

焼却灰からの各種物質の溶出について

京都大学工学部 正員 寺島 泰

同上 正員 浦辺真郎

京都市 出口勝徳

I. はじめに

都市ごみの処理は、資源化、省カ・省エネルギー、環境対策、用地取得、財政等に係る多くの問題を抱えつつも、安定化・減容化の性能に秀れる焼却処理が第五次五ヶ年計画(90%焼却)のもとに拡大しつつあり、処分形態も、生ごみとの混合理立、焼却灰・不燃物埋立などへと推移している。この動向は最終処分環境の保全と効率的利用を意図しているが、後者はともかくも、前者については焼却減容による物質濃縮の問題が伴い、適切な処分施設の設計、影響評価などに関してなお十分な検討が必要である。すなわち主要な課題としては、無機物の濃縮に伴う各種高濃度塩類、アルカリ成分の挙動と環境水質への影響、有害重金属の挙動と判定試験方法の適否、有機物の挙動と評価指標としての熱灼減量の再検討、浸出水量・水質の予測と施設設計の合理化などがある。これらに関しては若干の研究が行われ、筆者らも報告しているが、今回は焼却灰の回分溶出、充填層溶出などの実験に基づき、定量的取扱いに留意しつつ上記の諸点の幾つかについてさらに検討を加えたので報告する。

II 回分溶出における諸特性

2-1 実験方法

(1) 試料焼却灰 試料焼却灰はA市清掃工場(ストーク炉)から採取したもので、性状を表-1に示す。灰A、Bはそれぞれ埋火後の炉内、灰出しコンベアの出口から採取したものを篩にかけ、5mm以下としたもので、 d_{50} は灰Aで0.7mm、灰Bで0.9mmである。熱灼減量は、試料を100℃乾燥後、600℃、3時間強熱・灰化して求めた。

(2) 溶出方法 環境庁告示の方法に準拠したもので、溶媒500mlに対し試料を5~150gとし、分液ろとで所定の時間連続振とう後、No.5Cろ紙で3遍した。溶媒としては蒸留水のほか、pH4の緩衝液(フタル酸水素カリウム)も用いた。繰り返し回分溶出させる場合は5分間振とう、遠心分離、溶媒除去と注加を反覆した。測定項目はpH、Cl、Na、K、Ca、全炭素(TC)、全無機炭素(IC)、全有機炭素(TOC)、全窒素(TN)、Zn、Cu、Pb、Cdである。

2-2 実験結果と考察

(1) 熱灼減量について 灰A、Bの熱灼減量はそれぞれ3.4%、27.6%であり、前者の燃焼は良好で基準を良く満足しているが、後者は未燃分が多い。一方灰A、Bについて熱灼前後のC、H、N総量の減少率をみるとそれぞれ2.4%、23.5%であり、他成分の減量が生じている。焼却灰処分後の有機汚染性低減化を意図して低値の熱灼減量を求める傾向があり、一部に800℃3時間といふ測定法も行われているが、高温域における無機成分の減量($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 等)の可能性も指摘されている。表-2は、灰Bについて600℃加熱の時間を変化させて熱灼減量の異なる試料を調製し、熱灼減量測定後に過剰定酸アンモニウムを灰分添加、乾燥して補正した値を示すが、標準測定法値に比べて約4%低値を示しており、灰A、Bについての同様な補正値も約3%低値となった。従って炭酸カルシウム等の含量によつて、有機物含量指標としての熱灼減量の測定や評価には十分な注意が必要である。

(2) 熱灼減量と溶出性

試料含有率

表-1 試料灰

性状	灰A	灰B
真比重	2.28	2.02
含水率(%)	0.63	49.9
熱灼減量(%)	3.4	27.6
H (%)	0.19 (0.02)	3.93 (0.06)
C (%)	4.43 (2.31)	18.35 (1.69)
N (%)	0.13 (0.02)	2.99 (0.02)
Cu (mg%)	5.83	1.72
Pb (mg%)	2.92	1.93
Zn (mg%)	0.098	0.074
Cd (mg%)	0.008	0.035

