

カラム試験による焼却灰再生製品からの重金属溶出挙動

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

1. 研究背景

我が国における現代社会の大量消費構造により、一般・産業廃棄物の年間排出量はおよそ4億5千万tにおよび、最終処分場が逼迫している。そこで性状安定化と焼却灰減容化による最終処分場延命化のために溶融処理によるスラグ化などの再資源化を行ってきた。そして、現在ではスラグを使ったコンクリート用砕石、路盤材などといった資材用途として有効利用が進められている。しかし、都市ゴミ焼却灰から製造されるため重金属類が含まれることもあり、環境安全性に対する不安と品質の安定性の問題が懸念されている。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、環告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。環告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、溶媒に蒸留水を用いたpH無制御で6時間振とう抽出による溶出加速試験であるため、実験条件にスラグの利用状況と利用形態が考慮されておらず、近年問題となっている酸性雨の影響を考慮していない。そのため、実環境におけるスラグの重金属溶出挙動と異なることが問題視されている。

2. 研究の目的

本研究では、スラグが路盤材や路床材など一次資材として利用される状況を踏まえて、降水条件やスラグと溶媒との接触状況を考慮したカラム溶出試験を実施し、実環境におけるスラグからの重金属溶出挙動を把握した。また、環告46号法試験も実施し、溶出量と比較することで実環境を模擬した試験系の有用性を検討した。

3. 実験方法

実験に用いた各スラグの重金属含有量試験の結果を表1に示す。含有量試験は75μm以下に粉碎した試料を、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)により分析を行った。スラグについては徐冷スラグ、空冷スラグ、水冷スラグを含めた様々な性状

表1 スラグの冷却法および重金属含有量

検体No	1	2	3-A	4-A	5-A	3-B	4-B	5-B	
冷却方法	水冷	水冷	空冷	徐冷	徐冷	空冷	徐冷	徐冷	
粒径[mm]	2.80~0.84					5.60~4.00			
含有量 [mg/kg]	Pb	145	154	97	50	342	97	50	342
	Cd	0.4	1.0	0.6	0.2	2.2	0.6	0.2	2.2
	Cr	508	1095	410	826	496	410	826	496

表2 カラム試験の実験条件

実験条件		
カラム寸法	内径5cm 長さ25cm	
スラグ充填条件	約600gを高さ約20cmに積層	
通水溶媒	pH4硝酸溶液	酸性雨を想定
通水間隔	1週間	1週間に一日の降雨を想定
一回あたり通水量	55ml	28.7mmの降雨量に相当

のスラグを用いた。また、施設やスラグの作成条件ごとにスラグの粒径が異なっているため、粒径を5.60~4.00mmと2.80~0.84mmに振り分けカラム試験を行なった。したがって、検体No3-Aと3-B、4-Aと4-Bおよび5-Aと5-Bは同じ施設で製造されたスラグで粒径がそれぞれ違っている。次に実験条件を表2に示す。カラム試験に用いるカラムは内径5cmのものを用いた。通水条件は年間降水量を参考にした。これらの実験条件により5ヶ月間の試験を実施し、1週間に1回の間隔でスラグを充填したカラムにpH4硝酸溶液による散水を行った。採取した溶出液はpHを測定後、0.45μm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。

4. 実験結果および考察

4.1 環告 46 号試験結果

環告 46 試験結果として Pb、Cd、Cr の溶出量を図 1、図 2 および図 3 に示す。スラグの利用判定に係わる重金属の溶出基準は Pb : 0.1mg/kg, Cd:0.1mg/kg, Cr:0.5mg/kg である。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。しかし本実験では、Cd についてはどの検体においても差が明確ではなかった。また、徐冷スラグである検体 4-A は Pb と Cr で水冷スラグと同等の溶出量がみられ、明確な関係が確認できなかった。

