

逐次抽出法による飛灰中亜鉛、鉛、銅および カドミウムの化学形態推定

高岡昌輝¹・蔵本康宏²・武田信生³・藤原健史⁴

¹正会員 工修 京都大学助手 工学研究科環境工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

²工修 システム環境計画コンサルタント(株) (〒531-0075 大阪市北区大淀南1-10-20 梅田プラスパービル)

³フェロー会員 工博 京都大学教授 工学研究科環境工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

⁴正会員 工博 京都大学助教授 工学研究科環境工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

飛灰中の亜鉛、鉛、銅、カドミウムの化学形態を推定するために、逐次抽出法を用いて、各重金属元素を水溶性画分、イオン交換態、炭酸態、酸化物態、有機物態、残留物態の6つの形態に分画した。さらに、試薬についても同様の方法で形態を6分画することにより得たデータから、飛灰中の重金属の支配的な化合形態を推定した。亜鉛は、酸化亜鉛および単体の形態、鉛は酸化第二鉛、銅は水酸化銅および酸化銅、単体、カドミウムはバグフィルタ灰では水酸化カドミウムおよび酸化カドミウム、電気集じん器灰で消石灰噴霧がなされていない場合は、水溶性の硫酸カドミウムや塩化カドミウムの形態で存在することが示唆された。

Key Words: heavy metals, species, fly ash, sequential chemical extraction method

1. はじめに

ごみ焼却飛灰は焼却灰に比べ、有害重金属を高濃度に含有しているため¹⁾、直接埋立処分を行うことが禁止され、中間処理をすることが義務づけられている。最近では最終処分場への負担を軽減するためおよび循環型社会を構築するために都市ごみ焼却によって発生する焼却飛灰および焼却灰を再資源化し、有効利用することが求められている。また焼却飛灰には枯渇が懸念されている金属類が濃縮されており、飛灰の処理あるいは飛灰からの有価金属の回収を適切に行うためには、金属の形態を明らかにし、さらに処理後の形態がより安全な形態へと変化していることを確認することが必要とされている。

そこで、本研究では飛灰中の金属の形態を明らかにするために逐次抽出法に注目した。逐次抽出法とは一つの試料に対し、抽出試薬を加え、振とう抽出を行ったあと遠心分離し(必要に応じてろ過)、次の抽出試薬を加えて逐次に抽出を行っていく、それぞれの画分に分けていく方法のことであり、土壤中の重金属に対して選択的に重金属を抽

出する試みがなされている例が多い。最近では、土壤の化学分析の応用と改良によって、底泥、都市ごみ、下水汚泥などにも逐次抽出法が適用されつつある^{2)~5)}。焼却飛灰への適用例^{6)~10)}はいくつかの報告がみられるが少ない。この逐次抽出法では多くの分画パターンが研究されているが、以下に最も一般的とされている Tessier の分画パターンを示す^{3)~11)}。

Fraction I : イオン交換態 (Exchangeable)

Fraction II : 炭酸塩態 (Bound to Carbonates)

Fraction III : 酸化物態 (Bound to Fe/Mn Oxides)

Fraction IV : 有機物態 (Bound to Organic Matter)

Fraction V : 残留物態 (Residual)

分画された形態の命名はこれに限らず、下水汚泥に対してイオン交換態、吸着態、有機結合態、無機炭酸塩態、硫化物態、残留物に分画した例や¹²⁾、土壤中重金属に対して、土壤溶解金属とイオン交換態金属、無機物態金属、有機物態金属、自由酸化物吸蔵態、残留物金属という例もある¹³⁾。

本研究では、逐次抽出法を用いると重金属の起源、発生形式、生物学的・物理化学的利用能、移動性についての詳細な情報が得られると考え、捕捉

表-1 供試飛灰

試料	運転	炉形式	集じん装置	排ガス処理
A	全連	ストーカ	BF	乾式
B	全連	ストーカ	BF	乾式
C	全連	ストーカ	BF	乾式
D	全連	ストーカ	BF	半乾式
E	全連	流動床	BF	乾式
F	全連	流動床	BF	半乾式
G	全連	流動床	BF	半乾式
H	全連	ストーカ	BF	乾式
I	准連	ストーカ	BF	半乾式
J	准連	流動床	BF	乾式
K	全連	ストーカ	EP	乾式
L	全連	ストーカ	EP	乾式
M	全連	ストーカ	EP	乾式
N	全連	ストーカ	EP	湿式
O	全連	ストーカ	EP	湿式
P	全連	ストーカ	EP	湿式
Q	准連	ストーカ	EP	乾式
R	准連	ストーカ	EP	湿式
S	准連	流動床	EP	半乾式
T	准連	流動床	EP	湿式

BF: バグフィルタ, EP: 電気集じん器

されているマトリックスとの関係を基本とした亜鉛、鉛、銅、カドミウムの存在状態を求めることを目的とした。さらに、各重金属の分画パターンをクラスター分析することにより、飛灰がどのように分類されて各重金属がどのような因子に影響されているかを考察した。最後に、重金属試薬についても同様の逐次抽出法で6分画することにより得たデータと飛灰の分画パターンを比較することにより、飛灰中の重金属の支配的な化学形態を推定した。

2. 実験方法

(1) 試料

飛灰試料として、表-1に示すバグフィルタ灰(BF灰)10種、電気集じん器灰(EP灰)10種の合計20種の焼却飛灰を用いた。EP灰では排ガス処理方式が湿式処理のものを5種使用した。重金属化合物試薬としては以下に示す亜鉛化合物試薬7種、鉛化合物試薬9種、銅化合物試薬10種、カドミウム化合物試薬8種を用いた。

亜鉛化合物7種:

Zn, ZnO, ZnS, $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnCl_2$

鉛化合物9種:

Pb, PbO_2 , PbS, PbO, $PbO \cdot Pb(OH)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $PbCO_3$, $PbCl_2$, $PbSO_4$

銅化合物10種:

CuS, CuCl, Cu, Cu_2O , CuO, $Cu(OH)_2$, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $CuCl_2$, $CuSO_4$

カドミウム化合物8種

Cd, $CdCl_2$, CdS, $Cd(OH)_2$, CdO, $CdCO_3$, $CdSO_4$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

試薬の逐次抽出では、重金属化合物試薬とSiO₂の混合物10g(Zn, Pb, Cu, Cdが重量で5%となるように混合)を試料とした。また飛灰の逐次抽出では105℃で一晩乾燥させた飛灰10gを試料とした。

(2) 抽出方法および測定方法

本研究では、逐次抽出法によって試料中に含有されている重金属(Zn, Pb, Cu, Cd)をTessierらの提案した方法⁹⁾を参考にして存在形態別に分画した。Tessierらはイオン交換態、炭酸態、酸化物態、有機物態、残留物の5つに分画することを提案しているが、本研究では酢酸アンモニウムによるイオン交換の前に、蒸留水に溶解する画分を水溶性画分と考え、別途分別し、6分画とした。これは飛灰処理の第一段階で水による抽出も想定されるためである。以下に逐次抽出の手順を示した。

