

(15) 都市ごみ焼却残さからの無機成分の溶出に関する研究

A STUDY ON EXTRACTION OF INORGANICS FROM MUNICIPAL WASTE INCINERATION RESIDUE

上 田 晃 輔* 田 中 勝*
Kousuke UEDA, Masaru TANAKA

ABSTRACT; Extraction of inorganics especially Na, K, Cd and Pb from waste incinerator fly ash was studied by using column soaking and batchwise shaking tests.

Pb and Cd were re-sorbed onto fly ash matrices after they had been extracted into a solvent. The extraction rates to contents by shaking were at maximum 92% and 3.7% on Cd and Pb respectively. No significant difference was observed on K and Na extraction between batchwise shaking and column soaking, while other cations were extracted more by shaking than column soaking.

Discussing extraction kinetics by the results of column soaking, it was revealed that the extraction rates of K and Na were proportional to K and Na remaining in fly ash matrices. A model which assumes that these soluble contents are localized on the surface of fly ash matrices forming small particles is proposed.

KEY WORDS ;

fly ash, municipal waste, extraction, cation

1. 諸 論

わが国の都市ごみの多くは、焼却された後にその焼却残さを埋め立てるという処理処分方法がとられている。物理化学的な処理である焼却はごみを短時間で減量化、安定化無害化するには最も効率のよい処理方法であるが、一方ではこれによって生じる焼却残さには有害重金属等が濃縮した状態で含まれる。すなわち、都市ごみは、異種異質の成分からなる混合物ゆえにそれに含まれる有害物質の選り分けは事実上不可能であり、焼却に際して有害物質を混焼することは避けられず、その結果、処分場においては有害物質を濃縮した状態で含有する焼却残さを埋立処分することになる。それゆえ、都市ごみの処理処分そのものが潜在的な環境汚染源となる可能性がある。

また、都市ごみ焼却残さについては、それがかなりの高濃度で有害重金属類を含んでいるにもかかわらず、正式の検定方法が定められていない。廃棄物の検定方法を検討するにあたっては廃棄物からの有害物質の溶出機構そのものを調べる必要がある。しかし、従来から都市ごみ焼却残さについて有害物質の溶出現像については多くの研究がなされてきているが、溶出機構についてはあまり多くの研究事例がない。

ところで、産業廃棄物に含まれる有害物質の検定においては、操作が簡単であること、繰り返し精度の高いことなどの実用面で優れる振とうが、環境庁告示13号法によって溶出操作として定められている。一方、処分された廃棄物からの埋立処分場での溶出挙動、溶出機構を考える場合、これらバッチ法は実際の埋立条件を必ずしも再現しておらず、これを考える際にはカラム浸漬による連続通水試験が必要であると考えられる。

そこで著者らは、廃棄物処分場の環境保全を図る上で必要な、廃棄物からの有害物質の溶出機構を知るた

* 国立公衆衛生院 (The Institute of Public Health)

めに、都市ごみ焼却残さ、特に飛灰について無機成分に注目してバッチ振とう実験、カラム浸漬実験を並行して行い、比較を行った。その結果、都市ごみ焼却残さ処分場の管理、都市ごみ焼却残さを埋立処分した場合の環境インパクトを推測する上で有用な知見が得られたので報告する。

2. 材料と方法

実験に用いた都市ごみ焼却残さは、試料 FA-1、FA-2 および FA-3 である。これら3種の試料はすべて電気集塵灰（以下飛灰という）である。FA-1とFA-2は同一の清掃工場からの採取日が異なる飛灰である。これらの清掃工場は湿式塩化水素除去設備を備えており、飛灰に石灰の混入はない。試料にはこれら飛灰の60メッシュ通過分（粒径0.25mm以下）を用いた。試料の組成を表1に示す。

振とう実験は、容量1,000mLの分液ろう斗に、飛灰試料 50 g と溶媒（脱イオン水） 500mL を入れて、レシプロ振とう機で振とうした。振とう終了後ただちに遠心分離処理（5,000rpm, 15分間）を行い、遠心上澄み液を孔径 0.22 μm メンブレンフィルターでろ過し、これを振とう実験検液とした。振とう実験は3回づつ繰り返した。

