, pp. 277-282 (1989)
- 7) R. Addink, B. V. Bavel, R. Visser, H. Wever, P. Slot, K. Olie: Surface catalyzed formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans during municipal waste incineration, *Chemosphere*, Vol. 20, No. 10-12, pp. 1929-1934 (1990)
- 8) R. Addink, D. J. Drijver, K. Olie: Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in the carbon/fly ash system: *Chemosphere*, Vol. 23, No.8-10, pp. 1205-1211 (1991)
- 9) 馬淵邦雄、川本克也、武田信生：モデル実験によるガス化溶融飛灰上でのダイオキシン類の生成機構の検討、第10回廃棄物学会研究発表会講演要旨文集、pp. 815-817 (1999)
- 10) 川本克也、馬淵邦雄、武田信生：ガス化溶融プロセス飛灰上でのダイオキシン類の生成特性、第10回廃棄物学会研究発表会講演要旨文集、pp. 818-820 (1999)
- 11) 川本克也、鈴木和将：ガス化溶融飛灰上でのダイオキシン類の生成に対する未燃炭素の影響、第11回廃棄物学会研究発表会講演要旨文集、pp. 712-714 (2000)
- 12) 平岡正勝、岡島重伸編著：廃棄物処理におけるダイオキシン類削減対策の手引き、環境新聞社、p. 105-133 (1998)
- 13) 古角雅行、上林史朗、倉田雅人、高菅卓三、馬場史郎：バグフィルタにおけるダイオキシン類の挙動～DXNsの二次生成要因およびろ過層における気固分配～、第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 721-723 (2000)
- 14) 上林史朗、阿部清一、古角雅行：溶融排ガスに対するバグフィルタの適用と問題点、第

- 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 677-679 (1998)
- 15) 肴倉宏史、保高徹生、石森洋行、遠藤和人：廃棄物等からの放射性セシウムの溶出特性、平成 26 年度廃棄物資源循環学会主催 第 2 回講演会「放射能汚染廃棄物処理に関する科学的理解」資料、pp. 37-52 (2014)
- 16) 山根正之：はじめてガラスを作る人のために、内田老鶴圃、p. 99-111 (1989)
- 17) 作花濟夫、由水常雄、伊藤節郎、幸塚広光、肥塚隆保、田部勢津久、平尾一之、和田正道編：ガラスの百科事典、朝倉書店、pp. 596-603 (2007)

第6章 下水汚泥の溶融処理における重金属の揮散特性及び溶融スラグのリン肥効特性

6-1 はじめに

リンは三大肥料元素の一つであり、農業には不可欠な元素である。しかし、リン鉱石は国際的な流通価格が上昇傾向にあり、また、産地が一部の国に偏在しているため、産出国の資源ナショナリズム的な動きにより安定確保が困難となる懸念がある。そのため、人間活動で排出されるリンが集約する下水汚泥からリンを回収し、肥料利用する取組みが始まっている。特に欧州では、リン回収に関する法整備やリン利用欧州協議会の発足等、積極的な推進が図られている¹⁾。

溶融技術の適用により、スラグにリンを固定しながら重金属を分離し、かつ病原菌等の有機物を完全に分解できれば、スラグを安全なリン肥料として活用することが可能となる。

そこで、本章では、溶融技術を元素分離ケース3「下水汚泥のリン肥料化」(Fig. 6-1)に適用することを目的として、下水汚泥について、溶融処理における重金属の揮散分離特性及び溶融スラグのリン肥効特性に関する研究を行った。6-2 では、下水汚泥焼却灰を基材として、塩化物、可燃物を段階的に添加した試料について実験室レベルでの溶融試験を行い、リンのスラグへの固定化と重金属の揮散分離が同時に達成できる条件を調査した。6-3 では、下水汚泥を試験対象として、3 t/日の溶融テストプラントを用いて実証試験を行った。6-4 では、下水汚泥の溶融スラグについて、リン肥料としての肥効性を調査するための溶出試験、植物生育試験を行った。

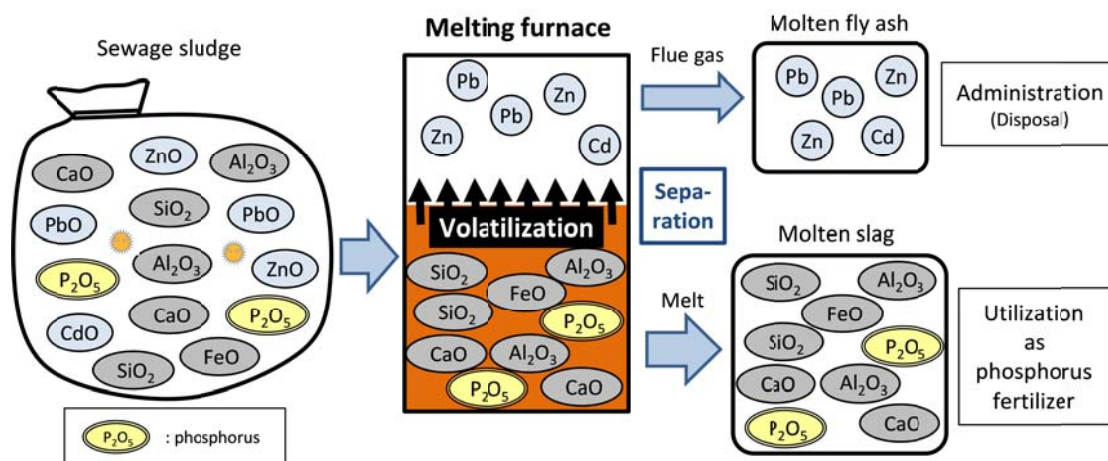


Fig. 6-1 Element separation Case 3 “Utilization of sewage sludge as phosphorus fertilizer”

6-2 リンの固定化と重金属の揮散分離に関する基礎試験

6-2-1 試料

1) 基材

基材には、下水汚泥を用いると熔融試験後の試料残存量が微量となり各元素の揮散率評価が困難となるため、下水汚泥焼却灰を用いた。流動床式下水汚泥焼却炉から排出された流動灰を用いた。2 mm 未満の粉末状であったため、破碎等の処理は行わずにそのまま使用した。Table 6-1 に、基材の組成を示す。分析方法は 4-3-2 1) に記載した基材の分析方法と同一とした。リンは酸化物換算で 22.9%、重金属は Zn が 5,600 mg/kg、Pb が 180 mg/kg であった。塩基度指標には第 3 章で用いたものと同じ光学的塩基度を用いたが、0.515 と低い値であった。

Table 6-1 Composition of base material

Name	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	Na	K	Zn	Pb	Cl	UC*	Optical basicity
	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	mg/kg (dry)	mg/kg (dry)	%(dry)	%(dry)	-
Sewage sludge incineration ash	25.2	7.2	12.9	13.4	22.9	1.1	2.2	5,600	180	0.05	0.18	0.515

UC : Unburned carbon

2) 揮散促進剤

重金属の揮散を促進させるための揮散促進剤（以下、揮散剤）には、塩化揮発を促進する塩化物として CaCl₂ 試薬（シグマアルドリッチジャパン(株)、特級）、還元揮発を促進する可燃物として活性炭試薬（シグマアルドリッチジャパン(株)、特級）を用いた。

3) 融点降下剤

スラグの塩基度を調整するための融点降下剤（以下、融剤）には、CaO 試薬（シグマアルドリッチジャパン(株)、特級）を用いた。

6-2-2 試験条件

Table 6-2 に、試験条件を示す。基材に揮散剤の CaCl₂、活性炭をそれぞれ段階的に 5~30% 添加し、塩化揮発及び還元揮発の促進効果を調査した。さらに、基材に融剤の CaO を 10%、20% 添加してスラグの塩基度を高めた条件で活性炭を添加し、還元揮発における塩基度の影響についても調査した。加熱温度は共通で 1,350°C とした。

Table 6-2 Test condition

No.	Examination contents	Blend ratio of sample (by weight)			Temperature	
		Sewage sludge incineration ash	Volatilization promotor			Flux
			Chloride	Com-bustible		
		CaCl ₂	AC*	CaO		
1	Chloride addition	95	5		1,350°C	
2		90	10			
3		80	20			
4		70	30			
5	Combustible addition	100				
6		95		5		
7		90		10		
8		80		20		
9		70		30		
10	Influence of basicity	81		10		9
11		72		10		18
12		72		20		8
13		64		20		16
14		63		30		7
15		56		30		14

6-2-3 試験方法

電気マuffle炉を用いて試験を行った。2-5-2 1)に記載した固形揮散剤添加試験と同一の方法で行った。

6-2-4 結果と考察

Fig. 6-2 に、薬剤未添加条件での各元素の揮散率を示す。鉍物元素 (Si、Ca、Al、Fe、P)、アルカリ金属 (Na、K)、重金属 (Zn、Pb) のいずれについても揮散率はほぼゼロであり、揮散は見られなかった。塩化物や可燃物が存在しない条件下では、1,350°Cの高温加熱でも重金属、アルカリ金属は揮散分離できないことが明らかとなった。

Fig. 6-3 に、CaCl₂添加条件での、試料中 Cl 濃度とリン、重金属 (Zn、Pb) の揮散率との関係を示す。CaCl₂ の添加に伴い重金属は揮散率が増加したが、リンは低い揮散率を維持した。可燃物を含まない焼却灰については、塩化物添加によるリンと重金属の分離が可能であることが示された。

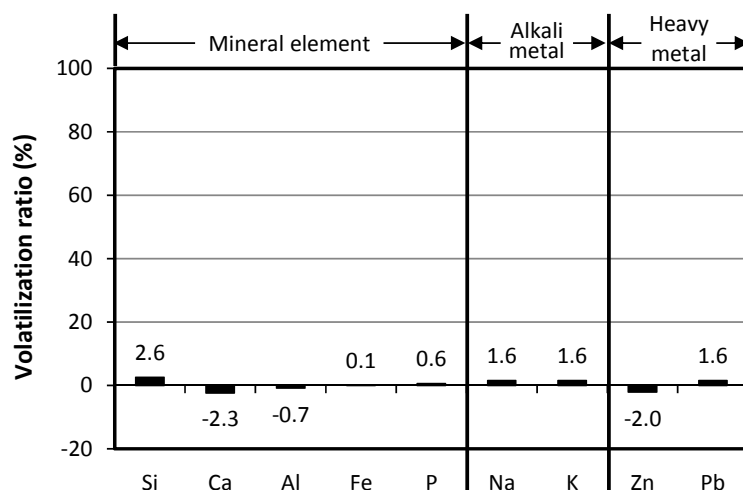


Fig. 6-2 Volatilization ratio of each element in the condition of no reagent addition