(F1) 水溶性画分

内径26mmのカラムにグラスウールを詰め、その上にセルローズパウダーを約1.5cm詰め、試料10gを充填する。蒸留水100mLを6時間かけて流し、抽出液を採取する。この溶液に含まれている元素を水溶性画分とする。

(F2) イオン交換態

F1につづき、カラムに1M酢酸アンモニウム100mLを6時間かけて流し、抽出液を採取する。この溶液に含まれている元素をイオン交換態とする。

(F3) 炭酸塩態

試料をカラムから取り出し、105℃で6時間乾燥させた試料と酢酸でpH5に調整した1M酢酸ナトリウム80mL/10g-sampleをコニカルピーカーに入れ、水平振とう幅4cmの恒温振とう器で室温で5時間振とうする。3000rpmで15分間遠心分離を行い上澄み液を採取する。この溶液に含まれている元素を炭酸塩態とする。

(F4) 酸化物態

F3の残留物を105℃で6時間乾燥させた試料と体積で酢酸を25%含む0.2M塩酸ヒドロキシルアミン溶液100mL/10g-sampleをコニカルピーカーに入れ、恒温振とう器で6時間約85℃で振とうする。

3000rpmで15分間遠心分離を行い上澄み液を採取する。この溶液に含まれている元素を酸化物態とする。

(F5) 有機物・硫化物態

F4の残留物を105℃で6時間乾燥させた試料と0.02M硝酸でpH2に調整した30%過酸化水素水50mL/10g-sampleと0.02M硝酸30mL/10g-sampleをコニカルピーカーにいれ、恒温振とう器で2時間約85℃で振とうする。0.02M硝酸でpH2に調整した30%過酸化水素水30mL/10g-sampleを加え、3時間振とうする。冷却後、体積で硝酸を11.1%含む1.78M酢酸アンモニウム溶液96.6mL/10g-sampleを加え、30分室温で振とうする。3000rpmで15分間遠心分離を行い上澄み液を採取する。この溶液に含まれている元素を有機物・硫化物態とする。

(F6) 残留物態

F5の残留物を105℃で6時間乾燥させた試料0.5gに濃塩酸7.5mLと濃硝酸2.5mLを加え、マイクロウェーブで分解する。5Bろ紙でろ過した溶液に含まれる元素を残留物態とする。

多くの研究は全ての画分をバッチ式で行っているが、本研究では、水溶性画分とイオン交換態における抽出でカラムを使用した。

採取した飛灰抽出液の濃度は、ICP発光分析装置(島津製作所製、ICPS-4960)を用い、イットリウム内標準法によって定量した。測定対象元素は有害性が高く、飛灰中の濃度が高いZn, Pb, Cu, Cdとした。また1試料につき2回逐次抽出を行い、平均をとった。飛灰中の各重金属の総濃度は、F1~F6画分の総計とした。

(3) クラスタ分析

飛灰の逐次抽出結果のうち、各元素の形態別の割合のデータをクラスタ分析し、焼却飛灰の分類を行い、その分類により飛灰の生成由来に傾向がみられるかを調べた。クラスタ分析は以下の方法で行った。

・ソフトウェア: EXCEL 多変量解析 Ver3.0 (株式会社エスミ製)

・原データの距離計算: 原データのユークリッド距離

・合併後の距離計算: ウォード法

ここでウォード法とは、クラスタとクラスタを融合する際の距離計算の一手法で、クラスタを融合する際の基準として、ある目的関数を設定し、それを最適にするように逐次クラスタを形成するものである¹⁴⁾。

(4) 重金属化学形態推定方法

本研究では画分名を従来の研究で使用されているように、酸化物態、炭酸塩態などと表記しているが、今回行った抽出法では、後述するようにZnOやCdOがイオン交換態に分画されたり、金属単体の一部が炭酸塩態に分画されていた。したがって、ここではこれらの画分名は便宜的に用いているにすぎず、すべての酸化物が酸化物態に、炭酸塩態には炭酸塩のみが分画されるという意味ではないことに注意しなければならない。そこで、本研究では試薬化合物の逐次抽出パターンを用いて、従来からの画分名を試薬化合物の種類に変換し、飛灰中の亜鉛、鉛、銅、カドミウムの化学形態を推定した。方法は以下の通りである。

ある飛灰Z_mの形態別の割合が、蒸留水z_{m1}、イオン交換態z_{m2}、炭酸塩態z_{m3}、酸化物態z_{m4}、有機物・硫化物態z_{m5}、残留物態z_{m6}であるとす。またある重金属の試薬X_nの形態別の割合が、蒸留水x_{n1}、イオン交換態x_{n2}、炭酸塩態x_{n3}、酸化物態x_{n4}、有機物・硫化物態x_{n5}、残留物態x_{n6}であるとす。飛灰Z_mの成分は各試薬の成分の1次結合で表せるものと考えた。

$$\begin{bmatrix} z_{m1} \\ z_{m2} \\ z_{m3} \\ z_{m4} \\ z_{m5} \\ z_{m6} \end{bmatrix} = a_1 \begin{bmatrix} x_{11} \\ x_{12} \\ x_{13} \\ x_{14} \\ x_{15} \\ x_{16} \end{bmatrix} + a_2 \begin{bmatrix} x_{21} \\ x_{22} \\ x_{23} \\ x_{24} \\ x_{25} \\ x_{26} \end{bmatrix} + \dots + a_n \begin{bmatrix} x_{n1} \\ x_{n2} \\ x_{n3} \\ x_{n4} \\ x_{n5} \\ x_{n6} \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\sum a_n = 1 \text{ かつ } a_n \geq 0 \quad (2)$$

この連立一次方程式を解くことによって、飛灰Z_m中に存在する重金属化合物の構成比a₁, a₂, ..., a_nが求められる。しかし、そのまま実験結果を試薬の1次結合で表そうとすると、上記2式を満たす解がない、あるいは解が一意的に定まらない、残留物態画分などで今回用いた試薬では表現しきれないなどの問題点があった。そこで、試薬の逐次抽出において、割合が10%以下の画分を除外し、飛灰の逐次抽出においても割合が5%以下の画分を除外して結果を単純化し、飛灰の分画にあような試薬の組み合わせと構成比を求めることにした。また試薬については相関が0.9以上のもの同士で平均をとってひとまとめにした。今回用いた試薬で表しきれない部分をカバーするために、ある化合物を想定(亜鉛と銅とカドミウムでは、酸化物態に100%分画される化合物と残留物態に

表-2 飛灰中亜鉛の逐次抽出結果 単位 (%)

