

3-6 微量有害成分の高精度定量による溶出挙動の評価および存在状態の評価

大橋芳明, 酒井光生, 野々部恵美子, 木下武彦, 佐藤 眞, 福田博行 (名古屋市工業研究所)

1. 研究の目的と概要

都市ごみ焼却灰など無機系廃棄物の有効利用を図るにあたり、最終的に達成すべき課題は安全かつ安心な製品の設計を可能とすることである。そのためには、廃棄物や溶出液等に含有される有害成分について精確な評価をおこなうとともに、固化体における有害成分安定化のメカニズムや安定化の限界を明らかにし、有害成分の「封じ込め」技術を確立することが不可欠となる。

本研究では、二つのテーマについて検討をおこなった。一つは、都市ごみ焼却灰などのように、組成変動が大きく妨害成分が多量に共存する試料について、微量有害成分の含有量や溶出量を簡易かつ精確に定量することのできる分析手法の開発である。また今一つは、有害成分のうち、とりわけその溶出が問題となる鉛(Pb)に焦点を当て、固化体中での存在状態を評価し、公定法や新たな視点での評価法を用いた溶出挙動の把握とあわせて、有害成分が安定化されるメカニズムを探り、得られた知見を安定化技術にフィードバックすることである。

2. フェーズ の成果

2-1. 目的及び目標

1. 各種無機系廃棄物について調査し、主要なものについてキャラクタリゼーションをおこなう。特に、都市ごみ焼却主灰については粒度と組成との関係を把握するとともに、都市ごみ焼却飛灰を原料とする水熱処理固化体の可能性を検討する。
2. 廃棄物中の微量有害成分を高精度に定量するための手法を確立する。

2-2. 方法及び結果

2-2-1. 無機廃棄物の調査

各種の無機廃棄物について調査・収集し、蛍光X線分析、走査電子顕微鏡観察、粒度分布測定によるキャラクタリゼーションをおこなった。表1に、代表的な11種の廃棄物の性状および由来について示す。これら11種の廃棄物のうち、都市ごみ焼却主灰および飛灰については、複数の焼却工場から入手したが、ここではN工場のものについて示した。また、下水汚泥焼却灰についても、複数の処理場の焼却方法、添加剤(塩化第二鉄、消石灰等)について調査し、ここではY処理場とH処理場のものを取り上げた。

表2に蛍光X線分析による化学組成を、表3に微量成分のICP発光分光法による化学分析値を、また各廃棄物の電子顕微鏡像を図1に示す。

汚泥焼却灰(2)は、添加剤として高分子凝集剤を添加しており、汚泥焼却灰(1)と比較してカルシウム分が少ない。また、流動炉を使用しており、容易に分散する20 μ m付近にピークを持つ粉体である。

都市ごみ焼却主灰・飛灰中に、鉛は数1000mg/kg、クロムは数100mg/kg含まれている。そのうち、未分解残渣中に鉛は、焼却主灰では全含有量の60%以上するが、飛灰では1%程度しか残存しない。する。また、クロムは、焼却主灰、飛灰ともに、含有量の90%以上が残存した。このことは、主灰中の鉛、主灰・飛灰中のクロムの相当部分が酸に溶解しにくい固相中に存在していることを示唆している。

表 1 . 調査した 11 種の廃棄物

廃棄物	性状 由来
都市ごみ焼却主灰(N工場)	一般ごみおよび粗大ゴミを破碎したものを焼却した残渣のうち、燃え残った灰 (粒径大)
都市ごみ焼却飛灰 (N工場)	一般ごみおよび粗大ゴミを破碎したものを焼却した煙の中に含まれる粉塵(粒径小) 発生過程で、塩化水素を除去するために、消石灰を添加。
下水汚泥焼却灰 (Y汚泥処理場)	下水汚泥を焼却した残渣。処理の過程で、高分子凝集剤を1%添加し、流動炉で焼却。
下水汚泥焼却灰 (H汚泥処理場)	下水汚泥を焼却した残渣。処理の過程で、塩化第二鉄、消石灰を添加。多段炉で焼却。
高炉水砕砂	銑鉄を製造する高炉で溶融された鉄鉱石の鉄以外の成分および副原料の石灰石やコークス中の灰分を急激に冷却したもの。
高炉スラグ砕石	上記成分を徐々に冷却したもの。
製鋼スラグ (転炉スラグ)	銑鉄を鋼にする工程(生石灰等を添加)で発生する不用な成分
ペーパースラッジ焼却残渣 (サイクロン灰)	ペーパースラッジの焼却残渣のうち、サイクロンで捕集された灰 (粒径大)。発生過程で、凝集剤として硫酸アルミニウム、脱水のために鉄分、填料として炭酸カルシウム、チタン、カオリン等が添加される。
ペーパースラッジ焼却残渣 (バグフィルタ灰)	上記同様、ペーパースラッジの焼却残渣のうち、バグフィルタで捕集された灰 (粒径小)
コンクリートスラッジ	生コン車などの洗浄で発生する汚泥を脱水したもの。
解体コンクリート粉砕物	解体コンクリートを粉砕し、ふるいで40mm以下に粒径を揃えたもの。

表 2 廃棄物の化学組成

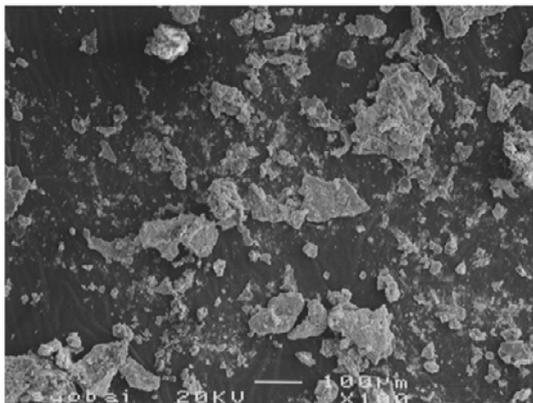
	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	TiO2	CaO	MgO	Na2O	K2O	Cl	SO3	P2O5	PbO	Cr2O3	As2O3	ZnO	CuO	C
都市ごみ焼却灰	21.9	13.6	7.13	0.85	3.84	37.3	1.74	1.35	2.41	3.34	2.39	1.96	0.30	0.19	-	1.11	0.52	-
都市ごみ焼却飛灰	9.46	3.24	1.23	0.2	1.28	44.0	0.70	1.93	4.81	24.8	5.06	0.62	0.40	0.07	-	1.91	0.11	-
下水汚泥焼却灰(1)	12.3	6.24	17.1	0.34	-	45.8	2.08	0.28	0.64	1.55	4.53	8.40	-	-	-	0.39	0.09	-
下水汚泥焼却灰(2)	28.0	15.4	11.1	0.50	0.72	9.47	3.44	1.19	3.18	-	1.06	23.5	0.04	0.24	-	1.10	0.24	-
高炉水砕砂	25.9	10.4	0.46	0.79	1.01	55.4	3.35	0.05	0.50	-	1.85	-	-	-	-	-	-	-
高炉スラグ	22.4	7.44	0.75	1.02	1.02	56.6	2.92	0.05	0.73	0.02	6.97	0.01	-	-	-	-	-	-
製鋼スラグ	11.6	1.79	18.0	7.34	1.14	56.1	1.27	-	0.02	0.03	0.78	1.46	-	0.13	-	-	-	-
ペーパースラッジ焼却灰(1)	36.4	28.3	8.96	0.08	1.78	18.1	2.33	0.27	0.39	0.24	0.94	1.76	0.01	-	-	0.35	0.03	-
ペーパースラッジ焼却灰(2)	28.4	18.8	11.2	0.23	1.35	25.8	3.36	0.24	0.34	4.95	2.36	2.37	tr	0.05	-	0.32	0.05	-
コンクリートスラッジ	21.8	6.19	2.45	0.13	0.62	51.2	2.52	-	0.39	0.06	2.26	0.10	-	-	-	0.04	-	13.2
解体コンクリート粉砕物	46.4	8.85	6.57	0.24	0.82	31.3	0.83	0.28	2.96	0.05	1.32	0.16	-	0.06	0.01	0.08	0.02	-

表 3 各種廃棄物中の微量有害成分 (各欄の上段はトータルの含有量、下段は酸未分解残渣中の含有)

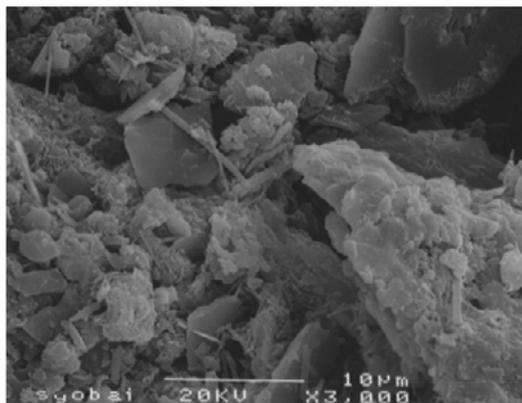
都市ごみ焼却灰	2060	599	2.8	2.6	<0.1	<0.1
	1330	521	<0.1			
都市ごみ焼却飛灰	3930	169	97.2	111	<0.1	<0.1
	43.8	164	<0.1			
下水汚泥焼却灰(1)	110	369	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	17.6	82.2	<0.1			
下水汚泥焼却灰(2)	226	1050	4.3	5.1	<0.1	<0.1
	20.5	202	<0.1			
高炉水砕砂	3.2	32.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	<0.1	17.9	<0.1			
高炉スラグ	16	28.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	0.9	18.4	<0.1			
製鋼スラグ	<0.1	681	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	<0.1	84.0	<0.1			
ペーパースラッジ焼却灰(1) (サイクロン灰)	63.2	191	1.1	1.8	32.7	<0.1
	8.1	85	<0.1			
ペーパースラッジ焼却灰(2) (バグフィルタ灰)	52.4	142	1.5	1.3	<0.1	<0.1
	6.6	5.9	<0.1			
コンクリートスラッジ	28.5	52.6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	<0.1	26.5	<0.1			
解体コンクリート粉砕物	38.9	64.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	14.5	39.4	<0.1			

