HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	都市ごみ焼却残渣中の重金属溶出抑制処理に関する研究
Author(s)	肴倉, 宏史
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第5159号
Issue Date	2000-03-24
DOI	https://doi.org/10.11501/3168724
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/51654
Type	doctoral thesis
File Information	000000353916.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

都市ごみ焼却残渣中の
重金属溶出抑制処理に関する研究

1999年12月

香倉宏史

0

都市ごみ焼却残渣中の
重金属溶出抑制処理に関する研究

1999年12月

肴倉 宏史

目　次

第１章　序論 …… 1
1−1　焼却灰・集じん灰の発生と有害性 …… 1
1−2　焼却灰・集じん灰中間処理の概要 …… 4
1−3　本研究の目的 …… 14
1−4　論文の構成 …… 14

第１部　キレート処理による集じん灰中重金属溶出抑制方法に関する研究

第２章　集じん灰の金属含有量と溶出濃度の経時変動特性調査 …… 20
2−1　試料背景と採取 …… 20
2−2　物理特性 …… 22
2−3　金属含有量分析 …… 23
2−4　環境庁告示 13 号溶出試験 …… 31
2−5　まとめ …… 39
第３章　安定化に必要なキレート剤添加量の決定方法に関する研究 …… 41
3−1　試料および実験方法 …… 42
3−2　結果と考察 …… 43
3−3　まとめ …… 51
第４章　カラム実験によるキレート処理集じん灰からの重金属溶出挙動に関する研究 …… 53
4−1　試料および実験方法 …… 53
4−2　結果と考察 …… 56
4−3　まとめ …… 65
第５章　キレート処理集じん灰中重金属再可溶化に対する養生条件の影響に関する研究 …… 66
5−1　試料および実験方法 …… 66
5−2　結果と考察 …… 68
5−3　まとめ …… 77

第２部　廃棄物溶融スラグの重金属溶出抑制機構と溶出量評価に関する研究

第６章　溶融方式や被溶融物等のスラグ試料特性への影響に関する研究 …… 79
6−1　試料背景 …… 80
6−2　物理特性調査 …… 82
6−3　スラグ元素組成分析 −溶融条件の重金属含有量に対する影響− …… 85
6−4　SEM-EDX 表面観察 …… 94
6−5　公定法準拠溶出試験におけるスラグ溶出液の特性調査 …… 95
6−6　まとめ …… 107

第７章　バッチ実験における廃棄物溶融スラグからの重金属溶出機構解明に関する研究 …… 109
7−1　試料および実験方法 …… 109
7−2　結果と考察 …… 111
7−3　まとめ …… 128
第８章　カラム実験による廃棄物溶融スラグからの重金属溶出挙動と長期溶出量評価に関する研究 …… 131
8−1　試料および実験方法 …… 131
8−2　結果と考察 …… 132
8−3　スラグ溶出機構のモデル化と長期溶出量評価 …… 159
8−4　まとめ …… 169

第９章　結論 …… 171

付録　Me^{n+}-H_2O-CO_2系飽和溶解度計算方法 …… 174

第 1 章　序論

国土が狭く，人口が密集し，夏季には高温多湿となるわが国の都市ごみ（一般廃棄物）処理においては，公衆衛生の確保と埋立処分場容積の効率的使用は必須の課題である。その中で焼却処理は，都市ごみ中の腐敗性有機物を迅速に無機化し，ごみ容積を 1/20～1/30 に減容化することにより，わが国における都市ごみ処理の最も重要な役割を担っている。このことは，年間約 5,000 万トン発生する都市ごみの 76 %が直接焼却されることを見ても明らかである（平成 7 年度）[1]。

一方，近年の環境政策動向に注目すると，地球規模の環境問題や資源・エネルギー問題の高まりを背景に 1992 年 6 月リオデジャネイロで開催された「環境と開発に関する国連会議」において，世界的環境政策目標として「持続可能な発展」（sustainable development）が掲げられた。これを受けてわが国では，1993 年 11 月に環境基本法が施行され，続いて環境基本計画が策定された。環境基本計画の長期目標の 1 つである「循環」は，「生産，流通，消費，廃棄などの社会経済活動の全段階を通じて，資源やエネルギーの面でのより一層の循環・効率化を進め，不要物の発生抑制や適正な処理等を図るなど，環境への負荷をできる限り少なくし，循環を基調とする経済社会システムを実現する」ことを目指すもので [2]，そのための廃棄物・リサイクル対策の考え方を次のように述べている。「第 1 に，廃棄物の発生抑制，第 2 に，使用済製品の再使用，第 3 に，回収されたものを原材料として利用するリサイクルを行い，それが技術的な困難性，環境への負荷の程度等の観点から適切でない場合，環境保全対策に万全を期しつつ，エネルギーとしての利用を推進する。最後に，発生した廃棄物について適正な処理を行うこととする」[2]。

すなわち，循環型社会を構築するには従来行われてきた「焼却－埋立」型の都市ごみ処理のみに依存せず，廃棄物の発生そのものを抑制し，再使用を積極的に行い，リサイクルを推進していくことが必要である。ただし，最終的に処理しなければならない廃棄物は必ず発生する。そのため，廃棄物の持つエネルギーの有効利用と処分場容積活用のための減容化・減量化の手段として，焼却処理は今後も重要な役割を担い続けると予想される。

1－1　焼却灰・集じん灰の発生と有害性

都市ごみ焼却によって発生し埋立処分される焼却残渣（焼却灰や集じん灰等）は年間約 600 万トンに達しており，これは，全埋立物の 58 %に相当する [1]。しかしながら，焼却灰や集じん灰中には重金属類やダイオキシン類等の有害物質が残留するため，近年，無害化の要求が強まっている。そこで本節では，はじめに焼却灰や集じん灰の発生について説明し，次に，重金属類やダイオキシン類の含有量や溶出試験結果に関する文献調査結果を示し，これに基づいて，焼却灰や集じん灰の有害性について検討を行った。

(1)　焼却灰・集じん灰の発生

都市ごみを焼却すると，都市ごみの主要部分である有機物の大半はガス化し，焼却灰や集じん灰等の，無機物を主体とする焼却残渣が発生する。焼却残渣の発生量は都市ごみ重量の 10～20 %で [3]，わが国の都市ごみ焼却炉の主流であるストーカ式の場合，その大部分は焼却灰とし

表 1.1　焼却灰中重金属類含有量の文献調査結果

単位：mg/kg

焼却灰	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Zn	文献
B-1	-	-	-	7000	157522	-	1549	-	1000	-	3000	15)
B-2	-	-	300	7909	61100	-	852	-	93	-	3196	21)
B-3	-	-	1095	799	67146	-	1162	314	4920	-	4874	22)
B-4	-	4	-	-	28817	-	-	-	490	-	2900	23)
B-5	-	-	-	1400	67354	-	-	-	880 800	-	1300	24)
B-6	-	-	-	1900	131106	-	-	-		-	3100	24)
B-7	-	-	-	-	32174	<0.05	-	-	890	-	3000	16)
B-8	-	13	-	4700	23081	0.22	-	-	1100	-	4500	16)
B-9	-	23	-	3210	78500	-	-	-	2780	-	5410	25)
B-10	-	-	-	1500	62000	-	1400	-	900 950	-	3100	26)
B-11	6.0	8	400	-	122000	0.14	-	-		-	3700	27)
B-12	-	-	-	5100	86282	-	1549	-	3300	-	3300	28)
B-13	4.0	-	385	1326	27698	0.12	537	164	469	<0.5	1270	29)
B-14	-	14	-	1900	55000	-	-	-	720	-	3600	30)
B-15	1.4	-	1200	1100	28000	0.03	780	110	410 510	-	2000	31)
B-16	-	14	140	1300	40000	-	980	87		-	3100	32)
B-17	-	-	-	-	35461	-	-	-	-	-	-	33)
B-18	-	15	-	2550	-	-	-	-	237	-	1500	34)
B-19	-	25	-	3560	71000	-	-	-	574	-	9600	35)
B-20	-	56	-	3720	132000	-	-	-	3190 2100	-	7380	36)
B-21	-	43	500	3100	82000	-	-	-		-	4600	37)
B-22	-	-	-	1000	32100	-	-	-	890	-	9500	38)
B-23	6.0	8	400	2800	122000	0.14	-	-	950	-	3700	38)
B-24	2.0	3	-	-	29376	0.01	-	-	1000	<2.0	3000	39)
B-25	3.0	6	230	-	24970	-	-	-	300	-	4100	40)
データ数	6	13	9	19	24	7.0	8	4	24	2	24	
中央値	3.48	14	400	2550	61550	0.12	1071	137	890	-	3248	
平均値	3.7	18	517	2941	66529	0.09	1101	169	1227	-	3947	
標準偏差	2.0	16	374	2025	40277	0.09	377	102	1179	-	2181	

廃棄物学会講演論文集および全国都市清掃研究発表会講演論文集（1993～1998 年）の掲載データをまとめた。炉形式は全てストーカ式。-：測定値なし

て焼却炉底部より排出される。粒径の微細なものは焼却ガスに巻き上げられて焼却炉排ガス出口より煙道へ飛散し，その一部はボイラ壁面等に付着し，残りは集じん灰として集じん装置に捕集される。集じん灰の発生量は，ストーカ式焼却炉の場合，焼却残渣全体の 1 割前後である。ただし，焼却炉排ガスに含まれる酸性ガス処理を乾式または半乾式処理とする場合には，消石灰等のアルカリ剤を灰重量の 1～2 倍程度添加するため，集じん灰量も増加する[4]。

(2)　焼却灰・集じん灰の有害性　－文献調査－

焼却灰や集じん灰の有害性を考えるために，1993 年以降の文献（廃棄物学会講演論文集および全国都市清掃研究発表会講演論文集）を対象に，重金属含有量・溶出試験結果，および，ダイオキシン含有量に関する文献調査を行った。

表 1.1 と表 1.2 に，焼却灰と集じん灰中の重金属含有量の調査結果をそれぞれまとめた。比較のために，表 1. 3 に非汚染土壌[5]と地殻中[6]の重金属含有量を示す。数値のばらつきが大きいので中央値について比較すると，非汚染土壌等と較べて焼却灰中には Cd, Cu, Pb および Zn が 20～50 倍前後の高濃度で含有されていることがわかる。また，集じん灰では As, Cd, Cu, Hg, Pb および Zn の含有量が非汚染土壌等と比べて高く，特に Cd は約 500 倍，Hg, Pb および Zn は 100 倍前後であることがわかる。このように焼却灰や集じん灰中の重金属含有量は非汚染土壌等と比べて明らかに高い。ただし，例えば酸化物や塩化物等の化合物形態によって重金属の溶出性は異なるため，有害性を検討する際には溶出性についても考慮に入れる必要がある。

表 1.2　集じん灰中重金属類含有量の文献調査結果

単位：mg/kg

集じん灰	炉形式	排ガス処理	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Zn	文献
F-1	S	D	-	180	300	1800	10491	1.5	600	40	5800	-	17000	41)
F-2	S	W	-	180	400	1700	19584	4.2	1800	130	8700	-	18000	41)
F-3	S	SD	-	120	300	1100	13289	40	1500	-	7800	-	10000	41)
F-4	S	D	-	-	-	80	9800	-	232	-	186	<0.5	959	42)
F-5	S	D	-	-	-	200	6896	-	-	-	990	-	3800	24)
F-6	S	D	-	-	-	400	2098	0.2	-	-	1200	-	5100	24)
F-7	S	W	-	-	-	1800	44573	-	-	-	19900	-	33000	24)
F-8	S	W	-	-	-	760	28677	3.6	-	-	4600	-	9800	24)
F-9	S	D	0.6	2	245	275	13500	0.5	940	37	1450	-	7050	21)
F-10	F		-	-	684	7700	48960	-	-	-	4100	-	8400	43)
F-11	S	D	-	-	-	400	7900	-	500	-	900	-	400	26)
F-12	S	D	-	-	-	600	3109	0.3	-	-	1500	-	500	28)
F-13	S	W	-	4660	-	1490	21600	-	-	-	12600	-	41800	25)
F-14	S	D	-	88	494	512	14200	4.1	1050	70	1480	-	8730	44)
F-15	S	W	-	304	149	1940	24200	3.4	1080	194	8330	-	36700	44)
F-16	S	D	-	-	-	5200	3000	-	-	-	1070	-	5200	45)
F-17	F	D	-	-	-	3900	32000	-	-	-	2290	-	4300	45)
F-18	S	D	-	79	-	690	14000	-	-	-	1700	-	10000	30)
F-19	S	W	15.0	220	280	1300	17000	-	1400	68	3700	-	14000	46)
F-20	S	D	-	-	-	399	6015	-	-	-	1300	-	4235	47)
F-21		D	-	122	-	614	6700	-	-	-	-	-	10000	36)
F-22		W	-	573	-	316	20900	-	-	-	15500	-	45300	36)
F-23	S	W	-	297	887	2620	24100	7.4	-	-	12600	-	45500	48)
F-24	S	W	-	-	310	1000	16100	-	-	-	2800	-	11800	49)
F-25	S	D	-	-	210	410	7400	-	-	-	1200	-	4400	49)
F-26	S	W	-	200	200	-	15388	5.1	-	-	12800	-	25700	50)
F-27	F	D	1.3	9	280	3800	22200	1.7	-	150	1000	0.6	3900	51)
F-28	S	W	40.0	220	-	-	16437	14.0	-	-	6300	-	11900	52)
F-29		D	6.0	69	200	-	10002	-	-	-	1000	-	4600	39)
データ数			5	16	14	26	29	13	9	7	28	2	29	
中央値			6.0	180	290	880	14200	3.6	1050	70	2545	-	9800	
平均			12.6	458	353	1577	16556	6.6	1011	98	5100	-	13865	
標準偏差			16.4	1129	207	1793	11361	11	508	60	5279	-	13673	

廃棄物学会講演論文集および全国都市清掃研究発表会講演論文集（1993～1998 年）の掲載データをまとめた。炉形式 S:ストーカ式，F:流動床式，空欄:不明。排ガス処理 D:乾式, SD:半乾式，W:湿式，空欄:不明。-：測定値なし。

表 1.3　非汚染土壌と地殻中の重金属含有量

単位：mg/kg

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn	備考
非汚染土壌[5]	-	0.295	20.3	19	26800	-	451	-	17.2	59.9	浅見ら
	-	0.44	50	34	-	-	432	-	29	86	飯村
	-	0.33	25.7	24.8	-	-	-	-	17.1	54.9	環境庁
地殻中[6]	1.8	0.2	100	55	56300	0.08	950	75	12.5	70	

-：データなし

表 1. 4 に焼却灰と集じん灰の環境庁告示 13 号溶出試験（告示 13 号法）の調査結果をまとめた。なお告示 13 号法について詳しくは次節で述べるが，特別管理一般廃棄物に指定されている集じん灰の埋立処分可否の判定に使用される。この表から，集じん灰は Cd, Cu, Hg, Pb および Zn で高濃度で溶出する場合があり，特に Pb は 20 検体中 15 検体で埋立判定基準 0.3 mg/L を超過し，重金属溶出ポテンシャルの高いことがわかる。焼却灰のデータは 2 検体と少ないものの，Cu, Zn および Pb 等で重金属の溶出がみられることから，集じん灰に近い重金属溶出ポテンシャルを持つことが推測される。

表 1. 4　焼却残渣の環境庁告示 13 号溶出試験文献調査結果のまとめ

		排ガス処理	pH	As (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr^{6+} (mg/L)	Cu (mg/L)	Hg (μg/L)	Pb (mg/L)	Sb (mg/L)	Se (mg/L)	Zn (mg/L)	文献
焼却灰	**BL-1***		11.6	-	ND	-	0.09	-	0.2	-	-	1	53)
	BL-2**		11.7	-	<0.0025	-	8.0	-	<0.05	-	-	<0.005	54)
集じん灰	**FL-1**	SD	-	-	<0.001	-	-	4.8	6.8	-	-	-	55)
	FL-2	SD	-	-	<0.001	-	-	14	55.9	-	-	-	55)
	FL-3	W	-	-	0.1	-	-	<0.5	0.14	-	-	-	55)
	FL-4	W	9.7	-	ND	-	-	-	0.066	0.24	0.24	0.04	56)
	FL-5	W	10.4	-	0.074	-	-	-	0.048	0.31	0.31	0.03	56)
	FL-6	SD	12.2	-	ND	-	-	-	112	0.82	0.82	11.3	56)
	FL-7	D	12.4	-	<0.001	-	-	1.3	23.9	-	-	-	57)
	FL-8	D	12.3	-	<0.005	<0.02	-	2.6	36	-	-	-	58)
	FL-9	W	11.8	0.4	ND	0.37	-	1.9	0.42	-	-	-	59)
	FL-10	D	12.3	ND	ND	0.59	-	2.9	24.5	-	-	-	59)
	FL-11	W	10.5	ND	ND	0.49	-	1.5	0.1	-	-	-	59)
	FL-12	D	12.5	-	0.02	-	0.05	-	10.1	-	-	2.7	60)
	FL-13	D	12.2	<0.01	<0.01	<0.02	-	<0.5	84	-	<0.01	-	61)
	FL-14	D	12.6	-	<0.005	-	-	-	190	-	-	-	62)
	FL-15	SD	12.4	<0.05	<0.01	<0.05	0.9	10.0	307	-	-	7.3	63)
	FL-16	W	6.9	<0.005	28	<0.05	-	<0.5	7.8	-	-	400	64)
	FL-17	D	12.2	<0.01	<0.01	<0.05	0.06	6.8	48	-	-	5.6	65)
	FL-18	D	12.2	<0.01	<0.01	<0.05	0.07	4.0	69	-	-	5.9	65)
	FL-19	D	12.2	<0.01	<0.01	<0.05	0.06	2.8	54	-	-	57	65)
	FL-20	D	12.6	0.056	0.07	-	-	2.0	26.4	-	-	-	65)
埋立判定基準				0.3	0.3	1.5		5.0	0.3		0.3		

廃棄物学会講演論文集および全国都市清掃研究発表会講演論文集（1993～1998 年）の掲載データをまとめた。炉形式は全てストーカ式。排ガス処理 D:乾式, SD:半乾式, W:湿式, 空欄:不明。- : 測定値なし。* 0.45? m メンブランろ過。** 46 号法溶出試験結果。

表 1. 5 にダイオキシン類含有量を文献調査よりまとめた。焼却灰，集じん灰ともにダイオキシン類を含有し，含有量基準値 3 ng-TEQ/g や，土壌環境基準暫定指針値 1 ng-TEQ/g と比較すると，集じん灰で特に高濃度で含まれる場合のあることがわかる。

1−2　焼却灰・集じん灰中間処理の概要

焼却灰や集じん灰中の重金属類・ダイオキシン類汚染ポテンシャルは高いため，わが国では，これら有害物質の環境負荷を低減するための中間処理に関する法律や制度の整備・強化や，処理技術の研究開発が積極的に推進されており，現在，様々な焼却灰・集じん灰中間処理が実用化されている。

そこで本節では，はじめに焼却灰・集じん灰中間処理に関する法整備の経緯と将来の予測を述べ，次に，現在の集じん灰中重金属溶出抑制処理の主流であるキレート処理法と，今後，ダイオキシン分解・重金属溶出抑制処理の主流になると予測される溶融固化法の概要を述べる。

1-2-1　焼却灰・集じん灰中間処理の経緯

近年の，焼却灰や集じん灰の中間処理に係わる法整備の経緯を表 1.6 にまとめた。

1991 年 3 月「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」の改正において，集じん灰は特別管理一般廃棄物に指定され，重金属溶出抑制と飛散防止を主な目的として，溶融固化法，セメント固化法，薬剤処理法，または酸その他の溶媒による抽出法のいずれかによって中間処理することが義務化された [7]。さらに中間処理物を埋立処分するにあたっては，環境庁告示 13 号溶出試験

表 1.5　焼却灰・集じん灰・スラグ・溶融飛灰中ダイオキシン類含有量文献調査結果のまとめ

単位：ng-TEQ/g

焼却灰		集じん灰				スラグ		溶融飛灰	
データ	文献	データ	排ガス処理	集じん装置	文献	データ	文献	データ	文献
0.228	28)	5	乾式	EP	72)	<0.001	67)	0.01	66)
0.3	67)	3.4	乾式	EP	74)	<0.001	67)	0.001	28)
2	67)	0.34	乾式	EP	85)	<0.001	67)	0.003	28)
1.9	67)	24	乾式	EP	86)	0.00019	45)	<0.001	67)
0.011	71)	0.65	乾式	バグ	70)	<0.01	74)	0.04	67)
0.016	71)	0.069	乾式	バグ	71)	<0.0001	79)	0.034	67)
0.017	71)	0.38	乾式	バグ	71)	0.0033	83)	0.012	45)
0.013	71)	0.59	乾式	バグ	71)	0.0055	83)	0.25	74)
1.2	74)	3	乾式	バグ	45)			0.0048	75)
1.2	77)	2.1	湿式	EP	73)			0.011	48)
0.71	77)	2.63	乾式		68)			0.0047	79)
0.075	79)	3.34	乾式		68)			0.031	83)
0.0029	80)	0.66	乾式		68)			0.0097	83)
0.033	80)	0.67	乾式		68)				
0.0035	80)	12	乾式		69)				
0.041	80)	14	乾式		69)				
0.0064	80)	6.4	乾式		69)				
0.006	81)	9.8	乾式		69)				
0.0025	81)	6.6	乾式		69)				
0.0058	82)	9.1	乾式		69)				
<0.0016	85)	3.64	乾式		76)				
		7.2		EP	78)				
		0.78		EP	78)				
		1.8		EP	78)				
		20		EP	81)				
		0.93		バグ	78)				
		1.3		バグ	78)				
		0.84		バグ	81)				
		4.4			77)				
		7.8			75)				
		0.85			48)				
		0.12			80)				
		0.69			80)				
		1.6			80)				
		4.2			80)				
		0.3			80)				
		0.0072			84)				
		0.12			84)				
データ数	20	38				8		13	
中央値	0.025	1.95				0.001		0.01	
平均値	0.38	4.24				0.0028		0.032	
標準偏差	0.65	5.55				0.0035		0.067	

注）中央値・平均値・標準偏差の算出にあたっては，定量下限以下の数値は定量下限値を使用した。

を実施して埋立判定基準に適合することが条件とされた。参考に，環境庁告示 13 号溶出試験方法を表 1.7 に，中間処理物の埋立判定基準を表 1.8 にそれぞれ示す[8]。図 1.1 は，この法律に基づいて集じん灰中重金属溶出抑制処理法を分類したものである。溶融固化法や薬剤処理法等はさらに幾つかの方式に細分化される。薬剤処理法の内のキレート処理法は，薬剤メーカーや導入自治体数が多く，現在の集じん灰中間処理の主流となっている[9]。

1997 年 1 月「ダイオキシン類発生防止等ガイドライン」の改定により，焼却灰や集じん灰中のダイオキシン類削減のための処理が推進され，さらに，2000 年 1 月には「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行された。この中で，焼却残渣中ダイオキシン類含有量基準値 3 ng-TEQ/g

表 1. 6　焼却残渣の中間処理に係わる法整備の経緯

年 月	内　　容
1991.3	「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」改正（1992.7 施行）。 集じん灰を特別管理一般廃棄物に指定。改正法施行後に設置の届け出または許可がなされたごみ焼却施設，さらに 1995.4.1 以降については集じん灰を分離排出・貯留できる既存のごみ焼却施設（5 t/d 以上）を対象に，排出される集じん灰の中間処理の義務化。処理された灰の埋立処分を行うには Cd, Pb, Cr^{+6}, As, Hg について埋立判定基準に適合することが必要。
1991.8	環境庁告示第 46 号　土壌の汚染に係わる環境基準の制定（Pb 0.1 mg/L） （1994.2.21 改正，Pb 0.01 mg/L）
1995.10	金属等を含む産業廃棄物に係わる判定基準を定める総理府令第 51 号の改正 （Pb 埋立判定基準 3 mg/L → 0.3mg/L に強化）
1996.9	施設整備計画における焼却灰溶融設備の整備促進（衛環第 249 号）
1997.1	ダイオキシン類発生防止等ガイドラインの改定，灰対策の重要性の記載
1997.5	ごみ処理の広域化計画による溶融等の高度処理推進（衛環第 173 号）
1998.3	一般廃棄物の溶融固化物の再生利用に関する指針の通知（環水企第 111 号，生衛発第 508 号）において，溶融固化物に係わる目標基準を設定。環境庁告示第 46 号別表中 Cd, Pb, Cr^{6+}, As, T-Hg および Se の 6 項目を適用。
1998.10	ごみ処理施設性能指針の制定（生衛発第 1572 号） ごみ焼却施設（熱分解，燃焼，溶融などごみを高温酸化して残渣または溶融固化物に変換する施設），焼却残渣溶融施設などの性能に関する事項の設定。
1999.7	「ダイオキシン類対策特別措置法」制定（2000. 1 施行）。 集じん灰等の処理基準の制定（3 ng-TEQ/g）

が設定され，これを越えるものは特別管理一般廃棄物に指定され，ダイオキシン類を分解処理することが義務化された。図 1. 2 に，現在実用化または実証段階にあるダイオキシン類分解法をまとめた。このうち溶融固化法は 1300℃以上の高温溶融によってダイオキシン類をほぼ完全に分解可能である。表 1. 5 には溶融によって発生する主要生成物である廃棄物溶融スラグ（スラグ）と副生成物の溶融飛灰（溶融炉より揮散して集じん装置で新たに捕集される集じん灰。詳しくは後述する）中のダイオキシン類含有量の調査結果も併せて示したが，これらにはダイオキシン類はほとんど含有されていないことがわかる。さらに，スラグは重金属封じ込め効果にも優れ，安全性を確認できれば土木資材として有効利用可能であり，埋立処分量の大幅な削減につながると期待されている。そこで 1998 年 3 月「一般廃棄物の溶融固化物の再生利用に関する指針の通知」によって，環境庁告示 46 号溶出試験を実施して重金属類に関する目標基準に適合すれば，スラグは廃棄物の枠組みから外れ，市町村自ら発注する公共建設工事への利用が可能となった。参考に，表 1. 7 と表 1. 8 に，それぞれ環境庁告示 46 号溶出試験方法[10] とスラグ再生利用目標基準[11]を示す。なお溶融飛灰に関しては，重金属含有量や溶出性も極めて高く，山元還元が検討されているものの，当面はキレート剤等で重金属溶出抑制処理を行ってから埋立処分する必要がある。また，溶融固化法以外のダイオキシン類分解処理後の集じん灰についても同様に，重金属溶出抑制処理が必要である。

以上より，将来予想される都市ごみ焼却（溶融）～埋立処分／有効利用フローの例を図 1. 3 に示す。重金属溶出抑制とダイオキシン類分解を同時に達成可能であること等の理由から，最

近発注された中型～大型焼却施設は溶融固化設備を設置して，焼却灰を単独溶融，または焼却灰と集じん灰を混合溶融する事例が多い。さらに，溶融飛灰やダイオキシン類分解処理後の集じん灰はキレート処理される。その結果，焼却残渣の最終的な形態は，キレート処理灰とスラグに集約されることが予測される。なお，図中の「ガス化・溶融」とは都市ごみをガス化してその燃焼熱で灰分を溶融するもので[12]，ごみの保有熱によって溶融を行うため，ごみ発熱量が十分高ければ外部エネルギーを必要としない利点があり，今後，焼却に代わって導入が進むと予想されている。ガス化・溶融法の生成物は，焼却残渣の溶融固化法と同様にスラグと溶融飛灰であり，その期待や課題も溶融固化法と共通している。

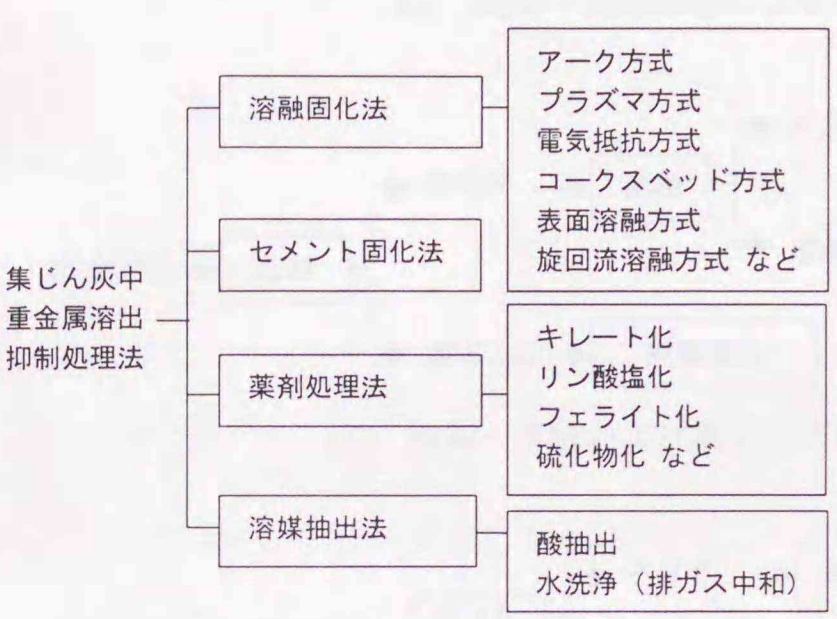


図 1.1　集じん灰中重金属溶出抑制処理法の分類

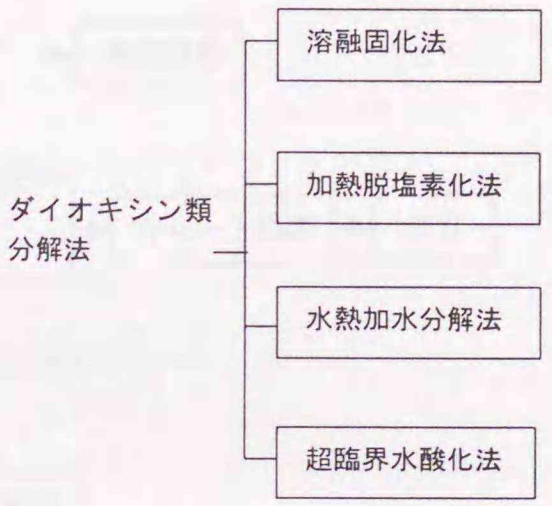


図 1. 2　ダイオキシン類分解法の分類

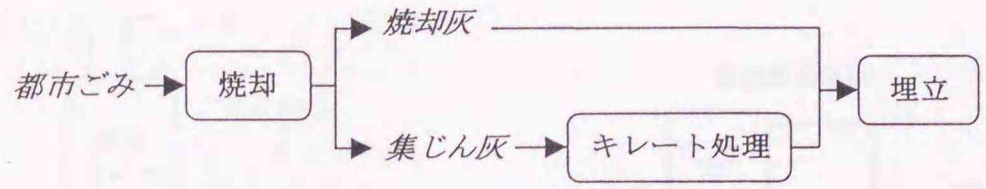
表 1.7　環境庁告示 13 号と 46 号による溶出試験方法[8, 10)]

	前処理	溶媒/試料比（液固比）	溶媒	抽出方法	固液接触時間	ろ紙
環境庁告示第13号	有姿のまま，小石などの異物を除去	10 mL/g	純水	常温・常圧下で，振とう強度200回/min，振幅4～5cm	6 時間	孔径1 μm グラスファイバーフィルタ
環境庁告示第46号	試料を乾燥後粒径2 mm以下とする	同　上				孔径0.45μm メンブランフィルタ

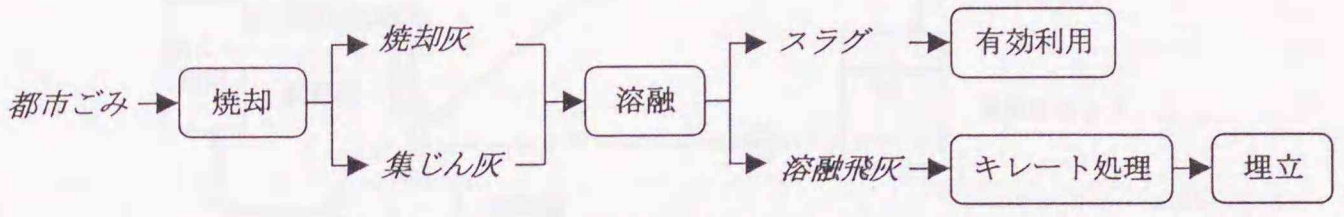
注）13 号法は陸上埋立の場合を示した。

表 1.8　焼却残渣中間処理物に係わる基準[8, 11)]

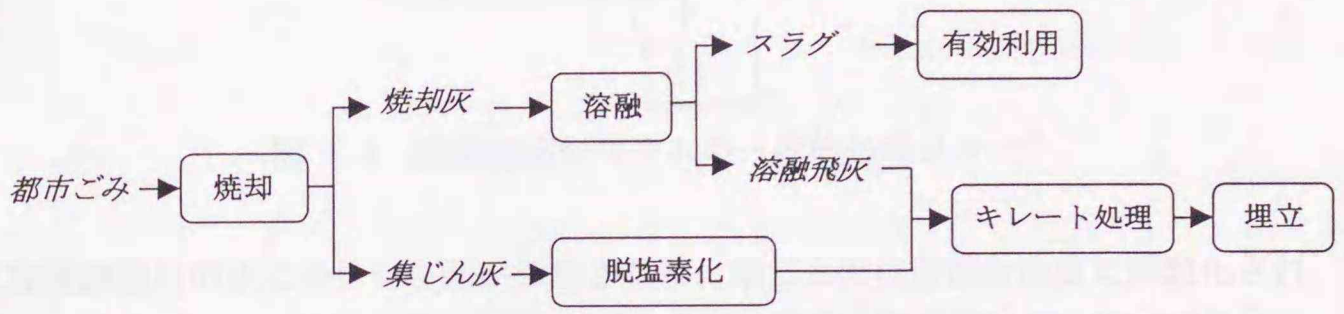
	集じん灰中間処理物の埋立判定基準	スラグ再生利用目標基準
溶出試験	環境庁告示第13号法	環境庁告示第46号法
ヒ素 (As)	0.3 mg/L以下	0.01 mg/L以下
カドミウム (Cd)	0.3 mg/L以下	0.01 mg/L以下
六価クロム (Cr^{6+})	1.5 mg/L以下	0.05 mg/L以下
アルキル水銀 (R-Hg)	不検出	-
総水銀 (T-Hg)	0.005 mg/L以下	0.0005 mg/L以下
セレン (Se)	0.3 mg/L以下	0.01 mg/L以下
鉛 (Pb)	0.3 mg/L以下	0.01 mg/L以下



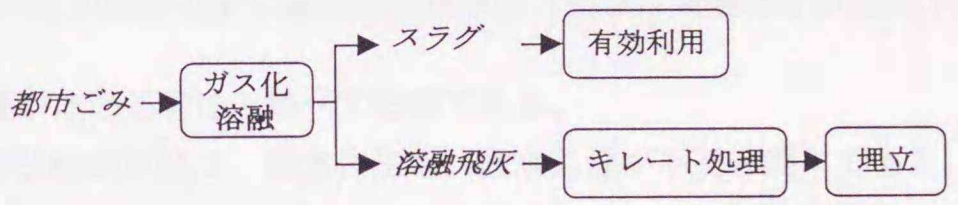
(1)　現在の代表的フロー



(2)　焼却－全部溶融による処理フロー



(3)　焼却－溶融および集じん灰別処理のフロー



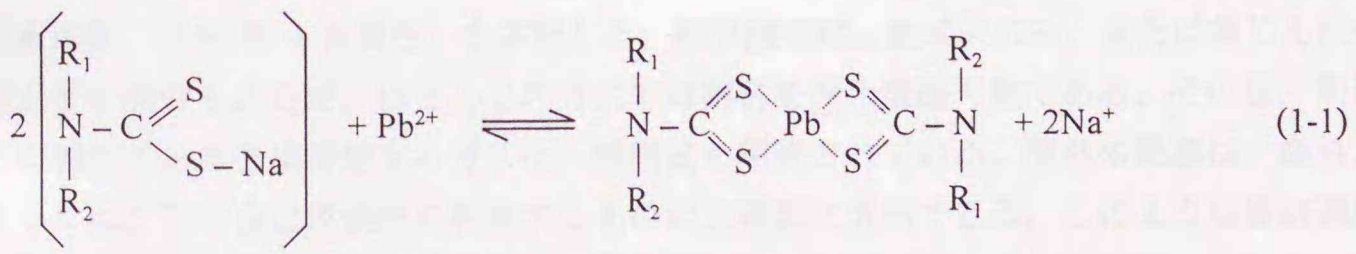
(4)　ガス化溶融法による処理フロー

図 **1. 3**　都市ごみ焼却（溶融）～ 埋立処分／有効利用フローの例

1-2-2　キレート処理法

(1)　概要

重金属とキレート剤との反応は，次式に示すように，キレート剤分子上のジチオカルバミン酸基に代表される官能基が重金属と結合して難溶なキレート錯沈殿を生成するものである[13]。



(1-1)

ここで R_1 と R_2 はポリマー残基またはアルキル基を表す。

薬剤処理システムの一般的な処理フローを図 1. 4 に示す[7]。キレート処理は，図中の重金属固定剤としてキレート剤を使用するものである。集じん灰は貯留サイロより混練機に供給され，

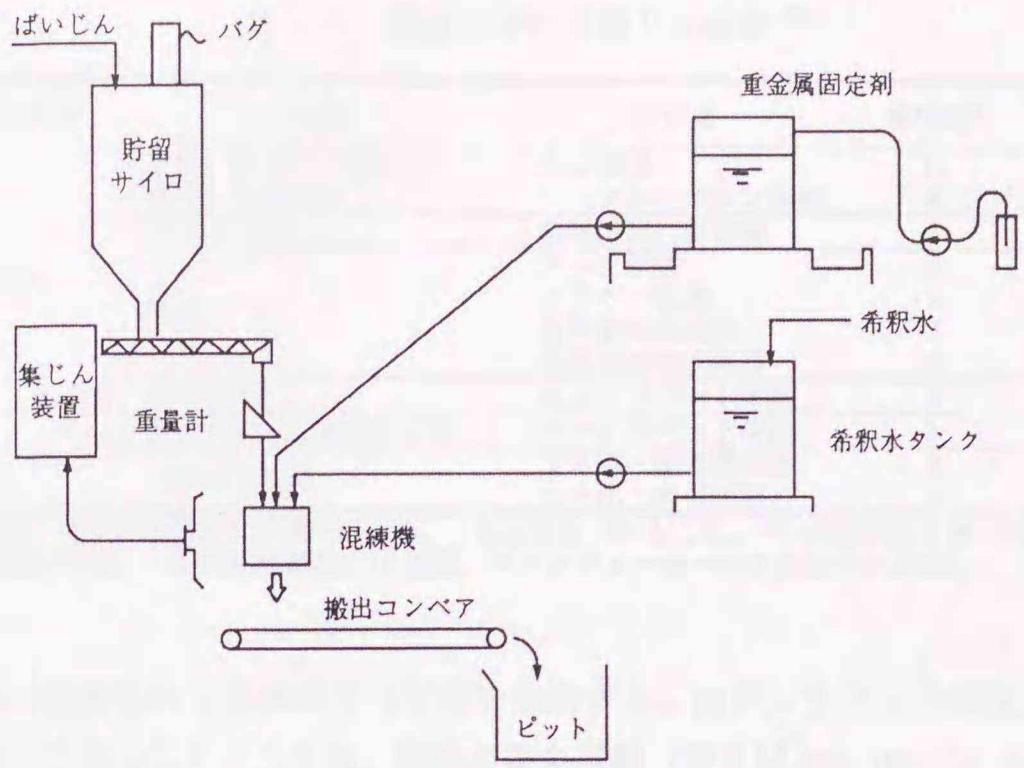


図 1.4　薬剤処理システムの一般的処理フロー[7)]

ここに加湿調整用の水とキレート剤が添加される。集じん灰は適度な粒度に団粒化され，搬出コンベアを経てピットへ貯留され，通常 1〜2 日間の養生後，埋立処分場へ搬出される。

(2)　キレート処理法の利点と課題

キレート処理法が焼却施設で多く導入された理由（利点）を整理すると以下のようである。

① 初期設備費が他の処理法と較べて安価である。
② 設備構成が比較的単純で，操業方法も，排水処理が不要等簡単である。
③ キレート剤を十分添加することで確実に埋立判定基準に適合できる。

一方，キレート処理法の課題点として，重金属溶出抑制に必要なキレート剤添加量を決定する際に注目すべき集じん灰の性状が十分解明されていないことが挙げられる[7)]。また処理後の灰は養生 1〜2 日程度で重金属固定能力を発揮できるが，長期的には重金属が再可溶化したという報告があり[14)]，検討を重ねる必要がある。

1-2-3　溶融固化法

(1)　概要

表 1. 9 に，被溶融物と熱源とに基づいて溶融固化方式の分類したものを示す。表には稼働実績（自治体数，1999 年 4 月現在）を併記した。被溶融物は，焼却灰のみ，または集じん灰のみを対象とする場合もあるが，ほとんどの方式では両者を混合溶融可能である。その他，前述したように都市ごみを直接溶融するガス化・溶融法も開発されている。溶融の熱源は，燃料，電気，もしくはごみの自己燃焼熱を利用するものの三種類に大別できる。このような被溶融物や熱源の違いは生成されるスラグ性状へも影響するものと予想される（これについては，第 6 章で検討を行った）。

焼却灰溶融固化システムの一般的な処理フローを図 1. 5 に示す[7)]。焼却灰は前処理として乾燥，破砕，磁選等を行った後に溶融炉へ投入される。溶融炉の内部は 1300〜1800℃の高温が保

表 1.9　溶融方式の分類と実機数 [20)]

主な被溶融物	主な熱源	方式名	実機数*	試料提供施設数**
焼却残渣	重油・都市ガスなどの液体・気体燃料	表面溶融	11	6
		ロータリーキルン溶融	0	0
	灰の自己熱	未燃炭素内部溶融	1	1
	電気	アーク溶融	4	2
		プラズマ溶融	3	2
		電気抵抗式溶融	2	0
		高周波誘電式溶融	0	0
	コークス	コークスベッド溶融	1	2
都市ごみ	コークス・ごみの自己熱	コークスベッド溶融	5	5
	ごみの自己熱	ガス化・旋回流溶融	0	3
		ガス化・表面溶融	0	0

* 1999 年 4 月現在自治体で稼働中のもの。1 自治体を 1 つとした。** 本論文第 2 部で試料提供を受けた溶融施設数（自治体実稼働炉 16 施設，プラントメーカー保有実証炉 5 施設）。

たれ，被溶融物は溶融されて液状のスラグ相を形成する。液状スラグは出滓後，水砕または空冷固化されてガラス質のスラグとなる。低沸点重金属類（例えば Hg, Pb, Cd, Zn 等）の一部は溶融時に揮散するため，スラグ中の含有量は低減される。スラグ中に残留した重金属は，図 1.6 に示すように，ガラス構成成分である Si-O の網目構造に封じ込められ極めて溶出しにくいと考えられている [7)]。

その他，溶融固化の副生成物としてメタル（全生成物重量の 10%前後，方式によって異なる [15-16)]）と溶融飛灰（同 5%前後 [17)]）がある。メタルとは，溶融時に液状のスラグ相から自然分離する液体金属を冷却固化したもので，金属鉄を主成分とするが，Cu や P の混入が鉄資源としての再利用を困難にしており，現状では重機カウンターウエイトに利用されるか埋立処分されている。溶融飛灰とは，被溶融物中の低沸点物質が溶融時に揮散し，その後凝縮して集じん装置で捕集される灰である。溶融飛灰組成の例を表 1. 10 に示す（比較のため集じん灰組成も示した）。溶融飛灰は Na, K, Cl の他に Zn と Pb を主成分とし，その他 Cu や Cd も集じん灰と比べて含有量が高いことがわかる。そこで有価金属資源としての重金属回収処理法の研究が行われているものの，実用化（商用化）はコスト等の問題から困難と考えられ，回収処理の義務化等，

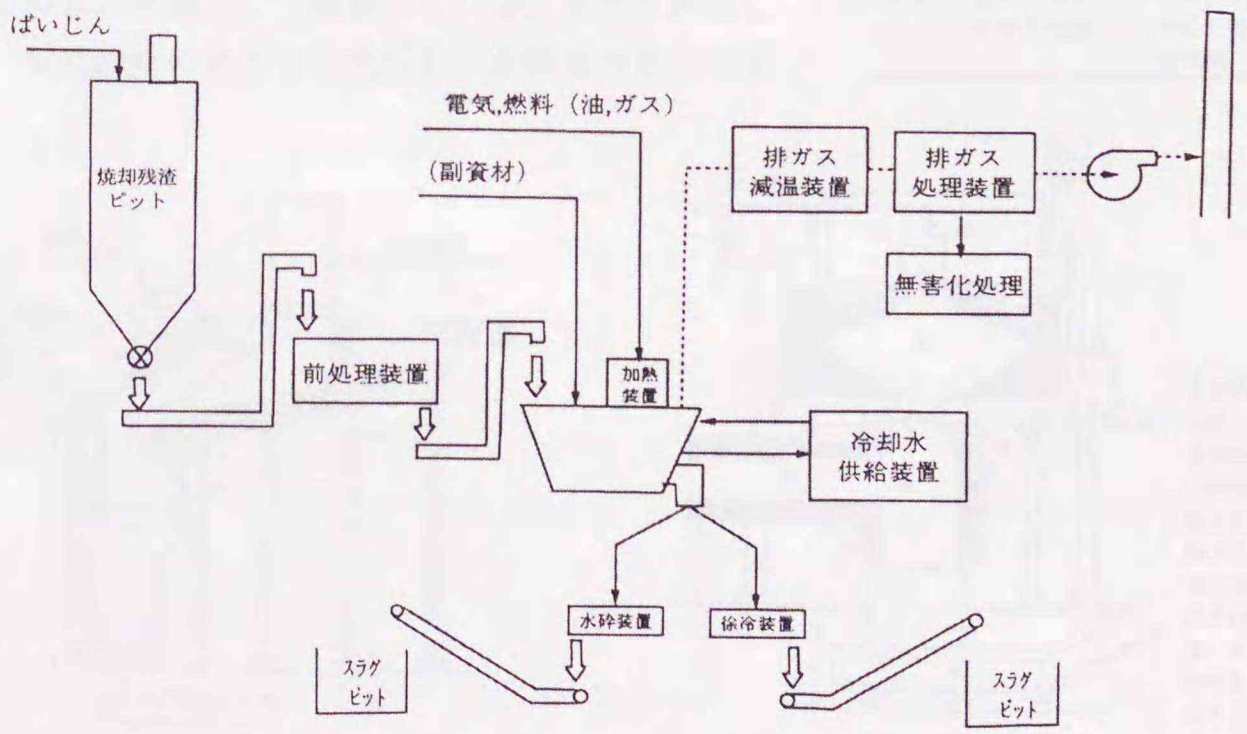


図 1.5　溶融固化システムの一般的処理フロー [7)]，一部修正

政策上の変更が無い限り，当 s 面はキレート剤等で重金属を不溶化処理後埋立処分する必要がある [18-19]。なお本論文におけるキレート処理灰に関する研究は都市ごみ焼却後の集じん灰のみを使用した。表 1. 10 のように，集じん灰と溶融飛灰組成には差異があるものの，キレート剤と重金属の反応性，pH の影響，キレート処理物からの重金属再可溶化の問題等，溶融飛灰キレート処理物に対しても参考となる知見が得られたと思われる。

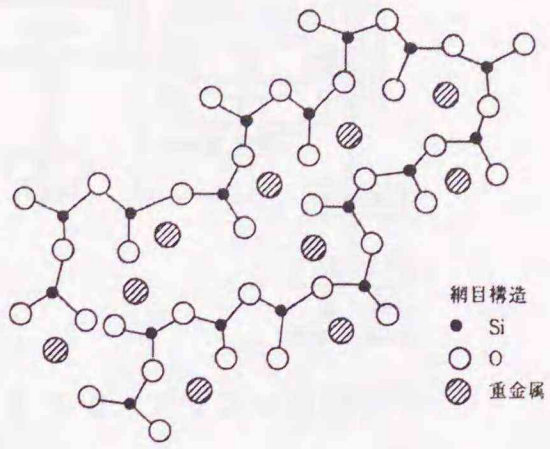


図 1. 6　廃棄物溶融スラグの Si-O 網目構造概念図 [7]

(2)　各溶融方式の特徴

図 1. 7 (a)～(i)に代表的な溶融炉の概型を示し，以下にそれぞれの原理と特徴を述べる [3, 12]。

①　表面溶融方式（図 1. 7- a～b）

被溶融物をバーナで加熱して表面よりフィルム状に溶融し，液状スラグを流下させる。炉内は 1300～1400℃に保たれる。流下した液状スラグは連続的に滴下され，冷却固化される。バーナ燃料は重油や灯油が一般的であるが，都市ガスを使用するタイプも開発されている。固定式（図 1. 7- a）と回転式（図 1. 7- b）があり，最も多くのプラントが稼働している。

②　未燃炭素内部溶融方式（図 1. 7- c）

炉は焼却炉に直結して設置される。焼却炉側では空気比を絞り焼却灰中に多くの未燃炭素を残留させる。この灰を高温のまま溶融炉に投入し，炉内に約 500℃に予熱した高温空気を吹き込み未燃炭素を燃焼させ，この熱によって灰を溶融する。その他，補助熱源として炉床ヒータや灯油バーナを使用し，炉内は 1350℃前後に保たれる。

③　電気熱源方式

プラズマ (図 1. 7- d)，アーク (図 1. 7- e)，電気抵抗 (図 1. 7- f)の 3 方式が実機として稼働している。電気を熱源とするため，発電設備のある大型焼却炉の余剰電力を利用す

表 1. 10　集じん灰と溶融飛灰の組成比較（例）[31]

単位：w %

	溶融飛灰	集じん灰
Na	11.7	3.3
K	20.4	3.8
Cl	36.2	7.4
Zn	18.9	1.0
Pb	4.1	0.17
Cu	0.26	0.069
Cd	0.41	0.0079
Si	0.67	15.0
Ca	0.54	14.5
Al	0.16	7.9
Mg	0.10	1.7
Fe	0.09	1.4
P	0.44	0.40
備考	電気抵抗式 混合灰溶融	ストーカ式 消石灰噴霧 電気集じん

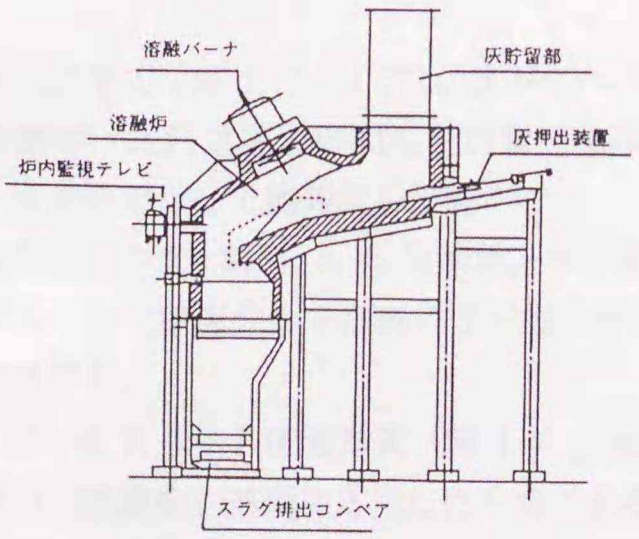


図 1. 7- a　表面溶融炉（固定式）[3]

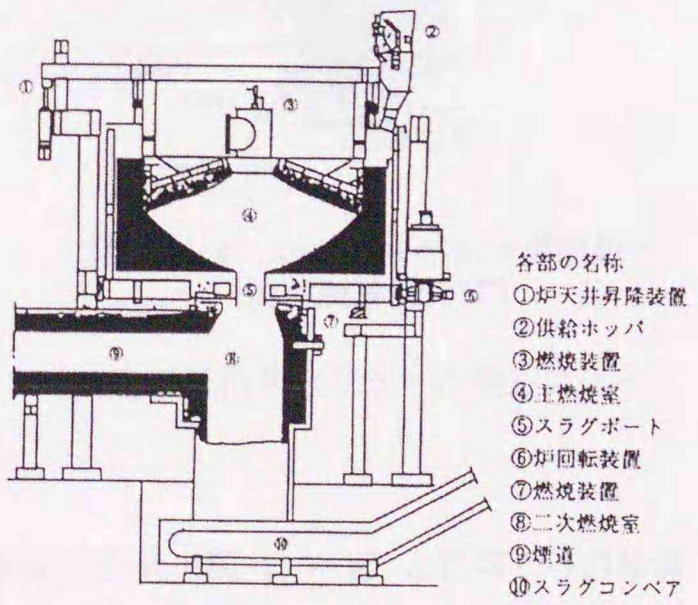


図 1. 7- b　表面溶融炉（回転式）[3]

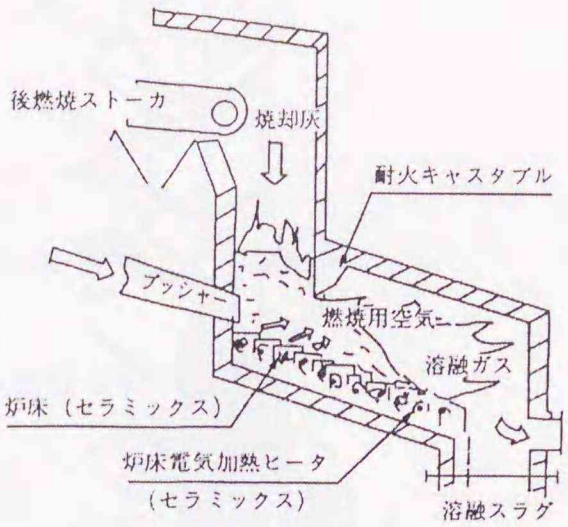


図 1. 7- c　未燃炭素内部溶融炉 [3)]

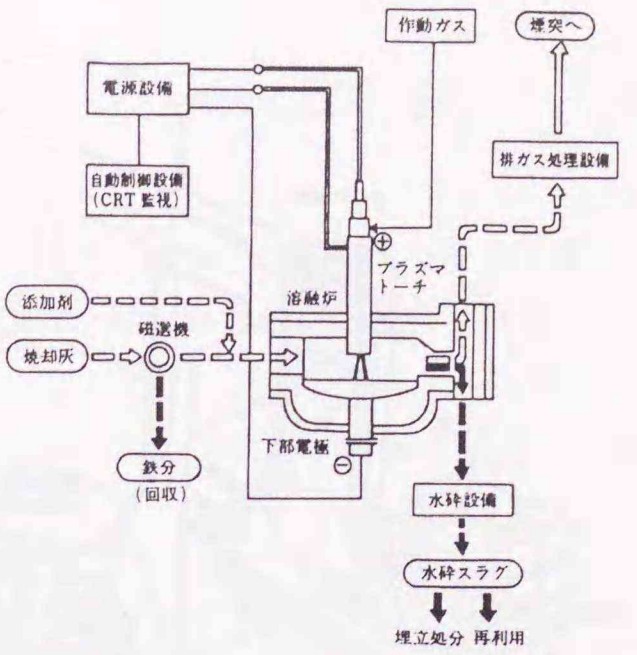


図 1. 7- d　プラズマ溶融炉 [3)]

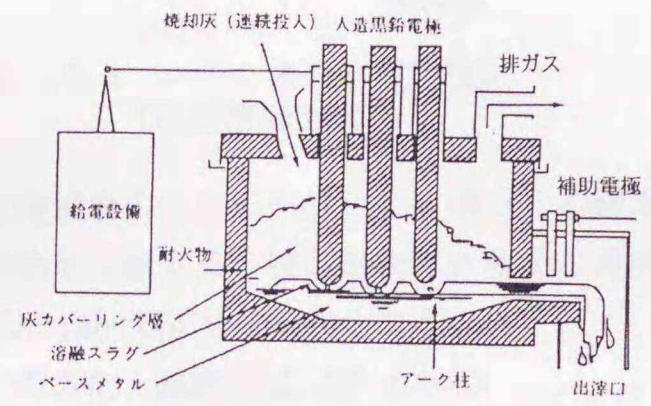


図 1. 7- e　アーク溶融炉 [3)]

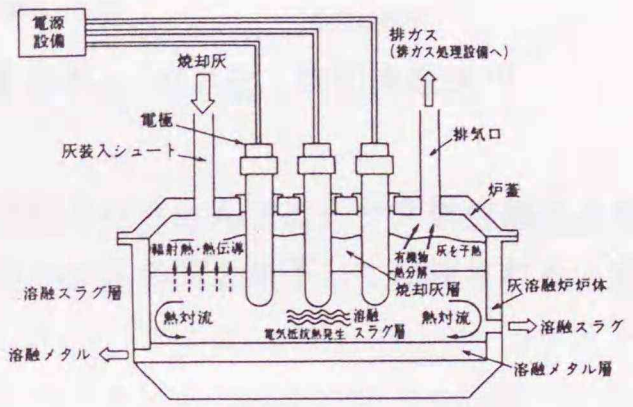


図 1. 7- f　電気抵抗式溶融炉 [3)]

る場合が多い。いずれの溶融炉も外形は「なべ型」をしており，無機物は液状スラグとなって，メタルと分離して 1500℃前後のスラグ相を形成し，間欠または連続出滓される。

プラズマ方式（図 1. 7- d）では，炉上部から挿入されたプラズマトーチとマイナス電極間に高温のプラズマを発生させ，この熱で廃棄物を溶融する。

アーク方式 (図 1. 7- e)では炉床部にベースメタルを置き，黒鉛電極との間に交流電圧を印加してアークを発生させて焼却灰を溶融する。

電気抵抗方式 (図 1. 7- f) は液状スラグ層を電気抵抗体とし，電極先端を溶融スラグ層の表面に浸漬させて電気抵抗熱（ジュール熱）によって溶融を行う。

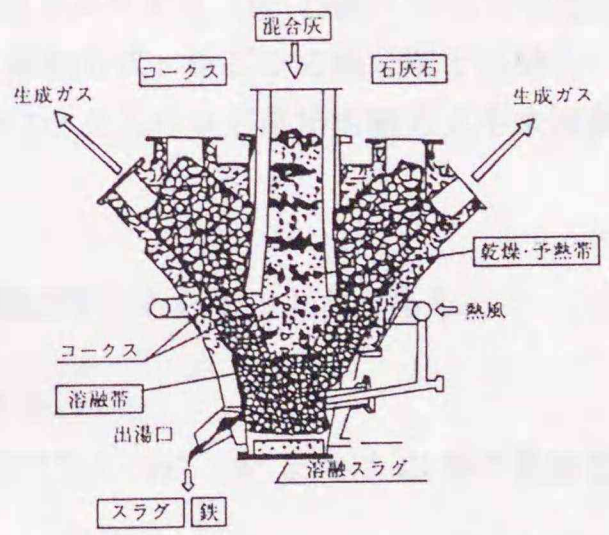


図 1. 7- g　コークスベッド溶融炉 [3)]
（焼却灰溶融方式）

④　コークスベッド溶融方式（図 1. 7- g～h）

高炉を廃棄物の溶融に応用したものである。焼却灰溶融方式（図 1. 7- g）と都市ごみ直接溶融方式（図 1. 7- h）があるが，原理的には同一である。炉上部より被溶融物，コークスおよび