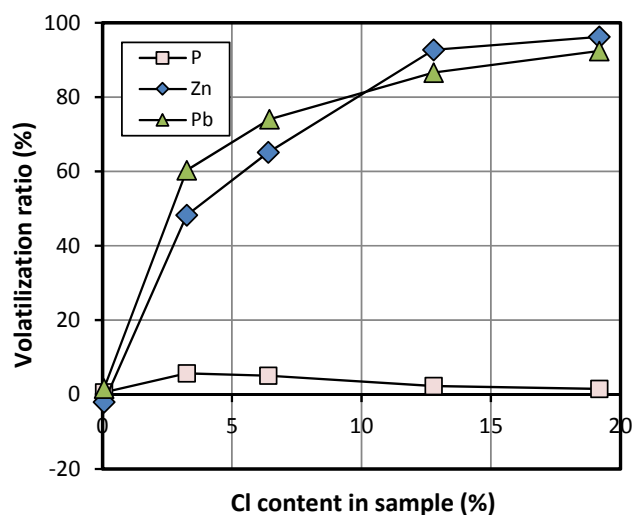


Fig. 6-3 Relation between Cl content in sample and volatilization ratio of P and heavy metals in CaCl_2 addition condition

Fig. 6-4 に、活性炭添加条件における可燃物濃度と揮散率との関係を示す。活性炭の添加に伴い重金属の揮散は促進されたが、活性炭を多量に添加するとリンも揮散率が増加し、リンと重金属の分離が困難な結果となった。可燃物の多量添加によりリンが白リン、赤リン等の低沸点単体に還元され、揮散したと考えられる。実操業の溶融炉では、下水汚泥を焼却せずに直接溶融しており、下水汚泥には乾燥ベースで約 80%の有機物（≒可燃物）が含まれることから、現状の運転では、炉内の汚泥燃焼部で還元性の高い雰囲気となり、リンの一部が重金属と共に揮散していると考えられる。そのため、実操業の溶融炉に適用するためには、リ

ンを揮散させないために炉内の汚泥燃焼部に十分な空気を吹込み、汚泥近傍の酸素分圧を高め、還元性雰囲気をも弱めることが肝要であることが示された。

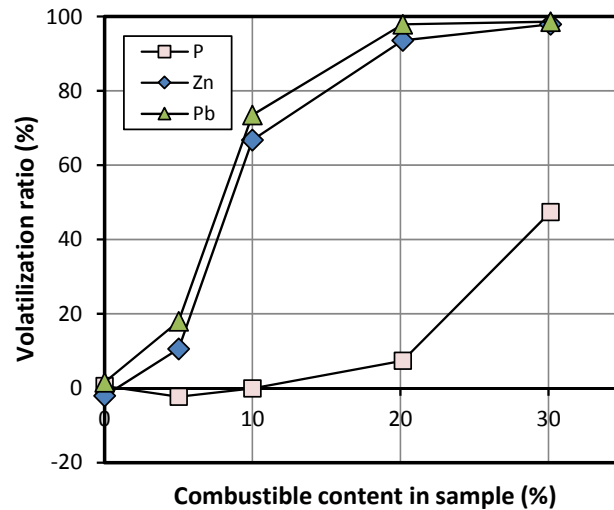
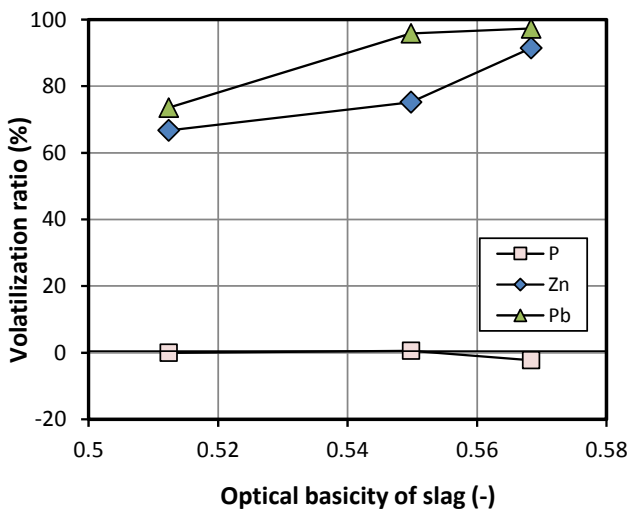
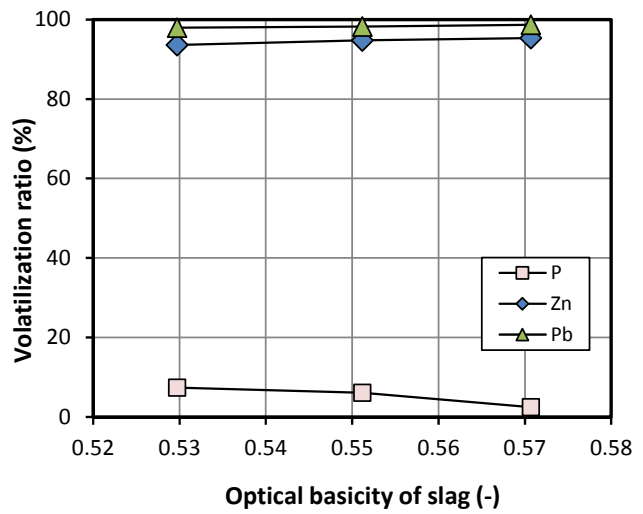


Fig. 6-4 Relation between combustible content in sample and volatilization ratio of P and heavy metals in AC addition condition

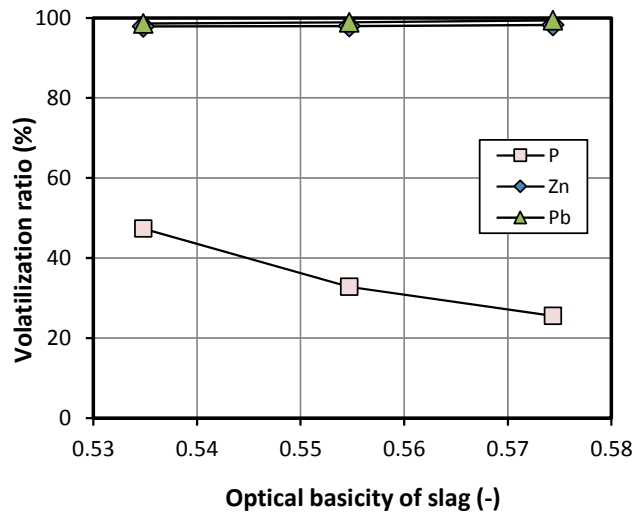
Fig. 6-5 に、活性炭 10%、20%、30% 添加条件において、スラグの塩基度を変化させた場合におけるスラグの光学的塩基度と揮散率との関係を示す。活性炭の添加濃度によらず、スラグの光学的塩基度が高いほど重金属の揮散率は高い結果となっており、塩基度が高いほどリンと重金属が高効率に分離できることが分かった。塩基度が高いほど重金属の揮散率が増加した理由は、第 4 章の試験において Cs 揮散率が増加した理由と同じであり、スラグの塩基度が高いほど、スラグ中の塩基性酸化物の比率が増えてスラグのイオン結合性が高まり、熱膨張率が増加するため、重金属原子と非架橋酸素との間の原子間距離が増加してクーロン力が弱まり、重金属が揮散しやすくなると考えられる。



(A) AC 10% addition



(B) AC 20% addition



(C) AC 30% addition

Fig. 6-5 Relation between optical basicity of slag and volatilization ratio of P and heavy metals in AC addition condition

以上の基礎試験結果から、下水汚泥の溶融におけるリンのslag固定化と重金属の揮散分離については、下水汚泥を直接溶融する実操業では、下水汚泥に含まれる有機成分の還元揮発効果で重金属は揮散分離できるものの、有機物が過多でリンの一部も揮散してしまうことが予想されるため、炉内の汚泥燃焼部に十分な空気を吹込み、還元性雰囲気弱めることが肝要であることが明らかとなった。また、slagの塩基度を高めることでも、リンと重金属の分離効率が高められることも分かった。

6-3 溶融テストプラントでの実証試験

6-3-1 溶融テストプラント

第5章と同一の3 t/日溶融テストプラント(溶融炉内径 1.8 m、プラント敷地面積約 400 m²)を用いて行った。プラント全体のフローを Fig. 6-6 に示す。バグフィルタ (BF) は一段とし、溶融飛灰の捕集と酸性ガスの中和を同一の BF で行った。

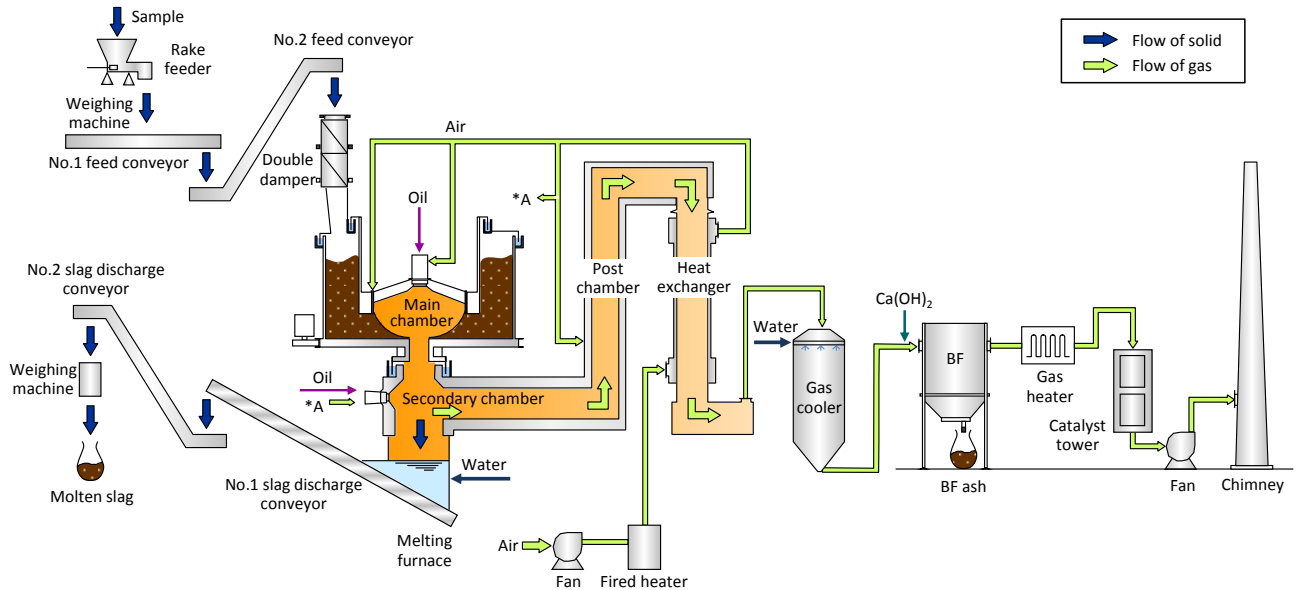


Fig. 6-6 Flow of melting test plant (3 t/day)