図1 廃棄物の電子顕微鏡写真

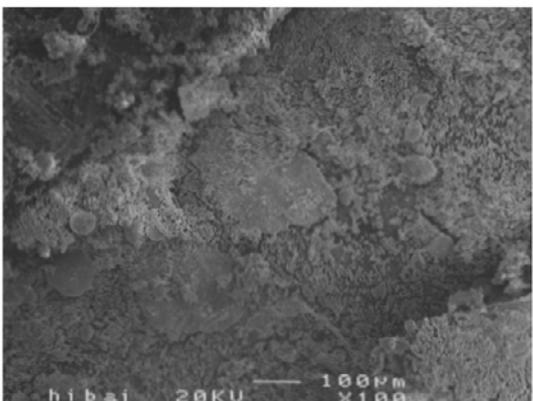
1. 都市ごみ焼却主灰 ×100



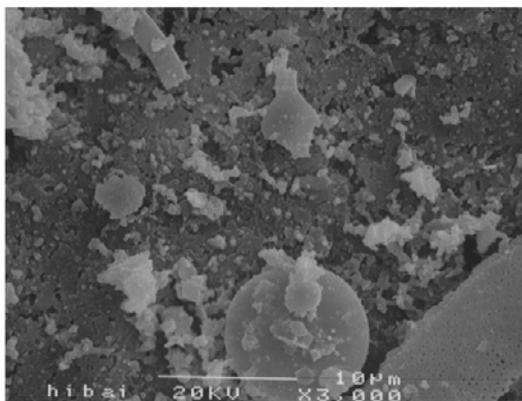
×3000



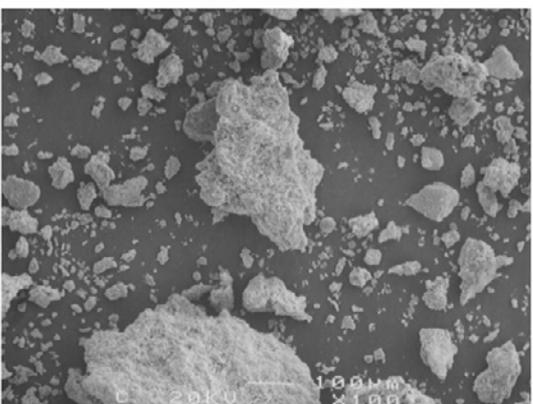
2. 都市ごみ焼却飛灰 ×100



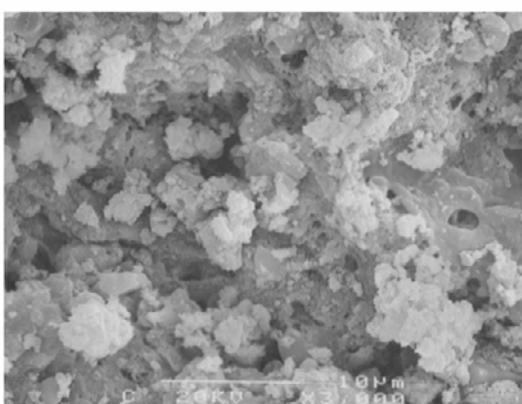
×3000



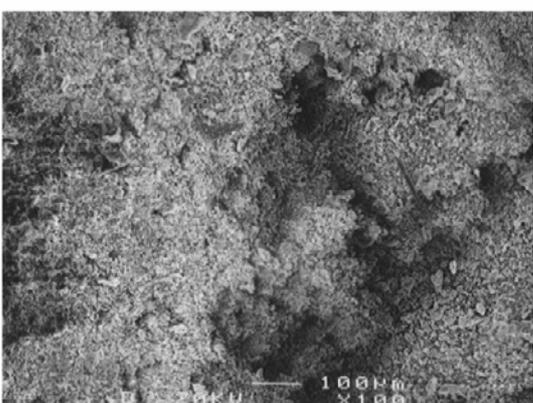
3. 下水汚泥焼却灰 (1) ×100



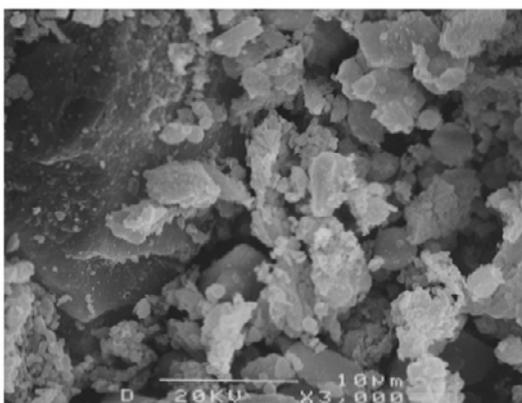
×3000



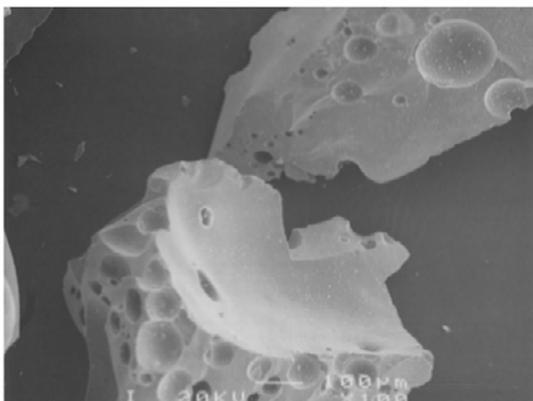
4. 下水汚泥焼却灰 (2) ×100



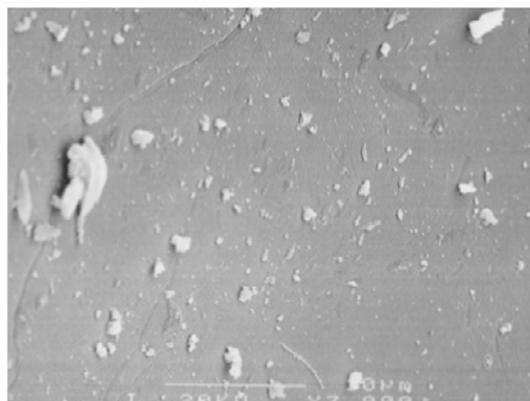
×3000



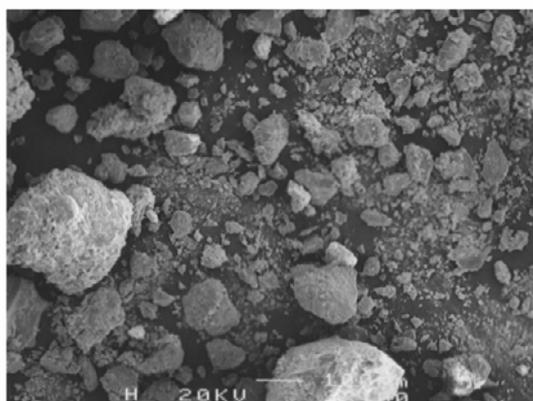
5. 高炉水砕砂 × 100



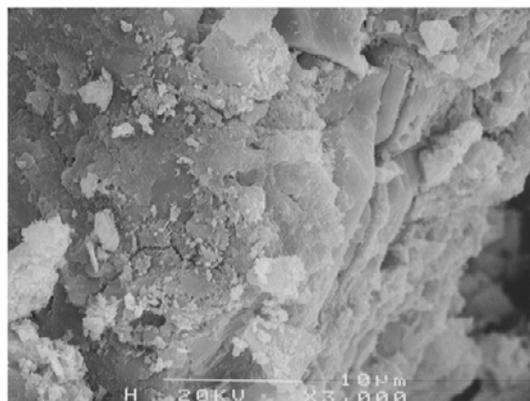
× 3000



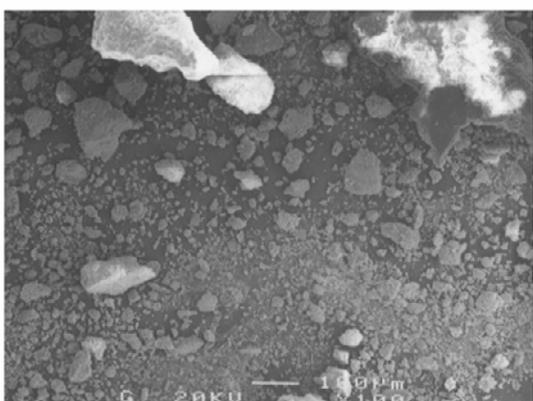
6. 高炉スラグ × 100



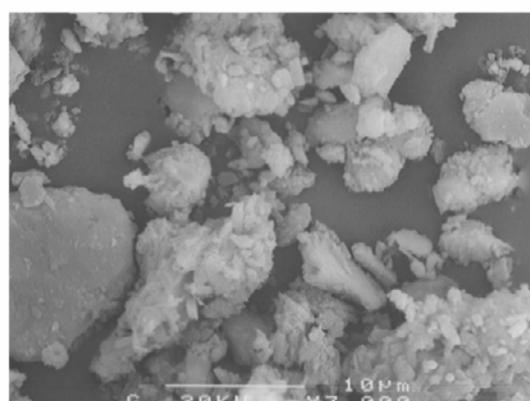
× 3000



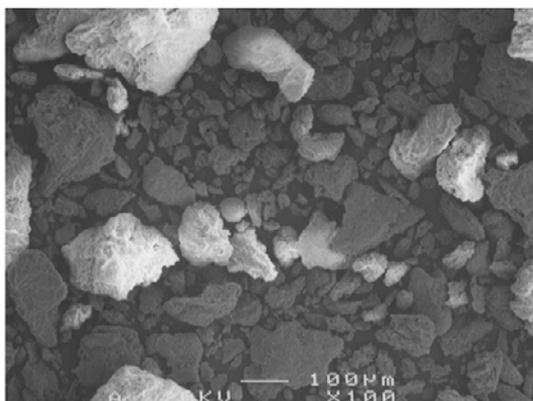
7. 製鋼スラグ × 100



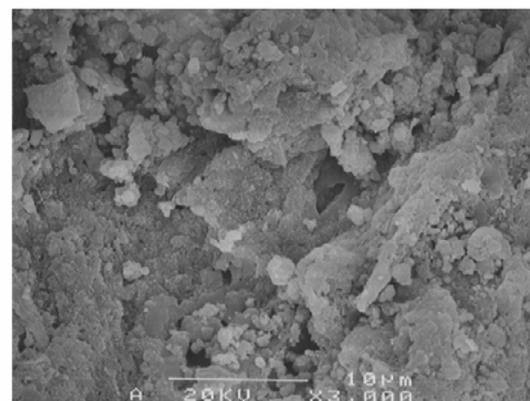
× 3000



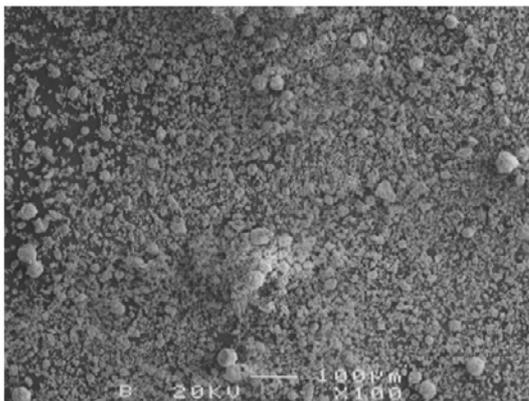
8. 〆-ハ-スラッジ焼却灰 (サイホン灰) × 100



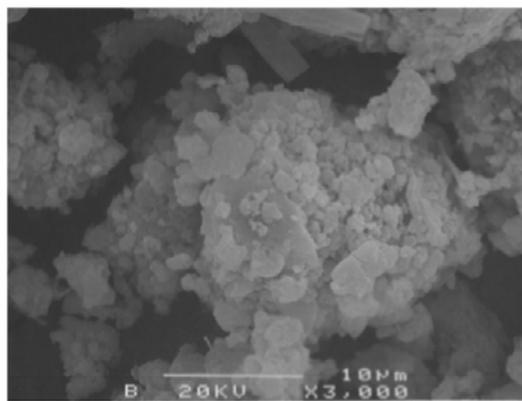
× 3000



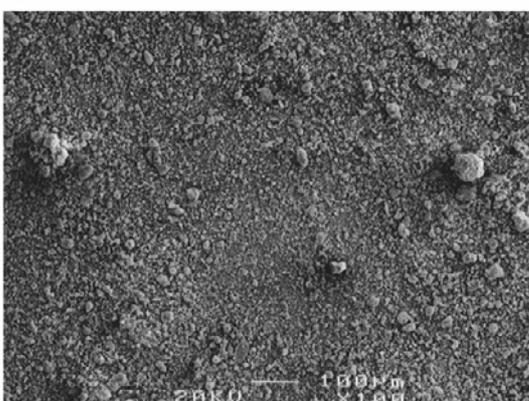
9. 焼却灰（バグフィルタ灰） × 100



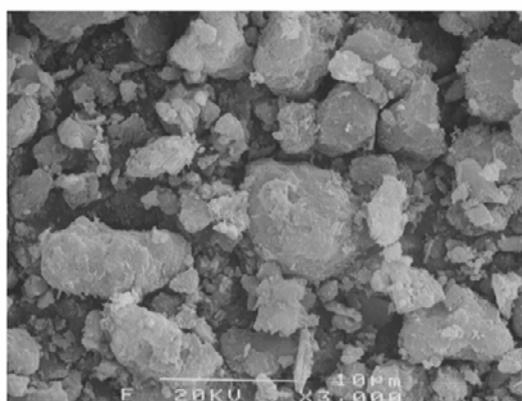
× 3000



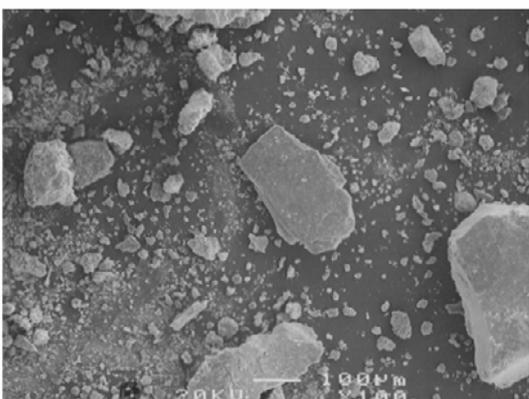
10. コンクリートスラッジ × 100



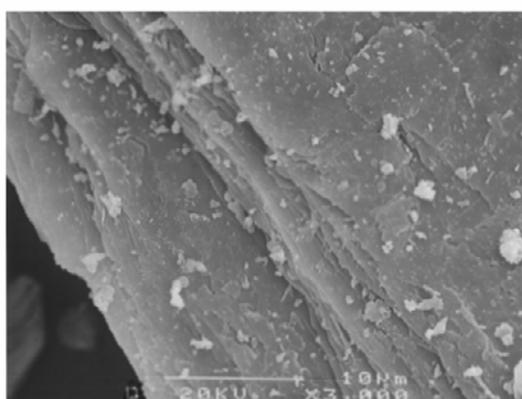
× 3000



11. 解体コンクリート粉砕物 × 100



× 3000



2 - 2 - 2. 都市ごみ焼却主灰の粒径と組成

各種無機系廃棄物の調査結果をもとにWGで議論した結果、水熱処理の原料として、都市ごみ焼却主灰および飛灰、下水汚泥焼却灰を主とし、建設汚泥、コンクリート殻も含めることが決定された。

都市ごみ焼却主灰については、白井研究員が粒度を変化させて溶出試験をおこなっている。その結果によれば、主灰の可溶性成分の合計量はおよそ1~3%であり、粒径が小さくなるに従い、Na, K, Al, Ca, Cuの溶出量が増加することが分かった。それに関連して、可溶性成分溶出後の都市ごみ焼却主灰の組成を知る目的で蛍光X線分析をおこなった。表4, 5に、結果を示す。

Si の含有量は粒径が大きくなるほど増大した。粒径 500 μm 以下の粒子では Ca-rich (Ca/Si >1) であったが、粒径 2mm 以上の粒子では Ca/Si <1 で、Fe の含有量も多くなる。ただし、粒径 2mm を越える粒子では、平均的には Si-rich (Ca/Si <1) であるものの、そのうち 4.75mm 以上の粒子には顕著に色の異なる粒子が存在し、ガラス状の粒子は Ca/Si <0.5、黒灰色の粒子は Ca-rich (Ca > Fe > Si)、薄灰色の粒子は Al-rich (Al > Ca > Si) であった。都市ごみ焼却灰を原料として使用する場合には、粒径による成分の偏りを考慮する必要があることが判明した。

表 4 都市ごみ焼却主灰の粒径と組成

元素	(mass%)			
	粒径 < 500 μm	500 μm ~ 2mm	2mm ~ 4.75mm	> 4.75mm
Ca	19	16	15	12
C	14	12		
Si	9.0	15	19	24
Al	8.4	7.0	7.6	5.7
Fe	2.8	4.7	8.5	9.4
P	1.2	1.1	2.0	
Mg	1.1	1.1	1.1	1.4
K	1.0	1.4	1.7	1.7
Na		1.5	2.3	3.6
Cu			2.1	

表 5 都市ごみ焼却主灰 (>4.75mm) の組成

元素	(mass%)			
	状態	ガラス状	黒灰色	薄灰色
Ca		1.8	3.0	0.6
Si		4.8	0.4	0.1
Al		0.1		2.4
Fe			0.9	
P			0.2	
Mg				0.2
K		0.2	0.2	
Na		0.2		
Ti			0.2	

2 - 2 - 3. 微量有害成分の定量方法の検討

(1) 高温炉原子吸光法

廃棄物中の有害成分含有量の把握や溶出試験の重要性は一層高くなっており、溶出試験においては従来より問題とされている鉛・カドミウムに加え、ヒ素、セレンなども測定対象となっている。しかし、これらの元素は ICP 発光分析法の直接導入法では感度があまり高くないため、多くの試料では検出限界以下になる(表 3)。通常、無機廃棄物あるいは溶出液中には鉄やカルシウム等が多量に共存することもあり、高感度の分析をおこなう場合には有機溶媒抽出等の分離濃縮がおこなわれているのが現状である。しかし、有機溶媒は人体に有害であり、使用後の処理も必要であるため、有機溶媒を使用しない簡便な測定手法として、高温炉原子吸光法を用いた測定方法の妥当性について検討した。表 6 に昇温プログラムおよび測定波長を、表 7 に吸光度測定結果および検量線係数を示す。

表 6. 昇温プログラムおよび測定条件