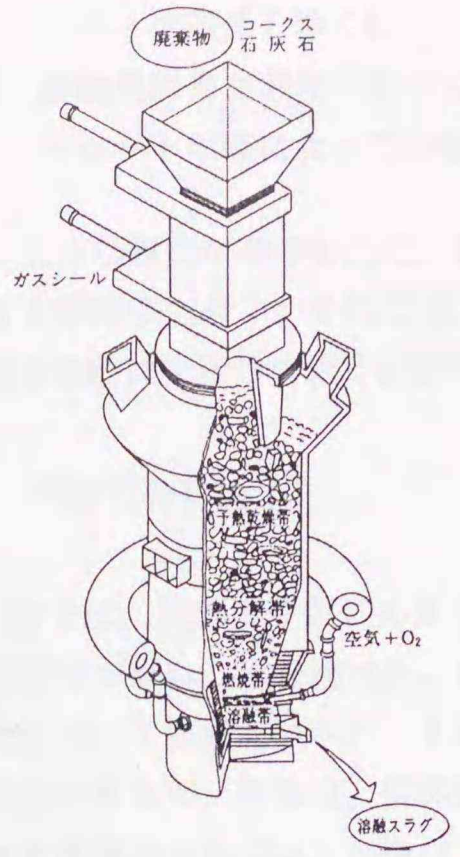


図 1.7-h　コークスベッド溶融炉[3)]
（直接溶融方式）

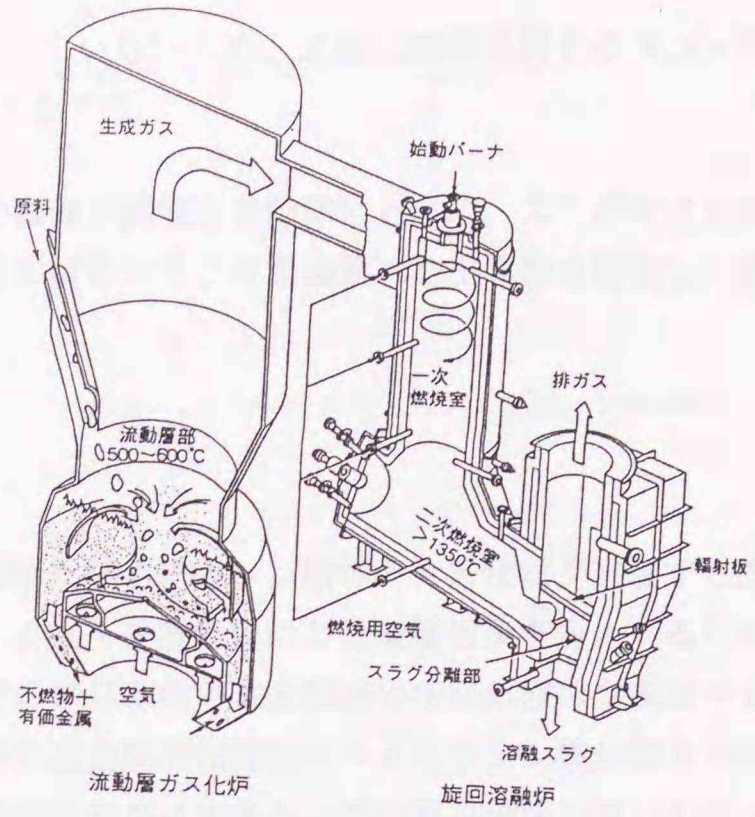


図 1.7-i　ガス化・旋回溶融炉[12)]

粘性調整用の石灰石を投入し，羽口から酸素富化高温空気を吹き込んでコークス燃焼熱により廃棄物を溶融する。被溶融物は火格子の役割を果たすコークスの間を流下して出滓される。溶融部は1800℃前後の高温となる。

⑤　ガス化・溶融方式（図 1.7-i）

炉の概型（流動層ガス化炉－旋回溶融炉）を図 1.7-i に示す。ガス化炉では都市ごみを還元状態で 500～600℃に加熱して熱分解し，灰分，熱分解ガスおよび固形炭素（チャー）を得る。これらを旋回溶融炉に投入し，二次空気を吹き込み熱分解ガスやチャーを 1300～1400℃で完全燃焼し，この熱により灰分を溶融する。なお「ガス化・溶融方式」はごみの熱分解と溶融を一貫したフロー内で完結させるシステムの総称で，前述のコークスベッド直接溶融方式や未燃炭素内部溶融方式もこれに含める場合がある。

(1)　溶融固化法の利点と課題

溶融固化法が積極的に導入されている理由（利点）を整理すると以下のようである。

① 高温溶融処理によってダイオキシン類を分解できる。
② スラグはガラス質で化学的に安定で，重金属だけでなく Na^+，Ca^{2+} または Cl^- 等の易溶性無機イオンの溶出も極めて少ない。
③ スラグ容積は焼却残渣の 1/2～1/3 となるため，埋立処分する場合，処分場容積を有効に活用できる。
④ 十分無害であることが確認できれば，スラグは土木資材として利用可能である。

しかしながら，溶融固化法では次のような課題が指摘されている。

① 初期設備費が他の処理法に比べて高価である。
② 化石燃料や電気エネルギーを消費するため資源・エネルギー面での負荷が大きい（ガ

ス化・溶融法を除く)。

③ 溶融飛灰再生利用の研究は実用化に至っていないため，当面は溶融飛灰をセメントやキレート剤等によって処理する必要がある[18-19]。

上記のような課題があるものの，最終処分場の確保が困難な自治体にとって，スラグ有効利用に対する期待は大きい。それには，実際環境におけるスラグ中重金属の溶出挙動を解明し，その影響を事前に把握しておく必要がある。

1−3　本研究の目的

1-1 節では，焼却灰や集じん灰中には重金属類やダイオキシン類等の有害物質が残留するため，有害性が高いことを述べた。1-2 節では，これら有害物質による環境汚染を防止するための処理について概要を述べた。すなわち，現在の集じん灰中重金属溶出抑制処理の主流はキレート処理であるが，将来は，焼却灰や集じん灰の重金属溶出抑制とダイオキシン類分解を同時にできる溶融固化法の導入が進む。ただし溶融飛灰やダイオキシン類分解処理後の集じん灰はキレート処理等を必要とする。以上の結果，都市ごみ焼却残渣の最終形態はキレート処理灰と廃棄物溶融スラグ（スラグ）に集約されると予測した。

環境汚染防止対策が講じられることによって，ダイオキシン類は分解されて汚染の懸念は解消可能されるが，重金属類はキレート処理灰やスラグ中に残留する。そのため，残留する重金属等の有害物質が溶出して人の健康や周辺生態系に影響を及ぼす可能性について，十分検討を重ねておかなければならない。それには，環境要因変化に対する重金属等の有害物質溶出挙動を解明することが必要である。

そこで本論文は，キレート処理灰とスラグを対象に，雨水や地下水との接触を想定して重金属溶出挙動とそれに関与する因子を解明し，重金属溶出を防止するために必要な処理の方法や条件を示すことを研究の目的とした。

1−4　論文の構成

本論文の構成を図 1. 8 に示す。本論文の主要部分は，キレート処理灰に関して研究を行った第 1 部（2〜5 章）と，廃棄物溶融スラグについて研究を行った第 2 部（6〜8 章）に大きく分かれる。

第 1 章では，研究の背景と目的を述べ，本論文の構成を示した。

第 1 部（2〜5 章）では，集じん灰のキレート処理における課題として，キレート剤添加量の決定方法，および，キレート処理灰中重金属再可溶化防止のための影響因子の解明を目的として研究を進めた。

第 2 章では，キレート剤の重金属固定効果は集じん灰性状に左右されると考えられるため，3 ヶ所の焼却施設において発生する集じん灰を経時的に採取して，重金属含有量と告示 13 号溶出試験による溶出濃度の経時変動特性を調べ，施設間の相違等について検討を行った。

第 3 章では，重金属，特に Pb の溶出を十分抑制し溶出試験に適合するのに必要なキレート剤添加量に関与する因子の検討を行った。キレート剤単独処理では，市販液体キレート剤 10 種

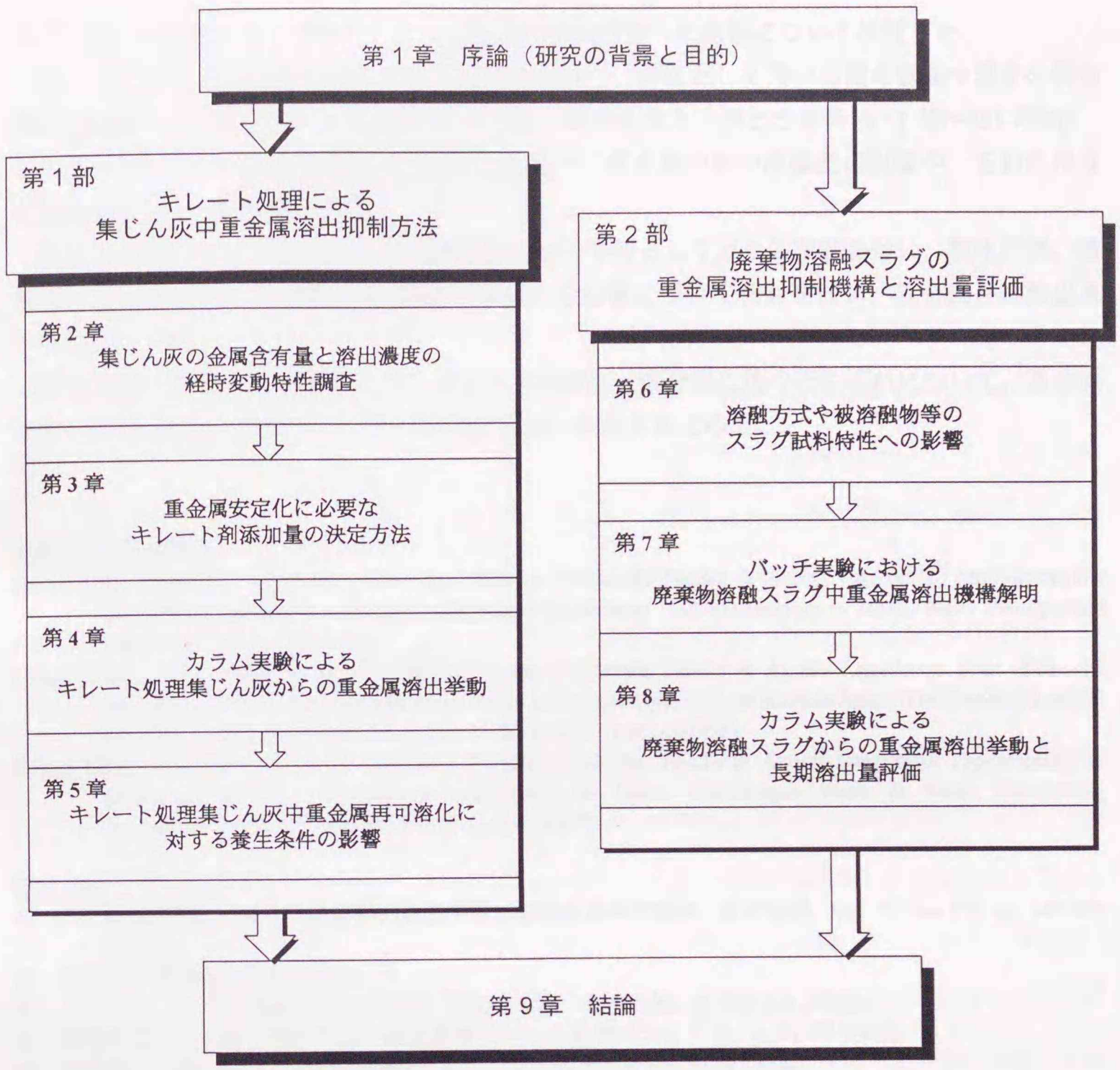


図 1.8　本論文の構成

類や，Pb や Cu の塩化物試薬を集じん灰に添加して混練を行い，Pb 溶出濃度の変化を調べた。さらに，集じん灰を中和して Pb 溶出濃度を低減させる pH 調整剤併用処理の有効性についても検討を行った。

第 4 章では，キレート処理集じん灰を埋立処分後，重金属溶出が抑制されるかについて検討するために，キレート剤単独処理灰と pH 調整剤併用処理灰をカラムに充填して蒸留水または硝酸酸性水を散水し，Pb 溶出挙動を 7 ヶ月間にわたって調べた。

第 5 章では，第 4 章のカラム実験においてキレート剤単独処理灰より Pb が継続して溶出したことから，含水率の変化や空気接触条件を変えて養生後，溶出試験を行い，キレート処理灰からの Pb 再可溶化現象について検討を行った。

第 2 部（6～8 章）では，廃棄物溶融スラグの重金属溶出機構の解明と溶出量評価を目的として研究を進めた。

第 6 章では，溶融方式や被溶融物の異なるスラグ試料 28 検体を収集し，元素組成分析，SEM-EDX 分析，および，溶出試験等を行い，溶融方式や被溶融物の違いによるスラグ性状（金

属含有量，溶出量）への影響や，スラグ組成の溶出濃度への影響について検討した。

第 7 章では，溶出試験と同じバッチ条件において，溶媒として用いる酸の種類や濃度の重金属溶出濃度への影響について検討した。さらに，時間を変えて振とうを行い（3 分～351 時間），フラスコ内における重金属濃度の時間変化を調べ，各金属の飽和溶解度の影響や，それに伴う共沈現象について考察を行った。

第 8 章では，バッチ条件よりも実際状況に近い条件としてカラム実験を行い，散水間隔，散水量および散水溶媒の種類の重金属溶出挙動への影響について検討を行い，重金属長期溶出量の予測を行った。

第 9 章では本論文の結論として，キレート処理法と溶融固化法のそれぞれについて，重金属溶出をより効果的に抑制するための処理の方法や条件をまとめた。

本章内容の研究発表

Holger Ecke, Hirofumi Sakanakura, Toshihiko Matsuto, Nobutoshi Tanaka & Anders Lagerkvist: State-of-the-Art treatment processes for municipal solid waste incineration (MSWI) residues in Japan, Waste management and research (1999, accepted)

Holger Ecke, Hirofumi Sakanakura, Toshihiko Matsuto, Nobutoshi Tanaka & Anders Lagerkvist: State-of-the-Art treatment processes for municipal solid waste incineration (MSWI) residues in Japan, The Swedish Landfill Research Symposium, Proceedings pp. 23-24, Luleå, Sweden (1998)

Holger Ecke, Hirofumi Sakanakura, Toshihiko Matsuto, Nobutoshi Tanaka & Anders Lagerkvist: Pre-treatment of sanitary land-filling of municipal solid waste in Japan, Copenhagen Waste & Water Conference, Proceedings pp.46-47, Copenhagen, Denmark (1999)

参考文献

1） 小林純也：平成 7 年度一般廃棄物処理事業実態調査結果の概要，都市清掃，Vol. 51, No. 227, pp. 549-553 (1998)
2） 環境庁：環境基本計画 (1993)
3） 志垣政信：絵とき廃棄物の焼却技術（改訂 2 版），オーム社，p. 118-134 (1998)
4） 廃棄物研究財団編：特別管理一般廃棄物ばいじん処理マニュアル，p. 71-72 (1993)
5） 岡高明：土壌のはなし 25 土壌汚染 1，水，Vol. 34, No. 4, pp. 76-79 (1990)
6） 日本化学界編：改訂 3 版化学便覧基礎編 I，丸善，p. 21 (1984)
7） 廃棄物研究財団編：特別管理一般廃棄物ばいじん処理マニュアル，p. 31-44 (1993)
8） 貴田晶子：溶出試験の現状と課題，環境と測定技術，Vol. 23, No. 5, pp. 46-55 (1996)
9） 例えば，上石英文，高橋俊和：飛灰キレート処理物の安定性について，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 791-793 (1998)
10） 環境庁中央環境審議会：土壌の汚染に係わる環境基準の項目追加などについて，官公庁公害専門資料，Vol. 29, No. 2, pp. 80-85 (1994)
11） 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課：一般廃棄物の溶融固化物の再生利用について，都市清掃，Vol. 51, No. 227, pp. 555-556 (1998)
12） 廃棄物処理技術研究会編：熱分解ガス化溶融・ごみ処理技術－外部エネルギー不要の 21 世紀のごみ処理技術－，工業出版社 (1997)
13） 古賀三紀子，石橋耀一，中原啓介，須藤雅弘：液体キレート剤と重金属の反応機構その 2，第 18 回全国都市清掃研究発表会講演論文集, pp. 143-145 (1997)
14） 例えば，結城修，漆山栄子，島田聡：ばいじんセメント固化および薬剤処理による適正処理方法の検討，都市清掃，Vol. 48, No. 206, pp. 215-218 (1995)
15） 小野創，朝長隆，白石光彦，鍬塚峻二：一般廃棄物焼却溶融処理技術の開発（第 2 報），第 4 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 727-730 (1993)
16） 加藤孝太郎，鮫島良二，川井美久：プラズマ溶融炉による焼却灰・ばいじんの溶融，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 400-402 (1995)
17） 野納敏展，阿部清一，伊藤正，金藤紘一郎：溶融飛灰の資源としての評価，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 487-489 (1998)
18） 保田静生，加賀美忠和，平山晴彦，古角雅行：溶融飛灰からの金属回収－取り組みの概要－，第 9

回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 484-486 (1998)
19） 土手裕，丸山俊朗：粉砕したセメント固化体からの重金属の溶解に関する研究，廃棄物学会論文誌，Vol. 9，No. 5，pp. 188-197（1998）
20） 例えば，鍋島淑郎：焼却残渣の固化技術，都市清掃，vol. 48, No. 208, pp. 445-453 (1995)
21） 山岸一雄，堺正夫，明石哲夫，藤岡忠志，北山清幸：電気抵抗式ごみ焼却灰溶融炉とスラグの資源化，第 4 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 755-758 (1993)
22） 神保元，竹中伸也，雨宮俊郎，川瀬利博，菊地猛，岡部由知：プラズマトーチによる都市ごみ焼却灰溶融，第 4 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 735-738 (1993)
23） 柴田清，西垣正秀，劉大偉：表面溶融炉によるばいじん・不燃物の混合溶融，第 5 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 339-342 (1994)
24） 金藤紘一郎，市原忠，比屋根均：アーク溶融による飛灰処理技術の開発，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 384-386 (1995)
25） 明石哲夫，中原啓介，古角雅行：電気抵抗式溶融炉による飛灰処理技術の開発，第 7 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 430-433 (1996)
26） 戸村秀人，加賀彰，古角雅行：プラズマ式灰溶融炉を用いた飛灰処理技術に関する研究，第 7 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 439-411 (1996)
27） 加藤孝太郎，鮫島良二，古角雅行：窒素プラズマによる特別管理一般廃棄物の溶融処理，第 7 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 445-447 (1996)
28） 金藤紘一郎，比屋根均，古角雅行：アーク式飛灰混合溶融における溶融条件と物質挙動，第 7 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 451-453 (1996)
29） 仙波範明，保田静生，古角雅行：焼却灰・飛灰の溶融処理における重金属及び塩類の挙動，第 7 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 464-466 (1996)
30） 明石哲夫，中原啓介，古角雅行：電気抵抗式溶融による飛灰処理技術の開発（第 2 報），第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 635-637 (1997)
31） 仙波範明，保田静生，古角雅行：プラズマ灰溶融炉による都市ごみ飛灰混合溶融試験，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 671-673 (1997)
32） 戸村秀人，加賀彰，古角雅行：プラズマ式灰溶融炉を用いた飛灰処理技術に関する研究，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 625-627 (1997)
33） 土居洋一，山田充彦，今泉繁良：一般廃棄物焼却灰の土質特性に関する研究，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 404-406 (1998)
34） 水谷聡，田村朋彦，酒井伸一：都市ごみ焼却主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)
35） 中村裕子，玉信一，明石哲夫：灰溶融スラグの道路用路盤材適正評価，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 433-435 (1998)
36） 浦中國夫，廣瀬征志，明石哲夫：飛灰混合溶融処理の溶融生成物の有効利用，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 452-454 (1998)
37） 岩崎修三，三嶋弘次，片岡静夫，Steven R. Izatt：溶融飛灰からの金属回収（第 2 報），第 19 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 82-84 (1998)
38） 吉井隆裕，鮫島良二，加藤孝太郎，藏内良仁：プラズマ溶融炉による焼却灰と飛灰の溶融（その 2），第 19 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 133-136 (1998)
39） 秋山仁，柴田清，吉本聡：表面溶融炉の溶融特性調査について，第 19 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 139-141 (1998)
40） 柴田清，福間義人：表面溶融炉の運転実績，第 20 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 206-208 (1999)
41） 西垣正秀，鮫島良二，麻生知宣：電気抵抗炉によるばいじんの溶融，第 4 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 743-746 (1993)
42） 阿部清一，木村哲雄，古角雅行：特別管理一般廃棄物（飛灰）の溶融処理と有価物の分離・回収，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 387-390 (1995)
43） 金藤紘一郎，市原忠，後藤拡：ごみ焼却残渣のアーク溶融試験の概要（第 4 報），第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 403-405 (1995)
44） 井上卓，鈴木康史，橘詰博樹：酸抽出法による飛灰からの重金属再資源化，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 437-439 (1997)
45） 金藤紘一郎，広瀬秀志，後藤拡：酸素バーナによるごみ焼却飛灰溶融試験の概要（第 1 報），第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 608-610 (1997)
46） 野坂肇，中原啓介，品川拓也：ごみ焼却飛灰の基礎粒子と構成元素（第 3 報），第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 398-400 (1998)
47） 原雄，北橋伸一，関桂子：焼却飛灰中の鉛の化学形態，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.

401-404 (1998)
48) 井上卓，長澤松太郎，佐藤哲志：酸抽出法等による資源循環型飛灰処理システムの開発，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 462-464 (1998)
49) 井手健一，戸村秀人，山本彰：プラズマ式灰溶融炉を用いたストーカ飛灰の溶融，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 772-774 (1998)
50) 坂本雄三，小池公司，川本孝次：焼却飛灰の無害化・再資源化プロセスの研究（第 2 報），第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 782-784 (1998)
51) 清水由章，中澤秀一，島倉久範：都市ごみ流動床焼却+飛灰プラズマ溶融システム運転状況，第 19 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 190-192 (1998)
52) 三谷明彦，広瀬征志，川口敏：焼却設備捕集灰（EP 灰）による溶融試験，第 20 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 191-193 (1999)
53) 白子定治：焼却灰と浸出水の相互作用，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 578-580 (1995)
54) 水谷聡，田村朋彦，酒井伸一：都市ごみ焼却主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)
55) 勝浦英雄，松本俊平，堀田義照，井上卓：ごみ焼却ばいじんの薬剤混練による安定化処理，第 4 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 897-900 (1993)
56) 水谷聡，酒井伸一，高月紘：一般廃棄物焼却飛灰からの金属の溶出挙動－pH とイオン強度の影響－，第 5 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 395-397 (1994)
57) 勝浦英雄，井上卓，田中慎一：飛灰薬剤処理における発生ガス等の低減化について，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 428-429 (1995)
58) 江崎正和，河上勇，住友実：セメント及び薬剤による飛灰の安定化処理について，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 432-434 (1995)
59) 藤田晃太郎，根岸久美，伊藤弘樹：セメント系材料により固化した都市ごみ焼却飛灰からの鉛の溶出傾向，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 438-440 (1995)
60) 水谷聡，桐山道裕，酒井伸一：都市ごみ焼却飛灰とその薬剤処理物の評価法，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 979-981 (1997)
61) 島岡隆行，宮脇健太郎，内田敏仁：焼却飛灰の水混練に伴う鉛の不溶化現象について（その 2），第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 692-694 (1997)
62) 篠原武，宮脇健太郎，島岡隆行：飛灰処理物の埋立特性に関する基礎的研究，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 790-792 (1997)
63) 横堀満男，中村隆二，高野芙美子，庄司岳志，加藤博之：ごみ焼却工場集塵灰の安定化処理について，第 14 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 217-219 (1993)
64) 澤地実，藤川輝昭，高田達也，村川忠夫，前田信広，広常晃生：加湿混練方式による EP 灰無害化処理（水素ガス発生対策），第 14 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 239-241 (1993)
65) 福山邦夫，宇治貞宏，廣嶺忠夫：都市ごみ焼却飛灰の重金属固定剤による安定化処理について，第 16 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 115-117 (1993)
66) 神保元，雨宮俊郎，菊地猛，岡部由知，合田泰之，浅井茂：プラズマ式溶融炉による飛灰混合溶融処理について，第 7 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 442-444 (1996)
67) 石田美智夫，浜辺孝平，佐々木邦夫，中村和範，古角雅行：都市ごみ焼却灰プラズマ溶融生成物の特性，第 7 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 470-472 (1996)
68) 河上勇，江崎正和，住友実，中野正博，田中勝：都市ごみ焼却施設からのダイオキシン類低減化，第 7 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 522-524 (1996)
69) 勝浦英雄，井上卓，田中慎一，鈴木康史，後藤利昭，石田政義：反応助剤を用いた排ガス中のダイオキシン類，水銀同時除去，第 7 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 536-538 (1996)
70) 三好裕司，村田英彰，岡島重伸，菊地昭二美：都市ごみ焼却炉のボイラ内におけるダイオキシン類の再合成，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 581-583 (1997)
71) 杉本輝彰，佐藤誉司，佐々木信，二村修：新設焼却炉からのダイオキシン類排出状況，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 590-592 (1997)
72) 酒井伸一，浦野真弥，鵜飼隆広，高月紘：都市ごみ焼却炉における PCDDs/DFs のマテリアルフローに関する研究，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 596-598 (1997)
73) 澤地實，三谷明彦，中山洋介，八木正次郎，伊藤尚夫，福永勲，井上三郎，鮫島良二，麻生知宣，山本和久，近藤守，中島浩，前田洋：天然ガスによるクリーン燃焼技術の実証試験，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 599-601 (1997)
74) 明石哲夫，平岡英伸，中原啓介，仲尾強，古角雅行：電気抵抗式溶融による飛灰処理技術の開発（第 2 報），第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 635-637 (1997)
75) 三宅英雄，苅谷直樹，武庫仁，吉田健治，熊谷光，江口毅：飛灰の溶融固化施設の実機運転について，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 638-640 (1997)

76）森隆之，徳倉勝浩，山本正樹，古角雅行：高周波溶融炉による飛灰単独溶融処理，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 642-644 (1997)
77）平岡龍三，深田能伸，平田雄彦，常深武志，古角雅行：コークスベッド法による種々の廃棄物の溶融処理におけるダイオキシン分解挙動，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 717-719 (1997)
78）福山邦夫，香西幸男，坂野正弥，金岡秀幸，石窪恒星：飛灰中のダイオキシンの熱分解処理について，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 745-747
79）加藤孝太郎，鮫島良二，麻生知宣，藏内良仁，松田吉司：25 t/d プラズマ溶融炉の実証運転，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 775-777 (1998)
80）高橋俊和，三上佳秀：横浜市におけるダイオキシン類の実体について，第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 772-774 (1999)
81）横山勝利，佐藤俊晶，酒井伸一，八木美雄，手島肇，芝川重博：ごみ処理施設の立替によるダイオキシン類排出削減効果と周辺環境の調査，第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 775-777 (1999)
82）福田弘之，伊藤正憲：塩化ビニリデン樹脂を含む産業廃棄物の焼却とダイオキシン類生成バランス，第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 799-801 (1999)
83）木村哲雄，上林史朗，立道隆幸，八木美雄，長田勝也：臭素を含む可燃物と灰の混合溶融における臭素化ダイオキシン類の挙動，第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 808-811 (1999)
84）馬淵邦雄，川本克也，武田信生：モデル実験によるガス化溶融飛灰上でのダイオキシン類の生成機構の検討，第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 815-817 (1999)
85）福田真道，若山正夫，祐川英基，内田久則：都市ごみ焼却炉におけるダイオキシン類低減実験について，第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 831-833 (1999)
86）今井知之，藤井泰彦，松井敏樹，中井資，堤幸治郎：間欠運転焼却炉における酸化鉄触媒を用いたダイオキシン抑制実証試験 2，第 10 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 859-861 (1999)

第１部　キレート処理による集じん灰中重金属溶出抑制方法に関する研究

第２章　集じん灰の金属含有量と溶出濃度の経時変動特性調査

第 1 章で述べたように，既存焼却施設では集じん灰中重金属の溶出抑制処理方法として，キレート剤を用いる薬剤処理が多く導入されている。

薬剤による重金属固定効果は集じん灰性状（金属含有量や，その溶出特性）に左右されると考えられることから，発生する集じん灰性状の経時変動をあらかじめ把握し適切な処理条件を設定することが重要である。しかし，焼却施設より発生する集じん灰性状の経時変動を調査した研究事例は少なく [1]，集じん灰がどの程度の変動幅で時間変動または季節変動しているかに関しては十分検討されていない。

そこで本章では，A 市内にある 3 ヶ所の焼却施設を対象に，のべ 21 日間にわたって経時的に集じん灰試料を採取し（合計 69 試料），灰中の金属含有量と環境庁告示 13 号法による金属溶出濃度の変動特性について調査を行った。さらに，施設間の集じん灰性状の違い等についても検討を行った。採取した試料は次節以降のキレート処理実験で使用した。

2−1　試料背景と採取

(1)　試料背景

A 市内にある H, K および S の 3 焼却施設より集じん灰試料を採取した。表 2. 1 に施設の概要を示す。いずれも一炉 300t/d 規模のストーカ式全連続炉を 2 基有し，酸性排ガス処理として消石灰吹き込みによる乾式処理後，電気集じんを行っている。なお施設 H では，1996 年まで，一度消石灰を吹き込んだ後，捕集された集じん灰を再度排ガスに吹き込むという，循環方式をとっている。

焼却ごみの種類は施設によって異なる。すなわち，施設 H では家庭系および事業系の可燃ごみを，施設 K と S は可燃ごみの他に，それぞれ付帯する破砕選別処理施設に搬入される粗大ごみや不燃ごみの破砕選別後の可燃残渣も焼却している。表 2. 1 には搬入ごみに占める破砕されるごみ割合を示したが，そのうち焼却されるごみの量は不明であった。

表 2. 1　調査対象焼却施設の概要

施設			H	K	S
竣工年月			1992年11月	1985年11月	1980年12月
処理能力			全連続式300 t/d×2基	全連続式300 t/d×2基	全連続式300 t/d×2基
炉形式			ストーカ式	ストーカ式	ストーカ式
集じん設備			電気集じん機	電気集じん機	電気集じん機
排ガス処理方式			乾式消石灰吹き込み*	乾式消石灰吹き込み	乾式消石灰吹き込み
搬入ごみ割合 (%)	計画収集ごみ	可燃ごみ	63.3	50.1	49.1
		不燃ごみ	0.0	1.1	0.0
		粗大ごみ	0.0	10.6	8.0
	自己搬入ごみ		36.7	38.2	42.9

* 消石灰を吹き込み後，捕集された集じん灰を再度排ガスに吹き込む循環方式を採用（1996 年まで）

表 2.2　電気集じん機温度と消石灰吹き込み量データ

施設	日	時	電気集じん機入口温度 (℃)		電気集じん機出口温度 (℃)		消石灰吹き込み量 (kg/h)	
			1号	2号	1号	2号	1号	2号
H	1996.5.9	11:00	–	193	–	194	–	50
	1996.6.20	13:00	–	216	–	201	–	70
	1996.8.7	11:00	191	–	182	–	50	–
	1996.11.26	13:00	217	–	201	–	80	–
K	1996.5.9	9:00	265	280	240	254	60	60
	1996.5.13	11:00	276	290	253	260	60	60
	1996.7.12	11:00	269	272	255	249	60	60
	1996.8.9	13:00	273	265	251	244	40	40
	1996.11.26	11:00	–	259	–	236	–	60
S	1996.5.10	11:00	282	–	247	–	40	40
	1996.6.20	15:00	265	–	256	–	40	40
	1996.8.8	11:00	281	–	268	–	40	40
	1996.11.26	15:00	275	–	260	–	40	–

– :データ無し

表 2.2 に，1996 年における電気集じん装置周辺の運転データを示す。集じん装置入口・出口温度は施設 H で 200℃前後と低く，施設 K と S では 250～280℃であった。消石灰吹き込み量は施設 H, K および S でそれぞれ 50～80 kg/h，60 kg/h，および 40 kg/h 程度であった。

(2)　試料採取

1996 年 5 月から 1998 年 5 月にかけて，のべ 21 日間にわたって試料採取を行った。試料採取日と採取時刻を表 2.3 に示す。採取試料数は，合計 69 検体であった。なお，試料採取は次の 2 種類の方法で行った。

連続サンプリング：集じん灰試料性状の変動等を把握することを目的とし，各調査日において 15～60 分間隔で，3～8 回連続して採取した。一回の採取量は約 0.5 kg とした。これを施設 H で計 2 日，施設 K と S でそれぞれ計 3 日ずつ行った。合計試料数は，施設 H：13 検体，施設 K：19 検体，施設 S：24 検体である。

大量サンプリング：約 10 kg の集じん灰を短時間のうちに一度に採取した。これを施設 H で計 5 日，施設 K と S でそれぞれ計 4 日ずつ行った。

採取した試料はビニール袋に封入後，蓋付きステンレス製容器に入れて保存し，空気と接触しないように注意した。

本章では，各施設の灰を H 灰，K 灰または S 灰と表記する。また試料に日付が必要な場合は，施設名に採取日を付し，K-96.5.9, S-96.6.24 等と表記する。

表 2.3　試料採取日と採取試料数

	H	K	S	備考
連続サンプリング	1996. 5.9	1996. 5.9	1996. 5.10	
	10:00	9:00	10:30	
	11:00	10:00	11:00	
	12:00	11:00	11:15	
	13:00		11:30	
	14:00		11:45	
			12:00	
			13:00	
			14:00	
		1996. 5.13	1996. 6.24	
		10:00	10:30	
		11:00	11:00	
		11:15	11:15	
		11:30	11:30	
		11:45	11:45	
		12:00	12:00	
		13:00	13:00	
		14:00	14:00	
	1996. 8.7	1996. 8.9	1996. 8.8	
	10:00	10:00	10:00	
	10:30	10:30	10:30	
	11:00	11:00	11:00	
	11:30	11:30	11:30	
	12:00	12:00	12:00	
	13:30	13:00	13:00	
	14:00	13:30	13:30	
	14:30	14:00	14:00	
大量サンプリング	1996. 6.20	1996. 7.12	1996. 7.20	3章で使用
	1996. 11.26	1996. 11.26	1996. 11.26	同 上
	1997. 3.6	1997. 3.6	1997. 3.6	同 上
	1997. 9.24	1997. 9.24	1997. 9.24	4章で使用
	1998. 5.28			5章で使用
合計	18	23	28	

2−2　物理特性

2-2-1　熱灼減量

採取した試料の一部について，未燃分の指標である熱灼減量の測定を行った。

分析方法：電気炉で加熱したるつぼをデシケータで放冷後，これに乾燥試料約 5 g を入れて秤量し，電気炉において 600℃で 2 時間加熱後デシケータで放冷し，試料の減少重量を熱灼減量とした。

結果を表 2. 4 に示す。熱灼減量は3〜6 %程度で，S 灰でやや多い結果となった。これは，S 灰の外観がやや黒く，未燃炭素量が多いと予想されたことと一致した。

表 2. 4　熱灼減量測定結果

施設	採取日時		熱灼減量 (%)
H	1996.5.9	10:00	4.9
		11:00	2.8
		12:00	0.9*
		13:00	5.3
		14:00	3.9
	平均		4.22
	標準偏差		1.12
	変動係数		26.4
K	1996.5.9	9:00	4.8
		10:00	4.9
		11:00	4.6
	1996.5.13	10:00	5.3
		11:00	4.9
		11:15	4.7
		11:30	5.3
		11:45	4.6
		12:00	4.6
		13:00	5.0
		14:00	4.4
	平均		4.83
	標準偏差		0.29
	変動係数		6.0
S	1996.5.10	10:30	4.3
		11:00	6.4
		11:15	5.8
		11:30	6.1
		11:45	5.9
		12:00	6.6
		13:00	6.2
		14:00	5.2
	平均		5.81
	標準偏差		0.74
	変動係数		12.8

* 特異値として計算より除外した。

2-2-2　SEM 画像

集じん灰試料表面の SEM 画像撮影を行った。試料は H-98.5.24 を用いた。分析装置と撮影条件を以下に示す。

分析装置：SEM（走査型電子顕微鏡）：HITACHI S3200N
加速電圧：15kV
ワーキングディスタンス：15mm

結果を図 2. 1 に示す。この写真から集じん灰試料表面は凹凸が激しく，表面積は非常に広いことがわかる。このことから，液体と混合した場合の反応性は高いことが予想される。

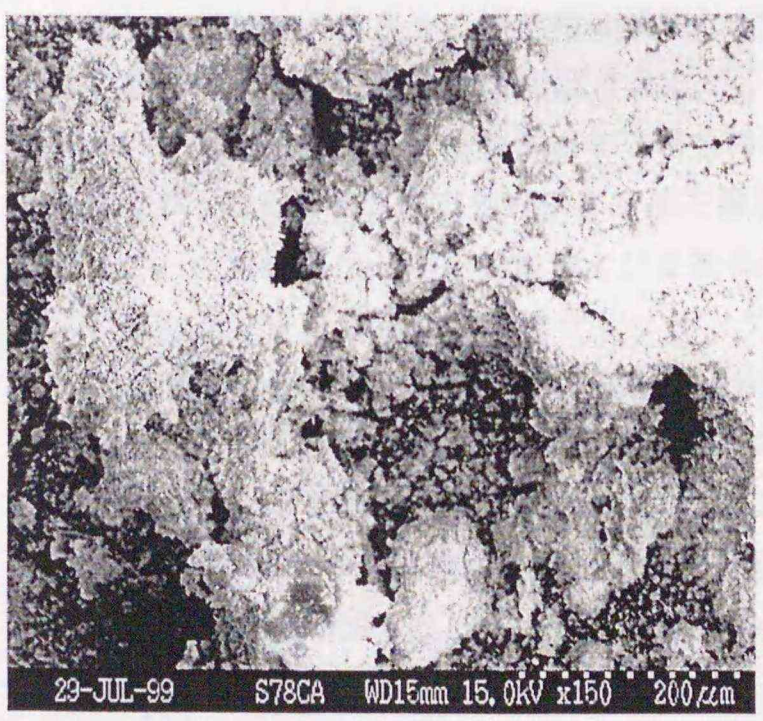


図 2. 1- a　集じん灰の SEM 画像 (1)

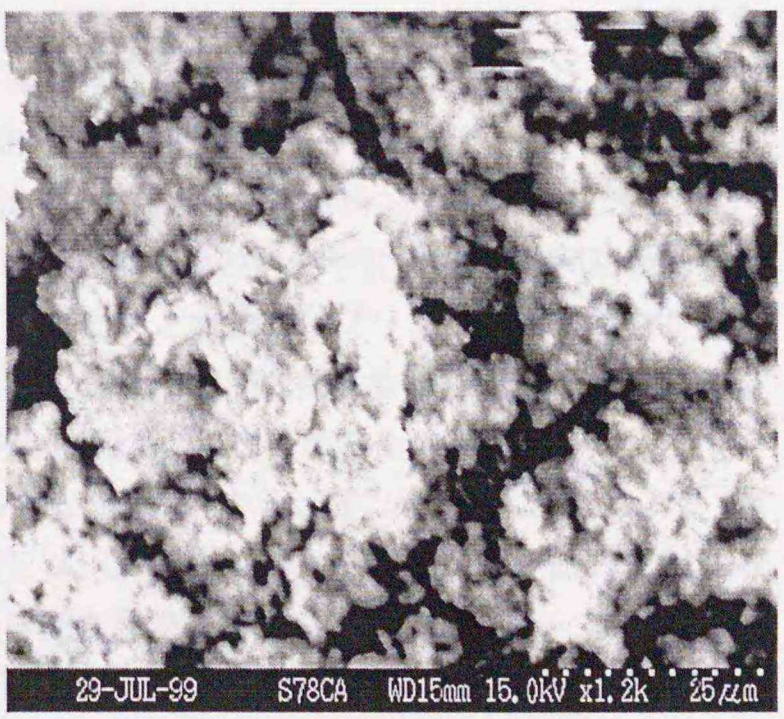


図　2. 1- b　集じん灰の SEM 画像 (2)

2−3　金属含有量分析

2-3-1　分析方法

王水分解抽出－原子吸光分析法により集じん灰試料の金属含有量分析を行った。分析の手順を図 2. 2 に示す。200 mL 容量ガラス製コニカルビーカに乾燥試料約 3 g を秤量し，濃硝酸 10 mL を少量ずつ加え，激しい反応が収まり次第，濃塩酸 30 mL を加え，時計皿でビーカーを覆いホットプレートで約 120℃で 24 時間加熱した。その後，時計皿を外して乾固し，放冷後，3 N 硝酸 20 mL を添加して 80℃で 30 分間再加温し，5B ろ紙でろ過を行った。ろ液を 100 mL 容量メスフラスコで定容後，原子吸光分析を行った。

測定項目と定量方法は以下の通りである。

Na, K：フレーム光度法

Ca, Mg, Zn：フレーム原子吸光法

Al, Fe, Cu, Mn, Cr, Pb, Cd：電気加熱式原子吸光法

表 2. 5 と 2. 6 に，本論文で使用した分析装置とその定量下限をそれぞれ示す。実験を行った年度等によって測定方法が異なるが，これは，より高感度分析可能な測定装置の導入によるものである。また，定量下限は装置感度の変動によって上下する場合があり，ここでは目安を示した。

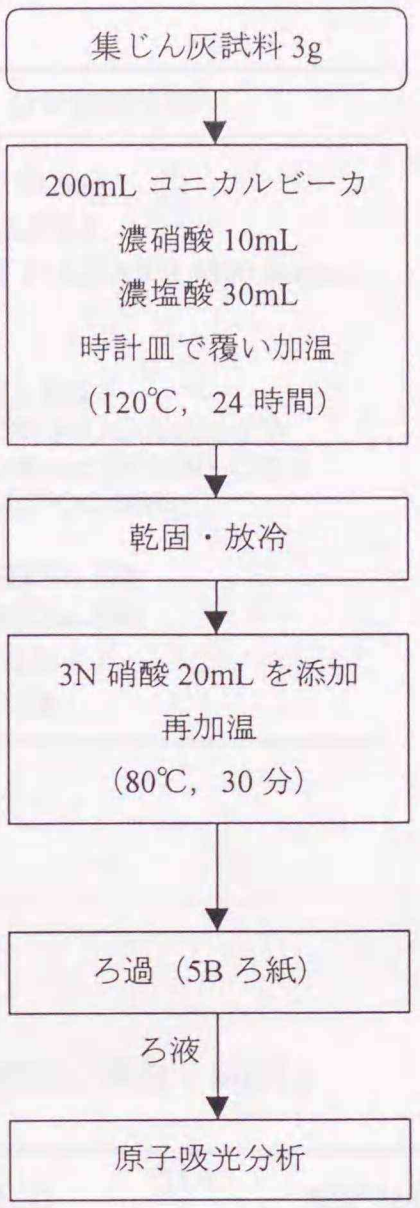


図 2. 2　金属含有量分析フロー

2-3-2　結果と考察

(1)　金属含有量の経時変動特性

図 2. 3〜2. 5 に，採取日や採取時間における各金属含有量の変動を示す。図では，同一日内の連続サンプリング結果を，採取時間間隔に従って直線で結んだ。これらの図から，直ちに含有量変動の傾向を見いだすのは困難であるが，金属含有量は採取日によって異なり，同一採取日においても変動の大きい場合と小さい場合のあることがわかる。

そこで表 2. 7 に，金属含有量分析測定値を採取日ごとに示す。連続サンプリングについては，採取日ごとに算術平均，標準偏差および変動係数（= [標準偏差] / [平均]×100，時間変動係数と呼ぶ）を計算した。さらに，連続サンプリングの平均値と大量サンプリングの測定値より，全データのまとめとして平均値，標準偏差および変動係数（日間変動係数と呼ぶ）を元素ごとに計算した。さらに表 2. 8 に，表 2. 7 の全データを施設ごとにまとめたものを示す。

表 2. 7 より，変動係数は元素によって違いのあることがわかる。すなわち，Ca, K および Mg の時間変動係数は 20 %前後かそれ以下であるが，Al は 50 %を越える場合があった。また，Na はこれらの中間的な値であった。以上の元素の日間変動係数は，Al も含めて 13〜36 %の範囲にあり，違いはあまり見られなかった。次に，重金属元素に注目すると，Zn, Pb, Cd および Cr の時間変動係数は大部分が 20 %以下であるのに対して（40 例中 34 例），日間変動係数は全て 30 %を越える結果となり，時間変動に比べて日間変動の大きい傾向が見られる。Fe と Cu は時間変

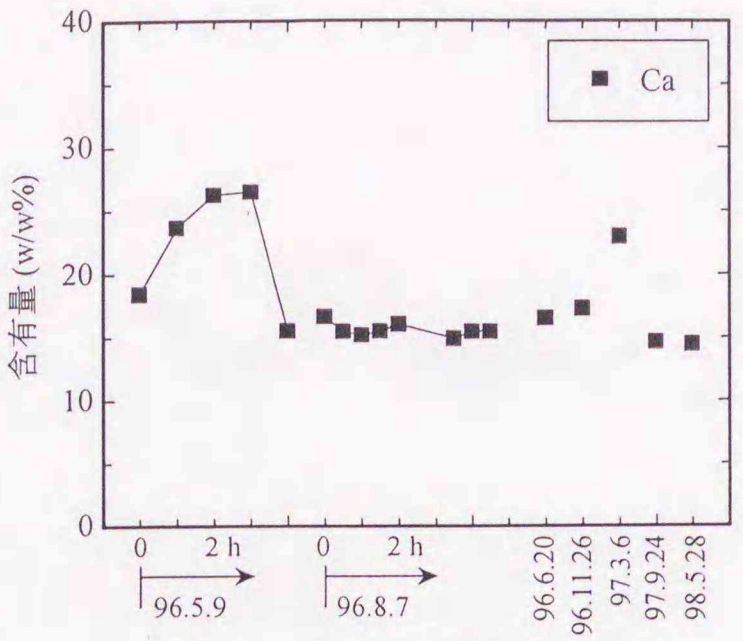
表 2.5　各種測定方法の分析装置一覧

測定方法	略称	分析装置名称
フレーム光度法／フレーム原子吸光法	Flame-AAS	HITACHI 170-50A
電気加熱原子吸光法	Flameless-AAS	HITACHI Z-8200
誘導結合プラズマ質量分析法	ICP-MS	HEWLETT PACKARD 4500 Series
モリブデン黄法 [2)]	Mo-Si method	-
還元気化式原子吸光法	CV-AAS	HIRANUMA HG-1
イオンクロマトグラフ	ICG	Column: TSK gel IC-Anion-PW Conduct monitor: TOSOH CM-8
TOC測定装置	TOC Analyzer	SHIMADZU TOC-5000
蛍光X線分析法(液体)	XRF (L)	HORIBA MESA-500
蛍光X線分析法(固体)	XRF (S)	HORIBA MESA-500
pHメータ	pH	HORIBA B212
電気伝導度計	EC	HORIBA D-24

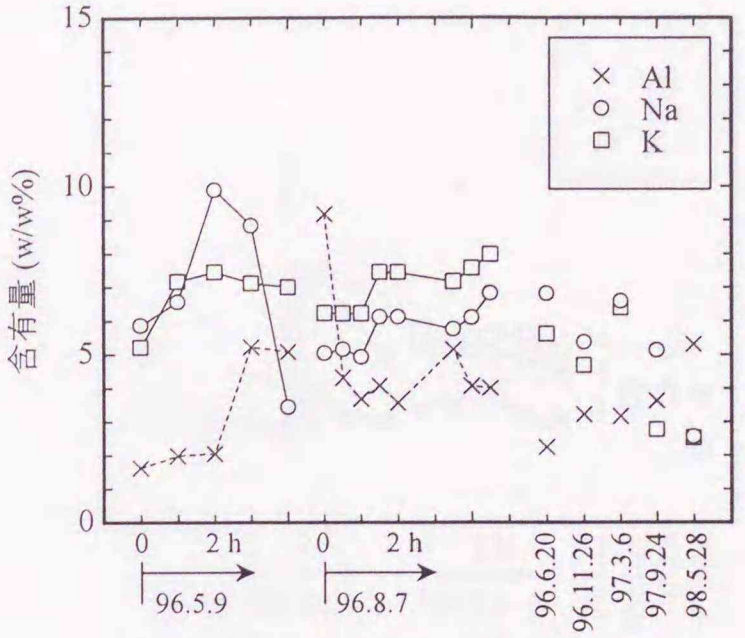
表 2.6　測定項目の定量下限一覧（測定方法は表 2.5 と対応。単位：mg/L）

	Flame-AAS	Flameless-AAS	ICP-MS	Mo-Si method	CV-AAS	ICG	TOC Analyzer	XRF (L)
Ca	0.05	-	-	-	-	-	-	-
K	0.02	-	-	-	-	-	-	-
Mg	0.002	-	-	-	-	-	-	-
Na	0.02	-	-	-	-	-	-	-
Cd	0.05	0.001	0.0002	-	-	-	-	-
Cr	0.25	0.002	0.0005	-	-	-	-	-
Cu	0.05	0.005	0.001	-	-	-	-	-
Fe	0.25	0.002	0.01	-	-	-	-	-
Mn	0.02	0.0005	0.0005	-	-	-	-	-
Ni	0.5	0.005	0.001	-	-	-	-	-
Pb	0.25	0.001	0.0005	-	-	-	-	-
Zn	0.02	-	0.002	-	-	-	-	-
Mo	0.5	0.02	-	-	-	-	-	-
Al	-	0.005	0.005	-	-	-	-	-
As	-	0.01	-	-	-	-	-	-
Sb	-	0.02	-	-	-	-	-	-
Se	-	0.01	-	-	-	-	-	-
Si	-	0.01	-	0.5	-	-	-	-
Hg	-	-	-	-	0.005	-	-	-
Cl^-	-	-	-	-	-	1	-	-
SO_4^{2-}	-	-	-	-	-	2	-	-
TOC	-	-	-	-	-	-	1	-
IC	-	-	-	-	-	-	1	-
T-S	-	-	-	-	-	-	-	500

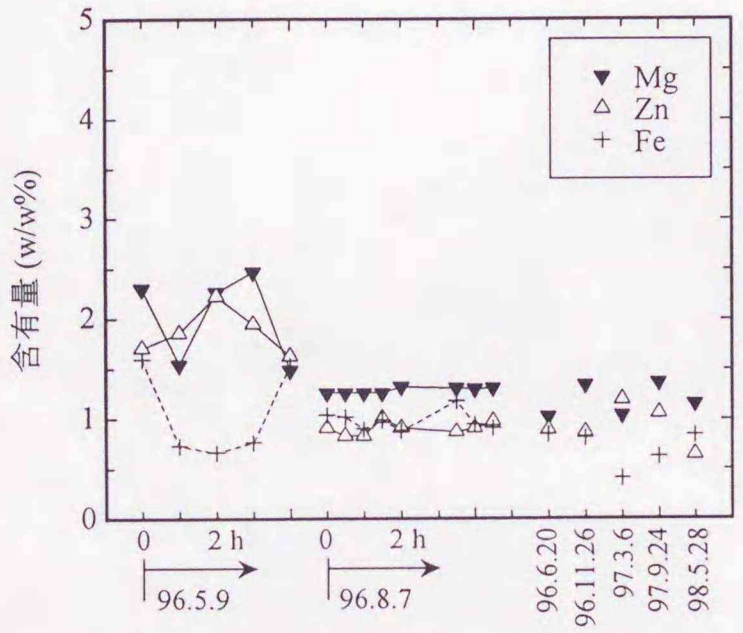
注 1）定量下限は装置感度の変動によって上下する場合がある。注 2）電気加熱原子吸光法では，集じん灰溶出液原液は急激な温度上昇により突沸し正確な測定が困難であるため，10 倍以上希釈して測定した。



