

# 発泡性水ガラスによる都市ゴミ焼却灰の無害化と有効利用

露本伊佐男・内川 浩

金沢工業大学工学部環境系, 921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘 7-1

## Recycle of Incineration Ash of Urban Waste Using Foam Water Glass

Isao TSUYUMOTO and Hiroshi UCHIKAWA

Division of Environmental Engineering, Kanazawa Institute of Technology,  
7-1, Ohgigaoka, Nonoichi-machi, Ishikawa-gun, Ishikawa 921-8501

**Incineration ash of urban waste was heat-treated at 900°C with a foam water glass prepared from NaOH, NaF and Si. The treatment was found to suppress elution of hazardous heavy metals from the ash and simultaneously to decrease the dioxins in the ash. The fluorescence X-ray absorption fine structure (XAFS) measurement indicated that a trace amount of Cr (VI) in the fly ash transformed into a different valence upon treatment. Mortar specimens from the treated bottom ash showed satisfactory strengths and humidity-conditioning properties.**  
[Received April 25, 2002; Accepted November 6, 2002]

**Key-words:** Incineration ash, Waste, Water glass, Foam, Recycle, Mortar, Humidity conditioning

### 1. 緒 言

国内で排出される一般廃棄物は年間約5000万トンに上り、その内8割弱が焼却処理され、年間約1300万トンが最終処分場に埋め立てられている。これら廃棄物をリサイクルし、建設材料などの有価物に転換できれば、最終処分場の不足、天然資源の枯渇といった問題を一挙に解決できる。こうした取り組みの一つとして、セメント原料に都市ゴミ焼却灰、下水汚泥を用いた“エコセメント”が開発され、既に市販されている<sup>1),2)</sup>。セメントの国内需要は年間約6500万トンであり、その約4分の1の粘土質原料が必要とされるが、粘土質原料代替品として国内で排出される焼却灰をすべて用いることは不可能に近い。

一方、近年、ガス化熔融炉、灰熔融炉などが徐々に普及し、従来の焼却灰に代わって熔融スラグの排出が漸増している。熔融スラグはコンクリート骨材としての利用も試みられているが、ガラス質が多くセメントとの付着力が弱いことや<sup>3)</sup>、一部のスラグは膨張する性質を有することが指摘されており<sup>4)</sup>、天然骨材の代替品として利用する際、細骨材の40%が上限であるとの報告もある<sup>5)</sup>。また、ガス化熔融炉自体は運転に高度な技術が必要とされる上、運転コスト、メンテナンスの手間などの面で難点があるとされている。

著者らの研究グループではこれまでに、廃棄物有効利用の研究の一環として、廃棄物起源のエコセメントと熔融下水スラグを細骨材としたモルタルを調製し、セメント/骨材界面における元素分布などの微細構造などを報告してきた<sup>6)</sup>。その結果、熔融下水スラグの表面が平滑なために強度低下が著しいこと、熔融下水スラグ中の化学成分がセメントの水和に影響を与えないことなどを報告してきた。

更に、これとは独立して、廃シリコンを原料として、80°C以上で発泡性を有する特殊な水ガラスを合成することに成功した<sup>7)</sup>。水ガラスと焼却灰を混合することにより、焼却灰中の重金属類の溶出を抑制する技術が既に提案されている<sup>8)</sup>。

本研究では、発泡性水ガラスを用いた焼却灰の無害化処理技術の確立、及び焼却灰処理物の吸水性を生かして細骨材として活用した保水性ブロックの開発を目的とした。本稿では、ダイオキシン類及び有害重金属の無害化処理と、焼却灰処理物から調製したモルタルブロックの強度、保水性能について報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試 料

発泡性水ガラスは既報に従って調製した。すなわち、NaOH 150 g, NaF 20 g を水1000 ml に溶解し、Si 塊状150 g を入れて20°C以上に保つとH<sub>2</sub>を発生しながら激しく反応し、粘性のある黄色透明な水ガラスが得られる。この水ガラスは80°C以上で激しく発泡して固化する。

