

北海道大学工学部（正） 松藤敏彦（正） 田中信寿
宮脇健太郎 関戸知雄

1. 研究の目的

埋立地に搬入される焼却灰には有害な重金属が含まれ、環境への流出が懸念される。埋立地内部での重金属の挙動には、物理的・化学的なさまざまなメカニズムが関与するが、筆者らはpHが最も重要なパラメータであると考えている。昨年の年会では、カラム実験、数値シミュレーションを行ない、大気中炭酸ガスの埋立層への侵入が、焼却灰浸出水のpHを低下させるとの仮定を確認した（第48回年会, pp.1152-53）。埋立地内の各部分では溶出が起り、それらが混合・流下したものが浸出水であるので、溶出機構に関する基礎的知見を得るため、今回は振とう溶出を行なってその理論的な説明を試みた。

2. 実験試料

昨年のカラム実験では、焼却灰の粒径によるpH変化、溶出イオン量の差が見られた。粒径によって透水係数が変わるので水の流出速度（＝灰との接触時間）が異なるが、それとともに含有量の粒径ごとの違いがあるためかもしれない。そこで、札幌市篠路清掃工場より採取した焼却灰を乾燥後ふるい分けし、それぞれ金属含有量を測定した。試料は王水と硝酸＋過塩素酸によって湿式分解し、原子吸光光度計で測定した。結果を表1に示す。元素によって多少のばらつきはあるが、オーダーは粒径によらず同じであり、以下では125～250 μm のものを試料とした。

表1 焼却灰中の粒径別重金属含有量

	～53 μm	53～125 μm	125～250 μm	0.25～0.5mm	0.5～1.0mm
Fe	24.34	40.60	46.20	87.68	123.20
Zn	4.77	5.76	3.88	3.83	2.74
Mn	4.05	3.19	1.42	1.19	1.10
Cu	1.33	1.78	1.74	2.24	2.32
Pb	0.68	0.86	0.61	2.04	1.27
Cd	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

単位：mg/g-灰(乾)，CdのN.D.は定量限界0.005mg/g以下

3. 振とう溶出試験と溶解平衡計算の比較

乾燥焼却灰1gと蒸留水1Lを3L三角フラスコに入れ、シリコン栓で密栓し、手で激しく振って焼却灰を水になじませた後、30分間恒温振とう機(25℃、120回/分)で振とうした。振とう後0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、ろ液よりpH、陽イオン(Ca, Mg, Na, K; 原子吸光光度計による)、陰イオン(Cl, SO₄; イオンクロマトによる)、IC(TOC77ライザーによる)を測定した。ろ過残留物は、再び蒸留水を加えて振とう、ろ過を繰り返した。振とう回数ごとの溶出イオン濃度、pHの変化を図1に示す。

一方、「溶出液のpHは、その溶液に含まれている各イオンの平衡関係により決定される」と考えると、平衡計算によって溶出濃度が計算ができる。主要イオンとして考慮したのはCa²⁺, Na⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, IC(H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻)であり、水の交換によってイオンとなっているものが系外に流出する。計算式の詳細は前報に示したので省略するが、今回はCa(OH)₂, CaCO₃の他にCaSO₄の溶解平衡を考慮した。また、溶出実験ではMg²⁺, K⁺が溶出

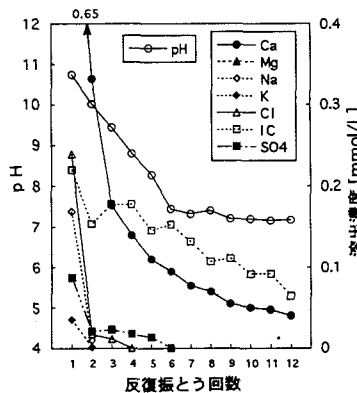


図1 反復振とう溶出試験によるpHと溶出イオン濃度の変化（振とう時間30分）

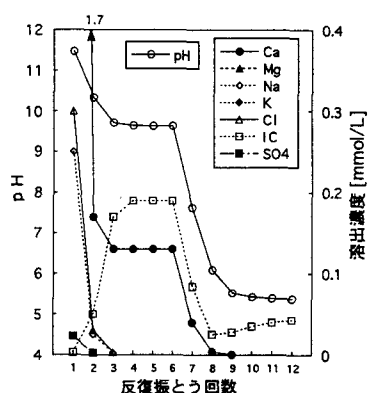


図2 数値シミュレーション結果（図1と条件同じ）

しているが、前者の溶出量がCaの1/100以下であるため考慮せず、後者はNa⁺と同様他のイオンと沈澱を作らないため合わせてNa⁺の濃度とした。計算における初期値は、図1の実験での総溶出量よりCa:2.2, Na:0.25, SO₄:0.23, Cl:0.3, IC:0.5（単位はいずれもmmol/L）とした。計算結果を図2に示す。