6-3-2 試料

試料には、合流式の下水処理場から排出された乾燥汚泥を用いた。Table 6-3 に、試料の組成を示す。分析方法は、三成分については 5-2-2 に記載した処理対象物の分析方法、可燃分組成については 2-3-2 に記載した揮散促進剤の分析方法、灰分組成については 4-3-2 1) に記載した基材の分析方法とそれぞれ同一とした。汚泥の可燃分は 87.1%であった。リン濃度 [酸化物換算値] は、乾燥ベースで 2.8%、灰分ベースで 21.9%であった。重金属の濃度は、乾燥ベースで Zn が 620 mg/kg、Pb が 33 mg/kg、灰分ベースで Zn が 4,800 mg/kg、Pb が 260 mg/kg であった。

Table 6-3 Composition of sewage sludge

(A) Three component and combustible composition

Name	Three component			Combustible composition					
	Moisture	Ash	Combustible	C	H	N	O	T-S	T-Cl
	%	% (dry)	% (dry)	% (dry)	% (dry)	% (dry)	% (dry)	% (dry)	% (dry)
Sewage sludge	32.4	12.9	87.1	44.5	6.2	5.4	30.5	0.42	0.07

(B) Ash composition

Name	Ash composition									Optical basicity
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	Na	K	Zn	Pb	
	% (ash)	% (ash)	% (ash)	% (ash)	% (ash)	% (ash)	% (ash)	mg/kg (ash)	mg/kg (ash)	
Sewage sludge	22.2	11.2	15.4	9.1	21.9	0.4	2.2	4,800	260	0.532

6-3-3 試験条件

基礎試験において、リンと重金属を分離するための要点は、「溶融炉内の汚泥燃焼部で酸素分圧を高める（≒還元性雰囲気弱める）こと」であることが示されたため、事前に熱流体解析を行い、プラント実証試験での空気吹込条件を検討した。

熱流体解析ソフトには Fluent を使用し、三次元の定常解析を行った。乱流モデルは k-ε モデル、燃焼モデルは渦消散モデル、輻射モデルは DO モデルを用いた。

Table 6-4 に、解析条件を示す。下水汚泥量、灯油量、燃焼空気総量はプラント実証試験での想定値を模擬した。溶融炉の燃焼空気としては、バーナ空気とコーナ空気の 2 種類があり、それらの吹込比率をパラメータとした解析条件とした。Fig. 6-7 に、バーナ空気、コーナ空気の吹込み位置と汚泥燃焼部との関係を示す。下水汚泥は溶融炉の周縁部から供給され、①乾燥・熱分解、②可燃分の燃焼（焼却）、③灰分の溶融というプロセスを経ながら徐々に中心部へ移動、流下することから、炉の周縁部が汚泥燃焼部、中間～中心部が灰溶融部となっている。バーナ空気は中間部直上に設置された燃焼バーナから灯油と共に吹込まれるため灰溶融部に酸素を供給するが、コーナ空気は周縁部直上に設置された供給口から吹込まれるため汚泥燃焼部に酸素を供給する。したがって、コーナ空気の比率を高めた条件の方が汚泥燃焼部の酸素分圧が高く、還元性雰囲気が弱くなると考えられる。

Table 6-4 Thermo-fluid analysis condition

Item		Unit	Value	
Diameter of melting furnace		m	1.8	
INPUT amount	Sewage sludge	kg(wet)/h	175	
		kg(dry)/h	120	
	Oil	L/h	50	
	Total	Nm ³ /h	940	
	Air	Burner air ratio	%	100 - 20
		Corner air ratio	%	0 - 80
Air-fuel ratio		-	0.94	

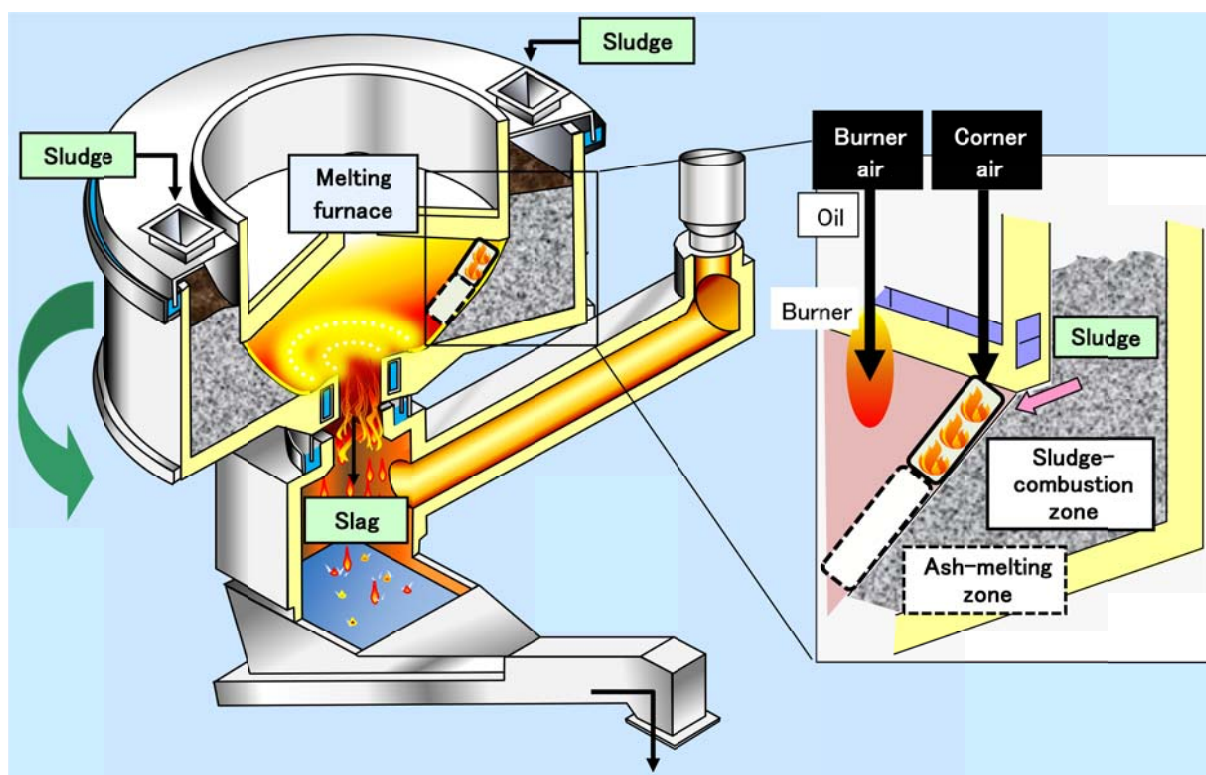


Fig. 6-7 Blowing position of burner air, corner air and sludge-combustion zone

Fig. 6-8 に、熱流体解析におけるコーナ空気 0%（バーナ空気 100%）条件及びコーナ空気 80%（バーナ空気 20%）条件での溶融炉垂直断面の酸素濃度分布結果を示す。(A)のコーナ空気 0%条件では、バーナ直下の灰溶融部での酸素濃度は 5~10%と高かったものの、周縁部の汚泥燃焼部での酸素濃度は低かった。これに対し、(B)のコーナ空気 80%条件では、空気が直接周縁部に吹込まれるため、汚泥燃焼部での酸素濃度が 5~15%と高く、汚泥燃焼部の還元性雰囲気は適度に弱められる対照的な結果となった。そこで、プラント実証試験は、この(A)、

(B)の空気吹込二条件で実施することとした (Table 6-5)。

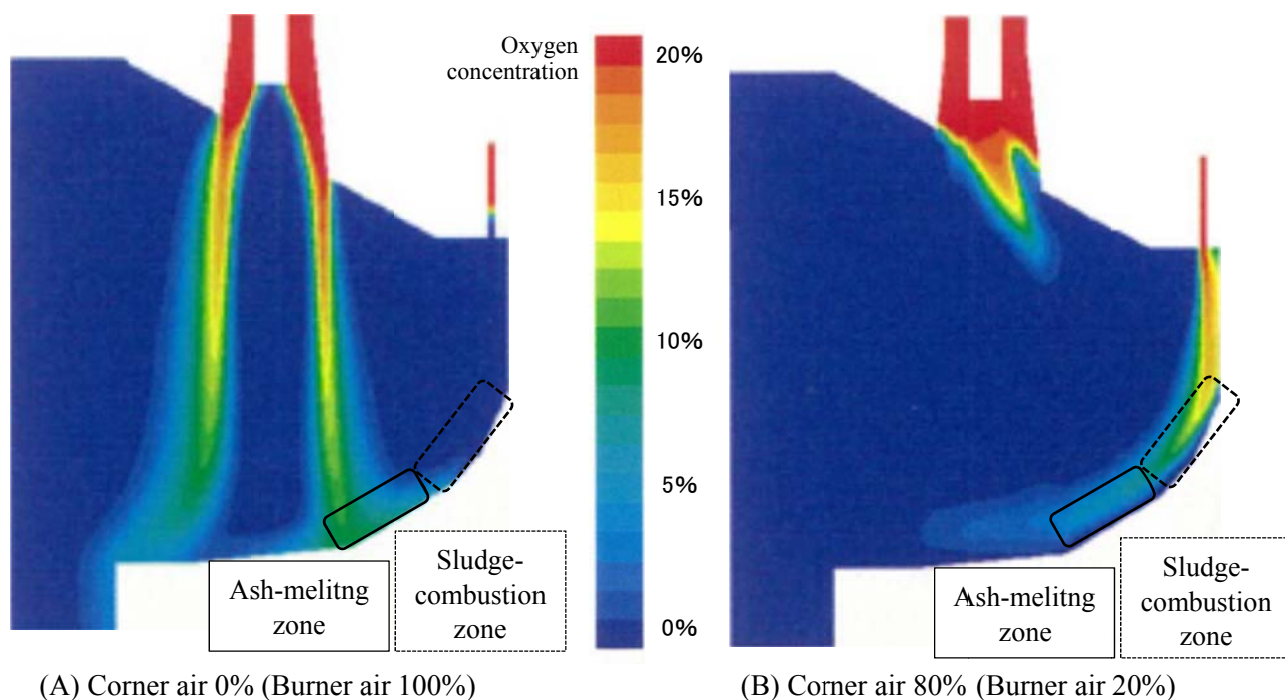


Fig. 6-8 Result of thermo-fluid analysis:

Distribution of oxygen concentration in the vertical section of melting furnace

Table 6-5 Plant demonstration test condition

Item		Unit	RUN1	RUN2
Sewage sludge feed amount		kg(wet)/h	175	
		kg(dry)/h	120	
Air	Burner air ratio	%	100	20
	Corner air ratio	%	0	80

