

B-14 焼却灰溶融スラグにおける鉛含有量の濃度分布

○木田 匡¹・水谷 聡^{1*}・西本 保¹・貫上 佳則¹

¹大阪市立大学大学院 工学研究科 (〒558-8585 大阪市住吉区杉本3-3-138)

* E-mail: miz@urban.eng.osaka-cu.ac.jp

1. はじめに

我が国では、一般廃棄物の約80%は焼却処分されているが、最終処分場の延命化・ダイオキシンの発生抑制・再資源化などの観点から一般廃棄物又はそれらの焼却灰は1200℃以上の高温で加熱し、有機物を熱分解し、無機物を溶融する溶融処理が普及してきている。溶融処理することによって廃棄物溶融スラグ（以下、スラグ）が発生し、その発生量も年々増加している。スラグは廃棄物を溶融した後に冷却固化することにより得られるガラス質または結晶質の固化物で、その性状から砂や碎石などの土木資材の代替資源としての有効利用が期待されている。品質を保障するため、土木資材として初めてJISの規格化が平成18年7月に行われ、環境安全性の観点から溶出量基準と含有量基準が設定された。しかし、スラグは廃棄物の処理物であり、有効利用は進んでいないのが現状である。特に化学的性状には変動があることが予想され、有害物質の溶出が常に安全な範囲内であるかという懸念がある。

そこで本研究ではアスファルト用骨材として利用することを想定し、JIS A 5032¹⁾に規格されている溶出量試験と含有量試験を用いて、スラグの採取日時による化学性状の変動について調査を行った。また2種類の同一サンプルに対して複数回の含有量試験を行い、同一サンプル内におけるPb含有量の濃度分布の推定を行った。

2. 実験方法と対象試料

2.1 化学的性状の日変動の調査

スラグの採取時期による化学性状の変動を把握することを目的とした。実験方法はJISに規格されている検査方法を用い、溶出量試験と含有量試験の2つのアプローチで行った。以下に対象試料及び実験方法・手順の詳細を示す。

2.1.1 対象試料

国内の都市ごみ焼却灰の溶融プラントから2006年11月初旬から12月下旬の約2ヵ月、一回約3kgずつスラグを採取した。採取時期の詳細を表1に示す。また、以下にスラグを表す場合、表1のスラグNo.を採用した。

2.1.2 実験方法

a) 溶出量試験 (JIS K 0058-1)²⁾

スラグ50gを用いて1000mlのPP容器にpH5.9～6.0に調整した蒸留水500mlで混合し、振とう幅4～5cm、振とう回数毎分200回の2時間の水平振とうを行った。振とう終了後、孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過したものを検液とし、ICP発光分光分析装置（SEIKO社 VISTA-MPX）を用いて分析を行った。

b) 含有量試験 (JIS K 0058-2)³⁾

スラグ6gを用いて500mlのPP容器に1mol/Lの塩酸200mlを混合し、振とう幅4～5cm、振とう回数毎分200回の2時間の水平振とうを行った。振とう終了後、孔径0.45μmの

表1 試料採取概要

スラグNo	採取日	採取時間
1,2	11/7	9:30 10:30
3,4,5,6,7,8,9	11/14	9:30 10:30 11:30 12:30 14:30 15:30 16:30
10,11	11/21	16:30 17:30
12,13	11/28	13:30 14:00
14,15	12/5	11:30 13:30
16,17	12/20	11:00 11:30

メンブランフィルターでろ過したものを検液とし、ICP発光分光分析装置を用いて分析を行った。ここでいう「含有量」とは、JIS K 0058-2の試験法³⁾で求められる1規定の塩酸による強酸抽出量であり、スラグ中に含まれている全量ではなく、直接摂取等によって人間の消化器系で吸収されると予測される重金属量である。対象元素はa)b)ともにAl、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Znとした。

2.2 同一サンプル内での重金属含有量の変動

含有量試験は試料を6gのみを用いて試験しているため、同一ロット内でのばらつきを把握できない可能性も否定できない。そこで同一サンプル内での重金属含有量の変動を調べた。以下に対象試料及び試験方法の詳細を示す。