()内は熱灼後の測定値

表-2 熱灼減量の補正

熱灼減量 (%)	9.8	13.5	12.5	13.6	17.2	26.9	27.3
補正熱灼減量(%)	5.8	8.3	8.5	9.7	13.2	22.9	23.6

%、蒸留水溶出の場合の溶出濃度と熱灼減量との関係を、図-1, 2に示す。熱灼減量低下と共にC, H, N含有率は明瞭に減少しているが、これに対応して、TC, IC, TN等の溶出濃度も低下している。しかし低減量域では必ずしも明確でない。またpHは、熱灼減量低下と共にCa他アルカリ成分の可溶性形態への変化によって上昇しているが、Clや重金属の場合、高減量域では減量減少に伴う溶出濃度増加が著しいものの、低減量域では明確でない。

図-1 熱灼減量と溶出性(1)

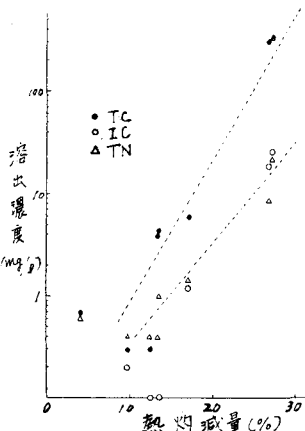
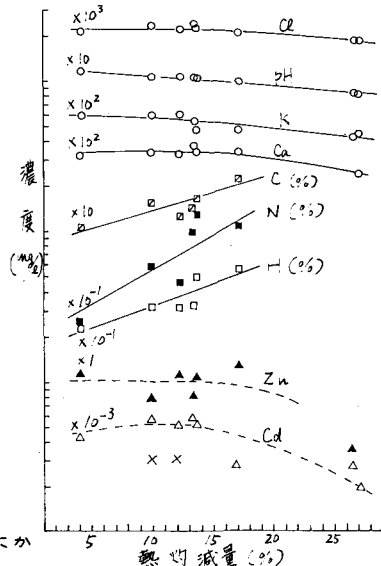


図-2 熱灼減量と溶出性(2)



(3) 回分溶出における溶出速度 灰A, Bについて試料含有率を変え、蒸留水を溶媒として溶出させた場合の溶出濃度の時間変化の例を図-3~6に示す。Na, Kなどのアルカリ金属、Clなどは試料含有率にかかわらず溶出速度は大きく、ほぼ瞬時に平衡濃度に到り、平衡濃度は試料含有率におよそ比例している。なお灰Aは減量濃縮によって溶出濃度が高い。一方TOCやTNの場合は、同様に初期溶出速度は大きい、以後も有機成分のアルカリ分解などにより溶解が進むため、約1時間以内で濃度上昇が認められ、含有濃度の大きい灰Bで試料含有率の高い場合により著しい。Caについては、低溶出濃度の場合、すなわち低試料含有率の場合にはアルカリ金属と同様な溶出傾向を示すが、試料含有率が大きくなると、溶出濃度は一旦増大したのち減少する(図-4)。またpHもほぼ同様な変化を示す。pHの上昇はアルカリ土類金属、アルカリ金属等の酸化物の急速な水和によるものであるが、焼却灰中には多くの珪素化合物、また石膏等も含まれており、不溶のCa化合物等も含めて、例えばセメント水と反応においてみられるような複雑な水と反応が時間と共に進行し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等の不溶化が生じるものと推定される。重金属の場合も急速な初期溶出ののち、さらに時間的変化が生じるようでもあるが、測定変動もあり、明確な判断は下しえなかった。

図-3 溶出濃度変化(Cl)

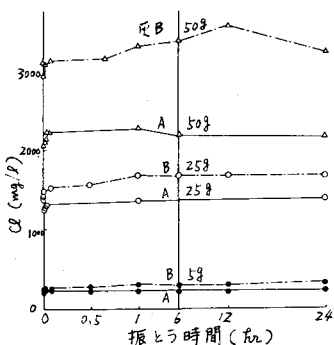
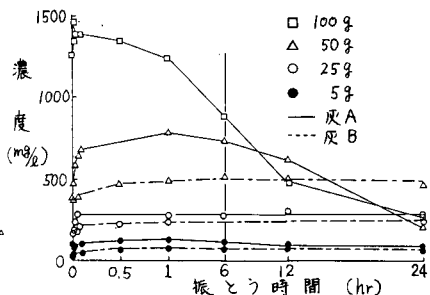