6-3-4 結果と考察

1) 溶融運転状況

RUN1、RUN2 とも 16 時間以上の連続定常運転を行った。運転中の溶融炉内（主燃焼室）温度、投入量、スラグ排出量はいずれも安定しており、運転状態は良好であった。Fig. 6-9 に、各 RUN での定常運転中の各部温度トレンドを示す。主燃焼室温度は、概ね $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の変動範囲で安定的に推移していた。Table 6-6 に、各 RUN での溶融温度及び溶融炉における固形物量、ガス量の収支を示す。下水汚泥中の有機物は溶融炉内で燃焼気化するため、投入量に対する

スラグ量の比率は乾ベースでそれぞれ 12%、14% となり、下水汚泥の灰分分析値 12.9% と概ね符合した。燃焼空気中のコーナ空気割合は RUN1 で 0%、RUN2 で 79% となり、想定通りの比率であった。

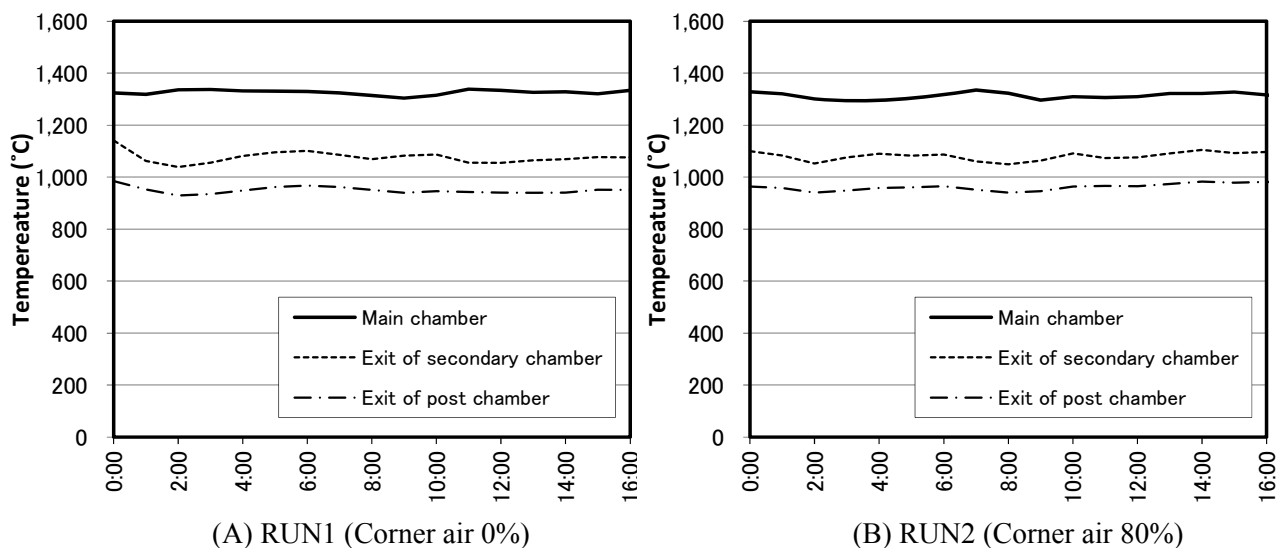


Fig. 6-9 Gas temperature trend at various points during steady operation period

Table 6-6 Melting temperature and amount balance in the melting furnace

Item	Unit	RUN1	RUN2
		Corner air 0%	Corner air 80%
Melting temperature	°C	1,322	1,330
Sewage sludge feed amount	Wet	172	172
	Dry	114	117
Oil amount	L/h	42	48
Air amount	Burner air	810	197
	Corner air	1	733
	Total	811	929
Air ratio	Burner air	100	21
	Corner air	0	79
Slag discharge amount	Wet	18	19
	Dry	16	14
Flue gas volume at furnace outlet	Wet	1,332	1,463
	Dry	1,027	1,135

2) リン及び重金属の揮散率

Table 6-7 に、各 RUN における汚泥燃焼部、溶融炉出口のガス組成分析結果を示す。溶融炉出口のガス組成は RUN1 と RUN2 でほぼ同一であり、炉全体での燃焼反応量は同じであったが、汚泥燃焼部のガス組成は大きく異なり、コーナ空気比率 0% の RUN1 に対して、RUN2 でコーナ空気比率を 80% に高めることで酸素濃度が 0.2% から 12.7% に増加し、コーナ空気比率の増加で汚泥燃焼部近傍雰囲気還元性が弱められることが確認された。

Table 6-7 Gas composition in sludge-combustion zone and at the exit of melting furnace

Item		Unit	RUN1	RUN2
			Corner air 0%	Corner air 80%
Sludge-combustion zone (Outer edge area)	O ₂	%	0.2	12.7
	CO	%	22.1	2.3
	CO ₂	%	9.7	6.2
Exit of melting furnace (Bottom center area)	O ₂	%	3.0	3.9
	CO	%	0.0	0.0
	CO ₂	%	14.6	14.0

Fig. 6-10 に、各 RUN でのリン及び重金属 (Pb、Zn、Cd) の揮散率を示す。分析方法は、5-2-5 に記載した固形物の分析方法と同一とした。各元素の揮散率は Eq. (6-1) により算出した。

$$\text{各元素の揮散率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{スラグ量} \times \text{スラグ中の各元素濃度}}{\text{投入量} \times \text{投入物中の各元素濃度}} \right) \times 100 \quad (6-1)$$

RUN1 と比べ、コーナ空気比率 80% の RUN2 では、90% 以上の高い Pb、Zn、Cd 揮散率を維持しつつ、リンの揮散率を 24% から 8% に大幅に低減することができた。

以上のプラント実証試験結果から、溶融炉のコーナ空気比率を高めることで、炉内の汚泥燃焼部の還元性雰囲気弱め、重金属の揮散分離効率は維持したままでリンのスラグ固定化率を高められることが示された。

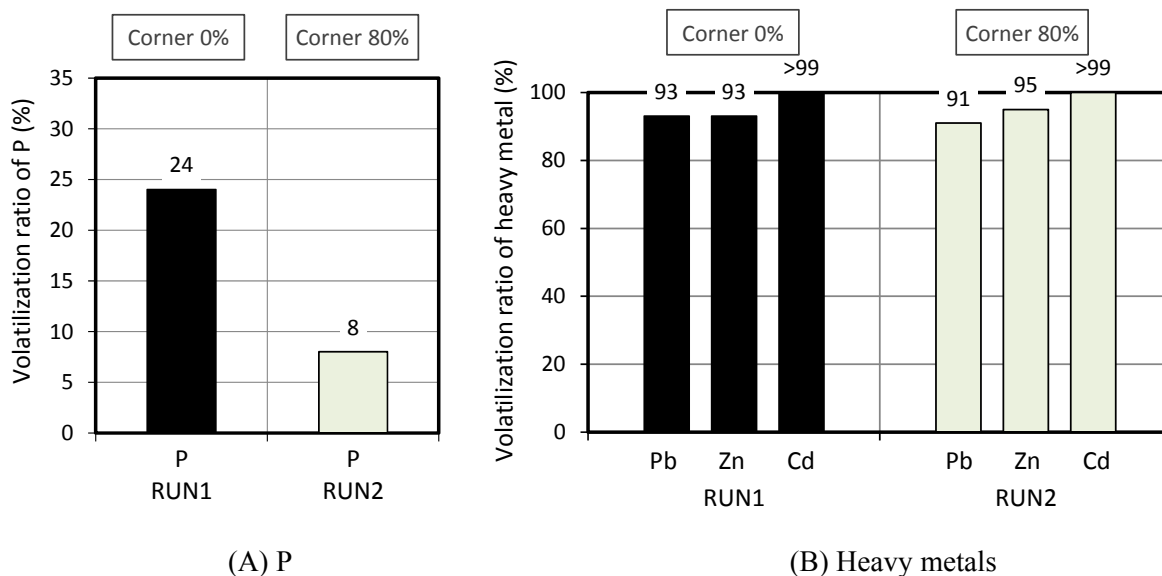


Fig. 6-10 Volatilization ratio of P and heavy metals

6-4 溶融スラグのリン肥効特性に関する基礎試験

6-4-1 下水汚泥溶融スラグに求められる肥効性

リンは、肥料の三大要素の一つである。肥料の三大要素とは窒素、リン、カリウムの3つであり、植物がその成長のために多量に要求し、植物体を大きく生育させるため、農業上特に肥料として多く与えることが望ましい元素である。窒素は、特に葉を大きくさせやすく、葉肥（はごえ）と言われ、リンは、主に開花結実に関係し、花肥（はなごえ）もしくは実肥（みごえ）と言われ、カリウムは、主に根の発育と細胞内の浸透圧調整に関係し、根肥（ねごえ）と言われる²⁾。

肥料は、速効性肥料と緩効性肥料に大別される。速効性肥料とは、水溶性が高く、施すとすぐに植物に吸収されて、効き目がすぐにあらわれるタイプの肥料であり、化成肥料や液肥が該当する。主に、追肥として使用される。緩効性肥料とは、水溶性が低く、施してからゆっくりと効果が現れ、持続するタイプの肥料であり、被覆複合肥料（水溶性の化成肥料の表面を樹脂等で覆った肥料）等が該当する。主に、元肥として使用される³⁾。緩効性肥料においては、水溶性が低いことと併せ、植物根が土壌中の不溶性元素を吸収しやすい形態に変化させるために放出するクエン酸、ピシジン酸、ムギネ酸等の有機酸類（根酸）⁴⁾に対して溶解性が高いことも重要な特性となる。

下水汚泥溶融スラグは、リン含有濃度が高く、水溶性の低い非晶質（ガラス質）の複合酸化物であるため、緩効性リン肥料としての適用性が高いと考えられる。そこで、下水汚泥溶融スラグについて、水溶性及びクエン酸等の有機酸類に対する溶解性（以下、ク溶性）を調

査するための溶出試験と実際の植物に対する肥効性を確認するための植物生育試験を行った。

6-4-2 溶出試験

1) 試料

回転式表面溶融炉の実施設から排出された下水汚泥溶融スラグを基材とし、塩基度の影響を調査するため、薬剤未添加、CaCO₃ 20%添加、Na₂CO₃ 20%添加の3条件で再溶融し、塩基度の異なる3種類のスラグを作製して試料とした。添加比率は乾重量ベースの内数とし、CaCO₃ 試薬、Na₂CO₃ 試薬はシグマアルドリッチジャパン(株)の特級試薬を用いた。再溶融は以下の手順で行った。スラグと試薬を所定割合で秤量混合して黒鉛るつぼ(φ80 mm×H 100 mm)に厚み約80 mmで充填し、1,400℃に調整された空気自然対流下の電気マッフル炉に挿入して2時間加熱した。その後、スラグを取出し、空气中で自然冷却した後、るつぼと分離して乳鉢で粗破碎し、1~2 mm画分のものを試料とした。