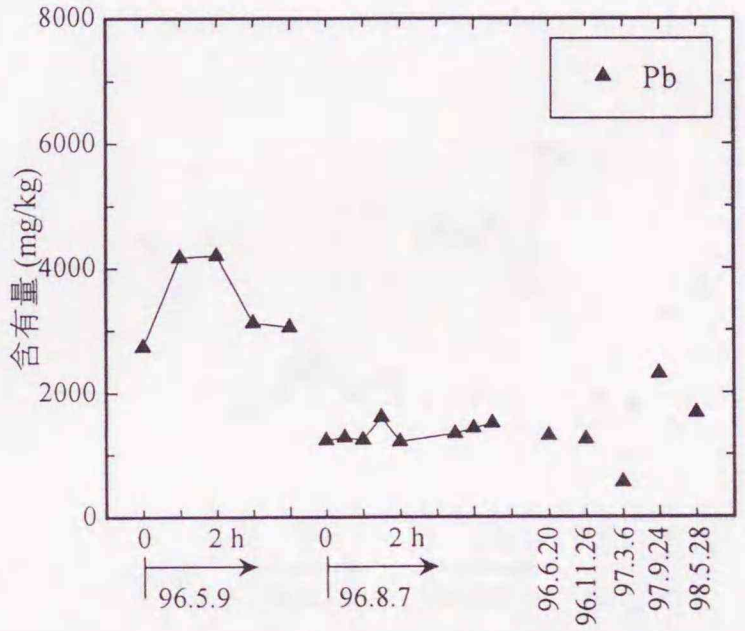
(a)　Ca 含有量の変動（施設H）



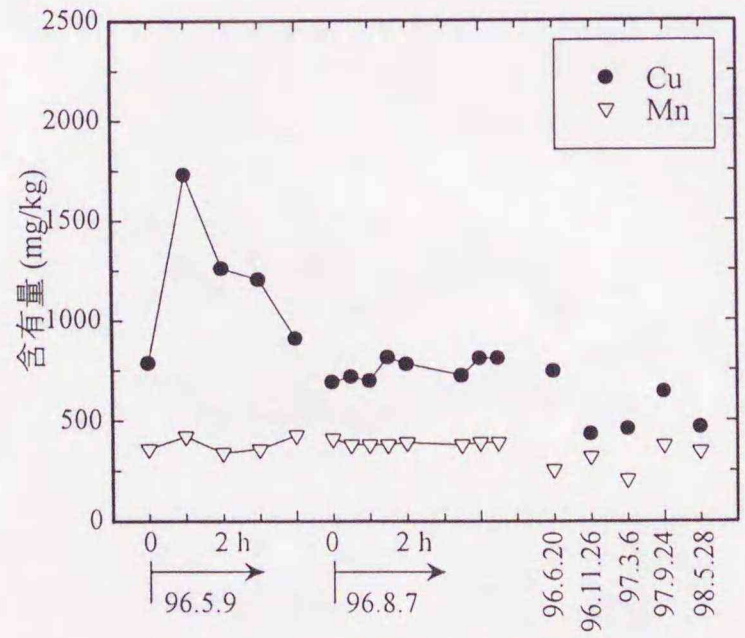
(b)　Al, Na, K 含有量の変動（施設H）



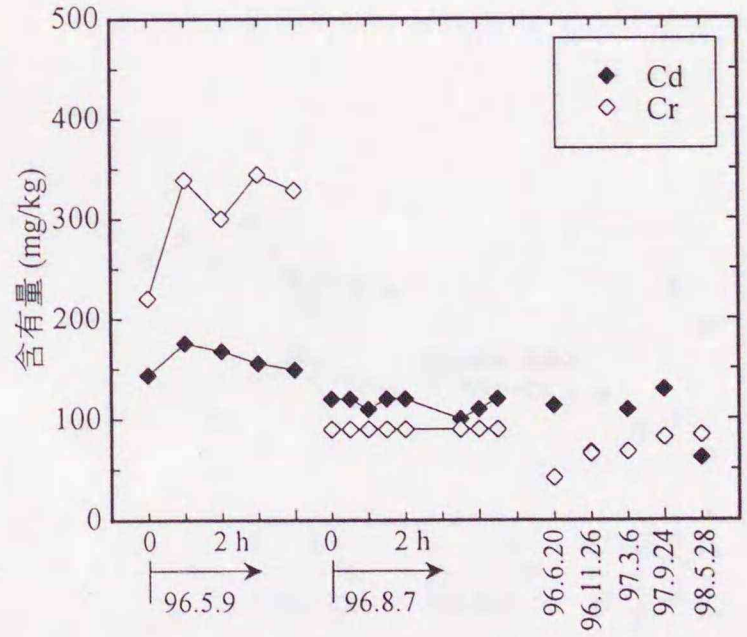
(c)　Mg, Zn, Fe 含有量の変動（施設H）



(d)　Pb 含有量の変動（施設H）

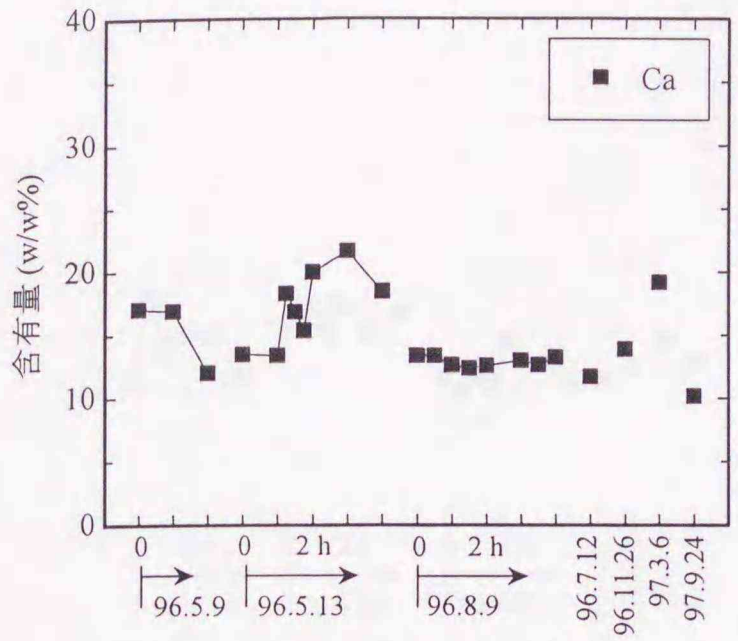


(e)　Cu, Mn 含有量の変動（施設H）

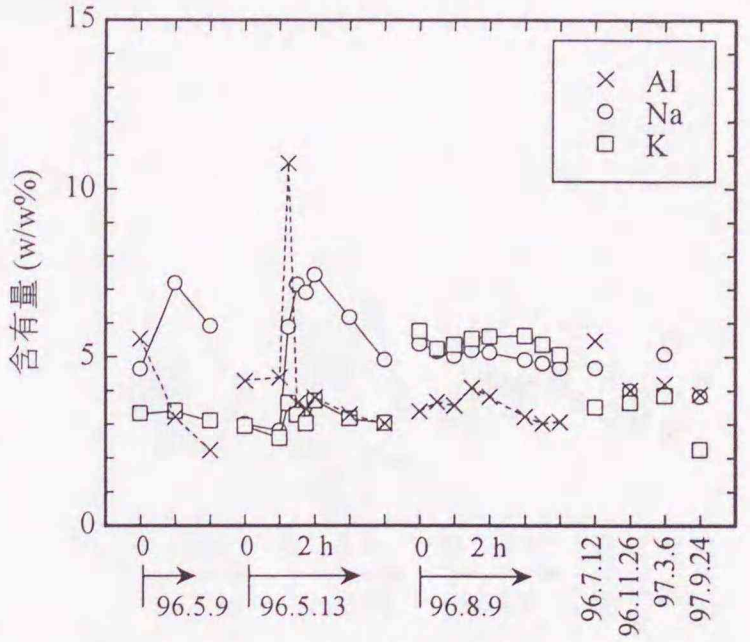


(f)　Cd, Cr 含有量の変動（施設H）

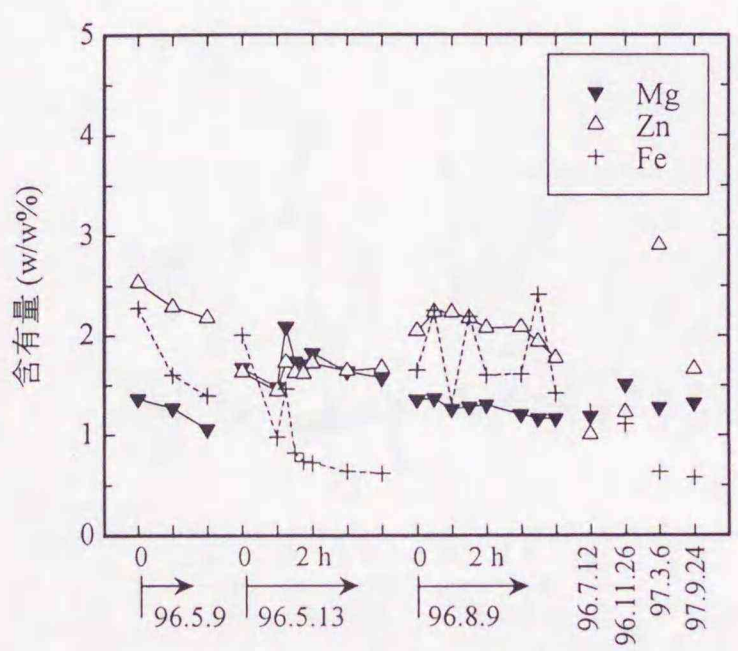
図 2.3　施設Hにおける金属含有量の経時変動



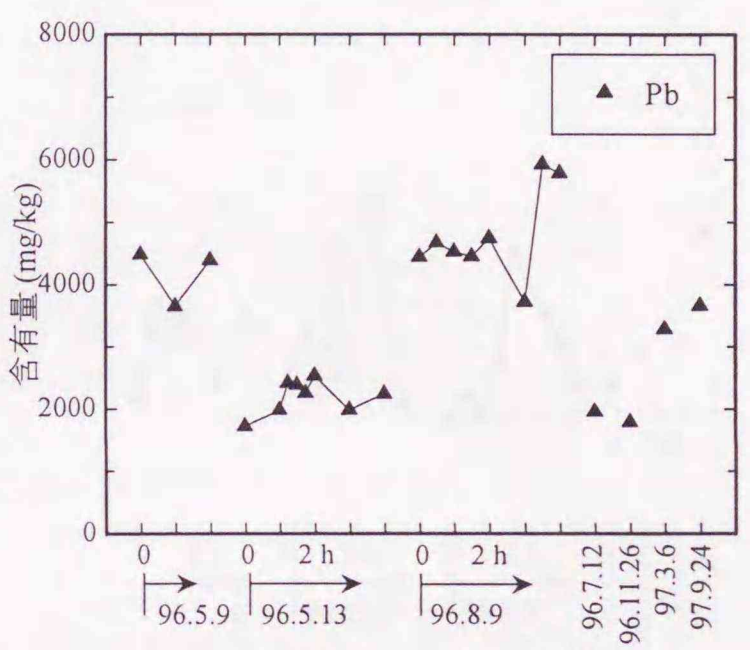
(a)　Ca 含有量の変動（施設K）



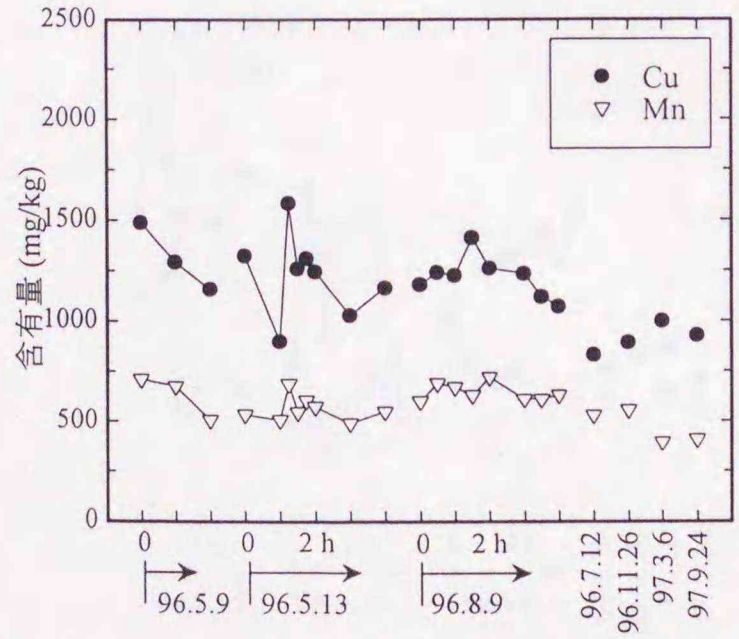
(b)　Al, Na, K 含有量の変動（施設K）



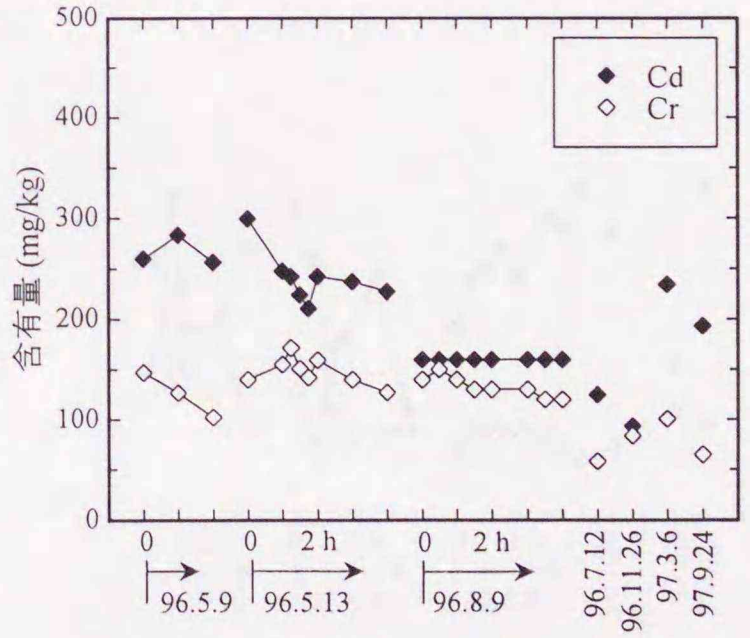
(c)　Mg, Zn, Fe 含有量の変動（施設K）



(d)　Pb 含有量の変動（施設K）

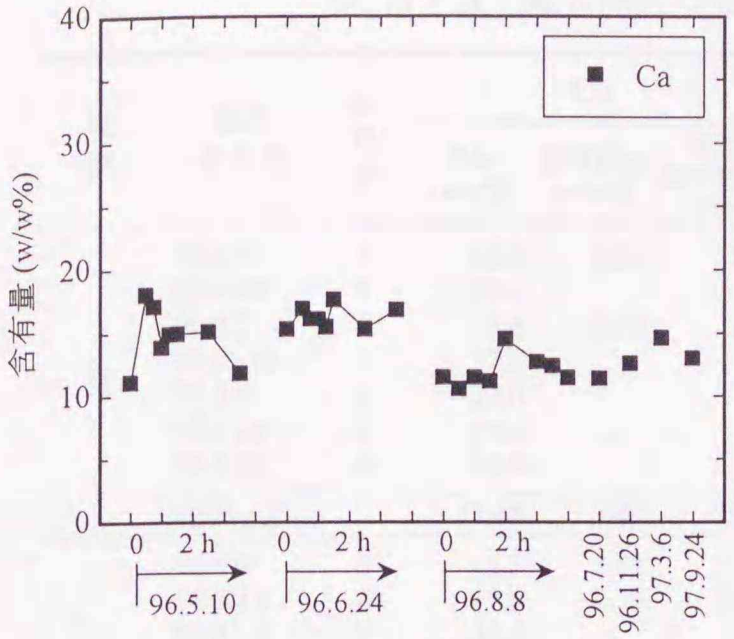


(e)　Cu, Mn 含有量の変動（施設K）

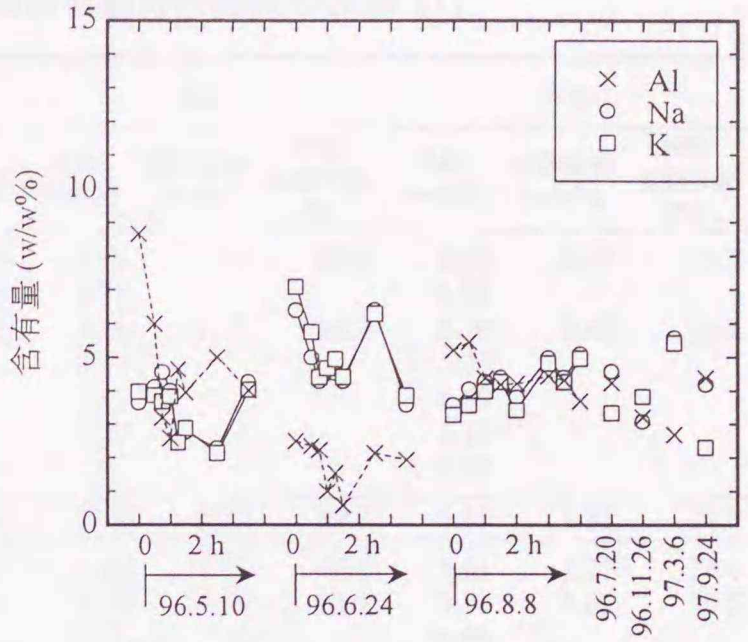


(f)　Cd, Cr 含有量の変動（施設K）

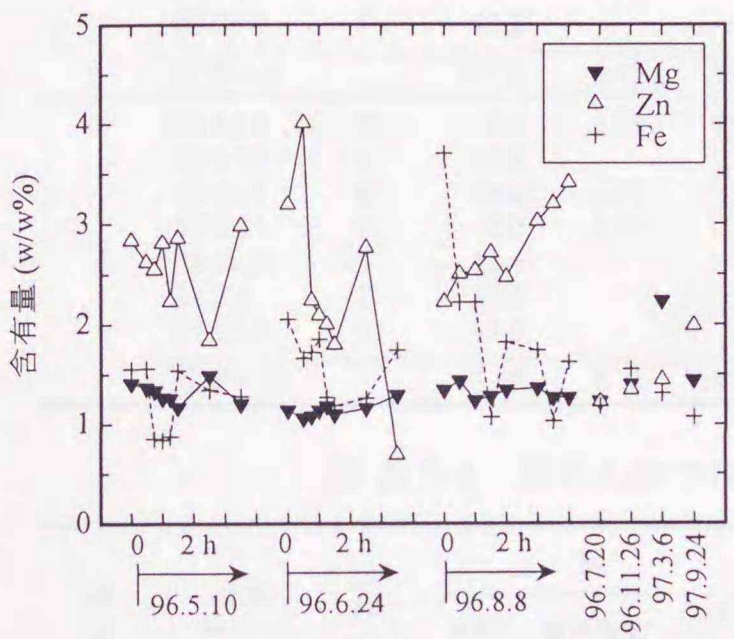
図 **2. 4**　施設**K**における金属含有量の経時変動



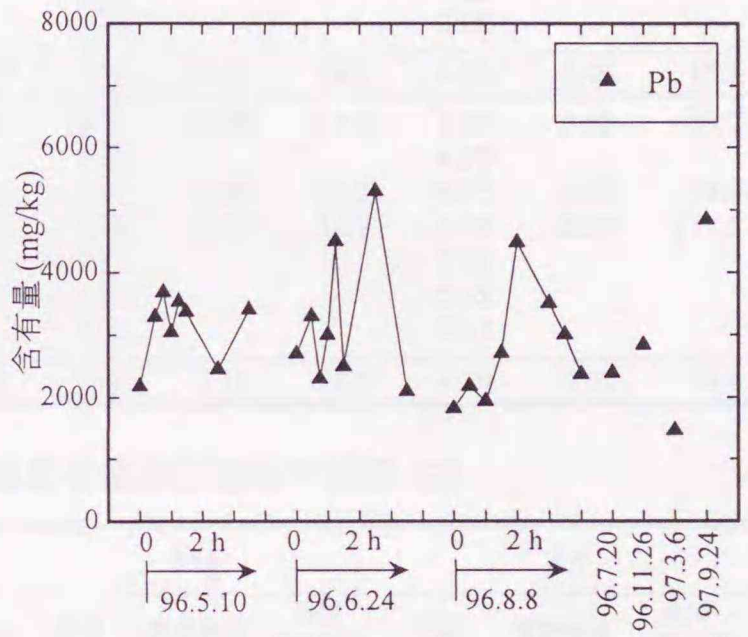
(a)　Ca 含有量の変動（施設S）



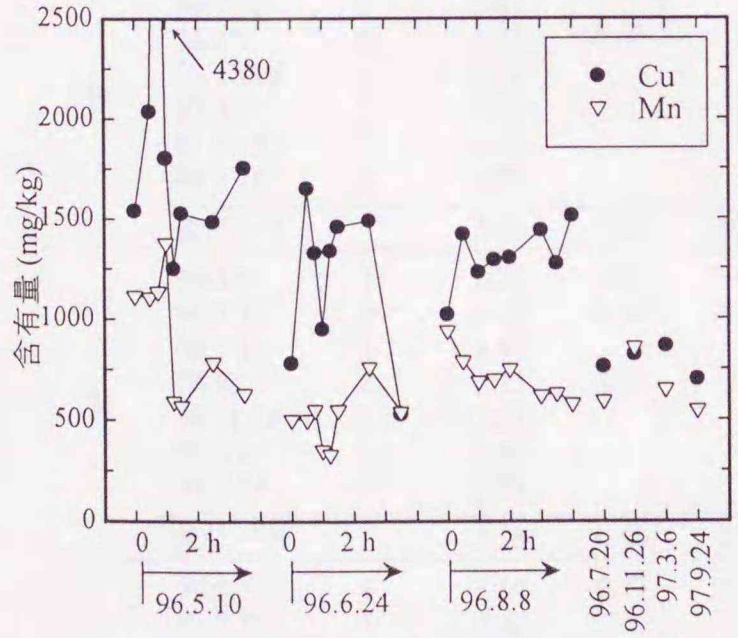
(b)　Al, Na, K 含有量の変動（施設S）



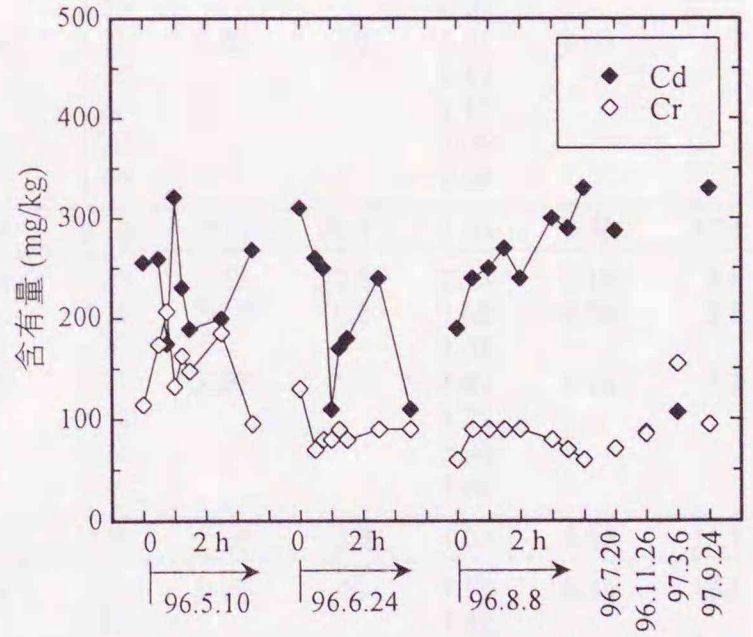
(c)　Mg, Zn, Fe 含有量の変動（施設S）



(d)　Pb 含有量の変動（施設S）



(e)　Cu, Mn 含有量の変動（施設S）



(f)　Cd, Cr 含有量の変動（施設S）

図 2.5　施設Sにおける金属含有量の経時変動

表 2.7-a　集じん灰の金属含有量分析結果の詳細 (1)

施設	採取年月日	試料数	Ca			Al			Na		
			平均 (w/w%)	標準偏差 (w/w%)	時間変動係数 (%)	平均 (w/w%)	標準偏差 (w/w%)	時間変動係数 (%)	平均 (w/w%)	標準偏差 (w/w%)	時間変動係数 (%)
H	96.5.9	5	22.1	4.89	22.1	3.19	1.79	56.2	6.92	2.54	36.7
	96.6.20	1	16.5			2.25			6.81		
	96.8.7	8	15.6	0.50	3.2	4.76	1.73	36.3	5.76	0.62	10.8
	96.11.26	1	17.3			3.22			5.37		
	97.3.6	1	23.0			3.17			6.59		
	97.9.24	1	14.6			3.63			5.13		
	98.5.28	1	14.4			5.31			2.57		
	全データ		17.65	3.49	19.8	3.65	1.05	28.7	5.59	1.51	27.0
K	96.5.9	3	15.3	2.87	18.7	3.66	1.70	46.5	5.91	1.27	21.6
	96.5.13	8	17.2	2.79	16.3	4.57	2.38	51.9	5.52	1.69	30.5
	96.7.12	1	11.7			5.47			4.66		
	96.8.9	8	12.9	0.36	2.8	3.47	0.35	10.0	5.02	0.22	4.3
	96.11.26	1	13.9			4.00			3.98		
	97.3.6	1	19.2			4.19			5.08		
	97.9.24	1	10.2			3.89			3.82		
	全データ		14.33	3.13	21.8	4.18	0.67	16.1	4.85	0.76	15.7
S	96.5.10	8	14.6	2.21	15.1	4.75	1.78	37.4	3.50	0.83	23.7
	96.6.20	1	11.4			4.23			4.57		
	96.6.24	8	16.2	0.79	4.9	1.77	0.64	36.2	4.85	0.95	19.7
	96.8.8	8	12.0	1.15	9.6	4.48	0.53	11.9	4.31	0.50	11.5
	96.11.26	1	12.6			3.21			3.08		
	97.3.6	1	14.6			2.69			5.58		
	97.9.24	1	13.0			4.38			4.17		
	全データ		13.49	1.71	12.6	3.64	1.11	30.5	4.29	0.83	19.4

表 2.7-b　集じん灰の金属含有量分析結果の詳細 (2)

施設	採取年月日	試料数	K			Mg			Zn		
			平均 (w/w%)	標準偏差 (w/w%)	時間変動係数 (%)	平均 (w/w%)	標準偏差 (w/w%)	時間変動係数 (%)	平均 (w/w%)	標準偏差 (w/w%)	時間変動係数 (%)
H	96.5.9	5	6.89	0.90	13.2	2.01	0.46	23.0	1.87	0.23	12.4
	96.6.20	1	5.61			1.03			0.89		
	96.8.7	8	7.03	0.66	9.4	1.29	0.03	2.0	0.91	0.06	6.7
	96.11.26	1	4.67			1.34			0.87		
	97.3.6	1	6.39			1.04			1.19		
	97.9.24	1	2.77			1.36			1.06		
	98.5.28	1	2.52			1.15			0.64		
	全データ		5.11	1.86	36.4	1.32	0.33	25.4	1.06	0.40	37.4
K	96.5.9	3	3.26	0.15	4.6	1.23	0.16	12.6	2.33	0.18	7.8
	96.5.13	8	3.16	0.34	10.7	1.71	0.17	10.0	1.63	0.08	5.1
	96.7.12	1	3.49			1.19			1.01		
	96.8.9	8	5.43	0.21	3.9	1.26	0.07	5.9	2.07	0.15	7.1
	96.11.26	1	3.63			1.51			1.23		
	97.3.6	1	3.84			1.28			2.90		
	97.9.24	1	2.24			1.32			1.66		
	全データ		3.58	0.96	26.9	1.36	0.19	13.8	1.83	0.65	35.7
S	96.5.10	8	3.34	0.70	21.1	1.31	0.10	7.7	2.59	0.36	13.8
	96.6.20	1	3.32			1.23			1.22		
	96.6.24	8	5.16	1.03	19.9	1.14	0.07	5.9	2.35	0.93	39.5
	96.8.8	8	4.05	0.59	14.5	1.32	0.06	4.7	2.76	0.38	13.9
	96.11.26	1	3.81			1.40			1.34		
	97.3.6	1	5.41			2.23			1.44		
	97.9.24	1	2.29			1.44			1.99		
	全データ		3.91	1.09	27.8	1.44	0.36	25.3	1.96	0.63	32.2

表 2.7-c　集じん灰の金属含有量分析結果の詳細 (3)

施設	採取年月日	試料数	Fe			Pb			Cu		
			平均 (w/w%)	標準偏差 (w/w%)	時間変動係数 (%)	平均 (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	時間変動係数 (%)	平均 (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	時間変動係数 (%)
H	1996.5.9	5	1.06	0.46	43.9	3500	680	19.6	1200	370	31.1
	1996.6.20	1	0.85			1300			750		
	1996.8.7	8	0.98	0.09	9.3	1400	140	10.1	760	50	6.6
	1996.11.26	1	0.81			1200			430		
	1997.3.6	1	0.41			550			460		
	1997.9.24	1	0.62			2300			640		
	1998.5.28	1	0.84			1700			470		
	全データ		0.80	0.22	27.5	1700	930	55.0	670	260	39.3
K	1996.5.9	3	1.76	0.46	26.1	4200	460	10.9	1300	170	12.6
	1996.5.13	8	1.00	0.46	45.8	2200	260	11.7	1200	190	15.7
	1996.7.12	1	1.23			2000			830		
	1996.8.9	8	1.80	0.39	21.6	4800	690	14.3	1200	95	7.8
	1996.11.26	1	1.11			1800			890		
	1997.3.6	1	0.63			3300			1000		
	1997.9.24	1	0.58			3700			930		
	全データ		1.16	0.49	42.1	3100	1200	37.5	1100	190	18.0
S	1996.5.10	8	1.23	0.31	24.8	3100	500	16.0	2000	940	47.5
	1996.6.20	1	1.18			2400			760		
	1996.6.24	8	1.59	0.29	18.5	3200	1100	32.8	1200	370	30.8
	1996.8.8	8	1.93	0.79	41.0	2800	840	30.5	1300	140	10.8
	1996.11.26	1	1.55			2800			800		
	1997.3.6	1	1.31			1500			870		
	1997.9.24	1	1.07			4800			700		
	全データ		1.41	0.30	21.1	2900	1000	34.5	1100	450	41.4

表 2.7-d　集じん灰の金属含有量分析結果の詳細 (4)

施設	採取年月日	試料数	Mn			Cd			Cr		
			平均 (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	時間変動係数 (%)	平均 (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	時間変動係数 (%)	平均 (mg/kg)	標準偏差 (mg/kg)	時間変動係数 (%)
H	1996.5.9	5	380	40	10.5	160	13	8.3	310	51	16.7
	1996.6.20	1	250			110			42		
	1996.8.7	8	390	10	2.5	120	7	6.1	93	3	2.9
	1996.11.26	1	320			67			66		
	1997.3.6	1	210			110			67		
	1997.9.24	1	380			130			82		
	1998.5.28	1	350			62			84		
	全データ		330	70	21.6	110	34	31.5	110	90	85.6
K	1996.5.9	3	630	110	17.1	270	15	5.4	130	23	18.0
	1996.5.13	8	560	58	10.3	240	25	10.2	150	13	8.7
	1996.7.12	1	530			130			58		
	1996.8.9	8	650	41	6.3	160	3	1.8	130	10	7.3
	1996.11.26	1	560			93			84		
	1997.3.6	1	390			230			100		
	1997.9.24	1	410			190			65		
	全データ		530	99	18.6	190	65	34.4	100	35	34.1
S	1996.5.10	8	910	290	31.4	240	45	19.1	150	35	22.8
	1996.6.20	1	590			290			71		
	1996.6.24	8	510	130	24.5	200	68	33.5	89	17	19.1
	1996.8.8	8	710	110	15.1	260	41	15.4	79	13	16.1
	1996.11.26	1	860			87			85		
	1997.3.6	1	650			110			160		
	1997.9.24	1	550			330			95		
	全データ		680	150	22.5	220	91	41.9	100	35	33.7

表 2.8　集じん灰試料の金属含有量分析結果（まとめ）

	単位*	H			K			S		
		平均	標準偏差	日間変動係数	平均	標準偏差	日間変動係数	平均	標準偏差	日間変動係数
Ca	w/w%	17.65	3.49	19.8	14.33	3.13	21.8	13.49	1.71	12.6
Al	w/w%	3.65	1.05	28.7	4.18	0.67	16.1	3.64	1.11	30.5
Na	w/w%	5.59	1.51	27.0	4.85	0.76	15.7	4.29	0.83	19.4
K	w/w%	5.11	1.86	36.4	3.58	0.96	26.9	3.91	1.09	27.8
Mg	w/w%	1.32	0.33	25.4	1.36	0.19	13.8	1.44	0.36	25.3
Zn	w/w%	1.06	0.40	37.4	1.83	0.65	35.7	1.96	0.63	32.2
Fe	w/w%	0.80	0.22	27.5	1.16	0.49	42.1	1.41	0.30	21.1
Pb	mg/kg	1699	934	55.0	3119	1169	37.5	2946	1019	34.6
Cu	mg/kg	669	263	39.3	1058	191	18.0	1090	451	41.4
Mn	mg/kg	325	70	21.6	532	99	18.6	684	154	22.5
Cd	mg/kg	108	34	31.5	188	65	34.4	217	91	41.9
Cr	mg/kg	105	90	85.6	102	35	34.1	104	35	33.7

注) 連続サンプリングの各採取日の平均値と大量サンプリングの結果より計算した。* 変動係数の単位は%。

動係数は採取日によって大きく異なり，40 %を越える場合もある。Mn は時間変動係数，日間変動係数ともに 20 %前後かそれ以下で（S-96.5.10 を除く）他の重金属元素と比べて小さい傾向にあった。以上のように，元素によって経時変動特性は異なっており，そのうち，Zn, Pb, Cd および Cr に関しては，採取日による組成変動は同一採取日内の変動に比べて大きい傾向のあることがわかった。

時間変動係数を施設間で比較すると，重金属元素（Zn, Fe, Pb, Cu, Mn, Cd および Cr）で時間変動係数が 30 %を越えたのは，施設 H：14 例中 2 例，施設 K：21 例中 1 例，施設 S：21 例中 8 例であり，施設 S で多い傾向が見られた。図 2. 3～5 を見てもわかるように，施設 S は重金属含有量の時間変動が他の 2 施設と比べて大きいようである。日間変動係数については施設間の違いは特に認められなかった。

このような変動の要因としては，焼却炉燃焼状態の変動や，焼却されるごみ質の曜日による変動等が考えられる。特に施設 K と S では可燃ごみに加えて粗大ごみ破砕可燃残渣も焼却しており，これらの焼却ごみへの混入量の違いが影響している可能性が考えられる。

(2)　集じん灰の元素組成と施設間の相違について

表 2. 8 を元に，集じん灰の元素組成について述べると，測定元素のうち含有量の最も多いのは Ca（13.5～17.7 w/w %）で，続いて，Al, Na, K, Mg, Zn, Fe が多く，1～5 w/w %前後を占めた。それ以外の金属は 1.0 w/w %以下と微量であった。溶出濃度が問題とされる Pb は施設 H で 1700 mg/kg，施設 K と S は 3000 mg/kg 前後であった。ただし，上で議論したように，これら元素組成の変動特性に注意する必要がある。

含有量の大小を施設間で比較すると，Ca 含有量は施設 H で 17.7 w/w %と最も高いが，重金属元素（Zn, Fe, Pb, Cu, Mn, Cd および Cr）では，Cr を除いて，施設 K と S の方が施設 H よりも高いことがわかる。このような傾向は，Ca に関しては消石灰吹き込み量が施設 H で最も多く，また重金属元素に関しては，施設 H では可燃ごみのみを焼却しているが，施設 K と S では粗大ごみ破砕可燃残渣を投入していることに関係していると思われる。（試料採取当時，A 市で

表 2.9　集じん灰の金属含有量の相関係数（データ数：69 個）

	Ca	Al	Na	K	Mg	Zn	Fe	Pb	Cu	Mn	Cd	Cr
Ca												
Al	-0.153											
Na	0.608**	-0.190										
K	0.327*	-0.151	0.564**									
Mg	0.478**	0.168	0.410**	0.039								
Zn	-0.145	-0.058	-0.097	-0.147	-0.106							
Fe	-0.439**	0.091	-0.324*	-0.074	-0.153	0.361						
Pb	-0.105	-0.219	-0.006	-0.073	-0.071	0.515**	0.264					
Cu	0.035	0.014	-0.072	-0.171	0.030	0.565**	0.092	0.371*				
Mn	-0.355*	0.228	-0.363*	-0.371	-0.037	0.487**	0.371*	0.281	0.628**			
Cd	-0.189	0.100	-0.104	-0.400**	-0.024	0.726**	0.190	0.296	0.385**	0.448**		
Cr	0.570**	0.033	0.294	0.216	0.651**	0.082	-0.122	0.273	0.308*	0.036	0.006	

**：有意水準 0.1 %で相関あり。*：有意水準 1 %で相関あり。

はテレビ等の大型家電製品を粗大ごみとして回収しており，これらの破砕可燃残渣中には重金属を多く含む電子基板やガラス等が相当量混入すると報告されている[3-4]。）

(3)　各元素間の相関関係

元素ごとの含有量の類似性を把握するために，表 2. 9 に元素間の相関係数を求めた。この表から，Ca, Na, K および Mg は互いに正の相関を持ち（K－Mg を除く），また重金属元素では，Zn は Pb, Cu, Mn および Cd と，さらに Cu は Pb, Mn, Cd および Cr と正の相関を持つことがわかった。その他にも，Fe と Mn は互いに正の相関があり，これらは Ca と Na に対しては負の相関を持つことがわかった（いずれも有意水準 1 %以上）。このように元素組成に相関が見られる要因としては，焼却ごみ中に，これらの金属含有量の共通して高い物質が投入されていること等が考えられる。このような相関性に注目することは，ある有害金属の集じん灰中含有量を低減しようとする場合において，由来となる焼却ごみを特定する際などに参考になると思われる。

2－4　環境庁告示 13 号溶出試験

2-4-1　試験方法

3 L 容量のガラス製三角フラスコに蒸留水と試料をそれぞれ 500 mL と 50 g 入れて混合し（これを液固比 10 mL/g と呼ぶ），常温・常圧で振とう強度 200 回/min，振幅 4～5 cm で 6 時間連続振とうを行った。続いて 1 μm グラスファイバーでろ過し，得られた溶出液について各種測定を行った。測定項目と定量方法は以下の通りである。分析装置とその定量下限値はそれぞれ表 2. 5 および 2. 6 を参照のこと。

Na, K：フレーム光度法
Ca, Mg, Zn：フレーム原子吸光法
Al, Fe, Cu, Mn, Cr, Pb, Cd：電気加熱原子吸光法
Hg：還元気化式原子吸光法
SO_4^{2-}, Cl^-：イオンクロマトグラフ
pH：pH メーター

2-4-2　結果と考察

(1)　溶出濃度の経時変動特性

図 2. 6〜2. 8 に，試験結果を施設・元素ごとに示す。図では，同一日内の連続サンプリング結果は採取時間間隔に従って直線で結んだ。これらの図から，溶出濃度は採取日や採取時刻によって異なり，Mg や Cr 等では特異的に高濃度を示す場合のあることがわかる。

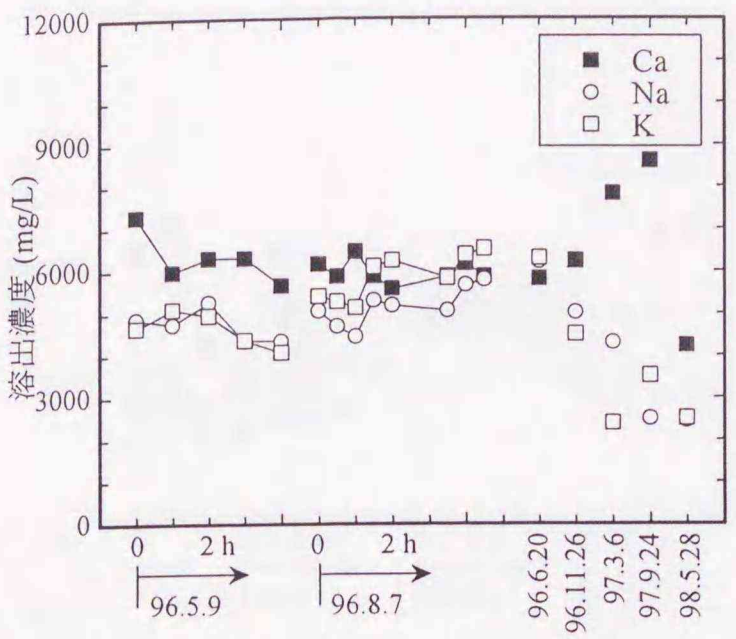
そこで表 2. 10 に，溶出試験結果を採取日ごとに示す。連続サンプリングでは採取日ごとに算術平均，標準偏差および変動係数（時間変動係数）を計算した。さらに，連続サンプリングの平均値と大量サンプリングの測定値より，全データのまとめとして平均値，標準偏差および変動係数（日間変動係数）を元素ごとに示した。Mn, Cd および Cr は定量下限以下のデータを含むため，データ範囲を示した。また, Hg, Cl^-および SO_4^{2-}は一部の試料のみ測定を行ったため，測定値のみ示した。表 2. 11 は，表 2. 10 の全データを施設ごとにまとめたものである。Mn, Cd, Cr, Hg, Cl^-および SO_4^{2-}は上述と同様の理由により，測定を行った試料を対象に，データ範囲と，定量下限以下のデータ割合を示した。

表 2. 10 より，Ca, Na および K は，いずれの施設においても時間変動係数より日間変動係数の大きいことがわかる。特に Ca の日間変動係数は施設 K と S で 50 %を越えており，採取日による変動が大きい。Al は，施設 H で時間・日間変動係数ともに 20 %前後，施設 K と S ではこれよりもやや高く，30〜50 %の場合も見られた。Mg は日間変動係数 50 %を越える場合が見られるが，図 2. 6〜2. 8 を見るとわかるように，これらは特異的に高濃度の場合を含むためである（H-96.5.9, K-96.5.13, および S-96.8.8）。これらの特異値は，Mg^{2+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度曲線は pH の低下に伴い急激に上昇することかが原因として考えられるが（付図 10 参照），特異値を示した試料のうち pH の特に異なるのは S-96.8.8 のみであり（pH 10.6 に対して，同日のその他の試料は 11.5〜12.3），他の測定値についての要因は不明であった。重金属元素では，Zn は S-96.8.8 を除いて時間・日間変動係数ともに 20 %前後であった。Fe, Pb および Cu は日間・時間変動係数ともに 30 %を越える場合が多い。ただし施設 H の Pb と Cu の日間変動係数は 20 %以下となっており，比較的安定していた。Mn, Cd および Cr は定量下限以下の場合が多く変動は不明であった。

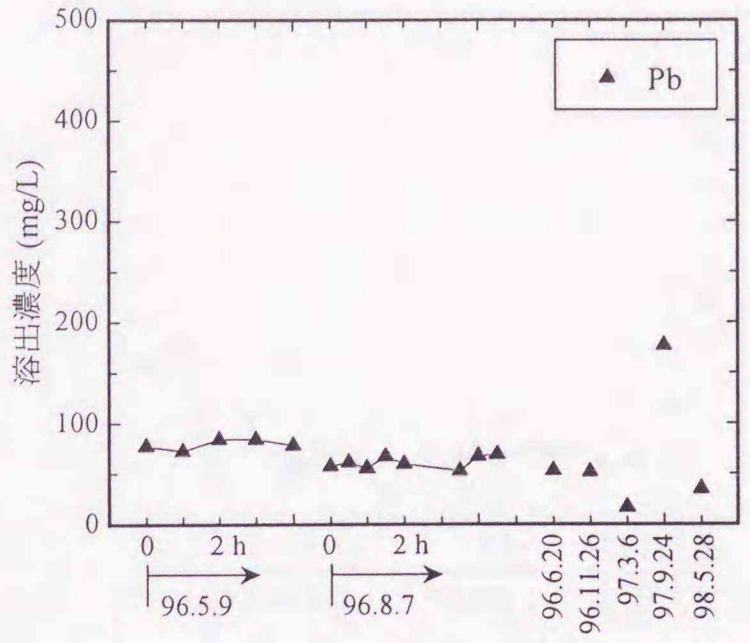
以上のように，溶出濃度の経時変動特性は，特異的に高いデータを含む場合等あり，これらは含有量変動と比べて大きい傾向にあった。

(2)　埋立判定基準との比較

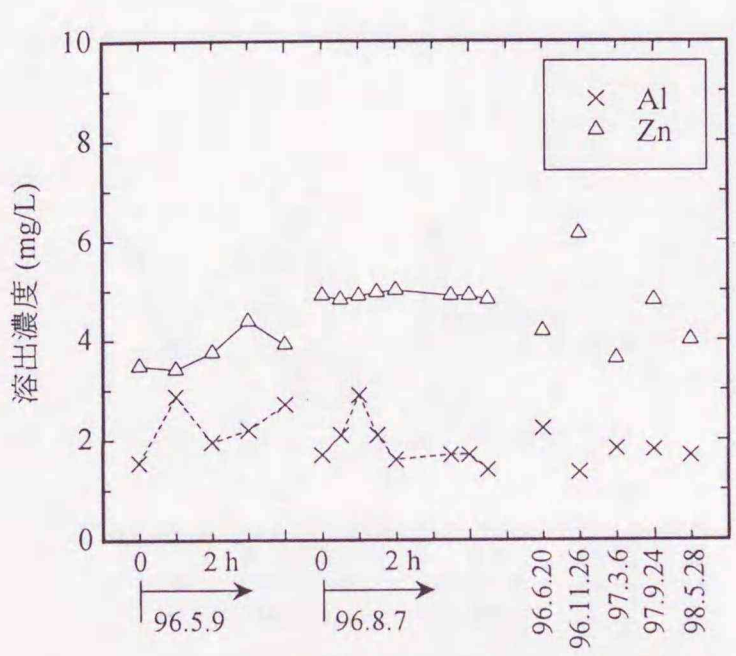
測定項目のうち Pb, Cd, Cr, および Hg については埋立判定基準が設定されている（表 1. 8 参照)。これと表 2. 10 の溶出試験結果を比較すると, Pb は, 全ての施設・採取日で判定基準 0.3 mg/L を 50 倍以上超過している。Cd と Cr は判定基準（それぞれ 0.3 および 1.5 mg/L, ただし Cr は六価クロムとして）を超過する試料は見られず，それぞれ最大濃度は 0.08 および 0.18 mg/L であった。Hg については，測定を行った 6 試料中 1 試料で基準値 0.005 mg/L をわずかに超えた（H-97.3.6，溶出濃度 0.0068 mg/L)。以上の結果より Pb 溶出濃度が埋立判定基準と比べて非常に高いことから，キレート処理等の重金属溶出抑制処理においては，特に Pb 溶出を十分に抑制することが必要である。



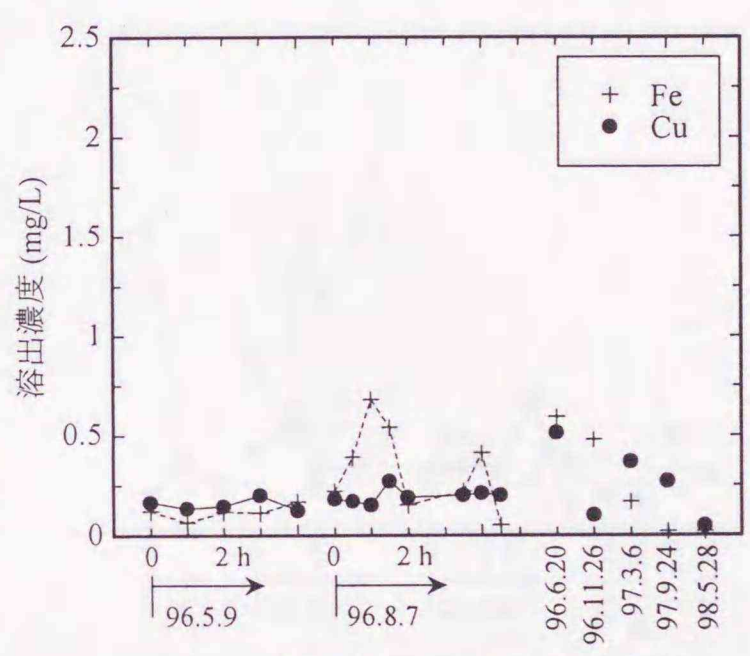
(a) Ca, Na, K 溶出濃度の変動（施設H）



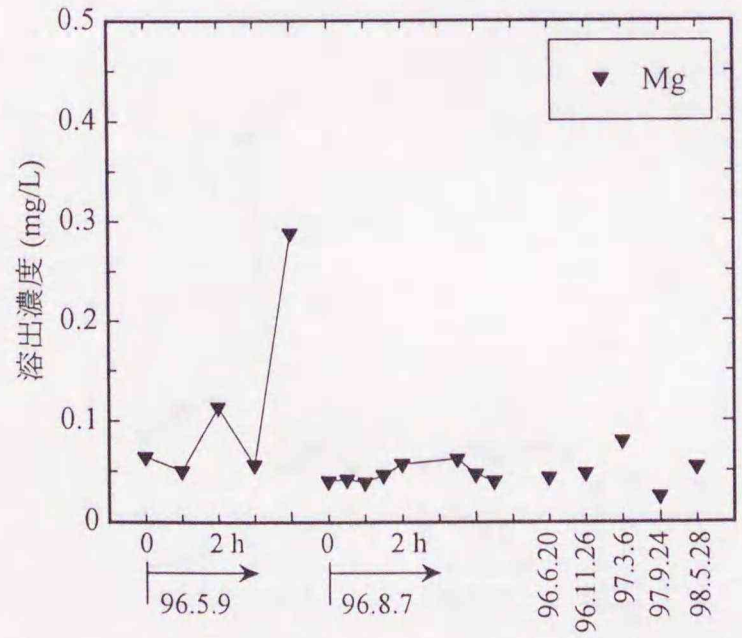
(b) Cu, Mn 溶出濃度の変動（施設H）



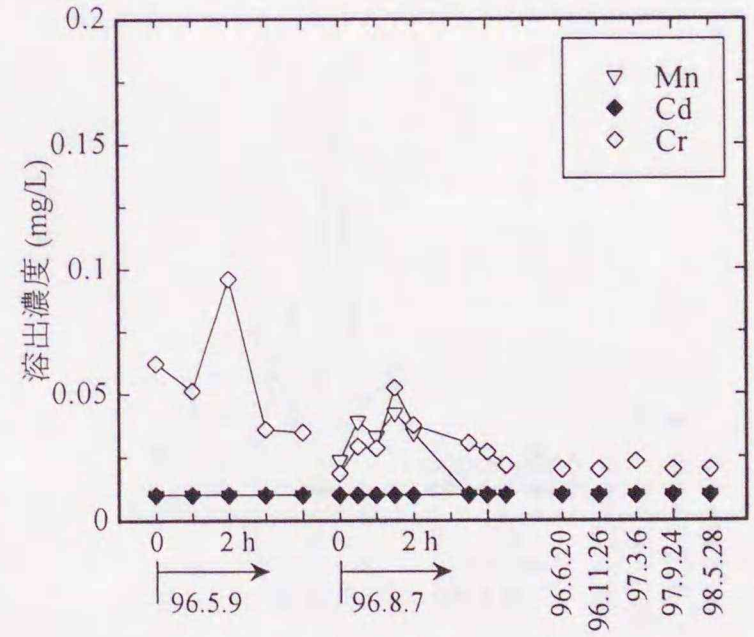
(c) Al, Zn 溶出濃度の変動（施設H）



(d) Pb 溶出濃度の変動（施設H）

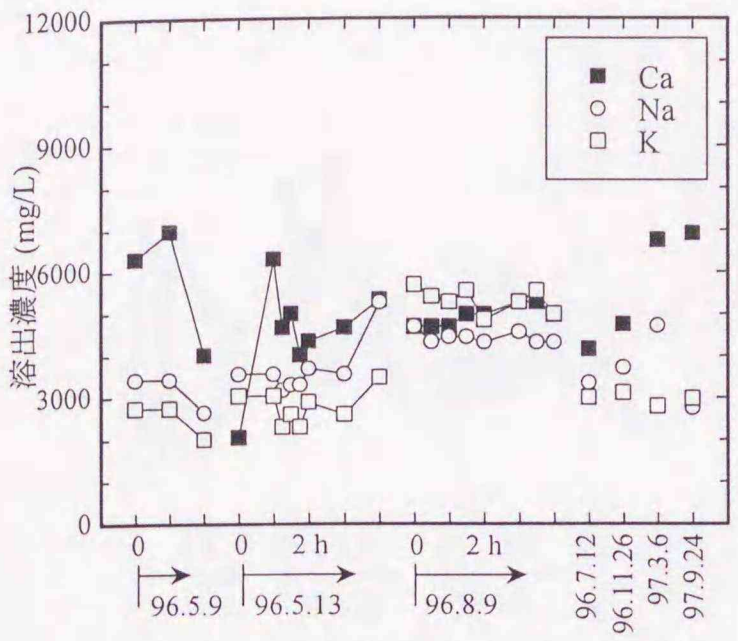


(e) Mg, Zn, Fe 溶出濃度の変動（施設H）

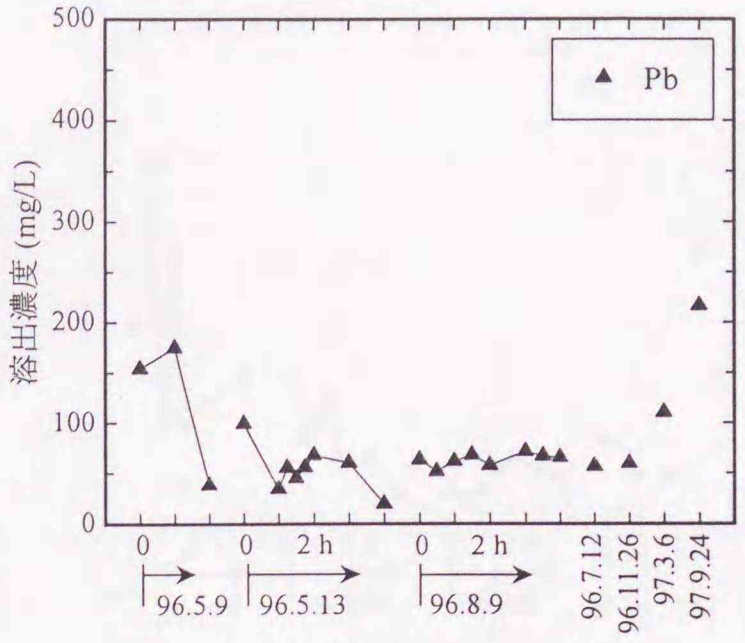


(f) Cd, Cr 溶出濃度の変動（施設H）

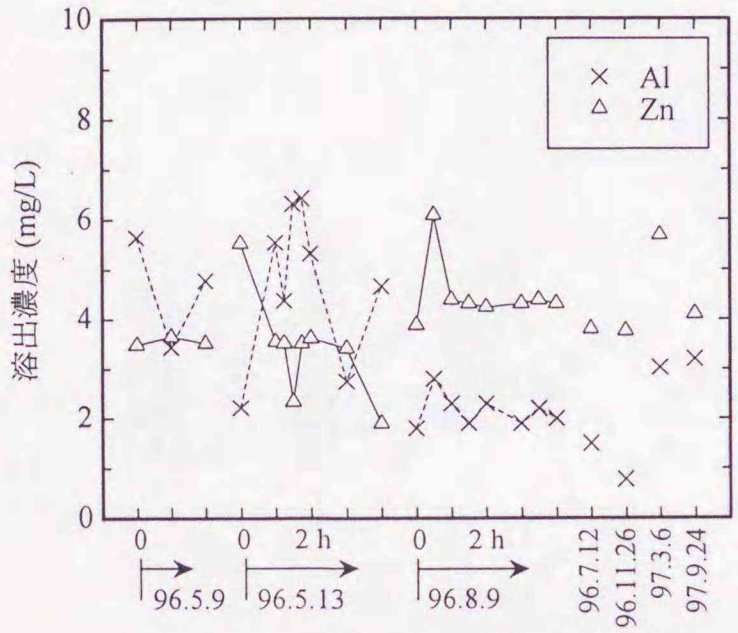
図 2.6　施設**H**における金属溶出濃度の経時変動



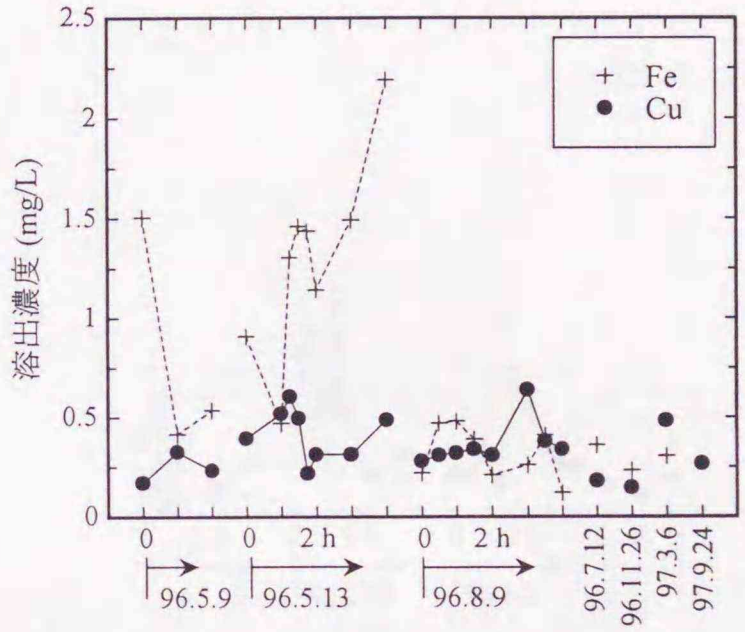
(a)　Ca, Na, K 溶出濃度の変動（施設K）



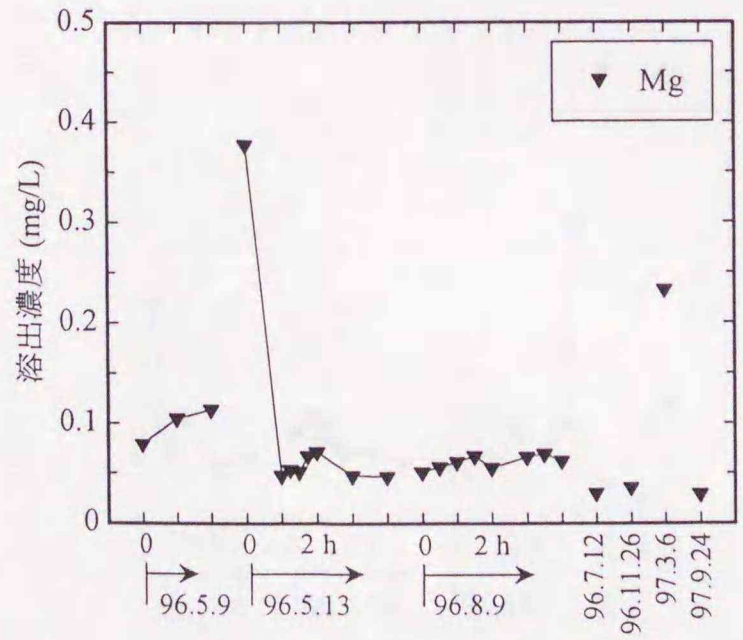
(b)　Pb 溶出濃度の変動（施設K）



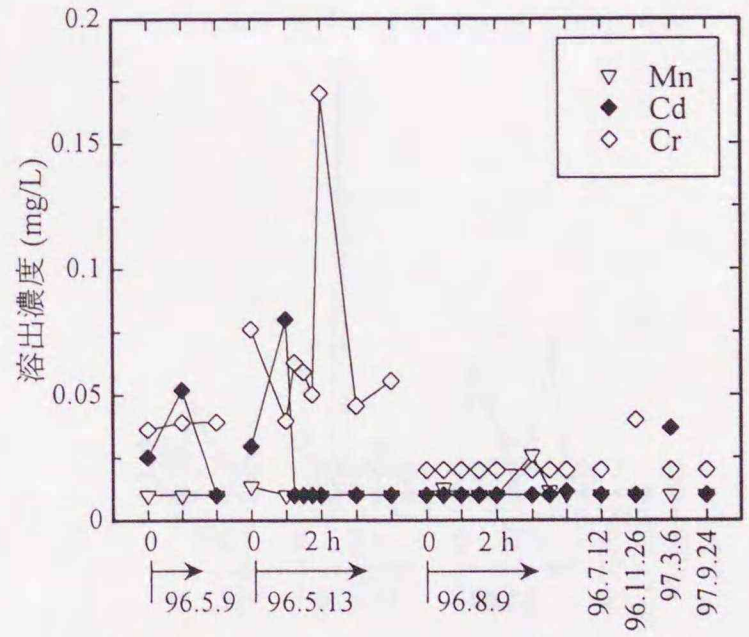
(c)　Al, Zn 溶出濃度の変動（施設K）



(d)　Fe, Cu 溶出濃度の変動（施設K）

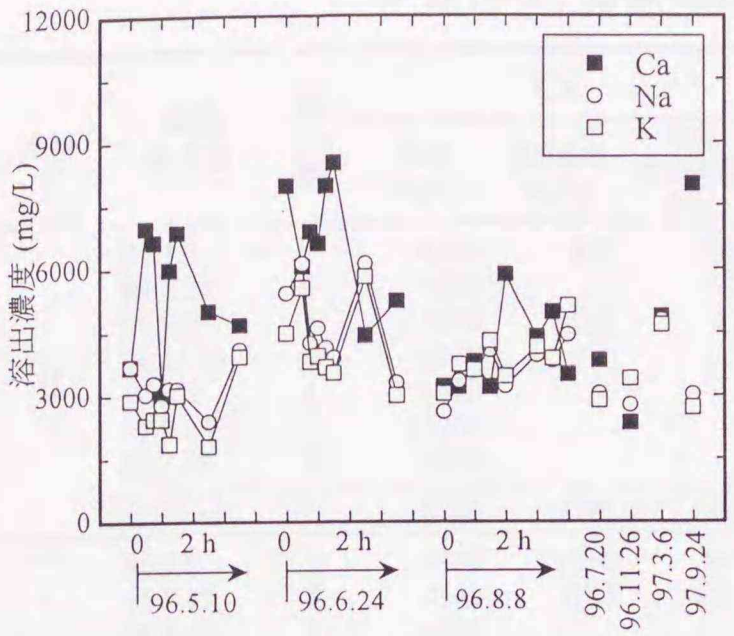


(e)　Mg 溶出濃度の変動（施設K）

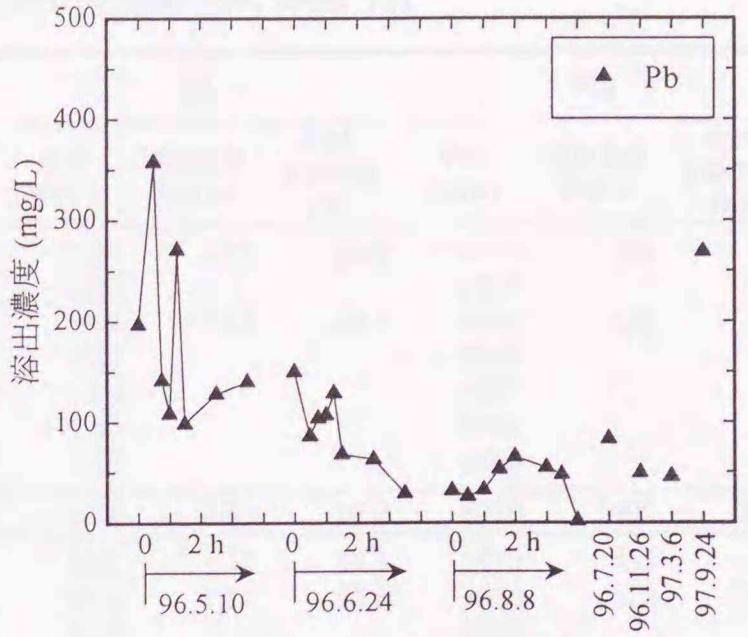


(f)　Mn, Cd, Cr 溶出濃度の変動（施設K）

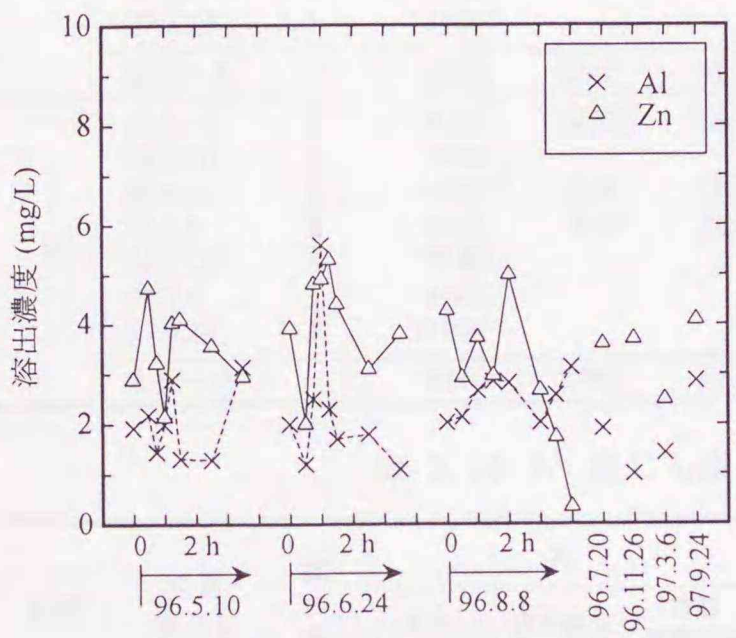
図 2.7　施設Kにおける金属溶出濃度の経時変動



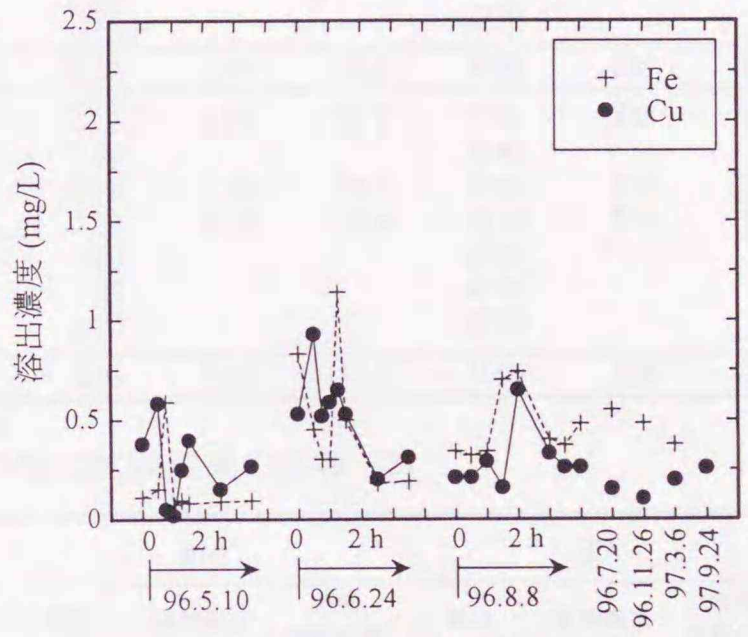
(a)　Ca, Na, K 溶出濃度の変動（施設S）



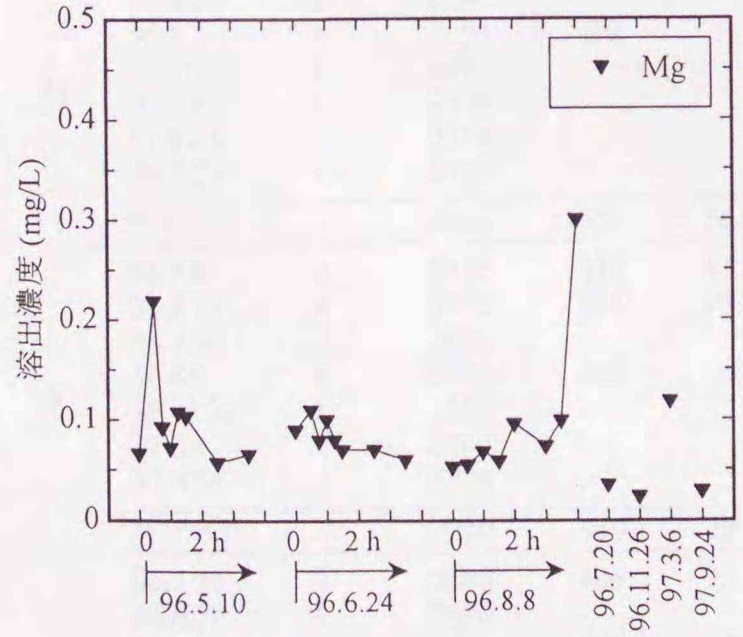
(b)　Pb 溶出濃度の変動（施設S）



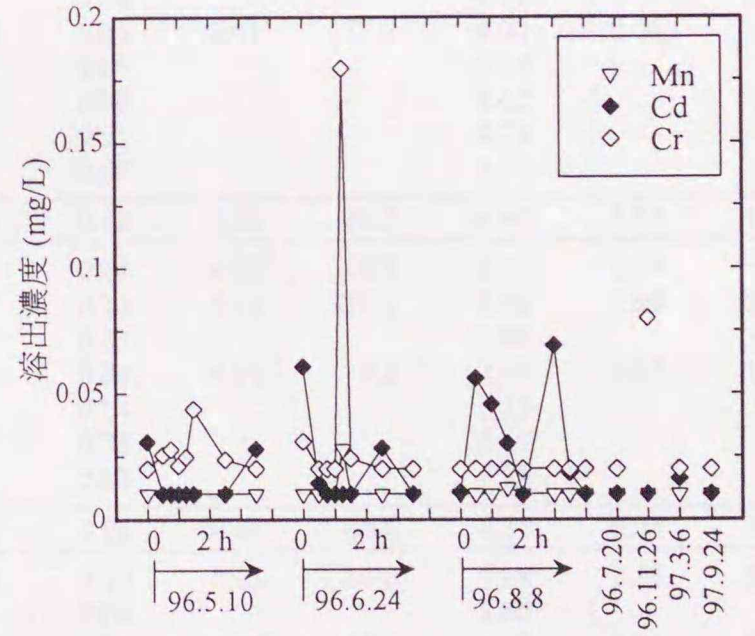
(c)　Al, Zn 溶出濃度の変動（施設S）



(d)　Fe, Cu 溶出濃度の変動（施設S）



(e)　Mg 溶出濃度の変動（施設S）



(f)　Mn, Cd, Cr 溶出濃度の変動（施設S）

図 2.8　施設Sにおける金属溶出濃度の経時変動

表 2. 10- a　集じん灰の溶出試験結果の詳細 (1)