カラム浸漬実験装置を図1に示した。カラムには内径 100 mm の塩化ビニル製の円筒を使用した。カラムの底部にはグラスファイバーろ紙（孔径 1 μm）をポーラスガラス板の上に敷き、浸漬液取水口を底部に設けた。溶媒には脱イオン水を用いた。飛灰試料 300g と脱イオン水 1,000mL を混ぜてカラムに充填した。各試料毎に2台の装置、合計6台の装置を実験に供した。カラム浸漬実験期間中、試料を常に溶媒に浸漬した状態に保ち、その状態で7日間隔でカラム上部より固相を乱さないように溶媒 300mL を徐々に補充しながら検水を底部の取水口より 300mL 採取した。採取した検水を孔径 0.22 μm のメンブレンフィルターでろ過し、これを浸漬実験検液とした。

各検液について pH、総陽イオン量、Cd、Pb、Na、K 量を測定した。総陽イオン量はイオン交換樹脂を使用する宮原ら(1)の方法を用いて測定した。Cd、Pb、Na、K 量は原子吸光分析によって測定した。総陽イオン量の測定については既知の濃度の塩類溶液を用いて精度のチェックを行い、誤差が5%未満であることが確認された。

3. 結果

試料溶媒比 1：10 で振とう時間を変えてバッチ振とうした場合における総陽イオン、総陰イオン量(mEq/L)と溶出元素の試料中含有量に対する溶出率(%)を表2に示した。

溶出陽イオンの大部分は K と Na であった。溶出総陽イオン量は、すべての試料について振とう時間の経

Table1. Chemical Composition of Fly Ash Samples

sample	moisture (%)	element contents (mg/kg)			
		Cd	Pb	K	Na
FA-1	0.82	183	5470	56100	47300
FA-2	0.67	311	9830	66300	58400
FA-3	0.67	213	36800	126000	83700

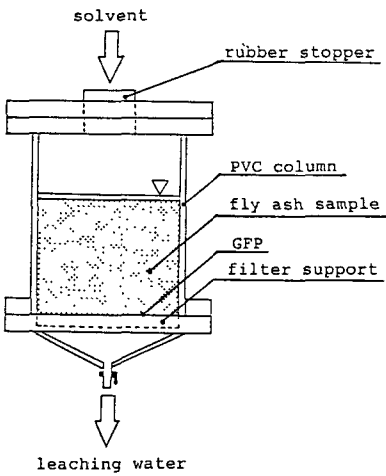


Fig 1. Soaking column.

過に関係なく、ほぼ一定の値を示した。

Cd は、振とうの初期に溶出量が大きく、振とう時間の経過とともに溶出濃度が極端に低下した。FA - 1 を例にとると、5 分間振とうでは試料中の Cd の 80% が溶出するにも拘らず 360 分間振とうでは 1 % 強の溶出だけしか認められなかった。

Pb については全体的に低い溶出率を示しているが Cd と同じように振とう初期に一旦高い溶出値を示したのち、振とう時間の経過に伴い溶媒中濃度が低下する事が認められた。

総陽イオン量のほぼ 8 割を占める Na , K の溶出量は、振とう時間に無関係であり、短時間のうちに限界に達することが認められた。また、飛灰試料 FA - 1 , FA - 2 , FA - 3 からの Na , K 溶出率は、それぞれ、67%~78% , 83%~100% であった。振とう時間 5 分と 360 分とで試料 FA - 1 , FA - 2 , FA - 3 それぞれについて pH は 7.0→9.0 , 6.0→6.8 , 6.5→7.2 とわずかに上昇する傾向にあった。

バッチ振とう実験は 1 つの試料について 3 回づつ繰り返したが、各元素の溶出値の変動係数（標準偏差／平均）は 10% 未満であった。

カラム浸漬実験においては溶媒中に浸漬された固相の間隙容量は約 600 mL であった。採取する検水量は 1 回当たり 300 mL であるから溶媒と固相との接触時間は第 1 回目の検水は 7 日、第 2 回目から 10 回目まではおよそ 14 日である。全体で通水量は 3.0 L , 浸漬日数は 70 日であった。従って浸漬実験における最終的な試料溶媒比は振とう実験のそれと同じく 1 : 10 である。