ヒ素 (測定波長 : 193.70nm)					セレン (測定波長 : 196.03nm)				
	乾燥	灰化	原子化	強熱		乾燥	灰化	原子化	強熱
温度 /	130	300	2300	2500	温度 /	130	300	2300	2500
遷移 / sec	40	10	0	0	遷移 / sec	40	10	0	0
保持 / sec	30	20	3	3	保持 / sec	30	20	3	3

表7 吸光度および検量線の係数 ($y = a + bx$)

Ca, Fe 濃度(ppm)	ヒ素濃度				検量線			セレン濃度				検量線		
	blank	10ppb	20ppb	30ppb	a	b	r (%)	blank	10ppb	20ppb	30ppb	a	b	r (%)
0	0.013	0.078	0.158	0.233	0.01	7.4	99.9	0.005	0.013	0.033	0.046	0.0	1.4	98.7
1	0.017	0.075	0.162	0.236	0.01	7.4	99.7	0.011	0.024	0.062	0.096	0.0	2.9	98.2
10	0.022	0.073	0.141	0.211	0.02	6.4	99.7	0.005	0.021	0.064	0.103	0.0	3.4	98.4
100	0.013	0.056	0.114	0.158	0.01	5.0	99.8	0.006	0.007	0.044	0.079	0.0	2.6	94.9
1000	0.004	0.017	0.046	0.059	0.00	1.9	98.9	0.030	0.030	0.029	0.029	-	-	-

ヒ素の場合、共存成分が 10ppm (mg/kg) 以上になると吸光度が低下し始め、1000ppm 以上では 25% 程度にまで減少する。しかし、それにもかかわらず、検量線は良好な直線性を保持しているため、標準添加法により 10ppm 程度までの高精度な定量が期待できる。

一方、セレンの場合、もともとの吸光度がヒ素の場合と比較して低値であり、検量線の直線性も劣っている。また、共存成分が 10ppm までは吸光度が増加し、検量線の傾きも大きくなるものの、直線性の低下が認められた。共存成分が 100ppm を越えると直線性は著しく低下し、1000ppm では濃度による吸光度の差が認められなくなった。硝酸パラジウムと硝酸マグネシウムの当量混合物を化学修飾剤として添加すると若干の増感効果がみられたが、共存成分の干渉を抑制するまでには至らなかった。

(2) 水素化物発生 ICP 発光分光法

高温炉原子吸光法では、ヒ素は標準添加法により 10ppb 程度までの定量が可能であるが、セレンについては定量が困難であることが分かった。そこで、水素化物発生 ICP 発光分光法について検討した。この方法では、試料溶液に還元剤を作用させて測定対象元素の水素化物を気体として発生させ、試料溶液から効率よく分離してプラズマ中に直接導入するため、直接導入法に比して、高感度な測定が期待できる。

還元剤としては、1% 水素化ホウ素ナトリウム (0.5% 水酸化ナトリウム溶液として調整) および 1mol/L 塩酸を用いた。試料溶液/還元剤の注入量は、装置の上限である 4ml/min とした。ヒ素の測定波長として、第一波長である 228.812nm は近接するカドミウムの発光線の影響が懸念されるため、第二波長の 193.759nm を用い、セレンのそれは、第一波長の 196.090nm を用いた。キャリアーガスのアルゴン流量は、ヒ素およびセレンともに、1L/min とした。

0, 1, 2, 3ppb のヒ素およびセレンの標準溶液と、それらに 100, 1000ppm の鉄およびカルシウムを共存させた試料溶液について測定した結果を表 8 に示す。

表8 発光強度および検量線の係数 ($y = a + bx$)

Ca, Fe 濃度(ppm)	ヒ素濃度				検量線			セレン濃度				検量線		
	blank	1ppb	2ppb	3ppb	a	b	r (%)	blank	1ppb	2ppb	3ppb	a	b	r (%)
0	737	23677	46763	75473	-432	24729	0.998	1893	20137	40310	59057	1600	19167	1.000
100	1384	12080	23967	44587	-720	14150	0.987	1180	20453	39563	61760	622	20085	0.999
1000	648	12967	24370	37087	660	12072	1.000	1246	20507	41400	62263	762	20394	1.000

ヒ素、セレンともに、共存成分の有無にかかわらず良好な直線性を示し、1ppb 程度までの定量が可能であることが分かった。ヒ素の場合、検量線の傾きに対する鉄・カルシウムの影響が大きく、100ppm 共存下で約 40%、1000ppm 共存下では 50% 傾きは低下したが、直線性については保持された。一方、セレンの場合には、鉄・カルシウムの影響は非常に小さく、濃度の増加に伴って、検量線の傾きはわずかに増加する傾向を示した。

以上の結果から、ヒ素については検量線のマトリックスマッチングをおこなう必要があるが、水素化物発生 ICP 発光分光法により、多量の鉄・カルシウム中に含まれる 1ppb 程度の微量のヒ素・セレンの定量が可能であることが分かった。

2 - 2 - 4. 都市ごみ焼却飛灰固化体

都市ごみ焼却飛灰を原料とする水熱処理固化体の可能性を探るため、飛灰の成形体および水熱処理固化体(150℃, 2hr; 笈田コア研究員作成)について、X線回折(XRD)、走査電顕/ X線マイクロアナライザ(SEM/EDS)測定をおこない、析出相や各成分の分布状態の検討をおこなった(図2~5)。

図2 都市ごみ焼却飛灰のX線回折パターン

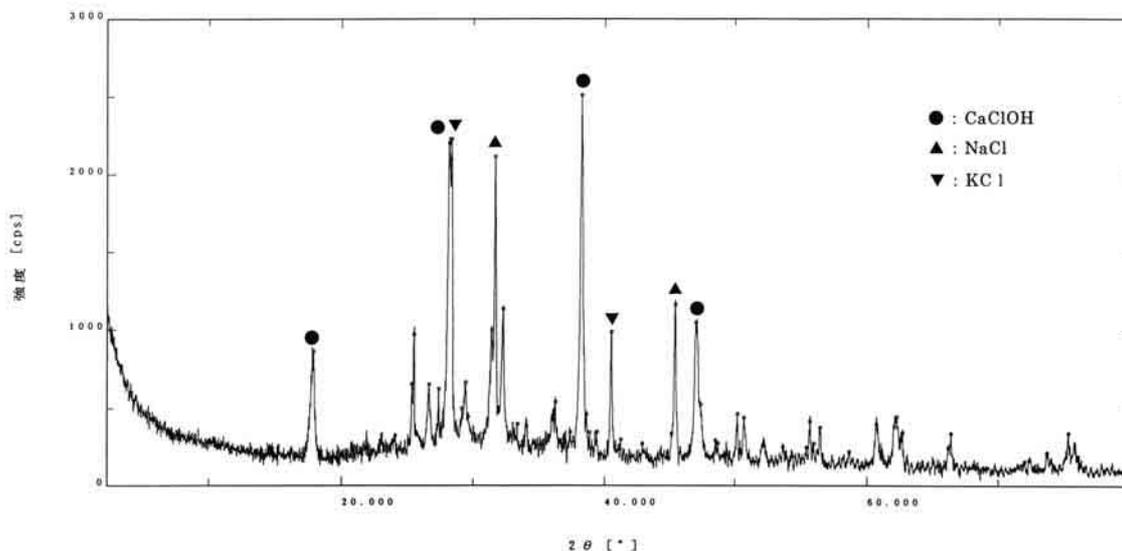


図3 都市ごみ焼却飛灰水熱処理固化体のX線回折パターン (150℃ / 2hr)