施設	採取年月日	試料数	Ca			Al			Na		
			平均 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	時間変動係数 (%)	平均 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	時間変動係数 (%)	平均 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	時間変動係数 (%)
H	96.5.9	5	6300	612	9.7	2.26	0.55	24.2	4710	386	8.2
	96.6.20	1	5800			2.23			6210		
	96.8.7	8	5970	253	4.2	1.90	0.44	23.1	5140	421	8.2
	96.11.26	1	6230			1.35			5010		
	97.3.6	1	7810			1.83			4300		
	97.9.24	1	11200			1.80			2500		
	98.5.28	1	4230			1.68			2440		
	全データ		6790	2196	32.4	1.86	0.32	16.9	4330	1400	32.2
K	96.5.9	3	5760	1550	26.9	4.62	1.11	24.1	3170	453	14.3
	96.5.13	8	4540	1150	25.2	4.70	1.45	30.8	3670	622	16.9
	96.7.12	1	4160			1.50			3360		
	96.8.9	8	4940	230	4.7	2.15	0.30	14.1	4430	128	2.9
	96.11.26	1	4750			0.78			3710		
	97.3.6	1	6750			3.03			4710		
	97.9.24	1	13400			3.20			2750		
	全データ		6330	3240	51.2	2.85	1.49	52.2	3680	689	18.7
S	96.5.10	8	5350	1400	26.1	2.02	0.65	32.3	3200	488	15.3
	96.6.20	1	3830			1.92			3040		
	96.6.24	8	6700	1330	19.9	2.28	1.34	58.7	4720	979	20.7
	96.8.8	8	4020	918	22.8	2.54	0.39	15.4	3630	534	14.7
	96.11.26	1	2340			1.00			2780		
	97.3.6	1	4860			1.42			4770		
	97.9.24	1	11000			2.87			3020		
	全データ		5440	2790	51.3	2.01	0.64	31.9	3600	828	23.0

表 2. 10- b　集じん灰の溶出試験結果の詳細 (2)

施設	採取年月日	試料数	K			Mg			Zn		
			平均 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	時間変動係数 (%)	平均 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	時間変動係数 (%)	平均 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	時間変動係数 (%)
H	96.5.9	5	4620	421	9.1	0.11	0.10	87.4	3.79	0.39	10.3
	96.6.20	1	6290			0.04			4.17		
	96.8.7	8	5850	499	8.5	0.05	0.01	17.0	4.90	0.06	1.2
	96.11.26	1	4490			0.05			6.14		
	97.3.6	1	2390			0.08			3.62		
	97.9.24	1	3510			0.03			4.79		
	98.5.28	1	2510			0.05			4.00		
	全データ		4240	1530	36.0	0.06	0.03	49.7	4.49	0.87	19.4
K	96.5.9	3	2490	425	17.0	0.10	0.02	18.1	3.55	0.09	2.5
	96.5.13	8	2770	381	13.7	0.10	0.11	112.1	3.42	1.00	29.2
	96.7.12	1	3000			0.03			3.80		
	96.8.9	8	5310	268	5.0	0.06	0.01	9.8	4.49	0.62	13.9
	96.11.26	1	3120			0.04			3.76		
	97.3.6	1	2790			0.23			5.69		
	97.9.24	1	2970			0.03			4.10		
	全データ		3210	950	29.6	0.08	0.07	86.6	4.11	0.78	18.9
S	96.5.10	8	2580	645	25.0	0.10	0.05	50.0	3.44	0.77	22.4
	96.6.20	1	2880			0.04			3.60		
	96.6.24	8	4210	926	22.0	0.08	0.02	18.9	4.03	1.01	25.1
	96.8.8	8	3910	588	15.0	0.10	0.08	76.5	2.96	1.37	46.2
	96.11.26	1	3390			0.02			3.70		
	97.3.6	1	4660			0.12			2.49		
	97.9.24	1	2710			0.03			4.08		
	全データ		3480	805	23.2	0.07	0.04	56.2	3.47	0.57	16.5

表 2. 10- c　集じん灰の溶出試験結果の詳細 (3)

施設	採取年月日	試料数	Fe			Pb			Cu		
			平均 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	時間変動係数 (%)	平均 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	時間変動係数 (%)	平均 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	時間変動係数 (%)
H	1996.5.9	5	0.12	0.04	31.9	79.5	5.03	6.3	0.15	0.03	19.5
	1996.6.20	1	0.59			53.0			0.51		
	1996.8.7	8	0.33	0.20	59.4	61.5	5.61	9.1	0.20	0.03	16.9
	1996.11.26	1	0.48			52.0			0.10		
	1997.3.6	1	0.17			16.7			0.37		
	1997.9.24	1	NM			176.8			0.27		
	1998.5.28	1	NM			35.0			0.05		
	全データ		0.34	0.20	59.8	67.8	52.0	76.6	0.24	0.16	68.8
K	1996.5.9	3	0.82	0.60	73.0	122.7	73.55	59.9	0.24	0.08	31.6
	1996.5.13	8	1.30	0.47	35.9	54.9	22.22	40.5	0.42	0.12	29.1
	1996.7.12	1	0.36			57.0			0.18		
	1996.8.9	8	0.32	0.13	39.3	63.4	5.85	9.2	0.37	0.11	29.4
	1996.11.26	1	0.23			59.7			0.15		
	1997.3.6	1	0.30			110.4			0.48		
	1997.9.24	1	NM			216.7			0.27		
	全データ		0.56	0.42	75.7	97.8	59.2	60.6	0.30	0.13	41.6
S	1996.5.10	8	0.16	0.16	102.0	180.4	84.66	46.9	0.30	0.16	54.8
	1996.6.20	1	0.55			83.3			0.15		
	1996.6.24	8	0.49	0.32	65.0	92.0	36.27	39.4	0.53	0.20	38.4
	1996.8.8	8	0.46	0.16	34.0	39.0	19.06	48.9	0.30	0.15	50.3
	1996.11.26	1	0.48			49.3			0.10		
	1997.3.6	1	0.37			45.5			0.20		
	1997.9.24	1	NM			268.4			0.26		
	全データ		0.42	0.14	33.2	108.3	85.6	79.1	0.26	0.14	53.0

表 2. 10- d　集じん灰の溶出試験結果の詳細 (4)

施設	採取年月日	試料数	Mn	Cd	Cr	Hg	Cl^-	SO_4^{2-}	pH
			(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	μg/L	(mg/L)	(mg/L)	
H	1996.5.9	5	<0.005	<0.01	0.06	NM	NM	NM	12.2
	1996.6.20	1	<0.005	<0.01	<0.02	NM	23900	NM	11.9
	1996.8.7	8	<0.005-0.04	<0.01	0.03	NM	NM	NM	11.6
	1996.11.26	1	<0.005	<0.01	<0.02	NM	22400	NM	12.4
	1997.3.6	1	<0.005	<0.01	0.02	6.8	NM	NM	12.3
	1997.9.24	1	<0.005	<0.01	<0.02	1.6	17800	1370	12.0
	1998.5.28	1	<0.005	<0.01	<0.02	NM	16400	NM	12.3
K	1996.5.9	3	<0.005	<0.01-0.05	0.04	NM	NM	NM	12.5
	1996.5.13	8	<0.005-0.01	<0.01-0.08	0.07	NM	NM	NM	12.4
	1996.7.12	1	<0.005	<0.01	<0.02	NM	15600	NM	12.0
	1996.8.9	8	<0.005-0.03	<0.01-0.01	<0.02	NM	NM	NM	11.8
	1996.11.26	1	<0.005	<0.01	0.04	NM	15700	NM	12.5
	1997.3.6	1	<0.005	0.04	<0.02	0.95	NM	NM	12.3
	1997.9.24	1	<0.005	<0.01	<0.02	1.8	13800	1560	12.0
S	1996.5.10	8	<0.005	<0.01-0.03	<0.02-0.04	NM	NM	NM	12.3
	1996.6.20	1	<0.005	<0.01	<0.02	NM	13100	NM	12.0
	1996.6.24	8	<0.005-0.03	<0.01-0.06	<0.02-0.18	NM	NM	NM	11.8
	1996.8.8	8	<0.005-0.01	<0.01-0.07	<0.02	NM	NM	NM	11.9
	1996.11.26	1	<0.005	<0.01	0.08	NM	9040	NM	12.7
	1997.3.6	1	<0.005	0.02	<0.02	2.8	NM	NM	12.3
	1997.9.24	1	<0.005	<0.01	<0.02	0.95	14400	2170	12.0

注）Mn, Cd および Cr の連続サンプリングデータは定量下限を含むためデータ範囲を示した。NM：測定せず。

表 2. 11　集じん灰試料の告示 13 号法溶出試験結果のまとめ

	単位*	H			K			S		
		平均	標準偏差	日間変動係数	平均	標準偏差	日間変動係数	平均	標準偏差	日間変動係数
Ca	mg/L	6790	2200	32.4	6330	3240	51.2	5440	2790	51.3
Al	mg/L	1.86	0.32	16.9	2.85	1.49	52.2	2.01	0.64	31.9
Na	mg/L	4330	1400	32.2	3680	689	18.7	3600	828	23.0
K	mg/L	4240	1530	36.0	3210	950	29.6	3480	805	23.2
Mg	mg/L	0.06	0.03	49.7	0.08	0.07	86.6	0.07	0.04	56.2
Zn	mg/L	4.49	0.87	19.4	4.11	0.78	18.9	3.47	0.57	16.5
Fe	mg/L	0.34	0.20	59.8	0.56	0.42	75.7	0.42	0.14	33.2
Pb	mg/L	67.8	52.0	76.6	97.8	59.2	60.6	108	85.6	79.1
Cu	mg/L	0.24	0.16	68.8	0.30	0.13	41.6	0.26	0.14	53.0
		データ範囲		ND(%)	データ範囲		ND(%)	データ範囲		ND(%)
Mn	mg/L	<0.005	～0.04	72.2	<0.005	～0.03	75.0	<0.005	～0.03	89.3
Cd	mg/L	<0.01		100.0	<0.01	～0.08	70.8	<0.01	～0.07	53.6
Cr	mg/L	<0.02	～0.06	22.2	<0.02	～0.07	45.8	<0.02	～0.18	64.3
		データ範囲		測定数	データ範囲		測定数	データ範囲		測定数
Hg	μg/L	1.6	～6.8	2	0.95	～1.8	2	0.95	～2.8	2
Cl^-	mg/L	16400	～23900	4	13800	～15700	3	9040	～14400	3
SO_4^{2-}	mg/L	1370		1	1560		1	2170		1

注) 連続サンプリングの各採取日の平均値と大量サンプリングの結果より計算した。* 変動係数の単位は%。ただし Mn, Cd および Cr は定量下限以下のケースが多いためデータ範囲と不検出データ割合（ND(%)）を示した。Hg, Cl^-, SO_4^{2-}は一部の試料のみ測定を行ったためデータ範囲と測定数を示した。

(3)　集じん灰溶出液組成について

表 2. 11 を基に集じん灰溶出液の組成について述べる。最も高濃度であるのは Cl^- で（測定数は少ないが）15000 mg/L 前後の溶出濃度であった。次いで Ca, Na, K および SO_4^{2-} の順に高く，1000～7000 mg/L であった。続いて，Pb 溶出濃度が 100 mg/L 前後と高く，それ以外は 1 mg/L 未満であった。溶出液 pH は 12 前後の高アルカリ性であった。IC 濃度は，一部の試料をろ過後直ちに測定したところ，2～5 mg/L であった。以上の結果より溶出液のイオン強度を式(a-37)を用いて概算すると 1.0～1.5 mol/L の範囲であり，式(a-35)によって計算される活量係数は，1 価と 2 価のイオンでそれぞれ 0.70～0.75 および 0.24～0.31 であった。以後の，飽和溶解度計算値と実測濃度との比較では，集じん灰溶出液のイオン強度を 1.0 mol/L として計算を行った。

(4)　各金属の溶出率と飽和溶解度の影響

溶出率を次式で定義し，含有量と溶出試験の結果より各成分の溶出率を表 2. 12 に示す。

$$\text{溶出率(mg-released/mg-contained)} = \frac{\text{溶出濃度(mg-released/L)} \times \text{溶媒量(L/kg-sample)}}{\text{含有量(mg-contained/kg-sample)}} \qquad (2\text{-}1)$$

表より，Na と K の溶出率は 80～90 %で，試料中の大部分が溶出したことがわかる。また，Ca は含有量の 40 %弱が，また Pb は 30～40 %が溶出した。他の金属の溶出率は全て 1 %以下であった。

このような溶出率の違いを検討するために，表 2. 13 に，溶出液 pH の下限値・上限値にあたる，pH 11.5 と 12.7（最小値は 10.5 だが，外れ値として検討外とした）における Me^{n+}-H_2O-CO_2 系理想溶液飽和溶解度を示す（計算方法は付録を参照のこと。イオン強度と IC はそれぞれ 1.0 mol/L および 5.0 mg/L とした）。表より，Pb 飽和溶解度は 11.5～1500 mg/L で，実測濃度はこの

表 2. 12　集じん灰試料の告示 13 号法溶出試験における各元素の溶出率

元素	単位	H			K			S		
		平均	標準偏差	変動係数	平均	標準偏差	変動係数	平均	標準偏差	変動係数
Ca	%	37.3	10.0	26.8	39.3	13.1	33.4	36.8	12.9	35.0
Al	%	0.1	0.0	42.5	0.1	0.0	59.5	0.1	0.0	71.2
Na	%	80.0	17.4	21.8	78.5	13.8	17.5	84.6	11.5	13.5
K	%	89.2	29.4	33.0	91.4	20.0	21.8	91.0	13.2	14.5
Mg	%	0.0	0.0	42.4	0.0	0.0	90.5	0.0	0.0	54.4
Zn	%	0.5	0.2	37.2	0.2	0.1	31.0	0.2	0.1	33.0
Fe	%	0.0	0.0	85.2	0.0	0.1	116.9	0.0	0.0	56.0
Pb	%	39.9	18.8	47.0	32.2	13.7	42.7	34.6	17.2	49.8
Cu	%	0.4	0.3	72.0	0.3	0.1	38.5	0.3	0.1	49.6

注) 連続サンプリングの各採取日の平均値と大量サンプリングの結果より計算した。

範囲にあることがわかる。Ca, Fe, Mg, Cu, Mn および Cd の飽和溶解度は数 mg/L かそれ以下であり，Ca を除いて実測濃度とよく一致している。一方，Al と Zn の溶出濃度は飽和溶解度と比べて低い。これらの原因は次のように考えられる。

表 2. 13　Me^{n+}-CO_2-H_2O 系における金属飽和溶解度（単位：mg/L）

	pH	
	11.6	12.7
Ca^{2+}	5.6 (c)	12.9 (c)
Al^{3+}	770 (h)	12000 (h)
Mg^{2+}	0.06 (h)	0.002 (h)
Zn^{2+}	8.3 (h)	400 (h)
Fe^{2+}	0.02 (h)	0.05 (h)
Fe^{3+}	0.25 (h)	4.0 (h)
Pb^{2+}	11.5 (h)	1500 (h)
Cu^{2+}	0.03 (h)	2.1 (h)
Mn^{2+}	1.0 (h)	0.08 (h)
Cd^{2+}	0.08 (c)	0.93 (h)

(h): 水酸化物沈殿を，(c): 炭酸塩沈殿を形成。
計算条件：イオン強度 1.0 mol/L, IC 5.0 mg/L

まず，Ca に関しては，野馬らは $CaCO_3$ 過飽和溶液において $CaCO_3$ 沈殿生成は次のような段階で進むと述べている [5]。(1)まず，結晶の核生成が起こり，(2)その核が流れ去ることなく，また再溶解することなく安定に存在し，(3)核の成長が起こり器壁等に付着しスケールが成長していく。しかし溶出試験の振とう操作中においては，このような段階を踏んで沈殿形成するのに十分な量の CO_2 は気相より流入できずに沈殿は生成されなかったと考えられる。すなわち，IC 濃度実測値は 2〜5 mg/L であったが，これは，溶出液 pH に対する IC 飽和溶解度（例えば pH 11.7 で 24000 mg/L）と較べて極端に不足している。さらに，測定された IC 成分は振とう完了後，開栓－ろ過－分析の一連の操作（約 20 分程度）の間に大気中から溶解した可能性が高い。このことは，ろ液を大気中に放置しておくと速やかに沈殿が析出したことからも理解できる。なお，$CaCl_2$ と $Ca(OH)_2$ の溶解度はそれぞれ 150 g/L および 17.6 g/L (pH 11.6)であり，実測値より十分高い。したがって，IC 濃度が十分低ければ実測値程度の Ca 溶出濃度は達成可能である。一方，Al と Zn に関しては，これらは $CaCl_2$ のように速やかに溶解する塩が少ないために，溶出速度が遅く，振とう 6 時間では溶出濃度増加の途中であったのではないかと思われる。

2−5　まとめ

3 つの焼却施設を対象に，集じん灰性状（金属含有量と溶出濃度）の経時変動調査を行った。以下に本章のまとめを述べる。

1)　金属含有量については，元素によって経時変動特性は異なった。すなわち，Ca は時間変動

係数・日間変動係数ともに20 %前後かそれ以下であるのに対し，Zn, Pb, Cd およびCr等の重金属類は，時間変動係数は10～20 %，日間変動係数は30 %以上であり，採取日による変動が，同一採取日内の変動に比べて大きい傾向にあった。その原因としては，焼却ごみ中の重金属量が季節や曜日によって変動していることが考えられる。

2) 金属含有量を施設間で比較すると，Caは施設Hで17.7 w/w %と最も高いが，重金属元素は施設KとSの方が施設Hよりも高い結果となった（Crを除く）。このような傾向は，Caに関しては消石灰吹き込み量が，また重金属に関しては粗大ごみ破砕可燃残渣の投入が影響していると思われる。

3) 溶出試験における金属溶出濃度の変動は，特異的に高い濃度で溶出する場合があること等により，含有量の変動と比べて高い傾向にあった。

4) 溶出試験の結果，Pb溶出濃度は17～268 mg/Lで基準値の0.3 mg/Lを大きく上回った。CdとCrは埋立判定基準以下であった。Hgは測定を行った6試料中1試料のみで，僅かに基準を上回った。よって，キレート処理等の重金属溶出抑制処理においては，特にPb溶出を十分に抑制することが必要である。

本章内容の研究発表

肴倉宏史，菅野一敏，松尾孝之，松藤敏彦，田中信寿：ジチオカルバミン酸基を有するキレート剤による都市ごみ焼却炉集じん灰中重金属固定の影響因子，廃棄物学会論文誌，Vol. 10, No. 4, pp.187-195 (1999)

松藤敏彦，田中信寿，菅野一敏，香林千晶：都市ごみ焼却炉集じん灰の元素組成・溶出特性とその経時変動，土木学会第52回年次学術講演会概要集Ⅶ，pp. 444-445，八王子市 (1997)

参考文献

1) 丹野幹雄：都市ごみ焼却炉EPダスト中の重金属，都市と廃棄物，Vol. 18, No. 9, pp. 28-37 (1988)

2) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析，化学同人，p. 198 (1981)

3) 関戸知雄，田中信寿，松藤敏彦，国府田寛子：家電製品中に含まれる鉛量の推定に関する調査研究，第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 510-512 （1998）

4) 関戸知雄，田中信寿，松藤敏彦，松尾孝之：都市ごみ破砕選別施設における破砕選別残渣の特性に関する研究，廃棄物学会論文誌，Vol.9，No.5，pp.190-199（1997）

5) 野馬幸生，貴田晶子：最終処分場におけるカルシウムスケール生成の予測，廃棄物学会論文誌，Vol. 9, No. 5, pp. 215-223 (1998)

第 3 章　安定化に必要なキレート剤添加量の決定方法に関する研究

前章の結果より，処理前の集じん灰溶出液は Pb 溶出濃度が特に高く，埋立判定基準（0.3 mg/L）を大きく上回る結果となった。したがって重金属溶出抑制処理においては Pb 溶出の抑制が必要である。

キレート処理は，集じん灰中間処理方法として多くの焼却施設で採用されており，十分な量のキレート剤を添加して 1〜2 日間養生することにより，Pb 溶出濃度を埋立判定基準以下に抑制できる。ただし，キレート剤を過剰に投入することはランニングコスト増に繋がる。例えば，集じん灰発生量を焼却ごみの 2 %とすると，処理能力 600 t/d の焼却施設では 1 日 12 t の集じん灰が発生する。キレート剤単価を 600 円/kg とすると [1]，キレート剤添加量が対集じん灰重量比で 1 % 異なれば，1 日あたり 72,000 円，年間約 2,600,000 円もの差が生じる。逆に，キレート剤添加量が不足すれば重金属が多量に溶出することになる。そのためキレート剤添加量を適切に調整することが重要である。

前節で明らかとなったように，集じん灰性状，すなわち集じん灰中の重金属含有量や溶出濃度は変動する。そのためキレート剤添加量を適正量に保つには，集じん灰の変動特性を把握するとともに，埋立判定基準を満足するのに必要なキレート剤添加量（キレート剤必要量）に関与する，集じん灰特性を明らかにすることが重要である。

キレート剤必要量に関する既往の研究では，村川らの研究 [2]は Pb 不溶化に必要なキレート剤添加量は集じん灰中の Pb 含有量に影響を受ける可能性を示唆している。ただし，使用した薬剤は 2 種類のみ，集じん灰も 2 種類のみであり，より多くの薬剤で実験を重ねる必要があると思われる。野馬らは，Pb 以外の重金属（例えば，Cu や Zn）とキレート剤との反応の競合について詳しい検討が必要であることを指摘している [3]。一方，Pb 溶出濃度をモニタリングすることにより添加量を決定するシステムも提案されているが [4]，溶出特性の異なる多くの集じん灰を用いて実証することが必要と思われる。

キレート剤添加量を減らす別な手段として，Pb 飽和溶解度の pH 依存性を利用して，酸性試薬を乾式処理集じん灰に添加して灰を中和し，Pb 溶出量を抑制する方法がある。用いる酸性試薬は pH 調整剤と呼ばれ，この方法は，pH 調整剤併用処理と呼ばれている。ただし不溶化できない重金属（Hg など）の溶出を抑制するためにキレート剤も添加する必要があることが指摘されている [5]。勝浦ら [6] は集じん灰に種々の酸性試薬を添加して集じん灰との反応性を調べ，塩化鉄(III)水溶液，硫酸および塩酸は発熱，発泡および泥状化などが激しいが，硫酸アルミニウム水溶液は若干発熱があるのみで，最も操作性に優れていると報告している。

そこで本章では，集じん灰から高濃度で溶出する Pb に注目して，溶出試験を満足するためのキレート剤必要量に対する Pb 含有量や溶出濃度，さらには，Pb や他の重金属（Cu と Zn）との選択性の影響等を調べた。さらに，pH 調整剤として硫酸アルミニウム水溶液を用いる併用処理についても，その影響因子について検討を行った。

3−1　試料および実験方法

3-1-1　集じん灰試料と薬剤

(1)　集じん灰試料

A 市内の H, K および S の 3 つの焼却施設より採取した集じん灰を使用した。後述の実験において，キレート剤単独添加実験（実験Ⅰ）では 1996 年 6, 7 および 11 月の大量サンプリングおよび 8 月の連続サンプリング採取灰を，金属塩試薬添加実験（実験Ⅱ）では，H-96.6.20 一種のみを，また，pH 調整剤併用実験（実験Ⅲ）では 1996 年 3 月 6 日採取灰（H, K, S の三種）を使用した。試料の重金属含有量や溶出試験結果は表 2. 7 および表 2. 10 を参照のこと。

(2)　液体キレート剤

キレート剤は複数の製造元より市販されており，分子量や粘性等の特性が異なっている。本章では，9 社より提供を受けた 10 種類の液体キレート剤を使用した。

表 3. 1 に，入手したキレート剤原液の性状を，メーカー配付資料と聞き取り調査を元にまとめた。いずれも分子構造上にジチオカルバミン酸基を有しており，高アルカリ性で，水溶性の性質を持つ。キレート A〜C は低分子・低粘度・低比重，キレート D〜F は低分子・低粘度・高比重，キレート G は高分子・低粘度・低比重，またキレート H と I は高分子・高粘度・高比重をそれぞれ特徴とする。なおキレート J（実験Ⅲで使用）は G の改良版で，性状は G と同様である。

(3)　pH 調整剤

硫酸アルミニウム水溶液（8 % Al_2O_3 – 52.3 % $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$）を使用した。性状は次のようであった：pH 2.10, 密度 1.31 g/mL, SO_4^{2-}濃度 294 g/L（いずれも実測値）。

3-1-2　実験方法

実験のフローを図 3. 1 に示す。集じん灰 150 g にキレート剤と水分調整用の蒸留水を添加し，その他，条件に応じて金属塩試薬または pH 調整剤を添加後，家庭用小型ミキサーで 2 分間混練りを行った。混練りを完了した灰はポリエチレン袋に入れて口を軽く結び，常温で 2 日間養生した。養生完了後，環境庁告示 13 号溶出試験を行った。方法は 2-4-1 を参照のこと。

薬剤・試薬添加条件の異なる次の 3 種類の実験を行った。

表 **3. 1**　キレート剤の性状（カタログ値）とメーカー推奨添加量

呼称	分子量	粘度 (mPa·s)	pH	色	比重（常温）	推奨添加量*	
						水分(%)	薬剤(%)
A	200〜300	3〜10	11.7	黄色	1.17	20〜30	3〜4
B	低分子	4〜20	10〜11	淡黄色	1.15〜1.2	20〜50	1〜4
C	200	10	9.5〜11.5	黄褐色	1.08	25〜30	3
D	400	15〜20	13〜14	暗赤色	1.27	40〜50	1〜4
E	低分子	15〜20	>13	暗赤色	1.27	25〜30	0.5〜5
F	600〜700	15〜25	13.5〜14	褐色透明	1.2〜1.3	30	-
G*	7000〜9000	4-10	10〜12	淡黄色	1.1〜1.2	20〜30	3
H	40000	30〜70	11.5（1%溶液）	褐色	1.3	25〜30	1〜3
I	30000〜50000	37	11〜12（1%溶液）	褐色	1.2〜1.4	10〜30	1〜3

* 他に，改良版として J を入手。** 集じん灰に対する重量比。

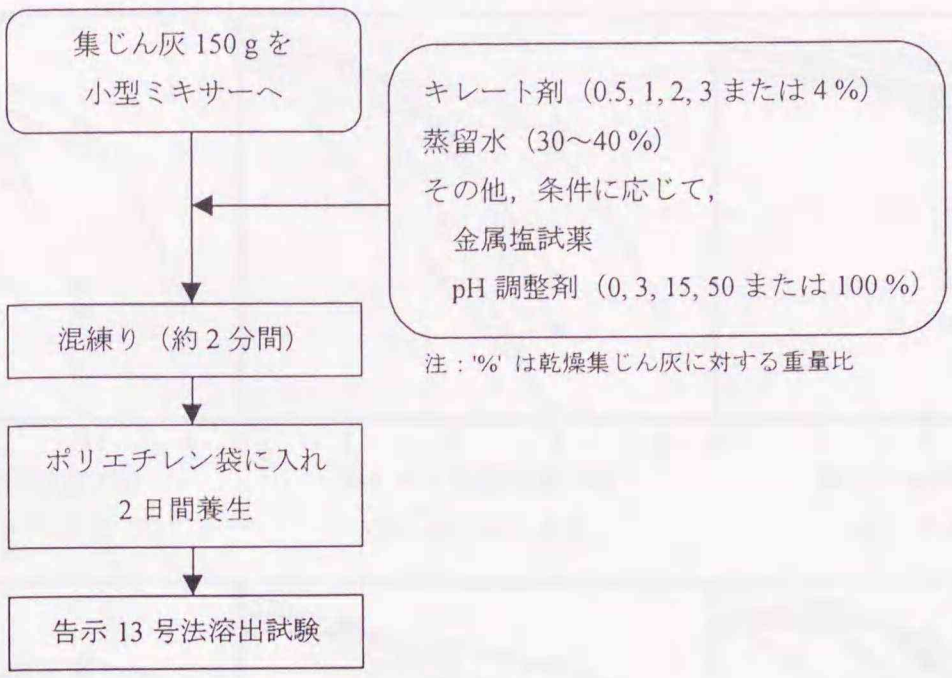


図 3.1　薬剤添加溶出実験のフロー

実験Ⅰ（キレート剤単独添加実験）：薬剤としてキレート剤のみを添加した。キレート剤添加量を 0〜4 %（乾燥集じん灰に対する重量比）に調整し，添加量に対する Pb 溶出量への影響を調べた。キレート剤は表 3.1 に示した 9 種類を使用した。

実験Ⅱ（金属塩試薬添加実験）：集じん灰に金属塩試薬を添加して，さらにキレート剤を添加し，金属溶出量への金属塩試薬の影響を調べた。金属塩試薬は $PbCl_2$, $PbSO_4$, $ZnCl_2$ および $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ を，それぞれ集じん灰含有量の 2 倍，4 倍または 8 倍となるように添加した。キレート剤は A のみを使用し，キレート剤添加量は 3 %で一定とした。

実験Ⅲ：（pH 調整剤併用実験）キレート剤添加量を 0.5 または 1 %とし，これに pH 調整剤として硫酸アルミニウム水溶液を 0, 3 または 15 %（乾燥集じん灰に対する重量比）添加して pH 調整剤併用処理の効果を調べた。キレート剤は A, B, F, H および J を使用した。また pH 調整剤のみを 50 %または 100 %添加した場合も実験を行った。

なお，実験が多数に及ぶので，薬剤添加量の設定は測定の経過を踏まえながら適当と思われる条件に絞って行った。測定項目は，実験ⅠとⅢでは pH と Pb 溶出濃度，実験Ⅱでは pH と添加金属の溶出濃度とした。各金属溶出濃度の測定方法は第 2 章と同様である。

3−2　結果と考察

3-2-1　キレート剤添加量と Pb 溶出濃度の関係（実験Ⅰ）

図 3.2 に，実験Ⅰ（キレート剤単独添加実験）におけるキレート剤添加量と Pb 溶出濃度の関係をキレート剤 A〜I について示す。このとき溶出液 pH は 11.7〜12.7 の範囲にあり，Pb^{2+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度（イオン強度 1.0 mol/L, IC 濃度 5 mg/L）は 31.4〜1500 mg/L であった。したがって Pb は飽和溶解度の制限を受けずに高濃度で溶出可能であるが，図では，キレート剤の量を増すに従って Pb 溶出濃度は減少している。これはキレート剤添加によりキレート剤と Pb が反応して沈殿したためと考えられる。

使用した 9 種類のキレート剤の Pb 溶出抑制効果には違いが見られ，キレート C は添加量 3〜4 %（乾燥集じん灰に対する重量比）であっても埋立判定基準（0.3 mg/L）を満足できなかった。

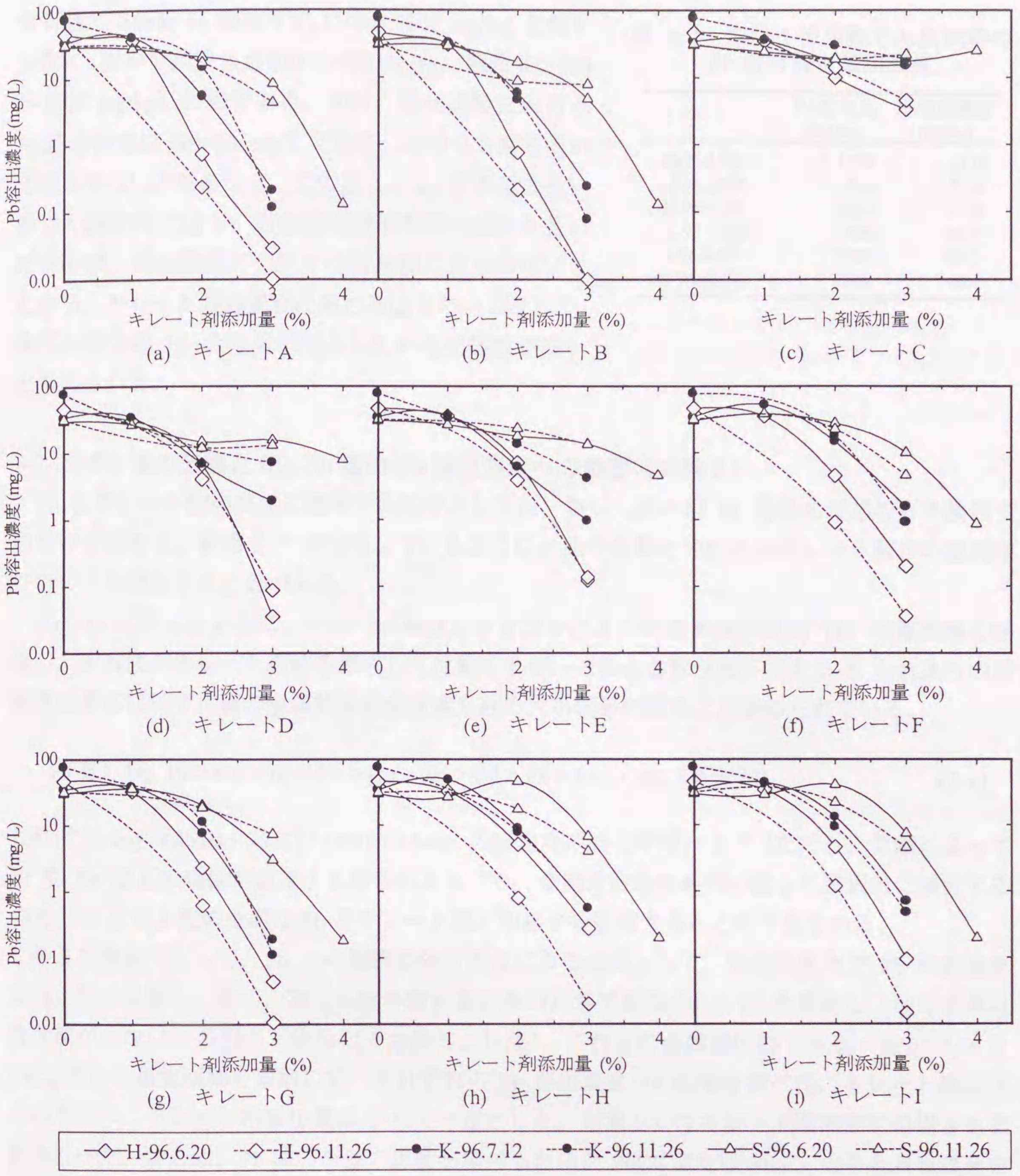


図 3.2　キレート剤添加量，Pb 溶出濃度の関係

また，キレート D および E でも，キレート剤 3 %添加で十分な溶出抑制効果を得られたのは H 灰の 2 試料（H-96.6.20 および H-96.11.26）のみであった。他のキレート剤に関してもほぼ同様の傾向が観察された。すなわち，より少ない添加量で減少したのは H 灰の 2 試料で，続いて K 灰（K-96.7.12 と K-96.11.26），S 灰（S-96.6.20 と S-96.11.26）の順であった。このことから，同じキレート剤添加量における Pb 溶出濃度は，キレート剤自体の性能によっても影響されるが，集じん灰自体の性状も関係していると推測できる。

本章の冒頭で述べたように，キレート剤単独処理において Pb 溶出濃度に関与する集じん灰側の因子としては，集じん灰の Pb 含有量または溶出濃度等が検討されている。そこで表 3. 2 に，使用した集じん灰の Pb 含有量と溶出濃度を，表 2. 7 と表 2. 10 より抜粋したものを示す。

含有量では施設 H 採取灰が 1200～1300 mg/kg と最も少なく，次いで施設 K（1800～2000 mg/kg），施設 S（2400～2800 mg/kg）の順である。次に，溶出試験における Pb 溶出濃度は 49～83 mg/L であり，このうち最も低いのは S-96.11.26 であった。このように Pb 含有量の低い集じん灰試料では Pb 溶出抑制効果も高い傾向を見いだせるが，溶出濃度については関連性が見られないことから，キレート剤必要量に係わる因子の一つとして，集じん灰中の Pb 含有量が関与している可能性が高いと考えられる。

表 3. 2　実験 I 使用集じん灰試料の Pb 含有量と溶出濃度

	Pb含有量 (mg/kg)	Pb溶出濃度 (mg/L)
H-96.6.20	1310	53.0
H-96.11.26	1250	52.0
K-96.7.12	1950	57.0
K-96.11.26	1790	59.7
S-96.6.20	2390	83.3
S-96.11.26	2840	49.3

3-2-2　Pb 塩の形態と Cu, Zn 塩の Pb 溶出濃度への影響（実験Ⅱ）

Pb とキレート剤の反応に関与する因子としては，集じん灰中の Pb 自体の反応のみを検討するだけではなく，野馬ら [3] が指摘しているように，他の金属と Pb とのキレート結合の選択性についても検討する必要がある。

式(1-1) に示したように，キレート剤はジチオカルバミン酸基末端の硫黄（S）が重金属と結合し，不溶性のキレート錯体を形成して沈殿するが，このとき供与原子である S の金属への選択性は次式に示す二価の金属錯体の安定度系列の大小関係に従うことが知られている。

（安定）Hg, Pd > Cu > Ni > Pb > Co > Zn > Cd > Fe > Mn > Mg（不安定）　(3-1)

これは Irving-Williams および Mellor-Maley の安定度系列と呼ばれる [7]（ただし，文献によって Ni や Zn などの順位が前後する場合がある [7-9]）。金属は安定度系列に従って選択的に結合するので，Pb より上位の金属は Pb とキレート剤との結合を阻害することが予想される。

そこで実験Ⅱとして，Pb への選択の阻害を生じうる金属として，安定度系列で Pb の前後または上位に位置し，かつ，集じん灰中含有量の多い元素である Cu と Zn を選定し（他の金属は含有量が少ないか系列が下位なので対象外とした），これらの金属塩化物である $CuCl_2 \cdot H_2O$ と $ZnCl_2$ の各金属塩試薬を添加して，それぞれの Pb 溶出濃度への影響を調べた。キレート剤は A のみを用い，キレート剤添加量は 3 %で一定とした。対象としてキレート剤無添加の場合も実験を行った。さらに，Pb 塩の形態の影響を調べるために $PbCl_2$ または $PbSO_4$ の各金属塩試薬を集じん灰に添加して溶出試験を行い，Pb 溶出抑制効果の違いについて検討した。

図 3. 3～3. 8 に実験結果を示す。横軸最小値のデータは金属塩無添加，すなわち集じん灰本来の含有量における溶出濃度である。なお，溶出液の pH は 12.6～12.8 の範囲で，いずれも高アルカリ性を示した。

図 3. 3 を見ると，$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ の添加によって，Pb 含有量はそのままであるにもかかわらず Pb 溶出濃度は増加したことがわかる。このとき，図 3. 4 より，キレート剤添加条件では Cu 溶出濃度に増加傾向は見られなかった。よって Pb と Cu のキレート剤への選択性の順位は，Cu が Pb よりも上位であることがわかった。次に，$ZnCl_2$ 添加条件（図 3. 5 と 3. 6）の結果を見ると，Zn 添加量を増しても，キレート剤添加条件では Pb 溶出濃度は低く抑えられた。よってキレート剤による Pb の選択性の順位は Zn よりも上位にあると考えられる。以上より，キレート

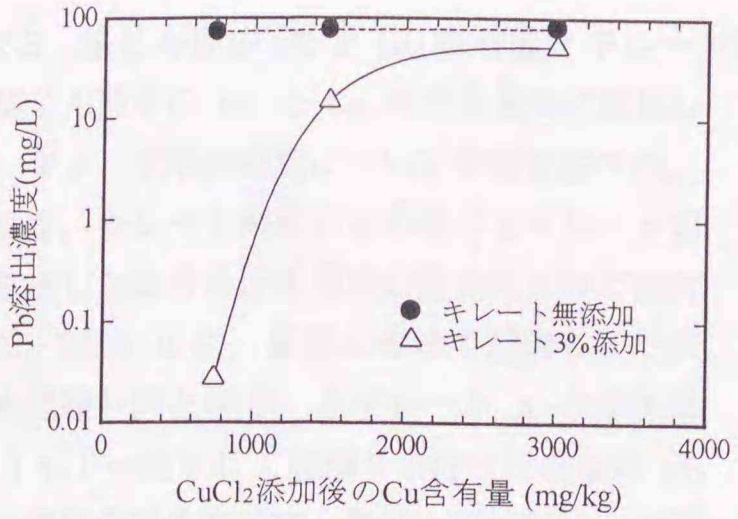


図 3.3　$CuCl_2$添加条件でのPb溶出濃度

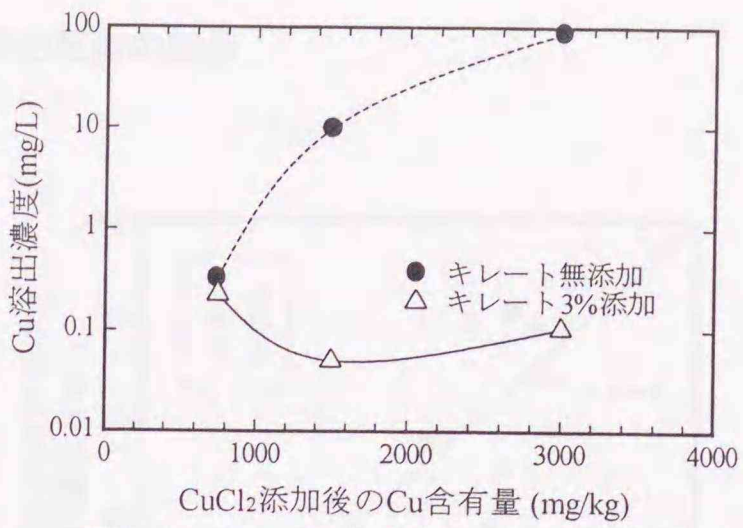


図 3.4　$CuCl_2$添加条件でのCu溶出濃度

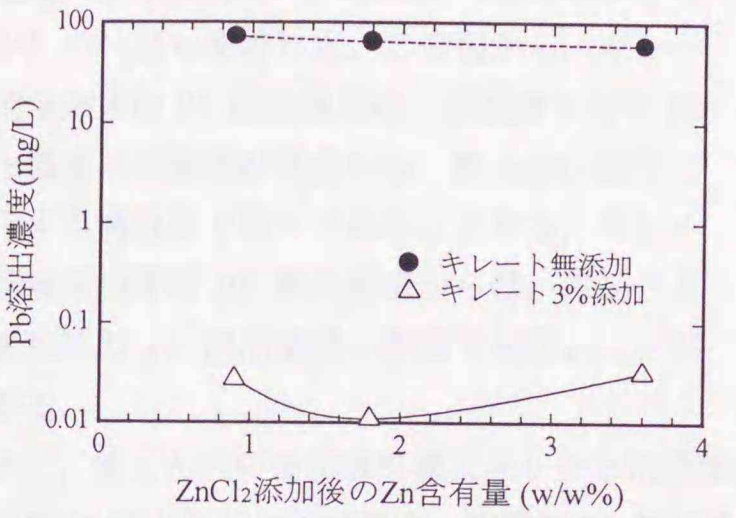


図 3.5　$ZnCl_2$添加条件でのPb溶出濃度

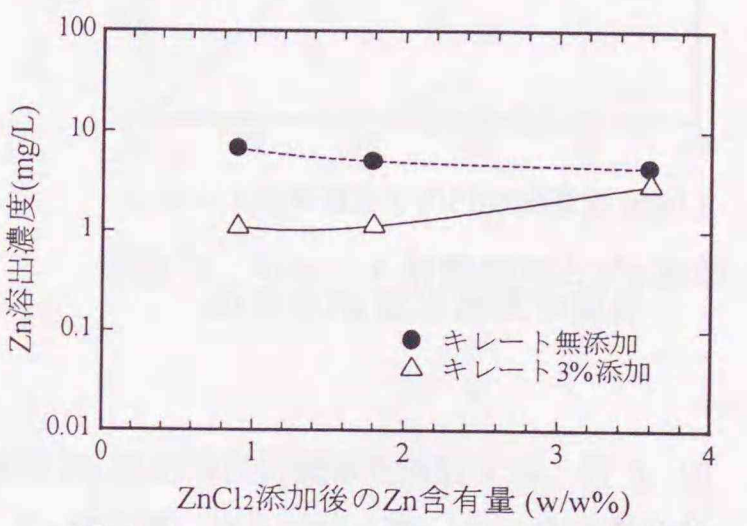


図 3.6　$ZnCl_2$添加条件でのZn溶出濃度

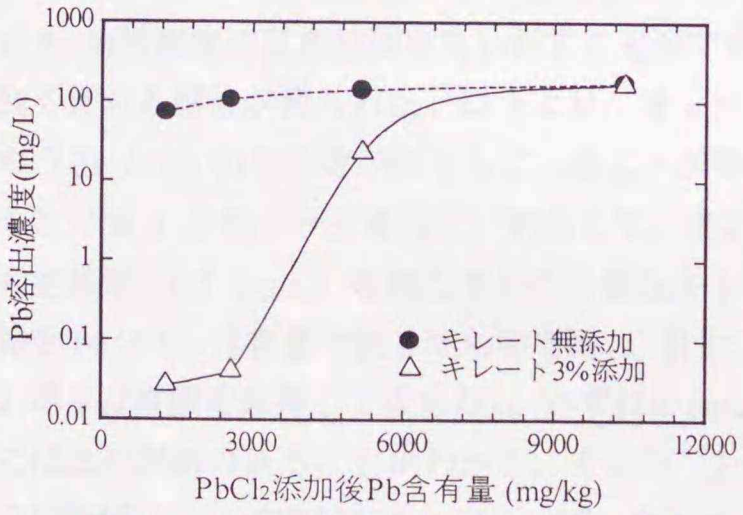


図 3.7　$PbCl_2$添加条件でのPb溶出濃度

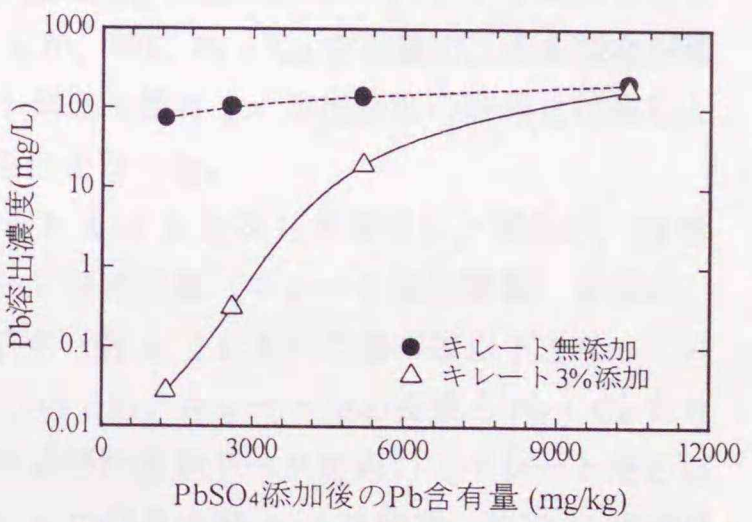


図 3.8　$PbSO_4$添加条件でのPb溶出濃度

剤の重金属補足選択性は Cu > Pb > Zn の順であり，先に述べた Irving-Williams の安定度系列と矛盾しないことが確認された。

次に，$PbCl_2$ と $PbSO_4$ をそれぞれ添加した場合の Pb 溶出濃度への影響について，図 3. 7 と図 3. 8 を見ると，いずれの場合も Pb 塩の添加量が増すにしたがって増加し，同様の変化を示したことがわかる。よってこれらの金属塩に関しては，キレート剤による Pb 固定効果は化合物形態に特に依存しないことが確認された。なお，$PbSO_4$ は $PbCl_2$ よりも難溶であるが，キレート剤と Pb の反応が進行するに従い，式(1-1)の平衡が右に移動し，$PbSO_4$ などの難溶性の塩からも Pb 溶出が進んだのではないかと思われる。

3-2-3　集じん灰中 Pb と Cu 含有量とキレート剤必要量の関係

集じん灰中の Pb と Cu の含有量等に注目して，キレート剤必要量について考察を述べる。

まず，キレート剤無添加の場合とキレート剤を添加した場合の溶出濃度の変化について検討する。図 3. 9 に，蒸留水のみで混練りした灰（水混練り灰と呼ぶ）とキレート A の添加量を 3 %で一定として混練りを行った場合の Pb 溶出濃度の関係を示す。集じん灰試料は，実験 A の他に，1996.8.7～9 採取灰（連続サンプリング）の一部も使用した。この図から，キレート剤添加後の Pb 溶出濃度は，水混練り灰の Pb 溶出濃度と同程度の場合から，数 mg/L 以下に低下する場合まで様々であることから，キレート剤無添加時の Pb 溶出濃度からは，キレート剤添加時の Pb 溶出濃度を予測できないことがわかる。

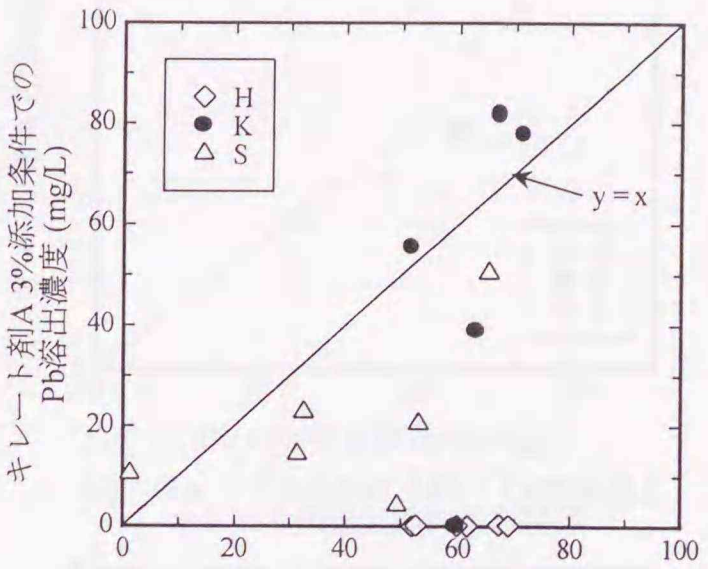
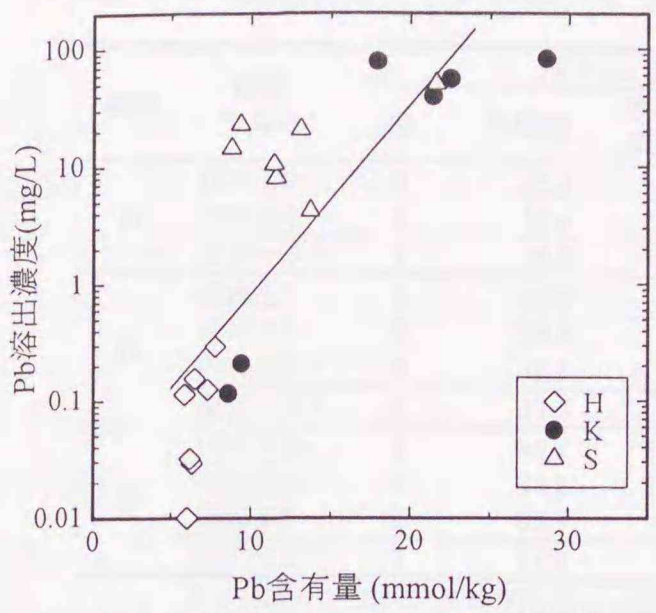


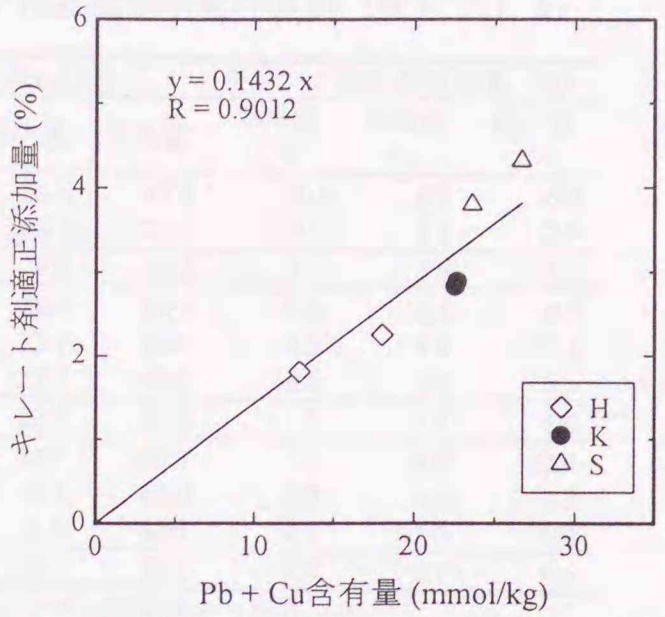
図 3.9　キレート剤無添加と3% 添加条件の Pb 溶出濃度の関係

次に，集じん灰の金属含有量とキレート剤添加後の Pb 溶出濃度の関係を検討する。図 3. 10 に，図 3. 9 と同じ実験結果を，横軸に Pb 含有量，Cu 含有量，さらには，Pb と Cu 含有量を合計したもの（Pb + Cu 含有量）として示す（単位は mmol/kg に換算している）。いずれも各含有量と Pb 溶出濃度に正の相関を見いだすことができるが，特に Pb + Cu 含有量で，その傾向が最も良く表れる結果が得られた。以上より，キレート剤添加量と Pb 溶出濃度の関係には集じん灰中の Pb と Cu の含有量が関与していることが明らかとなった。

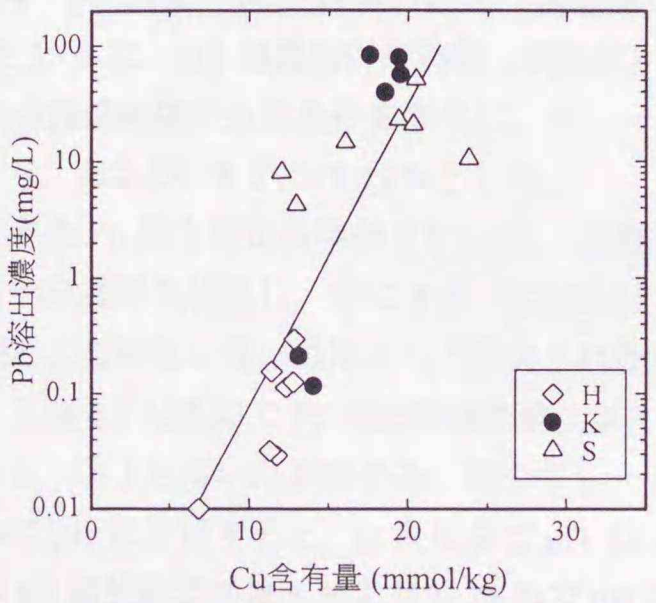
そこで図 3. 2 のデータを元に，例として，キレート A, F または H を使用した場合の，Pb 埋立判定基準（0.3 mg/L）を満たすのに必要なキレート剤添加量（キレート剤必要量）を求め，横軸を Pb + Cu 含有量で表したものを図 3. 11 に示す（図 3. 2 において基準値以下となっていない場合は直線を外挿して求めた）。いずれの図についても，キレート剤必要量と Pb + Cu 含有量には比例関係のあることがわかる。そこで，2 章の経時変動データを用いてキレート剤必要量の変動幅について検討する。例として，キレート A の結果を表 3. 3 に示す。施設 H に注目すると，5 月 9 日と 8 月 7 日では平均値に約 2 倍の違いがあることから，仮に高含有量側に添加量を設定していれば，低含有量の日には，約半分のキレート剤を過剰に添加していることになる。逆に，低含有両側に設定した場合，Pb 溶出抑制が不十分となる結果を招く。これらを防止するための対策としては，①Pb + Cu 含有量を 1 日 2～3 回程度モニタリングして添加量調整を行う（2 章の知見より，Pb，Cu ともに採取日による変動の方が同一採取日内の変動に比べて大きいため），または，集じん灰性状の変動を最小化するために，②集じん灰貯留ピットの容量を増やし，集じん灰性状を平均化する，③ごみ貯留ピットで焼却ごみ質を平均化して曜日による焼却ごみ質の変動を避けることなどが考えられる。さらにキレート剤必要量を削減する意味においては，集じん灰中の Pb と Cu の含有量を減らすことが有効であり，それには，由来となるごみを明らかにして，焼却前に可能な限り回収する必要があると思われる。