試料	濃度 (mg/kg)	F1	F2	F3	F4	F5	F6
A	4100	0.3	26.2	0.0	64.4	4.4	4.7
B	4800	0.3	28.7	0.0	56.9	6.3	7.8
C	1700	0.0	1.5	33.9	30.9	8.9	24.7
D	4000	0.2	15.3	0.0	51.8	4.6	28.2
E	1800	0.0	17.7	19.6	33.1	3.8	25.9
F	5100	16.9	15.8	7.3	26.2	4.5	29.3
G	2600	0.2	22.2	10.6	38.7	7.4	21.0
H	3900	0.2	37.4	0.3	50.2	3.2	8.6
I	6700	1.1	48.8	29.3	10.3	2.4	8.1
J	2300	0.0	13.3	23.0	32.1	5.9	25.7
K	6000	2.3	56.2	9.4	18.6	2.6	10.9
L	14000	0.1	71.5	5.1	10.7	1.7	10.9
M	4200	0.8	30.4	16.7	25.9	3.9	22.4
N	22000	0.0	61.7	10.8	14.5	2.5	10.5
O	26000	5.9	52.7	9.3	14.5	2.5	15.1
P	35000	43.8	20.1	9.0	8.2	3.3	15.5
Q	16000	0.3	22.9	43.4	18.7	2.9	11.8
R	11000	1.3	43.7	32.3	15.2	1.9	5.6
S	5600	0.0	41.6	8.2	32.6	4.5	13.2
T	2000	0.0	3.3	29.9	31.1	5.8	30.0

白抜き 最大画分 20%以上の画分

表-3 飛灰中鉛の逐次抽出結果 単位 (%)

試料	濃度 (mg/kg)	F1	F2	F3	F4	F5	F6
A	1000	5.2	15.1	2.0	56.6	10.8	10.4
B	1200	0.2	21.7	1.1	56.3	14.2	6.6
C	170	3.8	5.0	8.9	18.7	45.8	17.8
D	1100	1.5	15.9	1.2	55.4	14.5	11.5
E	620	2.7	7.9	14.8	31.9	29.8	12.8
F	2700	8.5	9.4	14.0	34.2	20.1	13.8
G	660	6.5	3.9	4.8	33.5	31.7	19.7
H	1300	20.9	15.1	1.2	28.3	26.8	7.7
I	1300	8.2	4.2	44.7	21.2	18.4	3.3
J	700	6.0	5.6	14.1	28.1	29.0	17.2
K	770	1.0	7.9	14.0	35.2	23.1	18.7
L	2400	1.2	15.4	15.9	31.5	25.0	11.0
M	510	7.6	12.4	11.5	34.1	22.6	11.7
N	5800	0.0	5.7	29.7	37.2	21.1	6.4
O	7700	2.3	13.3	16.3	30.9	29.5	7.7
P	8800	3.2	6.8	19.1	18.8	47.5	4.6
Q	2700	26.2	11.5	11.1	15.7	11.6	23.8
R	3000	12.8	4.0	16.3	18.7	43.4	4.8
S	2500	0.3	7.0	18.5	48.6	20.6	5.0
T	1200	1.3	4.1	30.4	28.4	30.2	5.6

白抜き 最大画分 20%以上の画分

100%分画される化合物。鉛では、有機物・硫化物態に100%分画される化合物と残留物態に100%分画される化合物。)として、飛灰中の重金属の化合物の存在割合を求めた。また組み合わせがたくさん考えられる場合、想定化合物をできるだけ含まないような組み合わせを選んだ。

3. 結果と考察

(1) 飛灰の逐次抽出結果および分類

飛灰を逐次抽出した結果を元素ごとに表-2~5にまとめた。まず、共通していた結果として、亜鉛、鉛、銅、カドミウムの濃度は、

BF灰<乾式および半乾式排ガス処理のEP灰<湿式排ガス処理EP灰

という順に大きくなっていった。乾式および半乾式排ガス処理では、集じん装置の前にCa(OH)₂を人為的に吹き込んでいるため希釈され、湿式排ガス処理に比べて濃度としては低くなっていった。集じん方式の違いによって、BF灰とEP灰で差があらわれたと考えられた。流動床式焼却炉から採取された飛灰中の亜鉛、鉛、カドミウム濃度は、ストーカ式焼却炉の飛灰に比べて低かったが、銅濃度は流動床式焼却炉の方が高かった。ストーカ式焼却

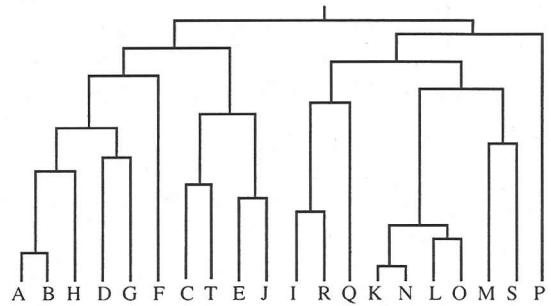


図-1 クラスタ分析樹形図(亜鉛)

炉では銅は焼却灰中の濃度の方が飛灰よりも高い場合もあることから、流動床式焼却炉ではストーカ式焼却炉に比べて焼却灰成分を多量に含むため、銅濃度が高くなったと考えられた。

a) 亜鉛

表-2に飛灰中亜鉛の濃度と形態別の割合を示した。平均の濃度は、BF灰10種で3700(mg/kg)、乾式排ガス処理のEP灰5種で9130(mg/kg)、湿式排ガス処理のEP灰5種で19200(mg/kg)、流動床式焼却炉の飛灰6種で3230(mg/kg)であった。

表-2の分画パターンからのデータから作られたクラスタ分析樹形図を図-1に示した。2つのクラスターからなっているとみると、IとTを除けば1つ

表-4 飛灰中銅の逐次抽出結果 単位 (%)

試料	濃度 (mg/kg)	F1	F2	F3	F4	F5	F6
A	480	0.0	34.7	0.2	40.5	16.0	8.6
B	500	0.0	36.9	0.1	34.6	25.4	3.1
C	450	0.7	48.1	9.2	12.1	17.6	12.3
D	480	0.0	34.2	0.1	42.8	9.6	13.4
E	2700	0.1	52.3	7.9	18.7	9.9	11.1
F	3400	0.0	41.0	5.2	13.0	20.8	20.0
G	1900	0.0	56.6	1.9	8.2	17.8	15.5
H	430	0.8	33.1	0.7	41.1	18.2	6.1
I	520	0.8	48.2	10.7	18.3	11.3	10.8
J	1000	0.3	57.3	8.5	6.6	16.5	10.8
K	470	0.0	48.6	1.7	6.4	25.0	18.3
L	1300	0.0	66.3	1.3	16.8	5.9	9.7
M	1100	0.0	35.5	2.0	22.2	22.5	17.7
N	1300	0.0	10.9	6.6	47.0	21.2	14.3
O	1400	0.0	13.3	8.3	47.7	15.8	15.0
P	3100	0.1	71.7	7.8	7.3	6.0	7.2
Q	1300	0.5	34.8	26.5	26.2	8.5	3.5
R	1700	0.5	61.9	10.2	10.4	10.4	6.7
S	3700	0.1	21.4	6.8	39.8	19.5	12.3
T	1700	0.3	24.9	21.6	20.1	18.4	14.7

