

焼却灰再生製品の重金属溶出特性の明確化と焼却灰資源化物の最適な有効利用方法の選定

廃棄物・有害物管理工学研究室 三上 純
指導教官 小松俊哉 藤田昌一 姫野修司

1. はじめに

天然資源の消費抑制と環境負荷の低減により、持続的な発展が可能な循環型社会の構築を目指した環境基本法が平成 5 年に制定され、これをより実効あるものとするため、平成 12 年には廃棄物処理の優先度を定めた循環型社会形成推進基本法が成立し、廃棄物の適正処理から資源の有効利用に対する気運が高まりつつある。こうした潮流の中、一般廃棄物焼却灰についても、これまでの焼却中間処理・埋立最終処分といった単一的な処理体系から、溶融・焼成固化法、セメント化法に代表される資源化技術の普及が進みつつある。これらの技術を用いて製造されたスラグ、焼成物、再生セメントなどの資源化物は、原姿のまま路盤材などに利用する一次資材分野、コンクリート製品などに成型して利用する二次資材分野で有効利用が行われている。しかし、再生製品中に含まれる重金属の溶出に伴う環境汚染が懸念されており、有効利用の促進を妨げている。そのため、再生製品の環境安全性を適切に管理することが求められている。

現在の再生製品に対する環境安全性管理は、一次資材、二次資材ともに環境庁告示 46 号法による溶出試験(以下、46 号法)を用いて土壤環境基準値により評価が行われている。46 号法試験は、抽出操作が簡便で再現性が優れている点など、有用なスクリーニング試験ではあるが、溶媒に酸緩衝能のない蒸留水を使用し、初期 pH 以降は pH を無制御で行う溶出試験であることから、アルカリ成分を多量に含有する試料においては、溶出液の pH が大きくアルカリ側に偏り、Cd など陽性元素の溶出性を過小評価する危険性が指摘されている¹⁾。また、平成 12 年の「土壤汚染に関わる環境基準の項目追加等について」の中央環境審議会では、46 号法試験が再生製品を 2mm 以下に粉砕して溶出影響を評価している点に対して、利用形態に応じた適切な評価が行われる必要があると答申された²⁾。これは、粒状試料では Ca の選択的溶出に伴う試料表面の崩壊³⁾、成型体試料では成型体内部と外液の濃度差を推進力とした拡散現象により溶出が進行するなど⁴⁾、試料の形状により溶出メカニズムが異なるため、現状の 46 号法試験のみでは適切な溶出影響の把握が行われていない可能性があることを示唆している。

そこで本研究では、再生製品の環境安全性や重金属溶出特性の実態把握を目的として、実際に有効利用が試みられている再生製品について、溶媒の pH が異なる溶出試験と塊状の試料を用いた溶出試験を実施し、溶媒や試料の形状による溶出影響について検討を行った。さらに、再生製品の環境安全性管理と密接な関係を持つ土壤の環境安全性管理について調査し、再生製品の環境安全性を適切に管理する手法について検討を行った。

2. 実験方法

(1) 試料および対象元素

試料には、一次資材として、スラグ 18 種類、焼成物 2 種類の計 20 試料(試料 1~20)を、二次資材としてインターロッキングブロック 4 種類、コンクリート製品 5 種類の計 9 試料(試料 21~29)を用いた。また、対象元素は、有害性や焼却灰中に含まれる割合などを考慮し、Pb、Cd、Cr、Fe、Mn、Ni、Zn、Al、Si、Ca、K、Na、Mg の 13 元素とした。

(2) 含有量試験方法

含有量試験は、75 μm 以下に粉砕した試量を、底質調査試験方法に定める王水分解法、アルカリ融解法に準拠して前処理し、ICP 発光分光分析装置(セイコーインスツルメンツ製: VISTA - MPX)により含有成分の分析を行った。

(3) 溶出試験方法

溶出試験では、現状の再生製品に対する環境安全性管理の実態把握として46号法試験を行った。次に、46号法試験とほぼ同じ条件で、溶媒のみ酸性雨の影響を考慮しpHを4に固定して試験するpH4固定法試験を行い、両試験の溶出濃度を比較することで溶媒のpHの違いによる溶出影響を把握した。

