

焼却灰再生物固化体中からの重金属の長期的溶出挙動

廃棄物・有害物管理工学研究室 M2 畠山 照史
指導教官 小松 俊哉 藤田 昌一 姫野 修司

1. 研究背景

循環型社会形成推進基本法の公布を受け、現在、都市ごみ焼却灰を再資源化し有効利用する動きが活発化している。その再資源化した再生製品にはそのままの形状で用いる一次資材分野、塊状に成型固化して用いる二次資材分野に分かれており、それらを利用するためには環境庁告示 46 号法試験（以下 46 号法）による判定が必要になる。しかし、一次資材・二次資材では実環境で利用する形状が異なるため、有害物の溶出メカニズムも異なると考えられる。そこで、利用形状にあった試験法・拡散溶出試験に着目した。

2. 研究目的

本研究では、拡散溶出試験により二次資材の重金属溶出現象を把握し、二次資材の長期的溶出量を予測することを目的とした。二次資材に含まれる重金属の内、特に問題となる Pb・Cr（Cr はセメント中にも多く含有）の長期的溶出量予測法を提案する。

3. 二次資材の溶出特性把握法

実施設試料中では、試験期間中に把握するのに必要な Pb が微量しか含まれていないため、詳細な溶出挙動の把握が困難である。そこで、二次資材の溶出挙動を明確に把握するため、重金属を高濃度に含有させたスラグを作成し、それを用いてモデル固化体試料を製造し、拡散溶出試験を行い、これまで未解明であった重金属類の溶出挙動を把握した。

4. 重金属高含有スラグの作成法

一般的な都市ごみ焼却灰溶融スラグの灰組成範囲は、「塩基度 1 ~ 1.5 程度、Al が 10 ~ 20% 程度」といわれているため。¹⁾ 同範囲内の一般都市ごみ焼却灰の主灰に重金属類を添加することによって、重金属高濃度スラグを作成するものとした。この灰を風乾後、700 μm 以下のものをスラグ原料とした。特に問題となる重金属類として、Pb・Cr を抽出し、試薬として PbO・Cr₂O₃ を用いて 0.8%・0.1% 添加した。

5. モデル固化体の性状

モデル固化体は JIS R 5201 セメントの物理強度試験に用いるモルタルの作成法²⁾ に準じて作成した。その重金属含有量を表 1 に記した。同時に比較対象としてスラグを混入させない標準砂モルタル・実施設からスラグを採取した実施設スラグモルタルも作成し実験に用いた。

表 1. モデル固化体の重金属含有量

試料	混入率	Pb	Cr
標準砂モルタル	0	33	125
自作スラグモルタル	100	3170	2120
実施設スラグモルタル	100	317	618

単位-混入率 % 含有量 mg/kg

6. 試験方法

拡散溶出試験は、50mm × 50mm × 50mm の立方体に調整した試料の体積 [m³]、重量 [kg]、密度 [kg/m³] および表面積 [m²] の測定を行った後、密封性プラスチック容器内で、試料と溶

媒（蒸留水を HNO₃ により pH4 となるよう調整）を液固比 5（体積比）で混合し、20 に設定した恒温槽に静置した。このとき、試料の全ての面を溶媒と接触させるため、固体試料より溶媒が 2cm 以上高くなるように固定した。また、試験開始後 0.25、1、2.25、4、9、16、36 および 64 日目に溶出液を新たな溶媒と交換し、採取した溶出液は pH を測定後、0.45 μm のメンブランフィルターを用いて吸引ろ過を行い、検液を作成した。

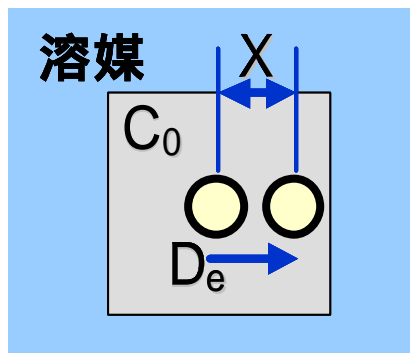
バッチ試験として、アベイラピリティー試験は NEN7341 に準じ行い、環境庁告示 46 号法も行なった。

含有量試験は、75 μm 以下に粉碎した試量を、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たものを検液とした。