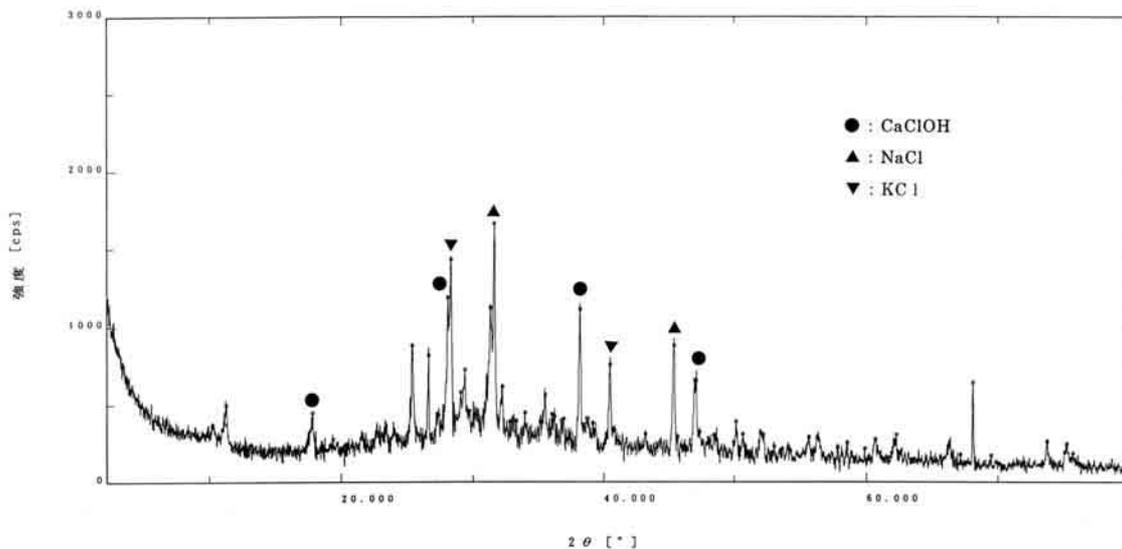


図4 都市ごみ焼却飛灰水熱処理固化体
(150 / 2hr) 破断面のSEM像

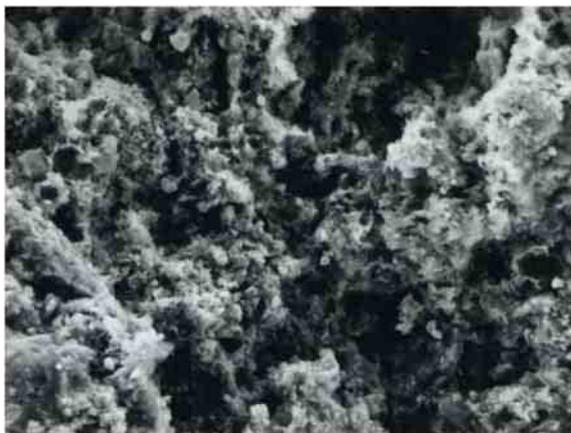


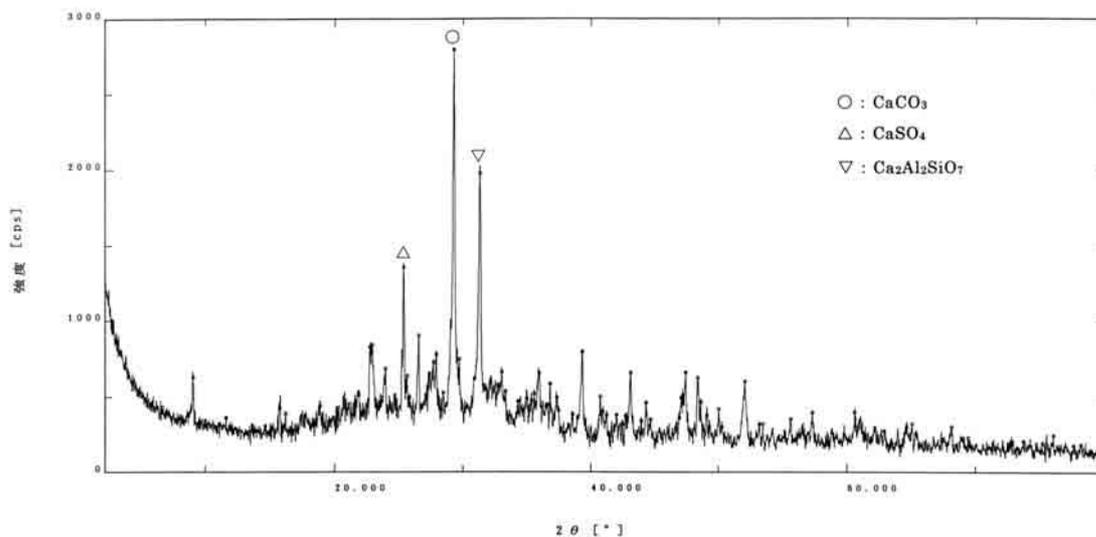
図5 都市ごみ焼却飛灰水熱処理固化体
(150 / 2hr) 破断面の組成像(Pb)



都市ごみ焼却飛灰をそのまま原料とした固化体では一定の強度は得られたものの、図3の回折パターンにみられるように CaCl_2 、 NaCl 、 KCl などの可溶性塩類が水熱処理後も相当量残存した。また、鉛は固化体中で図5のように均一に分散して存在することが確認された。

そこで、都市ごみ焼却飛灰から可溶性塩類や鉛を水洗浄で除去する効果について検討した。液固比を 10, 50, 100, 200 と変化させて、6 時間振盪した後の飛灰残査を X 線回折で調べたところ、可溶性塩類は容易に溶出することが分かった。図6に、固液比 100 で6 時間振盪した後、濾過した残査の X 線回折パターンを示す。

図6 都市ごみ焼却飛灰を固液比 100 で水と6 時間振盪した濾過残査の X 線回折パターン



臼井コア研究員による飛灰からの各成分の溶出挙動の詳細な検討から、鉛については全鉛のうち、約 2/3 が易溶性であることが分かった。この結果を踏まえ、可溶性の塩類と鉛とを積極的に水洗除去した飛灰残査を用いて水熱処理固化体を作製したところ(作製は臼井研究員)、鉛の溶出を環境基準値以下(<0.01ppm)に抑制可能であることが明らかになった。

2 - 3 . 考察及びフェーズ のまとめ

1. 無機廃棄物 11 種について、蛍光 X 線分析および化学分析、X 線回折、走査電子顕微鏡観察、粒度分布測定をおこない、固化体作製のための基礎データとした。また、都市ごみ焼却主灰については、可溶性塩類を水洗除去した後、粒度別に蛍光 X 線分析をおこなった結果、粒度による組成の違いがあることが明らかとなった。これらの結果はフェーズ での固化体作製のための基礎データとした。
2. ヒ素、セレンなど微量有害成分の定量を、簡便に高感度でおこなうために、高温炉原子吸光法および水素化物発生 ICP 発光法による検討をおこなった。高温炉原子吸光法では、ヒ素の場合、10 万倍の Ca および Fe 共存下でも $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ までの高精度な定量が可能となったが、セレンは共存物濃度の影響が大きく、精度も充分ではなかった。一方、水素化物発生 ICP 発光法では、マトリックスの影響が小さく、ヒ素、セレンともに、 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 程度までの高精度な定量が可能となった。
3. 都市ごみ焼却飛灰を原料とする固化体は強度は得られたものの、可溶性塩類が相当量残存し問題が残された。しかし、都市ごみ焼却飛灰を水で洗浄し、可溶性塩類および鉛を溶出させた残渣を原料とすることにより、鉛の溶出量が環境基準値以下の固化体を作製できることが分かった。

3 . フェーズ の成果

3 - 1 . 目的及び目標

フェーズ では、次の 2 項目を目的とした。

1. 廃棄物や固化体中の微量有害成分を精度良く、簡便に定量するための手法を開発する。
2. 都市ごみ焼却主灰を主原料とする水熱処理固化体を作製し、その特性を明らかにする。また、固化体中での鉛の存在状態を把握し、溶出挙動の検討結果と併せて、固化体における鉛の溶出抑制機構を明らかにする。

都市ごみ焼却灰など無機系廃棄物に含有される微量有害成分の含有量や溶出量の測定においては、精確さが求められる一方で迅速性も必要とされる。フェーズ で、水素化物発生 ICP 法により、1ppb までのヒ素やセレンの定量を可能としたが、1) ではマトリックス成分共存のまま、より簡便に定量する手法として、真空紫外領域の発光線を利用する ICP 発光法(直接導入法)について検討した。

廃棄物の有効利用を図るにあたり、最終的に達成すべき課題は安全かつ安心な製品の設計を可能とすることである。2) では、固化体作製のための諸条件と固化体特性の把握を試みるとともに、固化体中における鉛の存在状態を評価し、溶出挙動の精確な把握とあわせて、安定化のメカニズムや安定化限界を明らかにし、有害成分の 1 封じ込め 2 技術の確立にフィードバックすることを目指した。

3 - 2 . 方法及び結果

3 - 2 - 1 . 微量有害成分の高精度な定量法の開発

(1) 真空紫外域発光線を用いる ICP 発光法

ICP 発光分光法で測定に用いられる発光線は、波長 200 ~ 800nm の紫外・可視光領域が主であるが、最近になって、160 ~ 200nm の真空紫外領域の発光線を用いた測定が注目されるようになってきた。この領域を用いる利点としては、発光線のピーク形状が鋭く、またバックグラウンドとなるアルゴンプラズマの連続光が紫外・可視領域に比較して小さいことがあげられる。また非金属元素の発光線が比較的多いことも特徴といえる。しかし、実際にはまだ一部の元素について測定に用いられているだけであり、発光分析に不可欠な波長表も必ずしも充分ではない。そこで、まず真空紫外領域におけるヒ

素(A₆)の発光線について検討し、共存元素の妨害を受けにくい高感度な定量方法の開発を試みた。

(2) ヒ素およびその他の元素の定量

ヒ素の定量で一般に用いられる発光線は 193.696nmまでであり、通常は 228.813nmが多用されている。ここでは、1mg/Lのヒ素標準溶液を用いて 180~200nmの波長領域における発光線について、発光強度およびブランク値を測定し、検出限界(DL)およびバックグラウンド相当濃度(BEC)を算出した。表9に、228.813nmと比較して、その結果を示す。

真空紫外領域の発光線の強度は、従来用いられている 228.813nmのそれよりも弱いですが、ブランク値が低いいため、検出限界についてみれば必ずしも劣るわけではなく、189.042nmでは 228.813nmと比べて遜色ない値を示している。また、ヒ素の 228.813nmはカドミウムの 228.802nmと近接しているため、分光干渉が問題となる場合には 189.042nmを用いた方が有利である。

