

3-4 無機廃棄物有害成分の溶出挙動と安定性評価

臼井敏紀（(財)科学技術交流財団）

1. 研究の目的と概要

フェーズI

○目的

都市ごみ焼却飛灰からの重金属類の溶出特性を把握し、洗浄処理による重金属類除去の可能性を検討する。さらに、洗浄処理後の飛灰残渣の水熱固化体原料としての可能性を探る。

○概要

- (1) 都市ごみ焼却飛灰自身の高い塩基性を利用することで、少量の水による洗浄操作のもと、大量の可溶性形態の鉛を短時間に溶出（除去）させることが可能であることを明らかにした。そして液固比10、振とう時間5分間の水洗操作を3回繰り返すことで、都市ごみ焼却飛灰が含有する可溶性の化学形態の鉛の大半に加え、水熱反応を阻害する可溶性塩類（主にカルシウム、ナトリウム、カリウムなどの塩化物）を除去できることを示した。
- (2) 洗浄処理後の飛灰残渣は依然高い塩基性を示していたことから、飛灰残渣の反応性を高めることを目的としてシリカを多く含んでいる建設汚泥を配合し、水熱処理した。その結果、固化体の曲げ強度は、飛灰残渣あるいは建設汚泥のみの固化体よりも高く、廃棄物配合率90%（建設汚泥40%、飛灰残渣50%）で実用強度（5Mpa以上）を有していた。さらに、XRD測定の結果から、トバモライト生成が強度の発現に大きく寄与していると予想された。
- (3) また、飛灰残渣自身は環境庁告示13号試験の鉛の基準値を満足していなかったが、建設汚泥を配合して作製した水熱固化体は、飛灰残渣の配合率が75%に至るまで環境庁告示46号試験をクリアしており、強い鉛の溶出抑制作用が確認された。

フェーズII

○目的

都市ごみ焼却主灰の水熱処理の特性を把握をするとともに、水熱処理による鉛の固定化を検証する。

○概要

- (1) 都市ごみ焼却主灰配合率90%で実用強度（5Mpa以上）を有し、環境庁告示46号試験をクリアする水熱固化体を作製できた。さらに、主灰に対して塩化鉛を鉛として最大1%添加しても、固化体は環境庁告示46号試験をクリアしており、固化体の高い鉛の溶出抑制能が確認された。
- (2) 重金属揮発除去された飛灰を内訳で10%配合した場合であっても、固化体は主灰配合率90%の水熱固化体と遜色のない曲げ強度を有し、環境庁告示46号試験をクリアした。
- (3) 環境庁告示46号試験では評価できない、固定化されていない鉛の存在を検証する手法として、ジェチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いた「キレート抽出法」を考案した。そして、環境庁告示46号試験をクリアする水熱固化体（上記の主灰配合率90%の固化体）であっても、実際には、環境基準値の300倍以上の鉛が固定化されていないことを確認した^(*)。
- (4) 固定化されていない鉛には塩基性炭酸鉛の生成による不溶化、さらに（その機構は明らかではないが）、固体への吸着作用が働くため、環境庁告示46号試験では溶出が抑制されることが明らかになった。
- (5) 塩化鉛を主灰に添加した固化体には、鉛を多量に含む板状晶の集合体がCa-Si(-Al)系の繊維状晶マトリックスの中で見出されたが、その鉛濃度から鉛が全てサイトに固溶しているとは考えにくく、これは先の吸着作用による鉛の溶出抑制作用の可能性を支持していた。

2. フェーズ I の成果

2-1. 目的

有害な重金属類を含んだ都市ごみ焼却残渣の適切な資源化の手法を確立するためには、対象とする元素の含有量だけでなく、存在形態や溶出特性を明らかにする必要がある。特に、特別管理廃棄物に指定されている都市ごみ焼却飛灰（以下、飛灰と省略）については、鉛をはじめとする重金属を多く含有することから、存在形態や溶出特性に関する知見を得ることは、安全性の確保の観点からも重要である。そこで本研究では、含有量が高く溶出が顕著であった飛灰中の鉛の存在状態、ならびに水熱固化法による飛灰の固化特性を調査した。

2-2. 実験

(1) 試料（飛灰）

飛灰は、平成 12 年夏に名古屋市南陽工場より入手した。化学組成と環境庁告示 46 号試験（以下、環告 46 号試験と省略）の結果を以下の表 1-1、1-2 に示す。

表 1-1. 飛灰の化学組成

元素	Ca	Si	Al	Fe	Na	K	Mg	Cl	SO ₃
wt%	23.5	5.6	3.1	0.6	3.6	3.0	1.1	23.6	4.8

飛灰の化学組成（つづき）

元素	Mn	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	T-Cr	As	Se
mg/kg	600	10500	3990	120	20	490	120	11	<1

表 1-2. 環告 46 号試験の結果（単位：mg/kg）

元素	Pb	Cd	T-Cr	As	Se	Ca	Na	K	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	pH
mg/L	182	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	10300	2300	2400	16500	700	12.2
環境基準値	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	-	-	-	-	-	-

また、図 1 は同工場で平成 11 年度に発生した飛灰について、鉛の含有量に対して環境庁告示 13 号試験（以下、環告 13 号試験と省略）での鉛の溶出濃度をプロットした結果である。（平成 11 年度のデータは同工場より提供していただいた。）

鉛の含有量ならびに環告 13 号試験での鉛の溶出濃度は年間を通じて変化するものの、鉛の含有量と溶出濃度にはよい相関がみられ、含有量が高いほど溶出濃度は高くなる傾向がみられた。同図中には、平成 12 年夏のデータもプロットされており、平成 11 年度の傾向とよく一致していることがわかる。よって、本研究で取り扱う飛灰は、南陽工場で発生する飛灰としては平均的な試料であると考えられた。

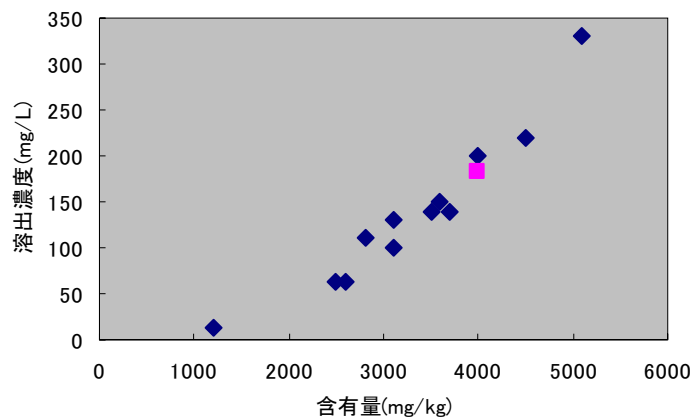


図 1. 飛灰の鉛含有量と環告 13 号試験における鉛の溶出濃度との関係

◆：平成 11 年度 (n=12)、■：平成 12 年夏

溶出液の pH は 12.0～12.6

(2) 測定

重金属類の含有量および溶出濃度の定量にはICP発光分光法（水素化物発生法を含む）を用いた。試料の分解方法は文献^(※)に従った。また、固化体からの重金属類の溶出については、鉛、カドミウムおよびクロムは高温炉原子吸光分析法（名古屋市工業研究所のご協力）、ヒ素とセレンは水素化物発生ICP発光分光法を用いて定量した。

また、蛍光X線による成分分析と固化体の曲げ強度測定は株式会社 INAX、X線結晶回折（XRD）測定は名古屋市工業研究所にご協力いただいた。

(※) 寒川喜三郎・日色和夫 編著 「最新の底質分析と化学動態」 技報堂出版

2-3. 結果と考察

鉛の化学形態の評価

はじめに、一般的な化学形態の観測方法であるX線回折ならびに光電子分光分析装置を用い、飛灰中の鉛の化学形態分析を試みた。しかしながら、鉛の含有量は低く、形態の観測には至らなかった。そこで、溶出試験での鉛の溶出特性に基づいて、その存在形態を推定することとした。