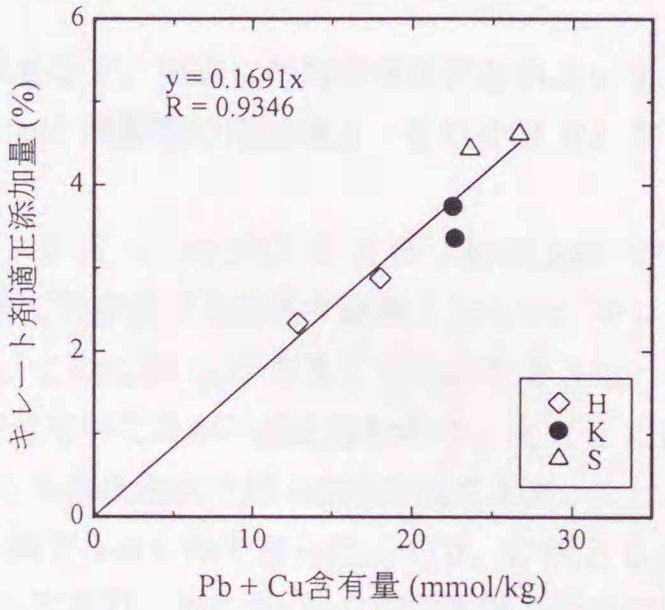
(a) Pb含有量とキレート剤3%添加後の Pb溶出濃度の関係



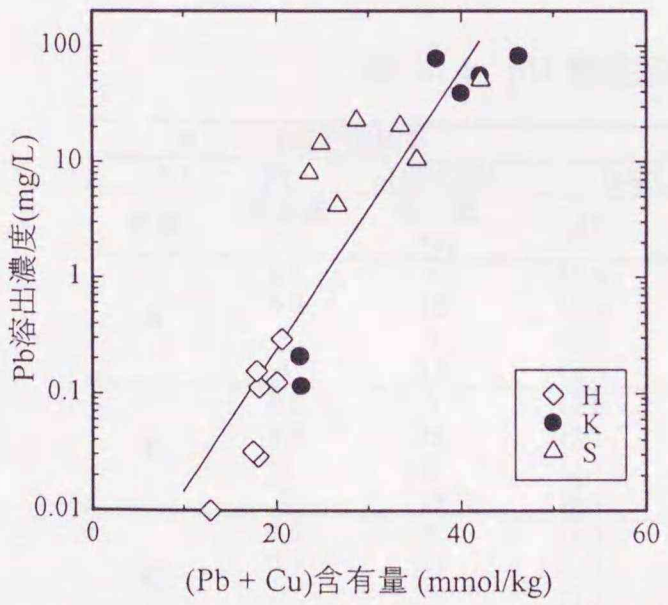
(a) キレートAにおけるPb + Cu含有量と キレート剤適正添加量の関係



(b) Cu含有量とキレート剤3%添加後の Pb溶出濃度の関係

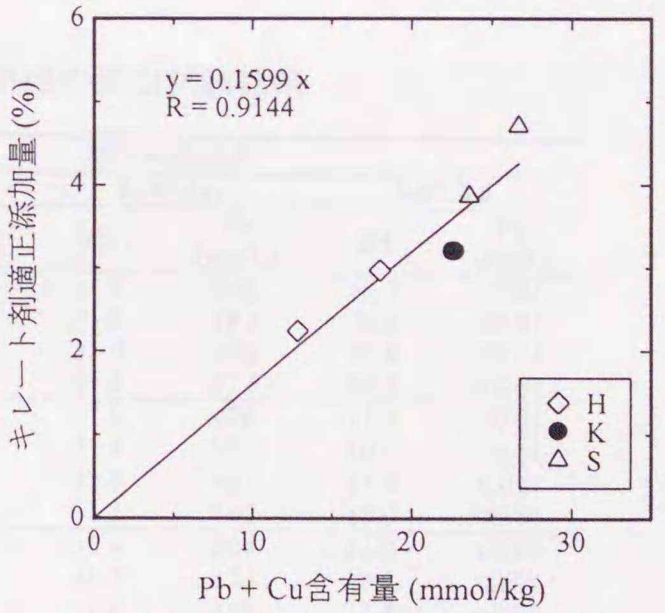


(b) キレートFにおけるPb + Cu含有量と キレート剤適正添加量の関係



(c) (Pb + Cu)含有量とキレート剤3%添加後の Pb溶出濃度の関係

図 3.10 Pb, Cu含有量と キレート剤 3 %添加後の Pb 溶出濃度の関係



(c) キレートHにおけるPb + Cu含有量と キレート剤適正添加量の関係

図 3.11 Pb + Cu 含有量と キレート剤適性添加量の関係

表 3.3　経時変動データに基づくキレート剤必要添加量計算例（キレート A）

施設	採取年月日	データ数	Pb＋Cu 含有量（mmol/kg）				キレート剤必要添加量（%）		
			平均値	標準偏差	最小値	最大値	平均値より	平均値＋σ	最大値より
H	1996.5.9	5	35.2	8.7	25.6	47.4	5.0	6.3	6.8
	1996.8.7	8	18.4	1.4	16.8	20.6	2.6	2.8	2.9
	全データ*	7	18.7	8.2	9.9	35.2	2.7	3.9	5.0
K	1996.5.9	3	40.8	3.8	38.0	45.1	5.8	6.4	6.5
	1996.5.13	8	29.9	4.0	23.7	36.6	4.3	4.8	5.2
	1996.8.9	8	42.2	2.8	37.4	46.2	6.0	6.5	6.6
	全データ*	7	31.7	7.8	22.5	42.2	4.5	5.7	6.0
S	1996.5.10	8	46.1	17.1	34.8	86.7	6.6	9.0	12.4
	1996.6.24	8	34.2	10.1	18.5	49.0	4.9	6.3	7.0
	1996.8.8	8	33.9	5.5	24.9	42.1	4.9	5.6	6.0
	全データ*	7	31.4	8.5	20.7	46.1	4.5	5.7	6.6

*　連続サンプリングの平均値と大量サンプリングの測定値より計算した。

3-2-4　pH 調整剤併用処理の効果（実験Ⅲ）

表 3. 4 に，pH 調整剤併用実験（実験Ⅲ）の結果を示す。実際に併用処理の行われている A 市焼却施設実機の処理条件を参考に，キレート剤と pH 調整剤の添加量を，それぞれ 0.5 または 1 %，および，3 または 15 %とした。

結果を Pb 埋立判定基準値 0.3 mg/L と比較すると，H 灰（H-97.3.6）と K 灰（K-97.3.6）では全て判定基準を超過し，逆に S 灰（S-97.3.6）では全て判定基準を満たす結果となった。キレート剤による明確な違いはほとんど認められなかった。これは図 3. 2 を見てもわかるように，キレート剤 0.5 %添加で Pb 溶出抑制効果はほとんどできないことが一因と思われる。ただし K 灰のキレート J を用いた場合のみ，他のキレート剤よりも溶出濃度は低い傾向が見られた。

次に pH に注目すると，H 灰は全て pH 12 以上の高アルカリ性であった。一方，K 灰と S 灰では pH 調整剤添加量 3 %よりも 15 %で pH は低下しており，特に Pb 埋立判定基準を全ての条件で満足した S 灰では，pH 調整剤 15 %添加によって pH 10 付近まで低下している。

表 3.4　pH 調整剤併用処理の溶出試験結果

薬剤の種類と添加量			溶出試験結果					
キレート剤		pH調整剤	H-97.3.6		K-97.3.6		S-97.3.6	
種類	添加量 (%)	添加量 (%)	pH	Pb (mg/L)	pH	Pb (mg/L)	pH	Pb (mg/L)
A	0.5	3	12.3	10.6	11.8	576	10.7	<0.01
	0.5	15	12.3	20.1	11.2	19.5	10.0	<0.01
	1	3	12.3	11.6	12.0	376	10.8	<0.01
	1	15	12.4	8.10	11.3	27.5	10.0	<0.01
B	0.5	3	12.0	12.1	11.9	426	11.0	<0.01
	0.5	15	12.1	15.7	11.4	19.2	10.0	<0.01
	1	3	12.1	10.5	12.0	433	11.4	0.027
	1	15	12.1	4.66	11.2	8.95	10.0	<0.01
G	0.5	3	12.3	5.68	11.9	604	11.0	<0.01
	0.5	15	12.3	6.86	11.7	126	10.1	<0.01
	1	3	12.3	9.11	11.8	466	11.4	<0.01
	1	15	12.4	2.32	11.4	60.8	10.0	<0.01
H	0.5	3	12.0	36.9	11.8	284	11.0	<0.01
	0.5	15	12.2	30.2	10.9	22.4	10.0	<0.01
	1	3	12.2	19.6	11.8	293	10.8	<0.01
	1	15	12.2	18.3	11.3	43.8	10.1	<0.01
J	0.5	3	12.4	15.1	11.5	35.1	10.9	<0.01
	0.5	15	12.4	6.92	10.2	2.45	10.1	<0.01
	1	3	12.4	5.78	11.6	31.5	11.0	<0.01
	1	15	12.4	6.38	11.3	7.14	10.2	<0.01

そこで，pH 調整剤による集じん灰中和特性の違いを把握するために，集じん灰 20 g と蒸留水 200 mL をビーカーで混合し，スターラーで撹拌しながら pH 調整剤を滴下して 5 分後の pH の変化を測定した。結果を図 3. 12 に示す。pH 10 以下までに要した滴下量は H 灰，K 灰および S 灰でそれぞれ 60 %，25 %および 10 %であり，表 3. 4 の結果と同様に，H 灰で最も中和の進行しにくい結果となった。このような違いは，排ガス中に含まれる酸性ガス中和処理のために噴霧される消石灰の残存量の違いが原因と思われる。

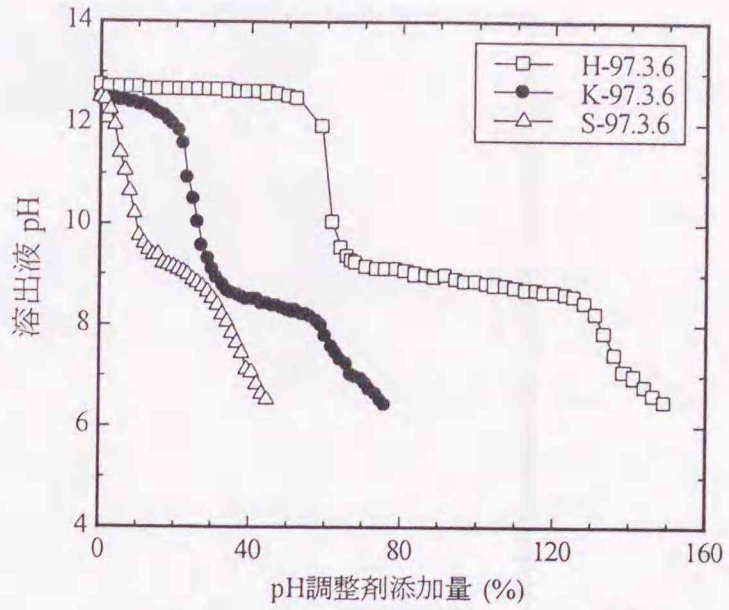


図 3.12　pH 調整剤滴下による集じん灰懸濁液 pH の変化

pH の低下と Pb 溶出濃度の関係をより明確にするために，集じん灰に pH 調整剤のみを最大 50 %（H 灰は最大 100 %）まで添加して溶出試験を行った。結果を図 3. 13 に示す。いずれの集じん灰についても，pH 調整剤添加量を増すに従って溶出液 pH は低下し，K 灰と S 灰は添加量 50 %でそれぞれ pH 9.5 および 8.7 まで低下した。H 灰は添加量 50 %でも pH 12.1 を維持したが，添加量 100 %で pH 9.7 まで低下した。そのときの Pb 溶出濃度変化（図 3. 14）では，H 灰と K 灰は pH の低下に伴って Pb 溶出濃度も減少し，それぞれ pH 調整剤添加量 100 %および 30 %以上では Pb 埋立判定基準 0.3 mg/L を満足する結果を得たことがわかる。ただし，添加量 100 %の場合，処理灰は泥状化したため，実際の処理においては，消石灰残存量の多い集じん灰は pH 調整剤併用処理に適していないと思われる。

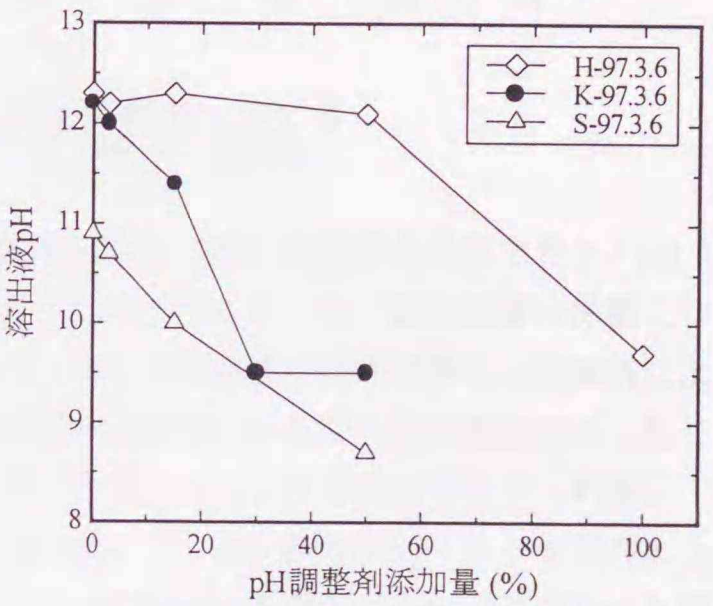


図 3.13　pH 調整剤添加量と溶出液 pHの関係

以上の結果をもとに，pH と Pb 溶出濃度の関係を図 3. 15 に示す。図には Pb^{2+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度曲線（イオン強度 1.0 mol/L, IC 5 mg/L）を併せて示した。図より，K 灰の Pb 溶出濃度は飽和溶解度の変化と同様に，pH の低下に従って低下していることがわかる。H 灰のデータはほとんどが pH 12 付近であり，pH 9.7 のプロット（pH 調整剤 100 %添加）の間の変化は不明であった。また S 灰は pH 11 付近より Pb はほとんど検出されなかった。

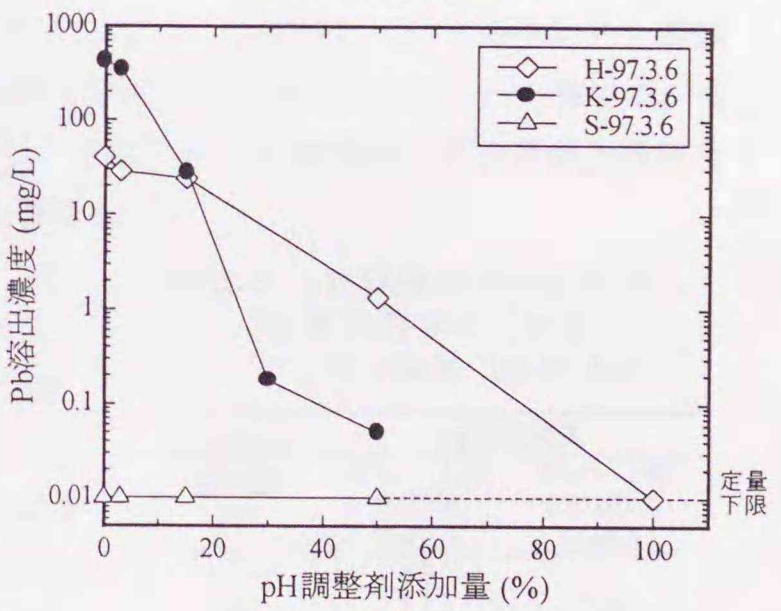


図 3.14　溶出液 pH と Pb 溶出濃度の関係

以上より，集じん灰試料によって飽和溶解度曲線からのずれ方の傾向に違いが見られるものの，いずれの試料についても，溶出液 pH 9～10 の範囲において Pb 溶出濃度は埋立判定基準 0.3

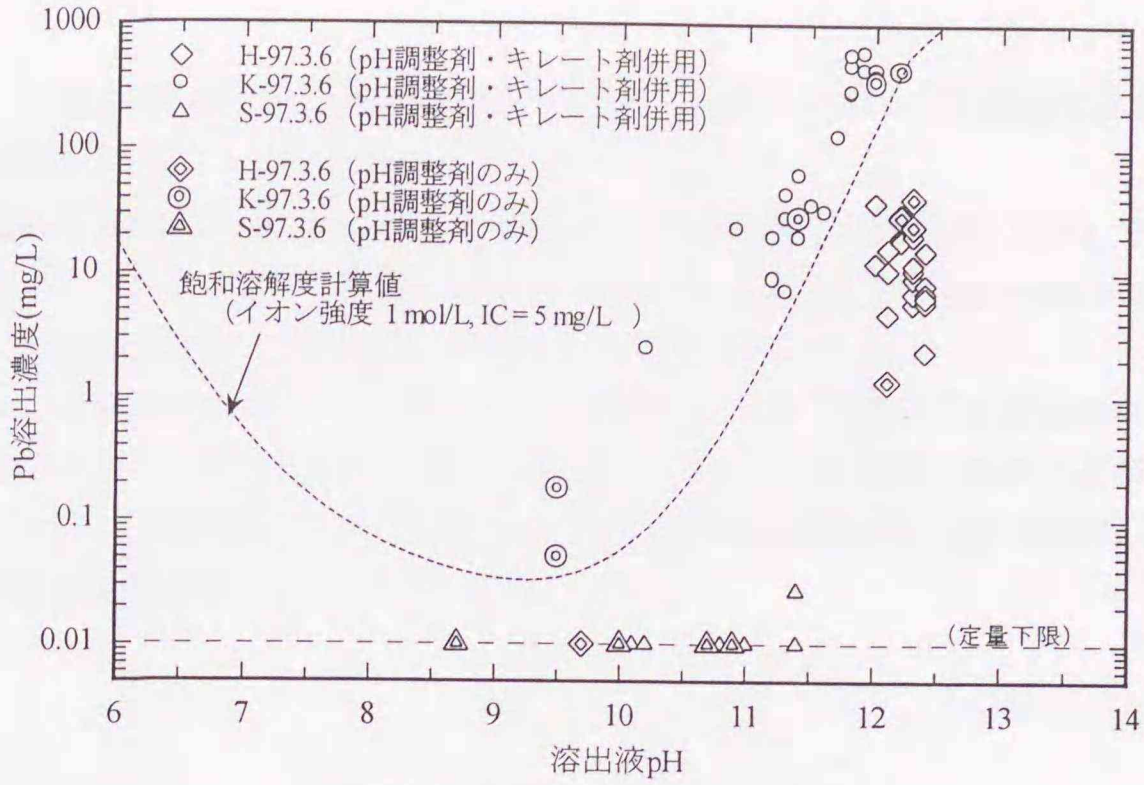


図 3. 15　pH 調整剤併用処理における
溶出液 pH と Pb 溶出濃度の関係

mg/L 以下となっており，pH 調整によって Pb 溶出を抑制する方法の有効性を確認できた。pH 8 以下の変化は本章においては不明であり，これに関しては次章において，酸性溶媒の影響について検討を行っている。なお，図 3. 15 で pH に対する Pb 溶出濃度の傾向が集じん灰試料によって異なる要因は不明であるが，H 灰・ S 灰ともに溶解度曲線よりも低い溶出濃度であったことから，集じん灰中に Pb 溶解度のさらに低い化合物が形成されている可能性が考えられる。

pH 調整による重金属溶出抑制処理を行う際の注意点として，pH 調整剤はキレート剤のように重金属と直接反応して固定する効果を持たないため，Hg の溶出を抑制するためにキレート剤を添加することが必要との指摘がある [10]。Hg 埋立判定基準 0.5 μg/L を越えた試料は，測定を行った 6 試料中 H-97.3.6 の 1 試料のみであるが，表 3. 5 に，この試料についてのキレート剤添加による Hg 溶出濃度への影響について検討した結果を示す。この表から，キレート剤を 0.5 % 添加することで基準を満足できることが確認できる。そのため pH 調整剤で重金属溶出抑制を行う場合は，少量であるがキレート剤の添加が必要である。

表 3. 5　pH 調整剤併用処理での
Hg 溶出濃度に対する
キレート剤の効果（H-97.3.6）

pH調整剤添加量 (%)	Hg溶出濃度	
	キレート剤無添加 (μg/L)	キレート剤 0.5%添加 (μg/L)
0	6.8	−
3	5.7	3.0
15	4.3	1.0

その他，埋立判定基準の設定されている項目のうち，分析装置の関係上測定項目から外れた As と Se に関しては，表 1. 3 に示すように Pb のように高濃度で溶出するという事例は報告されていないが，As は判定基準を越えて溶出する場合もあり（ただし 10 例中 1 例のみ），また Se は含有量・溶出量ともに測定事例が少ないため注意を払う必要があると思われる。

3−3　まとめ

溶出試験に適合するためのキレート剤必要量に関与する因子を検討した。以下に本章のまとめを述べる。

1) キレート剤のみを集じん灰に添加する単独処理の場合，キレート剤添加による Pb 溶出濃度の抑制効果はキレート剤や集じん灰によって異なった。
2) 金属塩試薬添加実験の結果より，Pb 溶出濃度の低減効果は $PbCl_2$ と $PbSO_4$ で違いは見られなかった。また，キレート剤の金属への選択性は，高い方から Cu > Pb > Zn の順序であり，Irving-Williams の安定度系列に従うことが確かめられた。
3) キレート剤単独処理において，Pb 埋立判定基準 0.3 mg/L に適合するためのキレート剤必要量は，Pb と Cu 含有量の和と正の相関を持ち，両者は比例関係のあることがわかった。
4) キレート剤と pH 調整剤の併用実験では，Pb 溶出濃度は溶出液の pH に依存し，pH 9～10 のとき埋立判定基準以下となることがわかった。

本章内容の研究発表

肴倉宏史，菅野一敏，松尾孝之，松藤敏彦，田中信寿：ジチオカルバミン酸基を有するキレート剤による都市ごみ焼却炉集じん灰中重金属固定の影響因子，廃棄物学会論文誌，Vol. 10，No. 4，pp.187-195 (1999)

菅野一敏，田中信寿，松尾孝之，松藤敏彦：都市ごみ焼却炉集じん灰の薬剤による重金属固定に関する実験的研究，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 683-685，川口市 (1997)

参考文献

1) 石川禎昭：新しい耐熱キレートによる高性能の飛灰処理技術，環境施設，No. 58, p. 2-14 (1994)
2) 村川忠夫，前田信宏，広常晃生，濱利雄，中野憲一，平田直子：バグフィルタ捕集灰の薬剤処理技術確立，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 421-425 (1995)
3) 野馬幸生，貴田晶子，児玉学，山下俊之，神頃貢，古川義久：一般廃棄物焼却灰の中間処理とその有効性について，第 10 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 167-169 (1989)
4) 大隅一男，伊藤彰啓：ばいじんの薬剤処理における自動制御システム，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 425-427 (1995)
5) 廃棄物研究財団：札幌市ばいじん処理設備設置調査報告書，pp. 69-71 (1993)
6) 勝浦英雄，松本俊平，堀田義照，井上卓：ごみ焼却ばいじんの薬剤混練による安定化処理，第 4 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 897-900 (1993)
7) 長瀬雄三：基礎分析化学通論，廣川書店，p. 292 (1996)
8) 大瀧仁志，田中元治，舟橋重信：溶液反応の化学，学会出版センター，p. 94-98 (1977)
9) 上野景平：入門キレート化学，南江堂，p. 140 (1969)
10) 廃棄物研究財団：札幌市ばいじん処理設備設置調査報告書，pp. 69-71 (1993)

第 4 章　カラム実験によるキレート処理集じん灰からの重金属溶出挙動に関する研究

前章の結果より，埋立判定基準に適合するためのキレート剤必要添加量は集じん灰中の Pb と Cu の含有量が関与していることがわかった。また，Pb 溶出濃度は溶出液 pH に依存しており，pH 9～10 であれば埋立判定基準 0.3 mg/L 以下となることがわかった。ただし，以上の知見は「溶出試験」というバッチ条件より得られたものである。

実際の埋立地では，乾燥，大気との接触，降雨浸透，他の埋立物からの溶出成分や発生ガスとの接触等，溶出試験と異なる条件が存在し，また，その期間は数十年以上を考慮する必要がある。集じん灰中重金属の安定化というキレート処理の目的から考えれば，溶出試験に適合するだけでなく，埋立処分後長期間にわたって重金属溶出を抑制できることが必要である。

埋立処分状況を模擬してキレート処理灰に雨水や海水を浸透させて重金属溶出挙動を調査した既往の研究として，結城ら[1]は，キレート処理灰を高さ 1 m，直径 20 cm のカラムに充填し，これを屋外に設置して自然降雨浸出水の重金属濃度を測定した。その結果，試験開始後 3～4 ヶ月の間，浸出水中の Pb は数十 mg/L を記録したが，その後 2 年間は溶出しなかった（pH は 8～9 前後）。また篠原・宮脇ら[2-3]は高さ 2～8 m のカラムについて同様の研究を行っている。降雨ごとに pH は 11 前後まで上昇し，9 ヶ月経過後降雨時点の Pb 流出濃度は 44～210 mg/L に達している。一方，宮脇らの別の研究では[4]，高さ 8 m のキレート処理灰充填カラムに海水を浸漬して槽内余水の分析を約 2 年間行い，その結果，Pb 濃度は 0.05 mg/L 以下であったと報告している（pH は 9～10 前後）。

以上のように，カラム実験において，キレート処理灰より Pb 流出が観察された事例が幾つか報告されている。そのため，キレート処理灰の長期安定性について研究を重ねる必要があると思われるが，屋外設置型では降雨状況が不定期であるなどの理由により，十分な検討が行われていない。

そこで本章では，要因の特定をより容易なものとするために，人工間欠散水によるカラム実験を行った。実験に際しては以下の点に注目した。

① 前章で得られた知見より，Pb は飽和溶解度の影響を受けて pH 9 付近では溶出濃度は低下するが，キレート剤の捕捉能力が pH に依らず，高 pH 側や低 pH 側においても Pb 溶出を抑制可能か検討する。

② キレート剤と pH 調整剤の併用処理灰についての研究事例が無いため，これについても検討を行う。pH 調整剤は重金属固定能力を持たないため，酸性雨や大気中 CO_2 などによって灰が中和され pH が低下すれば Pb 溶出の可能性は高まる。

4－1　試料および実験方法

4-1-1　集じん灰試料と薬剤

(1)　集じん灰試料

1997 年 9 月 24 日に A 市内 H, K および S の 3 つの焼却施設より採取した集じん灰 3 試料を用いた。試料の重金属含有量や溶出試験結果は表 2. 7 および表 2. 10 を参照のこと。

(2) キレート剤

キレート剤 J のみを使用した。性状（実測値）は次のようであった：比重 1.19，TOC 濃度 208 g/L，T-S 濃度 246 g/L（TOC 濃度は TOC アナライザー SHIMADZU TOC-500 で，また，T-S（全硫黄）濃度は蛍光X線分析装置 HORIBA MESA 500 でそれぞれ測定）。

(3) pH 調整剤

硫酸アルミニウム水溶液を使用した。性状は 3-1 節を参照のこと。

4-1-2 予備実験

カラムに充填する処理灰は，キレート剤単独処理灰および pH 調整剤併用処理灰のいずれについても，溶出試験での Pb 溶出濃度が埋立判定基準を満足できる条件で処理した灰とする。そこで予備実験として，キレート剤単独処理については，薬剤添加量を変化させて混練後 2 日間大気中で常温養生を行った後，溶出試験を行い，Pb 溶出濃度の変化を調べた。また pH 調整剤併用処理については，3-2-4（図 3. 12）と同様の方法で pH 調整剤を滴下して pH の変化を調べ，さらに pH 調整剤のみで混練して 2 日間大気中で常温養生後，溶出試験を行い Pb 溶出濃度の変化を調べた。

キレート剤単独処理の結果を図 4. 1 に示す。H 灰は 3 %添加で埋立判定基準を満足したが，K 灰と S 灰は 5 %の添加が必要であった。なお H 灰，K 灰および S 灰の Pb と Cu の含有量の合計はそれぞれ 21.2, 32.4 および 34.3 mmol/kg であり，これらは必要添加量と比例関係にあるという前章の知見と一致する。

pH 調整剤併用処理においては，pH の低下に要する pH 調整剤滴下量は H 灰で最も多く要した（図 4. 2）。pH が最も低下し易いのは K 灰で，97.3.6 採取灰の結果（図 3. 12）の結果と順序が異なった（低下し易い方から順に，前回は S 灰, K 灰, H 灰，今回は K 灰, S 灰, H 灰 ）。これは，酸性排ガス処理の際に噴霧される消石灰の未反応残留量が採取日によって異なったためと思われる。なお，Ca 含有量は H 灰, K 灰および S 灰でそれぞれ 14.6, 10.2 および 13.0 w/w%であり，今回の結果と対応が見られる。

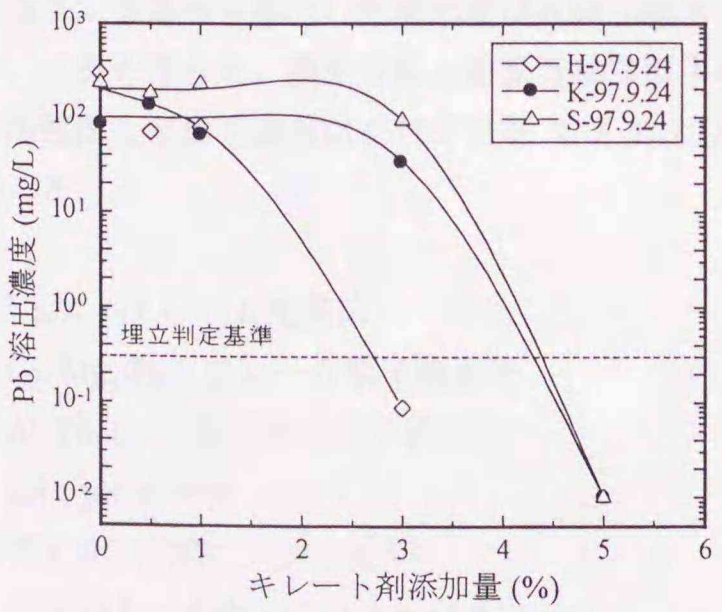


図 4.1 キレート剤添加量と Pb 溶出濃度の関係（予備実験）

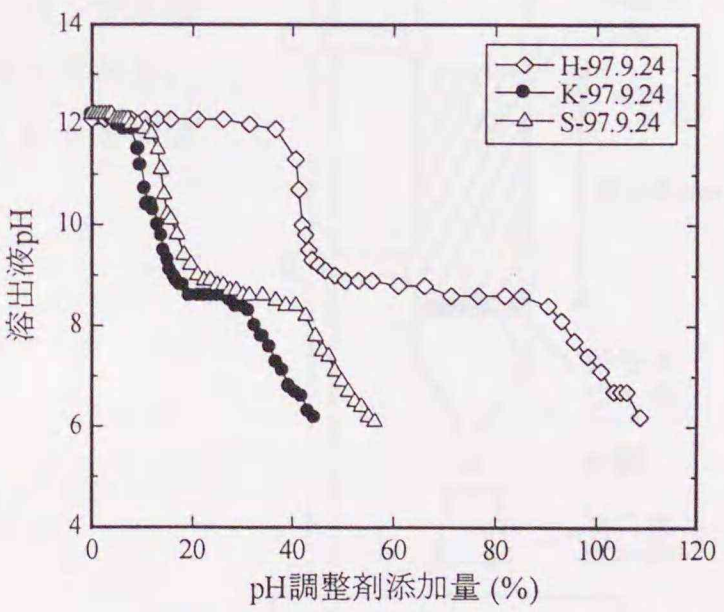


図 4.2 pH 調整剤滴下による集じん灰懸濁液pHの変化（予備実験）

表 4.1　カラム充填灰の薬剤等添加条件と溶出試験結果

条件	試料	呼称	添加条件*			溶出試験結果	
			キレート剤添加量 (%)	pH調整剤添加量 (%)	調整用蒸留水添加量 (%)	pH	Pb溶出濃度 (mg/L)
キレート剤単独処理	H-97.9.24	H-chelate	3	0	30	12.3	0.09
	K-97.9.24	K-chelate	5	0	30	12.2	<0.01
	S-97.9.24	S-chelate	5	0	32	12.2	<0.01
pH調整剤併用処理	H-97.9.24	H-neut	0.5	55	7	9.8	0.12
	K-97.9.24	K-neut	0.5	25	17	10.0	<0.01
	S-97.9.24	S-neut	0.5	25	23	12.0**	0.44**
水混練り	H-97.9.24	H-water	0	0	35	12.3	298
	K-97.9.24	K-water	0	0	35	11.8	85.8
	S-97.9.24	S-water	0	0	35	12.8	234

注)　*キレート剤単独処理と水混練りは，合計水分を 35 %となるように添加した。pH 調整剤併用処理での蒸留水は混練り灰の様子を見ながら適当と思われる量を添加した。ここで'%'は集じん灰試料に対する重量比。** 溶出試験結果は pH 調整剤添加量 20 %での結果で，これを参考にカラム実験では 25 %添加した。

4-1-3　実験方法

予備実験の結果を元に，集じん灰 3 試料それぞれについて，キレート剤単独処理（H-chelate, K-chelate および S-chelate）と pH 調整剤併用処理（H-neut, K-neut および S-neut）の処理条件を，表 4. 1 のように決定した。さらに，水のみで混練りした灰（H-water, K-water および S-water。水混練り灰と呼ぶ）とを併せて，合計 9 条件の処理灰を作成し，2 日間養生を行った。

養生後，それぞれの灰 200 g（湿重量）を内径 50 mm のアクリル製カラムに充填した（充填高さ約 115 mm）。実験装置の概型を図 4. 3 に示す。カラムの上下端には直径 5 mm の空気孔を 2 ヶ所ずつ設けて常に大気に解放した。毎回，散水前にカラム重量を計測後，カラム上部より溶媒 100 mL をホールピペットを用いて散水した。散水条件を表 4. 2 に示す。散水回数は合計 37 回で，1～7 回目は蒸留水を 7 日間隔で，8～20 回目は蒸留水を 4 日間隔で散水した。なお散水量の目安として，散水 20 回目（散水量 2.0 L）は，集じん灰充填量 200 g に対して溶出試験と同じ液固比 10 L/kg に相当する。散水 21 回目からは pH 4 硝酸に溶媒を変更し，さらに表に示すように pH 2，pH 1 の硝酸を 7 日間隔で散水を行った（36･37 回目は 14 日間隔）。なお，散水 32 回目以降で pH が十分低下した灰（併用処理灰と K-water の計 4 試料）については，pH 1 硝酸と蒸留水との交互散水を行い，溶媒の変化による影響を調べた。

カラム下部から採取した流出液は 0.45 μm メンブランでろ過し，分析を行った。測定項目と定量方法は以下の通りである。分析装置と定量下限値はそれぞれ表 2. 5 および表 2. 6 を参照のこと。

Na, K：フレーム光度法
Ca, Mg, Zn：フレーム原子吸光法
Al, Pb, Cu：電気加熱原子吸光法
pH：pH メータ
TOC, IC：TOC アナライザ
Cl^-, SO_4^{2-}：イオンクロマトグラフ

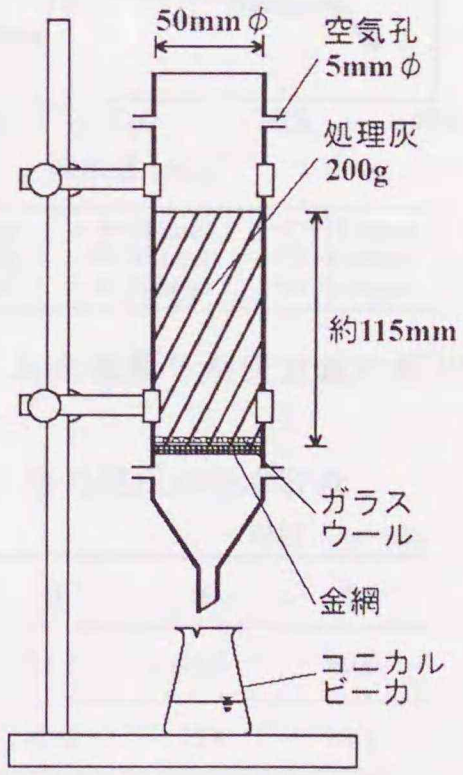


図 4.3　実験装置の概型

表 4.2　カラム散水条件

散水回数	散水間隔 (日)	溶媒	備考
1 回目	-	蒸留水	
2～7 回目	7	蒸留水	散水5回目のH-chelateは散水量150 mL。 他は全て散水量100 mL。
8～20 回目	4	蒸留水	
21～27 回目	4	pH4 硝酸	
28～31 回目	7	pH2 硝酸	
32～33 回目	7	pH1 硝酸	
34 回目	7	pH1 硝酸 蒸留水	キレート剤単独処理灰，水混練り灰（K-waterを除く） pH調整剤併用処理灰，K-water
35 回目	7	pH1 硝酸	
36 回目	14	pH1 硝酸 蒸留水	キレート剤単独処理灰，水混練り灰（K-waterを除く） pH調整剤併用処理灰，K-water
37 回目	14	pH1 硝酸 pH1.3 硝酸	K-newtとK-waterを除く K-newt，K-water

なお，溶液の濃度（イオン強度）が高いため，フレームレス原子吸光光度計では 10 倍以上の希釈サンプルを用いた。そのため定量下限は表 2.6 の 1/10 倍である。

さらに，散水実験終了後，K 灰（K-chelate, K-neut および K-water）の 3 試料のカラムを分解し，表層より 0～1, 1～2, 2～3, 4～5, 6～7 および 8～9 cm の試料をそれぞれ 2 g ずつ採取して金属含有量分析を行い金属含有量の変化を調べた（方法は 2-3 節と同じ）。

4−2　結果と考察

4-2-1　集じん灰重量の変化

散水開始から流出がほぼ完了するまでには 30 分程度を要した。散水量 100 mL に対して採取した流出液量は 95～100 mL 程度であった。

図 4.4 にカラム充填灰重量変化を示す。散水開始から重量は次第に増加している。これは，集じん灰は一般に，$CaCl_2$ 等に起因する吸湿性を持つためである [5]。重量増加の様子は条件によって異なり，pH 調整剤併用灰と水混練り灰の H-water と K-water は散水量 1.0 L までに初期重量の 20 %程度増加し（H-neut は 10 %）その後，保水容量に達したと思われ，ほぼ一定となった。一方，キレート剤単独処理灰と水混練り灰の K-water では散水量 1.0～1.5 L 前後まで重量は徐々に増加し，その後ほぼ一定に推移した。最も増加したのは S-chelate で，初期重量の約 40 %増加した。ほぼ一定に達した時点での重量増加分より各灰の保水容量を計算した結果を表 4.3 に示す（混練時の水分

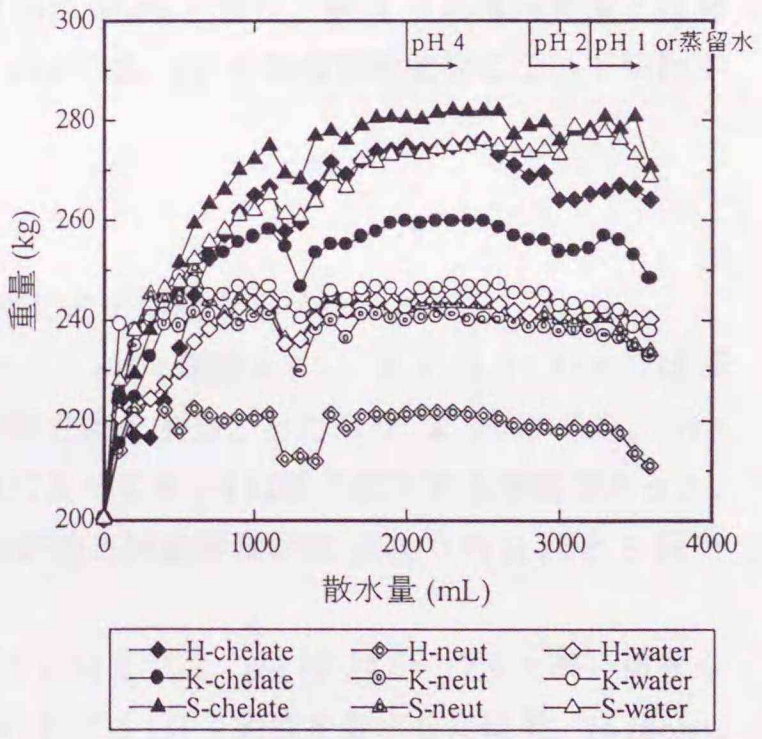


図 4.4　カラム充填集じん灰重量の変化

表 4.3　各処理灰の保水容量

単位：w/w%

	H	K	S
キレート剤 単独処理	84.3	75.5	89.1
pH調整剤 併用処理	45.2	55.4	64.1
水混練	64.1	65.4	84.3

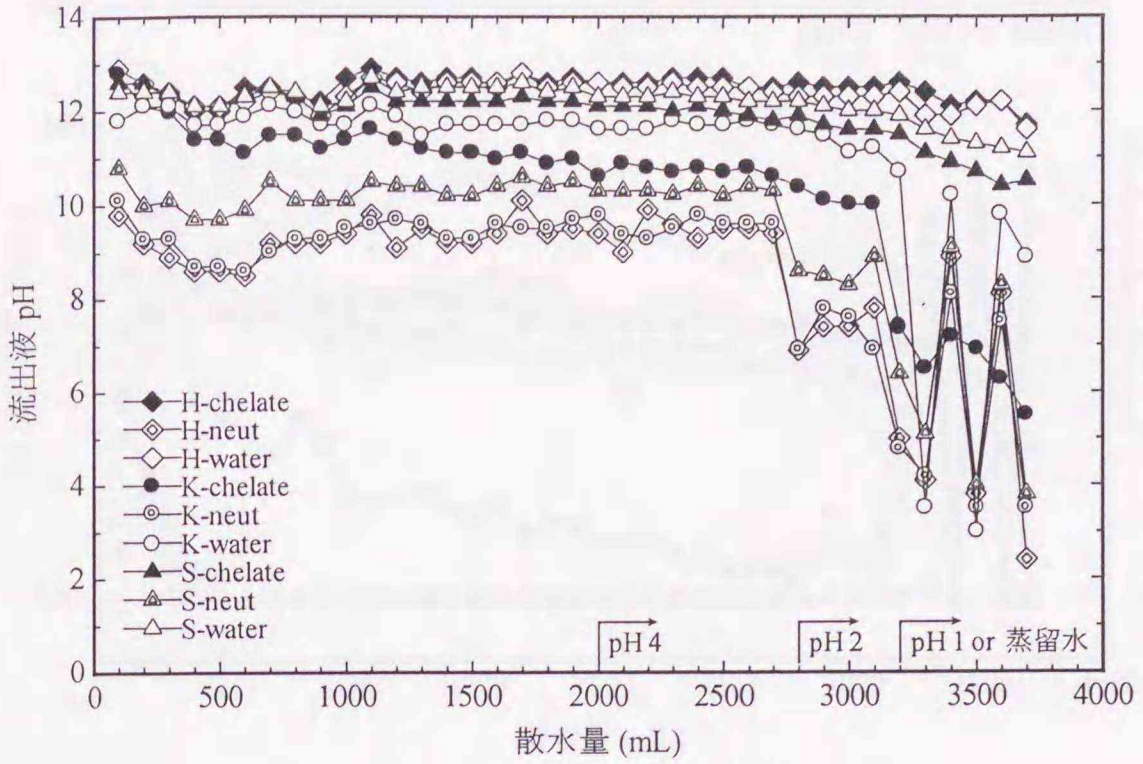


図 4.5　流出液pH の変化

添加量を含む)。この表から，水混練り灰と比べてキレート剤単独処理灰は保水容量は増加しており，逆に，pH 調整剤併用灰では低下しているように，保水容量は灰の処理方法によって異なることがわかる。また 3 施設の中では S 灰が高い結果となった。なお，集じん灰中 Ca 含有量は施設 H, K および S でそれぞれ 14.6, 10.2 および 13.0 w/w%であり，表 4. 3 の保水容量とは対応はみられなかった。そのため保水容量の違いについては，Ca の化合物形態等について検討する必要があると思われる。

4-2-2　流出液 pH の変化

図 4. 5 に，流出液 pH の変化を示し，処理条件別にその挙動を述べる。

水混練り灰では，pH は散水 27 回目（蒸留水 2.0 L + pH 4 硝酸 0.7 L）まで 11.8～12.5 でほぼ一定を維持したが，その後 pH 2，さらには pH 1 硝酸を散水することにより，K-water のみ，pH 3 前後まで低下した。H-water と S-water は pH 1 硝酸によっても pH は若干低下する程度であった。このような結果は図 4. 2 からわかるように，未反応消石灰残留量が K 灰よりも H 灰と S 灰で多いことが原因であると思われる。

次にキレート剤単独処理灰について見ると，散水 1 回目では，pH は 12.6～12.9 と高い値を示した。散水 20 回目までは蒸留水を，続いて 27 回目までは pH 4 硝酸を散水した結果，H-chelate と S-chelate は pH 12 以上を維持したが，K-chelate のみ次第に低下し，27 回目には pH 10.6 となった。続いて pH 2，その後 pH 1 の硝酸を散水したところ，K-chelate は散水 37 回目で pH 5.5 まで低下した。H-chelate と S-chelate も若干低下し，それぞれ 11.7 および 10.5 となった。

pH 調整剤併用灰について見ると，散水 1 回目の pH は 9.8～10.8 を示しており，pH 調整剤による中和処理の効果が確認された。その後散水量 27 回目（蒸留水 2.0 L + pH 4 硝酸 0.7 L）まで pH は 9～10 前後でほぼ一定であった。続いて，pH 2 硝酸を 4 回（400 mL）散水したところ，pH は 7～8 前後に低下し，さらに pH 1 硝酸を 2 回（200 mL）散水したところ pH は 3～5 前後まで低下した。そこで，集じん灰中のアルカリが完全に消費されたかを確認するため再度蒸留水を散水したところ，pH は 8 前後にまで再上昇した。再度，pH 1 硝酸と蒸留水の散水を繰り返し

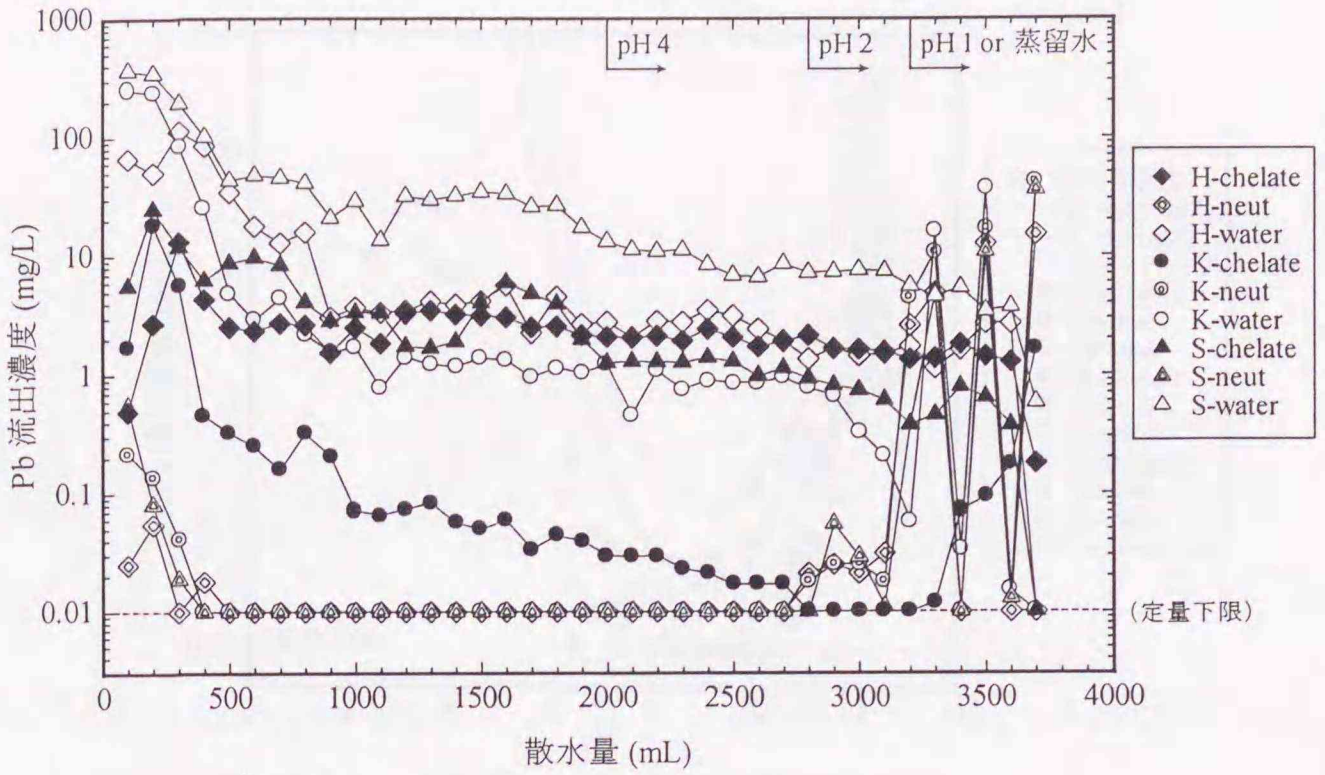


図 4.6　Pb 流出濃度変化

たところ，pH は再び上下動した。このような挙動は，1 回の散水操作の間には酸と試料との接触が十分でないために，加えられた酸の一部は中和されずに流出したが，カラム内に残留した酸は，次回散水までに，集じん灰中のアルカリによって中和された結果であると考えられる。

4-2-3　Pb 流出濃度変化と流出液 pH の関係

Pb 流出濃度の変化を図 4. 6 に示す。散水 1 回目では，水混練り灰流出液は 66～370 mg/L と高濃度を示した。一方，キレート剤単独処理灰流出液は 0.5～5.6 mg/L と低く，これはキレート剤の Pb 固定効果によると思われる。pH 調整剤併用灰は 0.03～0.6 mg/L とさらに低い濃度であった。

しかし，キレート剤単独処理灰ではその後も溶出が継続し，K-chelate は次第に濃度は低下したが，H-chelate と S-chelate は散水 20 回目（散水量 2.0 L，溶出試験と同じ液固比 10 L/kg に相当）においてもそれぞれ 2.1 および 1.3 mg/L の濃度を維持した。なお，H-chelate と S-chelate については，流出 pH は溶出試験とほぼ同じ 12 前後のアルカリ性である。散水量 2.0 L までの累積溶出量を計算した結果，集じん灰重量あたりに換算すると H-chelate, K-chelate および S-chelate でそれぞれ 35.7, 10.7 および 44.2 mg/kg-ash であり，溶出試験基準値より計算される 3.0 mg/kg-ash を大きく越える結果となり，Pb 溶出抑制効果は持続せず，Pb は再可溶化することがわかった。その原因として実験期間中に処理灰の性状が変化したことが考えられるため，次章において，新たに実験を行い詳しく検討を重ねる。なお，K-chelate 流出液の pH は硝酸散水によって 5.5 まで次第に低下しているが，このとき，Pb 濃度はいったん定量下限値（0.01 mg/L）に達した後，再上昇し，1.7 mg/L となった。このような Pb 流出濃度の変化は，次に述べるように，Pb 飽和溶解度の制限を受けた結果であり，酸性側においても，キレート剤による Pb 溶出抑制効果は見いだされなかった。

pH 調整剤併用灰では散水 5 回目で定量下限以下となり，その後 pH 4 硝酸散水によっても Pb の再溶出は見られなかった。しかし pH 2 硝酸散水（散水 28～32 回目）によって流出液 pH が 8～7 前後に低下したところ，Pb 濃度は再び上昇し，pH 1 硝酸散水（散水 33～34 回目）では，

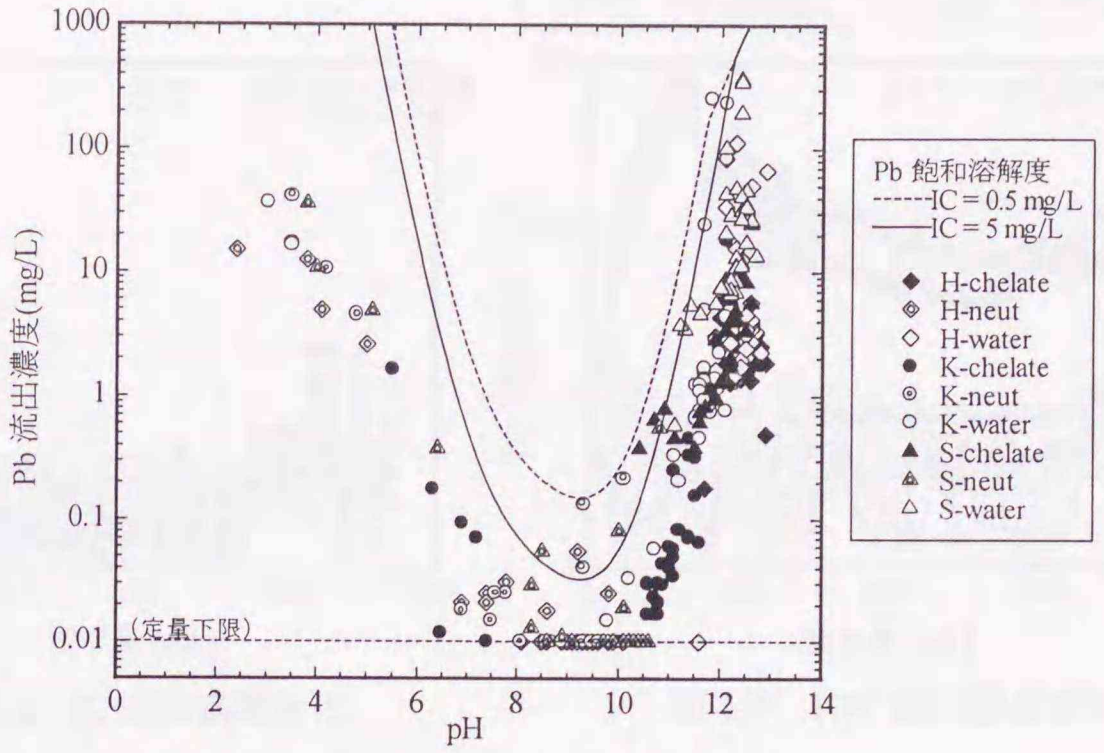


図 4. 7　流出液 pH と Pb 流出濃度の関係

流出濃度は 10 mg/L を越えた。そこで蒸留水と硝酸散水を繰り返したところ，急激な濃度変動が観察された。これは図 4. 5 の流出液 pH と逆の変動であり，後述するように飽和溶解度の変化の影響を受けたためと思われる。そのため pH 調整剤併用灰の処分に際しては，pH の低下を防ぐように工夫することが重要である。ここで，Pb 溶出が顕著には見られなかった散水 31 回目までに加えられた酸（H^+）の量を計算したところ，pH 4 の降雨に換算すると 40.8 L に相当した。これは，年間降雨量 1500 mm，覆土等による表面排除率 50 %と仮定すると，本カラム（表面積 19.6 cm^2，充填高さ約 10 cm，充填密度約 1 g/cm^3）に対して 27.2 年分の降雨量に相当する。

図 4. 7 に，流出液 pH と Pb 流出濃度の関係を示す。図には Pb^{2+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度曲線を併せて示した（イオン強度は 1.0 mol/L とした。IC 濃度は図 4. 8 に示すように 0～10 mg/L の範囲であるので 0.5 または 5 mg/L として計算を行った）。Pb 流出濃度実測値は pH 8～10 付近で極小，その前後では増加しており，溶解度曲線と同様の変化を示しており，キレート剤単独処理灰で Pb 濃度低下の見られた K-chelate は，pH 低下に伴い飽和溶解度の制限を受けたことが濃度低下の要因であったことがわかる。このことは，pH 1 硝酸散水において pH 7 以下となった際に Pb 流出濃度が再び上昇したことからも確認できる。pH 調整剤併用灰に注目すると，蒸留水散水時（0～20 回目）には飽和溶解度によって Pb の溶出は抑制されたが（このとき pH は 8～10 前後であった），蒸留水と pH 1 硝酸を交互に散水したときには pH は大きく変動したため，飽和溶解度の変化に伴い，Pb 流出濃度も変化したと考えられる。

4-2-4　TOC 流出濃度変化

図 4. 9 に TOC 流出濃度変化を示す。散水 1 回目では，キレート剤単独処理灰と水混練り灰は 20 mg/L 前後，併用処理灰は 5 mg/L 前後であった。その後，水混練り灰と pH 調整剤併用灰は 1～10 mg/L 程度で推移した。一方，キレート剤単独処理灰の濃度は次第に上昇し，散水 5～7 回目前後で 1000 mg/L 近くまで上昇し，その後は次第に低下したが，実験を通して 40～80 mg/L 以上の高濃度で推移した。

本章で使用したキレート剤 J 原液の TOC 濃度は 208 g/L と高濃度であることから，キレート剤単独処理灰流出液の TOC 濃度が高いのはキレート剤由来である可能性が高い。キレート剤の

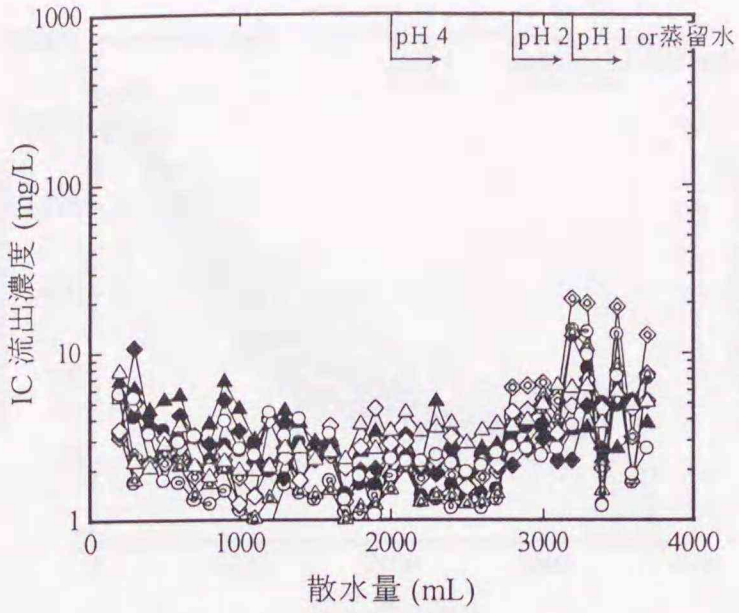


図 4.8　IC 流出濃度変化

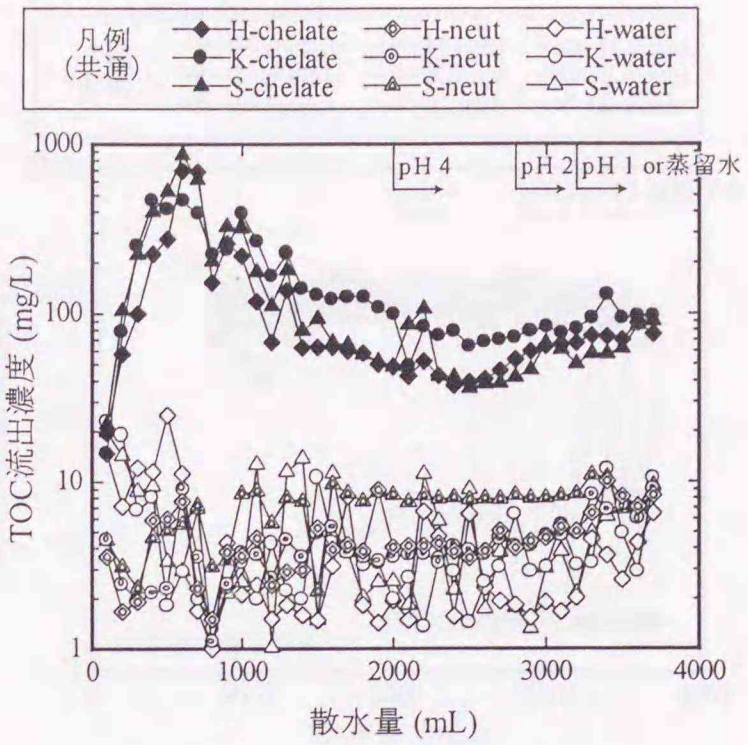


図 4.9　TOC 流出濃度変化

TOC 濃度が高いのは，式(1-1)に示したように，キレート剤は分子構造上にアルキル基を有するためと考えられる。ただしキレート剤を 0.5 %添加した pH 調整剤併用灰では水混練り灰とほとんど違いは見られなかった。