Table 6-8に、試料の組成を示す。塩基度指標には、第3章で用いたものと同じ光学的塩基度を用いた。再溶融による組成の変化は見られたものの、塩基度の異なる3種類の試料を作製することができ、光学的塩基度の序列は [Na₂CO₃ 添加 > CaCO₃ 添加 > 未添加] となった。

Table 6-8 Composition of sample

No.	Name	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	Na	K	Zn	Pb	S	Cl	Optical basicity
		%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	%(dry)	mg/kg (dry)	mg/kg (dry)	%(dry)	%(dry)
1	No addition	28.7	9.0	17.1	22.1	17.2	1.1	1.8	250	9	0.16	0.02	0.528
2	CaCO ₃ addition	36.9	24.8	18.6	2.6	11.5	1.2	1.7	56	<0.5	0.15	0.02	0.587
3	Na ₂ CO ₃ addition	40.0	9.5	20.9	1.6	7.5	11.4	1.8	59	<0.5	0.24	0.02	0.599

2) 試験方法

水溶性の評価は、第3章で用いたものと同じH3環境庁告示第46号試験(以下、46号試験)により行った。樹脂製容器に試料50 gを量り取り、蒸留水500 mLを加えて密栓し、振とう強度200回/分で6時間振とうした。振とう後、固液分離を行い、溶液中のリン濃度を定量し、溶出率を算出して評価した。また、緩効性肥料としてのリンの継続的溶出を評価するため、振とう時間を12時間、24時間とした試験も行った。

ク溶性の評価は、肥料分析法におけるク溶性リン酸の分析方法(以下、クエン酸溶出試験)

に準拠して行った。メスフラスコに試料 1 g を量り取り、2%クエン酸液 150 mL を加えて密栓し、振とう強度 30~40 回/分で 1 時間振とうした。振とう後、固液分離を行い、溶液中のリン濃度を定量し、溶出率を算出して評価した。

3) 結果と考察

Fig. 6-11 に、46 号試験における各試料のリン溶出率を示す。比較対象として、速効性の化成肥料 (N 11-P 12-K 10-Mg 1-Ca 4) についても試験を行った。速効性肥料では含有リンの 42% (420,000 mg/kg) が溶出したのに対し、熔融スラグではリン溶出率が 0.0036~0.037% (36~370 mg/kg) と低く、リンは水溶性が低かった。また、熔融スラグにおけるリン溶出率の序列は [Na_2CO_3 添加 > CaCO_3 添加 > 薬剤未添加] となり、光学的塩基度の高いスラグほど溶出率が高く、塩基度を調整することでリンの放出速度を一定程度制御可能であることが示された。

スラグの光学的塩基度と水中での各元素の溶出挙動との関係については第 3 章で述べたが、スラグの光学的塩基度は溶出液 pH を介して間接的に各元素の溶出挙動に影響を及ぼし、光学的塩基度の高いスラグほど溶出液 pH が増加し、溶出液 pH が一定レベル以上に増加するとスラグ骨格がアルカリ崩壊を起こし、リン等の主要構成元素は溶出濃度が増加すると考えられる。本試験でも、溶出液 pH は薬剤未添加スラグで 8.5、 CaCO_3 添加スラグで 9.6、 Na_2CO_3 添加スラグで 9.8 と光学的塩基度の高いスラグほど高かったことから、同機構に起因する溶出であったと推測される。

重金属 (Zn、Pb) の溶出濃度は全てのスラグで定量下限未満 (<0.005 mg/L) であった。

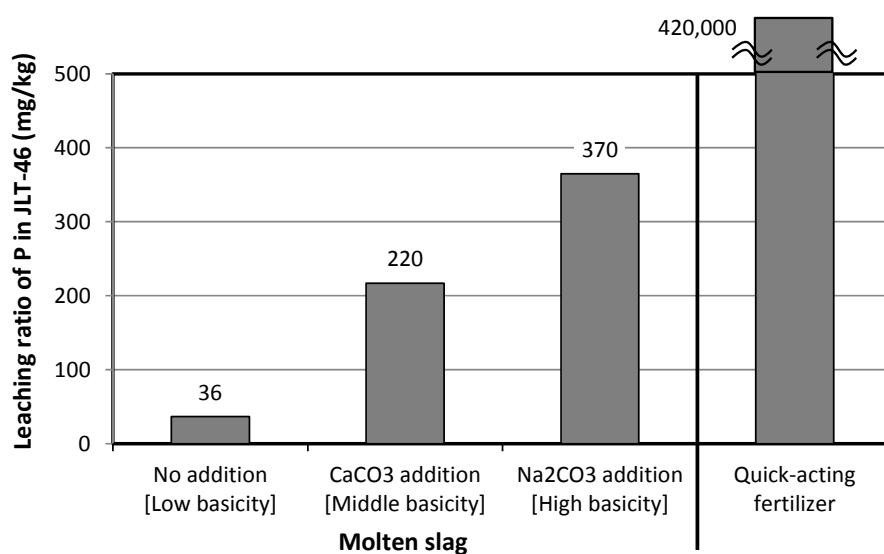


Fig. 6-11 Leaching ratio of P in water-leaching test (JLT-46)

Fig. 6-12 に、46 号試験における振とう時間とリン溶出率との関係を示す。速効性肥料では初期 0～6 時間の溶出率は高かったが、6～12 時間、12～24 時間の溶出率は著しく低下し、肥料効果が施肥初期に限定されたのに対し、溶融スラグでは初期 0～6 時間のリン溶出率が数十～数百 mg/kg と低かったものの、6～12 時間、12～24 時間でも同程度の溶出率を維持し、肥料効果が長期に渡り継続することが示された。

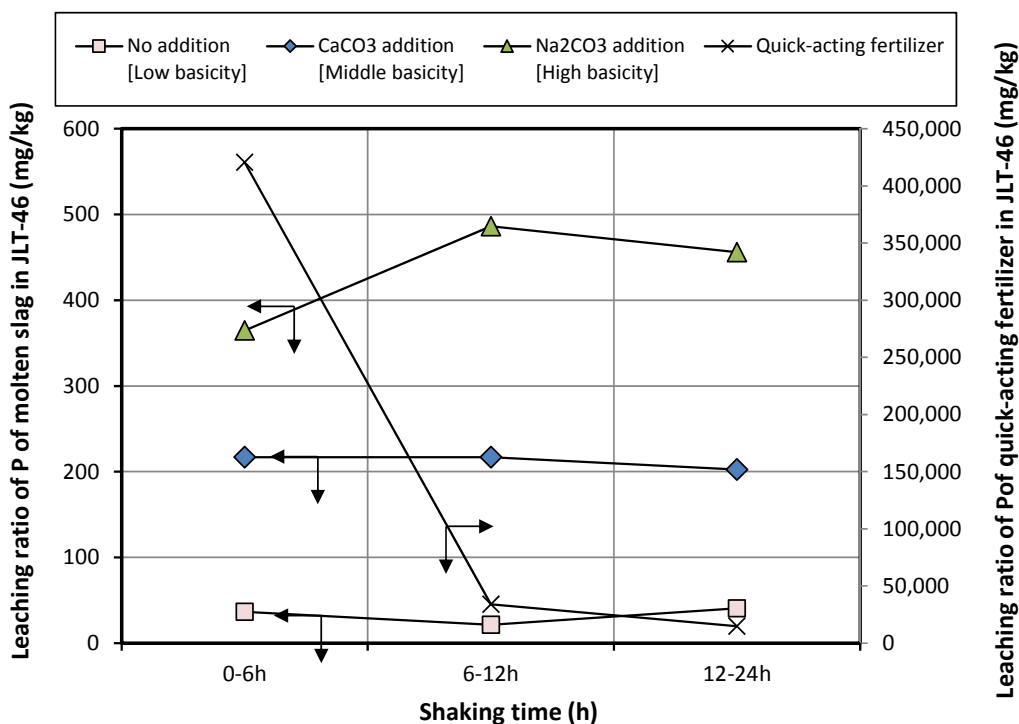


Fig. 6-12 Relation between shaking time and leaching ratio of P in water-leaching test (JLT-46)

Fig. 6-13 に、クエン酸溶出試験における薬剤未添加スラグ（低塩基度）、Na₂CO₃ 添加スラグ（高塩基度）のリン溶出率を示す。46 号試験でのリン溶出率は数十～数百 mg/kg であったが、クエン酸溶出試験でのリン溶出率は数十%と高く、ク溶性は高かった。また、高塩基度の Na₂CO₃ 添加スラグの方が溶出率は高かった。スラグの光学的塩基度と酸中での各元素の溶出挙動との関係についても第 3 章で述べたが、スラグの光学的塩基度と酸中での各元素の溶出率とは正の相関があり、塩基度の高いスラグほど SiO₂ が耐酸保護膜の役割を果たせず骨格全体が崩壊すると考えられる。

以上の溶出試験結果から、下水汚泥溶融スラグはリンの水溶性が低く肥効性が長期に渡り継続し、またク溶性が高いことから、緩効性リン肥料に適する性状を有していることが示された。

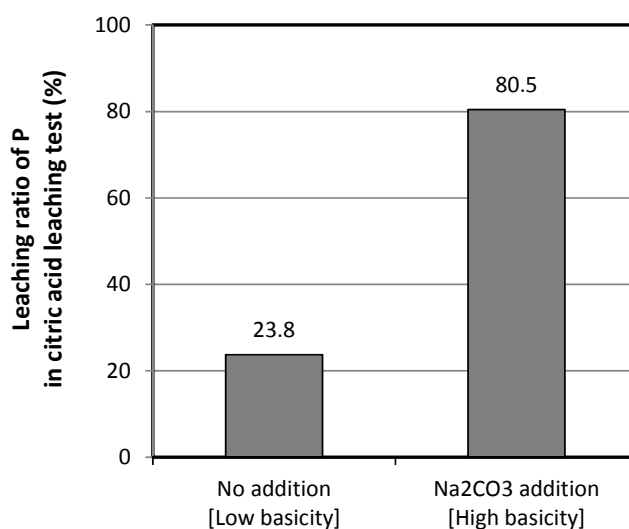


Fig. 6-13 Leaching ratio of P in citric acid leaching test

6-4-3 植物生育試験

1) スラグ試料

6-3 のプラント実証試験で排出された溶融スラグを粉砕して用いた。

2) 試験方法

1/2000 a のポット試験を行った。植物種は米とした。Table 6-9 に、試験条件を示す。(A)リン肥料施用なし、(B)市販リン肥料（過リン酸石灰）を施用、(C)スラグを施用の3条件とした。リン肥料の施用量は 1.19 g-P₂O₅/pot で同一とした。気温条件、湿度条件、水供給条件も同一となるように管理して行った。