マトリックスとして、カルシウムおよび鉄を 1000mg/L 共存させたヒ素標準溶液についての測定結果を表10に示す。228.813nmではブランク値が上昇して、検出限界値も高くなっているが、189.042nmではブランク値の上昇の割合が小さく、検出限界値は逆に若干低下している。次に、228.813nmおよび 189.042nmについて、1000ppmのマトリックスを含む場合と含まない場合との両者について検量線(A₆ 0~3mg/L)を作成し、相関係数を算出した(表11)。

表9 0.1N硝酸中の 1mg/L A₆ の発光線とその特性値

波長 nm	強度	ブランク値	検出限界(DL) ppm	バックグラウンド 相当濃度(BEC) ppm
228.813	129185	65575	0.05	1.03
197.262	16412	6865	0.15	0.72
193.761	25956	7006	0.06	0.37
189.042	40320	9372	0.05	0.30
186.042	8007	7375	1.89	11.66
180.615	10040	6579	0.27	1.90

表10 1000mg/L Ca, Fe 中の 1mg/L A₆ の特性値

波長 nm	強度	ブランク値	検出限界(DL) ppm	バックグラウンド 相当濃度(BEC) ppm
228.813	133266	72630	0.06	1.19
197.262	18144	8843	0.16	0.95
193.761	16187	8836	0.07	0.51
189.042	39523	10142	0.04	0.35
186.042	13669	12362	1.57	9.45
180.615	12038	9040	0.48	3.02

表11 発光強度と相関係数 (y = a + bx)

波長 nm	マトリックス mg/L	ヒ素標準液濃度				a	b	r
		0 ng/L	1 ng/L	2 ng/L	3 ng/L			
228.813	0	6676	70397	137033	208800	4775	67301	0.9996
228.813	1000	4463	64257	123833	191467	2917	62059	0.9995
189.042	0	303	30850	60337	88713	843	29472	0.9999
189.042	1000	514	28803	55893	83207	829	27517	0.9999

その結果、いずれも相関係数は非常に高く、良好な検量線が得られたが、マトリックスを含む場合には検量線の傾きが約7%低下するため、定量時にはマトリックスマッチング操作が必要であることが分かった。

他の微量有害成分、セレン(Se)、アンチモン(Sb)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、ゲルマニウム(Ge)についても同様な検討をおこない、表 12 の結果を得た。

セレン、アンチモンについては、検出限界(DL)が第一波長の3~4倍の値であり、実際の測定に充分適用可能であることが分かった。特に、セレンではマトリックス共存下でも検出限界が上昇しないため、高マトリックス試料の測定に有効であることが分かった。また、スズについては、第一波長の発光強度が非常に大きいため、検出限界を比較すると約10倍であるが、セレン等よりもすぐれた値となっており、セレン同様、高マトリックス試料の測定に有効であることが分かった。

表 12 各元素の検出限界とバックグラウンド相当濃度

元素	波長	マトリックス	強度	blank	検出限界(DL)	BEC
Se	196.092	マトリックスなし	9363	619	0.25	0.71
		Ca,Fe 1000mg/L	8701	714	0.61	0.89
	185.520	マトリックスなし	4604	629	0.75	1.58
		Ca,Fe 1000mg/L	4626	931	0.74	2.52
Sb	206.840	マトリックスなし	14814	837	0.20	0.60
		Ca,Fe 1000mg/L	6299	843	0.55	1.54
	187.116	マトリックスなし	7702	1276	0.86	1.98
		Ca,Fe 1000mg/L	3295	848	1.04	3.46
Sn	189.987	マトリックスなし	44866	484	0.04	0.11
		Ca,Fe 1000mg/L	38563	793	0.08	0.21
	181.122	マトリックスなし	13762	509	0.39	0.38
		Ca,Fe 1000mg/L	12349	655	0.25	0.56
Pb	220.356	マトリックスなし	72862	1925	0.07	0.27
		Ca,Fe 1000mg/L	58594	2461	0.13	0.44
	172.682	マトリックスなし	817	213	4.20	3.52
		Ca,Fe 1000mg/L	1409	523	9.15	5.91
Cd	226.504	マトリックスなし	1388254	3359	0.01	0.02
		Ca,Fe 1000mg/L	1211704	10075	0.01	0.08
	165.706	マトリックスなし	17784	8768	29.5	9.72
		Ca,Fe 1000mg/L	9570	9190	801	241
Ge	209.430	マトリックスなし	18706	1227	0.23	0.70
		Ca,Fe 1000mg/L	17704	1082	0.20	0.65
	184.817	マトリックスなし	1713	554	2.95	4.78
		Ca,Fe 1000mg/L	4278	3979	25.0	133
	185.250	マトリックスなし	1730	568	5.75	4.89
		Ca,Fe 1000mg/L	4133	3608	15.1	68.7

3 - 2 - 2. 有害成分の存在状態の評価と安定化機構の解明

都市ごみ焼却灰 / 消石灰系の水熱処理固化体の特性を把握し、その知見をもとに鉛を添加した一連のモデル固化体を作製して、固化体中での鉛の存在状態をX線回折(XRD)、走査電顕/X線マイクロアナライザ(SEM XMA)でキャラクターゼーションし、固化体からの溶出挙動と併せて、固定化機構や安定化限界の解明を試みた。

(1) 都市ごみ焼却主灰のキャラクターゼーション

今回、新たにINAXにより調整(異物除去、ボールミル粉碎)された焼却灰を篩い分けし、500µm以下の部分(メジアン値 50µm)を採取して水熱処理の原料とした。原料のキャラクターゼーションは、

蛍光X線分析，X線回折，熱分析，粒度分布測定により行なった。蛍光X線分析による化学組成を表13に示す。また、図7には、X線回折パターンを示す。

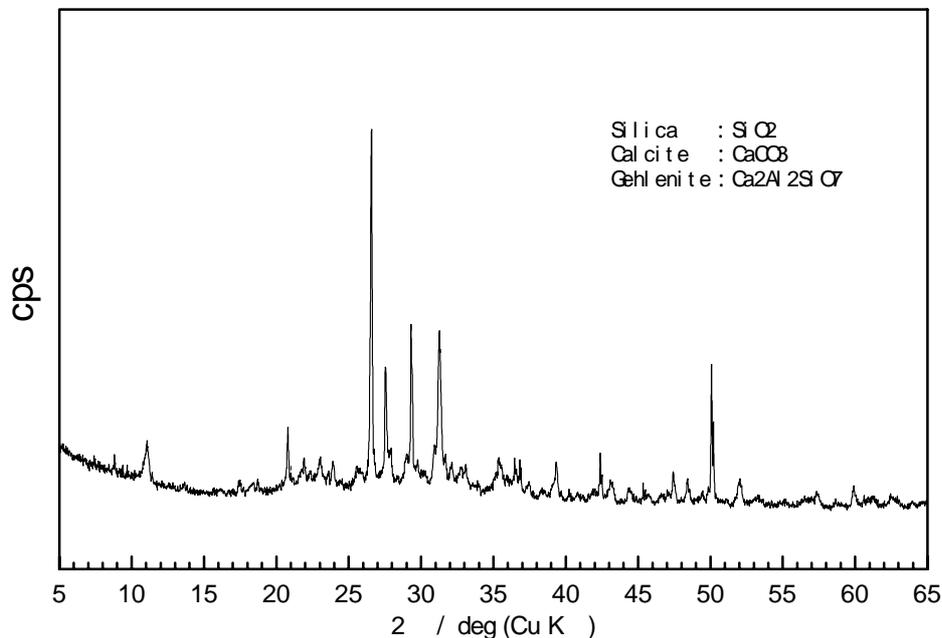
表13 都市ごみ焼却主灰の化学組成

成分名	wt %
Si O ₂	37.2
CaO	18.9
Al ₂ O ₃	13.8
Fe ₂ O ₃	9.36
P ₂ O ₅	2.68
Na ₂ O	3.55
K ₂ O	1.68
MgO	1.88
Ti O ₂	1.40
SO ₃	0.440
Cl	0.358
ZnO	0.520
CuO	0.445
MnO	0.327
BaO	0.182
LOI	5.38
計	98.0

* プレス成形，FP法による

* 微量成分についてはコア研究員による報告を参照

図7 都市ごみ焼却灰のX線回折パターン



焼却灰に含有される明瞭に同定可能な構成鉱物は、シリカ(quartz; Si O₂)，ゲーレンナイト(gehlenite; Ca₂Al₂Si O₇)，炭酸カルシウム(calcite; CaCO₃)であった。炭酸カルシウムが多く含まれるのは、試料調整過程でカルシウム化合物の炭酸化が進行したことによるものとみられる。

(2) 水熱処理固化体の作製と生成相の同定

原料焼却灰の Ca/Si 比は表13に示した化学組成から0.54となる。水熱処理による主要な析出結晶相として想定されるトバモライト[tobermorite; Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·4H₂O]の理論Ca/Si比0.75と比較すると、焼却灰のそれはやや小さい。しかも、焼却灰中に含有される炭酸カルシウムやゲーレンナイトは水熱条件下で反応性に乏しいと予想されるため、カルシウム源を補うとともにアルカリ度を上げるため、水酸化カルシウム[portlandite; Ca(OH)₂]を重量比で10%、15%、20%添加した配合を調製した。この条件下でのトバモライト生成に寄与する実質的なCa/Si比は約0.24~0.55となる。水熱処理条件としては、従来の検討との連続性から、反応温度を180とし、反応時間については10~30時間とした(固化体作製は臼井コア研究員)。

上記の水熱条件下で作製した固化体における生成結晶相をX線回折により調べたところ、トバモライトのほかに、アナルサイム[Na(Si₂Al)O₆·H₂O]、ハイドロガーネット[Ca₃Al₂(SiO₄)_{1.25}(OH)₇]が観察された。これらの各相の生成量は、配合および水熱処理時間に依存した。図8および図9に、水酸化カルシウム添加量が10wt%および20wt%の場合の、水熱処理時間に伴う生成相の変化をX線回折パターンで示す。

図8 水熱処理固化体のX線回折パターン (消石灰配合率 10%)