浸漬通水量 2.7 L で溶出した累積総陽イオン量を 100 % として、それまでの検水採取における総陽イオン量の累積溶出率、各陽イオンの累積溶出率を図 2 に示した。これは、3 種類の飛灰を使用したうち、典型的な例として FA - 1 を示したものである。図 2 より飛灰から溶出した総陽イオン量の当量比にして約 7 割以上が Na イオンと K イオンで占められていることがわかる。また、他の飛灰 FA - 2 , FA - 3 においても同様の傾向が見られた。Na と K の総陽イオン中に占める割合は、77 %~95 % であった。

試料 FA - 1 を例に、各元素の 9 回目の検水採取までの累積溶出量を 100 % として、各検水採取時における累積溶出率を図 3 に示した。Na と K 以外の陽イオン量はどの試料においても Na や K イオンに比べ、直線的な累積溶出率プロファイルを示し、長期にわたりコンスタントに溶出する陽イオンが存在するものと考えられる。以上のことから、すべての元素種が同様の溶出傾向をとることはなく、元素種によって、溶出速度が異なることがわかる。また、Pb , Cd は 1 ~ 2 回目の検水採取までは高い溶出がみられたが、以降の溶出値は低かった。

総陽イオンの累積溶出率を図 4 に示した。飛灰から溶出した総溶出イオンの溶出傾向は浸漬初期に高濃度

Table2. Extraction by Batch-wise Shaking

shaking time (min)	5	15	30	180	360
Sample FA-1					
total cation (mEq/L)	361	351	345	317	318
Cd (mg/L) (%)	14.7 80	7.72 42	6.67 36	0.346 1.9	0.288 1.6
Pb (mg/L) (%)	3.11 0.56	2.40 0.44	1.52 0.28	ND 0.0	ND 0.0
Na (mg/L) (%)	3710 78	3430 73	3570 76	3490 74	3540 75
K (mg/L) (%)	5030 90	4760 85	4750 85	4690 84	4680 83
Sample FA-2					
total cation (mEq/L)	415	425	433	391	407
Cd (mg/L) (%)	27.3 88	28.4 91	28.5 92	23.8 77	21.4 69
Pb (mg/L) (%)	35.9 3.7	27.6 2.8	22.4 2.3	14.6 1.5	10.8 1.1
Na (mg/L) (%)	4290 74	4490 7	4350 75	4270 3	4310 9
K (mg/L) (%)	5770 87	6010 91	6010 91	5720 86	5840 88
Sample FA-3					
total cation (mEq/L)	739	749	758	751	755
Cd (mg/L) (%)	17.0 80	17.2 81	17.1 80	17.2 81	16.6 78
Pb (mg/L) (%)	7.00 1.9	6.25 1.7	6.21 1.7	5.01 1.4	3.67 1.0
Na (mg/L) (%)	5600 67	5740 69	6020 72	6520 78	5880 70
K (mg/L) (%)	11800 94	12100 96	12600 100	14000 100	13200 100
lower row of each element = extraction rate to contents					

の溶出を示すNaやKの溶出に支配され、溶出速度は浸漬初期には大きく、後半には非常に小さかった。しかし、図3からわかるようにNaとKイオン以外の陽イオンの浸漬後期における溶出速度は一定であり、溶出速度の低下は認められなかったため間隙容量の4.5倍程の通水ではまだ、微量のイオンが溶出し続けると考えられる。他の試料についても同様の傾向が認められた。