Table 6-9 Test condition

No.	Examination contents	Application amount of phosphorous (g-P ₂ O ₅ /pot)	Plant species
A	No application of phosphorous fertilizer	0	Rice
B	Application of commercial phosphorous fertilizer (Calcium superphosphate)	1.19	
C	Application of sewage sludge molten slag	1.19	

3) 結果と考察

Table 6-10 に、植物生育試験の結果を示す。肥効性を示す籾重量については、リン肥料を施用しなかった条件(A)については 4.0 g-dry/plant と低かったが、市販のリン肥料を施用した条件(B)と熔融スラグを施用した条件(C)は 10~11 g-dry/plant で同程度であり、スラグの肥効性は市販のリン肥料と同等であることが示された。環境安全性を示す玄米中の重金属濃度については、Cd、Pb 共に全条件について定量下限未満であった。したがって、下水汚泥スラグのリン肥料としての適用は、肥効性、環境安全性の両面から問題がないことが確認された。

Table 6-10 Result of plant growth test

No.		A		B		C	
Condition		No application		Commercial fertilizer		Molten slag	
Growth situation							
Fertilizer effect	Weight of seed rice	g-dry/plant		4.0	10.7	11.0	
Environment safety	Heavy metal content in brown rice	Cd	mg/kg(dry)	<1	<1	<1	
		Pb	mg/kg(dry)	<1	<1	<1	

6-5 結論

下水汚泥の熔融処理におけるリンのスラグ固定化と重金属の揮散分離に関する熔融基礎試験、プラント実証試験及び熔融スラグのリン肥効特性に関する溶出試験、植物生育試験を行い、以下の知見を得た。

- ① リンと重金属の分離に関する基礎試験では、下水汚泥焼却灰に対しては、塩化揮発による分離が有効であった。下水汚泥を直接熔融する実操業においては、下水汚泥に含まれる有機成分の還元揮発効果で重金属と共にリンの一部も揮散してしまうため、高効率分離するには、炉内の汚泥燃焼部の還元性雰囲気弱めることが肝要であることが示された。また、スラグの塩基度を高めることで、重金属の分離効率を高められることが分かった。
- ② プラント実証試験では、熔融炉のコーナ空気比率を高め、汚泥燃焼部に空気を直接吹込む

ことで、炉内の汚泥燃焼部の還元性雰囲気をも弱め、重金属の揮散率を 90%以上に維持したままでリンの揮散率を 10%未満に抑え、リンと重金属を高効率に分離できることができた。

- ③ 溶融スラグのリン肥効特性に関する溶出試験では、下水汚泥溶融スラグはリンの水溶性が低く肥効性が長期に渡り継続し、またクエン酸等の根酸に対する溶解性が高いことから、緩効性リン肥料に適する性状を有していることが示された。
- ④ 植物生育試験では、肥効性は市販のリン肥料（過リン酸石灰）と同程度であり、環境安全性も高かったことから、リン肥料としての適用に問題がないことが確認された。

【第 6 章 参考文献】

- 1) 大竹久夫: 持続的リン利用 ー人類の新たなグローバル問題と世界の動きー、再生と利用、Vol. 37、No. 139、pp. 6-12 (2013)
- 2) ウィキペディア HP : 肥料の三要素、肥料、参照 2016-6-20
- 3) 住友化学園芸 HP: 肥料に関する Q&A、http://www.sc-engei.co.jp/siru/h_qa.htm、参照 2016-6-20
- 4) BSI 生物科学研究所 HP : 化学肥料に関する知識、<http://bsikagaku.jp/f-knowledge.html>、参照 2016-6-20

第7章 結論

最後に、各章で得られた主な成果を総括する。

本論文では、熔融技術の元素分離機能（処理物に塩化物、可燃物を共存させて熔融することにより、低沸点の重金属、アルカリ金属を塩化揮発、還元揮発の原理に基づいて炉内で揮散させて分離し、熔融飛灰中に濃縮する機能）に着目し、3 ケースのシステムについて、熔融技術を適用することを目的とし、熔融炉内での対象元素の揮散分離効率を高めるための研究及び生成物である熔融スラグからの対象元素の溶出特性を調査するための研究を行った。

第2章、第3章において、ケース1「都市ごみ焼却残さ中重金属の山元還元（都市ごみ焼却残さの熔融処理により Pb、Zn 等の重金属を高効率に揮散分離し、濃縮物である熔融飛灰を高品位の非鉄金属原料として利用）」についての検討を、第4章、第5章において、ケース2「東日本大震災でのセシウム汚染における除染土壌等の減容化（除染土壌等を熔融処理して Cs を高効率に揮散分離し、保管管理する固形物を少量の熔融飛灰のみとして大幅に減容化）」についての検討を、第6章において、ケース3「下水汚泥のリン肥料化（下水汚泥を熔融処理してリンを熔融スラグに固定しながら重金属を揮散分離し、かつ病原菌等の有機物を完全に分解して、スラグを安全なリン肥料として活用）」についての検討をそれぞれ行った。

第2章では、3種類の都市ごみ焼却残さを試験対象として、重金属の揮散分離効率を向上するための基礎研究を行った。塩化物、可燃物を単独添加もしくは混合添加した条件及び雰囲気ガスを還元化した条件について実験室レベルでの熔融試験を行い、Pb、Zn の揮散特性について調査を行った。第2章で得られた主な知見を以下に示す。

- ① 薬剤未添加条件では、鉍物元素（Si、Ca、Al、Fe）については揮散しなかったが、アルカリ金属（K、Na）、重金属（Pb、Zn）については、焼却残さに含まれる Cl が塩化揮発の揮散剤として作用したため、有意な揮散が起こった。
- ② CaCl_2 の添加により、全ての焼却残さにおいて塩化揮発が促進され、Pb、Zn 揮散率が増加した。熱重量分析により、 CaCl_2 は $770\sim 1,200^\circ\text{C}$ で融解して Cl_2 を放出し、この Cl_2 により塩化揮発が誘発されると推測された。Pb 揮散率と Zn 揮散率は概ね正の関係を示し、Pb 揮散率の方が Zn 揮散率よりも高かった。揮散剤としては、 CaCl_2 の方が NaCl よりも促進効果が高かった。
- ③ 活性炭の添加により、全ての焼却残さにおいて還元揮発が促進され、Pb、Zn 揮散率が増加した。塩化揮発の場合と同様に、Pb 揮散率と Zn 揮散率は正の関係を示した。揮散剤と

しての効果の序列は [活性炭 > RPF > PE] となり、固定炭素濃度の高い可燃物ほど促進効果が高かった。RPF、PE は可燃物の大部分が揮発分で速やかにガス化したため、活性炭よりも還元力が低かったと考えられる。

- ④ CaCl₂ と活性炭の混合添加により、単独添加条件よりも高い Pb、Zn 揮散率が得られ、CaCl₂ 添加による塩化揮発と活性炭添加による還元揮発の複合効果が確認された。「CaCl₂ 10% + 活性炭 10%」混合添加により全ての焼却残さについて 95% 以上の Pb 揮散率が得られた。
- ⑤ 還元性雰囲気中で熔融することにより Pb、Zn 揮散率は増加し、ガスによる還元も活性炭等の固形可燃物の添加と同様に、重金属の揮散促進に有効であることが確認された。

第 3 章では、都市ごみ焼却残さ熔融スラグを試験対象として、環境中での Pb 溶出特性を調査するための基礎研究を行った。「試薬添加試験」と「実スラグ試験」の 2 種類の試験を行った。「試薬添加試験」では、実施設の都市ごみ熔融スラグに各種元素の試薬を添加、再熔融して組成の異なるスラグを作製し、それら模擬組成スラグについて溶出試験を行い、スラグ骨格の主要組成と Pb 溶出挙動との関係を系統的に調査した。「実スラグ試験」では、13 施設で採取した都市ごみ熔融スラグについて溶出試験を行い、実施設スラグでの組成の影響を直接検証した。スラグ組成の評価指標としては、SiO₂、CaO 以外も含めた多元系酸化物の塩基性を表現可能な光学的塩基度の適用を試みた。第 3 章で得られた主な知見を以下に示す。

[試薬添加試験]

- ① 酸溶出試験では、Pb を含めた主要な元素の溶出率が光学的塩基度と、塩基度 0.59~0.68 の範囲で正の相関を示した。二成分塩基度、七成分塩基度よりも相関性が高く、光学的塩基度の組成指標としての有用性が示された。元素種による溶出挙動の違いは見られなかったことから、スラグ骨格全体が崩壊、溶出したと考えられた。
- ② 水溶出試験では、スラグの光学的塩基度は溶出液 pH を介して間接的に各元素の溶出挙動に影響を及ぼした。光学的塩基度が高いスラグほど溶出液 pH が高く、溶出液 pH が高いと、主要構成元素は pH 11 以上でアルカリ崩壊を起こして溶出濃度が増加したが、Pb は pH 9~11 において水酸化物等の不溶化領域となるため溶出濃度が低下した。

[実スラグ試験]

- ① 酸溶出試験では、実施設のスラグについても、試薬添加試験と同様に、スラグの光学的塩基度と溶出率の間に正の相関は認められたが、相関性は低下した。Pb の溶出要因を十分に考察するためには、スラグの粒径の違い、Pb 形態の違いも考慮した評価が必要である

と考えられた。

- ② 水溶出試験では、主要構成元素については、相関性が低下したものの試薬添加試験と同様の傾向が見られたが、Pb については溶出濃度が定量下限値未満のslagが多かったため明確な検証はできなかった。
- ③ 土壌からの各元素の溶出挙動は、slagと傾向が異なり、土壌を構成する結晶相の種類と構成に依存した。

第4章では、都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰、土壌を試験対象として、Csの揮散特性を把握するための基礎研究を行った。「Cs添加試験」と「実灰試験」の2種類の試験を行った。「Cs添加試験」では、対象固形物に非放射性Csを添加したものを試験の基材として実験室レベルでの熔融試験を行い、塩化物や可燃物の添加による揮散促進効果、slag塩基度の影響等について調査を行った。「実灰試験」では、放射性Csを含む対象固形物を試験の基材として同様の熔融試験を行い、放射性Csの揮散特性について検証を行った。第4章で得られた主な知見を以下に示す。

[Cs添加試験]