(1) 環告46号試験での鉛の溶出特性

環告46号試験における高い鉛の溶出濃度から、かなりの量の鉛が可溶性の化学形態をとっていることがうかがい知ることができる。しかし、環告46号試験では、時間とともに鉛の溶出濃度が減少することが確認されており、環告46号試験が定める振とう操作6時間後の溶出液に、可溶性の化学形態の鉛が全て溶出しているわけではないことがわかった。（図2）

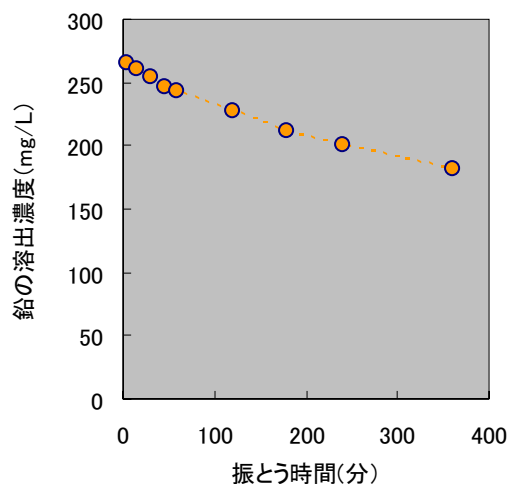


図2. 環告46号試験における振とう時間と鉛の溶出濃度との関係
(溶出液のpHは12.1~12.2)

(2) 連続バッチ式溶出操作

環告46号試験では把握できなかった飛灰中の可溶性の化学形態の鉛の総量、さらにその溶出パターンを把握するため、次の連続バッチ式溶出操作を行った。諸条件を以下に示す。なお、データを示していないが、環告46号試験で飛灰から溶出する鉛の総量は液固比にほとんど依存していなかったことから、液固比は10とした。

連続バッチ式溶出操作の条件

溶媒	液固比 (mL/g)	振とう時間(分)	固液分離	回数
純水	10	5	0.45 μ m メンブランフィルター	3

連続バッチ式溶出操作の溶出成分とその濃度を表 2 に示す。

表 2. 連続バッチ式溶出操作における溶出成分 (濃度単位: mg/L)

成分	1 回目	2 回目	3 回目
Ca	9300	1600	1100
Na	2600	170	28
K	2600	180	23
Cl ⁻	16500	1050	110
SO ₄ ²⁻	700	370	360
Zn	57	5	4
Pb	250	37	23
T-Cr	<0.05	<0.05	<0.05
pH	12.2	12.5	12.5
残渣の重量減少率(%)	37	7	1

環告 46 号試験で溶出が顕著だった鉛の溶出濃度は、溶出操作の回数とともに減少し、3 回目の溶出濃度は 1 回目の 1/10 以下になった。飛灰中に含まれる鉛のうち、可溶性の化学形態としてとりうるものが予想される化合物としては塩化鉛 (PbCl₂)、酸化鉛 (PbO)、硫酸鉛 (PbSO₄) などが挙げられるが、pH12 以上でのこれらの鉛の溶解度は数百 mg/L と高く、連続バッチ式溶出操作を通して、飛灰に含まれる可溶性の化学形態の鉛の大半が溶出したと判断された。

さらに、各バッチの鉛濃度から、飛灰から溶出した鉛の総量は含有量のおよそ 7 割と見積られ、飛灰の鉛の含有量のおよそ 7 割が可溶性の化学形態をとっていると考えられた。ちなみに、残りの 3 割は溶出が容易でない化学形態の鉛 (例えば、ケイ素との複合酸化物) であると予想される。

連続バッチ式溶出操作後の飛灰残渣

表 3 に、連続バッチ式溶出操作後の飛灰残渣の化学組成を示す。

表 3-1. 飛灰残渣の主成分の化学組成 (蛍光 X 線分析による)

元素	Ca	Si	Al	Fe	Na	K	Mg	Cl	S03
mass%	23.8	8.6	4.4	0.9	0.8	0.7	1.6	<0.5	6.6

表 3-2. 飛灰残渣の重金属類の含有量

元素	Mn	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	T-Cr	As	Se
mg/kg	1000	23000	2400	200	40	900	360	19	<1

塩素の含有量が連続バッチ式溶出操作の前後で大きく異なっているが、連続バッチ式溶出操作での塩化物イオンの溶出量とそのパターンから、飛灰中の塩素のほとんどが塩化物イオンであり、さらに、連続バッチ式溶出操作によって塩化物イオンはほぼ取り除かれたと考えられた。

連続バッチ式溶出操作の前後での含有量の低下はナトリウム、カリウムでもみられたが、一方で、ケイ素、アルミニウム、鉄などでは含有量は増加した。これは、溶出操作によって多くの可溶性塩類 (塩化物の塩類) が取り除かれた結果、水に不溶な成分は飛灰残渣中に濃縮されたためである。同様な特徴が、微量成分である亜鉛、銅などの重金属類についてもみられた。

また、カルシウムの含有量には連続バッチ式溶出操作の前後で変化がみられなかったが、この飛灰残渣のカルシウム含有量は本 WG で対象とする他の無機系廃棄物 (下水汚泥焼却灰、建設汚泥など) と比べても高く、さらに、連続バッチ式溶出操作 3 回目の溶出液の pH は 12.5 と依然高かった。水 100g に対する水酸化カルシウムの溶解度は 0.17g (25°C) と低く、焼却時の酸性排ガスの中和のために加えられた水酸化カルシウムがまだ残存しているためと考えられた。

これらのことは、飛灰残渣を原料とすることによって、水熱処理の際にバージン原料として加えられていた水酸化カルシウムの配合割合を削減できることを示しており、さらに、強度発現の妨げとなる塩化物の塩が取り除かれていることから、固化体の原料として有用であることを示唆していた。

飛灰残渣の水熱固化の特性

飛灰残渣は塩基性が高いものの、反応に必要なケイ素の含有量は高くなかった。そこで、飛灰残渣の反応性を高めるため、シリカ (SiO₂) を多く含む建設汚泥に飛灰残渣を配合し、水熱特性ならびに重金属類の溶出抑制効果を調査した。

(1) 曲げ強度の発現

原料の配合割合を表4に、180℃で6時間水熱処理して得られた固化体の曲げ強度測定の結果を表5に示した。飛灰残渣に建設汚泥を配合することによって、固化体の曲げ強度は飛灰残渣、あるいは建設汚泥のみで作製した固化体のそれよりも高くなった。そして、配合率が飛灰残渣50%：建設汚泥40%のときの固化体の曲げ強度は、インターロッキングブロックとしての実用強度 (5Mpa 以上) を有していた。

また、固化体のXRDパターンを図3に示す。固化体の強度発現とトバモライトの生成とに良い相関がみられ、建設汚泥の配合による固化体の曲げ強度の増加の原因は、トバモライト生成量の増加によるためと考えられた。

(2) 重金属類の溶出抑制効果：

表4の配合割合の固化体の環告46号試験の結果を、表5に示した。飛灰残渣自身は環告13号試験の鉛の基準値(0.3mg/l)をクリアしていなかったにもかかわらず、固化体からの重金属類の溶出は、飛灰残渣の配合率が75%に至るまで環境基準値をクリアしていた。水熱固化体の溶出液と連続バッチ式溶出操作の溶出液ではpHが異なっていることから単純に比較はできないものの、水熱処理による鉛の溶出抑制作用が確認できた。しかしながら、クロムについてはわずかながら溶出が確認され、水熱処理による重金属類の溶出抑制の効果は元素によって異なることがわかった。

表4. 配合表 (wt%)

No.	飛灰残渣	建設汚泥	消石灰	Ca/Si ^(*)	Al/(Si+Al) ^(*)
1	90	0	10	2.6	0.37
2	75	15	10	1.7	0.32
3	50	40	10	0.87	0.26
4	30	60	10	0.52	0.25
5	20	70	10	0.40	0.22
6	10	80	10	0.31	0.21
7	0	90	10	-	-

(*) 固化体の化学組成より算出

表5. 水熱固化体の曲げ強度と環告46号試験の結果 (濃度単位：mg/l)