表1 溶出試験条件

項目	46号法試験	pH4固定法試験	拡散試験
試料形状	1.7~2.0mm	1.7~2.0mm	50×50×50mm
液固比 (L/S)	10	10	5 (体積比)
溶媒pH	pH5.8~6.3 (初期のみ)	pH4 (固定)	pH4 (初期のみ)
抽出時間 (h)	6	6	6, 24, 54, 96, 216, 384, 864, 1536

さらに、二次資材については、成型体からの成分溶出挙動を長期的に予測することが可能な拡散溶出試験を行い、46号法試験による溶出影響と比較することで、試料の形状による溶出影響について検討を行った。表1に各溶出試験の条件について示す。46号法試験は、粒径1.7~2.0mmに調整した試料50gと蒸留水500mlをポリエチレン容器で混合し、平行振とう機 (TAITECK製: TS-4N) により6時間平行振とうを行った後pHを測定し、孔径0.45μmのメンブランフィルターで吸引ろ過し検液を作成した。pH4固定法試験は、粒径1.7~2.0mmに調整した試料20gと蒸留水200mlをビーカーで混合し、pH自動滴定装置 (オートマチックリサーチ製: LM5-HC) を用いて溶出液のpHが4となるよう、1N硝酸を適宜加えながら6時間固定した。その後、46号法試験と同様の操作により検液を作成した。拡散溶出試験⁵⁾は、50×50×50mmに調整した試量を、pH4の溶媒中に浸漬し、6、24、54、96、216、384、864、1536時間経過後に溶媒の交換を行った。このとき採取した溶出液は、0.45μmのメンブランフィルターで吸引ろ過して検液とした。また、これらの溶出試験で得られた検液は、ICP発光分光分析装置を用いて溶出成分の分析を行った。

3. 結果と考察

(1) 溶媒のpHによる溶出影響

表2に46号法試験の結果を最終pHと併せて示す。まず46号法試験では、一次資材、二次資材の全ての試料において土壤環境基準値 (Pb: 0.01mg/L、Cd: 0.01mg/L、Cr⁶⁺: 0.05mg/L) を満足しており、現状の再利用判定では全ての再生製品が再利用可能と判断されているものと考えられた。スラグでは、その製造にあたり様々な処理方法が存在し、なかでも冷却方法は原料灰組成と同様に大きく溶出特性に影響を及ぼすことが知られている⁶⁾。本実験では、水冷スラグ10種類、空冷スラグ2種類、徐冷スラグ6種類を用いたが、どの元素の溶出濃度と冷却方法を比較しても明確な関係性は認められなかった。また、熱処理温度や熱処理雰囲気など他の処理方法との間においても同様であった。このことから、スラグではいずれの処理方法においても、土壤環境基準を満足する安全性を保持しているものと考えられた。一方、二次資材では、近年セメントからの重金属溶出の問題が指摘されており⁷⁾、セメントの利用に対して近隣環境への影響が懸念されることもある。本実験においても、基準値内ではあるものの、一次資材と比較して二次資材におけるCrの溶出濃度が高い傾向があった。この要因としては、46号法試験時の最終pHによる影響が考えられ、一次資材の最終pHが9程度であったのに対し、二次資材ではpH12程度まで上昇していたため、両性元素であるCrの溶出性が増大したものと推察された。

表2 46号法試験の結果 (mg/L)

試料	Pb	Cd	Cr	最終pH
1	0.008	0.003	0.007	7.48
2	0.001	0.002	0.001	6.82
3	0.004	0.002	0.007	9.19
4	0.001	0.002	0.001	9.26
5	0.001	0.002	0.001	6.52
6	0.003	0.002	0.010	10.09
7	0.004	0.002	0.008	9.15
8	0.001	0.002	0.001	9.25
9	0.008	0.002	0.007	8.73
10	0.005	0.002	0.008	8.95
11	0.001	0.002	0.001	8.71
12	0.003	0.002	0.009	9.57
13	0.006	0.002	0.007	9.52
14	0.002	0.002	0.007	9.6
15	0.004	0.002	0.008	9.17
16	0.001	0.002	0.001	9.08
17	0.001	0.002	0.001	9.66
18	0.001	0.002	0.001	8.9
19	0.002	0.002	0.046	9.9
20	0.001	0.002	0.001	9.68
21	0.004	0.002	0.011	10.1
22	0.003	0.002	0.050	12.11
23	0.004	0.002	0.008	11.63
24	0.006	0.002	0.015	11.67
25	0.003	0.002	0.007	12.2
26	0.004	0.002	0.038	12.02
27	0.004	0.002	0.029	12.03
28	0.005	0.002	0.045	12.02
29	0.005	0.002	0.034	12.3