2.2.1 対象試料

2.1.1の17種類のスラグからNo.2と、1時間ごとに採取を行ったNo.3～No.9の中からNo.9の2種類のスラグを選択し、対象試料とした。

2.2.2 実験方法

対象とした2種のスラグを円錐四分法で50gずつの各20検体に縮分し、20検体×2種の計40検体を作成した。この40検体に2.1.2と同様にJIS K 0058-2³⁾による含有量試験を行った。

3. 実験結果と考察

(I) 溶出量

溶出量の平均値、最大値、最小値、変動係数 (CV)を表2に示す。溶出量基準が定められているCd、Cr⁶⁺、Pbは基準を超過したスラグは見られなかった。ここでは

全CrがCr⁶⁺の基準未満であることからCr⁶⁺も基準以下であると判断した。

(2) 含有量

含有量の平均値、最大値、最小値、変動係数 (CV)を表3に示す。含有量基準が定められているCd、Cr⁶⁺、Pbはともに溶出量と同様、どちらのスラグにおいても基準値以下であった。この中でもとりわけ基準を超過することがあるPbについて統計的解析を行った。

Pbの含有量の非超過確率を正規確率紙にプロットし近似直線を追加した結果を図1に示す。正規確率紙へのプロットが直線上に分布しているので、Pb含有量の日変動はほぼ正規分布に近い分布をしていると見なすことができる。相関係数Rが0.979であるため、今回採取したスラグは、99.99%以上がPbの溶出基準を達成できると推定できる。

(3) 同一サンプル内の含有量のばらつき

各20検体の含有量試験の実験結果を表4に示す。PbではNo.2、No.9では各20検体の試験から含有基準(150mg/kg)を超過するものは見られなかった。

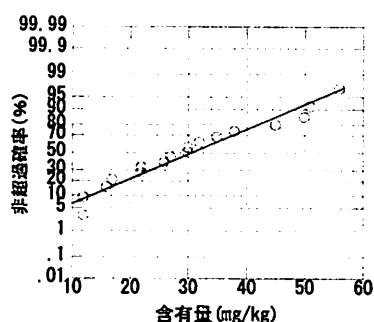


図1 Pb含有量と非超過確率の関係

表2 溶出量試験結果

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
平均値(mg/L)	3.20	N.D.	0.004	0.004	0.011	0.025	N.D.	0.003	0.004
最大値(mg/L)	10.07	N.D.	0.006	0.010	0.033	0.102	0.006	0.005	0.010
最小値(mg/L)	0.28	N.D.	0.001	0.002	0.005	0.006	N.D.	0.002	0.002
CV(%)	76	-	31	54	65	97	-	35	55

表3 含有量試験結果

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
平均値(mg/kg)	22100	N.D.	134	18	5660	560	8	31	260
最大値(mg/kg)	33000	N.D.	184	97	9500	790	33	56	490
最小値(mg/kg)	13200	N.D.	84	4	4000	370	3	14	80
CV(%)	19	-	20	119	25	20	83	45	50

表4 各20検体の試験結果

		Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
No.2	平均値(mg/kg)	31000	N.D.	130	61	5900	480	15	43	200
	最大値(mg/kg)	33000	N.D.	150	280	8600	550	22	135	230
	最小値(mg/kg)	27000	N.D.	110	36	5000	410	12	31	170
	CV(%)	6	-	8	89	7	8	15	52	8
No.9	平均値(mg/kg)	28000	N.D.	140	50	4600	550	10	49	220
	最大値(mg/kg)	35000	N.D.	180	73	5400	700	19	91	280
	最小値(mg/kg)	23000	N.D.	120	37	4000	470	7	31	190
	CV(%)	12	-	12	19	9	12	31	28	14

しかしNo.2では20検体の試験において、基準値未満であるものの突出した高い値が1つ検出された(図2)。このような突出した値はNo.2のCuでも見られた(図3)。これらは、廃棄物の不均一性に起因する金属塊の混入が原因ではないかと考えられる。なおこれらの値は、以下に述べるように分析値が対数正規分布をしていると仮定して検定を行った場合、統計的にDixon法⁴⁾により有意水準5%で異常値と判断された。