No.	曲げ強度(Mpa)	Pb	Cd	T-Cr	As	Se	T-Hg	pH
1	5.0	0.010	<0.005	0.07	<0.01	<0.01	0.0003	11.8
2	9.1	0.005	<0.005	0.05	<0.01	<0.01	0.0001	11.2
3	14.9	<0.005	<0.005	0.05	<0.01	<0.01	0.0001	11.0
4	11.7	<0.005	<0.005	0.04	<0.01	<0.01	0.0001	10.9
5	10.3	<0.005	<0.005	0.04	<0.01	<0.01	0.0001	10.9
6	10.0	<0.005	<0.005	0.04	<0.01	<0.01	0.0001	10.8
7	6.1	<0.005	<0.005	<0.04	<0.01	<0.01	<0.0005	-
環境基準値	—	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.0005	-

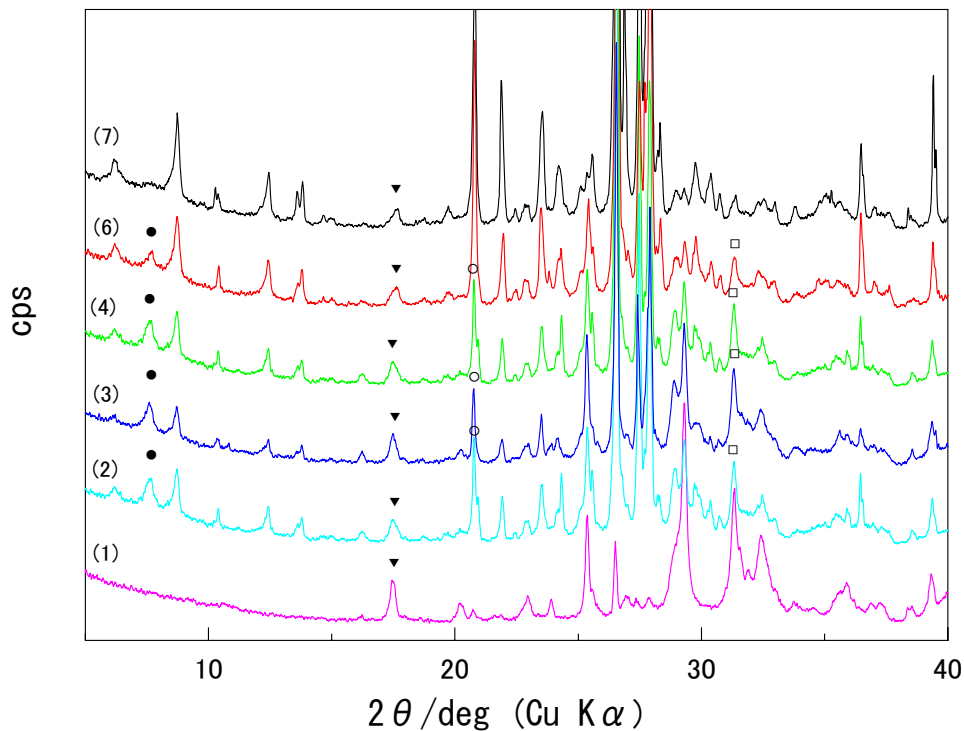


図3. 飛灰残渣/建設汚泥系の水熱固化体のX線回折パターン

下から、(1)飛灰残渣:建設汚泥 = 9:0、(2) 飛灰残渣:建設汚泥 = 7.5:1.5、(3) 飛灰残渣:建設汚泥 = 5:4、
(4) 飛灰残渣:建設汚泥 = 3:6、(6) 飛灰残渣:建設汚泥 = 1:8、(7) 飛灰残渣:建設汚泥 = 0:9

● : tobermorite , ▼ : portlandite , ○ : silica ,

2-4. フェーズIのまとめ

得られた知見は以下の通りである。

- ① 飛灰自身の高い塩基性を利用することで、大量の可溶性の化学形態の鉛を短時間に溶出させることが可能であること、さらに、連続バッチ式溶出操作により、飛灰が含有する大半の可溶性の化学形態の鉛と水熱反応を阻害する可溶性塩類を飛灰から除去できることがわかった。
- ② 連続バッチ式溶出操作後の飛灰残渣に建設汚泥を配合し水熱固化したところ、固化体の曲げ強度は飛灰残渣、あるいは建設汚泥のみで作製した固化体よりも高く、実用強度を有するものが得られた。
- ③ 建設汚泥の配合による固化体の曲げ強度の増加は、トバモライトの生成量増加とよく一致しており、トバモライト生成が強度発現の原因であると考えられた。
- ④ 連続バッチ式溶出操作後の飛灰残渣は、環告13号試験の鉛の基準値をクリアしていなかったにもかかわらず固化体からの重金属類の溶出は、飛灰残渣の配合率が75%に至るまで環境基準値をクリアしており、水熱処理による溶出抑制効果が確認された。

3. フェーズIIの成果

3-1. 目的

国内では年間数百万トンの規模で都市ごみ焼却主灰（以下、主灰）が発生しているが、処分場の残余容量には減少傾向が見受けられ、資源化技術の実現が強く望まれている。そこで本研究では、低エネルギー建材化技術である水熱固化法を用いたときの主灰の固化特性（強度発現、重金属類の溶出挙動）について調査した。

また、新技術の導入に際しては、重金属類の長期的安定性に関する不安を払拭する必要があり、溶出抑制メカニズムの把握が不可欠となる。そこで、重金属のうちでも特に溶出が懸念される鉛について、その溶出抑制メカニズムの解明を行った。

3-2. 実験

(1) 試料（主灰）

主灰は平成12年夏に名古屋市南陽工場より入手した。異物除去・ボールミル粉碎したのち、篩い分けし、500 μ m以下の部分（メジアン値50 μ m）を試料とした。化学組成を以下の表6に示す。

表6. 都市ごみ焼却主灰の化学組成 単位:wt%

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	M _g O	TiO ₂	SO ₃	Cl	Ig. loss
37.2	18.9	13.8	9.4	2.7	3.6	1.7	1.9	1.4	0.4	0.4	5.4

都市ごみ焼却主灰の化学組成（続き）、単位:ppm

Pb	Cu	Zn	Cd	Cr	As	Se
1.1 $\times 10^3$	2.9 $\times 10^3$	3.2 $\times 10^3$	10	2.7 $\times 10^2$	5	<1

(2) 測定

鉛、カドミウム、亜鉛、銅の含有量と溶出濃度の定量にはICP発光分光法を、また、ヒ素とセレンについては水素化物発生ICP発光分光法を用いた。なお、鉛、カドミウム、亜鉛、銅については、必要に応じて、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム-酢酸ブチル抽出法による濃縮操作を行った。また、六価クロムの溶出濃度の定量にはジフェニルカルバジド-紫外可視吸光光度法を、塩化物イオン、硝酸イオンおよび炭酸イオン濃度の定量にはイオンクロマトグラフィーを用いた。試料の分解方法は文献^(*)に従った。

固化体の曲げ強度測定は株式会社 INAX に、また、蛍光 X 線による化学成分測定、XRD 測定、走査電顕装置-X 線マイクロアナライザー（SEM-XMA）による形態観察は名古屋市工業研究所にご協力いただいた。

(3) 水熱固化体（テストピース：10 \times 12 \times 40 mm³）の作製

消石灰（水酸化カルシウム、和光純薬製：特級）を配合した主灰に少量の純水を添加し、混練した。これを 30Mpa で一軸加圧成形し、180 $^{\circ}$ Cにて耐圧テフロン容器内で水熱処理した。

(4) キレート抽出法

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（和光純薬製、特級）の水溶液を溶出溶媒に用いた。ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液と固化体を液固比10（30mL/3g）で6時間振とうした後、混合物を孔径0.1 μ mのPTFEメンブレンフィルターでろ過した。残渣を少量の純水で洗浄した後、残渣中に残っているキレート錯体を回収するため、少量のアセトン、続いて、全量30mlの酢酸ブチルで繰り返し残渣を洗浄した。回収された酢酸ブチル/アセトン洗液を加熱して溶媒を揮散させた後、残留物を硝酸+過塩素酸で分解し、重金属を定量をした。