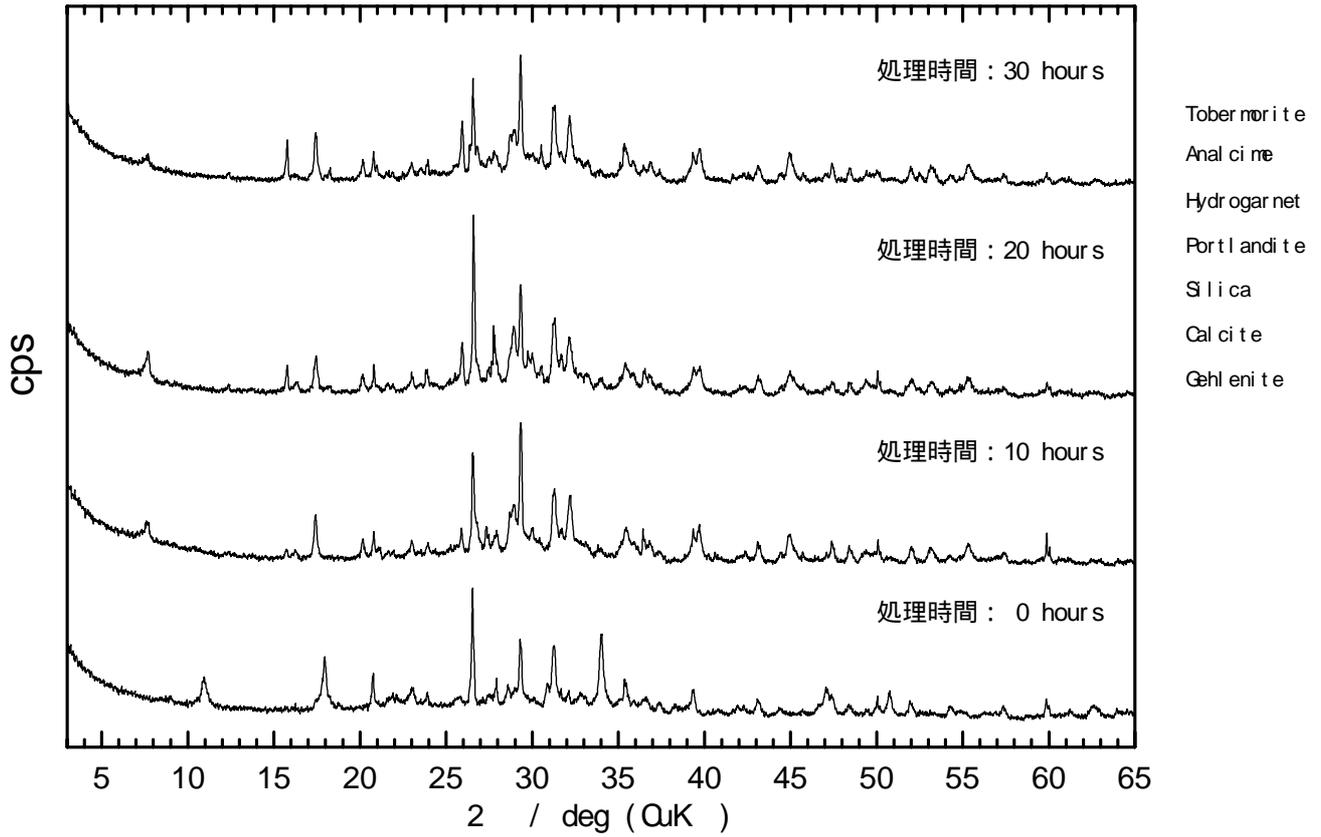
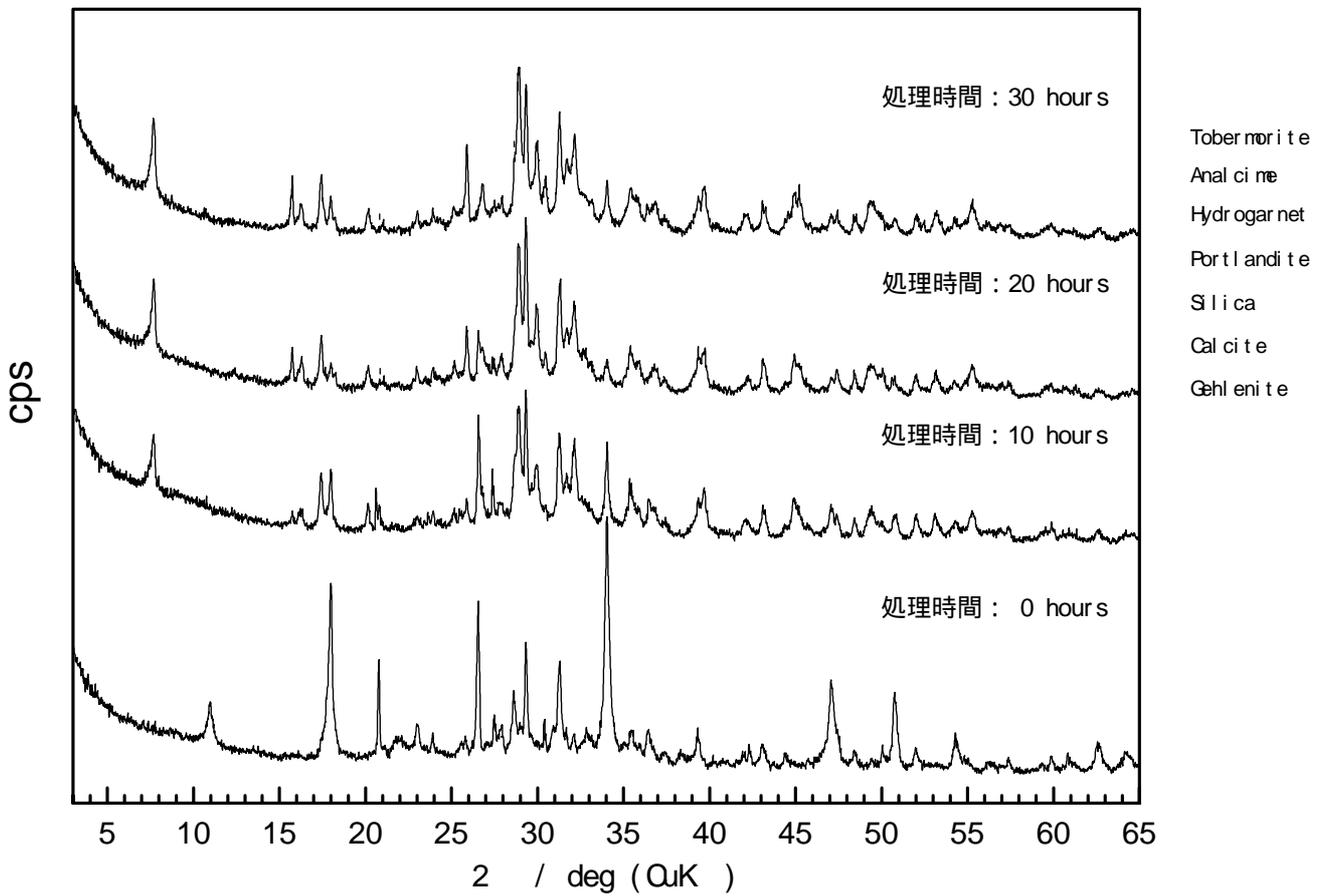


図9 水熱処理固化体のX線回折パターン (消石灰配合率 20%)



消石灰添加量 10%の場合、10 時間の処理で消石灰はそのほとんどが消失し、それに伴い、トバモライトが生成した。しかし、その生成量は少なく、シリカの残存量も多い。これは消石灰量が少ないことに加え、焼却灰中の Al 含有量が多く、トバモライトの生成が抑制されるためと考えられる。トバモライト生成量は、処理時間 20 時間までは若干増加するものの、30 時間では逆に低下した。

消石灰添加量が増加するにつれてトバモライトはより生成し易くなる。生成量は添加量および処理時間とともに増加し、それに伴ってシリカは大きく減少した。消石灰添加量 20%で 30 時間処理した場合にはシリカのほぼ全量近くが消費された。一方、消石灰は 30 時間の処理後においてもその全てが消費されることはなく、相当量の未反応分が残存した。

また、アナルサイムの生成は反応時間が増すとともに進行したが、消石灰添加量への依存は少ない。ハイドロガーネットについては、消石灰添加量・反応時間によらず、ほぼ一定の生成量であった。

(3) 鉛添加実験用モデル固化体の配合および処理条件の決定

前項で作製した水熱処理固化体の環告 46 号試験による鉛の溶出試験の結果を表 14 に示す。鉛の溶出量は、消石灰添加量 10%の固化体の場合には環境基準(0.01ppm)未満であった。しかしながら、トバモライト生成量が多く、鉛固定化能が高いと予想された消石灰添加量 15%以上の固化体においては、むしろ逆に環境基準値以上に増加する結果が得られた。

この理由を探るため、溶出量が環境基準以上であった溶出試験における液相の pH が 12.3~12.5 と高値であることに着目し、溶出量が環境基準値未満であった消石灰添加量 10%の固化体(処理時間 20, 30 時間)について飽和水酸化カルシウム水溶液(pH12.5)を用いた溶出試験を行ったところ、鉛溶出量はいずれの場合も 0.02ppmに増加した。この結果と、前項の結果とを併せ考えると、消石灰添加量 15 および 20%の場合、トバモライト生成量が多いものの、固化体中に残存する未反応の消石灰が溶出試験に際して系の pH を上昇させ、結果として鉛溶出量が増加したのではないかと考えられた。

一般に、トバモライトの生成量は固化体強度と密接に関連し、その生成量が多いほど強度が向上すると考えられている。そこで、今回作製した水熱処理固化体の曲げ強度試験を行なったところ(実施は 1NAX)、固化体強度は消石灰添加量にかかわらず水熱処理時間の増加とともに増し(10~17Mpa)、必ずしもトバモライト生成量との相関は認められなかった。

これらの結果から、以下の鉛添加実験や溶出挙動の検討に用いる固化体の作製条件は次のように決定した。すなわち、消石灰添加量は消石灰が固化体中に残存しにくく鉛溶出量が少ない 10%とし、水熱処理時間はトバモライト生成量が比較的多く 14Mpa の曲げ強度を示した 20 時間とした。曲げ強度が実験室レベルで 14Mpa 程度あれば、プラントレベルでの実試料においても 5Mpa 程度の強度が期待できると思われる。なお、SEM XVA 測定用に、消石灰添加量 20% 処理時間 30hr の固化体も作製した。

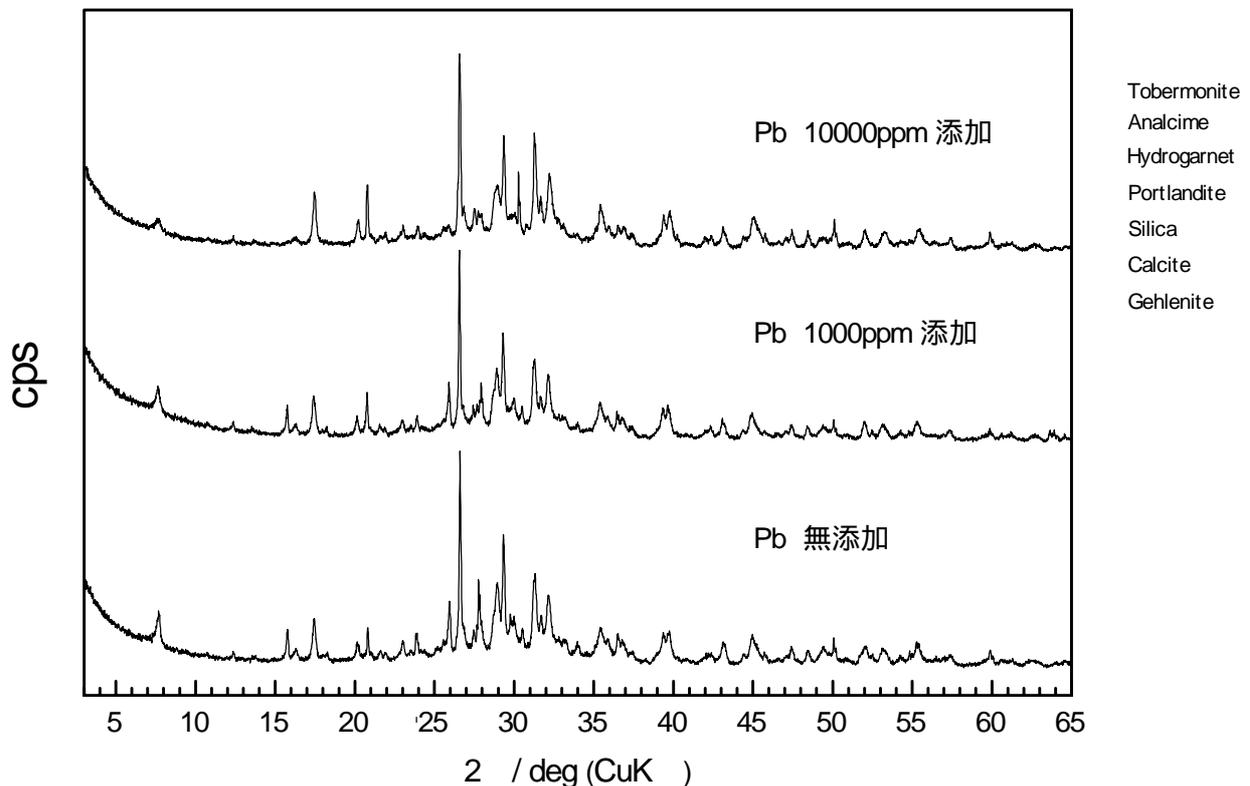
表 14 水熱処理固化体の溶出試験 (環告 46 号)