都市ゴミ焼却灰はボトムアッシュ、フライアッシュとも石川県内都市部の地方自治体から提供を受けたものを使用した。ボトムアッシュはふるい分け、粒径5 mm以下の物のみを使用した。

ボトムアッシュは重量比で5%、フライアッシュは重量比で10%の発泡性水ガラスと混合し、電気炉中、900°Cで30 min 熱処理した。昇温速度は5°C/minとした。混合した発泡性水ガラスの固形成分は約40%である。

セメントは標準ポルトランドセメントを使用し、ボトムアッシュ処理物を細骨材として、フライアッシュ処理物を混和材として、160 mm × 40 mm × 40 mm のモルタル供試体を調製した。水/セメント比は0.4とした。

#### 2.2 重金属類溶出試験、及びダイオキシン類測定試験

重金属類の溶出試験は環境庁告示第13号に基づいて行った。溶出液中のHgは環境庁告示59号付表1に、Cd, Pb, Cr(VI), As, SeはJIS K 0102に基づいて計量した。また、酸性雨を想定して、溶出試験は中性条件に加え、pH 4の酸性条件でも行った。

ダイオキシン類は厚生省告示第192号特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法別表第一に基づいて測定し、毒性等価量 (TEQ) を算出した。

#### 2.3 蛍光 XAFS 測定

発泡性水ガラス処理による重金属の化学状態の変化を明らかにするため、高輝度光科学研究センター (SPring-8) のビームライン (BL38B01) を利用してCrのK吸収端の蛍光 XAFS 測定を行った。処理前後のフライアッシュを試料に用い、標準試料としてCr(OH)<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, CrO<sub>3</sub>を用いた。

#### 2.4 モルタル強度試験

モルタル供試体 (160 mm × 40 mm × 40 mm) を用い、JIS R 5201に基づき、材齢28 dにおける圧縮強度、曲げ強度を測

定した。比較のため標準砂を原料として水/セメント比0.5のモルタル強度も測定した。

## 2.5 保水性試験

モルタル供試体 (40 mm×40 mm×10 mm) を用い、20°C、湿度90%で24 h 吸湿させた後、20°C、湿度50%で24 h 放湿させ、吸放湿による重量変化をモニターした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 重金属溶出試験、及びダイオキシン類測定試験

発泡性水ガラスと混合して900°Cで30 min 熱処理することにより、フライアッシュ、ボトムアッシュとも、粒子が白色ガラスで包含された外観を呈する処理物を得た。

処理前後のフライアッシュ、ボトムアッシュの蛍光X線による組成分析結果を表1に、ボトムアッシュ、フライアッシュの重金属類の溶出試験の結果をそれぞれ表2、表3に示す。ボトムアッシュの場合は、pH4の条件でSeが検出された以外は、処理前後とも、有害重金属の溶出は観察されなかった。フライアッシュの場合は、処理前にHg, Pbが土壤環境基準だけでなく、産業廃棄物埋立基準まで上回っているのに対し、処理後は両環境基準を満たすレベルまで減少している。pH4の条件ではCd, Seが溶出しているが、産業廃棄物埋立基準を下回っている。

以上より、発泡性水ガラスを混合して熱処理することにより、重金属類の溶出を抑制できることが確認できた。これは発泡性水ガラスより生成した酸化ケイ素の骨格中に重金属類が固溶される形で固定されるためだと考えられる。これら処理物を更にセメントで固めてブロックとすることにより、重金属の環境中への溶出の可能性を、より小さくすることができる。

次に、処理前後におけるダイオキシン類含有量の測定結果を表4に示す。処理前に4900 pg-TEQ/gだったものが、処理により28 pg-TEQ/gと飛躍的に低減された。これは国内におけ

Table 1. Content (%) of the Fly Ash and the Bottom Ash before and after the Treatment