3-3. 結果と考察

はじめに、主灰の固化特性を把握した。また、種々の溶出試験を通して、固化体中の固定化されていない鉛の存在を検証するとともにその溶出抑制メカニズムを解明した。さらに、SEM-XMAによるキャラクターゼーションを併せることで、鉛の存在状態を評価を試みた。

1. 主灰の固化特性

(1) 主灰の反応性と強度発現

消石灰の配合割合を 10, 15, 20wt%とし、180°Cで 10, 20, 30 時間水熱処理して得られた水熱固化体の XRD パターンを図 4 に示す。(なお、15wt%の XRD パターンについては、10 wt%と 20wt%の中間的な結果であったため省略した。)

生成した結晶相には目的生成物であるトバモライト (tobermorite) と、それ以外にアナルサイム (analcime)、ハイドロガーネット (hydrogarnet) が確認された。また、主灰の主成分としてあった炭酸カルシウム (calcite)、ゲーレンナイト (gehlenite) は水熱反応に関与しなかったようであった。さらに、消石灰の配合率が 10 wt %を超えると、固化体には未反応のシリカ (silica) とともに消石灰の残留が認められることから、主灰に含まれるシリカの反応性はあまり高くないと思われた。

また、図 5 に固化体の曲げ強度の結果を示す。曲げ強度はおおむね処理時間に依存し、処理時間の増加とともにゆるやかに増加した。水熱反応の目的生成物であるトバモライトの生成量は、処理時間と消石灰配合率の両方に依存していたことから、曲げ強度に対するトバモライト生成の寄与の程度は明らかではなかった。しかしながら、20 時間以上水熱処理した固化体はテストピースサイズで 14MPa 以上の曲げ強度を有しており、実製品サイズにおいても 5Mpa (インターロッキングブロックの規格) を満足するであろうと予想された。

(2) 水熱処理による重金属の溶出抑制

主灰と水熱固化体の環境庁告示 46 号溶出試験 (以下、環告 46 号試験) の結果を表 7 に示す。

表 7. 主灰と水熱固化体の環告 46 号溶出試験の結果 (単位: mg/l)

消石灰 /wt%	処理時間 /hr	Pb	Cd	Cr(VI)	Cu	Zn	pH
10	0	0.83	<0.01	<0.02	0.60	0.49	12.5
	10	<0.01	<0.01	<0.02	0.05	<0.01	12.1
	20	<0.01	<0.01	<0.02	0.05	<0.01	11.8
	30	<0.01	<0.01	<0.02	0.05	<0.01	11.8
15	0	0.90	<0.01	<0.02	0.55	0.46	12.5
	20	0.01	<0.01	<0.02	0.05	<0.01	12.2
	30	0.01	<0.01	<0.02	0.04	<0.01	12.1
20	0	0.95	<0.01	<0.02	0.50	0.42	12.5
	10	0.05	<0.01	<0.02	0.05	0.01	12.5
	20	0.04	<0.01	<0.02	0.05	0.01	12.3
	30	0.01	<0.01	<0.02	0.03	0.01	12.3
主灰 ^(※)		<0.01	<0.01	0.02	0.58	0.01	10.9
環境基準値		0.01	0.01	0.05	なし	なし	なし

(※) その他、ひ素、セレン、総水銀も環境基準値以下であった。

主灰からの銅の溶出が水熱処理によって抑制された一方で、もともと環境基準値以下であった鉛については、処理条件 (消石灰配合率と処理時間) によっては溶出量が基準値を上回るケースがみられた。

一般に、「トバモライトを生成させて閉じ込め、物理的に外的環境から遮蔽する効果 = 固定化」が、水熱処理での鉛の溶出抑制メカニズムであると考えられている。しかし、トバモライトが生成していても主灰からの鉛の溶出は必ずしも抑制されておらず、さらに、トバモライトの生成量と鉛の溶出量との間に正の相関はみられなかった。ここでの鉛の溶出量は、溶出液の pH が高くなるほど増加しており、pH の増加は固化体に残存する消石灰の溶解が原因であると考えられることから、飽和水酸化カルシウム水溶液を溶出溶媒に用い、鉛の溶出量に及ぼす pH の影響を確認することとした。

鉛の溶出が基準値以下であった固化体（消石灰配合率 10wt%、20 時間処理）について、飽和水酸化カルシウム水溶液を溶出溶媒とする環告 46 号試験に準拠した溶出試験を行ったところ、基準値を上回る溶出がみられた。（表 8）したがって、鉛の溶出を基準値以下まで抑制するためには、消石灰を残存させないよう処理条件を調整しなければならないことがわかった。

表 8. 溶出液の pH と重金属の溶出濃度（単位: mg/l）

	環告 46 号試験	飽和 Ca(OH) ₂ 水溶液による溶出試験
Pb	<0.01	0.02
Cd	<0.01	<0.01
Cr(VI)	<0.02	<0.02
Cu	0.05	0.06
Zn	<0.01	0.01
pH	11.9	12.4

2. 固定化されていない鉛の存在

また、固化体からの鉛の溶出量がトバモライトの生成量ではなく、溶出液の pH に依存していたことから、固化体には溶出環境の変化に伴い溶出する化学形態の、すなわち、固定化されていない鉛が存在すると考えられた。

しかし、こうした化学形態の鉛の存在量は、その溶出量から相当低いと予想され、どのような化学形態をとるのか、そして、どのくらい固定化されていないのかを通常の溶出試験や形態観察によって直接評価することは不可能である。そこでまず、新たに考案した溶出試験を通して、どのくらいの鉛が固定化されていないのかを把握することとした。

(1) 検証手法

廃棄物、あるいは、資源化物からの鉛の溶出挙動に関するこれまでの検討例では、鉛の溶出が溶解平衡に支配されるケースや、廃棄物を構成する金属酸化物の表面への化学吸着によって鉛が不溶化されるケースが報告されている。したがって、固定化されていない鉛を捕捉・定量するためには、これらの相互作用よりも強い作用がすみやかに、かつ、定量的に働くような溶出環境を準備する必要がある。そこで本研究では、水溶性キレートであるジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（以下、DDTC）を用いた分析手法、キレート抽出法を考案した。これは、DDTCが比較的アルカリ性の高い条件（pH12程度）においても、鉛（重金属）と化学的に安定なキレート錯体をすみやかに生成することを利用した手法である。その操作手順を図6に示す。

ここでは水熱処理によって高い溶出抑制効果がみられた、（つまり、環告 46 号試験をクリアした）消石灰配合率 10wt%で 180℃にて 20 時間処理して得られた固化体を用いることとした。溶出溶媒、ろ紙（材質と孔径）、キレート錯体の抽出操作が加わることを除けば、操作手順は環告 46 号試験と同じである。なお、DDTC 水溶液で溶出試験を行ったときの溶出液の pH は、環告 46 号試験での溶出液の pH と同じであることが確認されており、pH の変化に伴う影響（酸やアルカリによる固体侵食）を心配する必要はない。

(2) 固定化されていない重金属の種類と量

検討した DDTC 濃度の範囲（～0.5wt%）では、鉛と銅の溶出が確認され、鉛の溶出量は DDTC 濃度の増加にともない緩やかに増加し、銅の溶出量は DDTC 濃度が 0.3wt% 以上でほぼ頭打ちになった。（図7）

DDTC 濃度が 0.5wt% のときの鉛の溶出量は環境基準値の 350 倍であり、これは鉛含有量の約 4% であった。

また、同様に銅の溶出量は環告46試験での溶出量の500倍であり、これは銅含有量の約10%にも相当していた。したがって、環告46号試験をクリアした固化体であっても、固定化されていない重金属は、鉛については含有量の少なくとも4%、銅については10%程度存在することが明らかになった。

(3) 粉砕による固定化効果の損失

なお、キレート抽出法では環告46号試験と同様、粉砕試料を用いており、鉛と銅の溶出が確認されたのは粉砕によりトバモライトの固定化効果が損なわれたからではないかという疑問が生じた。

そこで、トバモライト生成量の異なる固化体間で溶出量を比較し、粉砕に伴う固定化効果の損失の可能性を検証した。比較の対象の試料として、環告46号試験ではわずかに鉛が溶出するものの、トバモライトの生成がより顕著であった、消石灰配合率20wt%で180℃にて20時間処理した固化体を選んだ。

消石灰配合率10wt%で180℃にて20時間処理して得られた固化体では銅の溶出量が頭打ちとなった、0.3wt%DDTC水溶液を溶出溶媒に用いたところ、比較対象の固化体でも鉛と銅の溶出が認められた。しかし、鉛と銅の含有量に対する溶出量の割合は固化体間で大差がみられなかった。(表9)

表9. トバモライト生成量の違う固化体間での重金属溶出量の比較
含有量に対する溶出量の割合 (%)

	消石灰配合率 10wt%	消石灰配合率 20wt%
Pb	4	3
Cu	10	11
溶出液のpH	11.9	12.