図-4 溶出濃度変化(Ca)



次に溶出の速度論的な扱いについて検討してみる。本実験系は多成分系の現象であり、単に溶出といっても、溶解、水和反応他の化学反応、吸・脱着などを含んで複雑であるが、マクロに見て最も簡単にモデル化すれば次のようなモデルが考えられる。

図-5 溶出濃度変化(TOC)

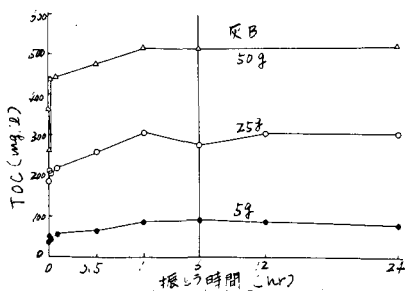
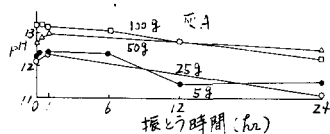


図-6 pH変化



g (mg/g), C (mg/g)をそれぞれ固相、液相の濃度

図-2-21 [蒸留水]のTOC

C_s を飽和濃度とすれば、(1)式は溶出を固相からの脱離と復帰現象としてみた

$$d\delta/dt = -k_1\delta + k_2C = -k_1(\delta - k_2/k_1 C) \quad (1)$$

$$d\delta/dt = -k_1\delta (C_s - C) \quad (2) \quad d\delta/dt = -k_3\delta \quad (3)$$

もの、(2)は溶出の推進力を固相濃度と液相の未飽和度とみたもの、(3)は(2)の特別な場合で、飽和濃度がきわめて大きい($C_s \gg C$)としたものである。回分溶出の場合には、実験条件として決める試料濃度を K (g/l)、溶出可能量(最大溶出量)を δ_0 (mg/g)とすれば、溶出量 δ (mg/g)は $\delta_0 - \delta$ であり(4)式が成立する。さらに(5)、(6)などの条件を適用すると、(1)~(3)式に対応してそれぞれ(7)~(9)式が得られる。

$$K\delta = K(\delta_0 - \delta) = C \quad (4)$$

$$t = \infty; C = C_\infty \quad (5) \quad t = 0; C = 0 \quad (6)$$

$$C = C_\infty \{1 - \exp(-k_1 t)\} \quad (7)$$

$$k_1^* = k_1 + k_2 K$$

$$k_2^* = C_\infty / \delta_0 = k_1 K / (k_1 + k_2 K)$$

$$(1 - C/C_\infty) / (1 - C/\delta_0) = \exp\{- (K\delta_0 - C_\infty) k_1 t\} \quad (8)$$

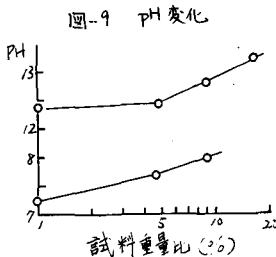
$$C = K\delta_0 \{1 - \exp(-k_3 t)\} \quad (9)$$

(8)式を含めた詳細な検討は課題として残し、ここでは同形式の(7)、(9)式に基づいて、1時間以内の溶出濃度変化を解析した例を図-7、8に示す。溶解度の大きいNa、K、Cl等の塩はモデル(3)、即ち(9)式に従うことが予想される

が、Naの結果はこれを裏付けている。またTOCの場合はほぼ(1)式のモデルに従うものと推定される。溶出速度係数のみについてみると、Naの場合がより大きく、いずれの場合も試料含有率による差は小さい。