表3に9回に及ぶ検水採取によって溶出したNa, K, Cd, Pb量を飛灰のそれぞれの元素の含有量に対する割合で示した。NaやKは比較的高い割合で溶出する性質があることがわかった。Cdの溶出率については高い試料で30%近、低い試料では1%にも満たず、NaとKと異なり試料による違いが大きいことが認められた。Pbについてはほとんど溶出せず、溶出しても1%未満であった。浸漬実験の10週めの累積溶出量を試料1Kg当たり換算した値を表4に示す。浸漬実験の10週めの各試料の総陽イオン累積溶出量を100%として、振とう実験における振とう時間の経過に伴う溶出総陽イオン、Na, K量(当量換算)変化を試料FA-1を例にとり図5に示す。図の左端には浸漬実験における最終的な累積溶出プロフィールを示した。図5における総陽イオン量のうちの、Na, K以外の部分については具体的なイオン種ごとの量はわからないが、表4に示すPb, Cdは、2価の陽イオンとしてこの部分に含まれる。なお、浸漬実験においては各試料とも10週めには総陽イオン、Na, Kともに溶出は頭打ち傾向にあり、さらに長期にわたり浸漬を続けても(この場合、当然ながら最終的な試料溶媒比は1対10以下になる)総陽イオン、Na, Kの累積溶出量はあまり増加しないと考えられる。検水のpHは試料FA-1, FA-2, FA-3それぞれについて第1回採取分とで9.2→9.0, 6.7→9.5, 7.2→8.5と変化した。

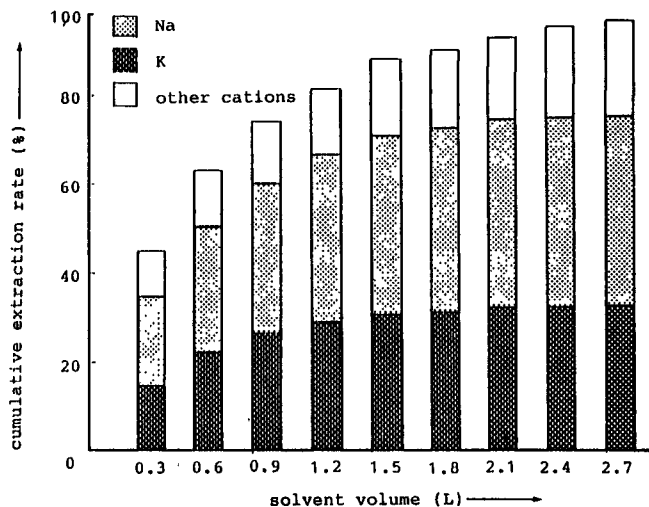


Fig. 2. Cumulative extraction of totalcation, Na and K on sample FA-1.

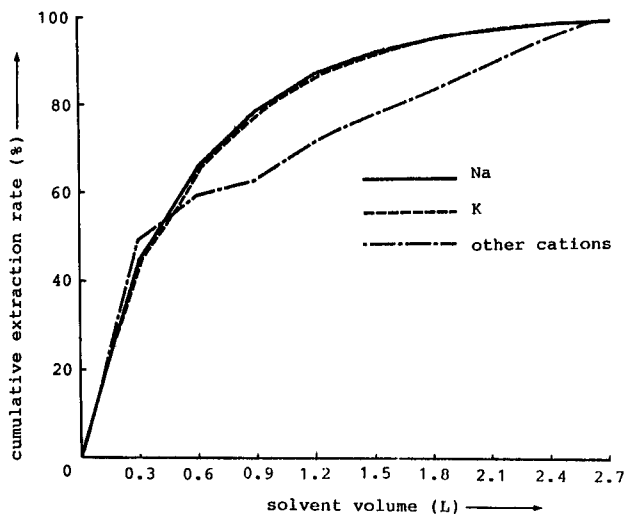


Fig. 3. Cumulative extraction rates of cations on sample FA-1 based on 2.7L of solvent volume.

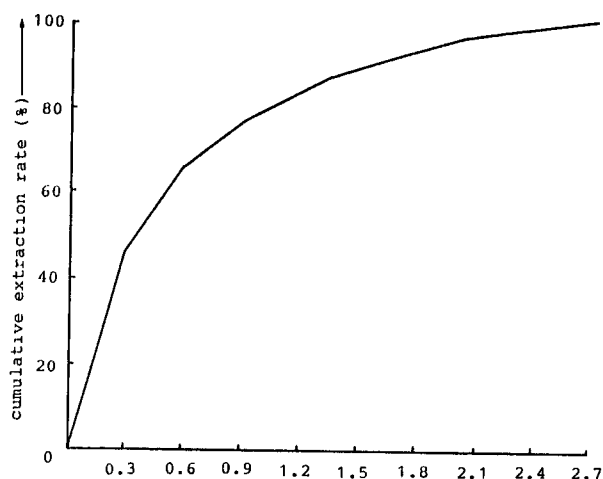


Fig. 4. Cumulative extraction rate of total cation from sample FA-1 based on 2.7L of solvent volume.