(トバモライト生成量：消石灰配合率 10wt% < 消石灰配合率 20wt%)

粉砕によるトバモライトの固定化効果の損失の可能性は完全には否定できないものの、トバモライトの生成量の違いが両固化体間での鉛と銅の溶出量に有意な差を与えていないことから、鉛と銅の溶出が確認されたのは粉砕によってトバモライトの固定化効果が決定的に損なわれたからではないと推測された。

(4) 水熱処理による固定化の程度

では、水熱固化法では鉛、銅は固定化されないのでしょうか？そこで、水熱処理前後での鉛と銅の溶出量を比較することとした。

原料物質である主灰についても0.3wt%DDTC水溶液を用いたところ、鉛と銅の溶出が確認された。(表10)。なお、主灰の溶出液のpHは固化体の溶出液のpHと幾分異なっていたことから、水酸化カルシウムでpHを11.9に調整した0.3wt%DDTC水溶液を用いて同様の検討を行ったが、溶出量に違いはみられなかった。

そして、主灰と固化体間での溶出量の差を水熱処理によって固定化された鉛、銅とみなすと、鉛は半分程度固定化され、一方、銅は全く固定化されていないという結果を得た。(同、表10)

表10. 水熱処理の前後での鉛と銅の溶出量の変化 (主灰と水熱固化体の溶出量の比較)

	主灰	水熱固化体	溶出した割合 ^(b) (%)	固定化された割合 ^(c) (%)
Pb (mg/kg)	70 (65) ^(a)	28	44	56
Cu (mg/kg)	227 (225) ^(a)	250	100	0
pH	11.2 (11.9) ^(a)	11.9	-	-

(a) カッコ内の値は、水酸化カルシウムでpHを11.9に調整した0.3wt%DDTC水溶液を用いたときの溶出量

(b) 溶出した割合 = (水熱固化体からの溶出量 / (主灰からの溶出量 × 0.9)) × 100

(c) 固定化された割合 = 100 - (b)

しかしながら、鉛と銅の溶出量の振とう時間依存性を調べたところ、固化体、主灰ともに振とう6時間後においても完全に溶出平衡に達していないことが判明した。(図8-(a), (b))

環告46号試験では振とう時間は6時間と定められており、固定化された鉛の割合を調査するにあたっては、データの整合性の観点から規定通り行ったが、実際は目安と考えるべきであり、定量的に議論するためには長時間の振とう操作を行う必要があるであろう。

3. 鉛の溶出抑制メカニズムの解明

一連のキレート抽出法による検討の結果、環告46号試験をクリアする固化体であっても、固定化されていない鉛は含有量の数%、銅は含有量の10%程度存在することが明らかになった。では、これほどの量の鉛と銅がなぜ、環告46号試験では溶出していなかったのであろうか？

以下では、環告46号試験の対象元素である鉛について、その溶出抑制メカニズムの解明を行った。

(1) 環告46号試験における鉛の溶解挙動

固定化されていない鉛に働く溶出抑制作用を明確に把握するため、可溶性の鉛化合物である硝酸鉛 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) を環告46号試験の溶出液に添加し、その溶解挙動を詳細に調査することとした。操作手順を図9に示す。溶出抑制メカニズムの解明にあたっては、これまでと同様、環告46号試験をクリアした固化体(消石灰配合率10wt%で180℃にて20時間処理)を用いた。

図10に、溶出溶媒10あたり鉛として100 mgの硝酸鉛を添加した環告46号試験(添加条件 1-b)における硝酸鉛の溶解挙動を示す。溶出液の硝酸イオンと鉛の濃度はいずれも振とう開始10分後から変化はないが、硝酸イオン濃度は添加した硝酸鉛と化学量論が一致していた一方で、鉛濃度は添加した硝酸鉛のわずか0.02~0.03%であった。このことは、溶出溶媒に添加した硝酸鉛は振とうを開始した直後に全て溶解したものの、鉛にはただちに強い不溶化が働いていることを示していた。

環告46号試験の溶出液と同じpHの水酸化カルシウム水溶液に対して、硝酸鉛を水溶液10あたり鉛として100 mg添加したところ(添加条件 1-c)、硝酸鉛は振とう10分後には全て溶解しており、鉛に働く不溶化の原因が水酸化物の沈殿生成ではないことがわかった。

溶出成分との相互作用による水酸化物生成以外の鉛の不溶化の有無を確認するため、環告46号試験の固液分離直後の溶出液に対し、硝酸鉛を溶出液10あたり鉛として100 mg添加した(添加条件 1-a)。混合物を10分間振とうした後、孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過したところ、淡黄白色の残渣が確認され、XRDによりこれは塩基性炭酸鉛 $2\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$ (以下、鉛白) であることが判明した。(図11)

このとき添加された硝酸鉛の大半が鉛白として沈殿したが、鉛白生成に必要な炭酸イオンが環告46号試験の溶出液には常に量論的に存在することが別途、確認された。(図12)したがって、鉛白生成による不溶化が鉛の溶出抑制の駆動力であると考えられた。

(2) 鉛白生成以外の鉛の不溶化作用

鉛の溶出抑制の駆動力と考えられる鉛白生成は、次の反応式で表され、鉛の溶解度は溶液のpHと炭酸イオン濃度に支配される。



図13は熱力学データに基づいて算出した、pHが11.9のときの鉛の溶解度の理論曲線であるが、添加条件1-bでの硝酸鉛の添加量(溶出溶媒10あたり鉛として100 mg)は、このときの炭酸イオン濃度(15ppm程度)から見積られる鉛の溶解度よりもやや多かったにもかかわらず、溶出液の実際の鉛濃度(0.02ppm)は、溶解度より2桁以上も低かった。このことから、鉛には鉛白生成以外の不溶化作用が働いていることを窺い知ることができる。

(3) 固体への吸着作用

鉛白生成以外の不溶化作用の存在を確認するため、溶出溶媒に飽和水酸化カルシウム水溶液を用い、引き続き、添加した硝酸鉛の溶解挙動を調査した。操作手順を図14に示す。また、表11に、溶出溶媒に飽和水酸化カルシウム水溶液を用いた溶出試験のときの溶出液のpHと、炭酸イオン濃度を示した。飽和水酸化カルシウム水溶液を用いることによって、溶出液のpHが増加すると同時に、難溶性の炭酸カルシウムの生成に伴い炭酸イオン濃度が低下したことがわかる。

表11. 溶出溶媒の違いによる溶出環境（溶出液の pH、炭酸イオン濃度）の変化

	純水（環告46号試験）	飽和Ca(OH)2水溶液
pH	11.9	12.4
[CO ₃ ²⁻]/ppm	15	<1
[Ca ²⁺]/ppm	21	270

飽和水酸化カルシウム水溶液を溶出溶媒にすることによる鉛白生成の抑制効果を実際に確認するため、飽和水酸化カルシウム水溶液を溶出溶媒とする溶出試験での固液分離直後の溶出液に対し、溶出液10あたり鉛として100 mgの硝酸鉛を添加した（添加条件 2-a）。混合物を10分間振とうした後、孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過したところ、添加. 1-aのときとは異なり、添加した全ての硝酸鉛がろ液中に溶解していることが確認された。（表12）