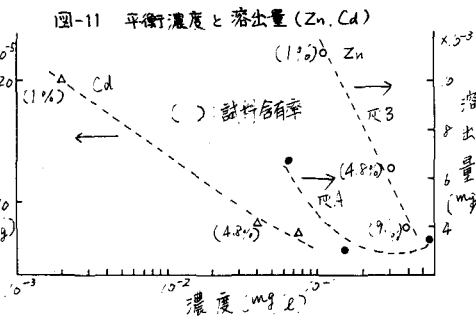
(4) 溶出量と濃度・pH依存性

溶出については、これを濃度で把握することのほか、溶・浸出負荷量、処分負荷量的観点からの検討を加えるためには、上述のような溶出量 δ 、溶出可能量 δ_0 などに基づく把握が重要である。ところで回分溶出における δ^* は、一般には平衡濃度 C_∞



(試料含有率に依存する)やpHに依存するが、 C 値にも関係する結果

のうち、



6~24時間の C の平均値を C_∞ とし、 δ^* との関係を検討した結果の数値を図-10~12に示した。KやClについては、試料含有率1、4.8、9.1%の範囲では C_∞ は C_s に比べてきわめて小さく、予想されるように灰A、Bともに δ^* は C_∞ に無関係にほぼ一定である。一方Zn、Cd、TC、TOCなどの場合は、 C_∞ の増大と共に δ^* は減少している。しかし重

図-7 t と $\ln(C_0 - C)$, Na

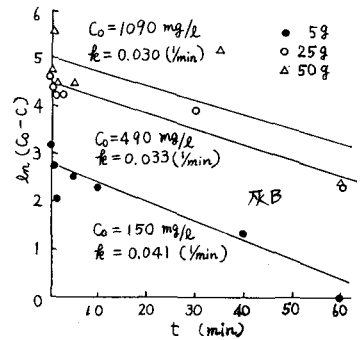


図-8 t と $\ln(C_0 - C)$, TOC

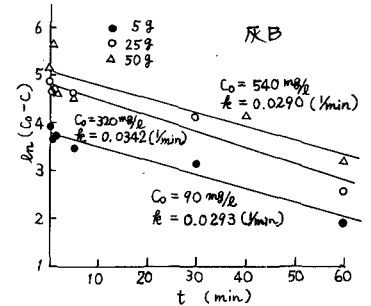


図-10 平衡濃度と溶出量(Cl, K)

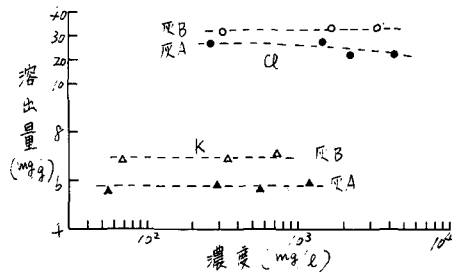


図-12 平衡濃度と溶出量(TC, TOC)

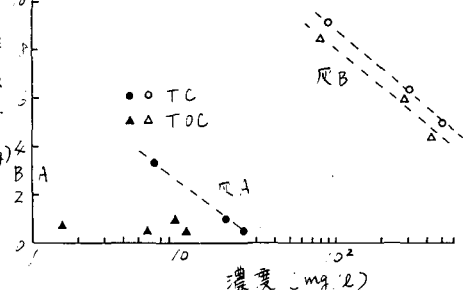


表-3 試料含有率と溶出量

試料含有率 (1~16%)に33 溶出量変化	溶出物型 (灰A, B)				
	黒	Na(A)	K(A, B)	Q(A, B)	TOC(A)
	中	Na(B)	Cu(A)	Pb(A)	Ca(A) TC(B) TN(B)
	大	Zn(B)	Cd(B)	Cu(B)	Pb(B) Ca(B) TN(A)
		IC(A, B)	TOC(B)	TC(B)	

金属については自身のCに依存するというよりも、図-9に示すような試料含有率増加に伴うpH上昇や、他の共存塩濃度増加による抑制の影響、また有機成分についてはアルカリ可溶化などが生じるとしてもこれを上まわる共存塩濃度増加の影響などが存在するものと推定される。表-4には重金属とTCとの溶出率を示す。試料含有率1~9.1%の範囲で灰Bの場合、溶出率は $Zn > TC > Cu > Cd > Pb$ となり、Zn, TCは%オーダー、他は小数以下である。