Table3. Cumulative Extraction Rate to Contents by Column Soaking

sample	extraction rate to contents (%)			
	Cd	Pb	K	Na
FA-1	0.9	-	75.6	69.6
FA-2	24.6	0.02	87.5	74.3
FA-3	29.3	0.06	99.0	85.1

solvent volume = 2.7 L

Table4. Cumulative Extraction by Column Soaking

sample	extraction per 1kg of sample				
	total cation (Eq)	Cd (mg)	Pb (mg)	K (g)	Na (g)
FA-1	3.2	1.6	0	42	33
FA-2	3.6	71.9	2.2	58	44
FA-3	7.0	62.5	2.2	126	71

solvent volume = 2.7L

4. 考 察

振とう実験において、一旦溶出し + た Cd, Pb が振とう時間の経過と共に再不溶化する現象は、Cd の飛灰試料表面への吸着やイオン交換等々によるものと考えられる。Pb については全体的に低い溶出率を示しているが Cd と同じような溶出パターンを示し、振とう時間との関連性が見られた。この原因として溶出した Pb イオンと溶出液中に多量に存在する塩素イオンや硫酸イオンとの反応による沈澱や、試料表面への吸着等が考えられる。また、振とう時間の経過にともなう溶媒の pH の上昇と Cd, Pb の溶出量低下の関係も検討したが、Cd, Pb の溶出量は OH^- との溶解度積から算出される濃度よりも小さかった。Roth ら(2) は石炭灰の Zn におけるこのような現象について興味深いモデルを提案している。これは

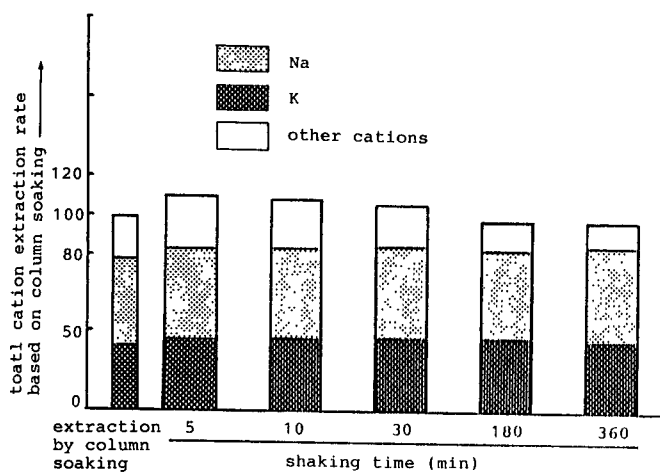


Fig. 5. Extraction profiles of column soaking and batchwise shaking on sample FA-1.

灰マトリックス中の Zn $\rightarrow$ 溶媒中の Zn $\rightleftharpoons$ 灰マトリックスに再吸着された Zn

というモデルであり、灰マトリックス中に元々含まれていた塩とマトリックスに再吸着されたイオンを別々の状態としてとらえ、それぞれについて速度定数を考えるものである。今回都市ごみ焼却残さで観察された結果についてもこのモデルを検討する価値があると考え、現在実験を行っている。

振とう実験におけるPbとCdの溶出を比較すると、含有量に対する最大溶出率はCdが92%、Pbが3.7%とPbの溶解し難さとともにCdの溶出速度の速さを示している。

カラム浸漬実験では3種類の飛灰の総陽イオン量の溶出プロファイルは類似しており、K、Naの2つのイオン種は総陽イオン中7割以上も占めていた。NaやKイオンは浸漬通水前半に高濃度に溶出し、両元素とも最終的な累積溶出量は含有量の約7割から9割以上にのぼった。従って、飛灰中ではNa、Kは比較的水に溶け易い形態をとっているものと考えられる(3)、(4)。その他に、有害重金属を含むと考えられるNaとK以外の陽イオンはコンスタントに溶出しつづけ、63日にわたる浸漬通水の期間中では溶出の減少が認められず、その後長期にわたり溶出し続けると考えられる。この様に金属種ごとに溶出速度に差が生じることが考えられるが、これらの水溶性の高い元素が溶出した後であってもさらに、長期にわたり溶出してくる重金属類がある可能性を示している。