白抜き 最大画分  20%以上の画分

のクラスターはBF灰でもう一方のクラスターはEP灰であった。流動床式焼却炉の飛灰は、Sを除いてすべてBF灰側のクラスターに分類された。表-2のデータをみると、焼却飛灰中の亜鉛は、BF灰では酸化物態の割合が大きく、EP灰ではイオン交換態の割合が大きいという傾向が読みとれた。I以外のBF灰、T以外のEP灰の試料で平均をとると、BF灰は水溶性画分2.1%、イオン交換態19.8%、炭酸塩態10.5%、酸化物態42.7%、有機物・硫化物態5.4%、残留物態19.5%となり、EP灰は水溶性画分6.0%、イオン交換態44.5%、炭酸塩態16.0%、酸化物態17.7%、有機物・硫化物態2.9%、残留物態12.9%となり、BF灰とEP灰では亜鉛の支配的な形態は異なることがわかった。また、EP灰では乾式、湿式の違いはみられないことから、BFでの飛灰が堆積層内で存在する時間が長いことや集じん装置の捕集限界粒子径の差により捕集された亜鉛化合物の形態が変化した結果が、BF灰とEP灰の画分の違いに反映されたものと考えられた。残留物態以外の画分は比較的抽出されやすく、飛灰中の亜鉛の80~90%程度が酸抽出によって回収可能であるといえる。

b) 鉛

表-3に飛灰中鉛の濃度と形態別の割合を示した。平均の濃度は、BF灰10種で1080 (mg/kg)、乾

表-5 飛灰中カドミウムの逐次抽出結果 単位 (%)

試料	濃度 (mg/kg)	F1	F2	F3	F4	F5	F6
A	37	0.1	33.2	1.4	59.9	2.4	3.0
B	43	0.0	35.1	1.6	57.3	1.6	4.4
C	20	8.2	8.4	11.1	12.3	17.1	42.9
D	30	0.0	36.6	2.1	48.4	2.9	10.0
E	22	8.7	33.8	10.7	10.8	8.9	27.0
F	20	0.0	62.3	11.0	5.4	2.3	19.0
G	14	0.0	65.1	4.4	2.8	5.2	22.5
H	47	5.7	15.7	4.9	58.2	9.4	5.9
I	71	3.6	60.9	23.8	1.9	4.0	5.9
J	21	11.0	38.2	9.0	10.1	15.0	16.8
K	75	0.0	85.6	1.8	1.5	0.9	10.2
L	110	0.0	90.4	1.2	1.3	0.6	6.5
M	34	0.0	56.6	3.1	3.2	4.3	32.9
N	290	22.0	69.8	3.6	1.9	0.3	2.3
O	330	61.6	31.5	2.2	1.7	0.4	2.6
P	370	82.2	13.6	1.5	0.7	0.2	1.8
Q	220	2.2	33.8	51.3	7.8	2.0	2.9
R	99	53.8	16.6	6.6	6.3	7.5	9.3
S	35	9.3	14.3	14.5	15.4	17.9	28.5
T	38	9.6	17.2	22.4	9.3	15.5	26.0

白抜き 最大画分  20%以上の画分

式排ガス処理のEP灰5種で1800 (mg/kg)、湿式排ガス処理のEP灰5種で5300 (mg/kg)、流動床式焼却炉の飛灰6種で1400 (mg/kg)であった。

表-3の焼却飛灰のデータをクラスター分析したが、樹形図からは飛灰の種類による違いははっきりとは読みとれなかったが、流動床式焼却炉の飛灰は、Tを除いてすべて同じ側のクラスターに分類され、別のクラスターには湿式排ガス処理EP灰のうち、Oを除いたものが分類された。表-3のデータを概観すると焼却飛灰中の鉛は、酸化物態の割合がもっとも大きく、次いで有機物・硫化物態の割合が大きいという傾向が読みとれた。全体で平均をとると、水溶性画分6.0%、イオン交換態9.6%、炭酸塩態14.5%、酸化物態33.1%、有機物・硫化物態25.8%、残留物態11.0%であった。残留物態以外の画分である90%程度が酸抽出によって回収可能であるといえる。

c) 銅

表-4に飛灰中銅の濃度と形態別の割合を示した。平均の濃度は、BF灰10種で1180 (mg/kg)、乾式排ガス処理のEP灰5種で1590 (mg/kg)、湿式排ガス処理のEP灰5種で1830 (mg/kg)、流動床式焼却炉の飛灰6種で2400 (mg/kg)であった。

表-4の焼却飛灰のデータをクラスター分析したが、樹形図からは飛灰の種類による違いははっきり

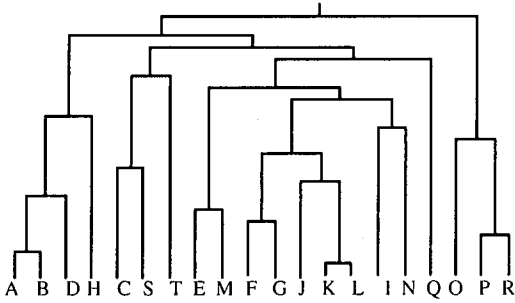


図-2 クラスタ分析樹形図 (カドミウム)

りとは読みとれなかったが、流動床式焼却炉の飛灰は、Sを除いてすべて同じ側のクラスターに分類された。表-4のデータを概観すると焼却飛灰中の銅は、イオン交換態の割合がもっとも大きく、次いで酸化物態の割合が大きいという傾向が読みとれた。全体で平均をとると、水溶性画分0.2%、イオン交換態41.6%、炭酸塩態6.9%、酸化物態24.0%、有機物・硫化物態15.8%、残留物態11.5%であった。残留物態以外の画分である90%程度が酸抽出によって回収可能であるといえる。

d) カドミウム

表-5に飛灰中カドミウムの濃度と形態別の割合を示した。平均の濃度は、BF灰10種で32 (mg/kg)、乾式排ガス処理のEP灰5種で94 (mg/kg)、湿式排ガス処理のEP灰5種で225 (mg/kg)、流動床式焼却炉の飛灰6種で25 (mg/kg)であった。

表-5の飛灰のデータから作られたクラスタ分析樹形図を図-2に示した。2つのクラスターからなっているとみると、NとTを除けば、1つのクラスターは乾式または半乾式排ガス処理の飛灰で、もう一方のクラスターは湿式排ガス処理の飛灰であった。流動床式焼却炉の飛灰は、乾式または半乾式排ガス処理の飛灰と同じ側のクラスターに分類された。

表-5のデータをみると、飛灰中のカドミウムは、乾式または半乾式排ガス処理の飛灰ではイオン交換態の割合が大きく、湿式排ガス処理の飛灰では水溶性画分の割合が大きいという傾向が読みとれた。平均をとると、乾式または半乾式排ガス処理の飛灰では、水溶性画分3.2%、イオン交換態44.7%、炭酸塩態10.1%、酸化物態19.8%、有機物・硫化物態6.3%、残留物態15.9%であった。NとT以外の湿式排ガス処理の飛灰では、水溶性画分65.9%、イオン交換態20.5%、炭酸塩態3.4%、酸化物態2.9%、有機物・硫化物態2.7%、残留物態4.6%