消石灰添加量 (wt%)	処理時間 (h)	Pb溶出量 (ppm)	pH
10	0	0.83	12.5
	10	<0.01	12.1
	20	<0.01	11.8
	30	<0.01	11.8
15	0	0.90	12.5
	10		
	20	0.01	12.2
	30	0.01	12.1
20	0	0.95	12.5
	10	0.05	12.5
	20	0.04	12.3
	30	0.01	12.3
Bottom Ash	-	<0.01	10.9

(4) 鉛添加モデル水熱処理固化体の作製とその評価

前項で決定した配合・水熱処理条件に基づいて、鉛を 100～10000ppm 添加した水熱処理固化体を作製した。鉛は塩化鉛(PbCl_2)として添加し、焼却灰と均一に混合したあと成形して、鉛無添加の場合と同様に水熱処理を行なった。図 10 に、鉛を 1000ppm および 10000ppm 添加した固化体の X 線回折パターンを、同条件で作製した鉛無添加の固化体のそれとの比較で示す。

図 10 鉛添加固化体の X 線回折パターン(消石灰配合率 10% 180 / 20hr)



鉛添加量 1000ppm では無添加の場合と比べて X 線回折パターンに大きな変化は見られないが、添加量が 10000ppm になるとトバモライトおよびアナルサイムの生成が相当程度抑制された。一方、ヒドロロガーネットは鉛の添加・無添加にかかわらず、ほぼ同程度生成した。また、若干の新たな回折ピークが観察されたが、ピーク強度が小さいこともあり、それらの帰属については同定困難であった。

鉛を 10000ppm 添加した水熱処理固化体：[焼却灰/消石灰 = 90/10, 180 / 20hr 処理] および [焼却灰/消石灰 = 80/20, 180 / 30hr 処理] について、その破断面を X 線マイクロアナライザ (XMA) で観察したところ、Ca-Si-Al 系の複数の種類の繊維状晶や板状晶、結晶形態の定かではない析出相が見いだされたほか、微量の FeS 、 CuS の球状晶などが観察された。

前述のように、消石灰添加量が増すほど、また処理時間が増すほど(消石灰 10% 処理時間 30 時間の場合を除く)、トバモライトの生成量が増加することが X 線回折測定から分かっている。SEM XMA 観察においても、[焼却灰/消石灰 = 80/20, 180 / 30hr 処理] の条件で作製した固化体では、[焼却灰/消石灰 = 90/10, 180 / 20hr 処理] の固化体において僅かにしかみられなかったトバモライトと思われる繊維状晶が多量に生成しているのが観察された(図 11)。

XMA の組成像においては、鉛が集中して存在する箇所は白く輝いて見える。図 12 は図 11 と同じ場

所の組成像であるが、鉛は繊維状晶の部分にはほとんど認められない。この結果は、トバモライトには鉛が取り込まれるとしても、その量はごく僅かであることを示している。

図 11 固化体破断面の二次電子像
水熱処理条件：
焼却灰/消石灰 = 80/20, 180 /30hr

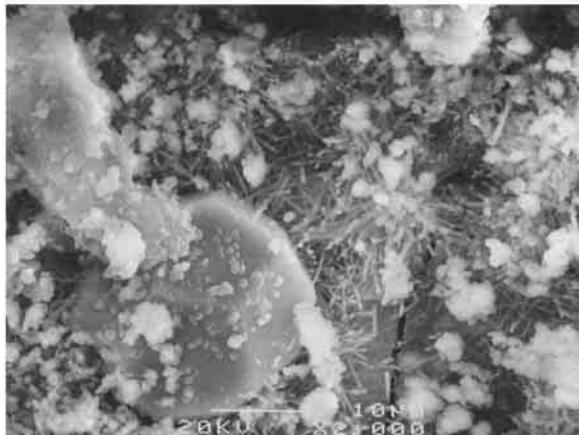


図 12 固化体破断面の組成像
水熱処理条件：
焼却灰/消石灰 = 80/20, 180 /30hr

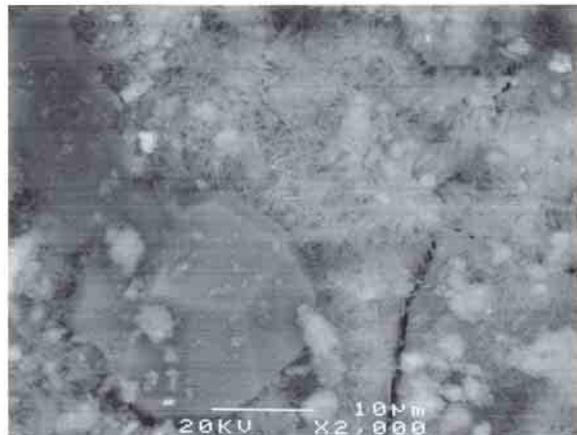


図 13 固化体破断面の二次電子像
水熱処理条件：
焼却灰/消石灰 = 80/20, 180 /30hr

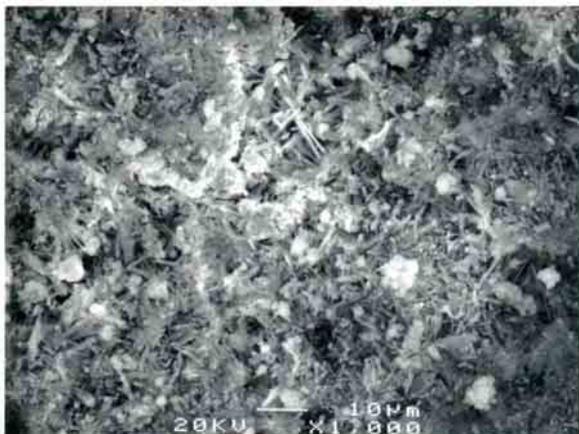


図 14 固化体破断面の組成像
水熱処理条件：
焼却灰/消石灰 = 80/20, 180 /30hr

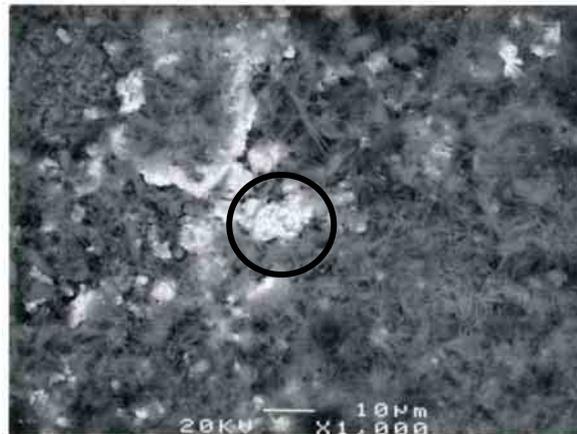


図 15 鉛集積部(印部分)の二次電子像
水熱処理条件：
焼却灰/消石灰 = 80/20, 180

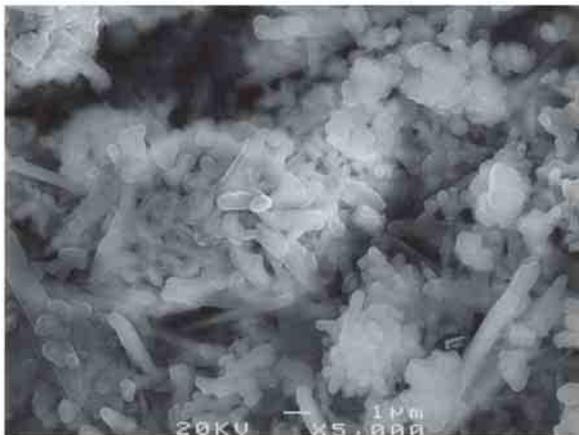


図 16 鉛集積部(印部分)の組成像
水熱処理条件：
焼却灰/消石灰 = 80/20, 180 /30hr

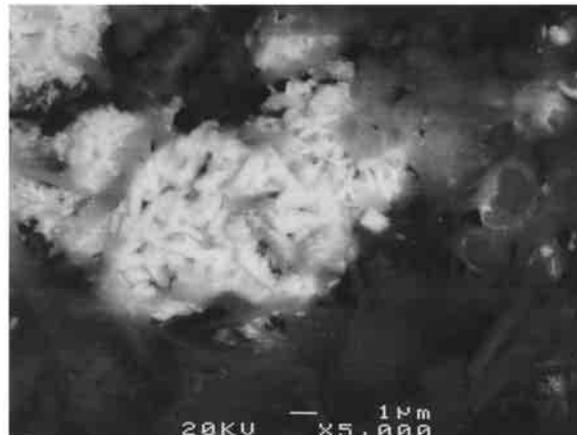


図 13, 14 は同じ破断面の二次電子像と組成像であるが、後者の白く輝いている部分に鉛が集中して存在している。鉛が集中している部分(印)を拡大してみると(図 15, 16)、板状晶と繊維状晶が共存して生成している。しかし、注意深く観察すると、鉛は板状晶のみに集中して存在し、繊維状晶にはほとんど存在していない。

固化体ブロックの破断面や表面に存在する鉛を含む板状晶集合体について、XMAによる定性および半定量分析を行ったところ、いずれの場合もそれらがCa-Si-Al系の相であり、おおむね、 $Pb/(Si+Al) = 0.8 \sim 2.0$, $Ca/(Si+Al) = 0.4 \sim 0.6$ の組成比をもつものであることが分かった。

ただし、この結果は、若干の繊維状晶など他の結晶が共存する場合や、集合体の径が比較的小さい場合(10~30 μm 径)を含めてのものであり、必ずしも板状晶集合体のみについての正確な測定値とはいえない。比較的信頼できる値は、図 17 に示す、ほぼ板状晶のみからなる集合体(約 100 μm 径)についての測定結果であり、この場合の組成比は、 $Pb/(Si+Al) = 1.96$, $Ca/(Si+Al) = 0.38$ であった。

板状晶以外に、トバモライト相やマトリックス様部分、Kを含むCa-Si系の繊維状晶にも鉛は僅かには存在するが、それらの場合の組成比はいずれも $Pb/(Si+Al) = 0.01 \sim 0.02$ 程度であった。

焼却灰/消石灰系の水熱処理固化体において生成が期待される主要なCa-Si-Al系析出相はトバモライト $[\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ であるが、この相が固溶する鉛の最大量は、理論的に $Pb/(Si+Al)$ 比で0.17程度までと考えられる。上記の結果もトバモライト相には鉛はほとんど集積されていないことを示しており、むしろ鉛はトバモライトとは異なるCa-Si-Al系の析出相に取り込まれている可能性があることが分かった。なお、塩素(Cl)はどの析出相からも検出されていない。

各生成相の析出状態や、SEM XMA測定で観察された鉛を多量に含む析出相の同定を目的として、微小部X線回折測定による検討をおこなった。微小部X線回折測定は、印加電圧/電流 = 40kv/300mA (CuK α), 照射ビーム径 = 10 μm あるいは30 μm , 入射角 = 10~20 $^\circ$ で、試料を揺動させながらおこなった。