図1を図2と較べると、まず「Ca²⁺濃度の低下がゆるやかで、溶出がだらだらと続く」との違いがある。pH変化の差はこのCa溶出の違いによっている。図2で[Ca²⁺]一定となっているのはCaCO₃沈澱が存在する領域であるが、実験のpH, ICより[CO₃²⁻]を計算し、[Ca²⁺]との積を求めると溶解度積には達していない。すなわち、30分の振とうではCaは十分溶出しておらず平衡に達していないことがわかり、実験、計算結果がほぼ一致しているNa, Clとは、溶出機構が異なっている。また、図1では[IC]>[Ca²⁺]となっている。ICは主として炭酸塩に由来すると考えられるがCa以外に該当する金属は測定されておらず、[IC]と[Ca²⁺]の差がほぼ一定であることから、外部からのCO₂のとけ込みが考えられる。三角フラスコの気相部2.5L中のCO₂体積濃度を0.03%とすると0.033mmolとなるが（条件をそろえるため図2の計算では、振とうごとにこの分をICに加えた）、ICの過剰分はこの1.5～2倍である。CaCO₃を用いて図1と同様の振とうを行なったところやはり[IC]>[Ca²⁺]で、かつ振とう時間とともにICの増加が見られ、シリコン栓での密栓にもかかわらずフラスコ外部からの侵入があると思われる。

4. 3成分溶出モデル

CaCO₃を用いた振とうでは溶解平衡に達するには24時間
で十分であった。そこで、図1と同様の実験を途中から
振とう時間を24時間として行なった結果を図3に示す。
24時間振とうすれば図2の[Ca²⁺]一定部分が現れると考
えたが、一旦Ca, pHともに上昇するもののその後ゆるやか
に低下し、やはりCaCO₃の溶解度積には達していない。ま
た図1ではわずかな溶出しか見られなかったMg²⁺の濃度
がひとけた上がり、Na⁺, SO₄²⁻も溶出量が増えた。これら
のことより、粒径が250μm以下と小さい焼却灰を試料と
したにもかかわらず、溶出には非常に時間がかかり、平
衡計算のみでは溶出濃度の予測ができないことがわかる。

一方、図1、図3に見られる1回目の溶出濃度の高さは、速やかに溶出する部分があることを示す。そこ
で、焼却灰中の成分が異なった溶出速度をもつ3成分からなるモデルを考えた。モデル式および計算条
件を表2に示すが、計算の結果は図4のようであり、図3の傾向をほ
ぼ再現することができた。

5. 今後の課題

表2のパラメータのうち物質移動係数、3成分の割合は、図1、図
3の実験に基づいて概略値を与えたが、
その他のものに確かな根拠はまだない。
3成分モデルの是非も含め、新たな実
験によって検討を進める必要がある。
その過程で、溶出速度の違いが物理的
な灰中への閉じ込めなのか、化合形態
による差なのかなど、明らかにでき
ると考えている。

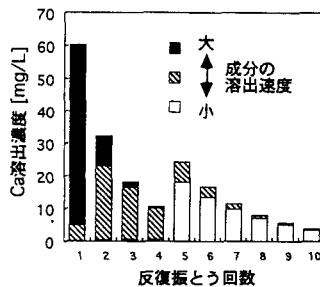


図4 3成分モデルによる
Ca溶出濃度変化

表2 3成分溶出モデル

V_L : 液相積 [L], M_B : 焼却灰量 [g], S : 焼却灰中
Ca量 [mg/g] とし、Caが溶出速度の異なる3つの部分
 S_1, S_2, S_3 として存在すると考える。
第N成分について
 $\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = 1$ ①, $S_N = \beta_N S$ ②
 $M_B \cdot dS_N/dt = -k_N A (C_{SN} - C_L)$ ③
 $C_{SN} = K_S S_N$ ④ ($N=1 \sim 3$)
ここで、 A : 焼却灰終表面積 [m²]
 k_N : 第N成分の境膜物質移動係数 [m/h]
 C_{SN} : 第N成分の灰表面濃度 [mg/L]
 K_S : 固液分配係数 [g/L]
液相濃度 C_L [mg/L] は
 $V_L \cdot dC_L/dt = \sum k_N A (C_{SN} - C_L)$ ⑤
以上の式を、 $k_2 A/V_L = 10$, $K_S = 1.0$, $S(t=0) = 200$
 $k_1/k_2 = 500$, $k_3/k_2 = 0.01$, $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0.33$
の条件でRKG法により解いた。振とう時間は、5回目
まで0.1h、6回目から4.8h。

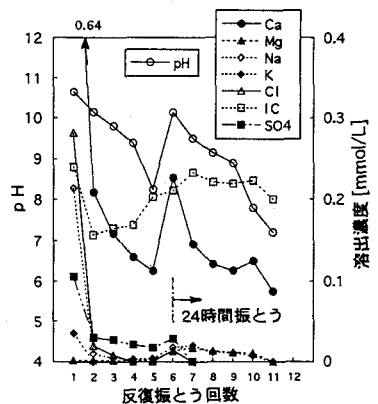


図3 反復振とう溶出試験。
(6回目から振とう時間を
30分→24時間に変更)