図5より、それぞれの試料において試料1gあたりの溶出総陽イオン量およびK、Naの主要溶出元素の溶出量は、振とうと浸漬実験においてそれほど大きな差はないことがわかる。また振とう操作は基本的には浸漬よりも強力な溶出操作であり、特にNa、K以外の元素について、短時間で大量の溶出が得られることがわかる。

浸漬と振とうとの比較では一般的に振とうの方が浸漬の場合よりも溶出値のうちの総陽イオン量、KとNa以外の陽イオン量において大きな値が得られた。すなわち溶出Na量、K量については、振とうと、浸漬で大きな差がなく、それ以外の陽イオン種についてのみ差を生じ、その差が、総陽イオン量の差としてあらわれると結論づけられる。このことは、表3に見られる様な、カラムに比べて大きな重金属類の溶出値からもうかがわれる。また振とう実験においては、振とう時間の経過とともに溶出プロファイルが変化することが観察されたが、この場合もNa、K量については大きな変化がなく、それ以外の元素にのみ溶出量の変化が生じていることがわかる。

図6に試料FA-1のカラム浸漬実験におけるサンプリング時ごとのNaの飛灰マトリックス中の残存量を示す。Naの残存量は初期の含有量を100%として示した。ここで残存量は初期の含有量から溶出量を引いて計算で求めた。

都市ごみ焼却残さに含まれる陽イオン成分は、水に溶け易い塩の形で含まれているもの(易溶成分)と、水に溶け難い珪酸塩等に封じ込められた形で含まれているもの(難溶成分)があると考えられる。即ち、各元素の含有量に対するそれぞれ最大溶出率の差し引き分がこの溶け難い状態で存在する部分で、水を溶媒とした場合では溶出しないと考えられる。そこで、70日間のカラム浸漬で溶出しなかった部分をこの難溶成分であるものと仮定し、易溶性のNaの残存量をグラフ化したものが図7である。

ここで溶出速度と易溶成分残存量の関係について論議する。まず、溶媒量tにおける溶出速度はその時点

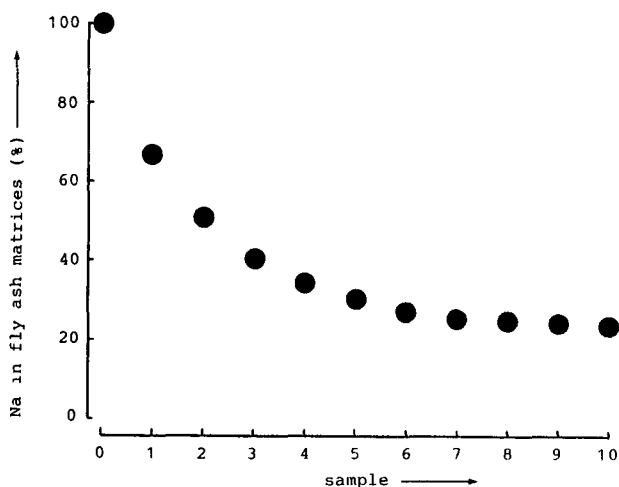


Fig. 6. Na remaining in fly ash matrices during column soaking test.