灰中重金属の溶出とpHとの関係については、炭酸塩平衡からの検討も行われているが、ここではCdについては炭酸塩と水酸化物の溶解平衡、Znについてはさらにヒドロキシル錯体 $[Zn(OH)_n]^{2-n}$ 形成も考慮して検討した(図-14, 15)。Cdの場合、灰Aでは水酸化物溶解度曲線と傾向が一致し、灰Bでは $G = [H_2CO_3 + CO_2(aq)] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ が $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ mol/l}$ の場合の炭酸塩平衡に近いが、灰Bでは炭酸塩、水酸化物いずれの形態もありうる。灰Aは炉内の灰であり、金属やCaは酸化物の形態が多いために水和による水酸化物の溶解平衡が支配的となるが、灰Bは水冷却操作によって水酸化物の溶解が行われており、 CO_2 吸収等も生じて炭酸塩平衡が支配的になり、と推定される。

以上のように現実には複雑に因子が作用しているが、ともあれ結果を試料含有率と δ^* との関係でまとめると表-3のようになり、試料含有率により δ^* の変化の大きいものは、前者を大きくすると検定方法(濃度)としては安全側の評価となるが、 δ^* については過小評価となることに留意せねばならない。また δ^* とCとの定量的な

$$\delta^* = \delta_0 - \delta = \delta_0 \{1 - (C/C_0)^{1/n}\} \quad (10)$$

関係を巨視的に把握するには、例えば(10)式のような表現も考えられる。図-11~13などにおいて $\delta^* \rightarrow 0$ に曲・直線を外そうした場合のC軸との交点が C_0 、 $C \rightarrow 0$ に外そうした場合の δ^* 軸交点が δ_0 を考えることになるが、上式の適否はなお検討課題である。

(5) 繰り返し回分溶出による溶出量 単一の回分溶出で溶・浸出ポテンシャル指標としての δ_0 を推定するには、物質によっては限界があるので、試料含有率を2%として回分溶出を反復し、 δ^* の変化を調べた(図-16)。既述の結果から予想されるように、Q, Na, Kなどは初期溶出が大きく、累積溶媒量0.1~0.15 l/gで累積溶出量 δ^* は一定値に近づいており、この傾向はpH4

表-4 溶出率

試料含有率 (%)	灰B	溶出率 (%)				
	Zn	Cu	Cd	Pb	TC	
1	14.7	0.60	0.65	0.30	3.9	
4.8	7.7	0.52	0.26	0.17	2.9	
9.1	4.8	0.47	0.25	0.32	2.4	
平均	9.1	0.53	0.39	0.26	3.1	

図-13 TN溶出量と平衡濃度

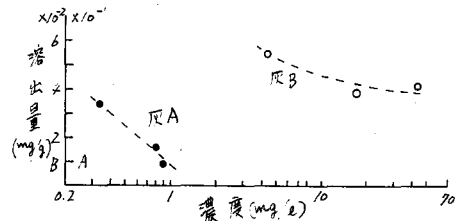


図-14 溶解度曲線とCd濃度

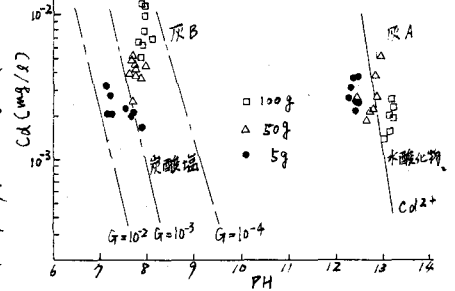


図-15 溶解度曲線とZn濃度

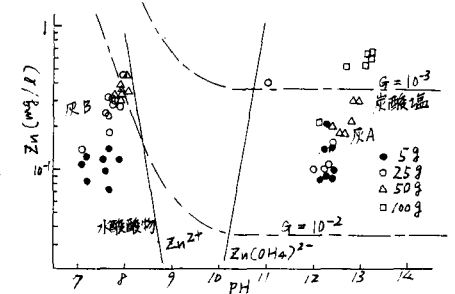
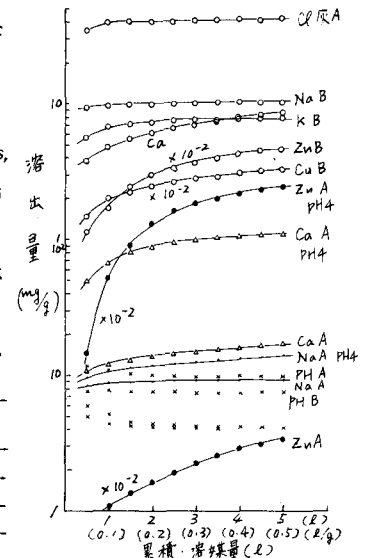