続いて、図1にpH4固定法試験と46号法試験による溶出濃度の関係についてPbとCrの例を示す。ここで、図1は、両試験による溶出影響

をより比較しやすくするため、同一試料における両試験結果を両対数グラフで示した。この図から、一次資材、二次資材ともに pH4 固定法での溶出濃度が、46 号法試験での溶出濃度を上回っていることが分かる。特に一次資材では、両試験の溶出濃度に 100 倍以上の差異を生じている試料も多数確認された。当然のことながら、46 号法試験では絶対的な安全性や有害性を示しているわけではなく、溶出影響の大きさを表す 1 つの値を示しているに過ぎない。しかし、溶媒の pH の違いで、このように大きく異なる溶出挙動を示すことは、46 号法試験で再利用が可能と判断された再生製品においても、酸性雨など過酷な条件下で利用された場合、実際にはより多くの溶出を生じる可能性があることを示唆している。そのため、再生製品の環境安全性を適切に管理するためには、酸性条件の溶出試験により安全性を確認することも必要と考えられた。

(2) 試料の形状による溶出影響

拡散溶出試験では、成型体試料内部から試料表面への対象物質の移動速度を数式化することで、長期的な溶出影響について予測を行った。内部拡散現象の模式図について図 2 に示す。成型体試料中の易溶解性成分は、速やかに溶解して試料表面から次第に溶出する一方で、ケイ酸塩などの難溶解性成分は残存するため、骨格構造、または拡散層と呼ばれる難溶解性成分のネットワークが残される。成型体試料内部で溶解した物質は、この拡散層を拡散浸出して表面に達し、成型体外へ溶出していく。このとき、溶解物質の単位時間単位断面あたり移動量、すなわちフラックス J [$\text{mg}/\text{m}^2\text{s}$] は濃度勾配に比例し、フィックの第一法則から式 (1) で表される。

$$J = -D_e \frac{dC}{dx} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 D_e は有効拡散係数 [m^2/S]、 C は濃度 [mg/m^3]、 x は距離 [m] をそれぞれ表す。時間とともに、試料表面から溶解反応面までの距離は次第に広がるため、 C は x と時間 t [s] との関数であり、フィックの第二法則から式 (2) で表される。

$$\frac{C}{t} = D_e \frac{^2C}{x^2} \dots\dots\dots (2)$$

式 (2) を溶解物質の生成前後で体積変化がないこと、試料を取り囲む外液 (溶媒) が十分に存在し、外液中の対象物質の濃度が一定であると仮定して解くと、時間 t までの累積溶出量 M [mg/m^2] として式 (3) が得られる。ここで、 C_0 は内部濃度 [mg/m^3] を表す。今回は IAWG (International Ash Working Group) が提唱する再生製品の有効期間として、100 年間にける溶出影響 (以下、累積溶出量) を予測した。