	Fly ash		Bottom ash	
	Before	After	Before	After
SiO <sub>2</sub>	13.2	18.7	23.2	26.0
CaO	15.1	16.7	18.1	25.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	10.2	12.4	12.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1	1.3	5.2	5.7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.6	2.0	3.8	5.1
Na <sub>2</sub> O	4.1	4.9	2.5	3.5
MgO	2.5	2.9	2.6	2.6
K <sub>2</sub> O	2.7	3.0	1.1	1.1
Cl	6.2	6.5	0.56	0.77
SO <sub>3</sub>	2.3	2.6	0.31	0.41
TiO <sub>2</sub>	0.76	0.85	0.76	1.0
ZnO	0.23	0.23	0.10	0.19
PbO	0.019	0.020	0.010	0.020
BaO	-	0.037	0.077	0.11
MnO	0.024	0.028	0.059	0.071
CuO	0.024	0.029	0.033	0.060
SrO	0.021	0.023	0.027	0.039
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.011	0.015	0.020	0.028
NiO	0.0052	0.0043	0.0091	0.015
WO <sub>3</sub>	-	-	0.012	0.015
CO <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.010	0.0067	-	0.017
CO <sub>2</sub>	41.4	29.9	29.0	15.7
Br	0.016	0.018	-	-

る土壤環境基準値1000 pg-TEQ/gを十分に下回っている。本研究で用いた発泡性水ガラスについては、Takedaらにより芳香族塩素化合物のデノボ合成を抑制する効果が報告されている<sup>9)</sup>ことから、ダイオキシン類低減のメカニズムについては、

Table 2. Elution Test for the Bottom Ash before and after the Treatment (mg/l)

	Before treatment	After treatment pH 7	After treatment pH 4	Environmental quality standards for soil	Standards for landfill disposal
Total Hg	ND	ND	ND	< 0.0005	< 0.005
Cd	ND	ND	ND	< 0.01	< 0.3
Pb	ND	ND	ND	< 0.01	< 0.3
Cr (VI)	ND	ND	ND	< 0.05	< 1.5
As	ND	ND	ND	< 0.01	< 0.3
Se	ND	ND	0.001	< 0.01	< 0.3

Table 3. Elution Test for the Fly Ash before and after the Treatment (mg/l)

	Before treatment	After treatment pH 7	After treatment pH 4	Environmental quality standards for soil	Standards for landfill disposal
Total Hg	0.0009	ND	ND	< 0.0005	< 0.005
Cd	0.056	ND	0.003	< 0.01	< 0.3
Pb	0.74	ND	ND	< 0.01	< 0.3
Cr (VI)	ND	ND	ND	< 0.05	< 1.5
As	ND	ND	0.039	< 0.01	< 0.3
Se	0.009	0.009	ND	< 0.01	< 0.3

Table 4. Dioxin Content of the Fly Ash before and after the Treatment. Concentrations Below Quantitation Limit and Over Detection Limit are Shown in Parenthesis