図-16 回分溶出反復による溶出量



の溶媒でも同様である。一方、Zn、Cuなどの重金属とCaは、累積溶媒量0.3~0.4ℓまでは溶出量の増大が大きく、以上では増加率は低減するものの0.5ℓを越えてなおわずかながら増大している。なかでもZnの増加率はCu、Caに比べて大きい。溶媒量0.5ℓまでのpH変化をみると、灰Bでは8~7の小範囲ではあるが減少しており、灰Bでは3~9の範囲で大きく減少してまだ依然としてアルカリ側にある。従って灰中CaO他成分の水和、溶解が回分溶出の反復によつて相当長く続行され、溶解による新表面の露出やpH低下等によつてさらに金属化合物の溶解が進むものと考えられる。可能溶出量品についてはさらに溶媒累積量を増大させた場合の結果も含めて後記の表一七に示す。

Ⅲ 充填層による連続溶出の特性

判定試験方法としての回分溶出は、処分環境における汚染性を実験室的に簡易に評価しようとするものであるが、焼却灰については明らかに限界があり、回分溶出の反復は汚染性評価指標の一つとしての溶出可能量の把握は可能であるものの、処分環境における溶出可能物質の溶出の速度やその結果としての水質等の知見に関してはなお不十分である。従つて以下では実験条件により近い充填層連続溶出について、これらの情報を得る可能性を含めた特性を検討する。

表-5 実験条件

Run	灰	試料 (g)	通水速度 (ml/min)	通水量 (ℓ)	層高 (cm)	充填密度 (g/cm ³)	間隙率 (%)	通水方法
R1	A	40	25.5	106.5	11.0	0.685	70.1	上向流
R2	B	20	24.4	91.9	8.5	0.443	78.1	上向流
R3	B	20	0.874	18.6	9.5	0.397	80.4	上向流
R4	B	20	0.275	5.9	9.5	0.397	80.4	下向流
R5	B	20	0.833	0.1	8.5	0.443	78.1	上向流

3-1 実験方法

内径2.6cmのカラムに8.5~11cmの層高で焼却灰を詰め、飽和流を意図した上向流あるいは不飽和下向流となるように、定流量で蒸留水を通水し、流出液を分取して溶出成分を測定した。実験条件を表-5に示す。

3-2 実験結果と考察

(1) 浸出傾向と初期濃度、通水量Qの増加に伴う流出液濃度Cの変化の一部を図-18~21に示す。CはQの増加と共に初期に急速に低下するが、低下の割合もQと共に減少して接触流量750ml/g（通水量15ℓ）においても濃度が検出されている。実験条件、とくに流速の違いがあるにもかかわらず、濃度変化の傾向はほぼ同一で、とくにNa、K、Ca、Clなど可溶成分については濃度にもあまり差は認められず、巨視的には、この実験条件範囲では溶出速度が流速と共に増大している（後述）。灰Aについては接触流量1.2mgの場合の初期濃度のうち最高値をとり、試料含有率約10%、6時間振とうの標準回分溶出の場合の濃度に対する増率と共に表-6に示した。可溶塩類やTNの