以上の実験結果検液を ICP 発光分光分析装置（SII ナノテクノロジー製：VISTA - MPX）にて成分分析を行った。

7. 長期的溶出影響の予測

拡散溶出試験における固化体からの溶出は拡散現象に支配されている。拡散現象とは物質が溶媒に浸漬すると、内部の成分が表面へと移動し、表面に達すると溶媒中へ放出される移動現象のことである。この拡散現象は図 1 に示す、フィックの第二法則で表される。固体内の移動は非常に遅い移動現象であるため、1次元式にて充分表現できる。実験より有効拡散係数を算出することにより溶出量の予測が可能となる。



フィックの第二法則

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

C : 濃度 [mg/m³] D_e : 有効拡散係数 [m²/s]
t : 経過時間 [s] X : 距離 [m]

長期的溶出影響予測式

$$M = 2C_0 \sqrt{\frac{D_e}{\pi}} t$$

M : t 時間の累積溶出量 [mg/m²]
C₀ : 内部濃度 [mg/m³]
t : 経過時間 [s]
D_e : 有効拡散係数 [m²/s]

図 1. フィックの第二法則及び長期的溶出影響予測式

8. 実験結果及び考察

図 2 の重金属成分 Cr をみると、スラグ混入率 100% のモルタルと 0% の標準砂モルタルの明確な差が確認できなかった。したがってスラグの固化体への Cr 溶出影響は低く、Cr はセメントからの溶出に依存すると考えられた。また、Pb では、実施設スラグモルタル > 自作スラグモルタル > 標準砂モルタルの順に多く溶出していた。固化体試料の溶出メカニズムを考えると、試料表面付近にある溶解面から成分が溶出していると考えられ、試料表面積に大きく依存する。スラグは粒子表面が平滑なガラス質でセメントペーストの保持性が低いことから骨材に吸着する水量が少なくなり、流動性が増大する。²⁾ そのため、モルタル中に含まれる空気量が減少し、試料表面に空隙や凹凸がなくなる。一方で、標準砂を用いたモルタルは流動性が低いことから、空隙や凹凸が多く見受けられる。そのため、NM は空隙

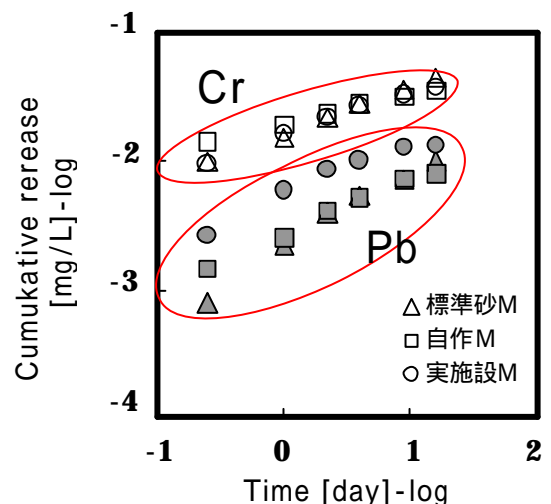


図 2. Pb/Cr の累積溶出量

の量が多いことから、成分が溶出する溶解面の表面積が増大し、セメント中に含まれる Pb が溶出していると考えられた。また、溶出量の相違は空隙構造の疎密によることから³⁾、この重金属溶出量を見掛け表面積でなく、試料表面間隙を含む表面積当たりの溶出量に換算した場合、Cr に関してはより差がなく、Pb はスラグの混入した試料としていない試料で明確な差がでることが示唆された。したがって、Pb はスラグから溶出していることが明らかとなった。さらに、図 3 で各固化体の原料骨材の最大溶出可能量を比較したところ、図 2 と同じ順に溶出量が高いことから、固化体からの Pb 累積溶出量と原料スラグの最大溶出可能量が同じ傾向を示すことから、固化体の試料表面からの溶出では Pb 含有量よりスラグ中の溶出ポテンシャルに依存していると考えられる。したがって、Pb については固化体からの溶出がスラグによるところが大きく、溶出量の少ない高品質スラグを用いて、二次製品を製造することで Pb 溶出を抑えることが可能であると考えられた。