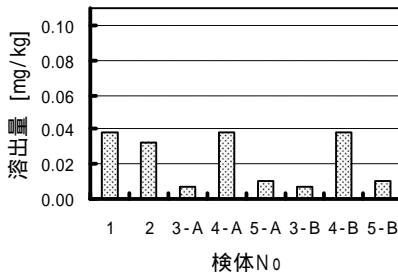


図 1 Pb 溶出量

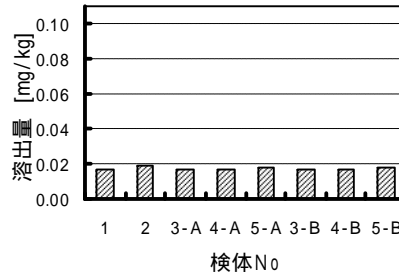


図 2 Cd 溶出量

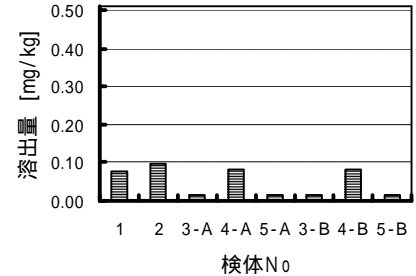


図 3 Cr 溶出量

4.2 カラム試験による重金属類の溶出量

通水開始から通水終了期間 154 日までの重金属類 Pb、Cd および Cr それぞれの各分画における溶出量を累積した累積溶出量の結果を図 4、図 5 および図 6 に示す。(プロットの凡例をグラフ右端に示す。)

Pb については試験開始から 50 日程度までは溶出量が多い期間と少ない期間があり、溶出傾向が不規則であった。しかし、それ以後の期間では大きい溶出はみられなかったが、常に Pb の溶出が継続しており、試験期間の最後まで溶出が継続した。また、粒径が小さいスラグ検体と大きい検体を比較すると粒径の小さいスラグは溶出量が多く、粒径による溶出量の差が明確であった。Cd は全サンプルにおいて初期通水から 5 週目までにほぼ溶出が終了した。それ以降の通水ではごく微量な溶出量であるか定量下限以下であり、累積溶出量は初期の溶出量によって占められる割合が大きかった。この溶出傾向から、これ以降に試験を継続しても溶出傾向が変化するとは考えにくい。したがって、さらに長期間の溶出量を想定した場合においても、現在の累積溶出量から著しく大きくなることはないと考えられた。検体 5-A では初期に著しい溶出が確認されたが、同施設のスラグで粒径の大きい検体

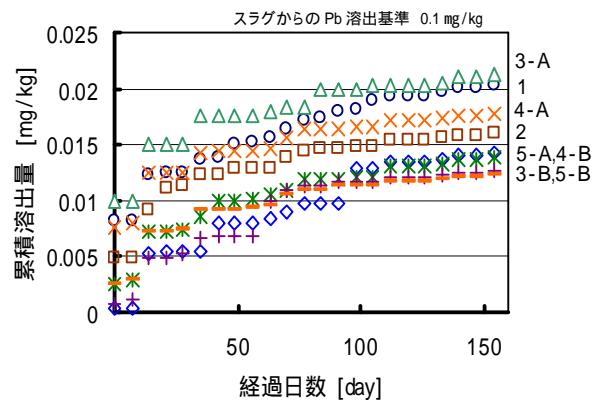


図 4 Pb 累積溶出量

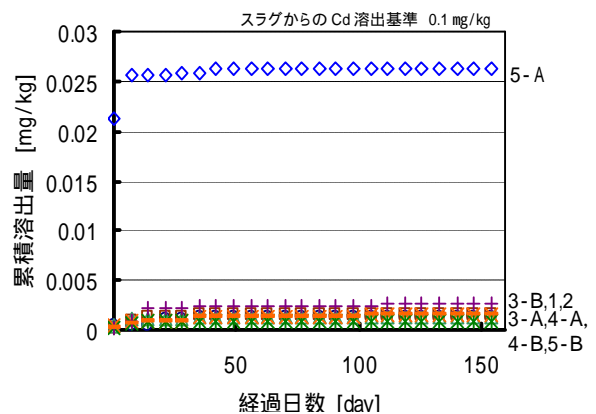


図 5 Cd 累積溶出量

5-B では大きな溶出は確認されなかった。これは粒径の大きさの影響か、スラグ内におけるCd成分が偏在していたことが考えられる。Crは通水開始時の表面洗浄による溶出から2~3週目には定量下限以下あるいはごく微量な溶出であったが、30日以後の大幅な溶出量の増加により、累積溶出量が大きくなり始めた。しかし、100日までにはほとんどの検体で累積溶出量が増加しなくなった。また、Pbほど明確ではないが、粒径による溶出量増加の影響が確認された。150日までの重金属累積溶出量はいずれ元素においても環境環境中に放出されたとしても環境基準を超えることはない。しかし、Pbは今後も累積溶出量の増加が見込まれることや実際に盛り土材として利用する場合には数m単位での厚さとなり、それに比例して溶出量が大きくなることが考えられる。