表12. 飽和水酸化カルシウム水溶液を溶出溶媒とする溶出試験における硝酸鉛の溶解挙動

	[Pb]/ppm	[NO ₃ ⁻]/ppm	pH
添加条件 2-a	100	61	12.3
添加条件 2-b	0.3	58	12.4
添加した硝酸鉛が全て溶解した場合	100	60	—

これに対して、飽和水酸化カルシウム水溶液を溶出溶媒とする溶出試験において、溶出溶媒10あたり鉛として100 mgの硝酸鉛を添加したときの硝酸鉛の溶解挙動（添加条件 2-b）を調査したところ、溶出液の鉛濃度は0.3 mg/lと、溶解していたのは添加した硝酸鉛のわずか0.3%であった。（表12）

添加条件 2-a での硝酸鉛の溶解挙動が示すように溶出液中では鉛白生成による不溶化が起こらない鉛添加量であったにもかかわらず、添加条件 2-b では固化体が共存するときは鉛の溶解は強く規制されていることから、鉛には固体表面への吸着による溶出抑制作用が働いていると予想された。

4. 鉛の存在状態の評価

トバモライトによる鉛の固定化を積極的に支持する知見は特にみられなかった一方で、キレート抽出法による検討では固定化されている可能性も示され、水熱処理による鉛の溶出抑制の詳細な知見を得るためには、形態観察による鉛のキャラクタリゼーションを併せた検証が必要である。しかし、含有量の低さから、形態観察によって直接評価することは不可能であった。そこで、塩化鉛を添加して作製したモデル固化体を用いて、鉛の存在状態の評価を試みた。（詳細は、各年度の研究報告書を参照。）

(1) SEM-XMAによるキャラクタリゼーション

モデル固化体として準備したのは、あらかじめ主灰に対して塩化鉛を鉛として10000mg/kg 添加し、トバモライトの生成量が最も多かった処理条件（消石灰配合率20wt%で180℃にて30時間処理）で作製した固化体である。

XRD 測定の結果、固化体には新たな回折ピークが観察されたものの、そのピーク強度は小さく帰属は困難であった。そこで、走査型電子顕微鏡分析（SEM）による形態観察とX線マイクロアナライザー（XMA）による半定量分析を行った。その結果、結晶形態の定かではないCa-Si-Al系析出晶、鉛を多量に含みCa-Si-Al系の密に絡み合った板状晶の集合体、トバモライトと思われる繊維状晶の集合体などが見いだされた。固化体の組成像の一例を図15に示す。

また、各析出晶についてXMAによる半定量分析を行ったところ、おおよそ、鉛を多量に含有する板状晶集合体ではCa/(Si+Al)=0.4～0.6、Pb/(Si+Al)=0.8～2.0であり、繊維状晶集合体ではCa/(Si+Al)=0.1～1.1、Pb/(Si+Al)=0.01～0.02であった。なお、これらの析出晶から塩素は検出されなかった。

鉛がトバモライトの結晶構造に取り込まれる場合、鉛はトバモライトを構成する5つのカルシウムのうち、最大1つまでと置換することが可能であると考えられており、理論的なPb/Si比の最大値は0.17 (=1/6)である。しかし、繊維状晶集合体ではPb/(Si+Al)=0.01～0.02と低く、むしろ、板状晶集合体部分の非常に高い鉛濃度から、トバモライトとは別種の析出晶による鉛のとりこみの可能性が予想され

た。また、この固化体の環告 46 号試験における鉛の溶出濃度は、基準値を上回るものの、0.1mg/kg とかなり低かったことから、吸着作用によって不溶化された鉛である可能性を含んでいた。

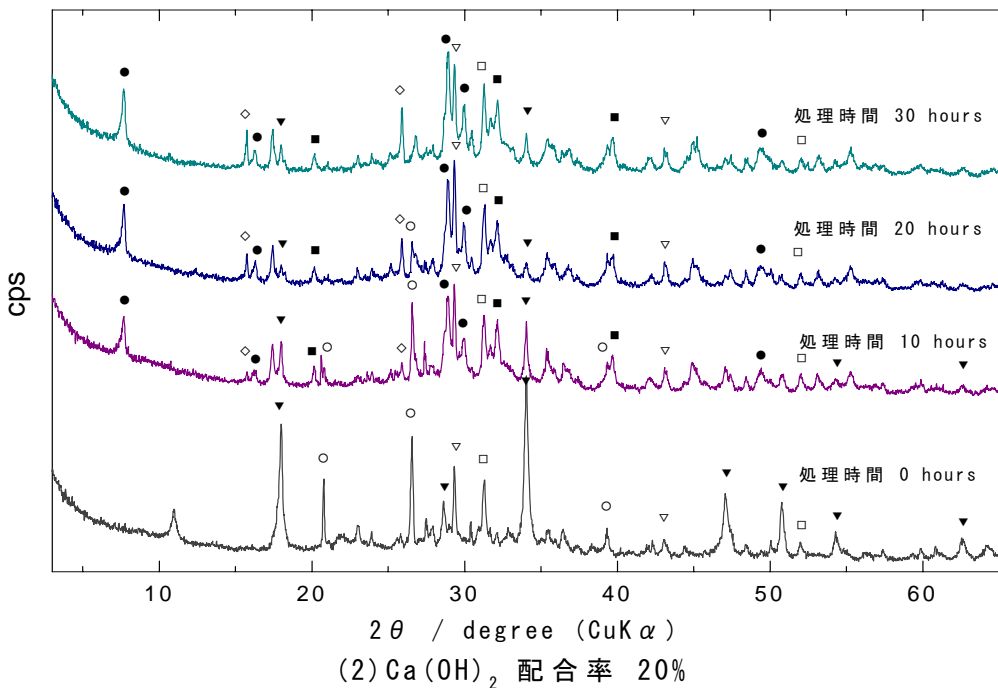
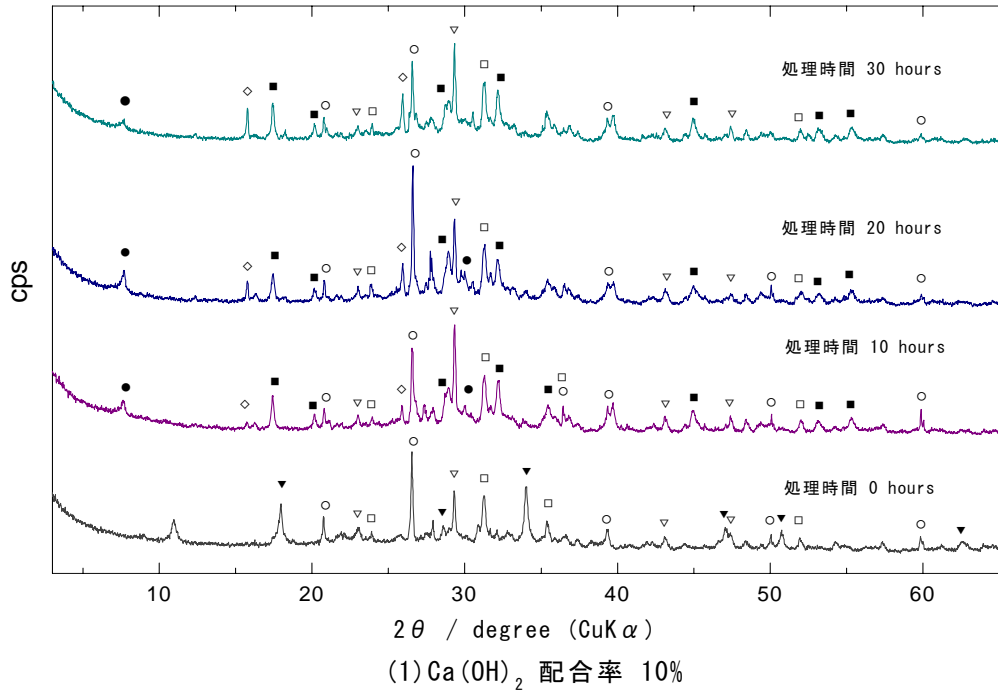


図4. 水熱処理固化体のX線回折パターン

- : tobermorite , ◇ : analcime , ■ : hydrogarnet , ▼ : portlandite
- : silica , ▼ : calcite , □ : gehlenite