$$M = 2C_0 \sqrt{D_e t} \dots\dots\dots (3)$$

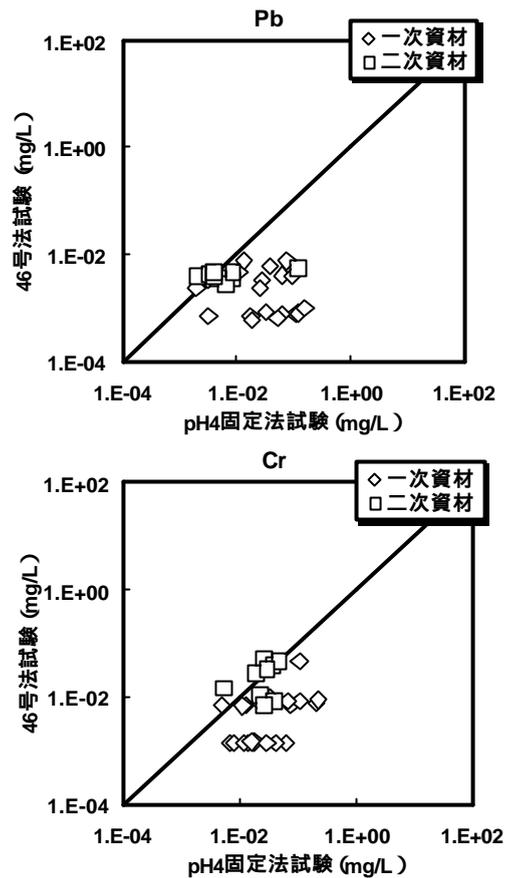


図 1 pH4 固定法試験と 46 号法試験の溶出濃度の関係

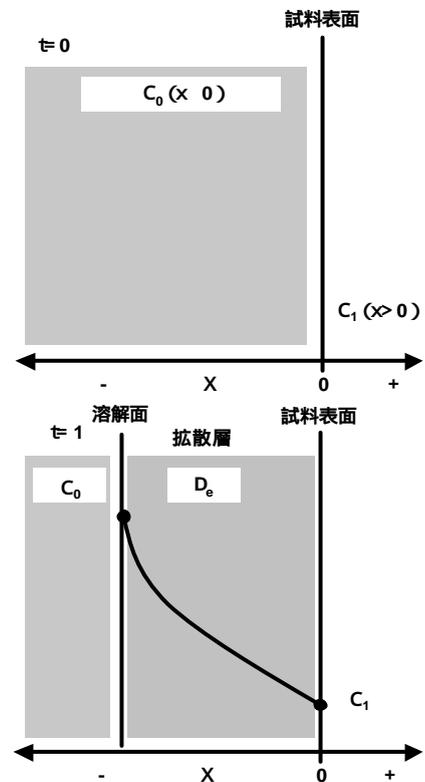


図 2 拡散現象の模式図

表3に拡散溶出試験結果として、有効拡散係数と予測した累積溶出量、累積溶出率を併せて示す。ここで、累積溶出率とは、予測した累積溶出量と含有量の比を表したものである。まず、有効拡散係数についてみると、Pbでは $1.8E-13 \sim 1.1E-17 m^2/s$ 、Crでは $1.8E-12 \sim 5.7E-15 m^2/s$ と、重金属元素については多少バラツキが生じているものの、Caでは $1.2E-16 \sim 9.4E-16$ 、Kでは $1.4E-17 \sim 7.6E-17 m^2/s$ と元素ごとに比較的同程度の値を示していた。しかし、累積溶出量についてみると、Caなどほぼ全試料が同程度の有効拡散係数を示す元素においても、試料23と試料28のように30倍以上の差異を生じている試料も多数確認された。このことから、長期的な溶出影響を予測する際には、対象物質の内部濃度も大きく寄与することが分かる。したがって、有効拡散係数は移動速度、つまり対象物質の溶出しやすさを表す指標ではあるものの、この大きさのみで溶出影響を判断することは適切でなく、内部濃度を併せて評価していくことが必要と考えられる。次に、累積溶出率についてみると、KやNaといった塩類の累積溶出率がおおむね60%と高く、溶出が進行しやすい元素である可能性が示唆された。これに対し、他の元素では、100年間という想定溶出期間であっても累積溶出率が10%を超えるものはほとんどなく、重金属類では1%を超えたのはCrのみであった。ここで、拡散溶出試験の溶媒更新時における各画分の溶出量について、試料29のNaとCaの例を図3に示す。この図から、Naでは試験開始後初期において溶出量が高く、中間において減少し、最終期間において再び上昇する傾向を示す試料が多数確認された。これはK、Mgにおいても同様であった。また、Caなど他の元素では、初期から中間、最終期間の順に溶出量が増大していく傾向があった。このことから、成型体からの成分溶出特性は、同一の試料、元素においても様々ではあるが、最も速やかに溶出が進行し、且つ溶出しやすいのはKやNaといった塩類で、他の元素では塩類より遅れて溶出が進行していくものと推察された。

続いて、粒状試料と成型体試料における溶出影響の比較として、46号法試験と拡散溶出試験におけるCrの溶出影響について図4に示す。この図から、試料21や試料25のように、