- ① 薬剤未添加条件では、鉱物元素 (Si、Ca、Al、Fe) については揮散は見られなかったが、Csを含むアルカリ金属 (Cs、K、Na) についてはごみ灰で、重金属元素 (Zn、Pb) については土壌で、それぞれ有意な揮散が見られた。ごみ灰中のCl、土壌中の有機分が塩化揮発、還元揮発の揮散剤として作用したためと考えられる。
- ② CaCl₂の添加により、全ての基材においてアルカリ金属の揮散率は増加し、CaCl₂がCs揮散促進効果を有することが示された。アルカリ金属の元素別揮散率は、原子番号が大きい元素ほど高く、[Cs > K > Na] の序列となった。揮散率が高かった高原子番号の元素ほど熔融温度域における塩化物の飽和蒸気圧が高いことから、各アルカリ金属塩化物の蒸気圧の違いに起因した序列であったと考えられる。
- ③ 揮散剤としての効果の序列は [CaCl₂ > NaCl > KCl] となり、揮散促進効果はCaCl₂が最も高かった。NaCl、KClはCaCl₂と比べると飽和蒸気圧が高く、塩化物形態のまま揮散しやすいため、揮散促進効果が低かったと考えられる。
- ④ 活性炭を単独添加しても、アルカリ金属については還元揮発による揮散促進効果が見られなかった。しかし、活性炭をCaCl₂と混合添加することにより、アルカリ金属についても揮散促進効果が発現し、99%以上のCs揮散率が得られた。活性炭の燃焼により試料近傍の酸素分圧が低下し、Csの平衡安定形態がCs₂OからCsClへ移動したため、塩化揮発が

促進されたと考えられる。

- ⑤ 廃塩化ビニルは CaCl_2 と同程度の揮散促進効果を有しており、 CaCl_2 代替の揮散剤として活用可能であることが示された。
- ⑥ 同一の Cl 添加濃度条件下では、塩基度が高いスラグほどアルカリ金属の揮散率は高く、スラグの光学的塩基度とアルカリ金属の揮散率は明確な正の相関を示した。塩基度が増加して塩基性酸化物の比率が増えると、スラグのイオン結合性が高まり、熱膨張率が増加するため、 Cs 原子と非架橋酸素との間の原子間距離が増加してクーロン力が弱まり、 Cs が揮散しやすくなると考えられる。
- ⑦ 高い熔融温度ほど、アルカリ金属塩化物の蒸気圧が高いため、 Cs 揮散率は高かった。

[実灰試験]

- ① CaCl_2 の添加により、全ての基材において放射性 Cs の揮散率が増加し、 CaCl_2 が放射性 Cs に対しても揮散促進効果を有することが検証された。土壌においても高い揮散率が得られ、熔融技術が粘土鉱物に強固に吸着した放射性 Cs に対しても有効な分離技術であり、放射性 Cs の存在形態によらず適用可能であることが示された。アルカリ金属の元素別の揮散率の序列は、非放射性 Cs の場合と同様、[放射性 $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na}$] であった。 ^{134}Cs 揮散率と ^{137}Cs 揮散率はほぼ同値であり、揮散特性の違いは見られなかった。
- ② 活性炭の単独添加による放射性 Cs の揮散率増加は見られなかったが、活性炭を CaCl_2 と混合添加することで、放射性 Cs についても揮散促進効果が発現し、下水灰について 99% 以上の揮散率が得られた。
- ③ 都市ごみ焼却飛灰中の Cl も、 CaCl_2 試薬と同程度の揮散促進効果を有した。飛灰に含まれる CaCl_2 、 NaCl 、 KCl 等の塩化物が揮散剤として有効に作用したためと考えられる。
- ④ 焼却温度域の 900°C 、 $1,100^\circ\text{C}$ 条件では、 CaCl_2 添加による放射性 Cs の明確な揮散促進効果が見られなかった。 Cl_2 は発生していたものの発生量が少なく、また、塩化揮発が固相中 Cs と Cl_2 ガスとの気固反応であり、固相表面及び粒子内での Cl_2 拡散が律速となり遅かったため、塩化揮発が促進されなかったと考えられる。
- ⑤ 土壌分級後の細粒土壌への熔融技術の適用を想定し、土壌の粗粒画分 ($\geq 75 \mu\text{m}$)、細粒画分 ($< 75 \mu\text{m}$) について試験を行ったところ、どちらの画分についても、 CaCl_2 を 20% 添加することで放射性 Cs 揮散率は増加したが、細粒画分の方が揮散率は高かった。細粒画分の方が粒子の比表面積が高いため、 CaCl_2 や Cl_2 ガスとの接触効率が高く、塩化揮発反応が促進されやすかったと考えられる。 CaCl_2 の混合方法の影響は小さかった。

第5章では、3 t/日の溶融テストプラントを用いた試験を行い、Cs分離の実証を行った。非放射性Csを添加した土壌、バイオマス焼却灰、下水汚泥焼却灰及びそれらの混合物を試験対象とし、溶融炉でのCs分離効率及びスラグ、溶融飛灰、排ガスの性状に関する調査を行った。塩化物添加の効果、可燃物である草木類共存の影響について検証すると共に、Cs揮散率99%以上の実証を行った。第5章で得られた主な知見を以下に示す。

- ① CaCl_2 の添加によりCs揮散率は処理対象に関わらず増加し、プラント実証レベルでも CaCl_2 がCsの塩化揮発を促進することが実証された。草木類を含む条件の方がCs揮散率は高く、可燃物の共存による揮散促進効果も確認された。Cs揮散率への影響因子に関する重回帰分析を行い、本試験の条件範囲では、Cl添加率、可燃物比率及び溶融温度の3因子を用いた重回帰式により推定できると推測された。揮散剤と草木類の量を増加させることで、99.9%のCs揮散率が得られた。
- ② BFでのばいじん、アルカリ金属の除去率は高く、ばいじんでは99.9%以上、アルカリ金属で99.99%以上となった。
- ③ 塩化物薬剤を添加したことによるDXNsの顕著な生成は見られず、No.1 BF入口でのDXNs濃度は都市ごみ焼却残さを溶融した場合と同程度の値であった。No.1 BFでは、低レベルではあるがDXNsの再合成が確認された。溶融飛灰中の炭化水素類を炭素源した再合成であったと考えられる。No.2 BFでは、活性炭を吹込んでいないにも関わらず、約75%のDXNsが吸着除去された。本試験で用いた高反応性消石灰がDXNs吸着剤として作用したのではないかと考えられる。
- ④ 二段BFの適用によりCsはNo.1 BF灰に濃縮され、一段BFに対してCs濃縮物の量が1/3～1/4に低減された。No.1 BF灰は、アルカリ金属の塩化物が主体の組成で水溶性が高く、湿式処理（水溶解－固液分離－Cs吸着）による二次濃縮と保管が可能であることが示された。
- ⑤ No.2 BF灰は、X線回折分析の結果から、概ね70～80%が中和生成物である CaClOH 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及び CaCO_3 、残りの20～30%が未反応薬剤の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ であると推定された。揮散剤、融剤と類似の化合物形態であったことから、溶融薬剤の代替として循環利用が可能であることが示された。
- ⑥ スラグからのCs溶出率は、19号試験（酸溶出試験）では6.9～43.6%、46号試験（水溶出試験）では0.02～1.1%であった。

第 6 章では、下水汚泥及び下水汚泥焼却灰を試験対象として、溶融処理におけるリンのスラグ固定化と重金属の揮散分離に関する基礎研究、3 t/日の溶融テストプラントによるリンと重金属の分離に関する実証試験、下水汚泥溶融スラグのリン肥料としての肥効性を調査するための溶出試験、植物生育試験を行った。第 6 章で得られた主な知見を以下に示す。

- ⑦ リンと重金属の分離に関する基礎試験では、下水汚泥焼却灰に対しては、塩化揮発による分離が有効であった。下水汚泥を直接溶融する実操業においては、下水汚泥に含まれる有機成分の還元揮発効果で重金属と共にリンの一部も揮散してしまうため、高効率分離するには、炉内の汚泥燃焼部の還元性雰囲気弱めることが肝要であることが示された。また、スラグの塩基度を高めることで、重金属の分離効率を高められることが分かった。
- ⑧ プラント実証試験では、溶融炉のコーナ空気比率を高め、汚泥燃焼部に空気を直接吹込むことで、炉内の汚泥燃焼部の還元性雰囲気弱め、重金属の揮散率を 90%以上に維持したままでリンの揮散率を 10%未満に抑え、リンと重金属を高効率に分離できることができた。
- ⑨ 溶融スラグのリン肥効特性に関する溶出試験では、下水汚泥溶融スラグはリンの水溶性が低く肥効性が長期に渡り継続し、またクエン酸等の根酸に対する溶解性が高いことから、緩効性リン肥料に適する性状を有していることが示された。
- ⑩ 植物生育試験では、肥効性は市販のリン肥料（過リン酸石灰）と同程度であり、環境安全性も高かったことから、リン肥料としての適用に問題がないことが確認された。

本論文の研究において、溶融技術は重金属、アルカリ金属の揮散分離機能を高度化することで、3 ケースの元素分離を活用する資源循環システムに対して有望な技術となることが示された。

我が国では、資源の循環利用について、環境政策として 2000 年に定められた循環型社会形成推進基本法に基づき、3R 政策が推進されてきた。本年 5 月 15～16 日には、伊勢志摩サミットに先立ち、富山市で G7 環境大臣会合が開催され、議題の一つとして「資源効率性・3R」が取り上げられて「富山物質循環フレームワーク」が採択された。G7 として、持続可能な開発目標（SDGs）及びパリ協定の実施に向け、資源効率性向上・3R 推進に関する共通ビジョンを掲げ、協力して具体的な野心的行動に取り組むという強い意志を示した国際的枠組となっている。今後、このフレームワークを踏まえ、循環型社会形成推進基本計画の次期見直し（2018 年春に閣議決定見直し）への反映や食品ロス・廃棄物対策等といった形で国内政策へ

展開される予定となっている。

一方、欧州では、近年、資源効率や循環経済に関する画期的な政策展開が見られる¹⁾。昨年12月2日、欧州委員会は **Circular Economy Strategy: closing the loop – An EU action plan for the Circular Economy** と題する **Circular Economy** に関するアクションプランを発表した。**Circular Economy (CE)** とは、①貴重な資源の有効利用と再使用・再生利用等の一層の推進による資源の損失の防止、②資源の再生利用等の方向性に基づいた新しいビジネスモデルの構築、③雇用の創出と経済の成長、④環境配慮型の製品設計と産業振興の相互協力を通じた廃棄物ゼロの実現、⑤温室効果ガスと環境への負の影響の削減等を包含する考え方であり、単なるリサイクルベースの循環型社会を作ろうというのではなく、「廃棄物処理業」起点の発想から転換し、循環をもとにした社会システムに付加価値を生み出させ経済活性を図ろうとする新しい試みであると考えられる。今後、世界各国の資源政策、環境政策の方向性に影響を与える考え方であると思われる。