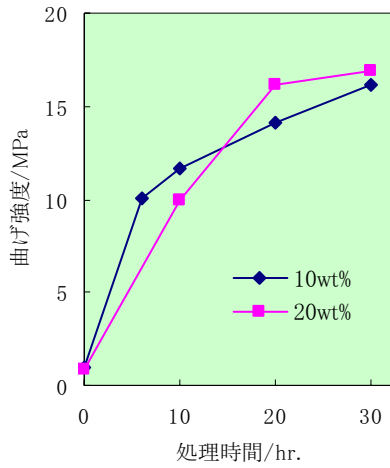


図5. 水熱処理時間と固化体の曲げ強度との関係

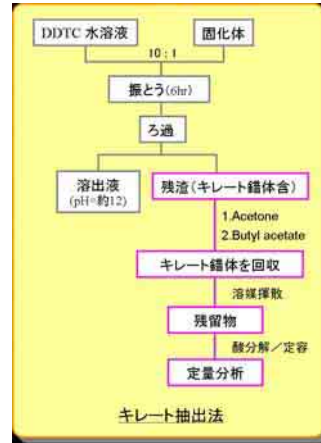


図6. キレート抽出法の操作手順

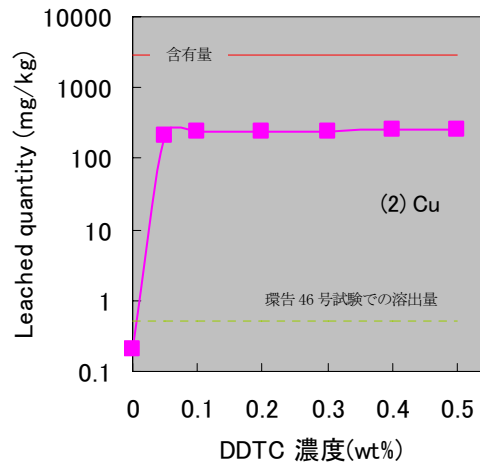
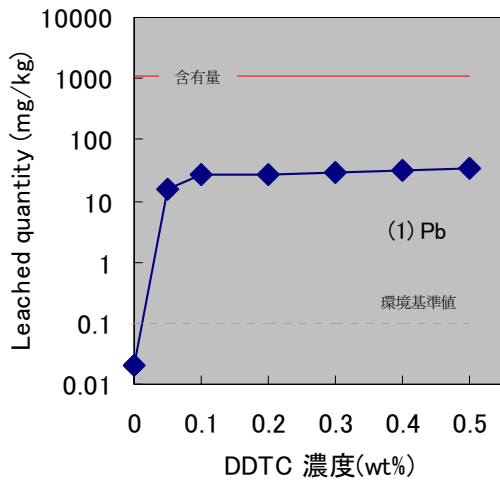
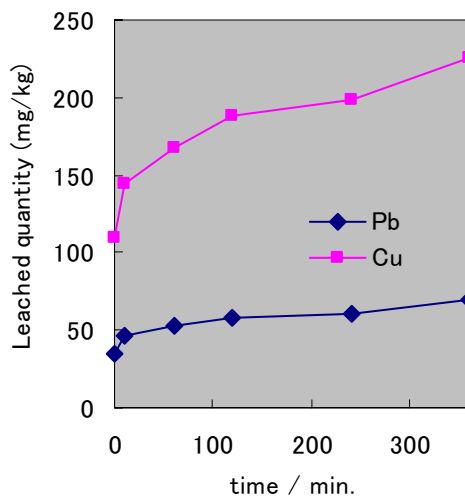
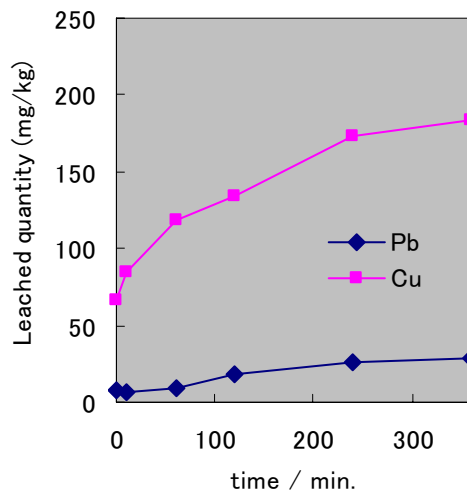


図7. キレート抽出法におけるDDTC濃度と鉛、銅の溶出量^(※)との関係 (1) Pb, (2) Cu

(※) 固化体 1kg からの重金属の溶出量 単位: mg/kg



(a) 主灰



(b) 水熱固化体

図8. キレート抽出法における鉛と銅の溶出量^(※)の振とう時間依存性

(※) 固化体 1kg からの重金属の溶出量 単位: mg/kg

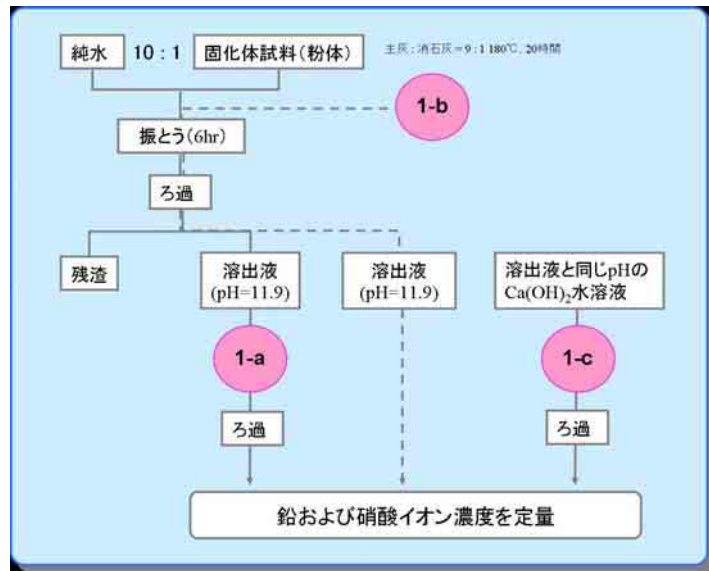
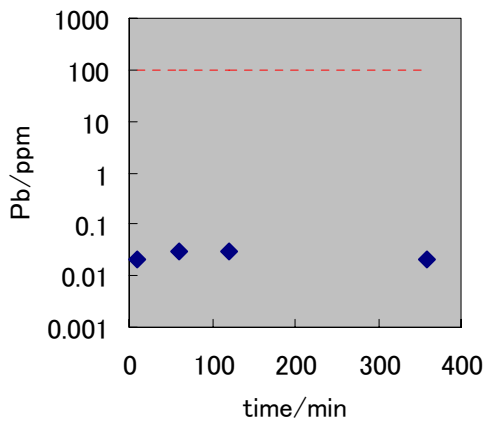
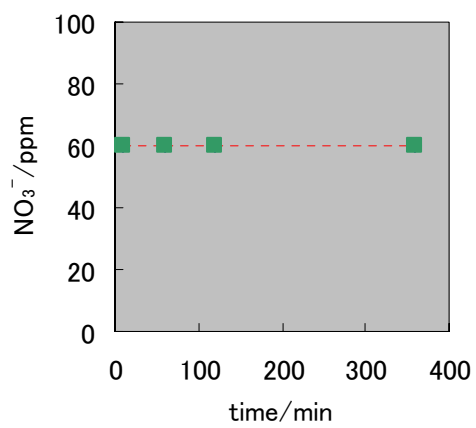


図9. 環告46号試験での硝酸鉛の溶解挙動 (溶出溶媒あるいは溶出液10あたり鉛として100mgの硝酸鉛を添加)



(a) 溶出液の鉛濃度



(b) 溶出液の硝酸イオン濃度

図10. 添加条件 1-b: 環告46号試験における硝酸鉛の溶解挙動 (硝酸鉛の添加量: 溶出溶媒に対し鉛として100mg/l)