表3 有効拡散係数、累積溶出量、累積溶出率

試料	項目	Pb	Cr	Si	Ca	Na	K
21	有効拡散係数		9.9E-14	2.8E-15		5E-14	3.4E-17
	累積溶出量		8.25	2434		3351	3593
	累積溶出率		2.05	1.01		57.87	75.49
22	有効拡散係数		1.7E-13	1.9E-14		5.2E-13	2.4E-17
	累積溶出量		3.18	1928		1126	1513
	累積溶出率		0.73	1.49		19.69	26.05
23	有効拡散係数		5.7E-15	1.5E-16	1.3E-16		6.2E-17
	累積溶出量		1.95	191	549		374
	累積溶出率		0.11	0.12	0.26		3.85
24	有効拡散係数	1.1E-17	3.8E-14	3.4E-15		3.4E-13	7.6E-17
	累積溶出量	0.27	1.62	3587		16173	8290
	累積溶出率	0.04	0.71	2.08		(308)	(139)
25	有効拡散係数	1.8E-13	2.1E-12	1.2E-14	1.2E-16	7.2E-13	1.8E-17
	累積溶出量	0.45	11.30	3894	8457	2956	3198
	累積溶出率	0.97	4.22	3.25	3.13	68.23	60.90
26	有効拡散係数		3.8E-14	3.1E-15		5.1E-14	2.1E-17
	累積溶出量		3.25	2233		3628	2901
	累積溶出率		0.47	1.47		51.42	69.57
27	有効拡散係数		1.4E-14	1.5E-15	3.8E-16	3E-14	1.4E-17
	累積溶出量		1.71	2128	13834	1541	2706
	累積溶出率		0.52	0.81	8.38	66.97	63.42
28	有効拡散係数		1.8E-12	5.8E-15	9.4E-16	8.3E-14	7E-17
	累積溶出量		6.95	2376	16315	3289	4440
	累積溶出率		1.37	0.85	11.24	50.93	73.41
29	有効拡散係数	1.1E-15		8.8E-15	1.5E-16	1.7E-13	5.6E-17
	累積溶出量	0.06		3162	9031	3098	5519
	累積溶出率	0.12		1.42	3.87	96.45	(286)

有効拡散係数 m^2/s 、累積溶出量 mg/kg 、累積溶出率： $\%$
空欄は溶出機構が拡散以外のため算出できず

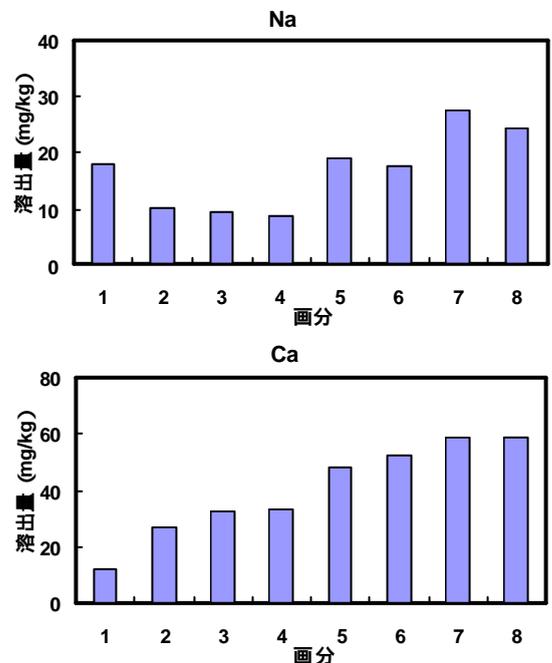


図3 拡散溶出試験の溶媒更新時における各画分の溶出量

46号法試験で溶出影響が小さい試料においても、拡散溶出試験では高い溶出影響を示すなど、両試験で溶出影響が逆転する場合が多数確認された。ここではCrのみについて示したが、PbやCaなど他の元素においても同様の結果であった。したがって、現段階では拡散溶出試験での溶出影響が、どの程度の大きさで有害となるかについて判断することはできないものの、46号法で基準値を満たした試料においても、長期的には多大な環境負荷を与える可能性があると考えられる。このため、成型体試料においては利用時の形状や溶出メカニズムを考慮した拡散溶出試験により、溶出影響を把握していく必要があると考えられた。