ここで，式(1-1)のように Pb または Cu 1 原子に 4 原子の硫黄が結合しキレート錯体を形成すると仮定して，集じん灰に添加したキレート剤と金属の当量比を計算した。結果を表 4. 4 に示す。この表から，いずれの処理灰もキレート剤は 50 %以上過剰であることがわかる。次に，水混練り灰の TOC 流出量を集じん灰由来とみなし，キレート剤単独処理灰におけるキレート剤由来 TOC 流出量の収支を計算した。その結果，添加したキレート剤に対するキレート剤の流出率は，H-chelate, K-chelate および S-chelate でそれぞれ 41.8 %, 33.4 %および 31.5 %であった。よって，キレート剤流出率は過剰率以下であるので，流出したキレート剤は過剰分であった可能性も考えられる。そのため TOC の流出量をもとに，キレート剤単独処理灰からの Pb 再可溶化メカニズム特定はできなかった。ここでキレート剤流出にともなう Pb 再可溶化メカニズムの可能性としては，①Pb-キレート錯沈殿が微細化し，ろ紙孔径以下まで微細化して流出した，②Pb-キレート錯沈殿が酸化分解されて Pb が可溶化した，③キレート剤の流出により式(1-1)の平衡関係が左に移動して Pb が可溶化したことなどが考えられる。

表 4.4　金属含有量とキレート剤添加量の当量比較

	金属含有量		キレート剤	キレート剤−金属比	キレート剤過剰率
	Pb (mmol/kg-ash)	Cu (mmol/kg-ash)	T-S添加量 (mmol/kg-ash)	③ / 4(①+②)	1−④ / ④
	①	②	③	④	
H-chelate	11.1	10.1	193	2.28	0.56
K-chelate	17.9	14.6	322	2.48	0.60
S-chelate	23.1	11.0	322	2.36	0.59

4-2-5　陰イオンと他の金属イオンの流出濃度変化

Cl^-およびSO_4^{2-}の流出濃度変化を，図 4. 10 と 4. 11 にそれぞれに示す。Cl^-の濃度変化を見ると，蒸留水散水時（散水量 2 L まで）では，いずれの処理灰も速やかに低下した。その後，硝

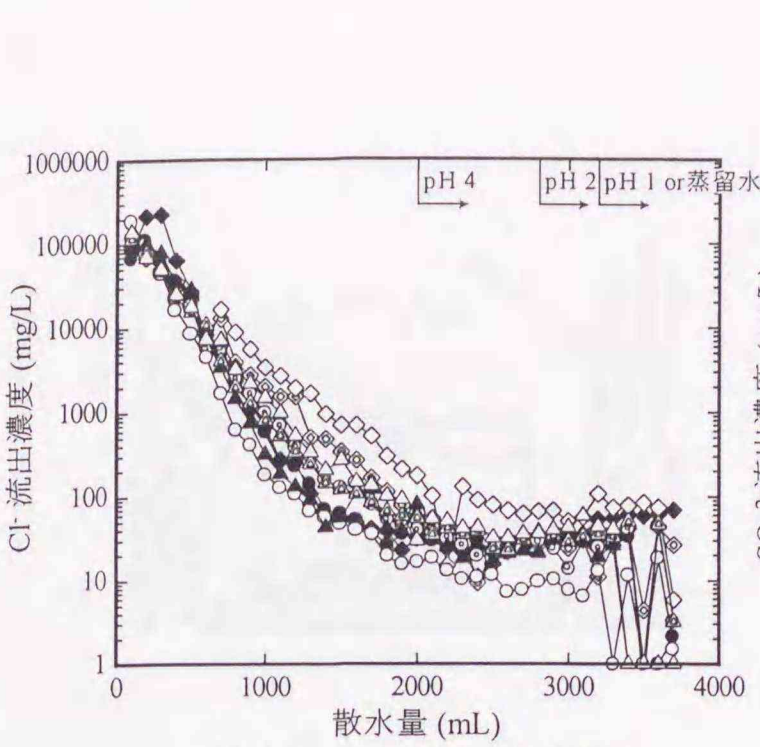


図 4.10　Cl^- 流出濃度変化

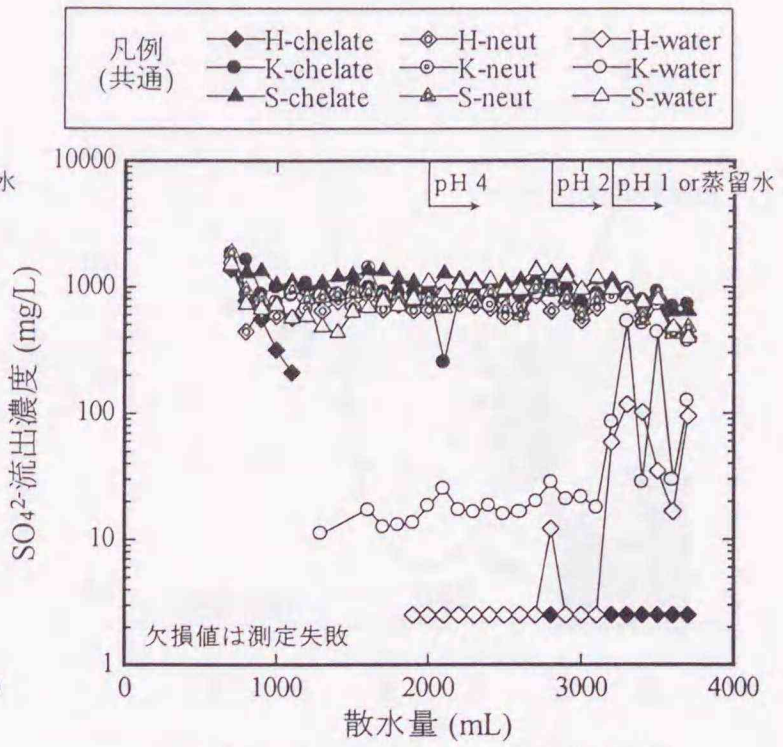


図 4.11　SO_4^{2-} 流出濃度変化

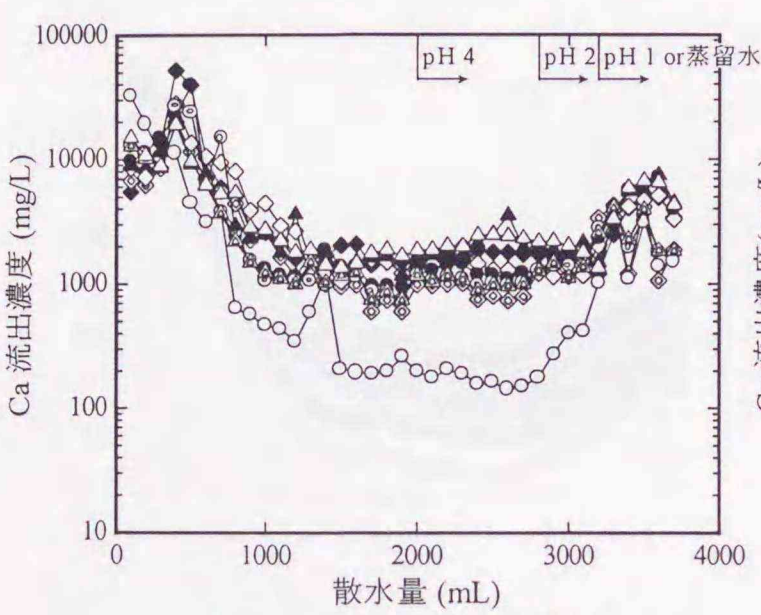


図 4.12　Ca 流出濃度変化

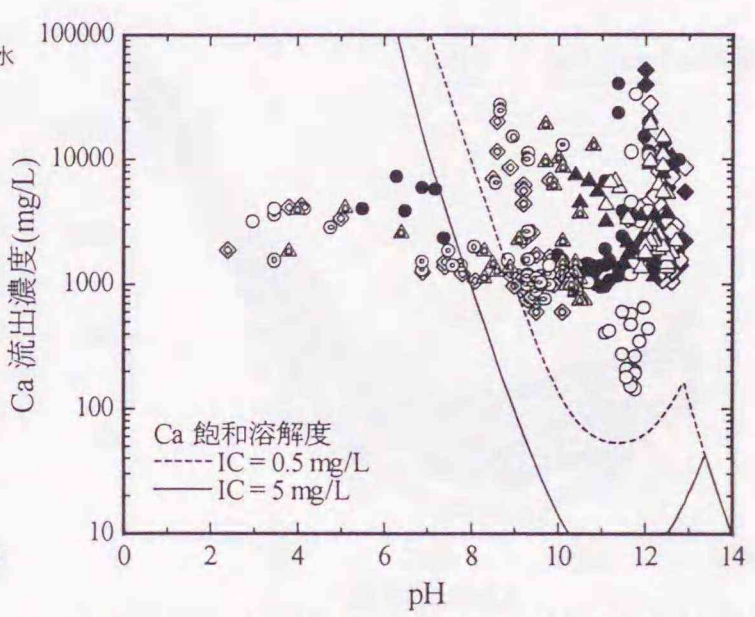


図 4.13　流出液pH と Ca 流出濃度の関係

酸散水時はほぼ一定で推移した。SO_4^{2-}は散水開始時は高濃度の Cl^-のため測定不能であったが，散水 7 回目以降では，併用処理灰 3 試料と K-chelate，S-chelate および S-water の計 6 試料でほぼ一定（700～1000 mg/L 前後）で推移した。H-chelate, H-water および K-water は 100 mg/L 以下の低濃度であったが，pH 1 硝酸散水後，H-water と K-water で増加した。

Ca 流出濃度の変化と流出液 pH との関係をそれぞれ図 4. 12 と図 4. 13 に示す。図 4. 12 より，K-water を除いて散水開始から濃度は増加し，400～500 mL で 19000～52000 mg/L に達した。その後，散水 1.5 L 前後までは減少傾向を示した後，1000 mg/L 前後の高濃度でほぼ一定となった。続いて pH 1 硝酸散水によって濃度は再上昇した。K-water は 200 mg/L まで低下したが，pH 1 硝酸散水により 4000 mg/L まで再び濃度上昇が見られた。図 4. 13 には Ca^{2+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度曲線を併せて示したが，Ca 流出濃度は飽和溶解度を大きく超えた。これは易溶解性の塩を形成する Cl^-や SO_4^{2-}が高濃度で溶出し続けたことからも，2-4 (4)で述べたように，易溶解性の塩が速やかに溶解して流出液が採取された後，炭酸塩結晶の核生成～成長という過程に時間を要するためではないかと思われる。そのため，カルシウムスケール生成速度についての検討が必要と思われる。

図 4. 14 に Al 流出濃度変化を，図 4. 15 に流出液 pH と Al 流出濃度の関係を示す。図 4. 14

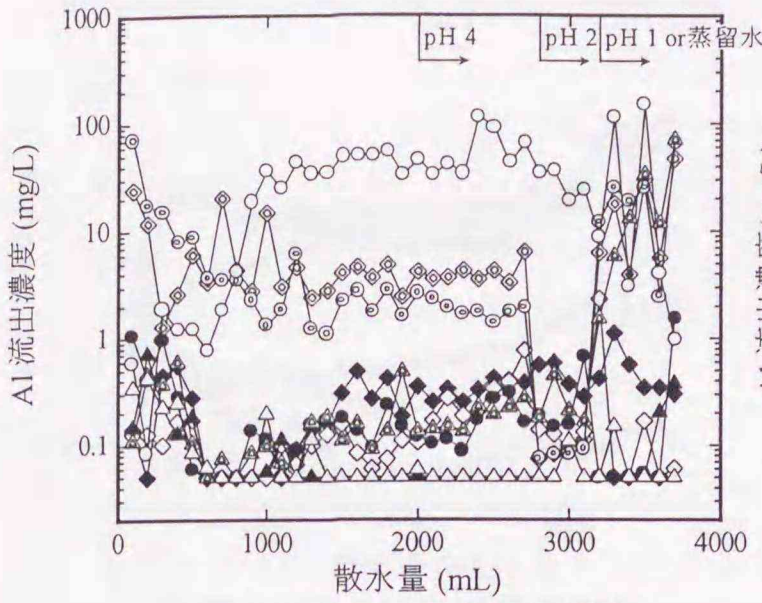


図 4.14　Al 流出濃度変化

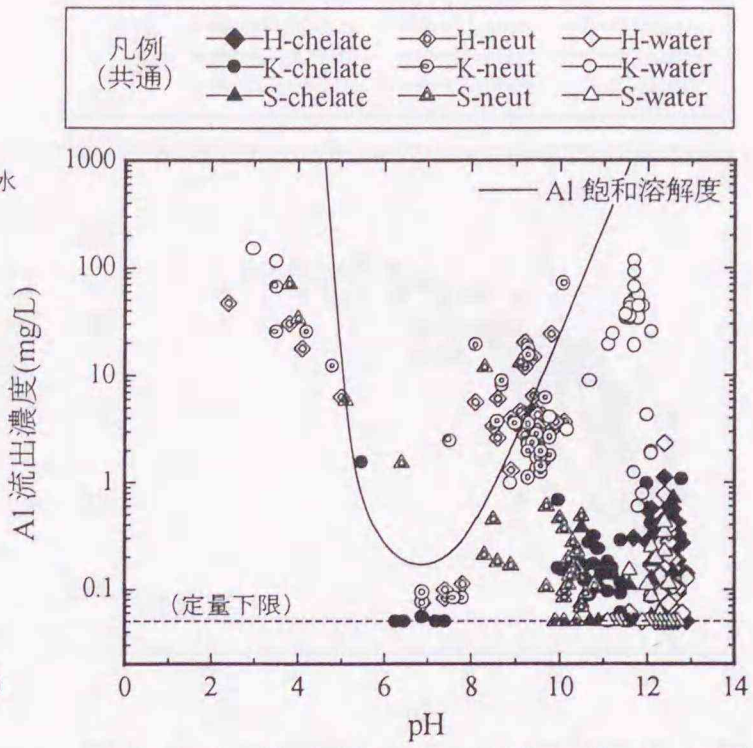


図 4.15　流出液pHとAl 流出濃度の関係

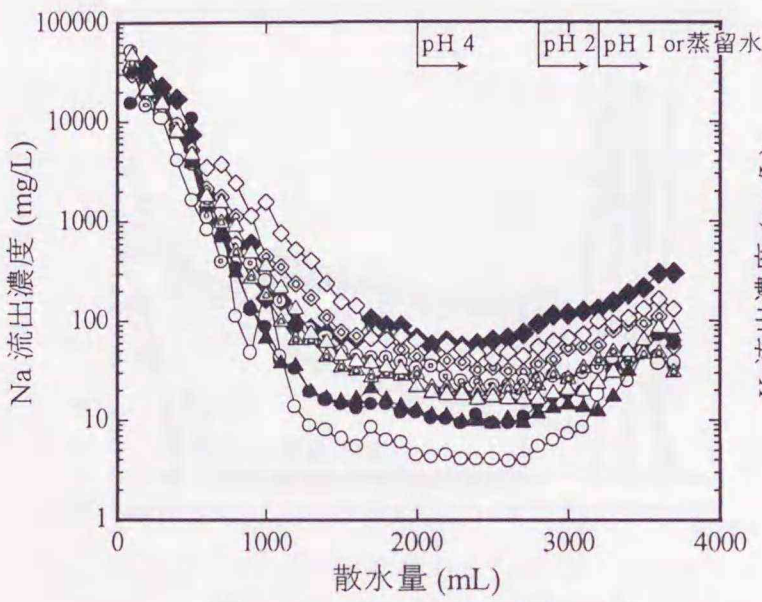


図 4.16　Na 流出濃度変化

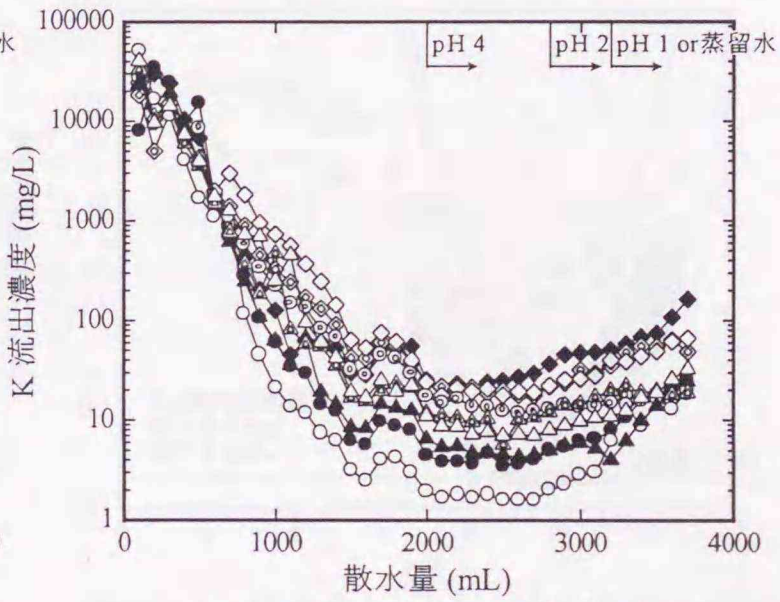


図 4.17　K 流出濃度変化

より，K-water は散水 1.0 L まで徐々に増加しその後 30 mg/L 前後で推移した。H-neut および K-neut は 2～4 mg/L 前後，それ以外の試料では 1 mg/L の低濃度であった。また，併用処理灰は pH 2 硝酸散水により濃度が極端に減少し，その後の pH 1 硝酸と蒸留水の交互散水により濃度の増減が見られた。図 4. 15 では Al^{3+}-H_2O 系飽和溶解度曲線を示したが，併用処理灰での硝酸散水による濃度増減はこの曲線にほぼ従っていることがわかる。 また，K-water も曲線付近まで上昇し，その後 pH の低下とともに低下している。しかし，それ以外の試料は高 pH であるにもかかわらず低濃度であったが，この原因は不明であった。

Na および K の流出濃度変化を図 4. 16 および図 4. 17 にそれぞれ示す。いずれも，散水開始時に高濃度を示し，その後，蒸留水散水時には速やかに低下しており Cl^- と同様の変化が見られた。続いて硝酸散水によって徐々に増加した。

Mg 流出濃度の変化と流出液 pH との関係をそれぞれ図 4. 18 と図 4. 19 に示す。図 4. 18 より，流出液の pH が 10 前後以上のアルカリ性のとき，濃度は Mg^{2+}-H_2O 系飽和溶解度曲線にほぼ従っていることがわかる。

Zn 流出濃度の変化と流出液 pH との関係をそれぞれ図 4. 20 と図 4. 21 に示す。図 4. 20 の散水 3200 mL 以上において，併用処理灰や K-water で激しい変動が見られるのは pH 1 硝酸と蒸留

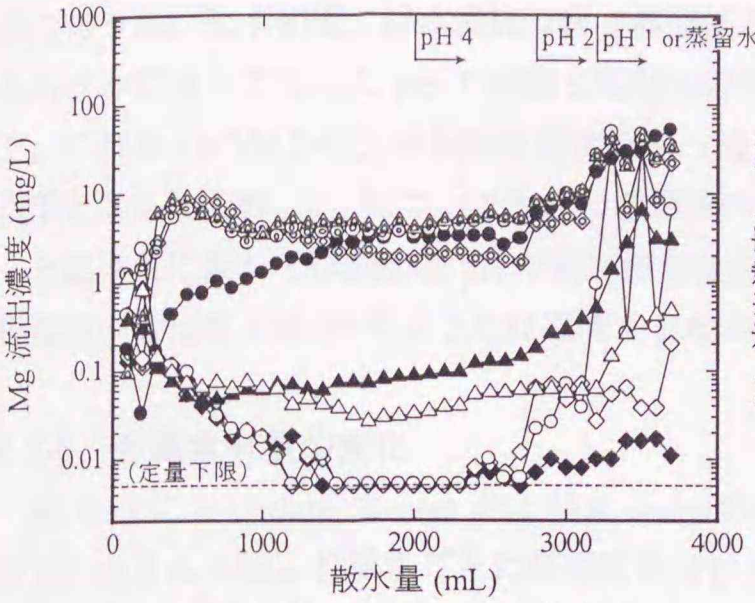


図 4.18　Mg 流出濃度変化

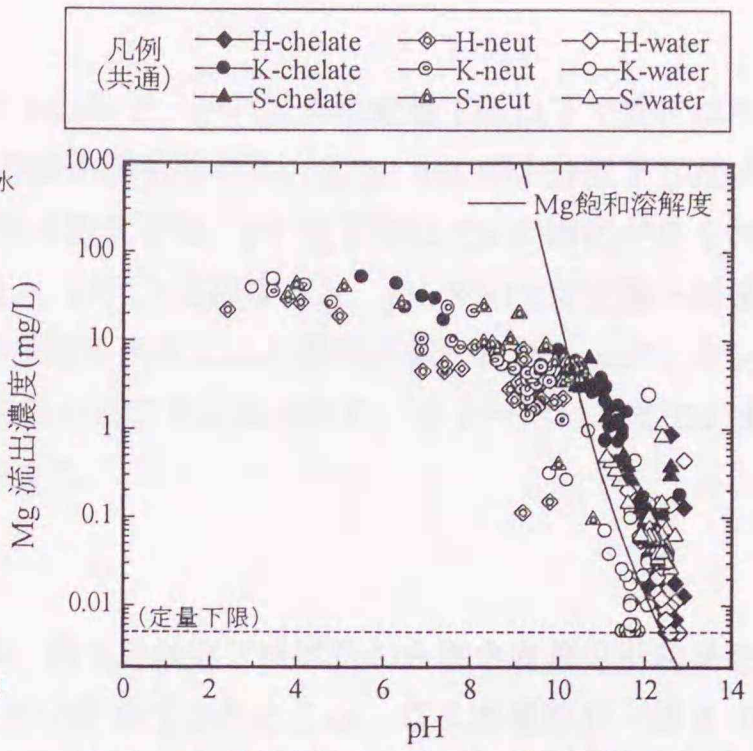


図 4.19　流出液 pH と Mg 流出濃度の関係

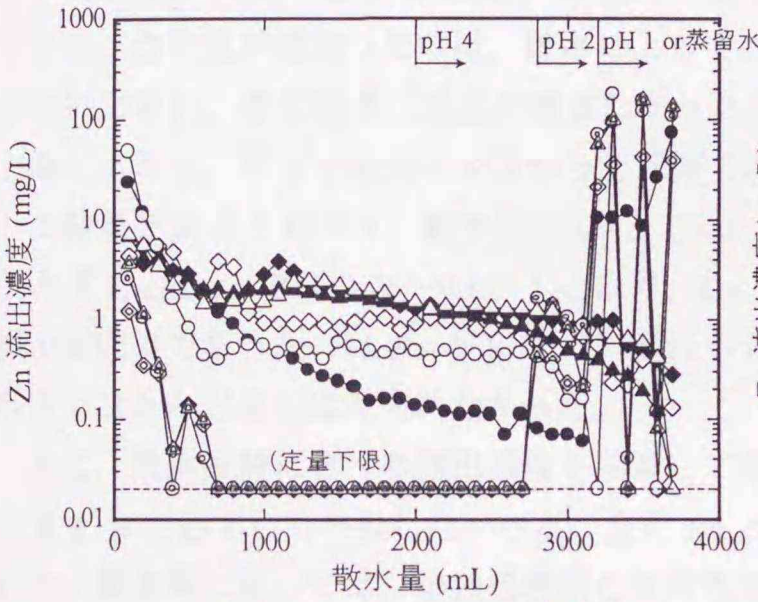


図 4.20　Zn 流出濃度変化

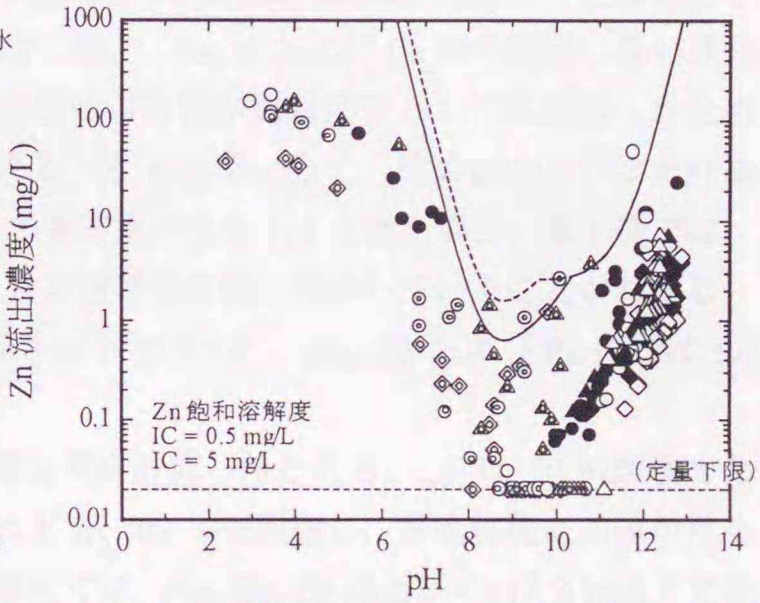


図 4.21　流出液 pH と Zn 流出濃度の関係

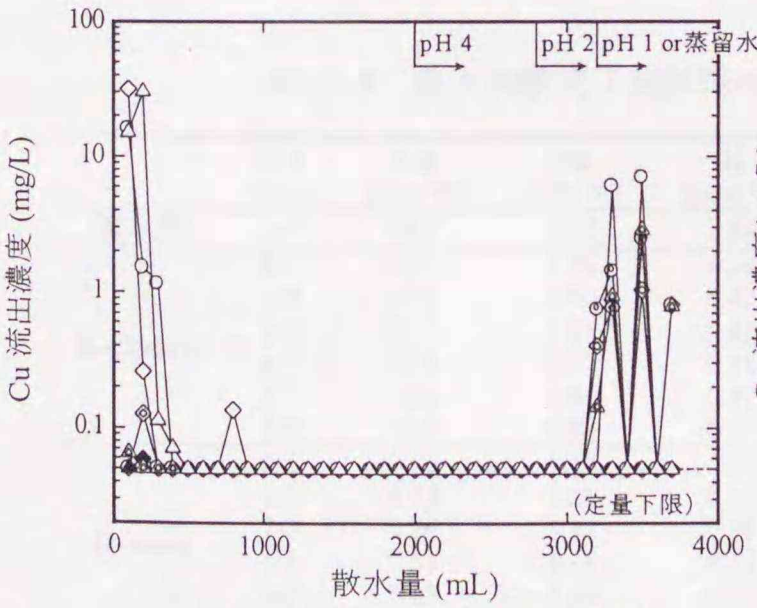


図 4.22　Cu 流出濃度変化

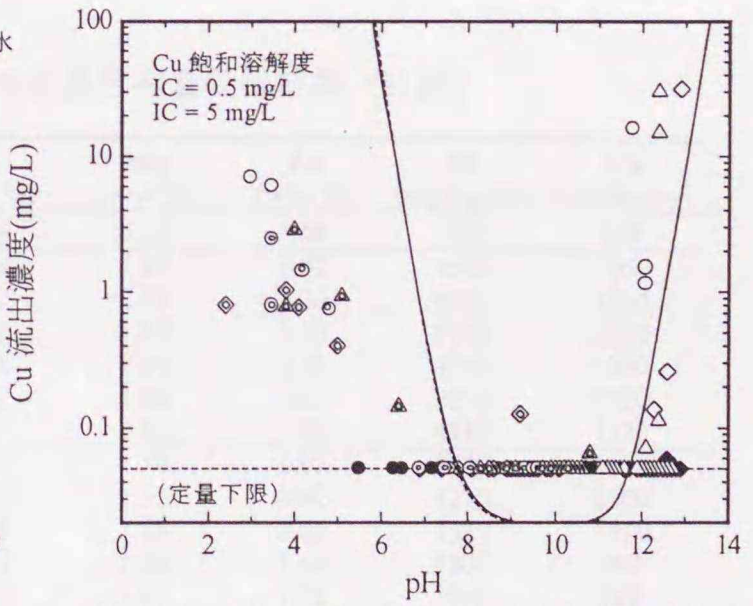


図 4.23　流出液 pH と Cu 流出濃度の関係

水を交互に散水した結果である。図 4. 21 には Zn^{2+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度曲線を示したが，いずれの試料の流出液もこの曲線に従っている傾向が見られ，流出濃度の激しい変動は流出液 pH に依存していたことがわかる。

Cu 流出濃度の変化と流出液 pH との関係をそれぞれ図 4. 22 と図 4. 23 に示す。図 4. 22 より

Cu 溶出が見られたのは散水初期と散水 3.0 L 以上のみで，それ以外は定量下限以下で変化は不明であった。散水初期には水混練り灰で高濃度の溶出が見られた。また，pH が十分低下した試料カラムに対して行った pH 1 硝酸と蒸留水の交互散水では，pH 低下時に Cu の溶出が見られた。これを Cu^{2+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度曲線（図 4. 23）と比較すると，pH 8～12 で定量下限値以下となるものの，Cu についても飽和溶解度の制限を受けている傾向が伺われた。しかしキレート処理灰に関しては流出液 pH が飽和溶解度の低いところにあるため，キレートによる Cu 捕捉能力の変化などは Pb のようには確認できなかった。

4-2-6　金属含有量の変化

表 4. 5 に K-chelate, K-neut および K-water の，散水実験完了後試料の金属含有量分析結果を示す。カラム上端より深さごとに処理灰を分けて分析を行ったところ，ごく表層部分（深さ 0～1 cm）を除いて，いずれの金属も深さごとの違いは見られなかった。これを散水前の含有量と単純比較すると，Na と K は減少したが，Ca, Mg, Zn, Pb および Cu は同程度か，逆に増加している。含有量が増加したのは，散水によって Cl^-, SO_4^{2-}，Na, K および Ca 等の溶脱し易い成分が洗い出され，その結果，流出の進まなかった金属の含有量が相対割合としては増加したためと考えられる。そこで流出の少なかった元素である Cu を基準として，他の金属との比を計算した結果を表 4. 6 に示す。散水前の Ca と Cu との含有量の比を 1: 1 と見た場合，散水後では，例えば K-chelate では 0.76～0.82: 1 となり，Ca 含有量は相対的に減少していることがわかる。減少が顕著であったのは Na と K で，いずれも 0.3 以下となった。Mg, Zn および Pb の比は 1.0 前後でほとんど変化は見られなかった。

次に，散水実験における流出濃度を積算して溶出率を計算したところ，Ca は 50 %前後であり表 4. 6 と必ずしも一致しなかった。また Na と K は 100 %を超過し，測定精度に問題が見られた。重金属に関しては，単独処理灰と併用処理灰では，Mg, Zn, Pb および Cu は 3 %以下であり，おおむね良好な結果が得られたと思われる。

表 4. 5　散水実験完了後試料の金属含有量分析結果（K 灰）

	深さ (cm)	Ca (w/w %)	Na (w/w %)	K (w/w %)	Mg (w/w %)	Zn (w/w %)	Pb (mg/kg-dry)	Cu (mg/kg-dry)
散水前	-	10.2	3.82	2.24	1.32	1.66	3660	928
K-chelate	0-1	9.53	1.06	0.39	1.82	1.82	4560	1050
	1-2	10.1	1.00	0.42	1.99	2.20	4920	1210
	2-3	10.3	1.01	0.41	1.97	2.30	5100	1230
	4-5	10.4	0.77	0.38	2.08	2.43	4980	1200
	6-7	10.4	0.81	0.37	1.88	2.13	4910	1120
	8-9	10.2	0.86	0.37	1.81	2.04	4810	1170
K-neut	0-1	9.52	1.18	0.39	1.89	1.87	3970	1040
	1-2	9.75	1.21	0.41	1.71	1.92	4270	1060
	2-3	9.26	1.13	0.38	1.83	2.05	4320	1010
	4-5	9.58	1.15	0.34	1.40	1.49	4300	984
	6-7	8.48	1.08	0.31	1.63	1.72	3860	946
	8-9	9.04	1.06	0.34	1.78	1.98	4220	1000
K-water	0-1	16.0	1.61	0.61	2.72	3.11	7180	1700
	1-2	12.2	1.07	0.36	1.82	2.20	4560	1210
	2-3	12.8	1.05	0.40	2.07	2.42	5020	1240
	4-5	9.90	1.07	0.38	1.93	2.22	5160	1200
	6-7	10.3	1.05	0.38	1.86	2.15	4540	1150
	8-9	10.9	1.24	0.44	2.27	2.55	5100	1300

表 4.6　散水前と散水後の金属含有量の比（Cu 含有量を一定と仮定）

	Ca	Na	K	Mg	Zn	Pb	Cu
散水前	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
K-chelate	0.76 – 0.82	0.16 – 0.25	0.13 – 0.15	1.08 – 1.22	0.96 – 1.13	1.03 – 1.10	1.00
K-neut	0.81 – 0.89	0.26 – 0.28	0.13 – 0.16	1.00 – 1.29	0.85 – 1.13	0.97 – 1.11	1.00
K-water	0.75 – 0.94	0.21 – 0.23	0.12 – 0.15	1.06 – 1.23	1.01 – 1.10	0.95 – 1.10	1.00

4−3　まとめ

キレート剤単独処理灰，pH 調整剤併用灰，および，対象として水混練り灰をカラムに充填して散水実験を行った。

その結果，キレート剤単独処理灰では，初期に Pb 溶出抑制効果が見られたものの，その後は継続して Pb は溶出することが確認された。溶出試験と同じ液固比に相当する 10 L/kg（散水量 2.0 L）の時点で比較すると，Pb の累積溶出量は溶出試験基準より計算される値を 3〜15 倍越えた。酸性溶媒の散水により流出液 pH を下げた結果，pH 8〜10 前後では Pb の溶出は抑制されたが，それ以下では Pb は再可溶化した。このような挙動は Pb 飽和溶解度の制限を受けた結果であり，キレート剤による溶出抑制効果ではないと思われる。またキレート剤由来と推測される TOC も高濃度で溶出したが，これは，過剰に添加されたキレート剤が溶出した可能性が考えられる。そこで次章では，キレート剤単独処理灰の Pb 再可溶化に影響を及ぼす因子について検討を重ねる。

pH 調整剤併用灰では，蒸留水や pH 4 硝酸散水によっても流出液の pH は 8〜10 前後を維持し，Pb の溶出は散水初期のみに低濃度で見られたのみであった。しかし pH 2〜1 の硝酸を散水したところ，流出液 pH は 5 以下まで低下し，Pb は 10 mg/L 以上の高濃度で溶出した。このように，pH 調整剤併用処理灰の Pb 溶出抑制効果は飽和溶解度に依存しているため，実際の埋立処分に際しては，埋立地内を酸性化させないことが重要と思われる。pH 4 酸性雨によって Pb が再溶出するまでの期間を概算したところ約 30 年分に相当した。

本章内容の研究発表

肴倉宏史，井上真智子，松藤敏彦，田中信寿：キレート処理集じん灰充填カラムからの鉛溶出挙動に関する研究，第 53 回土木学会年次学術講演会概要集Ⅶ, pp.96-97，神戸市 (1998)

参考文献

1）結城修，川口哲，森山登，大野勝之：屋外カラムに充填したばいじん処理物からの汚濁物質の溶出特性，第 20 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 266-268 (1999)
2）篠原武，西垣正秀，宮脇健太郎，島岡隆行，花嶋正孝：飛灰処理物の埋立特性に関する基礎的研究，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 790-792 (1997)
3）宮脇健太郎，島岡隆行，花嶋正孝，篠原武，西垣正秀：飛灰処理物の埋立特性に関する基礎的研究（その 2），第 19 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 229-231 (1998)
4）宮脇健太郎，島岡隆行，花嶋正孝：海面埋立処分場における処理飛灰の長期安定性について，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 686-688 (1997)
5）廃棄物研究財団編：特別管理一般廃棄物ばいじん処理マニュアル，化学工業日報社，p. 71-78 (1993)

第５章　キレート処理集じん灰中重金属再可溶化に対する養生条件の影響に関する研究

前章におけるカラム実験の結果，溶出試験に適合したキレート単独処理灰から継続して Pb が溶出し，累積散水量が溶出試験の液固比 10 L/kg と等しい時点における Pb 累積溶出量は，埋立判定基準（3.0 mg/kg-ash）の 3～15 倍に達した。このことから，Pb の再可溶化現象について検討を重ねる必要がある。

キレート処理灰中 Pb 再可溶化に関する既往の研究として，結城ら [1] は，キレート処理灰を一定期間放置後に溶出試験を行ったところ，1～2 ヶ月後の試料から Pb は最大 2 mg/L 溶出したことを報告している（pH は 12 前後）。野馬ら [2] はキレート処理灰を埋立地に埋設し，一定期間後に掘り起こして溶出試験を行ったところ，最大 4.8 mg/L の Pb の溶出するケースが見られた。ただし，10 ヶ月後の溶出濃度は 0.3 mg/L 程度に低下した（pH は 12 前後）。上石ら [3] はキレート処理灰をポリエチレン袋に入れて最長 42 日間養生後，溶出試験を実施したところ，Pb 溶出濃度は養生 1 日では 0.1 mg/L 程度であったのが，養生 14 日において 1 mg/L を越えて溶出することが確認された。その後，溶出濃度は横這いかやや減少する傾向を示した。

このように，いくつかの研究事例において，キレート処理灰より Pb が再可溶化することが報告されている。しかし，処理灰の養生（放置）中に，どのような要因が影響して Pb が再可溶化したかについては検討されていない。前章のカラム実験において，実験中に処理灰性状に影響を及ぼす可能性が考えられる因子としては，乾燥化や，空気接触による酸化が挙げられる。その理由として，乾燥化については，液体キレート剤自体が水溶性であり，キレート処理の際にも集じん灰の水分調整が必要であること，および，空気接触による酸化については，添加前の液体キレート剤は空気と接触すると劣化するものもあること [4] などが挙げられる。そこで本章では処理灰からの Pb 再可溶化の要因を明らかにするために，含水状態や空気接触条件を変えて最大 68 日間養生を行った後に，溶出試験を実施して，重金属溶出挙動への影響を調べた。

また，集じん灰と水のみを混練りした場合の重金属溶出挙動に対する養生の影響（CO_2 の影響なし）についても興味深い結果が得られたので，併せて考察した。

5－1　試料および実験方法

5-1-1　集じん灰試料と薬剤

(1)　試料

前章までの結果より Pb は飽和溶解度の影響を大きく受けることが明らかとなったが，ここでは，飽和溶解度低下の影響を避けることによって，キレート処理灰の性状変化をより明確に捉えることができると思われる。そのため，用いる試料は高アルカリ性溶出液を得られる集じん灰が望ましい。前章では施設 H 採取灰がこれに相当することから，1998 年 5 月 28 日に施設 H より採取した集じん灰 1 検体（H-98.5.28）を試料とした。金属含有量と溶出試験結果はそれぞれ表 2.7 および表 2.10 を参照のこと。

(2) キレート剤

前章のカラム実験で使用したキレート剤は 1 種類のみであるが，キレート剤によって Pb 再可溶化の挙動が異なる可能性がある。そこで本章では，J, K および L の 3 種類のキレート剤を使用した。キレート J は前章のカラム実験で用いたものと同じである。また，キレート K と L はそれぞれ 3 章で使用したキレート C と I の改良版である。表 5. 1 にキレート剤原液性状の測定結果を示す（TOC 濃度は TOC アナライザー SHIMADZU TOC-500 で，また，T-S（全硫黄）濃度は蛍光X線分析装置 HORIBA MESA 500 でそれぞれ測定）。

5-1-2 予備実験

予備実験として，キレート剤添加量を変化させて混練りを行い，1 日間常温大気中で養生後，溶出試験を行って埋立判定基準を満足できる条件を調べた。Pb と TOC 溶出濃度の結果を図 5. 1 に示す。

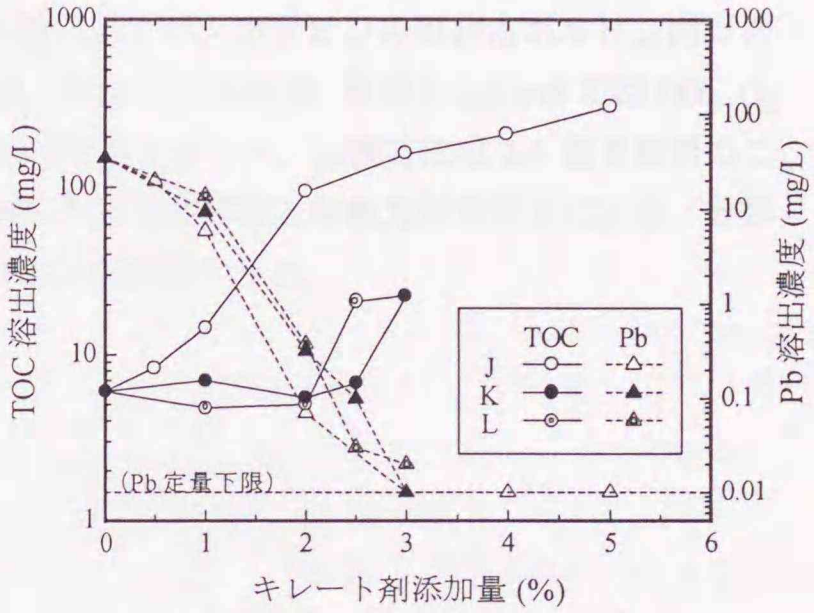


図 5.1 キレート剤添加量と TOC, Pb 溶出濃度の関係

5-1-3 実験方法

予備実験の結果を元に，表 5. 1 に示す量のキレート剤と水分調整用としての蒸留水を合計 35 %となるように添加して処理灰を作成した。また，集じん灰と蒸留水のみの混練りも行った（水混練り灰）。

500 mL 容量ポリエチレンビンまたは磁皿を多数用意して，作成したキレート処理灰を約 20 g ずつ入れて秤量し，表 5. 2 に示す 5 種類の条件で養生を行った。各条件は，空気接触条件と含水率変化（乾燥化）の影響を調べることを目的として設定した。Air-Drying では，38～40℃に設定した砂浴上に磁皿を設置して養生を行い，有酸素条件下での乾燥化の影響を調べた。N2-Drying ではチャンバー内に砂浴を設置して，この上に磁皿を置き，チャンバー内に窒素ガスを

表 5.1 キレート剤性状測定結果と集じん灰への添加量

キレート剤	色	粘性	比重	TOC (g/L)	T-S (g/L)	添加量* (%)	表 3. 1との対応
J	淡黄色	低粘度	1.19	208	246	2.0	G の改良版
K	黄色	低粘度	1.22	117	226	2.5	C の改良版
L	褐色	高粘度	1.24	115	222	2.5	I の改良版

* 集じん灰に対する重量割合。予備実験（図 5. 1 参照）を元に決定

表 5.2 キレート処理灰の養生方法

条件名	容器	周囲ガス条件	温度制御	温度 (℃)	期間 (日)
Air-Drying	磁皿	大気解放	砂浴	40	0, 1, 3, 7, 14, 24, 36, 51
N2-Drying	磁皿	チャンバー内に砂浴を設置して窒素を通気	砂浴	40	0, 1, 3, 5, 10, 17, 26
Air-Purge	ポリビン	ポリビンに空気を封入，2日置きに空気を置換	恒温槽	37	0, 1, 3, 8, 15, 24, 37, 51, 68
O2-Wet	ポリビン	酸素封入	恒温槽	37	0, 7, 14, 23, 36, 48, 68
N2-Wet	ポリビン	窒素封入	恒温槽	37	0, 1, 3, 7, 14, 21, 35, 49, 68*

通気させて低酸素条件での乾燥の影響を調べた。Air-Purge ではポリビンに空気を封入して 37℃の恒温器内に保管し，ポリビン内部の空気を 2 日おきに置換した。これは湿潤状態を保持しての，有酸素条件を想定したもので，酸素濃度低下を防ぐために 2 日おきに空気置換を行ったが，試料が若干乾燥し湿潤状態が完全には保たれなかった。O2-wet ではポリビンに酸素を封入し，置換を行わずに養生を行い，湿潤状態保持・高酸素濃度条件の影響を調べた。さらに N2-Wet ではポリビンに窒素を封入し，置換を行わずに養生を行い，低酸素条件での，湿潤状態を保持しての養生の影響を調べた。O2-wet と N2-Wet では養生完了後の重量減少はほとんど無く，湿潤状態が保たれたと思われる。

所定の日に一つずつ容器を取り出し，試料重量，および，ポリビンの場合はポリビン内ガス濃度を測定した（測定項目：H_2, CO_2, O_2, N_2, CS_2, COS および H_2S。ただし O2-wet では CO_2, O_2 および N_2 濃度のみ）。続いて環境庁告示 13 号溶出試験を行った。試験方法は 2-3 節を参照のこと。ただし，ろ過は 0.45 μm メンブランを使用した。測定項目と分析方法を以下に示す。分析装置とその定量下限値はそれぞれ表 2.5 および 2.6 を参照のこと。

Na, K：フレーム光度法
Ca, Zn：フレーム原子吸光法
Pb, Cu, Cr：電気加熱原子吸光法
pH：pH メーター
TOC, IC（一部）：TOC アナライザー
Cl^-, SO_4^{2-}：イオンクロマトグラフィー

さらに，Air-Purge と N2-Wet の一部の試料について，105℃2 時間と 600℃2 時間加熱後の重量減少量も測定した。

5−2　結果と考察

5-2-1　試料重量変化

図 5.2 に，養生開始時に対する試料重量の変化を示す。Air-Drying と N2-Drying でそれぞれ養生 3 日目および 17 日目には開始時の 80 %以下まで減少し，その後は横這いであった。これを含水率の低下とみなすと，初期含水率 25.9 w/w%に対して 5 w/w%前後まで低下したことになる。Air-Purge では試料重量は緩やかに減少し，養生 68 日目で 94 %前後，含水率に換算すると約 22 w/w%に低下した。この低下は 2 日おきに空気置換する際に蒸発が進んだためと思われる。O2-Wet と N2-Wet は養生 68 日目でも 98 %前後で，含水率に換算すると25 w/w%前後を保っていた。

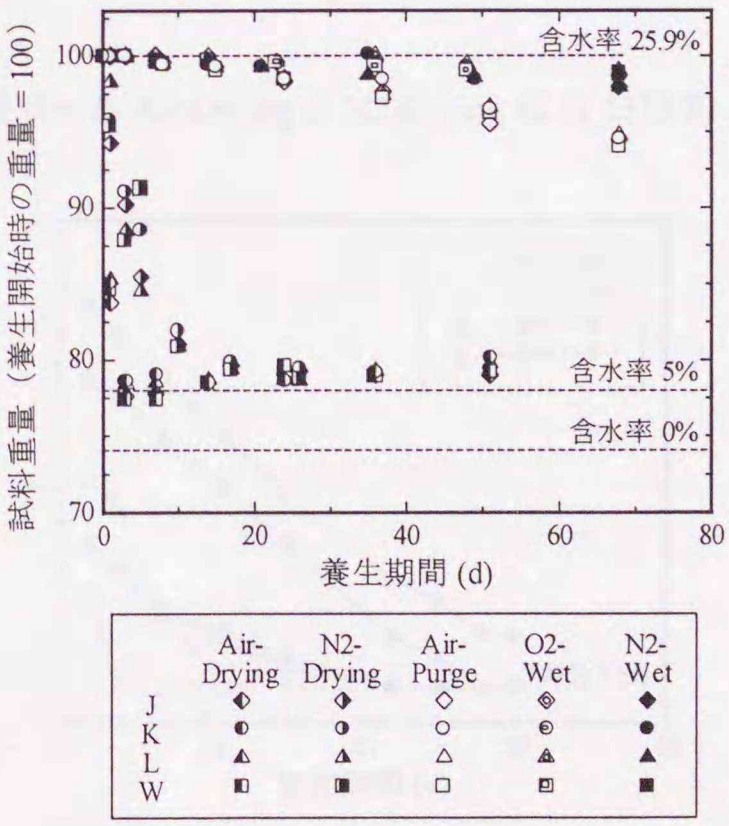


図 5.2　試料重量変化

5-2-2　ポリビン内ガス濃度変化

ポリビン内のガス濃度変化を測定した結果，H_2 と CO_2 は検出されなかった（定量下限 1 v/v%）。O_2 濃度は，Air-Purge, O2-Wet および N2-Wet でそれぞれ 20 v/v%前後，70 v/v%前後および 2 v/v%前後でほぼ一定であった。O2-Wet では酸素濃度 100 v/v%ではないように，養生開始前にはガス置換を完全には行えなかったようである。しかし，N2-Wet では酸素の流入は特に見られず，またこれら 3 条件では酸素濃度は異なることから，異なる酸素濃度条件下での養生という目的は達成できたと思われる。残りのガスは N_2 のみ検出された。

表 5.3　養生 2 日目における硫化系ガス濃度

キレート剤	養生方法	CS_2 (ppm)	COS (ppm)
J	Air-Purge	0.8	5.3
	N2-Wet	1.9	10.6
K	Air-Purge	117.2	3.2
	N2-Wet	145.7	4.3
L	Air-Purge	23.4	2.5
	N2-Wet	48.3	4.1

H_2S はいずれも定量下限（0.5 ppm）以下であった。

キレート剤からは硫化系ガス（H_2S, CS_2, COS）が発生することが知られており [5]，添加したキレート剤が大量にガス側に移行すれば，そのことによって重金属固定能力も低下する可能性が考えられる。そこで Air-Purge と N2-Wet を対象に，ポリビン内の H_2S, CS_2 および COS 濃度を測定した。養生 2 日目（すなわち，Air-Purge で 1 回目の空気置換前）における硫化系ガス濃度を表 5. 3 に示す。この表から CS_2 は条件によって 100 倍以上の濃度差のあることがわかる。同じキレート剤で比較すると，N2-Wet は Air-Purge よりも 1.2〜2.1 倍高濃度であった。濃度最大であったキレート K 処理灰の条件 N2-Wet の結果より，キレート剤のガス化率を計算すると，0.11 %であった。なお水混練り灰ではいずれのガスも検出されず，また，H_2S はいずれのキレート処理灰でも不検出（0.5 ppm 以下）であった。

その後のガス濃度変化を図 5. 3 と 5. 4 に示す。N2-Wet（図 5. 4）では，ガスを置換していないにもかかわらず，ガス濃度は低下した。これは，いったん発生したガスが再び処理灰へ吸収された可能性が考えられる。また，2 日おきにガス置換を行った Air-Purge の結果（図 5. 3）より，ガス発生速度も日数の経過と共に減少することが示唆される。

以上の結果より，ガス化したキレート剤は微量であることがわかった。

5-2-3　溶出液 pH および IC 濃度変化

図 5. 5 に溶出液 pH の変化を示す。磁皿で養生を行った Air-Drying と N2-Drying は 51 日目ま

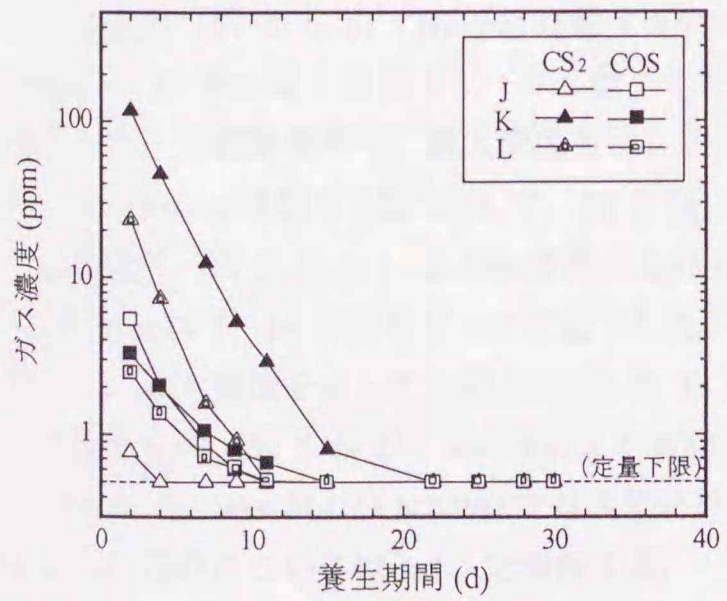


図 5.3　発生ガス濃度変化（Air-Purge）

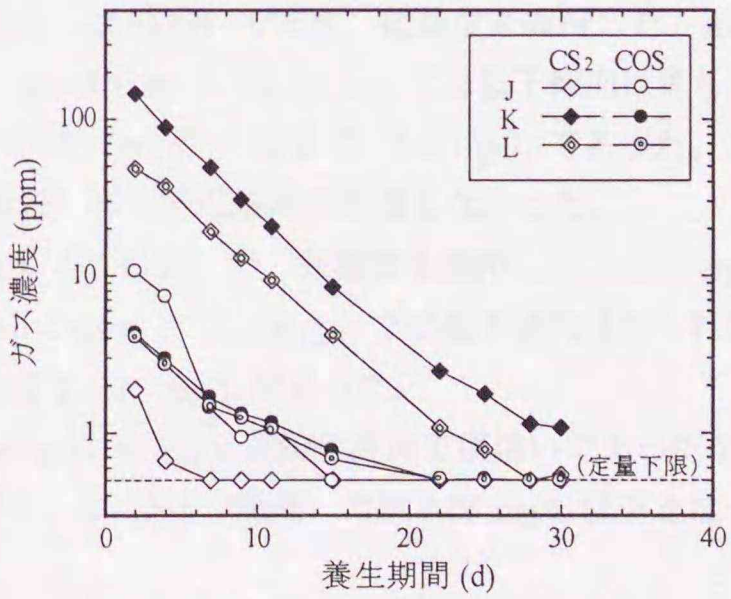


図 5.4　発生ガス濃度変化（N2-Wet）

で，またポリビンで養生を行った Air-Purge, O2-Wet および N2-Wet では 38 日前後まで，ほぼ pH 12 以上を維持していた。その後，ポリビン養生条件では pH は若干低下したが，64 日目でも pH 11.5 前後の高アルカリ性を維持していた。

IC 濃度は一部のみ測定を行ったが，Air-Drying では 4～5 mg/L，その他の条件では 2 mg/L 前後で，実験を通して濃度変化は見られなかった。Air-Drying では大気中の CO_2 と接触するため，養生初期，CO_2 が集じん灰中の水分に溶け込み，その結果 IC 濃度は増加したが，十分乾燥化したために，CO_2 の溶け込みが進まなくなり，ほぼ一定になったと思われる。

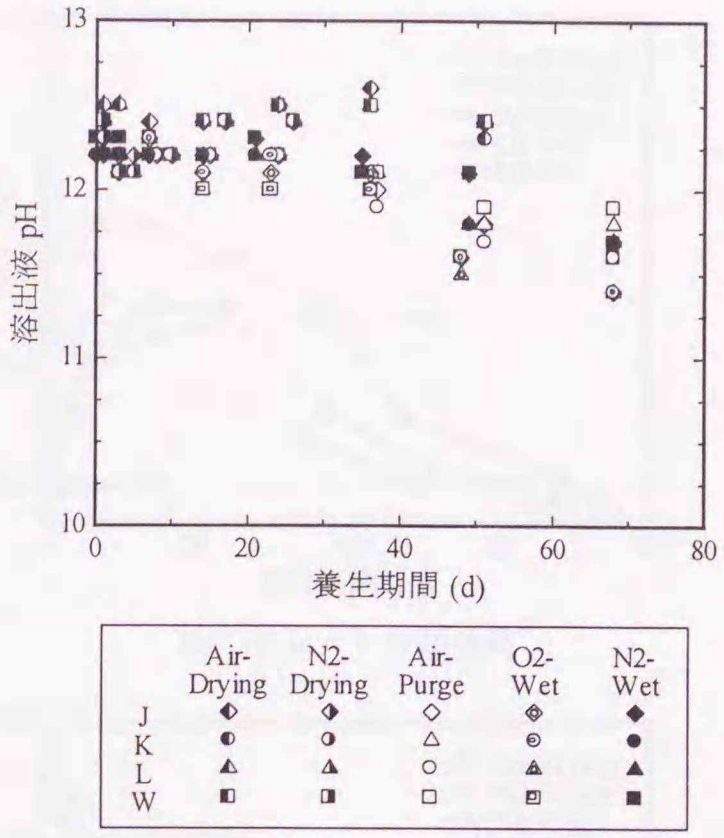


図 5.5　溶出液 pH変化

5-2-4　Pb 溶出濃度変化

図 5. 6- a～d に Pb 溶出濃度の変化をキレート剤ごとに示す。いずれのキレート処理灰も養生 3 日目頃までは全ての条件で埋立判定基準 0.3 mg/L 以下であったが，その後，溶出濃度は様々に変化したことがわかる。以下に，キレート剤ごとに変化の傾向を述べる。なお，溶出液 pH は最低で 11.5 前後から，大部分は 12 以上であり，飽和溶解度の影響のみに従えば，Pb は数十～数百 mg/L の高濃度で溶出できる。

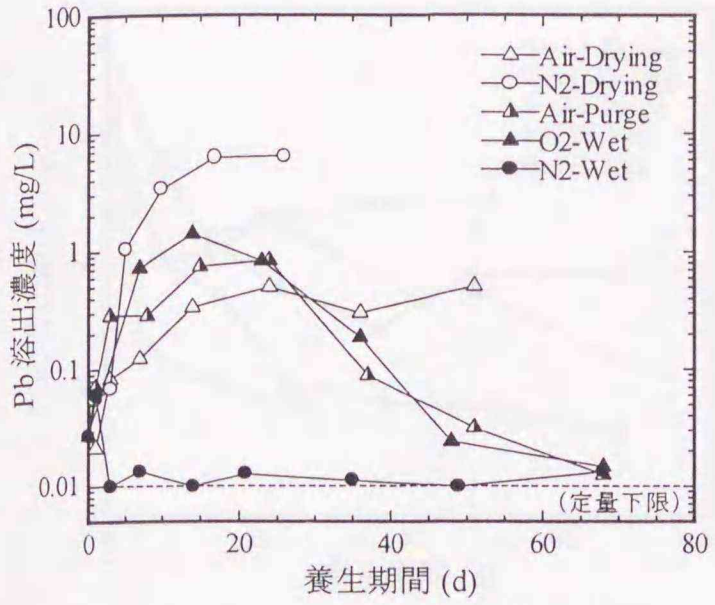
J 処理灰（図 5. 6- a）：N2-Wet で定量下限 0.01 mg/L 付近の低濃度を養生 68 日（最終）まで維持したが，それ以外の条件では全て 0.3 mg/L 以上で Pb が再可溶化することが確認された。このうち Air-Purge では 24 日目（0.84 mg/L），また O2-Wet では 14 日目（1.4 mg/L）に最高濃度に達して，その後低下し，68 日目では 0.02 mg/L 以下となった（このような濃度低下現象は図 5. 6- d の水混練り灰の結果と類似している。これは 5-2-7 で検討する）。Air-Drying と N2-Drying では，養生 20 日前後より Pb 溶出濃度は一定となり，Air-Wet のような低下傾向は見られなかった。溶出濃度は，それぞれ養生 26 日目および 51 日目の最終日でそれぞれ 0.51 mg/L および 6.4 mg/L であった。

K 処理灰（図 5. 6- b）：N2-Wet は最大 0.07 mg/L（21 日目）であり，低濃度を維持した。Air-Purge と O2-Wet は 7 日目をピークに低下した。Air-Drying と N2-Drying では低下傾向は見られなかった。全実験条件中，最大濃度を示したのは O2-Wet の 7 日目で，2.0 mg/L であった。なお，Air-Drying は最大 0.27 mg/L で，51 日目（最終）まで溶出基準を超過しなかった。

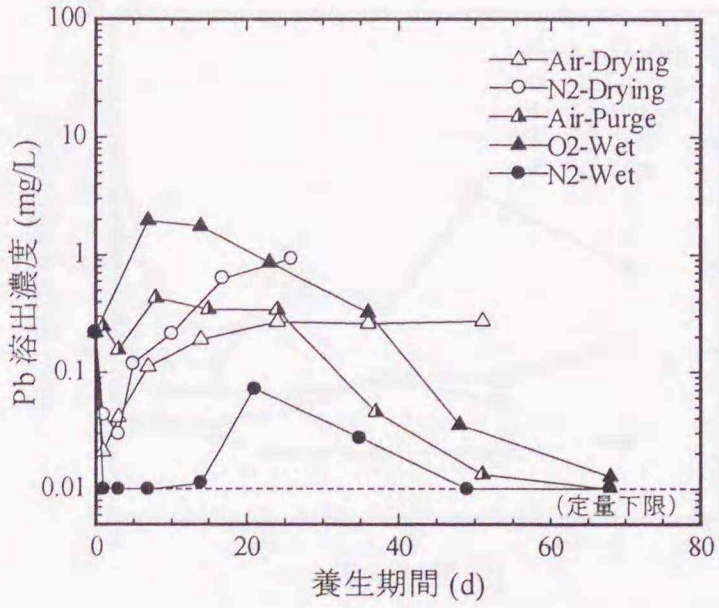
L 処理灰（図 5. 6- c）：N2-Wet は最大 0.03 mg/L（35 日目）で，低濃度を維持した。Air-Purge と O2-Wet は 7～14 日目をピークに低下した。Air-Drying と N2-Drying では低下傾向は見られなかった。最大濃度を示したのは O2-Wet の 14 日目で，1.7 mg/L であった。