図-17 Clの浸出曲線

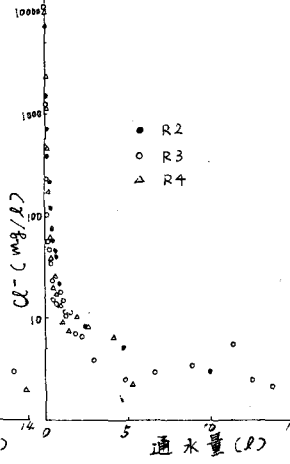


図-18 Znの浸出曲線

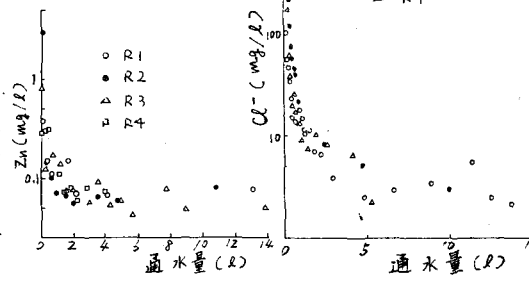


図-21 TOCの浸出曲線

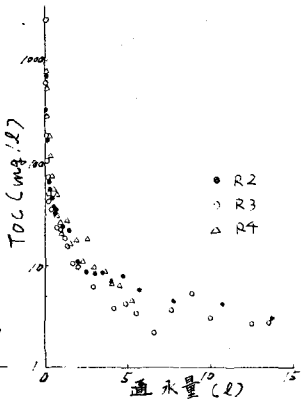


図-19 Pbの浸出曲線

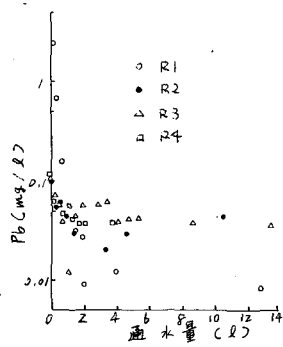
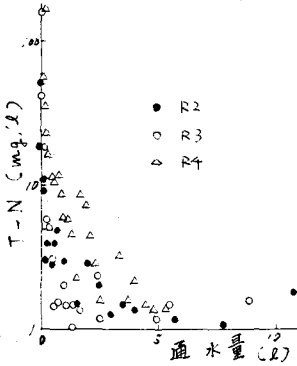


図-20 TNの浸出曲線



初期濃度は極めて高く、浸出水対策のうえで注意を要する。また回分溶出による濃度に比べると数倍となっている。

(2) 溶出の機構 灰充填層間隙液中物質の濃度変化は、Ⅱにおける結果から溶出

による濃度変化項に比べて拡散項は小さいと推定されるので、これを無視すると(11)式の収支式で表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= -u \frac{\partial C}{\partial x} - (1-f) \frac{p}{\rho} \frac{\partial g}{\partial t} & (11) \quad \frac{\partial g}{\partial t} &= -k g & (12) \\ u t &\leq x; \quad g(x, t) = g_0, \quad C(x, t) = 0 & (13) \quad x < u t; \quad C(0, t) &= 0 & (14) \\ C(x, t - x/u) &= p g_0 k^{(1-f)/f} \cdot x/u \cdot \exp\{-k(t - x/u)\} & (15) \quad g &= g_0 \exp\{-k(t - x/u)\} & (16) \end{aligned}$$

溶出速度については(2)式において飽和濃度が大きい、あるいは溶出速度項が移流項に比べて小さくて $C_s \gg C$ と考えた場合の(3)式を採用すると、(13)、(14)の初期・境界条件のもとに、(15)、(16)式の解が得られる。ここに C (mg/cm^3)、 g (mg/g)；間隙液相と固相の濃度、 f ；間隙率、 p ；真密度 (g/cm^3)、 u ；流速 (cm/min)、 t ；時間 (min)、 x ；カラム入口からの距離 (cm)。カラム出口における浸出液濃度は、カラム長を L (cm) として(15)式により $C(L, t - L/u)$ として求まる。 k ($1/\text{min}$)は溶出速度係数と呼ぶ。

こうした解析の結果の一部を図-22~24に示す。図中 g_0 は最適適合線を選ぶことにより求めているが、浸出濃度変化は2段に分離するものの理論直線は比較的良く一致している。ごく初期には固相表面の易溶な形態のものが溶出し、次いで固相内部のもののような難溶な形態のものの溶出が起こると推定される。従ってそれらの溶出可能量を分離して g_{01} 、 g_{02} 、溶出速度係数を k_1 、 k_2 とすれ

$$C(x, t - x/u) = p(1-f)/f \cdot x/u \{k_1 g_{01} \exp\{-k_1(t - x/u)\} + k_2 g_{02} \exp\{-k_2(t - x/u)\}\} \quad (17)$$