であった。乾式または半乾式排ガス処理の飛灰と湿式排ガス処理の飛灰では、カドミウムの支配的な形態は異なることがわかった。これはもともと飛灰中のカドミウムは水に溶けやすい形態で存在していて、消石灰の吹き込みによって形態が変化したと考えられた。残留物態以外の画分は乾式排ガス処理飛灰で85%程度、湿式排ガス処理飛灰で95%程度であり、湿式灰はほとんどが回収可能であるといえる。

これまでの欧陽やSawellらの結果では^{9), 8), 10)}、亜鉛と鉛については残留物態と炭酸塩態が多く検出されており、イオン交換態に分画される割合が極めて少なかったが、本研究では亜鉛はイオン交換態および酸化物態、残留物態に分画される割合が大きく、また、鉛については酸化物態および有機物・硫化物態の割合が大きくなっていった。銅およびカドミウムについても、同様に彼らの結果では炭酸塩態画分が大きく、本研究結果でイオン交換態が大きかったことと異なるが、ほとんどの飛灰において酸化物態画分までで大半が抽出される傾向は類似していた。

飛灰によっては欧陽らと同じ様な分画結果を示したものもあったが、欧陽らの方法と本法による分画結果の違いは、本研究では第一画分として蒸留水を使用し、第二画分としてイオン交換溶液を使用していること、第一画分と第二画分の抽出にカラムを使用していることによる。著者らは以前に第一画分に蒸留水を使用せずに、10gの飛灰に対し1M酢酸アンモニウム100mLを6時間かけて流し、抽出液を採取した¹⁵⁾。この場合は第一画分(イオン交換態)の溶媒は欧陽らと全く同じである。しかし、この場合も欧陽らと結果とは異なり、この画分に抽出された割合は、亜鉛で20~70%、鉛で5~25%、銅で20~40%、カドミウムで20~95%であり、イオン交換態画分の割合が高かった。したがって、欧陽らの結果との大きな違いは、第一画分、第二画分の攪拌および溶媒と飛灰との物理的な接触条件によると推測される。欧陽らの方法(振とう攪拌)も報告により、溶媒と飛灰との比(L/S比=10, 20)が異なり、それに応じて各元素の分画パターンがやや異なっている^{9), 10)}。欧陽らは、一部の飛灰でイオン交換態画分においてカルシウム塩が溶けきらなかったため、次の炭酸塩態画分に一部のイオン交換態画分が混入して抽出されたこと、および一旦抽出した成分が再吸着する可能性があるため初期の抽出しやすい画分を過少評価しがちであることを自ら指摘している¹⁰⁾。

鉛は、比較的各画分に均等に分配されていたが、

主に酸化物態の割合が大きく、他の亜鉛、銅、カドミウムの場合と異なっていた。カドミウムは高アルカリ側での溶出はないが、亜鉛、鉛、銅に関しては高アルカリ側では溶出することが報告されている¹⁶⁾。pHに支配されているなら、亜鉛、鉛、銅は同様の挙動をすると考えられたが、鉛は異なっていた。これらのことを考慮すると、本研究では積極的な攪拌を行わず、カラム抽出させたことが、再吸着やpH依存による再沈澱などを生じにくい状況を作っていたのではないかと考えられた。本結果からだけでは、欧陽らとの結果との整合性をはっきりとさせることはできず、今後、抽出条件などの再検討を行うことにより、分画パターンの違いを明らかにできると考えられる。

(2) 試薬の逐次抽出結果

試薬を逐次抽出した結果、各画分を抽出された総量(total)で除した値を百分率で表したものを各形態別の割合とし、図-3～6に示した。各試薬を試薬の示性式から各金属あたり5%となるようにSiO₂に混合し、抽出総量から回収率を算出した。80%を超え良好なものがほとんどであるが、いくつか回収率が悪いものがあった。これは最終的に残留物態画分でも抽出できなかったものがあったと考えられるとともに、試薬自身の酸化および水和、潮解などの性質により、若干変質している部分があったことによると考えられた。試薬は本研究のために購入したものであるが、年月はたつておらず、比較的状态の良いものであったにも関わらず、事実、後述するようにCuSとPbSは、X線回折によりそれぞれ一部がCuSO₄、PbSO₄となっていた。したがって以下に示す試薬分析結果は、厳密性はやや欠けるが、大まかな傾向を十分示していると考えられた。

亜鉛化合物試薬では、Zn(NO₃)₂・6H₂OとZnSO₄・7H₂O、ZnCl₂はほとんどすべてが水溶性画分となった。2ZnCO₃・3Zn(OH)₂はイオン交換態と炭酸塩態に約50%ずつ、ZnOは90%以上がイオン交換態に分画された。Znは炭酸塩態に40%、酸化物態に45%が分画された。ZnSは97%が有機物・硫化物態に分画された。

鉛化合物試薬では、Pb(NO₃)₂はほとんどすべてが水溶性画分となった。PbSO₄はイオン交換態に83%、炭酸塩態に13%に分画された。PbCl₂とPbO・Pb(OH)₂は水溶性画分とイオン交換態に約50%ずつ分画された。PbCO₃は89%が炭酸塩態に、PbOは95%以上がイオン交換態に、PbO₂は74%が酸化物態、23%が有機物・硫化物態に、Pbは40%