	TEF	Before treatment		After treatment	
		Concentration (pg/g)	TEQ (pg-TEQ/g)	Concentration (pg/g)	TEQ (pg-TEQ/g)
Polychlorodibenzoparadiioxin					
2,3,7,8-T4CDD	1	370	370	1.6	1.6
1,2,3,7,8-P5CDD	1	1500	1500	3.2	3.2
1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.1	960	96	8.2	0.82
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.1	1300	130	1.2	0.12
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.1	1000	100	3.4	0.34
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.01	3600	36	59	0.59
1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDD	0.0001	2800	0.28	780	0.08
Total PCDDs			2200		6.8
Polychlorodibenzofuran					
2,3,7,8-T4CDF	0.1	1100	110	7.6	0.76
1,2,3,7,8-P5CDF	0.05	2600	130	24	1.2
2,3,4,7,8-P5CDF	0.5	3100	1600	17	8.5
1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.1	2400	240	18	1.8
1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.1	2400	240	26	2.6
1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.1	280	28	ND	0
2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.1	1600	160	27	2.7
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.01	3700	37	250	2.5
1,2,3,4,7,8,9-H7CDD	0.01	570	5.7	57	0.57
1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDD	0.0001	760	0.076	1300	0.13
Total PCDFs			2600		6.8
Coplanar-polychlorobiphenyl					
3,4,4',5'-T4CB	0.0001	210	0.021	0.9	0.000090
3,3',4,4'-T4CB	0.0001	720	0.072	13	0.0013
3,3',4,4',5'-P5CB	0.1	790	79	1.9	0.19
3,3',4,4',5,5'-H6CB	0.01	310	3.1	(1.4)	0
2',3,4,4',5'-P5CB	0.0001	88	0.0088	(0.5)	0
2,3',4,4',5'-P5CB	0.0001	390	0.039	16	0.0016
2,3,3',4,4'-P5CB	0.0001	470	0.047	6.3	0.00063
2,3,4,4',5'-P5CB	0.0005	83	0.042	(0.3)	0
2,3',4,4',5,5'-H6CB	0.00001	180	0.0018	2.3	0.000023
2,3,3',4,4',5'-H6CB	0.0005	430	0.22	2.0	0.0010
2,3,3',4,4',5',5'-H6CB	0.0005	200	0.10	ND	0
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB	0.0001	260	0.026	(0.9)	0
non-orthoPCBs		2000	82	17	0.19
mono-orthoPCBs		2100	0.48	28	0.0033
Total Coplanar PCBs		4100	83	45	0.19
Total (PCDDs+PCDFs+PCBs)			4900		28

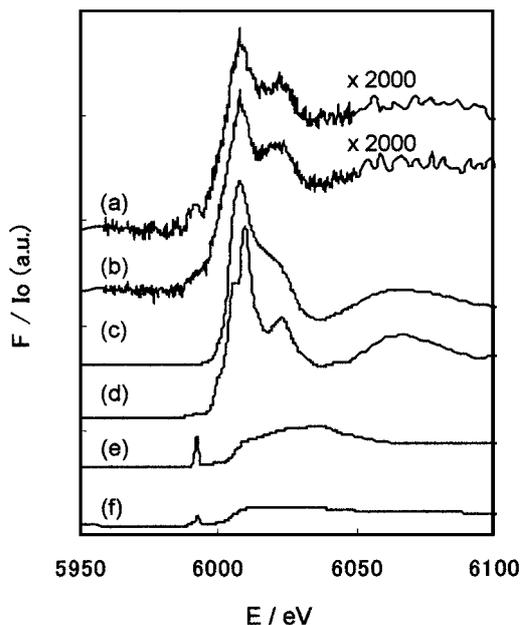


Fig. 1. Near-edge spectra from Cr K-edge of (a) untreated fly ash, (b) treated fly ash, (c) Cr(OH)<sub>3</sub>, (d) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (e) Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, and (f) CrO<sub>3</sub>.

熱による分解に加え、ダイオキシン類の分解生成物である有機塩素化合物を水ガラスが捕捉し、分解生成物からダイオキシン類への再合成（デノボ合成）を抑制する効果があるためではないかと推定している。

3.2 蛍光 XAFS 測定による Cr の状態分析

図 1 にフライアッシュの処理前後及び標準試料の蛍光 XAFS スペクトルを示す。Cr 含有量が決定されている標準ポルトランドセメントの吸収端高さと比較したところ、焼却灰中の Cr の濃度は約 30 ppm と見積もられた。標準試料との比較から 5992 eV 付近のピーク、及び 6030~6040 eV のブロードなピークが 6 価の Cr によるものである<sup>10)</sup>。処理前のスペクトルには 6 価の Cr によるピークがわずかに観察されているが、処理後にはこれらのピークが消滅することがわかった。この結果は、処理により 6 価の Cr が他の価数に変化することを示しており、発泡性水ガラス処理後は 6 価の Cr が他の価数の状態で酸化ケイ素の骨格中に固溶状態で固定されているものと考えられる。一般に、熔融したガラスに K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> など 6 価の Cr を混合すると、Cr は 3 価に変化して緑色を呈し、緑色の色ガラスとなることが知られている。本実験結果は、同様のプロセスで 6 価の Cr が無害化、固定されていることを示すものである。