点線: 添加した硝酸鉛が全て解したときの鉛および硝酸イオン濃度

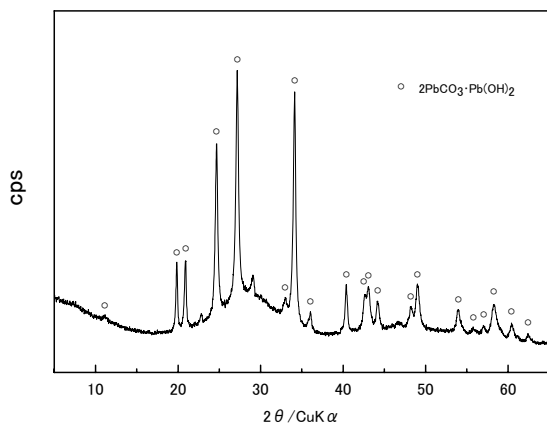


図11. 添加条件 1-a: 沈殿生成物のX線回折パターン

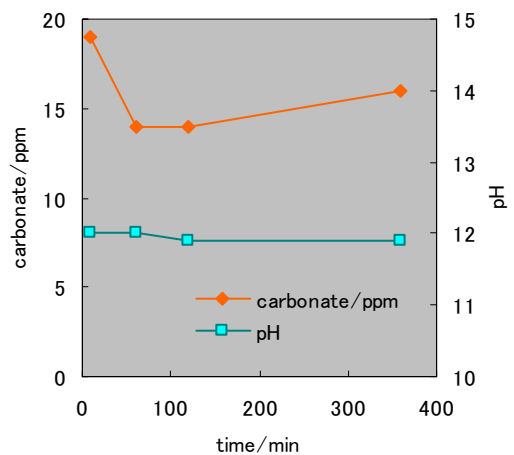


図12. 添加条件 1-b: 硝酸鉛を添加した環告46号試験の溶出液のpHと炭酸イオン濃度

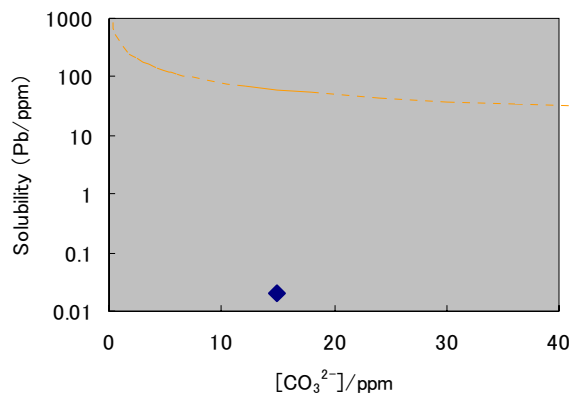


図13. pH11.9 の水溶液中の炭酸イオン濃度に対する塩基性炭酸鉛の溶解度の理論曲線

◆ : 添加条件 1-b での炭酸イオン濃度に対する鉛濃度

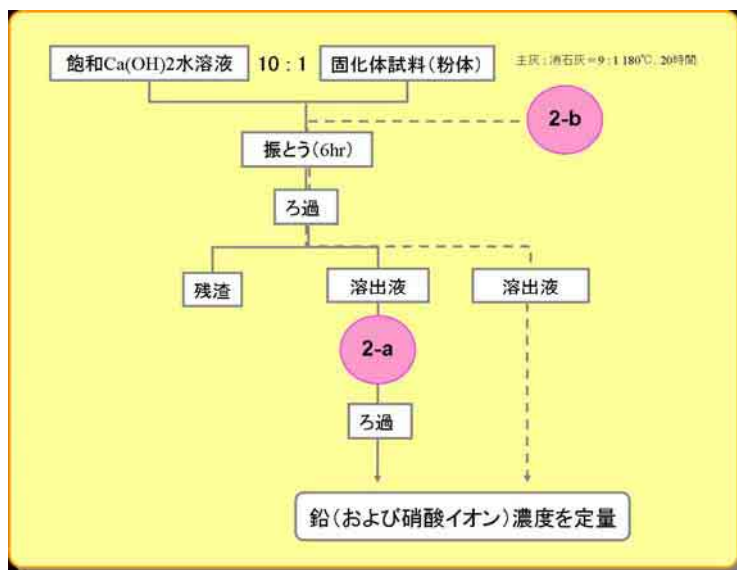


図14. 飽和水酸化カルシウム水溶液中での溶出試験における硝酸鉛の溶解挙動

(溶出溶媒あるいは溶出液10あたり鉛として100mgの硝酸鉛を添加)

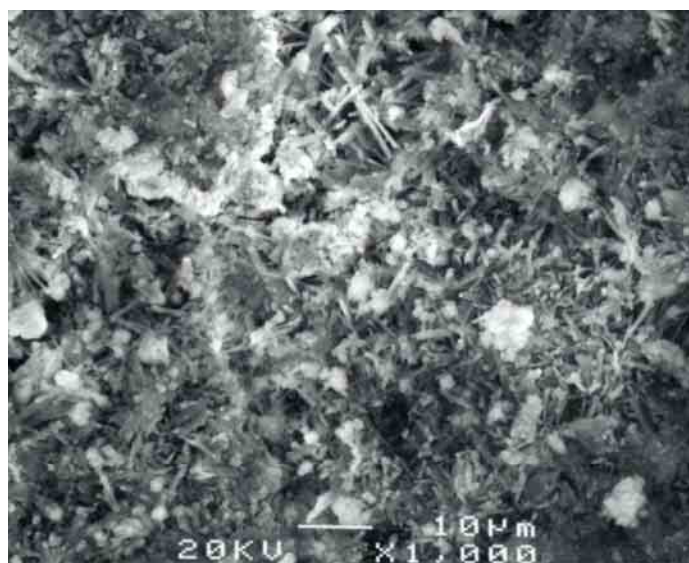


図15. 鉛添加主灰より作製した水熱固化体のSEM像 (あらかじめ主灰に対して塩化鉛を鉛として10000mg/kg 添加)

処理条件 : 消石灰配合率 20wt% - 180℃にて 30 時間処理

3-3. フェーズIIのまとめ

- ① 都市ごみ焼却主灰配合率90%で実用強度を有し、環境庁告示46号試験をクリアする固化体を作製できたことがわかった。
- ② 本研究で考案したキレート抽出法により、環境庁告示46号試験をクリアする固化体(上記の主灰配合率90%の水熱固化体)であっても、固定化されていない鉛は少なくとも含有量の数%、銅は含有量の10%ほど存在することが明らかになった。
- ③ 固定化されていない鉛は、塩基性炭酸鉛の生成に加え、(その機構は明らかではないが) 固体表面への吸着による不溶化作用を受けるため、環境庁告示46号試験では溶出が抑制されていたことが明らかになった。
- ④ 主灰に塩化鉛を添加して作製した固化体には、鉛を多量に含む板状晶の集合体がCa-Si(-Al)系の繊維状晶マトリックスの中で見出されたが、その鉛濃度からトバモライトとは別種の析出晶によるものと考えられた。一方で、先の吸着による鉛の強い溶出抑制作用の可能性を示唆する結果でもあった。

4. 成果の達成度

フェーズ I

飛灰からの重金属類の溶出特性、および、水洗処理後の飛灰残渣の固化特性を調査し、目標であった廃棄物配合率 90% (建設汚泥 40%、飛灰残渣 50%、消石灰 10%) で実用強度を有し、環境庁告示 46 号試験をクリアする固化体 (テストピース) の作製に成功した。

フェーズ II

都市ごみ焼却主灰配合率 90% で実用強度 (5Mpa 以上) を有し、環境庁告示 46 号試験をクリアする固化体を作製した。さらに、水熱固化法による鉛の溶出抑制メカニズムについての評価手法を考案し、解明に至った。

5. 今後の課題

廃棄物の性状 (化学組成や重金属溶出量、粒径等) と水熱固化体の物性、ならびに、溶出挙動との関係を把握し、データを整理する。また、都市ごみ焼却残渣の資源化を図るにあたっては、リスクマネジメント手法を確立してリスクとベネフィットを見積り、他の技術 (溶融処理、EU で行なわれているエージング後の直接利用など) と比較を行う必要がある。