次に、図 4 のモデル固化体・実施設試料の溶出量線図を示した。溶出量線図とは、縦軸に有効拡散係数、横軸に内部濃度ここでは最大溶出可能量をとると、ある一定期間の累積溶出量（路盤や構造物の有効期間として 100 年を設定）は直線で示される。そのため、異なる試料間、様々な元素間においても同一の図上で比較することが可能となる。

Pb と Cr の有効拡散係数だけをみると 10 ~ 1000 倍程度の差がある。しかし、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が大きく寄与する。微量成分である Pb・Cr は内部濃度においても 1000 倍と差が大きい。しかし、対象物質の溶出しやすさを表す有効拡散係数だけでなく、内部濃度を併せて評価すると、有効拡散係数と内部濃度で大きな差がみられた Pb・Cr についても 100 年後の累積溶出量が 10 倍の範囲内に収まった。このことから、固化体試料毎の溶出特性よりも元素毎の溶出特性が強いことが分かった。

さらに、46 号法の想定時間約 50 年で溶出量を予測した。Pb も Cr も粉砕した試料による 46 号法試験は基準を満たしたが、固化体のまま溶出予測を行なうと全ての試料で環境基準を超過した。このことから、46 号法では危険側に判断される危険があると示唆された。一方で、拡散溶出試験の予測仮定の 1 つである半永久的な溶出が実現象に沿わず、溶出が超過した可能性もあるため、新たな長期溶出予測法を提案した。

9. リスクゾーン型長期的溶出量予測法

図 5 に本研究で提案するリスクゾーン型長期溶出量予測法の例を示す。この方法は、理論に則して算出した有効拡散係数と実験値の最終区間の溶出濃度勾配を用いることによって、環境中に起こりうる環境影響の範囲を明示するものである。最大溶出可能量の 50% 値を溶出に影響を与える枯渇の指標として加えると、ある一定時間における固化体試料からの溶出挙動が容易に把握できるようになる。また、この網掛けの範囲が狭くなると、一次元非定常モデルの精度が高いと考えられ、逆に広がると、初期に拡散律速し、その後溶出パターンが下降し

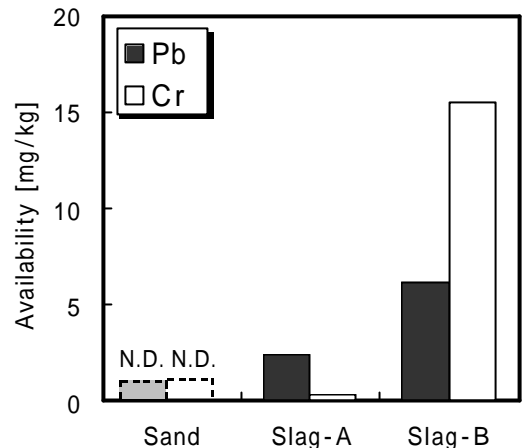


図 3. モルタル原料の最大溶出可能量

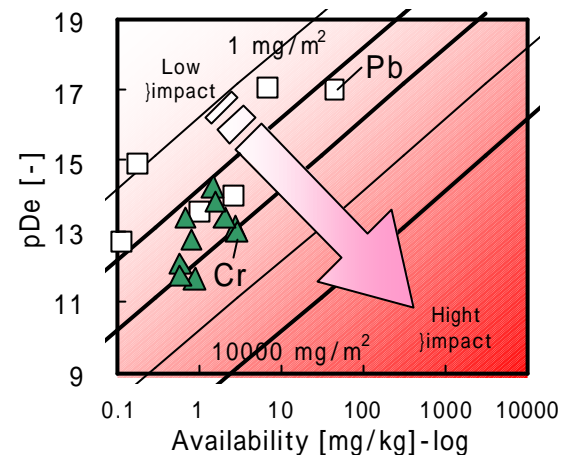


図 4. モデル固化体および実施設製品の溶出量線図

ていくことによる，拡散律速と判定された有効拡散係数の分画範囲と終盤の累積溶出量の傾きがずれていることを示す。一方で，有効拡散係数より算出した最大予測と，実測累積溶出量勾配による最小予測が若干交差する場合がある。この場合は，最小予測と定義している最終分画の勾配が，溶解律速のようにピークを維持したまま長期間溶出し続けるとは考えにくいいため，最大予測の方を用いることとする。