廃棄物からの重金属の溶出抑制の方策として、これまでにキレート剤の添加<sup>11)</sup>、セメント及び炭酸アルカリ塩の添加<sup>12)</sup>などが検討されている。しかし、キレート剤は長期にわたる安定性に難点があり、二硫化炭素やチウラムの発生の可能性が指摘されている。セメント及び炭酸アルカリ塩の添加ではダイオキシン類の低減は不可能である。本研究で用いた発泡性水ガラス添加による熱処理は重金属の固定、ダイオキシン類の分解を同時に行うことができ、他にない特長を有している。

セメント、ボトムアッシュ処理物、フライアッシュ処理物、標準砂の配合比と材齢 28 d における圧縮強度、曲げ強度を表 5 に示す。単位体積中のセメントの配合量が減るに従って、また細骨材に占めるボトムアッシュ処理物が増加するに従

Table 5. Compressive and Bending Strengths of the Mortar Specimens at the Age of 28 d

Cement	Binder		Aggregate		Water /Cement	Bending strength (N / mm <sup>2</sup> )	Compressive strength (N / mm <sup>2</sup> )
	Fly ash	Bottom ash	Bottom ash	Sand			
1				3	0.5	7.5	47.2
1		0.5	0.5		0.4	5.9	38.1
1		1			0.4	4.4	28.6
0.9	0.1	1			0.4	4.5	23.6
1		1	1		0.4	4.7	27.7

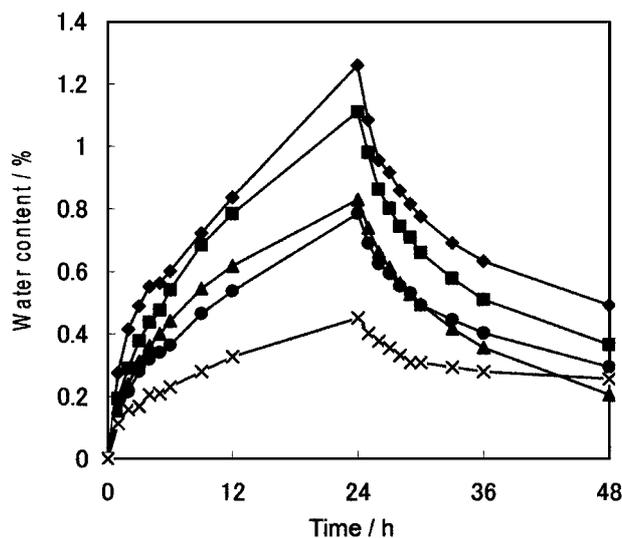


Fig. 2. Behavior of water absorption and desorption of mortar specimens from incineration ashes. Mixing ratios of cement, sand, bottom ash, and fly ash are ◆ : 1 : 0 : 1 : 0, ■ : 1 : 0 : 0.9 : 0.1, ▲ : 1 : 0.5 : 0.5 : 0, ● : 1 : 0.5 : 0.4 : 0.1, × : 1 : 3 : 0 : 0.

て、曲げ強度、圧縮強度は低下した。セメントとボトムアッシュの配合比率が 1 : 1 のもので、圧縮強度、曲げ強度とも透水性インターロッキングブロックの強度基準（JASS 7M101 曲げ強度 3.0 N/mm<sup>2</sup>、圧縮強度 17 N/mm<sup>2</sup>）を上回ることができた。また、細骨材の 50% にボトムアッシュを用い、残りの 50% に標準砂を用いたセメント/細骨材比が 1 のものは、普通インターロッキングブロックの強度基準（JASS 7M101 曲げ強度 4.9 N/mm<sup>2</sup>、圧縮強度 32 N/mm<sup>2</sup>）を上回ることができた。このようにセメント、標準砂の配合比を調整することにより所望の強度を発現できることが分かった。更にセメント内割で 10% のフライアッシュ処理物を添加したモルタルも、フライアッシュ処理物を添加しないモルタルとほぼ同じ圧縮強度、曲げ強度を発現することが分かった。これは、これまで埋立処分に苦慮していたフライアッシュの新しい有効利用経路を開拓するものである。