水混練り灰（図 5. 6- d）：Air-Drying と N2-Drying は 10 mg/L 前後の濃度で横這いであったが，Air-Purge, O2-Wet および N2-Wet では次第に低下し，68 日目（最終）では 0.05 mg/L 以下となった。この現象については 5-2-7 で検討する。

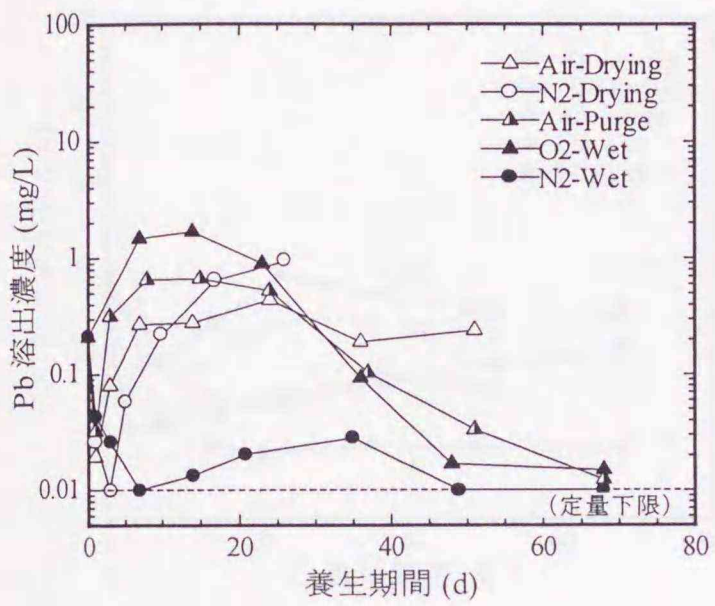
以上をまとめると次のようになる。



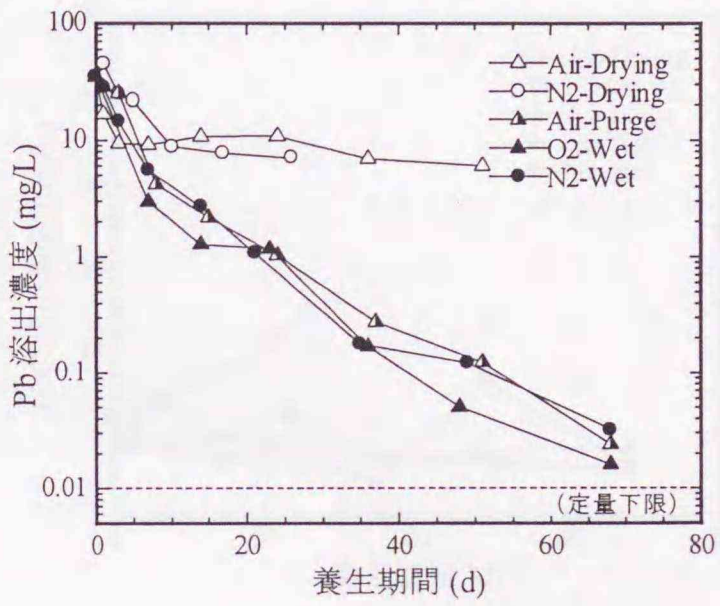
(a)　キレート J 処理灰



(b)　キレート K 処理灰



(c)　キレート L 処理灰

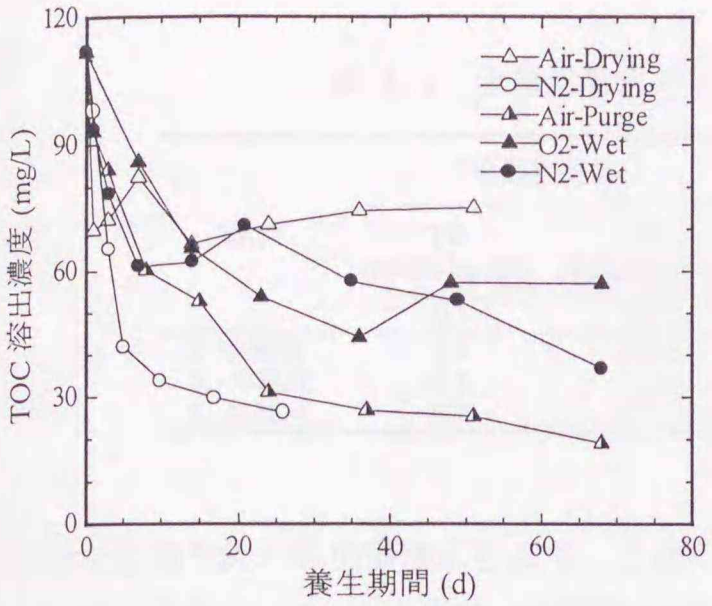


(d)　水混練り灰

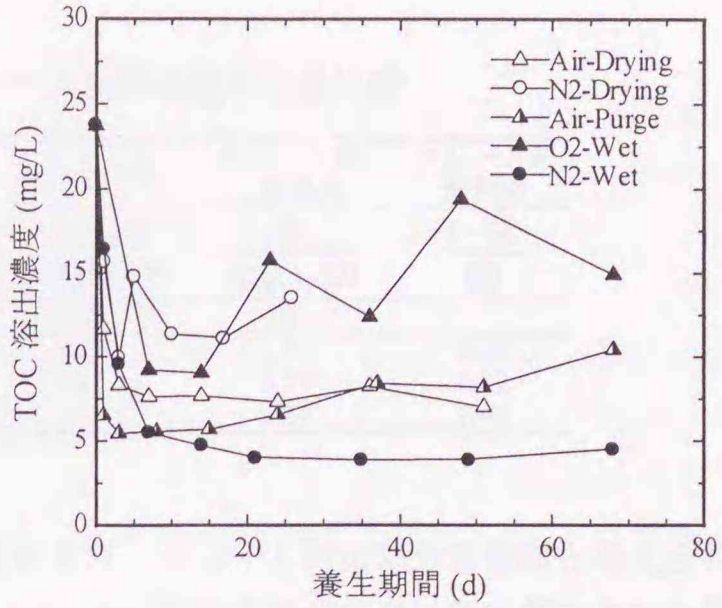
図 5.6　Pb 溶出濃度変化

1) N2-Wet のみにおいて，いずれのキレート剤も 0.1 mg/L 以下の低濃度を維持した。しかし，それ以外の条件では 0.3 mg/L 前後またはそれ以上の濃度での Pb 再可溶化が確認された。よってキレート処理灰の Pb 可溶化を防ぐには，空気との接触を避け，かつ乾燥化を防ぐ必要のあることがわかった。
2) 有酸素条件（Air-Drying, Air-Purge および O2-Wet）の Pb 溶出濃度（ただし，溶出濃度減少前である，養生 20 日頃より前）を比較すると，いずれのキレート剤も，大きい方から順に，O2-Wet > Air-Purge > Air-Drying の順となっている。これは試料の含水率の大小関係と一致していることから，有酸素条件では，水分が Pb 可溶化を媒介した可能性が考えられる。
3) 低酸素条件では，N2-Drying は Pb 再可溶化が進んだが，N2-Wet では低濃度を維持した。したがって低酸素条件においても，乾燥化に伴い Pb の再可溶化が進行することがわかった。
4) ポリビンで養生を行った Air-Purge と O2-Wet では，10～20 日目前後をピークに減少した。この傾向は水混練り灰での結果と類似している。この現象については 5-2-7 で検討する。

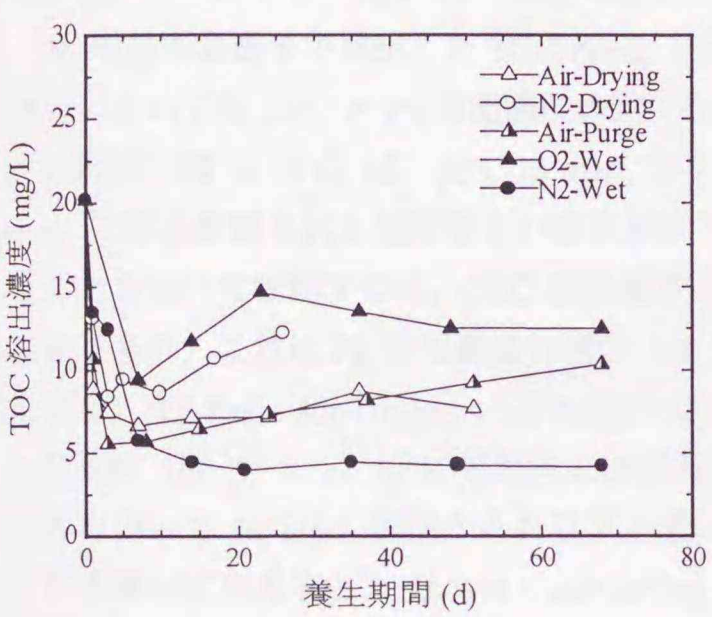
ここで前章カラム実験における H-chelate（キレート J 使用）と今回の結果を比較すると，カラム実験での液固比 10 L/kg（散水量 2.0 L）時点での累積溶出量と養生実験における最大溶出



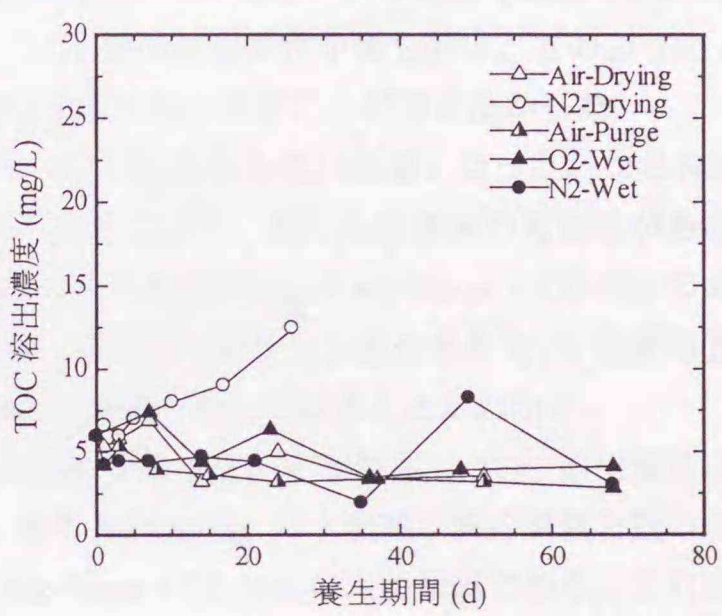
(a)　キレート J 処理灰



(b)　キレート K 処理灰



(c)　キレート L 処理灰



(d)　水混練り灰

図 5.7　TOC 溶出濃度変化

量は，それぞれ 35.7 および 64.0 mg/kg-ash であり，近い値が得られたことになる（ただしキレート剤添加量や重金属含有量は異なる）。

5-2-5　TOC 溶出濃度と Pb 溶出濃度の関係

図 5.7- a～d に養生日数に対する TOC 溶出濃度の変化を示す。

はじめに水混練り灰の結果（図 5.7- d）を見ると，集じん灰由来の TOC は N2-Drying を除いて 4 mg/L 前後でほぼ一定であることがわかる。N2-Drying は 26 日目（最終）に 12.4 mg/L まで上昇したがその要因は不明であった。

表 5.1 に示したようにキレート剤には高濃度の TOC が含まれている。キレート剤添加量を決定するための予備実験においても，図 5.1 からわかるように，キレート剤を添加することにより TOC 濃度も増加しており，特にキレート J では添加量 2 %で TOC 濃度は 93 mg/L と高く，さらに過剰のキレート剤を添加すると，TOC 濃度もさらに増加していることがわかる。したがって水混練灰の結果と比較して，キレート処理灰の TOC 溶出濃度が高い場合は，超過分はキレート剤由来である可能性が高い。

J 処理灰（図 5.7- a）では全実験条件において，TOC 溶出濃度は 20～110 mg/L であった。こ

表 5. 4　金属含有量とキレート剤添加量の当量比較

試料	金属含有量		キレート剤	キレート剤－金属比	キレート剤過剰率
	Pb (mmol/kg-ash)	Cu (mmol/kg-ash)	T-S添加量 (mmol/kg-ash)	③ / 4(①＋②)	1－④ / ④
	①	②	③	④	
J 処理灰	8.2	7.4	95.5	1.53	0.35
K 処理灰	8.2	7.4	107	1.71	0.42
L 処理灰	8.2	7.4	103	1.66	0.40

れらは水混練り灰の溶出濃度より高く，上述の理由より，キレート剤由来分を含むと考えられる。しかしながら，Pb 溶出挙動との関連については，Pb 溶出濃度が非常に低く保持された条件 N2-Wet についても，TOC 溶出濃度は最低でも 34 mg/L（68 日目）の高濃度を維持した。逆に，Pb が最も高濃度で溶出した N2-Drying では，TOC 濃度は全条件中最も低い。このように J 処理灰においては TOC と Pb 溶出濃度の間に明確な関係を見いだすことができなかった。

K 処理灰（図 5. 7- b）は，全て 25 mg/L 以下で，J 処理灰よりも低い結果となった。なお N2-Drying では水混練り灰とほぼ等しい溶出濃度であったことから，集じん灰由来の可能性があるのでこれを除いて検討すると，TOC 溶出濃度は N2-Wet < Air-Drying = Air-Purge < O2-Wet の大小関係であり，これは Pb 溶出濃度の順序（26 日目，すなわちポリビン養生条件で Pb 濃度再低下前まで）N2-Wet < Air-Drying < Air-Purge < O2-Wet とほぼ一致していることがわかる。

L 処理灰（図 5. 7- c）は K 処理灰とほぼ同様の傾向であった。すなわち， TOC 溶出濃度は全条件において 20 mg/L 前後かそれ以下と低い。また N2-Drying は水混練り灰の濃度と近いためこれを除いて考えると，N2-Wet < Air-Drying = Air-Purge < O2-Wet の大小関係である。これは Pb 溶出濃度の順序（26 日目，すなわちポリビン養生条件で Pb 濃度再低下前まで）N2-Wet < Air-Drying < Air-Purge < O2-Wet とほぼ一致していることがわかる。

ここで，集じん灰金属含有量（Pb と Cu）と添加したキレート剤との当量関係を考える。表 2. 7 と 5. 1 より，Pb と Cu の含有量および S の添加量は表 5. 4 のように計算される。次に，式(1-1)のように Pb または Cu 1 原子あたり 4 つの S 原子が結合して金属キレート錯体が形成されると仮定してキレート剤の過剰量を計算すると，表 5. 4 に示すように，キレート剤 J, K および L は添加量のそれぞれ 34.6, 41.7 および 39.6 %が過剰分に相当し，この過剰分が全て溶出した場合，TOC 濃度はそれぞれ 89.6, 74.0 および 69.2 mg/L に相当する。したがって，キレート J 処理灰の N2-Wet において，TOC は比較的高濃度であったにも係わらず Pb が低濃度を維持したのは，溶出したのは過剰分の TOC であった可能性が考えられる。

ただし反応済みの金属キレート錯体などを含めて全てのキレートが同じ挙動で溶出するならば，TOC と Pb の溶出濃度に正の相関があると予想される。K および L 処理灰で TOC と Pb 溶出濃度の順序が一致したのは，この要因による可能性が考えられる。具体的には，① Pb-キレート錯沈殿がろ紙孔径以下まで微細化して流出した，② Pb-キレート錯沈殿が分解されて Pb・TOC ともに可溶化したことなどが考えられる。

また，キレート J と，キレート K および L で TOC 溶出挙動が異なる点については，キレート剤分子の反応基や疎水性・親水性などといったキレート剤自体の性状の違い [4] について検討を重ねる必要がある。

5-2-6　陰イオンと他の金属イオンの溶出濃度変化

Cl^-とSO_4^{2-}の溶出濃度変化を，図 5. 8 と 5. 9 にそれぞれ示す。Cl^-の変化を見ると，養生方法に関わらず 14000 mg/L 前後で溶出濃度はほぼ一定であった。一方，SO_4^{2-}の溶出濃度は 1800 mg/L 前後であるが，データのばらつきがやや大きい。ただし，養生期間が長くなるに従って，N2-Wet は Air-Drying と N2-Drying よりも低くなる傾向が見られた。

Ca 溶出濃度の変化を，図 5. 10- a～d にキレート剤ごとに示す。0 日目では 3500～4000 mg/L であり，Air-Drying と N2-Drying ではほぼ一定に推移した。一方，ポリビンで養生を行った Air-Purge, O2-Wet および N2-Wet については，水混練り灰を含めていずれの処理灰においても，養生日数の経過に伴い次第に減少する傾向が観察され，養生 68 日目までには 1500 mg/L 前後となり，養生前の約半分にまで低下した（68 日目）。

Na と K の溶出濃度変化を図 5. 11 と 5. 12 にそれぞれ示す。Na 溶出濃度は 2000～4000 mg/L でデータに幅があるものの，特徴的な変化は見られなかった。K 溶出濃度は 2000～3000 mg/L の範囲あり，変化は横這いであった。

Zn 溶出濃度の変化を図 5. 13- a～d にキレート剤ごとに示す。いずれのキレート剤も水混練り灰と同様の変化を示していることがわかる。すなわち，混練り直後には 1.0～5.0 mg/L であったが，ポリビンで養生を行った Air-Purge, O2-Wet および N2-Wet では次第に濃度が低下し，養生 68 日目（最終）には全て 0.05 mg/L 以下となった。一方，試料を乾燥化させた Air-Drying と N2-Drying では，濃度はほぼ一定を維持した。

Cu と Cr の溶出濃度の変化を図 5. 14 と 5. 15 にそれぞれ示す。Cu 溶出濃度は定量下限（0.01 mg/L）に近く，特徴的な変化は見られなかった。Cr 溶出濃度は，20 日目前後までは N2-Wet で比較的低く，他は 0.05 mg/L 前後であった。その後，若干増加し，68 日目には 0.1 mg/L 前後となった。

以上の測定項目に関しては，Pb の溶出挙動とは異なり，キレート処理灰と水混練り灰の間に明確な違いは認められなかった。一方，Ca と Zn（および，明確ではないがSO_4^{2-}）に関しては，試料の乾燥化の有無によって溶出濃度変化は異なり，湿潤状態を保持することにより溶出濃度は低下する傾向が観察された。この現象は水混練り灰における Pb 溶出挙動（図 5. 6- d）と非常に類似している。

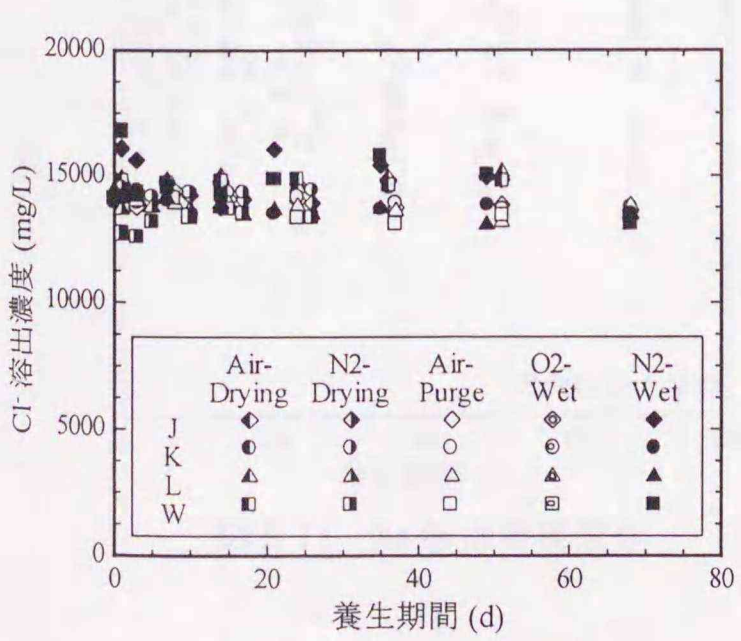


図 5. 8　Cl^-溶出濃度変化

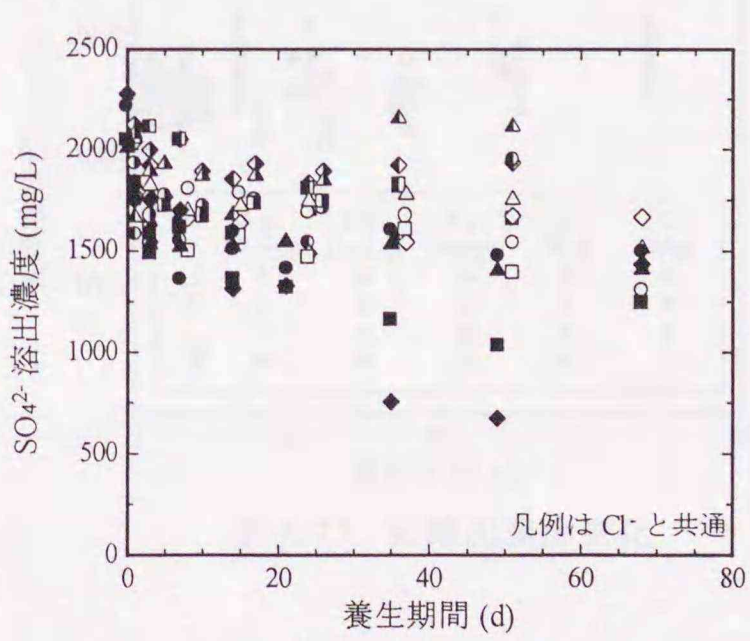
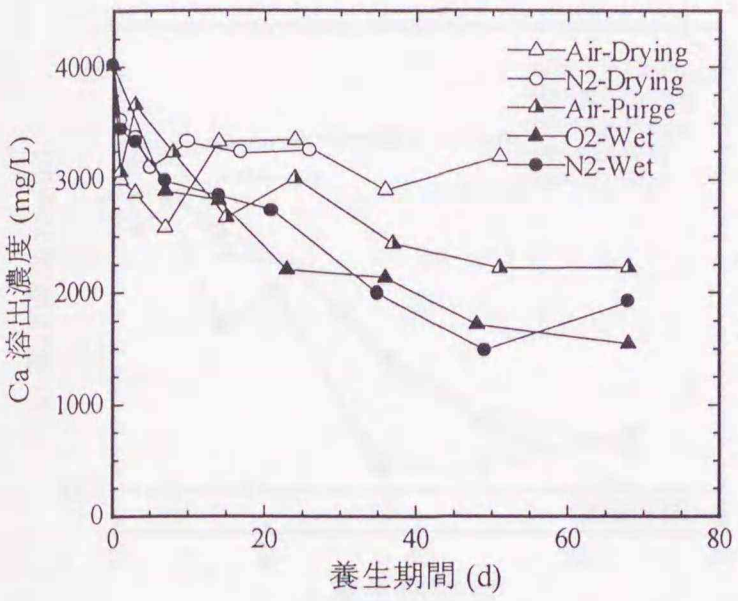
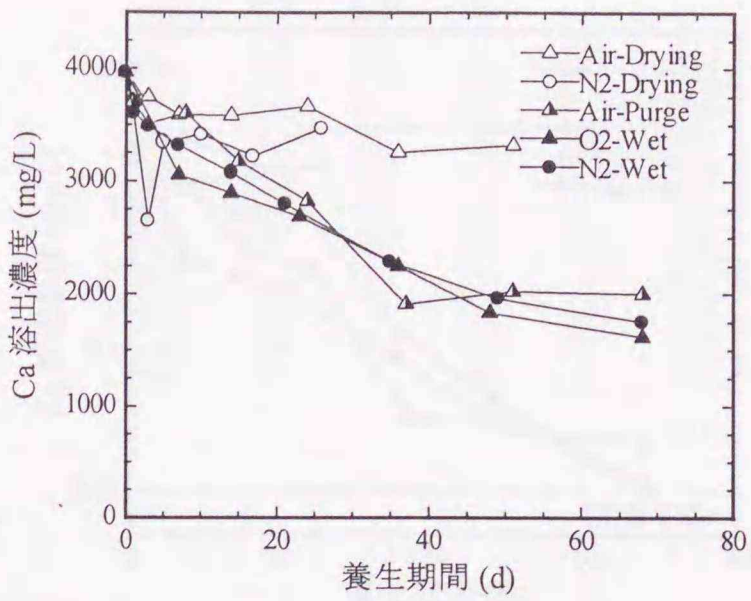


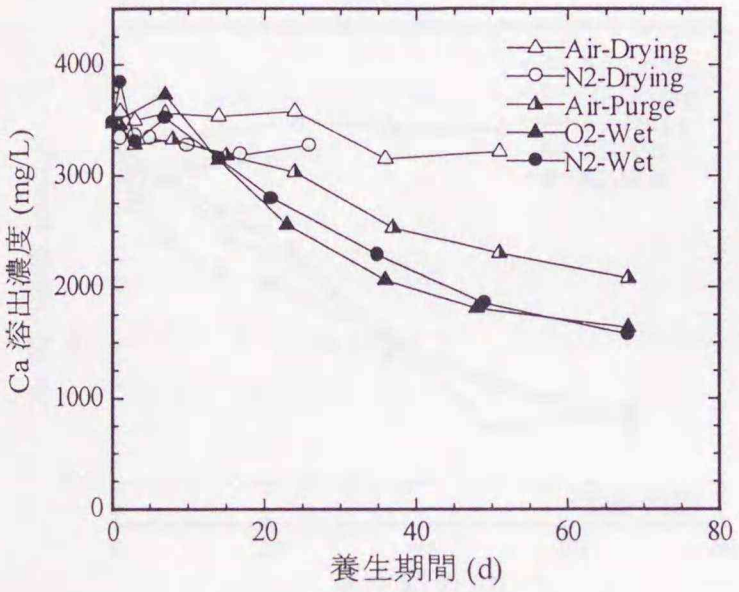
図 5. 9　SO_4^{2-}溶出濃度変化



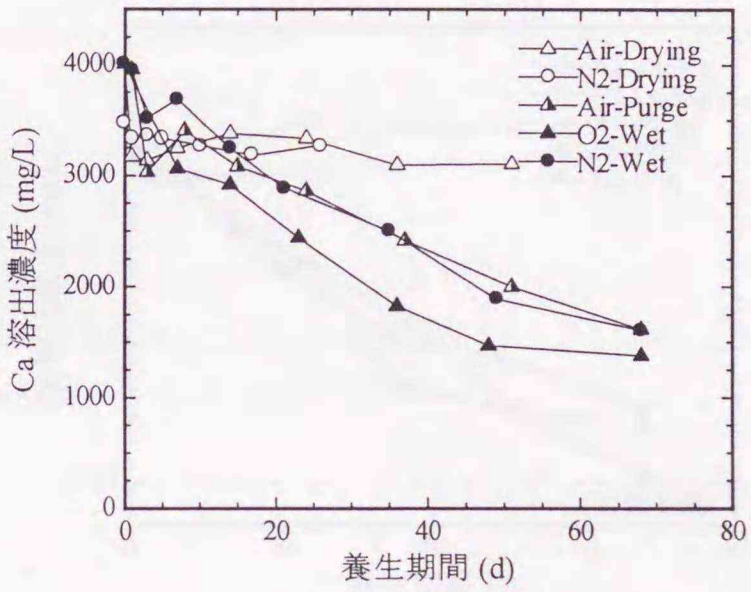
(a)　キレート J 処理灰



(b)　キレート K 処理灰



(c)　キレート L 処理灰



(d)　水混練り灰

図 5.10　Ca 溶出濃度変化

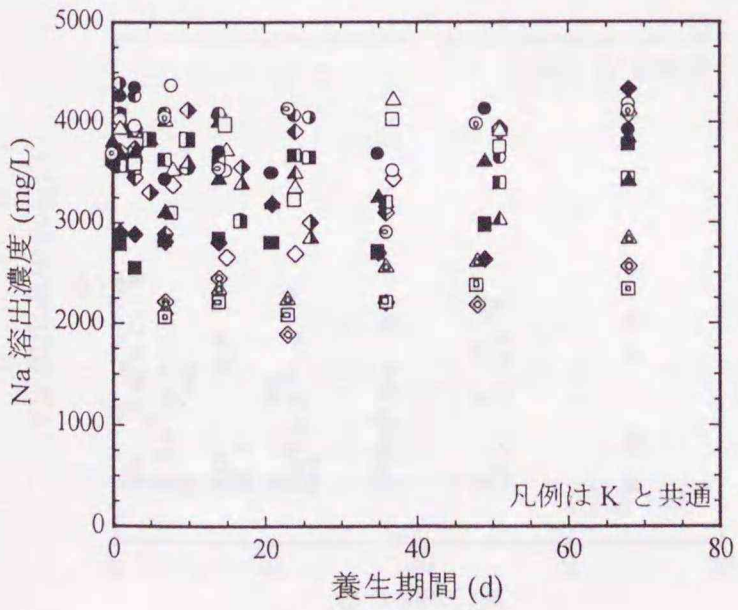


図 5.11　Na 溶出濃度変化

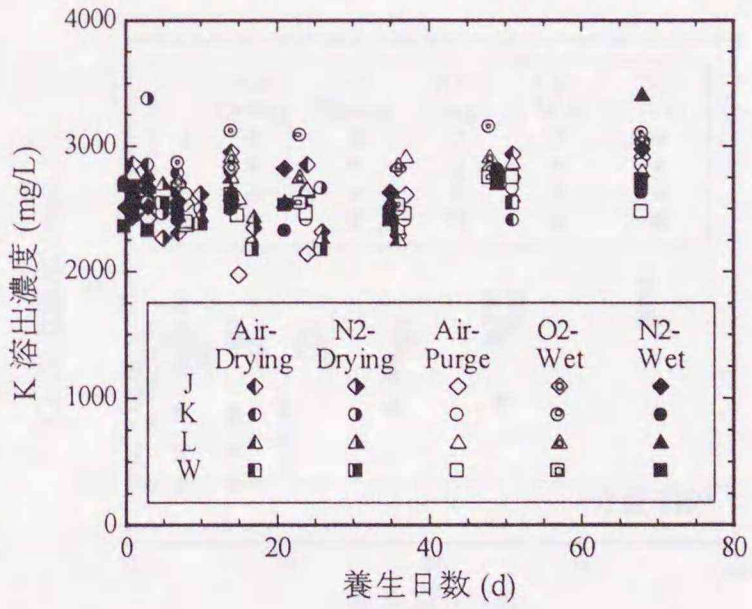
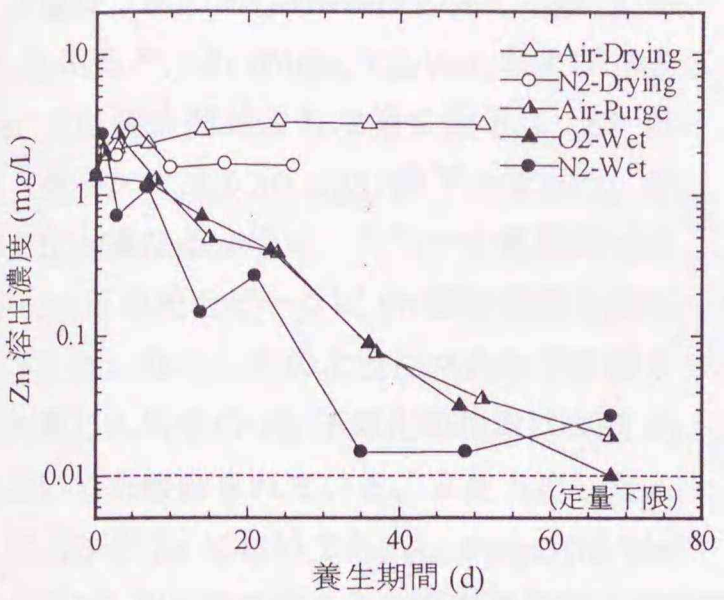
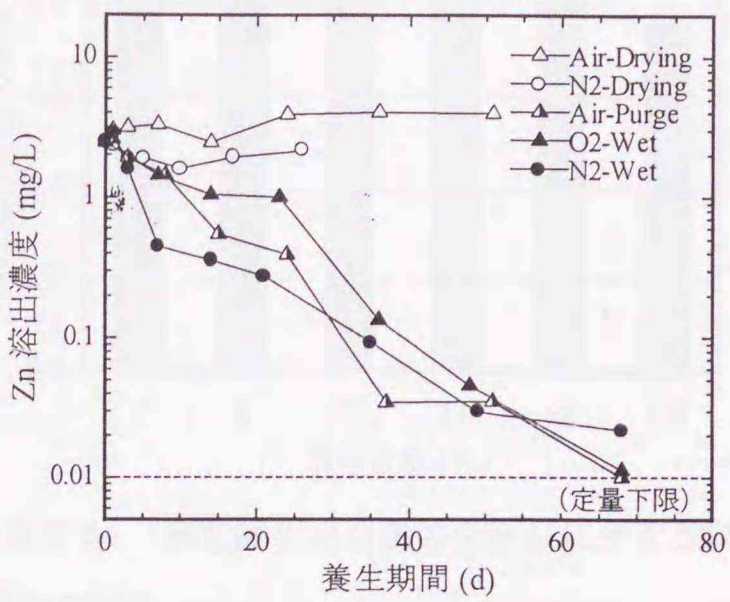


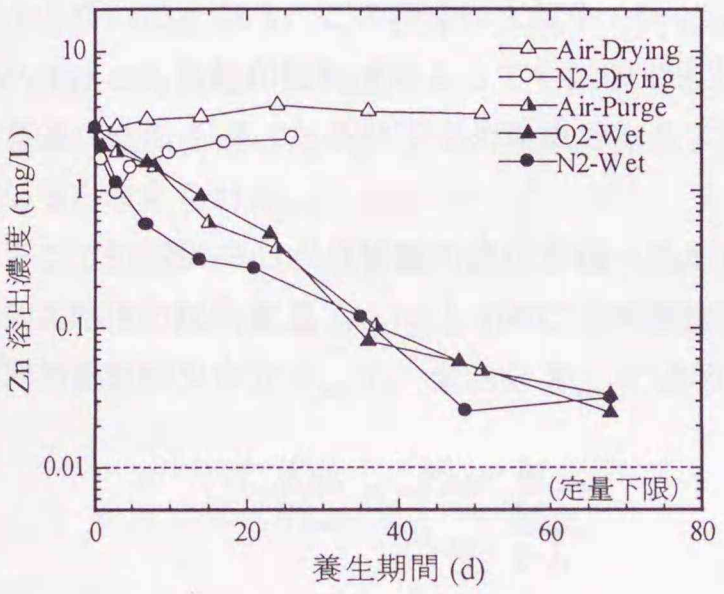
図 5.12　K 溶出濃度変化



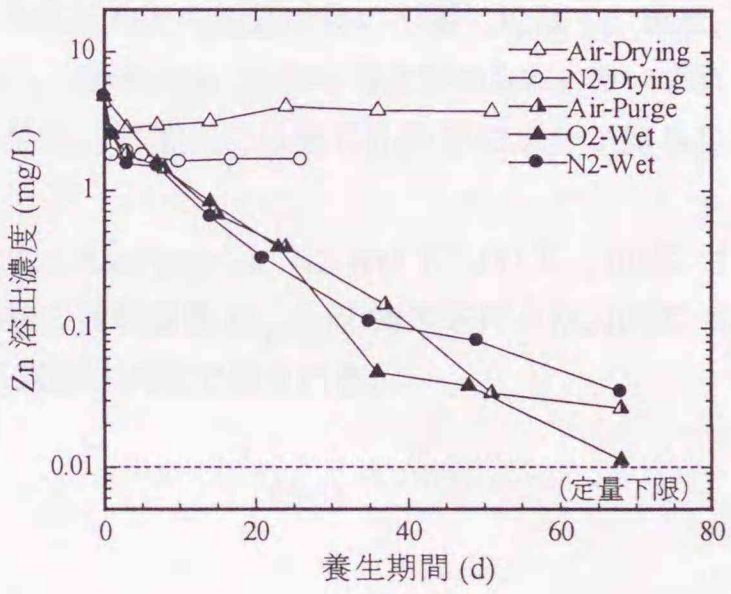
(a)　キレート J 処理灰



(b)　キレート K 処理灰



(c)　キレート L 処理灰



(d)　水混練り灰

図 5.13　Zn 溶出濃度変化

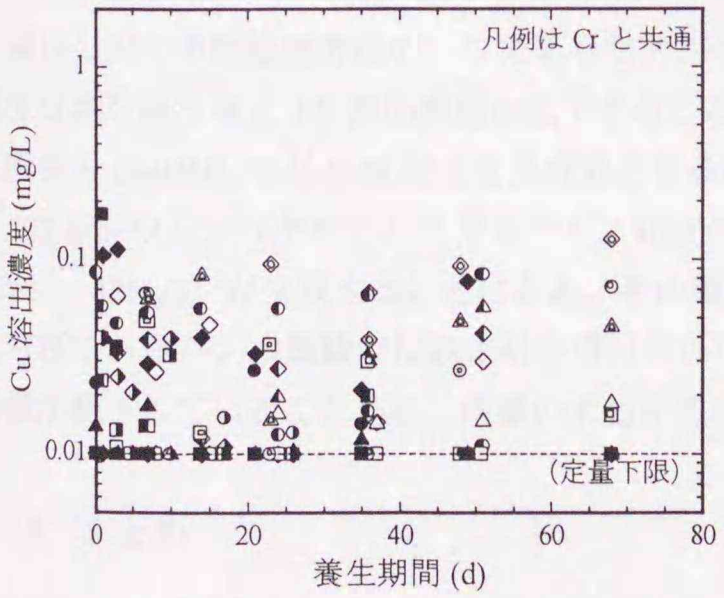


図 5.14　Cu 溶出濃度変化

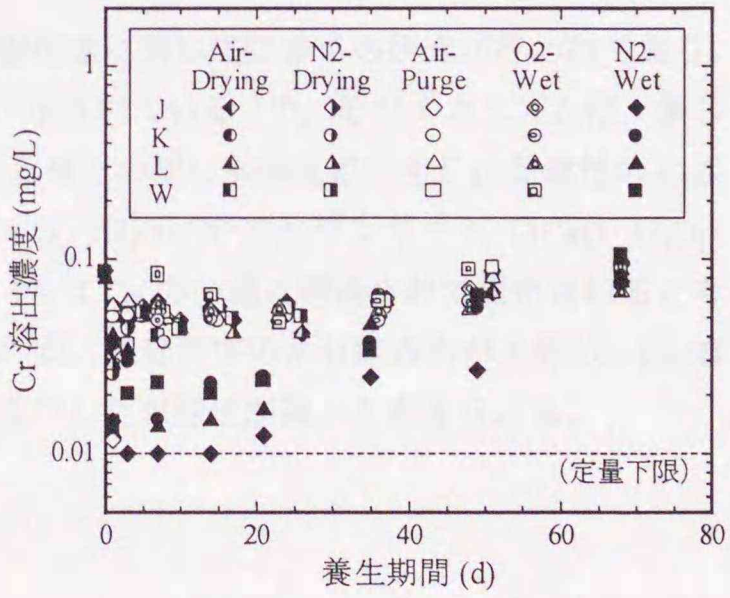


図 5.15　Cr 溶出濃度変化

5-2-7　湿潤状態の灰の性状変化

水混練り灰の Pb 溶出濃度の変化（図 5. 6-d）を見ると，Air-Purge, O2-Wet および N2-Wet では養生開始より次第に低下し，68 日目（最終）には 0.05 mg/L 以下となった。この変化と重なるように，キレート処理灰では 10～20 日前後をピークに Pb 溶出濃度は再び低下した。なお，このように水のみで混練りした集じん灰中の Pb 不溶化の現象は文献 6) においても報告されている。また上述したように，Ca と Zn においても，Air-Purge, O2-Wet および N2-Wet でこのような溶出濃度低下が観察されている。

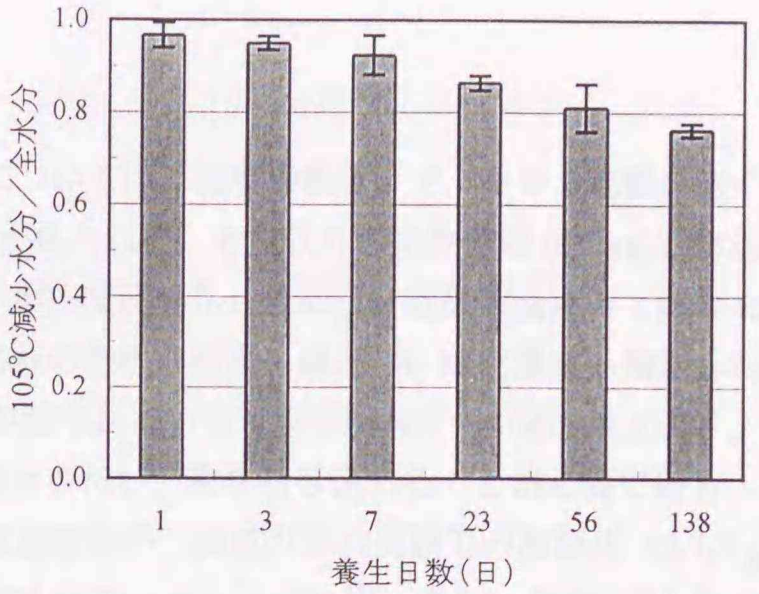


図 5. 16　105℃減少水分量の全水分に対する割合

O2-Wet と N2-Wet では密閉状態で不溶化が進行していること，および，溶出液の pH は 11.6 以上と高いことから，この現象は大気中 CO_2 による集じん灰の炭酸中和の影響ではなく，また，Pb^{2+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度によっても説明できない。Air-Purge, O2-Wet および N2-Wet のいずれも極端な乾燥を避けた条件下での現象であることから，不溶化には集じん灰中の水分が関与していると考えられる。

そこで処理灰中の水分状態の変化を調べるために，Air-Purge と N2-Wet について，105℃ 2 時間加熱後の試料重量 M_{105} (g)と 600℃ 2 時間加熱後の試料重量 M_{600} (g)の測定を行った。105℃ 2 時間加熱後減少水分 W_{105} の，全水分 W_{total} に占める割合は次式で表される。

$$\frac{W_{105}}{W_{total}} = \frac{M_{total} - M_{105}}{M_{total} - \dfrac{M_{600}}{1 - I_L}} \qquad (5\text{-}1)$$

ここで M_{total} (g)は加熱前の試料重量を，I_L (-)は含水率 0 の試料の熱灼減量，すなわち 600℃ 2 時間加熱後の重量減少割合を表す。結果を図 5. 16 に示す。養生日数の経過に従って 105℃加熱減少水分量は低下していることから，養生によって水と集じん灰との結合力は徐々に高まっていることがわかる。

集じん灰の中間処理方法の一つであるセメント固化法に関しては多くの研究が行われており，養生日数を経るほど Pb 溶出濃度は低下することが示されている [7-10]。そのメカニズムは，集じん灰中の $Ca(OH)_2$ などと Si などを主成分とする固化材との間に水和反応が生じ，難溶性の C-S-H（カルシウムシリケートハイドレート，$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$）やエトリンガイト（$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$）が生成することによる。その際，Pb は Ca の一部と置換されて固定されると考えられている [10]。本実験では固化材を用いていないが，処理灰中の水分結合力が上昇し，Ca 溶出量が低下していることから，同様の水和反応が進行した可能性が高いと考えられる。

5−3　まとめ

乾燥化の条件と空気接触条件を変えてキレート処理集じん灰の養生を行い，養生後の集じん灰に対して溶出試験を実施し，Pb など重金属の溶出濃度の変化を調べた。以下に本章の内容を

まとめる。

1) キレート処理集じん灰からの Pb 溶出挙動については，低酸素濃度下で，かつ，乾燥を防ぐことによって Pb 溶出濃度は 0.05 mg/L 以下が保たれた。それ以外の条件では 0.3 mg/L 付近またはそれ以上溶出した。このうち最も高い溶出濃度を示したのは，低酸素濃度下で試料を乾燥した場合であった。有酸素条件では，試料の含水率が高いほど Pb 溶出濃度も増加したことから，有酸素下での Pb 可溶化には水分が関与している可能性が考えられる。以上より，処理灰を埋立処分する際には埋立後直ちに覆土を行い，灰を封じ込めることが必要である。

なお，集じん灰試料やキレート剤添加量は異なるが，前章カラム実験での液固比 10 L/kg（散水量 2.0 L）時点における Pb 累積溶出量は 35.7 mg/kg-ash（H 灰，キレート J）であり，本章における溶出量最大値 64.0 mg/kg-ash（H 灰，キレート J）と近い値が得られた。

2) キレート剤の関与しない，集じん灰と水のみを混練りした条件では，湿潤状態を保つことにより Pb 溶出濃度は次第に低下し，養生 68 日目には 0.05 mg/L 以下となる現象が確認された。養生 20 日前後までに Pb 溶出の見られたキレート処理灰も，湿潤状態の保たれていた条件でのみ，Pb 濃度は再び低下した。その他，Ca（と Zn）でも同様の変化が観察された。このとき，同時に集じん灰と水分との結合力が高まっており，水和反応が進行したと考えられる。以上より，集じん灰の埋立処分を長期的に考えた場合には，埋立槽内で乾燥を防ぐことで Pb 溶出を抑制できる可能性が示唆された。

本章内容の研究発表

肴倉宏史，田中信寿，松藤敏彦：キレート処理集じん灰中重金属挙動に対する養生条件の影響，廃棄物学会第 10 回研究発表会講演論文集, pp. 512-514, 大宮市 (1999)

参考文献

1) 結城修，川口哲，大野勝之，森山登，漆山栄子：ごみ焼却施設から排出されるばいじんの薬剤処理物の長期安定性について，都市清掃，Vol. 50, No. 217 pp. 134-137 (1997)
2) 野馬幸生，貴田晶子，高延堅三，児玉学：EP 灰キレート処理物の長期安定性について，第 1 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 173-176 (1989)
3) 上石英文，高橋俊和：飛灰キレート処理物の安定性について，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 791-793 (1998)
4) 石川禎昭：新しい耐熱キレートによる高性能飛灰処理技術，環境施設，No. 58 pp. 2-14 (1994)
5) 井上卓：飛灰薬剤処理方法における発生ガス等の低減化について，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 428-431 (1995)
6) International Ash Working Group：An International Perspective on Characterization and Management of Residues from Municipal Solid Waste Incineration, Final Document, Chapter 18, pp. 18.2-3 (1995)
7) 中原啓介，須藤雅弘，渋谷榮一：飛灰の水蒸気養生処理，第 16 回全国都市清掃研究発表会講演論文集，pp. 139-141 (1995)
8) 平尾宙，内川浩，羽原俊祐：セメントペースト硬化過程における重金属元素の挙動，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 948-950 (1997)
9) 伊藤弘樹，上赤日出人，藤田晃太郎：セメント系固化材によるアルカリ飛灰の鉛溶出防止方法，第 7 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 870-872 (1996)
10) 廃棄物処理技術研究会編：熱分解ガス化溶融・ごみ処理技術，工業出版社，p. 35 (1997)

第2部　廃棄物溶融スラグの重金属溶出抑制機構と溶出量評価に関する研究

第6章　溶融方式や被溶融物等のスラグ試料特性への影響に関する研究

第 1 章で述べたように，溶融固化法は，廃棄物の処分／有効利用後の環境負荷を最も低減できる方法として期待されている。ただし，溶融固化により発生するスラグは都市ごみや焼却残渣に由来する重金属を含有するため，これらが人の健康や周辺生態系に影響を及ぼさないことを明らかにすることが必要である。

表 6. 1（表 1. 9 の再掲）に示すように，溶融固化法には幾つかの方式が存在し，被溶融物も都市ごみの焼却灰，集じん灰，もしくは，都市ごみを直接溶融する方式等様々な形式が存在する。そのため，生成される廃棄物溶融スラグ（スラグ）の重金属含有量や，溶出量等の特性も異なることが予想される。

様々な溶融方式・被溶融物のスラグ試料を用いて総合的にその特性を検討した例として，「千葉県溶融スラグ利用促進指針（資料編）」[1] がある。これによれば，プラントメーカー所有の実証施設において，共同実験として 17 検体（原料焼却灰と溶融方式が異なる），および，統一実験として 35 検体（原料を統一，溶融方式は異なる）のスラグを作成し，組成分析，走査型電子顕微鏡（SEM）観察－エネルギー分散型Ｘ線分析（EDX）および溶出実験（繰り返し洗い出し実験）を行い，その結果，溶出実験では重金属溶出濃度は洗い出し回数を重ねるごとに急激に減少しスラグからの重金属溶出量は極めて少ないことが確かめられた。しかしながら多種類のスラグを用いたことによる，スラグ組成との関連性等については十分な考察は行われておらず，溶融条件との関連について十分整理されていない。

そこで本章では，溶融方式や被溶融物の異なるスラグ試料間の試料特性の違いを把握し，さらに，その要因を解明することによって重金属溶出負荷の小さいスラグ作成条件を検討することを目的として，溶融固化設備を既に保有する自治体を中心にスラグ試料の提供を依頼し，合計 28 検体のスラグ試料を収集した（自治体稼働炉 16 施設より 22 検体，プラントメーカー実証炉 5 施設より 6 検体）。このように各自治体で既に稼働している溶融炉を中心に，多種類のスラグを一つの研究室で実験・分析を行った例は無く，実際に製造されているスラグ試料の特性を明らかにするものとして，本研究の意義は高いと思われる。

本章では収集したスラグ試料について，次の調査・分析を行った。

1. 物理特性調査：真密度，粒度分布の測定
2. 金属含有量分析：酸分解抽出－原子吸光分析法と蛍光Ｘ線分析法の組合せによる
3. スラグ粒子間の均一性の調査：SEM－EDX 分析による
4. 溶出特性調査：主に，環境庁告示 46 号溶出試験による

表 6.1　溶融方式の分類と実機数（表 1.9 の再掲）

主な被溶融物	主な熱源	方式名	実機数*	試料提供施設数**
焼却残渣	重油・都市ガスなどの液体・気体燃料	表面溶融	11	6
		ロータリーキルン溶融	0	0
	灰の自己熱	未燃炭素内部溶融	1	1
	電気	アーク溶融	4	2
		プラズマ溶融	3	2
		電気抵抗式溶融	2	0
		高周波誘電式溶融	0	0
	コークス	コークスベッド溶融	1	2
都市ごみ	コークス・ごみの自己熱	コークスベッド溶融	5	5
	ごみの自己熱	ガス化・旋回流溶融	0	3
		ガス化・表面溶融	0	0

* 1999 年 4 月現在自治体で稼働中のもの。1 自治体を 1 つとした。** 本論文第 2 部で試料提供を受けた溶融施設数（自治体実稼働炉 16 施設，プラントメーカー保有実証炉 5 施設）。

6−1　試料背景

1999 年 4 月現在，溶融固化設備を導入した自治体は 27 を数える（表 6. 1 参照）。本章では，これら溶融固化設備を保有する自治体を中心にスラグ試料の提供を依頼し，自治体稼働炉 16 施設より 22 検体，プラントメーカー実証炉 5 施設より 6 検体，合計 21 施設より 28 検体の提供を受けた。そのうち 4 施設では集じん灰の単独または混合溶融を行っている。また，次世代型焼却炉と呼ばれるガス化・溶融炉で作成されたスラグ試料も 3 検体入手した。表 6. 1 を見てもわかるように，本章では現在入手可能なスラグ試料の大半を研究対象としている。

試料収集は 1994，1995 および 1997 年に実施した。いずれの試料も定常運転時に採取されている。なお，1994 年および 1995 年に収集した試料（それぞれ 2 検体と 6 検体）と，1997 年収集試料（20 検体）とでは，行った実験や分析方法等が異なるので，便宜上，前者を 95 年試料，後者を 97 年試料と呼ぶ。なお 95 年試料中 5 検体は被溶融物である焼却灰も入手しており，これについても金属含有量分析を行った。また 97 年試料採取・送付の際には，各溶融固化設備の前処理・後処理装置や溶融炉運転データに関する調査票の記入を依頼し，試料送付と併せて回収した。調査票の記入内容をまとめたものを表 6. 2 に示す。ここで試料名称は次のように定めた。XYM^{9N}（X, Y は英字，M, N は数字）とは，溶融方式 X，主な被溶融物 Y である M 番目の施設より 199N 年に採取した試料であることを表す。溶融方式と被溶融物を表すアルファベットは以下の通りとした。

溶融方式　−　C: コークスベッド方式
　　E: 電気熱源方式（アーク，プラズマ）
　　G: ガス化・旋回方式
　　S: 表面溶融方式
　　U: 未燃炭素内部溶融方式（以下，内部溶融方式）

被溶融物　−　A: 主に焼却灰（および集じん灰）を溶融
　　D: 主に都市ごみ可燃物を溶融

なお，試料採取年次が明らかな場合は採取年次を表す上付文字は省略した。

表 6. 2 より試料背景について概要を述べる。主な被溶融物を見ると，焼却灰 19 検体，集じ

表 6.2　スラグ試料背景一覧（溶融炉データは 1997 年調査票「定常運転時における平均値」または変動の中間値を示した。空欄は不明。）

主な被溶融物	溶融方式	試料名	被溶融物*	前破砕	前選別	投入状態	炉内温度(℃)	酸素濃度(%)	炉内圧力(mmH_2O)	冷却方式	水浸時間	採取年次	備考
焼却灰	表面溶融	$SA1^{95}$	焼	なし	ふるい	乾燥		5	-6	水砕		1995	焼却灰試料あり
		$SA1^{97}$									1時間	1997	
		$SA2^{95}$	焼		鉄，ふるい（30mm）	乾燥	1260		-3	水砕		1995	焼却灰試料あり
		$SA2^{97}$									3分	1997	
		$SA3^{95}$	焼，集1	なし	鉄，ふるい	乾燥	1320	4	-2	水砕		1995	焼却灰試料あり
		$SA3^{97}$									10-20秒	1997	
		$SA4^{95}$	焼，粗2	粗大のみ	鉄（灰，不燃），アルミ（粗）	乾燥	1325	4	-4	水砕		1995	
		$SA4^{97}$									6時間	1997	
		$SA5^{97}$	焼	一部	鉄	乾燥			-6	水砕	約5分	1997	
		$SA6^{97}$	焼，集1		鉄，ふるい	乾燥	1420	11.8	-3	水砕	3分	1997	
	内部溶融	$UA1^{97}$	焼	なし	振動選別	乾燥	1350	1		水砕		1997	
	電気熱源 プラズマ	$EA1^{95}$	焼	あり	鉄・アルミ	乾燥	1400	17	-5	水砕		1995	焼却灰試料あり
		$EA1^{97}$									2日	1997	
		$EA2^{97}$	集1	なし	なし	乾燥	1300		-10	空冷	空冷後水封	1997	
	電気熱源 アーク	$EA3^{97A}$	焼		鉄，ふるい（100mm）	乾燥	1400	12	-6	水砕	30分	1997	
		$EA3^{97B}$									30分	1997	水砕後，破砕・磁選処理
		$EA4^{97}$	焼	なし	鉄，ふるい	乾燥	1300	16	-4.5	水砕	水砕後引き上げ	1997	
	コークスベッド（灰）	$CA1^{94A}$	焼							水砕		1994	
		$CA1^{94B}$										1994	焼却灰試料あり
		$CA2^{97}$	焼，粗2	粗大のみ	鉄・アルミ（粗），ふるい（灰）	乾燥	1700		0	水砕	10-15分	1997	水砕後磁選処理
都市ごみ	コークスベッド（直接）	$CD1^{95}$	可1，不，粗1							水砕		1995	
		$CD2^{97}$	可1，不，焼，集1，粗1	粗大のみ	なし	湿潤	1750	0	2	水砕	5分	1997	水砕後磁選処理
		$CD3^{97}$	可1，不，粗1	粗大のみ	なし	湿潤	1650	0	150	水砕	30分	1997	水砕後磁選処理
		$CD4^{97}$	可1，不，粗1	粗大のみ	なし	湿潤	1700		500	水砕	30分	1997	水砕後磁選処理
		$CD5^{97}$	可1	あり	なし	湿潤	1700	0	7.5	空冷	空冷	1997	
	ガス化・旋回流	$GD1^{97}$	可1，集2	あり	鉄・アルミ	乾燥	1300	1	-20	水砕	0.5-1時間	1997	
		$GD2^{97}$	可2	あり	鉄・アルミ	乾燥	1450	2.8	-50	水砕	水切り後5日	1997	
		$GD3^{97}$	可2	あり	鉄	加湿	1400		0	水砕	10分	1997	

* 焼：焼却灰，集 1：焼却炉集じん灰，集 2：溶融炉系内集じん灰，粗 1：粗大ごみ破砕物，粗 2：粗大ごみ破砕不燃残渣，可 1：可燃ごみ，可 2：可燃ごみ RDF，不：不燃ごみ

ん灰 1 検体，都市ごみ 8 検体である。その他，集じん灰を混合溶融するものが 3 検体含まれる。溶融方式では，表面溶融 10 検体，内部溶融 1 検体，電気熱源方式はプラズマ溶融 3 検体，アーク溶融 3 検体，コークスベッド灰溶融 3 検体，コークスベッド直接溶融 5 検体，および，ガス化・旋回溶融 3 検体である。前処理としては，コークスベッド直接溶融を除いてほとんどで鉄選別を行っており，その他，アルミ選別やふるい選別を行っている場合もある。溶融炉内温度はコークスベッド方式で 1650～1750℃，それ以外では 1260～1450℃であり，コークスベッド方式は他の方式と比べて高いことがわかる。出滓されたスラグの冷却方式は，$EA2^{97}$ と $CD5^{97}$ は空冷処理，残りは全て水砕処理による。なお，同年に同一施設より 2 検体送付されたスラグは 2 組あるが，これらは $EA3^{97A}$ と $EA3^{97B}$，および，$CA1^{94A}$ と $CA1^{94B}$ と表記した。$EA3^{97A}$ は水砕後の破砕処理前，$EA3^{97B}$ は破砕処理後のスラグである。また，$CA1^{94A}$ と $CA1^{94B}$ は採取時期が異なり，それぞれ 1994 年 8 月および 11 月に採取されたものである。

6−2　物理特性調査

試料は湿潤状態のまま，ビニール袋に封入された状態で研究室に送付された。これらを乾燥機において 60℃で 2 日間乾燥した。以下に乾燥試料の外見上の特徴と，真密度・粒度分布について述べる。

(1)　外見上の特徴

目視で確認されたスラグ試料の外見上の特徴を述べる。図 6. 1 に，代表的，または特徴的と思われるスラグ試料の写真を示す。これらの写真は，粒度分布測定の際にふるい分けを行った試料を粒径ごとにデジタルカメラで撮影したものである（'d'はふるい目を表す）。カメラの解像度が粗いためここでは大粒径のもの（最小で 2 mm 以上）のみを示した。なお，SEM による微細粒子（粒径 1 mm 以下）の観察結果は 6-4 節で述べた。

図 6. 1- a～d は，代表的といえるスラグ試料の外観である。いずれの試料も，表面は黒色に近く，光沢を持っていた。ただし試料によっては全体的に赤色，緑色，または灰色を帯びたものもあった。また微細粒子は半透明のものも確認された。さらに，試料によっては陶器と思われる白色片（図 6. 1- e）や針金（図 6. 1- f）が未溶融状態で残るケースや，針状スラグ（図 6. 1- g）または棒状スラグ（図 6. 1- h）の混入しているケースが幾つか見られた。前者は表面溶融や内部溶融のスラグで，また後者は電気溶融やガス化・旋回溶融のスラグで多く観察された。