(3) 資源化物の最適な利用方法

これまでの再生製品に対する環境安全性管理は、主に土壌に対する環境安全性管理を判断の目安として行われてきた。これは、一般環境中で利用される再生製品が土壌に還元されても、環境安全上に支障があってはならないという考えに基づいているためである。平成12年のダイオキシン類対策特別措置法で、ダイオキシン類について含有量基準が定められたことを受け、その他の有害物質についても含有量に対する基準を定めようとする動きがある。平成14年に成立した土壌汚染対策法では、土壌汚染による健康被害を回避するため、これまでの溶出に関わるリスクに加え、新たに汚染土壌を直接摂取することによるリスクを想定し、汚染土壌の要措置レベルを用いて評価を行うこととされた⁸⁾。そのため、再生製品においても土壌と同様に、摂取に関わるリスクを想定した環境安全性管理が行われる必要があると考えられる。

再生製品の利用において対象となるリスクは、一次資材と二次資材で利用時の形状が異なることから、それぞれの利用される形状を考慮し検討していく必要がある。まず、一次資材では、粒状のまま路盤材などとして利用することから、資源化物を直接摂取する可能性が想定されるが、二次資材では資源化物を成型固化して利用するため、溶出に関わるリスクのみを想定すればよいと考えられた。そのため、一次資材においては溶出に関わるリスク、摂取に関わるリスクが対象リスクとなり、土壌と同様の対象リスクを持つものと考えられた。そこで、土壌の環境安全性管理に準拠し、一次資材の利用判定を行うこととした。土壌の環境安全性管理は、人間の健康に影響を生じないレベルとして、溶出に関わるリスクについては土壌環境基準値、摂取に関わるリスクについては汚染土壌の要措置レベルを要件として評価されることとされている。本研究で用いた20種類の資源化物について、一次資材の利用判定として両判定値を適用した結果、図5に示すように、Pbでは半数以上の11種類の資源化物が利用判定を満足できず、一次資材として利用することは望ましくないと判定された。現在の環境安全性管理では、このような資源化物は再度熱処理を施すか管理型処分場へ埋立処分されることとされている。しかし、今後、資源化技術の普及が進んだ場合、単独では重金属の含有量や溶出量が高い資源化物が増加していくものと予想される。したがって、このような資源化物も、安全性が確保できる用途で積極的に利用していくことが望まれる。そのため、図6に示すように、一次資材の利用判定を超過した資源化物においても二次資材の原料として利用し、二次資材と

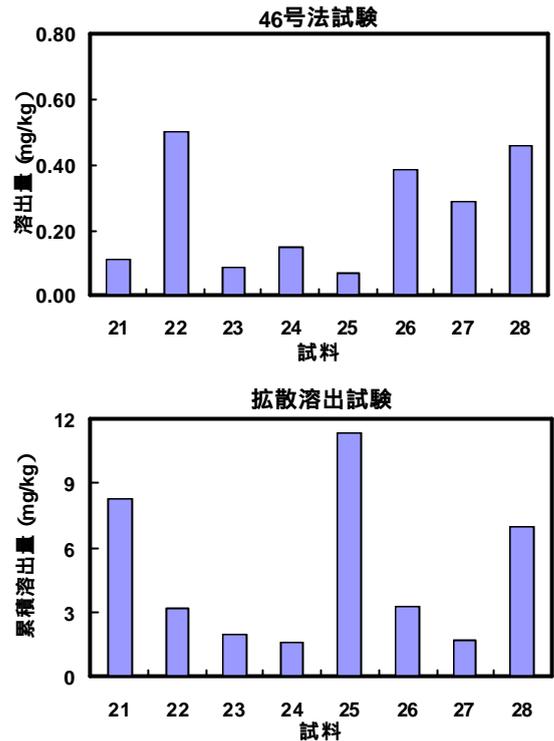


図4 拡散溶出試験におけるCr溶出影響の比較

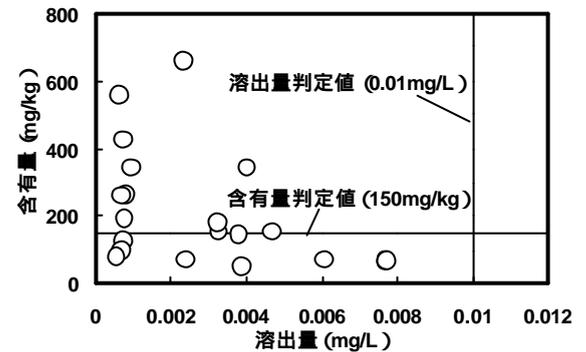


図5 一次資材の利用判定図 (Pb)