実験結果から同一試料内でもPbの含有量に分布があることが示されたために、この分布を見るためにPb含有量の対数値とその非超過確率を対数正規確率紙にプロットした。No.9の例を図4に示す。

No.2、No.9はともに相関係数 R が 0.979、0.970 を示し、プロットが直線上に分布することから対数正規分布していると考えられた(ただし No.2 においては前述の異常値を除く)。そこで含有量の対数値の平均 μ 及び標準偏差 σ から(*)式より確率密度を求め、分布曲線を描いた。図5にNo.2、No.9のPb含有量の分布曲線を示す。

$$f(x) = \frac{1}{\sigma x \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{(\log x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (*)$$

このようにスラグ中のPb含有量は一定ではなく、濃度分布があることが分かる。またNo.2のスラグで確認されたように、廃棄物の不均一性に起因すると思われる金属塊の混入による含有量の突出値も不可避であると考えられる。

現在のJISの規格では、一般廃棄物の焼却灰溶融スラグの含有量は、試料6g以上に対して試験を1回おこなって、基準値と比較して有効利用の判断がなされている。しかし、廃棄物の溶融スラグの化学性状には本論文で述べたようにばらつきがある。したがって、廃棄物の溶融スラグの安全性評価にあたっては、一回の試験に基づく単一の値ではなく、複数回の試験に基づいた濃度分布で議論する必要があると考えられる。

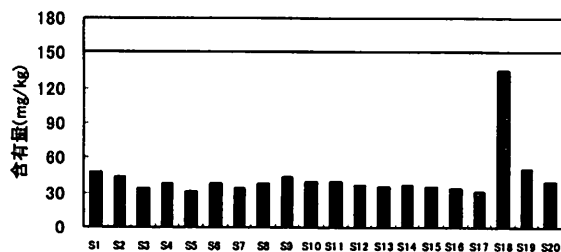


図2 No.2スラグの20検体のPb含有量

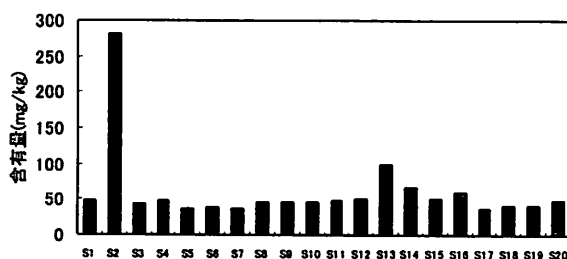


図3 No.2スラグの20検体のCu含有量

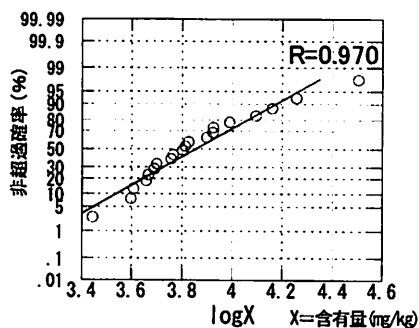


図4 No.9のPb含有量と非超過確率

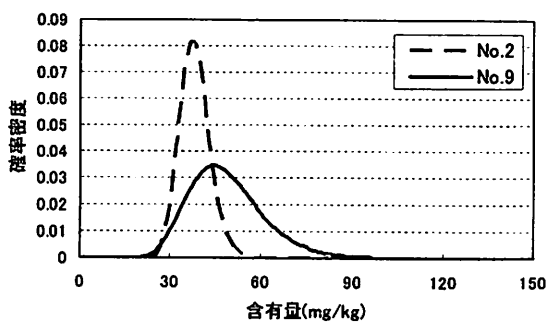


図5 Pb含有量の対数正規分布曲線

【参考文献】

- 1) 日本工業規格 JISA 5032 一般廃棄物、下水汚泥又はそれらの焼却灰を溶融固化した道路用溶融スラグ
- 2) 日本工業規格 JISK 0058-1 スラグ類の化学物質試験方法—第1部：溶出量試験方法
- 3) 日本工業規格 JISK 0058-2 スラグ類の化学物質試験方法—第2部：含有量試験方法
- 4) 石川馨著：化学者および化学技術者のための統計的方法、東京化学同人