この予測法を用いると，拡散係数の変動幅が大きく，拡散律速に達していても有効拡散係数の信頼性が低い試料に関しても数年後から数百年後までの重金属溶出範囲が分かる。この予測方法で求めたPbとCrの最大・最小溶出量範囲は1倍（同程度）～33倍となった。

最後に図6にこの予測結果から、枯渇指標により上限を与えて46号法想定時間内の溶出量予測を行ない、重金属元素毎の長期的溶出挙動の1例を示す。Pbは徐々に溶出する傾向を示すのに対し、Crは初期で溶出が定常状態に達する挙動を示すことが明らかとなった。

10. 結論

本研究では以下の結論が得られた。

- Crはセメント、Pbはスラグから溶出する
- 固化体からの溶出は試料差よりも元素差の溶出特性が強いことを明らかにした
- 実現象にあったリスクゾーン型長期的溶出予測法を提案した
- Crは初期で定常になり、Pbは緩やかな溶出傾向を示す

モデル固化体を作成し、拡散溶出試験を行い、重金属の溶出挙動を把握することで、リスクゾーン型長期的溶出予測法を提案し、適切な二次資材からの重金属溶出量評価を可能にした。

[参考文献]

- 1) 渡部真紀子：溶融において高品質スラグが得られる灰組成範囲の明確化，長岡技術科学大学大学院環境システム工学専攻修士論文（2003）
- 2) 斉藤丈土ら：ごみ溶融スラグを細骨材に用いたコンクリートの調合に関する研究，第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp769-771（2004）
- 3) 河合研至，賀谷剛志：各種溶出試験におけるモルタルからの重金属溶出挙動，セメント技術年報，pp353-359（2002）

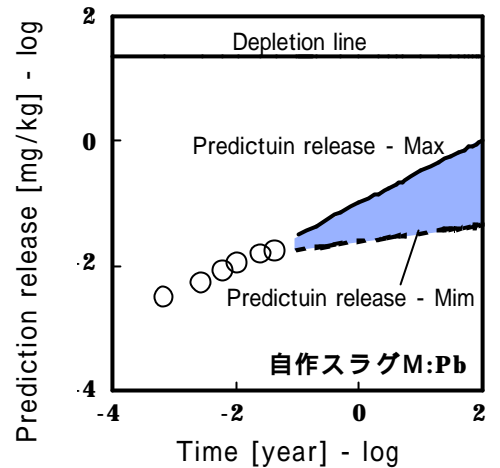


図5. リスクゾーン型長期溶出量予測法例

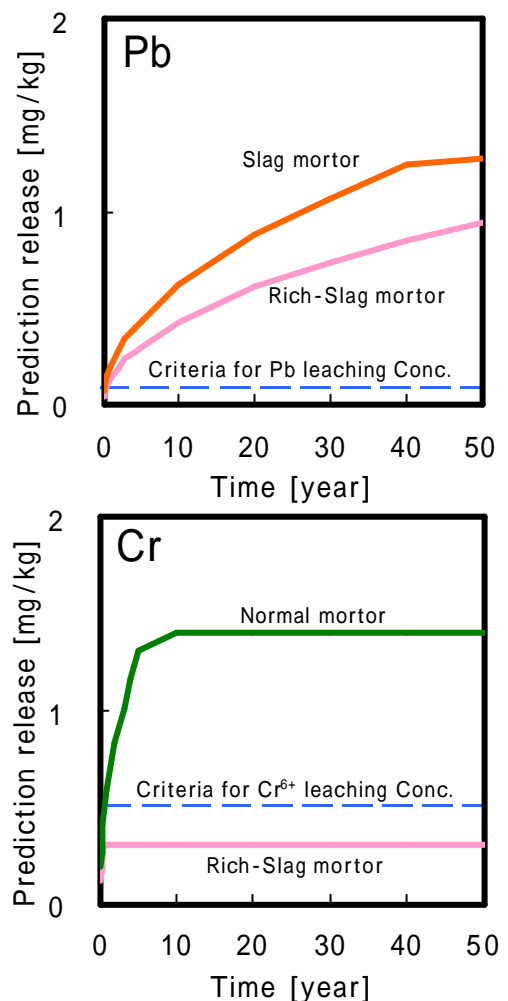


図6. 枯渇指標による補正後のPb・Cr予測溶出量