して安全性が確保された場合は積極的に利用していくことが望ましいと考えられる。また、このように、資源化物の重金属含有量や溶出量といった有害レベルに応じて利用方法を選択することで、再生製品の環境安全性を適切に保つことも可能になると考えられる。今後は、二次資材としての利用を促進していくために、二次資材として再利用された際の環境安全性を適切に評価するため、拡散溶出試験を用いた環境安全性管理方法を構築していく必要がある。

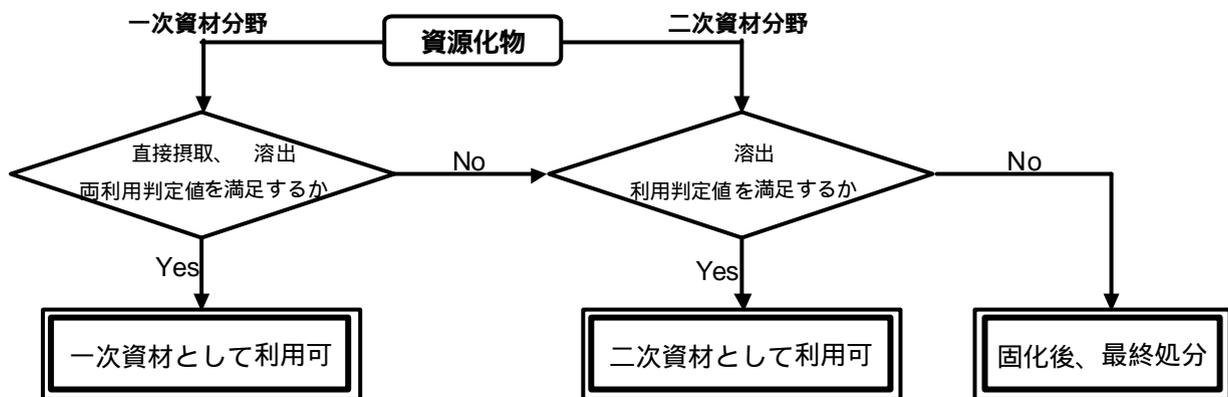


図 6 資源化物の最適な有効利用方法の選定フロー

4. 結論

本研究では、再生製品の環境安全性や重金属溶出特性の実態把握として、溶媒の pH による溶出影響の把握、試料の形状による溶出影響について検討を行った。

その結果、現在の 46 号法では、酸性雨など酸性溶媒との接触や、再生製品の利用時の形状を考慮した場合、適切な溶出影響の把握が行われていない可能性が示唆された。そのため、酸性条件での溶出試験や、成型体の溶出メカニズムを考慮した拡散溶出試験を用いて、溶出影響を評価していく必要があると考えられた。

また、資源化物の有害レベルに応じて利用方法を選択する手法を提案し、20 種類の資源化物について適用を行った。その結果、11 種類の資源化物が一次資材として利用することは望ましくないと判定された。しかし、このような資源化物においても、二次資材の原料として利用していくため、今後は二次資材に対する環境安全性管理方法について検討を行っていく必要がある。

参考資料

- 1) 酒井伸一ら：溶出試験の基本的考え方、廃棄物学会誌、Vol7、No5、pp383-393、1996
- 2) 中央環境審議会答申：土壤汚染に関わる環境基準の項目追加等について、2000
- 3) 八田直樹ら：溶融スラグからの重金属溶出特性、第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp695-698、1997
- 4) 肴倉宏史ら：利用形状に応じた拡散溶出試験による廃棄物溶融スラグの長期溶出量評価、廃棄物学会誌、Vol14、No4、pp200-209、2003
- 5) Draft NEN7345：Leaching characteristics of building and solid waste materials Leaching Test Determination for the Leaching behaviour of Inorganic Components from shaped building materials、monolithic and stabilized waste materials、1993
- 6) 廃棄物研究財団：スラグの有効利用マニュアル、1999
- 7) 高橋茂ら：セメントに含まれる微量成分の環境への影響、セメント・コンクリート、No640、pp20-29、2000
- 8) 中央環境審議会答申：土壤汚染対策法に関わる技術的事項について、2002