における易溶成分残存量に比例するとすれば、易溶性成分残存量 $I(t)$ 、溶出速度 $E(t)$ は

$$E(t) = dI / dt$$

で表される。これを解くと、

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-kt}$$

$$E(t) = k I_0 \cdot e^{-kt}$$

となる。ただし I_0 は易溶成分初期量である。

図7の実験データと $I(t)$ の理論値曲線はよく一致する。 K の溶出速度についても Na の場合と同様の結果得られた。がこれらから通水量 t における Na 、 K の溶出速度は、その時に飛灰マトリックス中に残存する易溶性 Na 、 K 量に比例しているといえる。

都市ごみ焼却残さからの溶出現象を考える場合、液-固相間反応過程は次の様に単純化される。

- I) 水が境界層を通して固相表面へ拡散
- II) 固相表面での反応（水和、固相表面からのイオンの脱着）
- III) イオンの境界層への拡散
- IV) 溶媒沖合への拡散

強力なかくはん操作である振とうと、かくはん作用の伴わないカラム浸漬とで、 Na 、 K 溶出量に大きな差がなかったことから、上に掲げた諸要素のうちのIIが律速段階になっていると考えられる。溶解過程において固相表面反応が律速であるということは溶出速度は反応表面積に比例することになる。カラム実験においては、溶出速度は易溶成分残存量に比例するという結果が得られているから、反応表面積は易溶成分残存量に比例することになる。しかし、易溶成分は飛灰マトリックス表層に局在せずマトリックス全体に均一に存在し、溶解に際しては飛灰粒子表面より徐々に溶解し粒子全体が相似型的に痩せ細っていくという仮定の下では、表面積と残存量に1次の関係が得られない。

そこで、これらと加藤の電子顕微鏡写真(5)から表面粒子溶解モデルを提案する。図8に示すようなモデルで、飛灰は核となる比較的大きな粒子の回りに小さな粒子をたくさん付けており、易溶性の Na 、 K はこの回りの小さな粒子に含まれていると考えられる。さらに、核の回りにこの小さな粒子がいくつも重なった層を形成しているのではなく、粒子が一列に並んだ単層を形成していると考えられる。

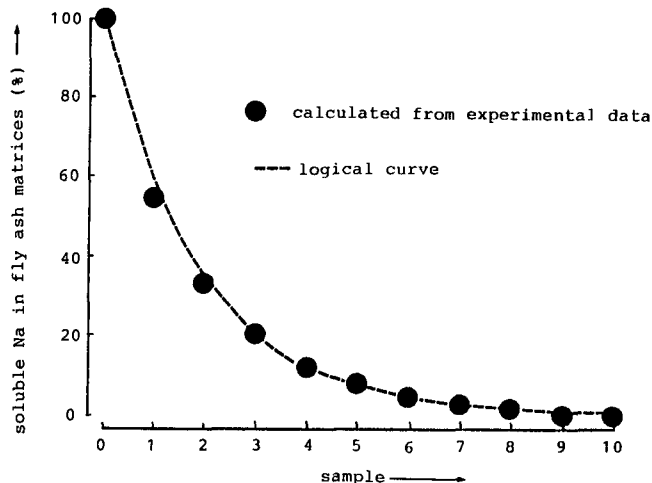


Fig. 7. Soluble Na remaining in fly ash matrices during column soaking test.

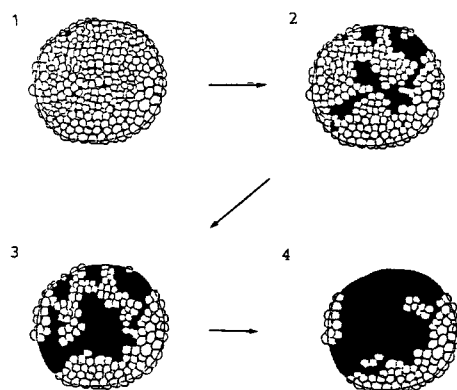


Fig. 8. Surface particle dissolving extraction model

溶出過程においてはこの回りの小さな粒子が1つずつ溶解し消失していく。このモデルでは溶出に関与するのは飛灰粒子表面のごく薄い微粒子単層であり、この層は面として考えることができる。即ち、溶出前は飛灰粒子表面全体を覆っていた微粒子層が、溶出が進むにつれて面積を狭めてくると考えられる。加藤の電子顕微鏡観察によると都市ごみ飛灰は粉体の核の表面に細かい結晶が付着しており溶出試験後は表面の細かい粒子は消失していた。また溶出試験においては溶媒中の懸濁粒子は少なく、無機成分の溶出はほとんどがイオンの状態であるとしている。電子顕微鏡写真を図9、図10に示す。