人間が利便性を指向し、製品の高機能化、小型化が追及される現在、廃棄物は多様な元素から構成される多成分系素材となっている。その資源再生利用を高効率に行うためには、物理的な分離プロセスだけでは限界があり、化学的もしくは熱化学的なプロセスが必要となる。溶融技術は、様々な組成を有する多成分系素材から特定の元素群を選択的に分離することができ、上記の3R政策、CE政策を実現する上で、一翼を担いうる技術であると考えられる。今後、更に、溶融システムでの多成分系素材の物理化学特性について理解を深めるべく研究開発を進め、溶融技術を単なる「無害化処理技術」ではなく、「高度元素分離技術」として持続可能な社会の構築に必要とされるレベルに高めていきたい。

【第7章 参考文献】

- 1) 一般社団法人廃棄物資源循環学会：平成28年度 日本LCA学会、**Circular Economy** 研究会、**MRS-J** サステナビリティ研究会、エコマテリアルフォーラム、廃棄物資源循環学会 共同企画セミナー「3Rと資源効率、**Circular Economy** について」資料 (2016)

謝辞

本論文は、株式会社クボタ KR-PT 及び水・環境総合研究所において、2008～2016 年に行いました研究成果の一部をまとめたものです。

本論文を取りまとめるに際して、岡山大学大学院 環境生命科学研究科 循環型社会形成学講座 環境計測制御学 教授 川本 克也 博士には、全体構成を考える段階から一貫して熱心なご指導、ご鞭撻を賜り、大変お世話になりました。特に、第 5 章のプラント実証試験の遂行におきましては、多くのご指導を頂きました。心から感謝いたします。

岡山大学大学院 環境生命科学研究科 循環型社会形成学講座 廃棄物マネジメント学 教授 藤原 健史 博士、岡山大学環境理工学部 環境物質工学科 セラミックス材料学研究室 教授 難波 徳郎 博士には、本論文の審査をしていただき、適切なお助言とご指導を賜りました。深く感謝いたします。難波 博士には、本論文の各章で塩基度の評価指標として用いた光学的塩基度について丁寧にご指導頂きました。重ねて感謝いたします。

学生時代に、研究者としての基本をご指導頂きましたのは、京都大学大学院 工学研究科 環境地球工学専攻 日下 英史 博士（現 エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻 助教）でした。当時のご指導が、現在の礎となっております。深く感謝いたします。

入社してから、廃棄物処理に関わる研究開発を行う上で、進むべき方向性及び廃棄物を対象とする実験の基礎をご指導して頂きましたのは、古角 雅行 博士でした。多様な物質が混在する廃棄物の熱処理に関する研究開発に対し、現象の本質を適切に見極めるための計画立案から実験方法、分析方法、結果の解析まで、懇切丁寧なご指導をして頂き、妥協せずに真実を追求していく研究者としてのあるべき姿を教えてくださいました。深く感謝いたします。

株式会社クボタ 阿部 清一 博士（現 杵築技術士事務所）、上林 史朗 氏には、入社から一貫して溶融技術の研究開発者の大先輩として、直接的にご指導をして頂きました。私が計画した未熟な実験に対して、適切なアドバイスをしつつ、温かく見守って頂くことで、主体的に研究を行い貴重な経験を積むことができました。深く感謝いたします。

第 5 章のプラント実証試験の遂行及び除染土壌等の減容処理としての溶融技術の開発におきましては、国立研究開発法人国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター センター長 大迫 政浩 博士、同 基盤技術・物質管理研究室 室長 倉持 秀敏 博士、水原 詞治 博士（現 龍谷大学 理工学部 環境ソリューション工学科 助教）、野村 和孝 博士（現 株式会社日立パワーソリューションズ）、由井 和子 博士に適切なお指導、ご助言、多大なご尽力を頂きました。深く感謝いたします。

各章の試験での化学分析におきましては、民間の分析会社の方々に大変お世話になりまし

た。株式会社島津テクノリサーチ 梅津 令士 氏、日本検査株式会社 舟橋 孝 氏、山本 栄二 氏には適切なアドバイスと多大なご尽力を頂きました。深く感謝いたします。

各章の基礎試験、プラント実証試験の遂行に際しては、株式会社クボタ 水・環境総合研究所の上司、同僚の方々に大変お世話になりました。特に、電気マッフル炉を用いた基礎試験におきましては、田島 博 氏（現 退職）、富永 一樹 氏に、また、テストプラントを用いた実証試験におきましては、吉岡 洋仁 氏、西村 和基 氏、寶正 史樹 氏に多大なご尽力を頂きました。深く感謝いたします。

最後に、仕事と家庭の両立が大変な中で常に温かくサポートしてくれた妻・純子、将棋の勉強をしながら私を毎晩鼓舞してくれた長男・大樹、優しい笑顔と可愛い言葉で私にいつも元気をくれた長女・優花、そして遠くから見守ってくれた両親、兄弟の存在が支えとなり、本論文を完成させることができました。感謝いたします。ありがとう。

関連発表論文リスト

【審査付き投稿論文】

- 1) 釜田陽介、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融に伴う都市ごみ及び下水汚泥焼却灰中セシウムの揮散特性に関する基礎研究、環境放射能除染学会誌、Vol. 2、No. 1、pp. 3-11 (2014)
- 2) 釜田陽介、阿部清一、川本克也、由井和子、倉持秀敏、大迫政浩：溶融技術による土壤等からのセシウム熱分離に関するプラント実証試験評価、環境放射能除染学会誌、Vol. 3、No. 2、pp. 49-64 (2015)
- 3) 釜田陽介、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：廃棄物溶融スラグからの鉛溶出挙動に及ぼすスラグ組成の影響、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol. 26、pp. 49-60 (2015)

【投稿論文】

- 1) 阿部清一、釜田陽介、川本克也、倉持秀敏、大迫政浩：溶融技術による土壤等からのセシウム熱分離に関する試験研究及びFS評価、粘土科学、Vol. 54、No. 1、pp. 1-11 (2015)

【口頭発表】

- 1) 釜田陽介、倉田雅人、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融スラグからの鉛溶出挙動に及ぼす未燃炭素の影響、第19回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 639-641 (2008)
- 2) 釜田陽介、加納弘也、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融スラグからの鉛溶出挙動に及ぼすガラス構造の影響、第19回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp. 642-644 (2008)
- 3) 釜田陽介、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融スラグのガラス骨格組成と鉛溶出挙動との関係（実験的検討）、第20回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 377-378 (2009)
- 4) 釜田陽介、加納弘也、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融スラグのガラス骨格組成と鉛溶出挙動との関係（実炉スラグによる検証）、第20回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 379-380 (2009)
- 5) 釜田陽介、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融スラグの結晶性と鉛溶出挙動との関係、第21回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 405-406 (2010)
- 6) 釜田陽介、田島博、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：スラグ中の微量成分が溶融処理性、スラグ安全性に及ぼす影響、第22回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 369-370 (2011)
- 7) 釜田陽介、浜上博功、寶正史樹、上林史朗、阿部清一：溶融スラグと環境土壌との各種

- 元素溶出挙動の比較、第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 375-376 (2011)
- 8) 釜田陽介、立道隆幸、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融炉内における処理物中塩化物、可燃物濃度と重金属揮散率との関係、第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 411-412 (2010)
 - 9) 釜田陽介、吉岡洋仁、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融炉の熱化学分離機能を活用したセシウム、リンに関する実験的検討、第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 519-520 (2011)
 - 10) 阿部清一、上林史朗、佐藤淳、釜田陽介、西村和基：回転表面溶融炉における放射性セシウムの挙動調査、第 1 回環境放射能除染研究発表会要旨集、pp. 48 (2012)
 - 11) 釜田陽介、西村和基、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融技術を用いたセシウム揮散分離におけるセシウム分離効率の向上に関する実験的検討、第 1 回環境放射能除染研究発表会要旨集、pp. 103 (2012)
 - 12) 釜田陽介、西村和基、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融技術による除染土壌からのセシウム分離に関する実験的検討、第 1 回環境放射能除染研究発表会要旨集、pp. 104 (2012)
 - 13) 釜田陽介、吉岡洋仁、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融技術による都市ごみ焼却残さ、下水汚泥、土壌からのセシウム分離、第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 251-252 (2012)
 - 14) 釜田陽介、吉岡洋仁、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：土壌溶融スラグからのセシウムなどアルカリ金属の溶出挙動、第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 461-462 (2012)
 - 15) 釜田陽介、西村和基、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融技術におけるセシウム揮散促進剤としての廃塩ビの適用、第 2 回環境放射能除染研究発表会要旨集、pp. 62 (2013)
 - 16) 釜田陽介、西村和基、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融飛灰中セシウムの水溶解性に関する実験的検討、第 2 回環境放射能除染研究発表会要旨集、pp. 158 (2013)
 - 17) 釜田陽介、吉岡洋仁、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融技術による除染廃棄物からの Cs 分離における添加金属元素種の影響、第 24 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 465-466 (2013)
 - 18) 釜田陽介、寶正史樹、吉岡洋仁、上林史朗、阿部清一：溶融を用いた Cs 分離における溶融飛灰の揮散促進剤としての循環利用に関する実証、第 24 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 577-578 (2013)
 - 19) 釜田陽介、寶正史樹、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融を用いたセシウム分離におけ

- る添加薬剤の最適化に関する基礎研究、第 3 回環境放射能除染研究発表会要旨集、pp. 60 (2014)
- 20) 釜田陽介、吉岡洋仁、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融システムへの二段バグフィルタの導入によるセシウム濃縮率向上の検証、第 3 回環境放射能除染研究発表会要旨集、pp. 130 (2014)
 - 21) 釜田陽介、佐藤淳、上林史朗、阿部清一：溶融技術を用いた Cs 分離における添加薬剤の組合せに関する基礎研究、第 25 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 377-378 (2014)
 - 22) 釜田陽介、阿部清一、倉持秀敏、大迫政浩：溶融による土壌、バイオマス焼却灰等からの放射性セシウムの分離に関する基礎研究、第 4 回環境放射能除染研究発表会要旨集、pp. 30 (2015)
 - 23) 釜田陽介、阿部清一、倉持秀敏、大迫政浩：溶融による放射能汚染廃棄物からの放射性セシウムの分離に関する基礎研究、第 26 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集、pp. 383-384 (2015)
 - 24) 釜田陽介：溶融技術による様々な固形物からのセシウム高効率分離、環境放射能除染学会第 11 回講演会、pp. 34-54 (2016)
 - 25) 釜田陽介、佐藤淳、上林史朗、阿部清一、倉持秀敏、大迫政浩：溶融技術による除染廃棄物焼却残さからのセシウムの熱分離に関する研究、第 26 回環境工学総合シンポジウム 2016 講演論文集、pp. 177-180 (2016)
 - 26) 釜田陽介、阿部清一、倉持秀敏、大迫政浩：溶融技術による除染廃棄物の減容化に関する基礎研究、第 5 回環境放射能除染研究発表会要旨集、pp. 10 (2016)