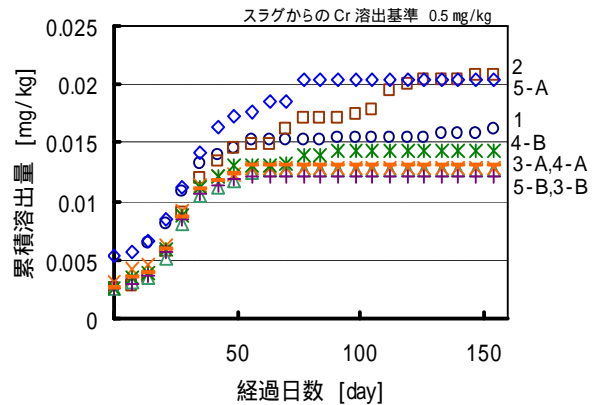


図6 Cr 累積溶出量

4.3 スラグ構成成分の溶出量

スラグの主成分であるCaとSiの累積溶出量を示す。(プロットの凡例をグラフ右端に示す。)

Caのグラフをみると非常に大きな溶出が確認された。154日間の溶出傾向としては多くの検体で溶出量は一定量ずつ溶出していく傾向がみられた。また初期の期間において溶出量が大きい検体はしだいに溶出量が少なくなる傾向がみられた。Siの溶出挙動は2つの検体を除いて同じ溶出挙動となった。検体5-AはCaとSiの両方で高い累積溶出量となっており、本研究で用いたサンプルの中でも結晶崩壊が著しい。また、この検体ではCdとCrが高い累積溶出量を示しており、結晶崩壊と同時に溶出したものと考えられるが、Pbは他の元素ほど明確な大小傾向がみられなかった。倉倉⁽¹⁾によるとスラグの結晶崩壊メカニズムとして、スラグからの酸性条件下のPb溶出機構はスラグと溶媒が接触した場合、スラグに過剰のH⁺とスラグ中のCaなどのアルカリイオンとのイオン交換が行われ、スラグ表面の崩壊が起こる。このとき、酸性条件下に固定されていればH⁺が供給され続け、Caは酸性下においては高濃度で存在できるためにアルカリイオンの溶出と同時にスラグに新たな表面が現れ、アルカリイオンの溶出による崩壊とともにPb溶出する。そのため、Pb溶出とCa溶出挙動は似たものになると考えられるが、本実験ではPbとCaの相関が異なっている。これはPbが炭酸塩を形成されると再吸着が作用したことによると考えられる。カラム試験ではカラム内におけるスラグ間の気相が存在するため、炭酸塩が生成して溶出量に影響したことが考えられた。