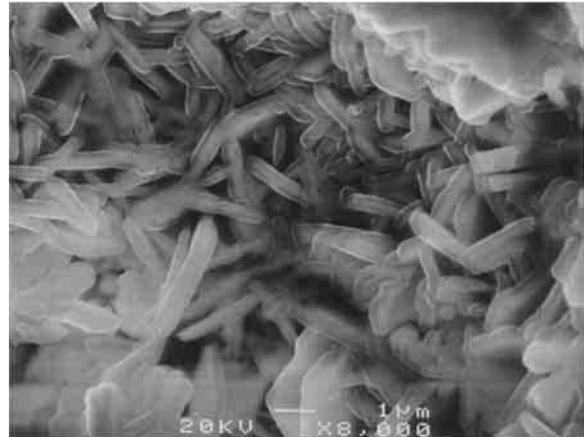
測定例を図 18~20 に示す。図 18 は、固化体(焼却灰/消石灰 = 80/20, 180 /30hr 処理)の破断面の測定点を俯瞰して示したものである。図 19 は、図 18 において白色の析出相が粒状に存在しているように見えるC部を拡大したもので(光学顕微鏡像; 倍率 200 倍)、30 μm 間隔の二重線が交差する領域がほぼX線ビーム(30 μm 径)の照射域となる。

図 20 に、a~d点での測定結果を示す。a~dの回折パターンにはシリカのピークがほとんど認められず、トバモライトのピークが強く現れている。この固化体の場合、広角X線回折測定からシリカのほとんどが消費され、トバモライトの生成が促進されていることが分かっているが、微小部X線回折の結果はそれに対応している。いずれの測定点においても、トバモライトに加え、ハイドロガーネット $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_7]$ 、ゲーレンナイト $[\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7]$ 、炭酸カルシウム $[\text{CaCO}_3]$ 、アナルサイム $[\text{Na}(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ などの相が混在しているのが認められ、aやdではアナルサイムが、cでは炭酸カル

図 17 鉛集積部分の組成像

水熱処理条件:

焼却灰/消石灰 = 90/10, 180



シウムがそれぞれやや顕著に析出していることが分かる。

図 18 水熱処理固化体破断面の微小部X線回折測定点(a~d)
 焼却灰/消石灰 = 80/20, 180 /30hr

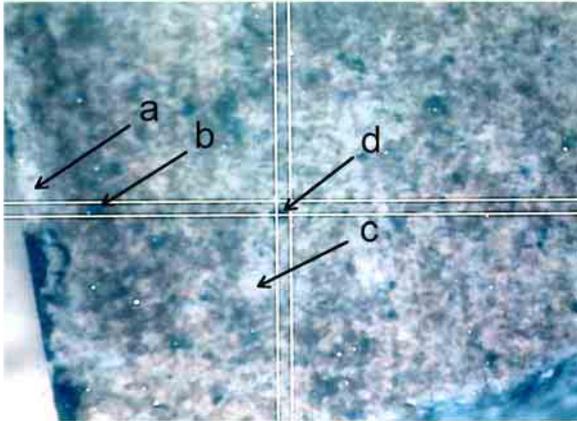


図 19 水熱処理固化体破断面(C点)の光学顕微鏡像 (倍率:200倍)

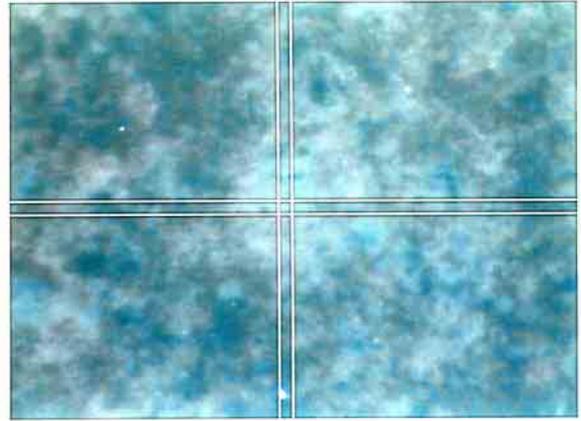
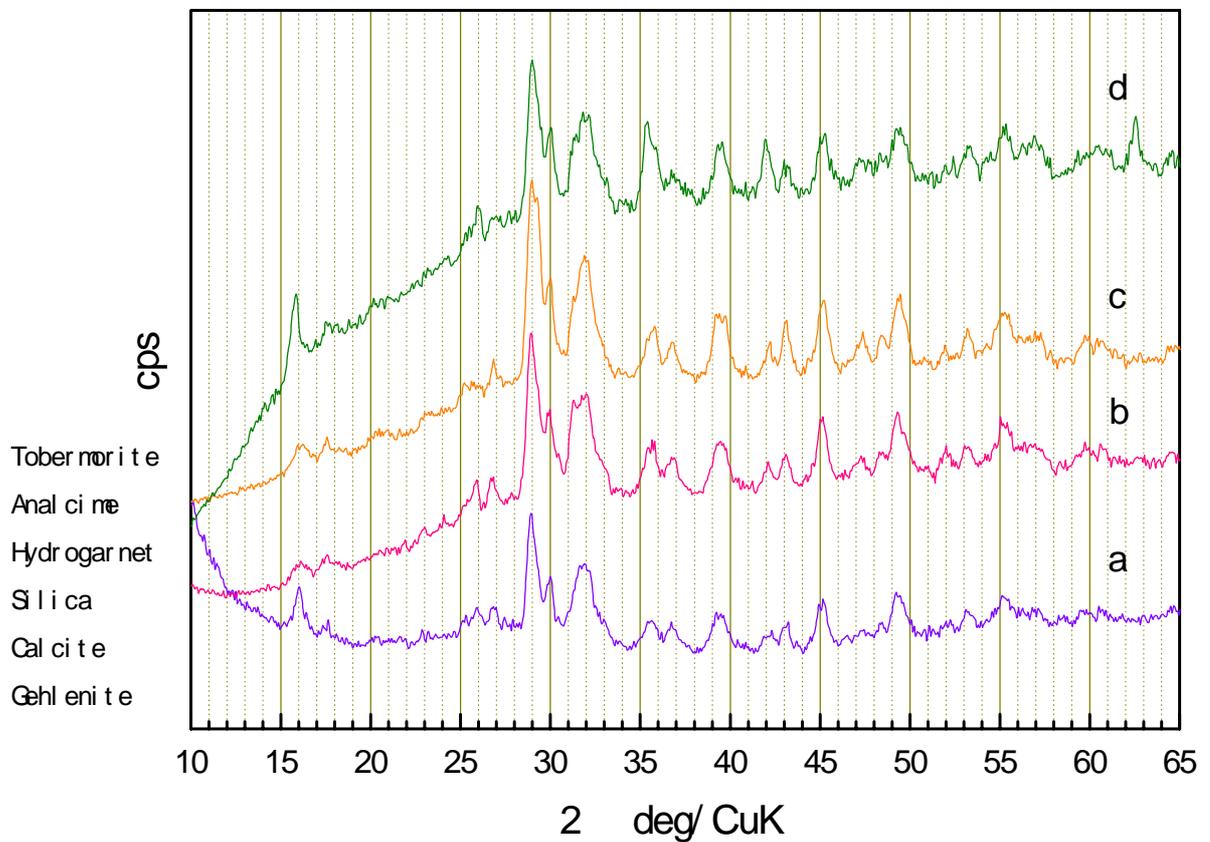


図 20 水熱処理固化体破断面の微小部X線回折パターン(a~d)
 水熱処理条件 : 焼却灰/消石灰 = 80/20, 180 /30hr
 測定条件 : X線ビーム径 = 30 μm 積分時間約 60分



微小部X線回折測定当初の目的の一つは、XMA 観察と突き合わせながら微小部X線回折測定をおこない、鉛-rich な板状晶の回折パターンを特定することであったが、残念ながら目的を達することはできなかった。

(5) 溶出挙動の検討と溶出抑制機構

鉛を硝酸鉛の形態で 1000ppm 添加して作製した固化体[主灰/消石灰 = 90/10, 180 / 20hr 処理]からの、環告 46 号試験による鉛の溶出量は環境基準値の 0.01ppm 以下であった。一方、鉛を添加せずに、同条件で作製した固化体について、硝酸鉛を同量添加しておこなった 46 号試験の結果は 0.02ppm の溶出量であった。これらの結果は、固化体が大きな溶出抑制能を持っていることを示しているとともに、固化体中で鉛が強く固定化されていることを疑わせるものでもあった。また、固化体から一旦溶出した鉛が、溶出液中に共存する固化体由来のイオンの作用によって、不溶化する可能性も見いだされた。

そこで、臼井コア研究員により、新たに考案された溶出試験法を用いての詳細な溶出挙動の検討がおこなわれた。この方法は、鉛との錯形成能を持つ DDTC (ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム) を含む水溶液を用いて環告 46 号試験をおこない、もし固化体から溶出する鉛が存在するならば、それが固化体から溶出する共存イオンと結合する前に、DDTC との錯体として沈殿させ、その量を定量しようという方法である。

この手法を用いることにより、通常の 46 号試験では環境基準値以下の溶出量の固化体の場合であっても、原料主灰中に含まれる溶出しうる形態の鉛のうち半分程度は水熱処理により固定化されるものの、残り(全含有量の 3~4%)は一旦溶出し、直ちに、そのかなりの部分が固化体から溶出する炭酸イオンの作用により、塩基性炭酸鉛として不溶化されることが明らかとなった。さらに、固定化されていない鉛の不溶化機構として、塩基性炭酸鉛の生成以外に、固化体を構成する鉱物相への吸着作用も同時に働いていることを示す結果も得られている。

3 - 3 . 考察及びフェーズ のまとめ

1. ヒ素、セレン、アンチモン、鉛、スズ、カドミウムなど有害成分の真空紫外域における ICP 発光線について、発光強度、ブランク値、検出限界値、バックグラウンド相当濃度および分光干渉を詳細に検討し、セレン(185.52nm)、アンチモン(187.12nm)、スズ(181.12nm)の各発光線が高マトリックスの系に充分適用可能であることが分かった。
2. 都市ごみ焼却主灰 / 消石灰系の水熱処理において、配合・水熱処理条件を選択することにより、鉛の溶出を環境基準値以下に抑制可能であることが分かった。特に、主灰/消石灰 = 90/10 の場合には、鉛を 0.1% 添加した場合にも環境基準を満たし、固化体が大きな溶出抑制能を有することが分かった。
3. 鉛を添加した固化体について、鉛の存在状態を SEM XMA、XRD (広角、微小部) で調べた結果、鉛はトバモライト中にはほとんど存在せず、むしろトバモライトとは異なる未知の Ca-Si-Al 系析出晶に取り込まれている可能性が認められた。しかし、コア研究員による環告 46 号試験およびキレート抽出法による溶出挙動の検討結果から、結晶相への取り込み以外に、あるいはそれ以上に、塩基性炭酸鉛の生成や吸着による不溶化作用が強く働いており、固化体による鉛の溶出抑制機能は、これらのメカニズムが複合的に作用する結果として現象するものであることが明らかとなった。

4 . 成果の達成度

1. 廃棄物や溶出液中のヒ素，セレン有害成分の定量について、水素化物発生 ICP 発光分光法により 1ppb までの高精度な定量手法を確立した。また、多量のマトリックスと共存するヒ素などの簡便な定量手法として、真空紫外域の発光線を利用する ICP 法の可能性を明らかにし、当初の目的をほぼ、達成することができた。
2. 都市ごみ焼却主灰を原料とする固化体について、鉛の存在状態と溶出抑制の機構を明らかにできたことで、今後の製品製造への展開が期待できる。

5 . 今後の課題

1. 真空紫外域発光線を利用する ICP 法について、標準物質を参照しながらの、実試料への適用性の確認が必要。
2. 鉛添加固化体において見いだされた鉛を多量に含有すると思われる板状晶の同定については、放射光などを利用した検討が必要。