図 2 に吸放湿特性の試験結果を示す。細骨材としてボトムアッシュ処理物を 100% 使用したモルタルブロックが最も吸放湿特性に優れていることが分かった。ボトムアッシュの配合割合が減少するにつれ、吸放湿量も減少した。これはボトムアッシュ処理物が多孔質で吸水性を有することを反映したものである。ボトムアッシュ処理物を細骨材に用いたモルタルブロックは保水性が高いことが確認できた。

4. 結 言

本研究では、発泡性水ガラスを利用した都市ゴミ焼却灰の無

害化と有効利用について検討した。以下に得られた知見をまとめる。

(1) 発泡性水ガラスを都市ゴミ焼却灰（ボトムアッシュ、フライアッシュ）に混練して900°Cで焼成することにより、重金属の溶出抑制、ダイオキシン類の低減ができることが確認できた。

(2) 蛍光 XAFS 測定によりフライアッシュ中の微量クロムの状態分析を行ったところ、発泡性水ガラス処理により6価クロムの含有量が減少することを見いだした。

(3) ボトムアッシュ及びフライアッシュの発泡性水ガラス処理物をそれぞれ骨材、混和材としてモルタルブロックを作製したところ、配合比を調整することによりインターロッキングブロックとして使用可能な強度を発現することが分かった。

(4) ボトムアッシュ及びフライアッシュ処理物をそれぞれ骨材、混和材として用いたモルタルブロックは通常モルタルよりも保湿性に優れていることが確認できた。

謝 辞 蛍光 XAFS 測定に関しては財団法人高輝度光科学研究センターの谷田 肇博士、宇留賀朋哉博士に協力を賜りました。試料調製については京都大学大学院工学系研究科・高岡昌輝氏に指導を賜りました。また、試料の一部は株式会社トラストライフの尾崎 健氏に提供頂きました。ここに記して謝意を表します。

#### References

- 1) Uchikawa, H. and Obana, H., *World Cement*, Vol. 26, pp. 33-40 (1995).
- 2) Uchikawa, H. and Hanehara, S., "Waste Materials and Industrial By-Product in Concrete Manufacturing," Noyer Publications (1997) pp. 430-553.
- 3) Momonoi, K., *Kankyo-Gijutsu*, Vol. 20, pp. 29-34 (1991) [in Japanese].
- 4) Shirako, S., Soyama, T., Hanashima, M. and Tanaka, M., *J. Jpn. Soc. Waste Management Experts*, Vol. 9, pp. 133-140 (1998) [in Japanese].
- 5) Koshikawa, S., Itoh, Y., Satoh, J. and Kaneko, T., *Concrete Research and Technology*, Vol. 11, No. 2, pp. 39-47 (2000) [in Japanese].
- 6) Tsuyumoto, I. and Uchikawa, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 100, pp. 534-40 (2002).
- 7) Tsuyumoto, I. and Uchikawa, H. to be submitted.
- 8) Nomura, T. and Uekita, M., Kokai-Tokkyo-Koho, Heisei 8-24819 (1996) [in Japanese].
- 9) Yamasaki, Y., Takaoka, M., Takeda, N. and Fujiwara, T., Proc. Ann. Conf. Jpn. Soc. Waste Management Experts, Vol. 809, pp. 11 (2000).
- 10) Lee, J. F., Bajt, S., Clark, S. B., Lamble, G. M., Langton, C. A. and Oji, L., *Physica B*, Vol. 208 & 209, pp. 577-578 (1995).
- 11) Sakanakura, H., Sugano, K., Matsuo, T., Matsufuji, T. and Tanaka, N. *Jpn. Soc. Waste Management Experts*, Vol. 10, pp. 187-195 (1999) [in Japanese].
- 12) Kakimoto, K., Nakano, Y. and Kato, Y., *J. Jpn. Soc. Waste Management Experts*, Vol. 13, pp. 41-45 (2002) [in Japanese].