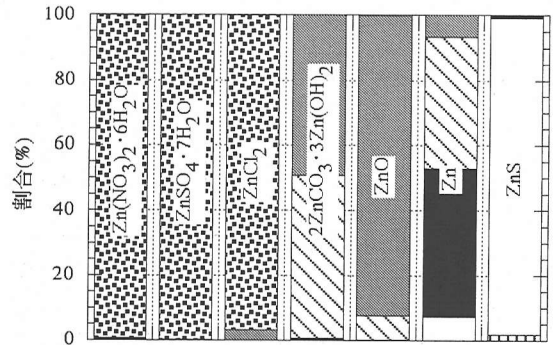


図-3 亜鉛化合物試薬の逐次抽出結果

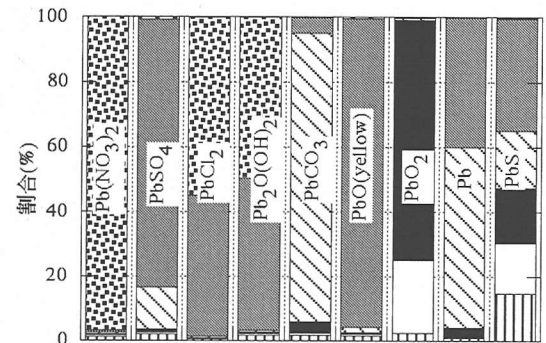


図-4 鉛化合物試薬の逐次抽出結果

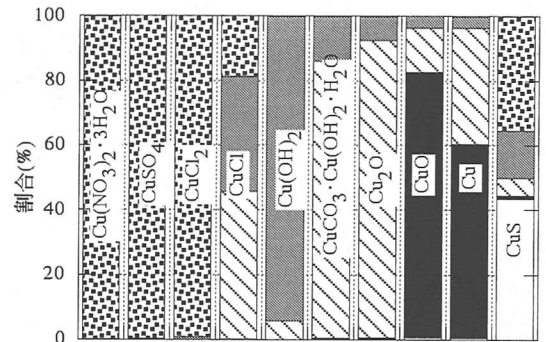


図-5 銅化合物試薬の逐次抽出結果

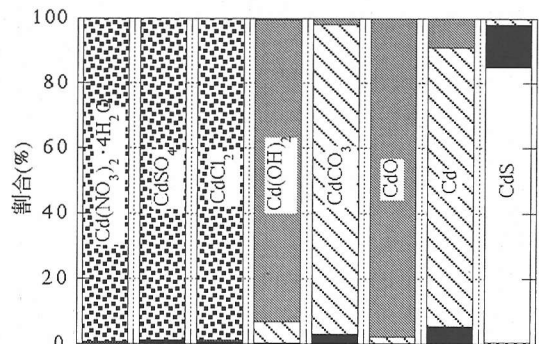


図-6 カドミウム化合物試薬の逐次抽出結果



表-6 逐次抽出法から推定された亜鉛化合物の存在割合 単位 (%)

試料	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, ZnSO ₄ ·7H ₂ O, ZnCl ₂	2ZnCO ₃ · 3Zn(OH) ₂	ZnO	Zn	ZnS	仮想 酸化物態	仮想 残留物態
A			28.9			71.1	
B			28.7		6.4	57.1	7.8
C				63.4	9.7		26.9
D			16.1			54.3	29.6
E			23.6	54.0			22.4
F	17.7		16.6	16.2		18.8	30.7
G			22.3	22.6	7.4	26.7	21.0
H			38.9			52.2	8.9
I		41.7	29.9	20.0			8.4
J			16.9	54.6	5.3		23.2
K			57.9	32.1			10.0
L			71.0	18.8			10.2
M			33.9	45.3			20.8
N			62.8	26.9			10.3
O	5.6		53.7	26.2			14.5
P	45.3	3.5	19.1	16.0			16.1
Q		53.2		35.0			11.8
R		38.7	26.0	29.6			5.7
S			45.4	44.9			9.7
T				63.1	5.9		31.0

最も存在割合が大きい形態 存在割合が20%以上の形態

がイオン交換態, 56%が炭酸塩態に分画された。PbSは35%がイオン交換態に, 18%が炭酸塩態に, 17%が酸化物態に, 16%が有機物・硫化物態に, 15%が残留物態に分画された。しかし, ここで使用したPbS試薬は不純物としてPbSO₄を約30%含んでいることがX線回折によりわかり, これはほぼイオン交換態画分に相当するので, 真のPbSは炭酸塩態以降の画分のもと考えられた。

銅化合物試薬では, Cu(NO₃)₂·3H₂OとCuSO₄, CuCl₂はイオン交換態に分画された。CuClは19%が水溶性画分に, 36%がイオン交換態に, 46%炭酸塩態に分画された。Cu(OH)₂は94%がイオン交換態に, Cu₂Oは92%が炭酸塩態に分画された。Cuは14%が炭酸塩態, 82%が酸化物態に分画された。CuSは35%が蒸留水に, 15%がイオン交換態に, 6%が炭酸塩態に, 43%が有機物・硫化物態に分画された。しかし, ここで使用したCuS試薬は不純物としてCuSO₄·3H₂Oを約60%含んでいることがX線回折によりわかっている。そのため真のCuSは有機物・硫化物態以降の画分のもと考えられた。

カドミウム化合物試薬では, Cd(NO₃)₂·4H₂OとCdSO₄, CdCl₂は水溶性画分に分画された。Cd(OH)₂とCdOはイオン交換態に分画された。CdCO₃は95%が炭酸塩態に分画された。Cdは9%がイオン交換態に, 85%が炭酸塩態に, 5%が酸化物態に分画された。CdSは13%が酸化物態に, 84%

が有機物・硫化物態に分画された。

供試した重金属試薬において共通することは, 残留物態に分画される物質がほとんどなく, 現実の飛灰において残留物態に分画される化合物は, アルミノケイ酸塩の中に取り込まれているような鉱物状のものであることが推測された。

(3) 亜鉛, 鉛, 銅, カドミウムの化学形態の推定

飛灰と各重金属化合物試薬の逐次抽出結果から, それぞれの化学形態を推定した。各飛灰をあらかじめ蛍光X線分析すると, 窒素は含まれていないことが分かっていたので, 鉛の場合できるだけ, Pb(NO₃)₂を含まないような組み合わせを選択するようにした。以下, 逐次抽出法から推定された各重金属化合物の存在割合を表-6~9に示した。

a) 亜鉛

表-6より, ほとんどの飛灰では, おもにZnOまたはZnという形態で含まれていると推定された。またBF灰のF, EP灰のPではZn(NO₃)₂·6H₂O, ZnSO₄·7H₂O, ZnCl₂のグループの割合がもっとも大きかった。BF灰のI, EP灰のQ, Rでは2ZnCO₃·3Zn(OH)₂の割合がもっとも大きかった。また, 多くのBF灰では仮想化合物(酸化物態)の割合が大きく, またA以外の飛灰では仮想化合物(残留物態)が10~30%程度含まれていると推定された。

筆者らのX線光電子分光分析結果からは¹⁷⁾, 飛灰粒子は表面はZnCO₃·Zn(OH)₂やZnSO₄などに

表-7 逐次抽出法から推定された鉛化合物の存在割合 単位 (%)

試料	Pb(NO ₃) ₂	PbCl ₂ , PbO·Pb(OH) ₂	PbSO ₄ , PbO	Pb	PbCO ₃	PbO ₂	PbS	仮想 有機物態	仮想 残留物態
A		9.3	10.1			70.7			9.9
B			23.5			65.5			11
C			5.2			13.8	34.1	36.1	10.8
D			15.9			72.6			11.5
E			8.2			23.7	56.2	11.4	0.5
F		15.9	2			27.1	51.6	1.2	2.2
G	2.1	8.8				45.9		22.5	20.7
H	3.7	32.7				37.5		18.3	7.8
I	3.6	9.2			46.2	28.7		12.3	
J	6				11.3	33.2	16	18.6	14.9
K					10.1	41.4	23	10	15.5
L					8.1	31.6	45.1	10.7	4.5
M		14.3	5.7			30	42.7	5.2	2.1
N			5.7			22	38.9	28.3	5.1
O				13.7	14	38.9	28.3	5.1	
P			13.6		7.2	29.3	35.1	14.8	
Q			7.4		20.7	26.7		45.2	
R	13.1	24.7		17.8	10.3	26.7		45.2	
S	14.1					6.5	41.1	0.1	14.5
T					17.9	26.8		41.2	
			7.4		19.5	67.1		6	
				17.8	9.1	67.1		6	
					25	30.2	26.5	18.3	

最も存在割合が大きい形態 存在割合が20%以上の形態

表-8 逐次抽出法から推定された銅化合物の存在割合 単位 (%)