ば $g_0 = g_{01} + g_{02}$ で、濃度変化はマクロには(17)式のように表わされる。

同一図中に実験条件、特に流速の異なる場合の結果を示したが、前述のように浸出傾向はNa、Ca、TOCについてはほぼ一致している。溶出速度係数 k をみると、流速の大きい場合に k が大となり、その倍率は流速の倍率にほぼ近い。(12)式は(3)式で C を無視したものであるが、流速増大による C の低下の溶出速度増大化の影響が、(12)式では結果として k の増大として表わされたものと考えられる。

IV おわりに

焼却灰埋立処分に伴う溶・浸出に関する問題の幾つかについて基礎的な検討を加えたが、今後なお研究の展開が必要である。

表-6 連続溶出の初期濃度

		Na	K	Cl	Ca	Zn	Cu	TN
連続溶出	A	8520	3560	14900	2400	0.384	0.073	0.3
初期濃度 (mg/g)	B	5600	3200	11690	1680	0.29*	1.63	175
回分溶出濃度	A	5.3	2.4	3.4	1.4	1.6	3.3	—
に対する倍率	B	5.1	4.2	3.4	3.4	2.0	2.3	3.5

図-22 Na 浸出濃度の解析

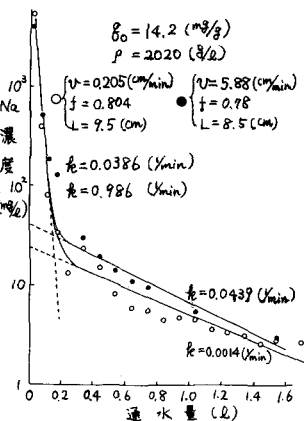


図-23 Ca 浸出濃度の解析

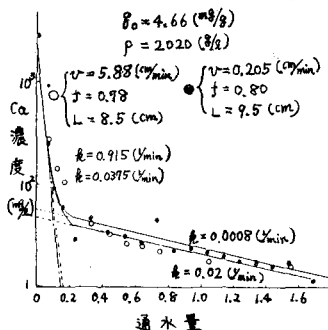


図-24 TOC 浸出濃度の解析

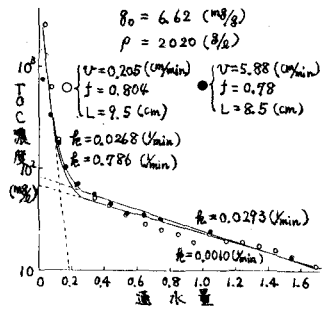


表-7 溶出量のまとめ

溶出方法	試料 (g)	溶媒量 (L)	溶媒	溶出量 (mg/g灰)										
				Na	K	Ca	Cl	Zn	Cd	Cu	Pb	TOC	TN	
回分	50	A B	0.5	蒸留水	7.7	5.2	7.2	21.9	4.2×10^{-3}	2.7×10^{-3}	9.4×10^{-4}	4.2×10^{-3}	0.11	0.004
					10.9	7.8	5.1	33.4	4.3×10^{-3}	5.2×10^{-4}	6.3×10^{-3}	5.6×10^{-4}	5.1	0.55
回分反復	10	A B	10	蒸留水	9.4	7.9	22.2	42.0	5.3×10^{-2}	2.5×10^{-2}	1.3×10^{-2}	4.0×10^{-2}	2.8	3.13
					12.2	9.9	11.5	45.5	3.5×10^{-2}	1.0×10^{-2}	4.2×10^{-2}	3.5×10^{-2}	15.7	4.9
連続	20	A B	106.5 91.9	蒸留水	14.2	7.42	32.2	39.2	0.183	1.5×10^{-3}	5.4×10^{-2}	6.2×10^{-2}	0.7	3.1
					14.0	10.4	21.3	36.3	0.299	4.0×10^{-3}	0.105	0.113	20.1	7.5