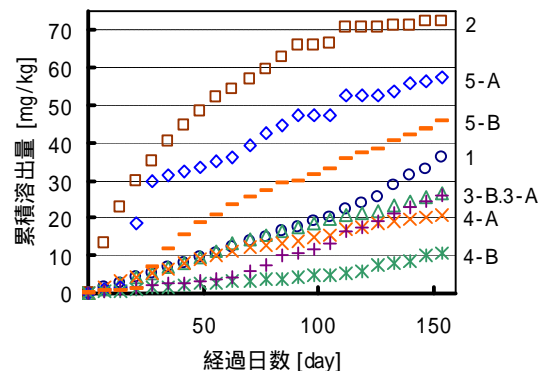


図7 Ca 累積溶出量

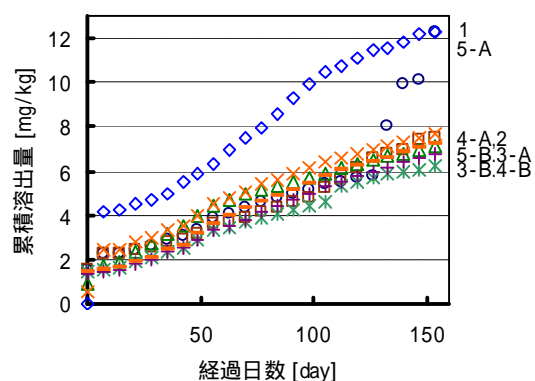


図8 Si 累積溶出量

4.4 含有量と溶出量の関係

スラグの Pb、Cd、Cr の含有量に対するカラム試験溶出量の割合である溶出率と比較対象として環告 46 号試験の溶出率を図 9、図 10、図 11 に示す。

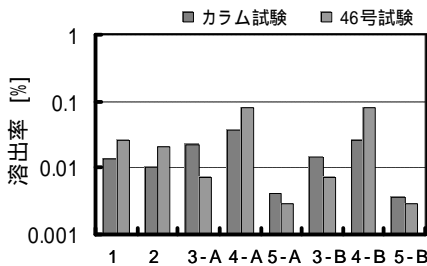


図 9 Pb 溶出率

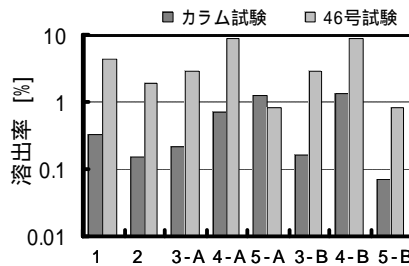


図 10 Cd 溶出率

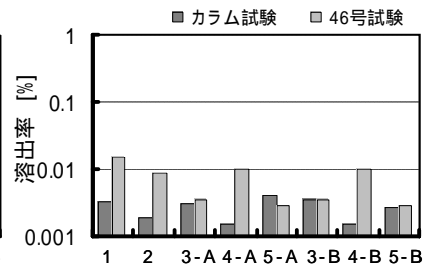


図 11 Cr 溶出率

スラグからの溶出率は Pb、Cr はどの成分においても数%に満たなかった。Cd は全スラグ中で溶出率が他の重金属元素と比べて高い傾向となった。この Cd の溶出率が高い傾向は三上³⁾によるアベイラビリティ試験でも同様の傾向が確認されている。また、溶出が通水開始から初期の期間で多くの溶出が確認されている。スラグ中の重金属はスラグ骨格構造に取り込まれた共有結合性の網目形成イオンとして存在するものと、イオン結合性の網目修飾イオンとして存在するものがある。⁴⁾Cd は他の重金属と比較してスラグ中での存在形態がスラグ骨格構造に取り込まれていない状態で存在するものが多いことが考えられた。Pb については他の重金属と比較してカラム試験溶出率が環告 46 号試験溶出率に近い傾向があり、環告 46 号試験溶出率を上回る試料が 4 検体あった。さらに Pb の溶出傾向から溶出は長期に渡ることが考えられるため、環告 46 号法では Pb の溶出を過小評価する可能性が示唆された。また、スラグの冷却法別にカラム試験の溶出率を検討すると、徐冷スラグは Pb と Cd でみると全体の中で検体 4-A は高く、5-A は低かった。また、空冷スラグは水冷スラグと比較しても溶出率は高くないため、冷却法による重金属の溶出率の傾向は確認できなかった。

5. まとめ

- ・ Pb は年単位の長期的な溶出挙動であり、Cd と Cr の溶出は短期的な溶出挙動であった。
- ・ 環告 46 号法では Pb の溶出を過小評価する可能性があるため、Pb 溶出を安全評価するためには溶媒交換や酸性雨など実環境を考慮した試験系が求められる。
- ・ Cd の溶出率は他の重金属より高い割合を示し、溶出しやすい形態で存在することが示唆された。
- ・ 粒径が小さいスラグは溶出量が増加する傾向があり、冷却法の違いによる溶出影響は確認できなかった。

参考文献

- 1) 肴倉宏史ら：都市ゴミ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、第 9 巻 第 1 号 pp.11-19 (1998)
- 2) 藤田幸生ら：溶融スラグによる鉛の捕集に及ぼす二酸化炭素の影響について、廃棄物学会論文誌、第 15 巻 第 4 号 p p.302 - 309 (2004)
- 3) 三上純：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、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)
- 4) 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)