試料	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O, CuSO ₄ , CuCl ₂	CuCl	Cu(OH) ₂	Cu ₂ O, CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ ·H ₂ O	Cu CuO	CuS	仮想 酸化物態	仮想 残留物態
A			34.8			16.1	40.5	8.6
B			38.1			26.2	35.7	
C			47.8	5.6	16.5	17.7		12.4
D			34.2		9.6		42.8	13.4
E			52.2	1.6	25.2	9.9		11.1
F			40.9	0.7	17.6	20.8		20
G			57.7			18.1	8.4	15.8
H			33.6			18.5	41.7	6.2
I			48.1	4.9	24.8	11.4		10.8
J			56.8	6.9	9	16.5		10.8
K			49.5			25.4	6.5	18.6
L			67.2			6	16.9	9.9
M			36.3			23	22.6	18.1
N			12.1		52.4	21.2		14.3
O			14.3		55	15.8		14.9
P			71.1	5.9	9.8	6		7.2
Q			34.1		20.3	36.8	8.8	
R			61.4		7.4	14	10.5	6.7
S			22.3			45.9	19.6	12.2
T			23.2		16.4	27.2	18.5	14.7

最も存在割合が大きい形態 存在割合が20%以上の形態

表-9 逐次抽出法から推定されたカドミウム化合物の存在割合 単位 (%)

試料	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O CdSO ₄ , CdCl ₂	Cd(OH) ₂ , CdO	CdCO ₃ , Cd	CdS	仮想 酸化物態	仮想 残留物態
A		35.7			64.3	
B		38			62	
C	8.2	8.4	11.1	19.8	9.6	42.9
D		38.5			51	10.5
E	8.8	33.8	10.7	10.3	9.4	27
F		63.8	11.3		5.5	19.4
G		70.2		5.6		24.2
H	6.1	16.5		11.5	59.7	6.2
I		67.2	26.3			6.5
J	11	38.2	9	17.3	7.7	16.8
K		89.3				10.7
L		93.3				6.7
M		63.2				36.8
N	24	76				
O	66.1	33.9				
P	85.8	14.2				
Q		36.4	55.2		8.4	
R	53.8	16.6	6.6	8.6	5.1	9.3
S	9.3	14.3	14.5	20.7	12.6	28.6
T	9.6	17.2	22.4	17.9	6.9	26

最も存在割合が大きい形態

存在割合が20%以上の形態

変化し、内部はZn, ZnOで存在することが多いことが推定されており、逐次抽出の結果からも同様の結果が推定されたといえる。先のクラスター分析からはBF灰とEP灰との違いが表れたが、推定化合物からは、その違いは読みとれなかった。

b) 鉛

BF灰のCとEP灰のQを除く飛灰では、おもにPbO₂という形態で含まれていると推定された。また、半数の飛灰でPbSの割合が大きかった。他は飛灰によっていくつか特徴あるグループへの分画割合が大きいものもあった。PbCO₃が、選択された飛灰では湿式排ガス処理のEP灰5つのうちの4つが該当した。BF灰のC, G, P, Rでは仮想化合物(有機物・硫化物態)の割合が大きく、Gでは仮想化合物(残留物態)の割合が大きかった。

筆者らのX線光電子分光分析結果からは¹⁷⁾、飛灰粒子は表面はPbCl₂やPbCO₃などで存在し、内部は様々な形態をとることが推定されており、その中にPbO₂の存在が示唆される飛灰も多く存在した。小林らは、鉛の溶解工場のばいじん中からPb, PbO, PbO₂などを検出しており¹⁸⁾、ごみ焼却においてもPbO₂の可能性はあった。多くの飛灰でPbO₂のほかにPbSが推定物質に挙げられたが、ごみ焼却の酸化雰囲気を考慮するとPbSの存在は考えにくい。Pbに関しては、今回使用した試薬の中で、酸

化物態、有機物・硫化物態、残留物態に主に分画されるものがPbO₂, PbSしかなかったために、これらの物質を推定することになったが、酸化物態では、Pb₃O₄などの酸化物の可能性もあり、さらなる標準物質の分析を行う必要がある。Eighthyらは飛灰の粉末X線回折の結果で、K₄PbO₄やPb₃S₂O₇, Pb₃SiO₅などの物質の存在可能性も示していることから¹⁹⁾、実際は鉱物内に取り込まれている鉛が多く存在すると推定され、これらは有機物・硫化物態や残留物態に分画されるのではないかと考えられた。

c) 銅

NとO以外ではCu(OH)₂の割合が大きかった。N, O, Q, S, TではCuOとCuのグループの割合がもっとも大きかった。CuSの割合が高かったのはB, F, K, M, Nであった。また、仮想化合物(酸化物態)の割合が大きかったのはBF灰に多く、湿式排ガス処理のEP灰では選択されなかった。BとQを除く飛灰では仮想化合物(残留物態)があった。

BF灰ではすべてCu(OH)₂が支配的な形態と推定されているのに対し、特に湿式排ガス処理のEP灰ではCu, CuOの形態を推定しているものも多かった。銅は、X線光電子分光分析の結果では¹⁷⁾、Cu, Cu₂O, CuOが推定されたことから、EP灰につ

いては逐次抽出法との結果と一致していたが、BF灰では一致しなかった。BF灰においてCu(OH)₂が推定された理由として、BFは急冷塔を前段において排ガス処理を行っている場合が多く、噴霧された消石灰と水分率の多いガスと飛灰が接触し、その滞留時間も長いことが影響しているとも考えられるが、BF灰は高アルカリ飛灰であり、水溶性画分の抽出時のpH変化により水酸化物が生成したのではないかと推測された。

d) カドミウム

カドミウムの形態は、排ガス処理の違いによって差があった。測定試薬の中でみると、CとH、Sを除く乾式および半乾式排ガス処理の飛灰は、Cd(OH)₂とCdOのグループの割合が大きく、NとOを除くと湿式排ガス処理の飛灰はCd(NO₃)₂・4H₂O、CdSO₄、CdCl₂のグループの割合がもっとも大きかった。

排ガス処理温度域(298.15~600K)では、

$$\text{CdSO}_4(\text{s}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) =$$

$$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{CaSO}_4(\text{s}) \quad (3)$$

$$\text{CdSO}_4(\text{s}) + \text{CaO}(\text{s}) = \text{CdO}(\text{s}) + \text{CaSO}_4(\text{s}) \quad (4)$$

$$\text{CdCl}_2(\text{s}) + \text{CaO}(\text{s}) = \text{CdO}(\text{s}) + \text{CaCl}_2(\text{s}) \quad (5)$$

の反応の標準自由エネルギーが負となり²⁰⁾、反応は右辺に進行することが熱力学的に可能であった。このことからCd(NO₃)₂・4H₂O、CdSO₄、CdCl₂で存在していたものが、消石灰の吹き込みによってこれらの化合物がCd(OH)₂あるいはCdOに変化したことが一つの可能性として示唆された。また、カドミウムは抽出液の液性がアルカリ性の場合もCd(NO₃)₂・4H₂O、CdSO₄、CdCl₂で存在していても溶出してこない可能性があり、水溶性画分の抽出時のpH変化により水酸化物が生成したのではないかと推測された。