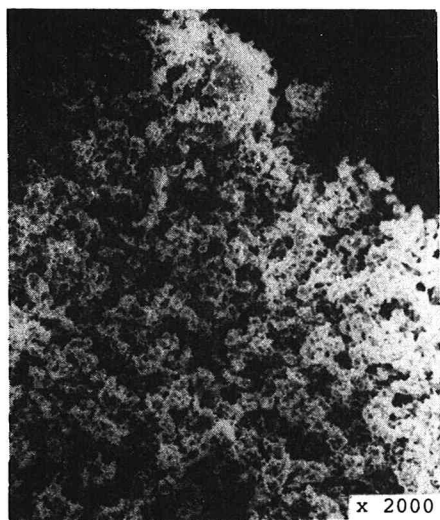


Fig. 9. Surface of fly ash particle before extraction.

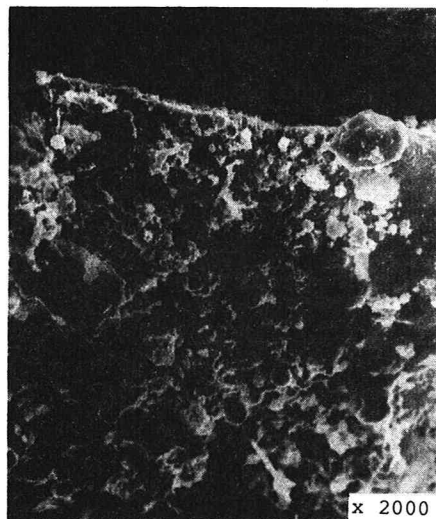


Fig. 10. Surface of fly ash particle after extraction.

5. 結 言

今回のカラム浸漬実験の結果から、埋立場に都市ごみ焼却残さを入れた場合、投入直後はNaやK等が高濃度に溶出すると考えられるが、これらの水溶性の高いイオンが溶出した後であってもさらに、長期にわたり溶出してくる元素類がある可能性を示しているといえよう。そのために埋立処分場の管理においては、これらを踏まえた維持管理が望まれる。

また、現在産業廃棄物について一般に用いられている溶出試験法は一旦試料マトリックスから溶出した物質のマトリックスへの再吸着という現象を考慮に入れておらず、パッチ法による溶出操作を行う場合、操作時間が長くなればなるほど溶出とともにマトリックスへの吸着も多くなることもあるという事実を認識した上で慎重に行わなくてはならない。

そして、振とうによる溶出量と浸漬による溶出量の関係が元素種ごとに異なるということから、振とうによる溶出試験を、都市ごみ処分における処分物の環境汚染ポテンシャルを知るための手段として用いる場合には、得られた試験値の解釈に十分な注意が必要であると考えられる。すなわち、環境に放出される汚染物質の濃度を問題にするのか、累積量を問題にするのか、どの元素を問題にするのかなどによってそれぞれの項目に対する試験値の持つ意味が変わってこよう。

なお、本研究は国立機関公害防止研究費で行った「廃棄物の処理処分に伴う水銀等の環境影響に関する研

究」の一部である。また、実験データ、電子顕微鏡写真を快く提供して下さった福島県衛生環境研究所の藪内礼子（旧姓加藤）氏に感謝する。

参 考

- (1) 宮原昭三ら，1984，別冊化学工業 増補実用イオン交換．
- (2) Roth, J. A. et al., 1983, Removal rate of zinc from coal bottom ash in aqueous solutions , Water Res., 17, (9), 1139 - 1143 .
- (3) 竹中伸也ら，1981，都市廃棄物の処理と資源化に関する基礎的研究(Ⅰ) E P 灰の性状とその処理法，選鉱精錬研究所報，37，(1)，44- 58.
- (4) 富沢敏ら，1979，都市ごみ焼却工場電気集塵機からの灰の化学性分と溶出特性，日本化学会誌，1979，(7)，946 - 950，
- (5) 加藤礼子，1983，廃棄物中の有害元素の溶出試験法と最終処分場の環境保全に関する研究(Ⅲ)溶出時における廃棄物の形状形態の影響ならびに変化について，国立公衆衛生院特別課程調査研究報告書．