4. おわりに

飛灰中の亜鉛、鉛、銅、カドミウムの化学形態を推定するために、逐次抽出法を用いて、各重金属元素を水溶性画分、イオン交換態、炭酸態、酸化物態、有機物・硫化物態、残留物態の6つの形態に分画した。さらに、試薬についても同様の方法で形態を6分画することにより得たデータから、飛灰中の重金属の支配的な化学形態を推定した。亜鉛は、ZnOおよびZn、鉛はPbO₂、銅はCu(OH)₂およびCuO、Cuが支配的な形態であると推定された。カドミウムはバグフィルタ灰ではCd(OH)₂およびCdO、電気集じん器灰で消石灰噴霧がなされていない場合は、水溶性のCdSO₄

やCdCl₂の形態で存在することが示唆された。

逐次抽出法の飛灰への適用においては、逐次抽出過程での重金属の変質などが想定され、完全に抽出前の飛灰の形態を反映しているとはいいきれない。特に銅、カドミウムにおいて、BF灰とEP灰との違いが現れ、その解釈が逐次抽出過程での変質に由来するものであるかもしれない。しかしながら、その違いについても逐次抽出法であるがゆえに明らかになったわけであり、飛灰の不溶化や安定化処理、あるいは酸抽出処理には有用な情報をもたらすものと考えられる。逐次抽出結果から逆に重金属の化学形態を推定する試みは、供試できる試薬にも限りがあり、代表的な形態からの推定にとどまった。現実の飛灰においては、残留物態に分画される画分も多く、鉱物状の化合物に対する分画パターンの確認が今後は必要となる。さらに、逐次抽出条件の再検討を行うとともに、逐次抽出過程での重金属の変質およびマトリックスの状態を詳細に解析することが必要である。

謝辞:本研究は、文部省科学研究費補助金により行ったものであり、ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 貴田晶子, 野馬幸生, 高延堅三: 焼却炉における元素の挙動とその類似性, 廃棄物学会論文誌, Vol.2, No.1, pp.11-20, 1991.
- 2) Prudent, P., Domeize, M. and Massiani, C.: Chemical sequential extraction as decision-making tool: application to municipal waste and its individual constituents, *The Science of Total Environment*, Vol.178, pp.55-66, 1996.
- 3) Hayes, T. D. and Theis, T. L.: The distribution of heavy metals in anaerobic digestion, *Journal WPCF*, pp.61-72, 1978.
- 4) Gibson, M.J. and Farmer, J.G.: Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils, *Environmental Pollution(Series B)*, Vol.11, pp.117-135, 1986.
- 5) Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, Vol.51, No.7, pp.844-850, 1979.
- 6) Sawell, S.E. and Constable, T.W.: The national incinerator testing and evaluation program (NITEP): A summary of the characterization and treatment studies on residues from municipal solid waste incineration, *Environmental Canada, Report EPS 3/UP/8* October 1993.
- 7) 欧陽通, 王寧, 鳥貝真, 岩島清, 大迫政浩, 田中勝:

- 焼却飛灰中のAsとSbの溶出特性および存在状態に関する検討, 第7回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.855-857, 1996.
- 8) 欧陽通, 王寧, 鳥貝真, 尹順子, 岩島清, 大迫政浩, 田中勝: 都市ごみ焼却飛灰中の有害金属元素等の溶出ポテンシャルの評価について, 第18回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp.38-40, 1997.
 - 9) 水谷聡, 田村朋彦, 酒井伸一, 高月紘: 都市ごみ焼却飛灰からの金属類の溶出挙動, 第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.417-419, 1998.
 - 10) 欧陽通, 鳥貝真, 坂井るり子, 王寧, 尹順子, 岩島清, 大迫政浩: 廃棄物中有害金属類の溶出ポテンシャル: 逐次抽出法による評価, 廃棄物学会論文誌, Vol.10, No.3, pp.20-29, 1999.
 - 11) 寒川喜三郎, 日色和夫: 最新の底質分析と化学動態, 技報堂出版, pp.147-151, 1996.
 - 12) 伊藤歩, 佐藤義秋, 相沢治郎, 海田輝之, 大村達夫: 下水汚泥からの重金属の溶出機構に関する研究 (pHが4と5の場合), 土木学会第50回年次学術講演会講演概要集, pp.1238-1239, 1995.
 - 13) Asami, T., Kubota, M. and Orikasa, K.: Distribution of different fractions of cadmium, zinc, lead, copper in unpolluted and polluted soils, *Water, Air and Soil Pollution*, Vol.83, pp.187-194, 1995.
 - 14) 西田英郎, 佐藤嗣二: 实例クラスター分析, 内田老鶴園, 1992.
 - 15) 蔵本康宏, 高岡昌輝, 武田信生: 飛灰中重金属の形態同定に関する研究, 環境衛生工学研究, Vol.11, No.3, pp.53-58, 1997.
 - 16) 酒井伸一, 水谷聡, 高月紘, 岸田拓郎: 廃棄物の溶出試験に関する研究, 廃棄物学会論文誌, Vol.6, No.6, pp.225-234, 1995.
 - 17) 高岡昌輝, 蔵本康宏, 武田信生, 藤原健史: X線光電子分光分析による飛灰上の亜鉛, 鉛, 銅の化学形態の推定, 廃棄物学会論文誌, Vol.12, No.3, pp.102-111, 2001.
 - 18) 小林義隆, 堀雅宏, 谷川昇: 煙道排ガス中の鉛化合物の測定例, 大気汚染学会誌, Vol.14, No.4, pp.38-41, 1979.
 - 19) Eighmy, T. T., Eusden, Jr., J. D., Krzanowski, J. E., Domingo, D. S., Stampfli, D., Martin, J. R. and Erickso, P. M.: Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behavior in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.29, No.3, pp.629-646, 1995.
 - 20) Ihsan Barin; Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, 1989.

(2000.10.19 受付)

ESTIMATION OF SPECIES OF ZINC, LEAD, COPPER AND CADMIUM IN FLY ASH BY A SEQUENTIAL CHEMICAL EXTRACTION METHOD

Masaki TAKAOKA, Yasuhiro KURAMOTO, Nobuo TAKEDA
and Takeshi FUJIWARA

Understanding the dominant forms of heavy metals in fly ash generated from municipal solid waste incinerator is inevitable for the disposal or recycling of fly ash. Chemical forms of heavy metals were estimated using an sequential chemical extraction method. According to the comparison of each fractional pattern of fly ashes to standard materials, the predominant zinc, lead and copper compounds in fly ash were ZnO and/or Zn, PbO₂ and Cu(OH), CuO and/or Cu respectively. Chemical forms of cadmium in fly ash of dry process flue gas treatment, Cd(OH)₂ and/or CdO, were different from that of wet process flue gas treatment, CdSO₄ and/or CdCl₂.