(2)　粒度分布・真密度

図 6. 2 に水砕スラグ試料の粒径加積曲線を示す。なお空冷スラグ（$EA2^{97}$ と $CD5^{97}$ の 2 試料）は粒径 50～100 mm 以上であったので測定の対象外とした。この図からわかるように，水砕スラグの粒径は概ね 10 mm 以下であるが，試料によってその分布は異なっている。比較を容易にするために各試料の 10 %粒径（D_{10}，有効径）と 60 %粒径（D_{60}）より均等係数（D_{60}/D_{10}）を求めた結果を表 6. 3 に示す。なお D_{10} は試料を水が通過する際の透水性の難易に関係し，また均等係数は，その値が小さいほど試料は均等であることを表す [2]。D_{10}，D_{60} ともに最小であるのは $EA3^{97B}$（破砕処理後のスラグ）であった。これを除くと，D_{10} は 0.28 mm ($CD2^{97}$)～1.25 mm ($SA2^{95}$)，D_{60} は 0.76 mm ($GD1^{97}$)～6.02 mm ($SA2^{95}$)，均等係数は 2.17～6.82 であった。

表 6. 3 にはスラグ試料の真密度も併せて示した。真密度は 2.32～2.87 g/cm^3，平均 2.66　g/cm^3 であった。



図 6. 1 -a　SA3^{97A}, d = 2～4 mm



図 6. 1- b　EA4^{97}, d > 4 mm



図 6. 1- c　CD4^{97}, d = 2～4 mm

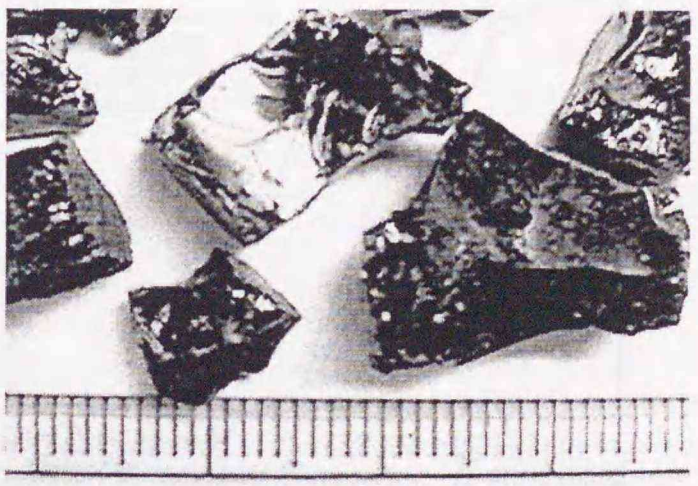


図 6. 1- d　EA2^{97}（空冷スラグ）

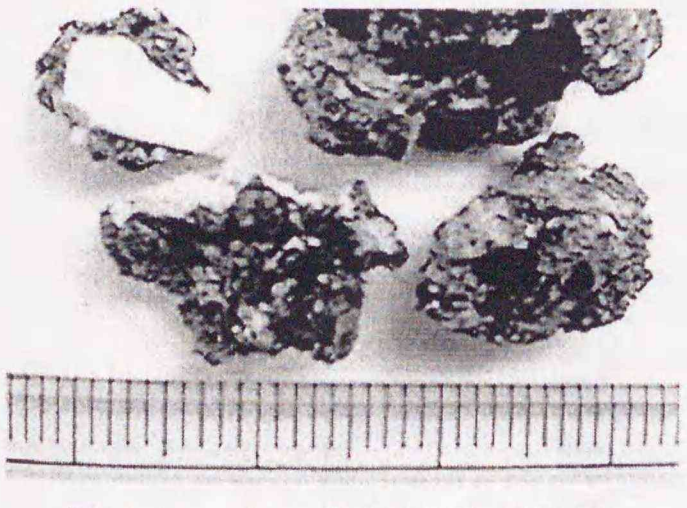


図 6. 1- e　SA5-^{97}（陶器片の混入）

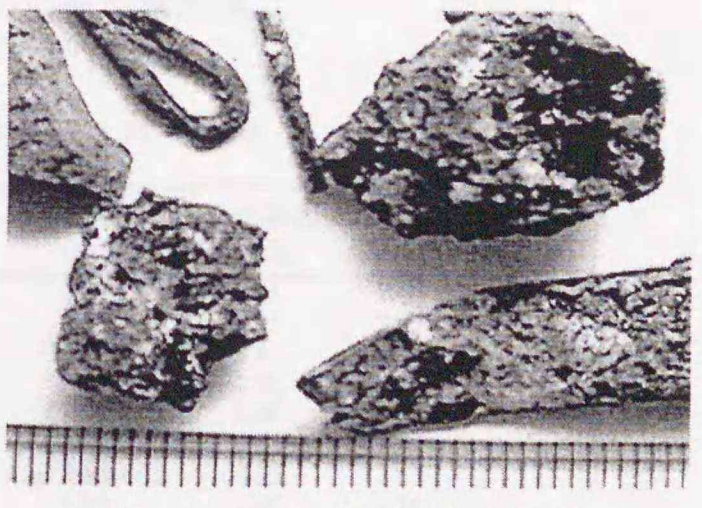


図 6. 1- f　UA1^{97}（針金の混入）

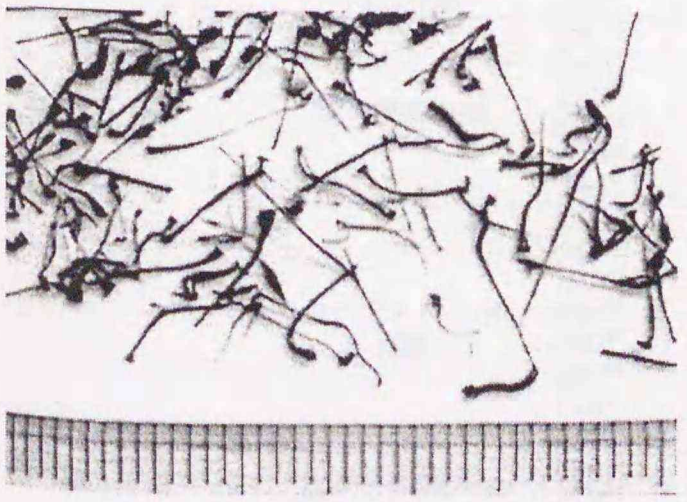


図 6. 1- g　EA3^{97}
（混入している針状スラグを集め撮影）



図 6. 1- h　GD1^{97}
（混入している棒状スラグを集め撮影）

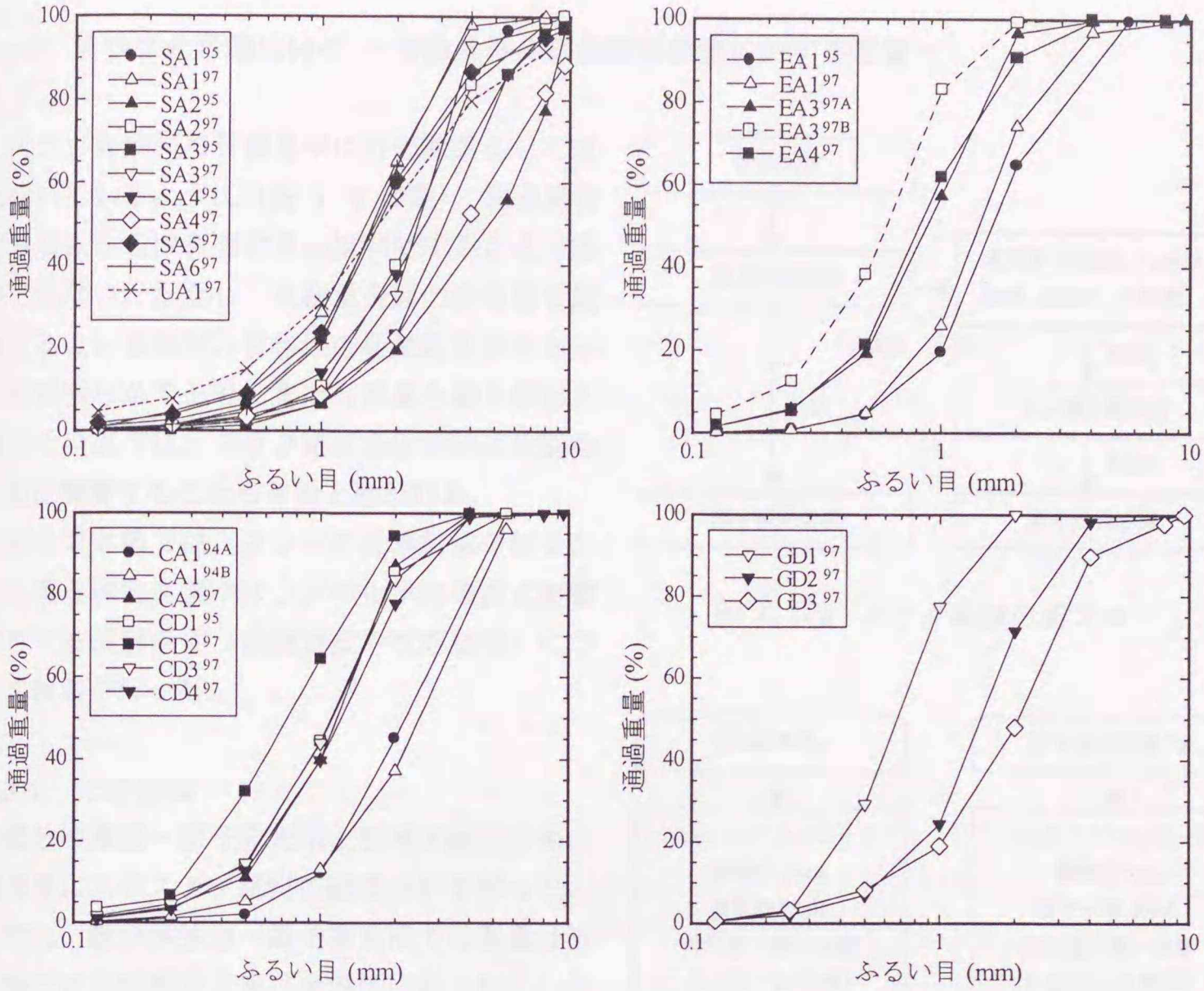


図 6.2　スラグ試料の粒径加積曲線

表 6.3　スラグ試料の真密度と均等係数

溶融方式	試料	10%粒径 D_{10} (mm)	60%粒径 D_{60} (mm)	均等係数 D_{60}/D_{10}	真密度 (g/cm^3)
表面溶融	$SA1^{95}$	0.62	2.05	3.31	2.66
	$SA1^{97}$	0.51	1.80	3.53	2.83
	$SA2^{95}$	1.25	6.02	4.82	2.49
	$SA2^{97}$	0.98	2.72	2.78	2.77
	$SA3^{95}$	1.22	3.98	3.26	2.60
	$SA3^{97}$	1.08	2.71	2.51	2.77
	$SA4^{95}$	0.81	3.52	4.35	2.53
	$SA4^{97}$	1.09	4.85	4.45	2.56
	$SA5^{97}$	0.52	1.92	3.69	2.63
	$SA6^{97}$	0.67	1.86	2.78	2.87
内部溶融	$UA1^{97}$	0.33	2.25	6.82	2.61
電気熱源溶融	$EA1^{95}$	0.72	1.76	2.44	2.63
	$EA1^{97}$	0.64	1.59	2.48	2.76
	$EA2^{97}$	-	-	-	2.74
	$EA3^{97A}$	0.33	1.05	3.18	2.78
	$EA3^{97B}$	0.22	0.68	3.09	2.50
	$EA4^{97}$	0.33	0.96	2.91	2.64
コークスベッド溶融	$CA1^{94A}$	0.93	2.88	3.10	2.77
	$CA1^{94B}$	0.84	3.36	4.00	2.73
	$CA2^{97}$	0.47	1.38	2.94	2.74
	$CD1^{95}$	0.40	1.22	3.05	2.32
	$CD2^{97}$	0.28	0.91	3.25	2.64
	$CD3^{97}$	0.40	1.32	3.30	2.52
	$CD4^{97}$	0.44	1.43	3.25	2.72
	$CD5^{97}$	-	-	-	2.79
ガス化旋回溶融	$GD1^{97}$	0.35	0.76	2.17	2.58
	$GD2^{97}$	0.60	1.66	2.77	2.58
	$GD3^{97}$	0.59	2.44	4.14	2.62
	平均	-	-	-	2.66

6–3　スラグ元素組成分析　－溶融条件の重金属含有量に対する影響－

スラグ有効利用目標基準は溶出濃度として定められているように（表 1. 8 参照），重金属含有量のみからは有害性を直接判断することは適切ではない。ただし，有害重金属の含有量を低減すること自体が，有害性の低減に有効であることは明らかであり，また有害重金属を溶出させにくいように，スラグ組成を化学的に強固なものに調整することも有効と思われる。

そこで本節では，スラグの元素組成分析を行い，重金属含有量やスラグの化学的強度に影響を与える溶融条件（溶融方式や被溶融物）について検討を行った。

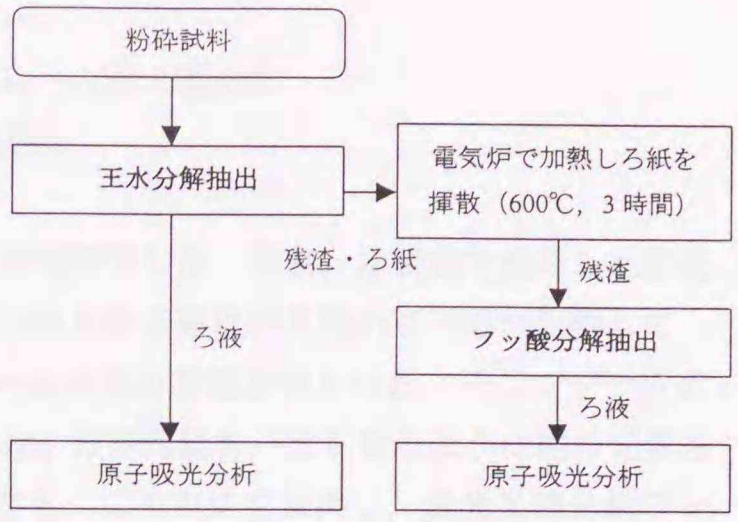


図 6. 3- a　スラグ組成分析フロー

6-3-1　分析方法

酸分解抽出－原子吸光法と蛍光Ｘ線分析法の組合せによりスラグ試料の組成分析を行った。これは，酸分解抽出－原子吸光法では微量分析可能であるが測定元素は金属等に限られていることと，蛍光Ｘ線分析法では原子番号で Na 以降の元素全てを測定できるが，定量下限が大きいため微量成分は検出されないことの互いの短所を補完できるためである。また，酸分解抽出では試料の分解をより完全にするために，王水分解抽出後の残渣をフッ酸分解する二段階抽出を行った。

酸分解抽出手順を図 6. 3 に示す。乾燥試料をボールミルで 18 時間粉砕したものを粉砕試料とした。粉砕試料 15 g（95 年試料）または 5g（97 年試料)を秤量し，王水分解抽出を行い，ろ過後，王水抽出液（100mL に定容）とろ紙上に王水分解残渣を得た。ろ紙と残渣はるつぼにいれてホットプレートで乾燥後（酸をある程度揮散させる），電気炉で 600 ℃ 3 時間加熱減量して，ろ紙を揮散させて王水分解残渣のみを得た。得られた王水分解残渣を秤量し，1 g を分取してフッ酸分解抽出を行った。フッ酸抽出液（50 mL に定容）を得た後，両抽出液をフレーム原子吸光法によって定量した。以上を 1 試料につき 3 検体分析を行い，その平均値より含有量を求めた。

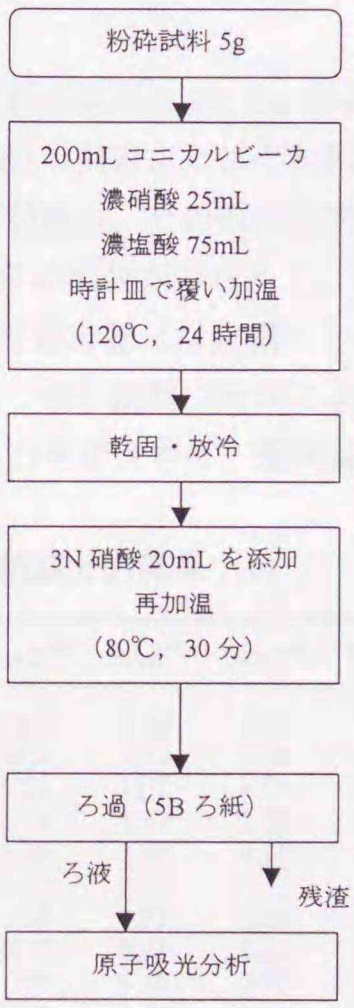


図 6. 3- b
王水分解抽出法

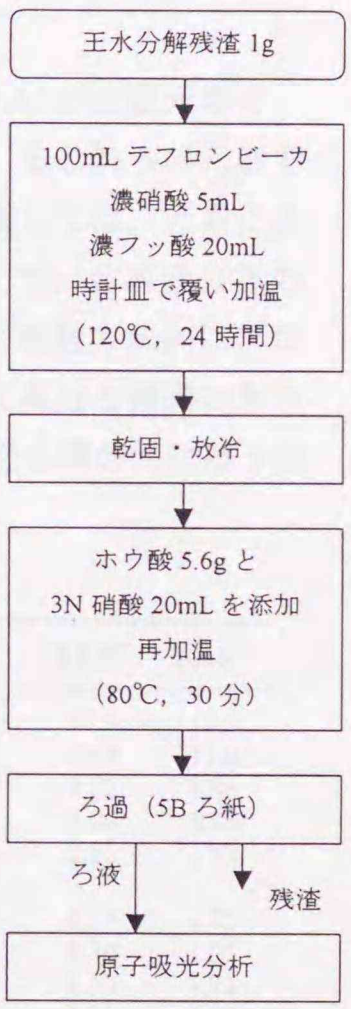


図 6. 3- c
フッ酸分解抽出法

これとは別に，粉砕試料 1 試料につき 4 検体を，蛍光Ｘ線分析を行った。また，焼却灰試料は王水分解抽出後にフレーム原子吸光分析のみ行った。

測定項目と分析方法は次の通りである。分析装置と定量下限はそれぞれ表 2. 5 と 2. 6 を参照のこと。

Ca, Fe, Na, Mg, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, Ni, Mo, Cd : フレーム原子吸光法
Si, Al, K, Ti, P, Cl, S, Sc, Sr, Zr : 蛍光X線分析法（固体）

ただし 97 年試料の Al と Cd は電気加熱原子吸光法を使用した。なお，本研究で使用した蛍光X線分析装置では原子番号 12 番（Mg）以下の元素の定量を正確に行えないこと等が影響して，他の元素については酸分解抽出法の結果との間に一定割合の差異が見られた。そこでデータの補正方法について検討したところ，Ca, Fe および Mn の平均値を一致させるように他の元素も同時に換算する方法が最も有効と判断されたことから，この方法を採用し，蛍光X線分析データの補正を行っている。

6-3-2 結果と考察

(1) 分析結果

スラグ試料組成分析結果を表 6. 4 に示す。いずれの試料も Si, Ca および Al が主要元素で，これらで全体の 40～55 %（酸化物に換算すると，80 %前後またはそれ以上）をこれらの元素で占める。続いて Fe, Na, Mg, K および Ti の含有量が高い。その他の元素に関しては，元素によって，検出されない場合や試料間で含有量差の大きい場合がみられる。そこで，含有量分布の大まかな傾向を表すために，横軸を各元素，縦軸を含有量（対数軸）として溶融方式別にプロットしたものを図 6. 4 に示す。この図から，ばらつきの範囲は元素によって異なる傾向のあることがわかる。Cl, Cu, Zn, Pb および Ni 等はばらつきが大きく，最大値と最小値の間には 100

表 6. 4- a スラグ試料組成分析結果（1）

		$SA1^{95}$	$SA1^{97}$	$SA2^{95}$	$SA2^{97}$	$SA3^{95}$	$SA3^{97}$	$SA4^{95}$	$SA4^{97}$	$SA5^{97}$	$SA6^{97}$
Si	w%	18.2	17.0	24.4	19.5	16.7	17.5	23.1	22.9	17.9	17.5
Ca	w%	15.1	15.9	11.3	14.3	17.7	20.2	10.6	11.3	13.4	17.0
Al	w%	8.38	7.98	8.80	8.39	6.54	11.7	6.00	9.00	9.22	8.86
Fe	w%	6.38	7.02	2.95	2.23	1.76	1.57	2.21	1.63	3.00	3.23
Na	w%	2.36	1.98	2.57	2.65	1.59	2.59	4.14	4.57	2.66	2.83
Mg	w%	2.10	1.92	1.59	1.64	1.57	1.92	1.28	1.28	1.77	1.75
K	w%	1.20	0.99	1.68	1.43	0.71	0.93	1.22	1.17	1.30	1.05
Ti	w%	1.31	1.22	1.11	1.08	1.00	1.30	0.75	0.76	1.10	1.22
P	w%	1.05	1.17	1.33	1.30	0.98	1.25	0.51	0.61	1.00	1.02
Cl*	w%	0.23	0.08	0.36	0.27	0.41	0.31	0.16	0.11	ND	0.42
S	w%	ND	0.09	0.07	0.13	0.15	0.26	0.07	0.06	0.04	0.10
Cu	mg/kg	1540	1140	7940	3280	905	559	13900	2540	3730	1470
Zn	mg/kg	3300	2800	3410	1780	918	587	4180	2220	3570	2640
Mn	mg/kg	1670	1990	1050	824	668	729	1050	936	1320	1080
Sc	mg/kg	1020	1350	817	1040	436	2220	436	528	874	435
Sr	mg/kg	420	430	2060	1080	471	441	836	1220	928	561
Cr	mg/kg	1390	1450	2070	475	1120	355	1230	304	653	379
Pb	mg/kg	287	286	801	349	74	100	1650	1020	720	289
Zr	mg/kg	176	163	562	321	146	145	330	367	280	191
Ni	mg/kg	108	111	133	49	35	98	838	100	171	57
Mo**	mg/kg	4.2	NM	4.8	NM	5.2	NM	3.0	NM	NM	NM
Cd***	mg/kg	<0.33	0.2	<0.33	0.1	<0.33	<0.02	<0.33	0.8	0.7	0.2

*ND: 蛍光X線分析で不検出。**NM: 測定せず。***95年試料と97年試料で定量下限が異なる。

表 6. 4- b　スラグ試料組成分析結果（2）

		UA1^{97}	EA1^{95}	EA1^{97}	EA2^{97}	EA3^{97A}	EA3^{97B}	EA4^{97}	CA1^{94A}	CA1^{94B}	CA2^{97}
Si	w%	21.3	22.4	20.5	13.6	22.7	20.1	20.2	14.7	14.7	16.4
Ca	w%	17.6	11.1	13.4	26.0	11.7	11.8	15.2	23.0	23.1	22.7
Al	w%	9.63	8.19	9.98	9.99	9.26	9.92	8.65	6.10	5.96	6.87
Fe	w%	4.76	3.09	1.46	2.28	1.82	1.90	4.19	4.87	5.06	1.25
Na	w%	2.94	4.34	2.52	0.65	4.01	3.92	2.02	2.50	2.46	2.68
Mg	w%	1.23	1.30	1.54	1.76	1.41	1.58	2.02	1.28	1.04	0.76
K	w%	1.13	1.35	1.31	0.12	1.09	1.07	0.90	0.89	0.77	0.59
Ti	w%	0.84	0.76	0.94	1.28	0.67	0.70	1.26	0.64	0.50	0.47
P	w%	1.08	0.38	0.61	1.34	ND	0.04	0.70	ND	ND	ND
Cl*	w%	0.21	ND	0.06	0.74	ND	ND	0.04	0.03	ND	ND
S	w%	0.23	0.09	0.08	0.05	0.21	0.19	0.09	0.06	0.05	0.33
Cu	mg/kg	1420	2330	1650	348	940	282	2460	787	666	394
Zn	mg/kg	2340	2210	2250	2310	240	329	497	307	290	232
Mn	mg/kg	1700	2430	911	1010	1560	2120	1150	1360	1170	1210
Sc	mg/kg	1240	960	328	2880	1130	1380	1100	1950	1450	1610
Sr	mg/kg	672	1220	2140	434	588	661	496	335	392	1010
Cr	mg/kg	531	1570	1480	417	313	339	1050	182	271	242
Pb	mg/kg	830	239	497	102	62	62	98	38	26	42
Zr	mg/kg	531	403	634	106	243	240	212	145	117	311
Ni	mg/kg	92	45	123	41	48	12	518	11	8	8
Mo**	mg/kg	NM	4.3	NM	NM	NM	NM	NM	3.2	4.7	NM
Cd***	mg/kg	1.8	<0.33	0.2	0.7	<0.02	<0.02	<0.02	<0.33	<0.33	0.2

*ND: 蛍光X線分析で不検出。**NM: 測定せず。***95年試料と97年試料で定量下限が異なる。

表 6. 4- c　スラグ試料の組成分析結果（3）

		CD1^{95}	CD2^{97}	CD3^{97}	CD4^{97}	CD5^{97}	GD1^{97}	GD2^{97}	GD3^{97}
Si	w%	17.7	16.6	18.8	14.6	19.2	21.7	16.9	17.6
Ca	w%	21.2	23.9	28.4	20.5	21.1	13.5	15.6	18.1
Al	w%	9.17	9.67	7.65	5.71	8.35	7.68	9.42	5.49
Fe	w%	0.80	1.98	1.08	1.90	0.72	3.09	1.93	2.18
Na	w%	2.12	2.00	1.56	1.99	0.99	3.04	1.29	0.65
Mg	w%	0.98	0.84	0.76	0.87	1.29	2.12	1.91	1.04
K	w%	0.43	0.29	0.64	0.31	0.17	1.21	0.51	0.38
Ti	w%	0.55	0.66	0.48	0.49	0.47	1.02	0.87	0.80
P*	w%	0.02	ND	ND	ND	ND	0.79	0.96	1.01
Cl*	w%	0.03	0.05	0.01	ND	0.02	ND	ND	0.02
S*	w%	0.25	0.40	0.16	0.22	0.24	ND	ND	ND
Cu	mg/kg	307	367	134	193	363	752	258	260
Zn	mg/kg	30	536	173	120	11	3230	581	109
Mn	mg/kg	1440	3080	1520	2330	847	1650	923	553
Sc*	mg/kg	754	1000	4370	2160	1620	1090	1030	1330
Sr	mg/kg	1110	1410	821	807	591	473	334	593
Cr	mg/kg	203	427	286	401	82	716	187	298
Pb	mg/kg	15	61	75	42	32	2200	41	35
Zr	mg/kg	342	441	286	563	338	186	133	228
Ni	mg/kg	4	15	4	5	15	76	41	87
Mo**	mg/kg	1.7	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM
Cd***	mg/kg	<0.33	<0.02	0.1	0.8	0.05	3.2	<0.02	<0.02

*ND: 蛍光X線分析で不検出。**NM: 測定せず。***95年試料と97年試料で定量下限が異なる。

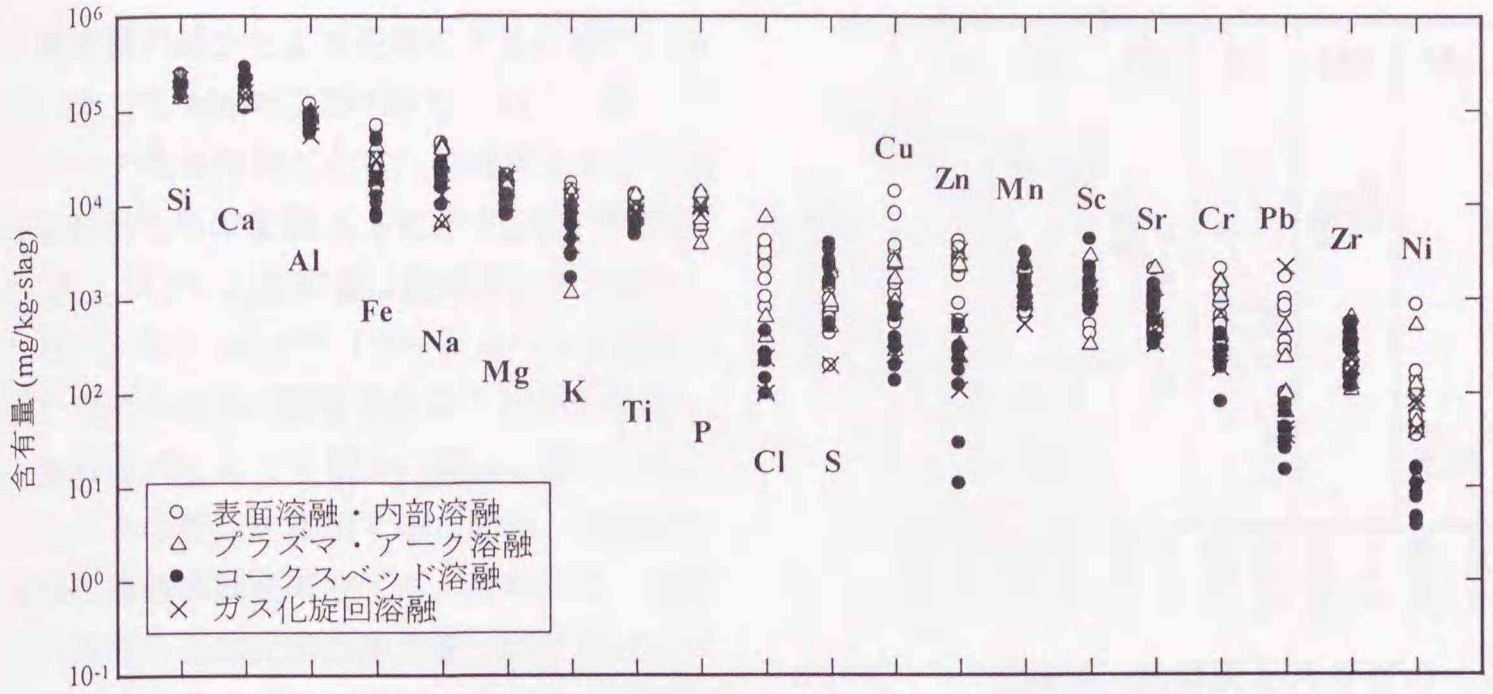


図 6.4　スラグ試料組成分布

倍前後の違いが見られた。溶融方式に注目すると，コークスベッド方式のスラグ（以下，「コークスベッド溶融スラグ」のように書く）で少ない傾向が見られる。一方で，主要元素や，Mg, Ti, P, Mn, Sr および Zr のばらつきは小さいようである。

そこで，このようなスラグ組成が決定される要因として，被溶融物の影響や溶融時の元素挙動について考察する。

(2)　溶融時の元素挙動－被溶融物との比較から

焼却灰のみを被溶融物とし，焼却灰・スラグ両試料を入手した $SA1^{95}$, $SA2^{95}$, $EA1^{95}$ および $CA1^{94B}$ について，横軸に原料焼却灰の金属含有量を，縦軸にスラグの金属含有量を元素別にプロットしたものを図 6. 5 に示す。この図から，原料焼却灰とスラグの金属含有量はおおむね対応しており，概して，被溶融物である焼却灰の影響を受けていることがわかる。しかしながら，Cu, Zn, Pb および Ni はスラグの方が含有量の少ない傾向にあるようである。ただし，被溶融物である焼却灰と，生成物であるスラグは同一日内に採取されたものであるが，必ずしも対応していない。より正確に焼却灰とスラグの金属含有量を比較して含有量の違いを議論するには，被溶融物と生成物を対応させることや，さらに，焼却灰からスラグへの重量移行割合（通常 80～90%）を加味すること等が必要である。また焼却灰の分析は王水分解のみとしたため，焼却灰からの金属抽出はスラグの場合と較べて不完全であった可能性がある。しかし，重量移行割合や金属抽出に関する問題点は焼却灰の金属含有量を過小評価している可能性を持つが，Cu, Zn, Pb および Ni のように，スラグの金属含有量が焼却灰よりも少ない点については説明できない。すなわち，図 6. 5 上の直線 y=x よりも下側にプロットされたデータに関しては，別の要因による説明が必要である。

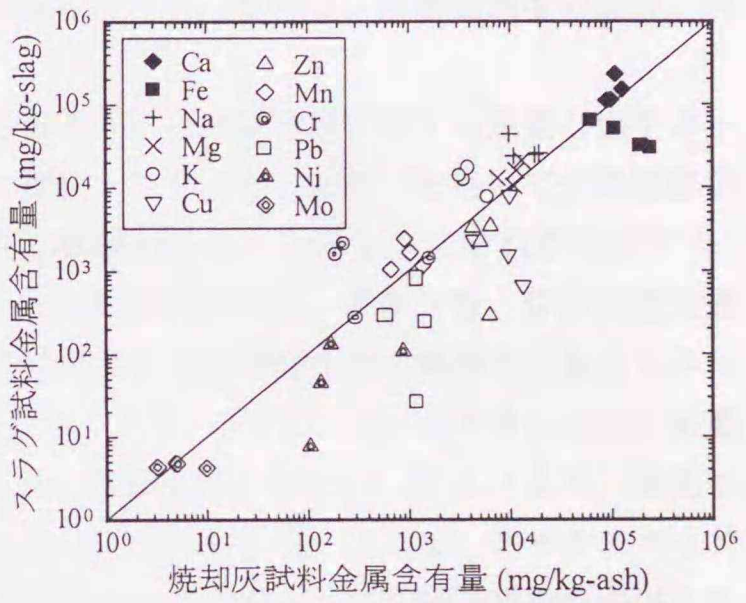


図 6.5　焼却灰とスラグの金属含有量比較(1)

試料：$SA1^{95}$, $SA2^{95}$, $EA1^{95}$, $CA1^{95B}$

含有量の減少をより明確にするために，Cu, Zn, Pb, Ni, Mn および Mo について，図 6. 5 のデータを各施設ごとに，焼却灰とスラグ間で比較したものを図 6. 6 に示す。スラグの Cu, Zn および Pb の含有量は焼却灰よりも減少しており，特に $CA1^{95B}$（コークスベッド溶融方式）でその傾向が顕著であることがわかる。

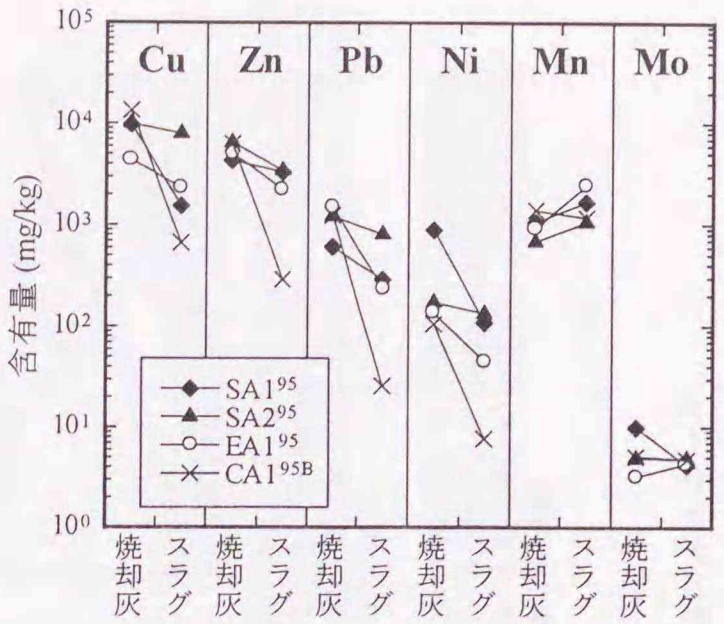


図 6.6　焼却灰とスラグの金属含有量比較(2)

溶融方式によって減少の傾向に違いが見られたことの要因を説明するために，溶融時の元素の揮散挙動を考察する。それには，溶融炉内温度と金属元素の沸点を比較すればよい。ただし各金属元素の沸点はその元素の溶融炉内における形態（酸化物，塩化物等）によって異なるため，溶融時における金属形態の推定が重要である。参考に，各種金属塩の融点，沸点の一覧[3]を表 6. 5 に示す。

炉内雰囲気（酸化還元雰囲気や HCl，H_2S ガス分圧等）は金属形態に関する重要な因子の一つであり，標準生成自由エネルギーΔG^0 と温度の関係（エリンガム線図）を用いてその推定が可能である[4]。金属酸化物と金属塩化物のエリンガム線図を図 6. 7 と図 6. 8 にそれぞれ示す[5]。各線図中，ΔG^0 が下方に位置する化合物ほど熱力学的に安定である。すなわち，炉内が還元雰囲気（酸素が乏しい状態）にあるときは，図 6. 7 に示された金属酸化物の標準生成自由エネルギーΔG^0 の低いものから酸化物形態をとることになる。また，炉内に HCl が十分に存在する場合には，図 6. 8 中の塩化物のΔG^0 が低いものほど塩化物形態をとり易い。図 6. 7 より，酸化物では Ca, Zr, Al, Mg, Ti, Si および Mn 等のΔG^0 が小さいことがわかる。ここで，コークスベッド溶融炉では炉内 1650～1750℃（表 6. 2 参照）の高温とコークス燃焼による還元雰囲気が保たれている[4]。そのため，コークス燃焼による反応（$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$）を表す図 6. 7 中の直線を境界に，これより下の金属は還元雰囲気にあっても酸化物形態となり易く，これより上にある金属元素（Na, K, Zn, Pb および Cd 等）ほど，酸化物形態をとるのは困難で，例えば塩化物や硫化物となり，もしくは，鉄の大部分は還元されて，金属単体等の形態をとると考えられる。ただし，以上は概論的な推定であり，より正確には炉内雰囲気，溶融温度，元素の存在割合を調べて各元素の形態について計算を行う必要がある。

続いて炉内では，その存在形態における金属の比重や蒸気圧にしたがって相分離や揮散が生じると考えられる。塩化物の沸点は炉内温度より低い場合が多く（表 6. 5 参照），Na や Zn の塩化物は揮散しやすいと考えられる。一方，酸化物形態をとる物質の沸点は高い場合が多く，そのため揮散は困難となる。そのため，Ca, Zr, Al, Mg, Ti, Si および Mn 等酸化物形態として安定な元素は溶融炉内で液状酸化物相，すなわち液状スラグ相を形成すると推定できる。以上のように，焼却灰中の元素はそれぞれ固有の挙動をとり，その結果，スラグの金属含有量の減少傾向は，元素によって差異が生じたと考えられる。

$SA1^{95}$, $SA2^{95}$（いずれも表面溶融）および $EA1^{95}$（プラズマ溶融）場合，コークスベッド溶融炉より炉内温度は低く酸素濃度も高いため（表 6. 2 参照），$CA1^{94B}$ と比べて元素の揮散は生じにくく，そのため含有量の低下も少なかったと推定される。ただし，これらの溶融方式に関し

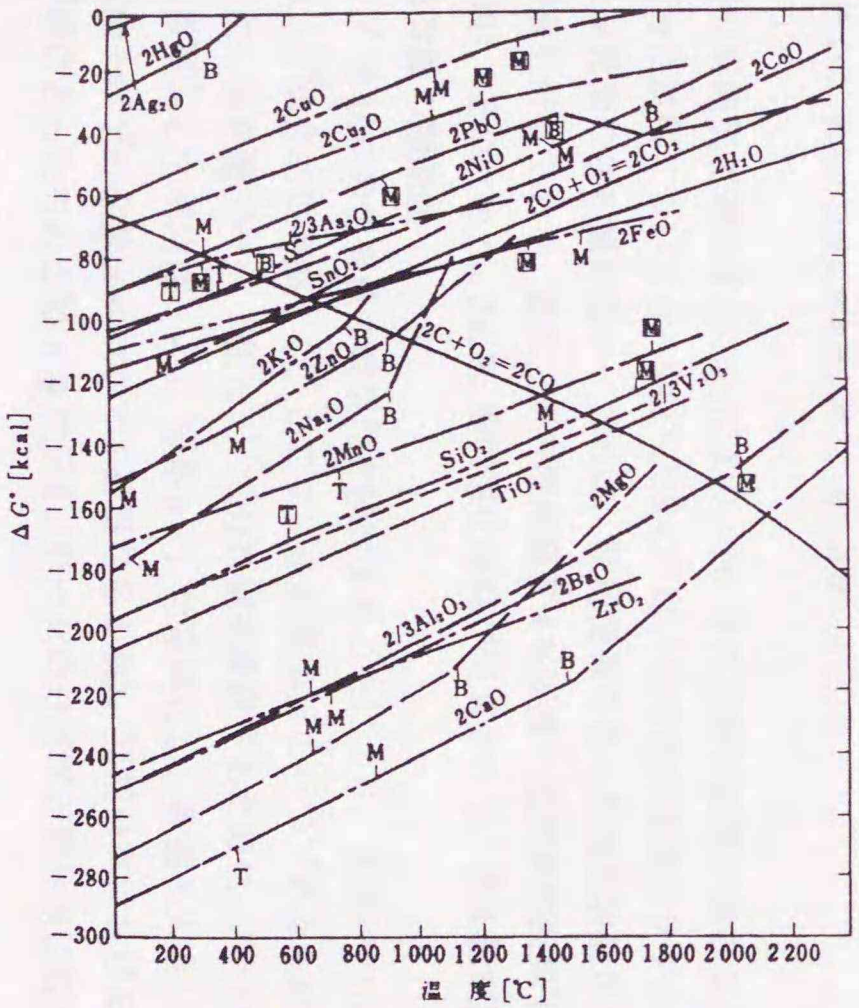
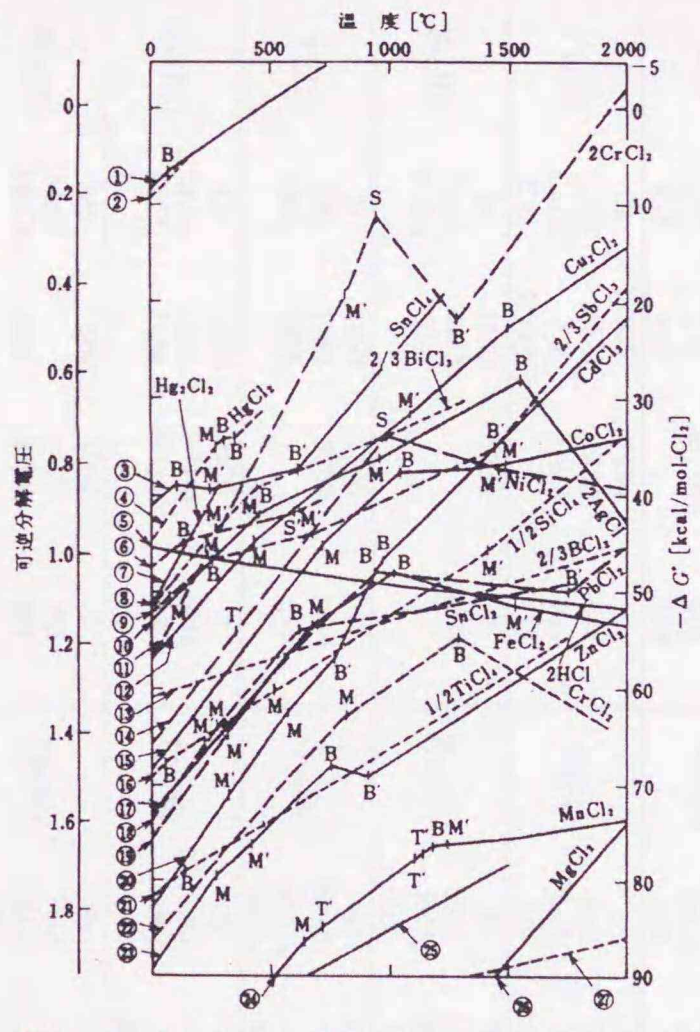
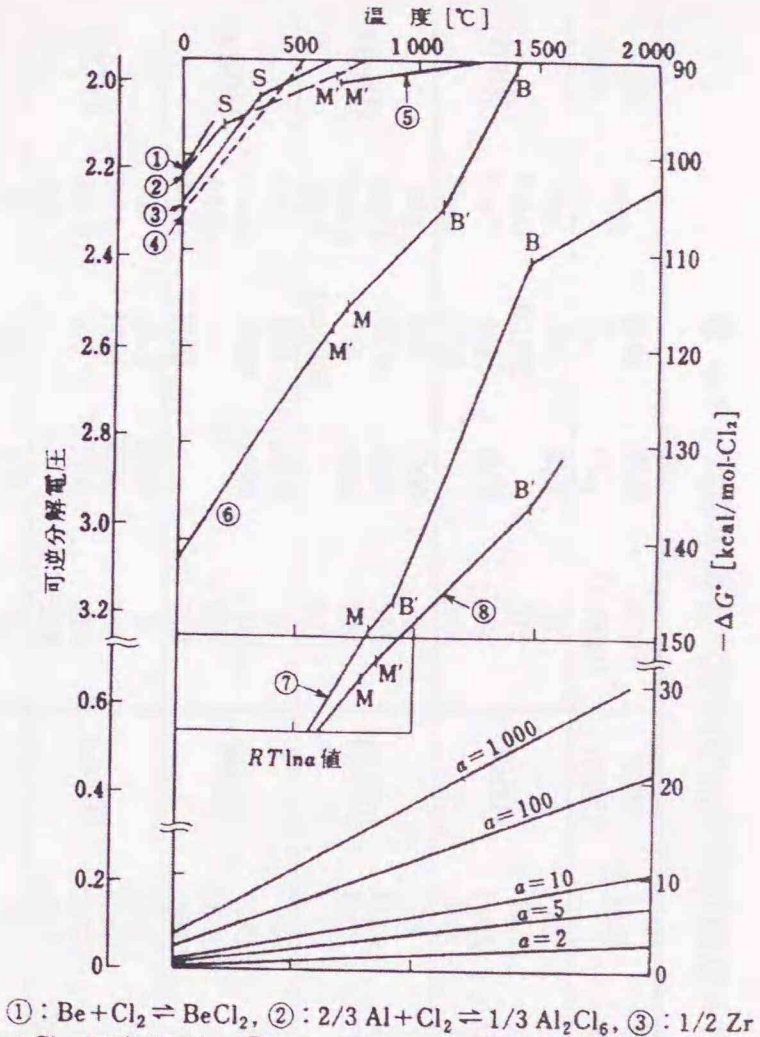


図 6.7 金属酸化物の標準生成自由エネルギー [5]



①：1/2 C+Cl_2⇌1/2 CCl_4，②：2 Au+Cl_2⇌2 AuCl，③：$SnCl_2$+Cl_2⇌$SnCl_4$，④：Hg+Cl_2⇌$HgCl_2$，⑤：H_2+Cl_2⇌2 HCl，⑥：2/3 As+Cl_2⇌2/3 $AsCl_3$，⑦：2 Hg+Cl_2⇌Hg_2Cl_2，⑧：2/3 Bi+Cl_2⇌2/3 $BiCl_3$，⑨：2/3 Sb+Cl_2⇌2/3 $SbCl_3$，⑩：2Ag+Cl_2⇌2 AgCl，⑪：2 $CrCl_2$+Cl_2⇌2 $CrCl_3$，⑫：2 Cu+Cl_2⇌Cu_2Cl_2，⑬：2/3 B+Cl_2⇌2/3 BCl_3，⑭：Ni+Cl_2⇌$NiCl_2$，⑮：Co+Cl_2⇌$CoCl_2$，⑯：1/2 Si+Cl_2⇌1/2 $SiCl_4$，⑰：Fe+Cl_2⇌$FeCl_2$，⑱：Sn+Cl_2⇌$SnCl_2$，⑲：Pb+Cl_2⇌$PbCl_2$，⑳：Cd+Cl_2⇌$CdCl_2$，㉑：1/2 Ti+Cl_2⇌1/2 $TiCl_4$，㉒：Cr+Cl_2⇌$CrCl_2$，㉓：Zn+Cl_2⇌$ZnCl_2$，㉔：Mn+Cl_2⇌$MnCl_2$，㉕：1/2 Zr+Cl_2⇌1/2 $ZrCl_4$，㉖：Mg+Cl_2⇌$MgCl_2$，㉗：2/3 Al (l)+Cl_2⇌2/3 $AlCl_3$ (g)



①：Be+Cl_2⇌$BeCl_2$，②：2/3 Al+Cl_2⇌1/3 Al_2Cl_6，③：1/2 Zr+Cl_2⇌1/2 $ZrCl_4$，④：Mn+Cl_2⇌$MnCl_2$，⑤：2/3 Al (l)+Cl_2⇌2/3 $AlCl_3$ (g)，⑥：Mg+Cl_2⇌$MgCl_2$，⑦：2 Na+Cl_2⇌2 NaCl，⑧：Ca+Cl_2⇌$CaCl_2$

(b)

融 点：M (塩化物)，M′ (金属あるいは低原子価塩化物)
沸 点：B (塩化物)，B′ (金属あるいは低原子価塩化物)
昇華点：S (塩化物)，S′ (金属あるいは低原子価塩化物)
変態点：T′ (金属)

図 6.8 金属塩化物の標準生成自由エネルギー [5]

表 6.5　元素単体と代表的な化合物の融点・沸点 [3)]

元素（価数）	形態	融点（℃）	沸点（℃）	$-\Delta G^{0}$**（kJ/mol）	元素（価数）	形態	融点（℃）	沸点（℃）	$-\Delta G^{0}$**（kJ/mol）
Na(I)	Na	98	883	0	**Fe(II)**	Fe	1540	2750	0
	Na_2O	昇1275		375		FeO	1370		
	NaCl	801	1413	384		$FeCl_2$	670		302
	Na_2S	1180		349		FeS	1193		100
Mg(II)	Mg	649	1090	0	**Fe(III)**	Fe	1540	2750	0
	MgO	2826	3600	569		Fe_2O_3	1565		742
	$MgCl_2$	714	1412	592		$FeCl_3$	306		334
	MgS	分>2000		341					
Al(III)	Al	660	2470	0	**Ni(II)**	Ni	1450	2570	0
	Al_2O_3	2054	2980	1582		NiO	1984		
	$AlCl_3$			569		$NiCl_2$	1001		259
	Al_2S_3	1100		714		NiS	810		80
Si(IV)	Si	1410	2360	0	**Cu(II)**	Cu	1083	907	0
	SiO_2	1726	2230	857		CuO	1236		157
	$SiCl_4$	-70	57.6	620		$CuCl_2$	620		220
	SiS_2			206		CuS	分>200		53
K(I)	K	64	774	0	**Zn(II)**	Zn	420	4660	0
	K_2O	分>350		321		ZnO	>1975		318
	KCl	770	昇1500	409		$ZnCl_2$	283	732	369
	K_2S	840		364		ZnS			201
Ca(II)	Ca	839	1480	0	**Sr(II)**	Sr	769	1380	0
	CaO	2572	2850	604		SrO	2430	>3000	562
	$CaCl_2$	772	>1600	748		$SrCl_2$	875	1250	
	CaS	分>2000		477		SrS	>2000		156
Sc(III)	Sc	1540	2830	0	**Zr(IV)**	Zr	1850	4400	0
	Sc_2O_3	2485		1819		ZrO_2	2715	5000	1043
	$ScCl_3$	939				$ZrCl_4$	昇331		889
						ZrS_2	1550		98.7
Ti(II)	Ti	1660	3300	0	**Mo(IV)**	Mo	2620	765	0
	TiO	1750	3000	1434		MoO_2			533
	$TiCl_2$	1035		653		$MoCl_4$			406
						MoS_2	1185		225
Cr(III)	Cr	1860	2670	0	**Cd(II)**	Cd	321	1750	0
	Cr_2O_3	2300	3-4000	1058		CdO	>1500	昇1559	228
	$CrCl_3$	1150	昇1300	486		$CdCl_2$	568	960	344
						CdS	昇980		468
Mn(II)	Mn	1240	1960	0	**Pb(II)**	Pb	328	1740	0
	MnO			363		PbO	886	1480	189
	$MnCl_2$	650	1190	441		$PbCl_2$	501	950	314
						PbS	1114		

注）代表的な価数のみ示した。空欄は不明。

**298.15K，結晶の生成自由エネルギー。昇：昇華，分：分解

ても還元雰囲気で運転することにより，Pb 等の元素の揮散が進むことが示されている [6-7]。分析を行った試料についても，SA3[95] と SA3[97] は，他の表面溶融スラグと比べて Cu, Zn, Pb といった重金属元素の含有量が低い。これは，試料提供のあった表面溶融炉の中では SA3 のみで集じん灰溶融を行っており，また，炉内酸素濃度 4 %程度の低酸素雰囲気下で運転を行っており（表 6.2 参照），そのため Cu, Zn, Pb 等は塩化揮発が促進されて，含有量が減少したと推測される。

(3)　含有量の類似性

スラグ 28 試料の含有量の類似性を検討することにより，溶融時の元素挙動や被溶融物の影響等について総合的に考察する。ここでは多変量解析の一つである主成分分析の適用を試みる。はじめに，含有量データ（表 6.4）の分布型を検討するために，データをそのまま（常数），または対数換算して平均値 $\bar{x} = 0$，分散 $\sigma = 1$ に基準化し，数値の大きい順に，順位パーセントを求め（例えばデータ数 $n = 100$ で 5 番目なら 5 %），正規分布における変数値を横軸に，データ値を縦軸にとったものを図 6.9 に示す。データの分布が正規分布に従えば，両者は一致し，$y = x$

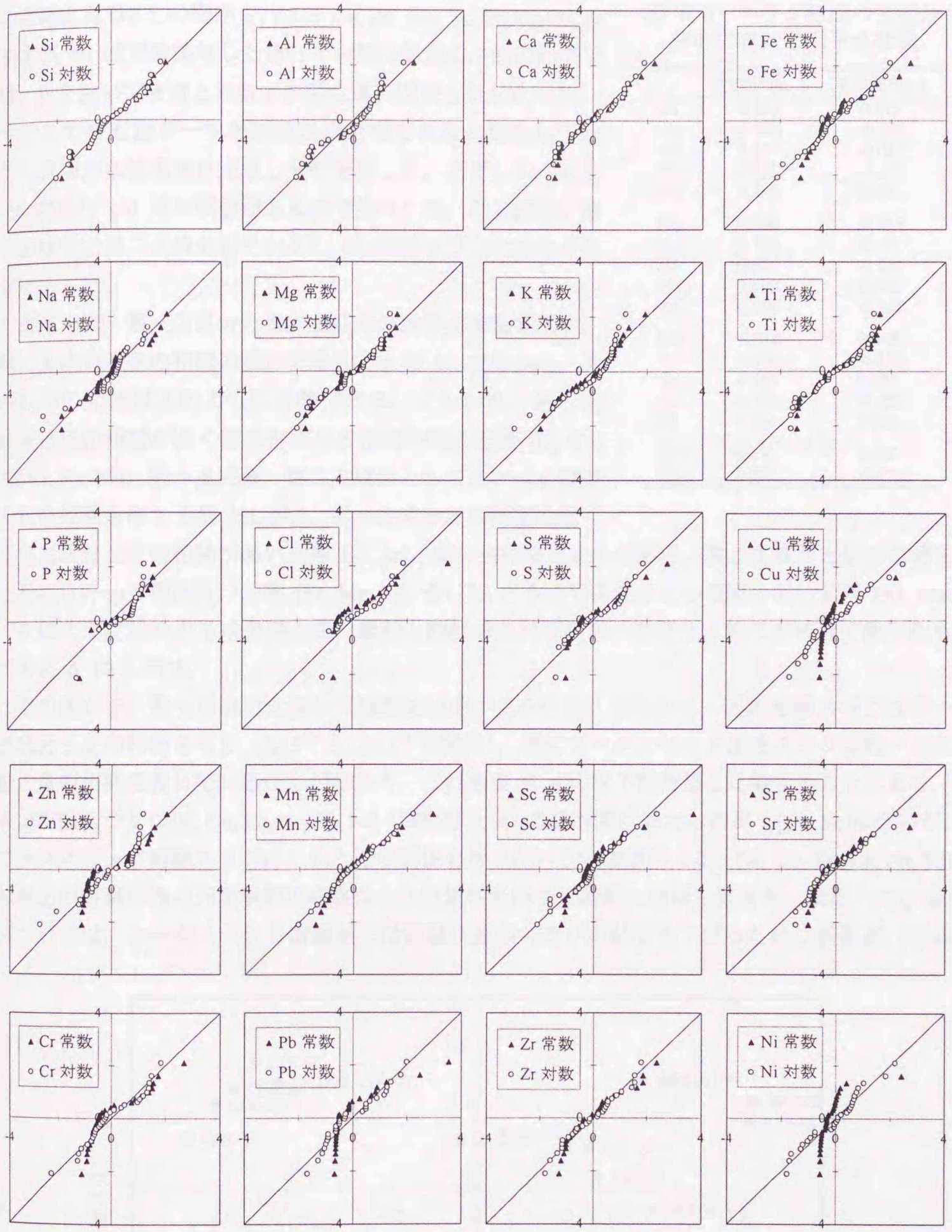


図 6.9　含有量データの常数値と対数値の分布型の比較

横軸：基準化された含有量データ，縦軸：データ順位に基づく正規分布型含有量データの期待値

の直線となる。この図から，Cl, S, Cu, Zn, Mn, Sc, Sr, Cr, Pb, Zr および Ni は対数換算した場合で一致性が良く，他の元素では，P を除いて常数と対数で顕著な違いは見られなかった。

そこで含有量データを対数正規分布であると見なして，データを対数換算後に主成分分析を行った。ただし P, Cl, S, Mo および Cd は欠損値があるので除外した。その結果，第一主成分と第二主成分はそれぞれ 42.8%および 19.2%の寄与率であった。

表 6.6 に，第一主成分と第二主成分の因子負荷量を示す。第一主成分と負の相関の高い元素は Ca と Sc であった。それ以外の元素は次のように分類できる。すなわち，第一主成分と正の相関が高く第二主成分と相関の低い元素 [K, Cu, Zn, Cr, Pb, Ni]，第一主成分，第二主成分ともに 0.4～0.6 程度の正の相関を持つ元素 [Si, Na]，第一主成分との相関は低く第二主成分と正の相関が高い元素 [Zr, Sr]，第一主成分と正の相関を，第二主成分と負の相関をともに 0.4～0.6 程度持つ元素 [Fe, Mg, Ti], そして, どちらの主成分とも相関の低い元素 [Al, Mn]。

表 6.6　スラグ組成の主成分分析における因子負荷量

	主成分No. 1	主成分No. 2
Si	0.685	0.475
Ca	-0.835	-0.202
Al	0.267	-0.021
Fe	0.455	-0.515
Na	0.586	0.441
Mg	0.606	-0.645
K	0.793	0.134
Ti	0.660	-0.624
Cu	0.880	0.070
Zn	0.838	-0.248
Mn	-0.010	0.308
Sc	-0.636	-0.213
Sr	0.287	0.817
Cr	0.782	-0.051
Pb	0.869	0.052
Zr	0.213	0.867
Ni	0.822	-0.276

次にスラグ試料の主成分得点を，横軸と縦軸をそれぞれ第一主成分と第二主成分で表したものを図 6.10 に示す。

この図から，第一主成分に関して特徴的傾向が見られる。すなわち，表面溶融スラグは第一主成分と正の相関を有し（$SA3^{95}$ と $SA3^{97}$ を除く），逆にコークスベッド溶融スラグは第一主成分と負の相関を有していることがわかる。これを表 6.6 の因子負荷量と比較することにより，表面溶融スラグは[K, Cu, Zn, Cr, Pb, Ni]（揮発性元素）の含有量はおおむね高く[Ca, Sc]は低いが，コークスベッド溶融スラグはこれと逆の関係を持つという特徴が伺える。[K, Cu, Zn, Cr, Pb, Ni]は前述の溶融炉内の元素挙動の考察のうち揮散性を持つ元素群とほぼ一致する。また，[Ca, Sc]については，コークスベッド溶融炉では溶融状態のスラグの粘度を下げるために石灰石（主成

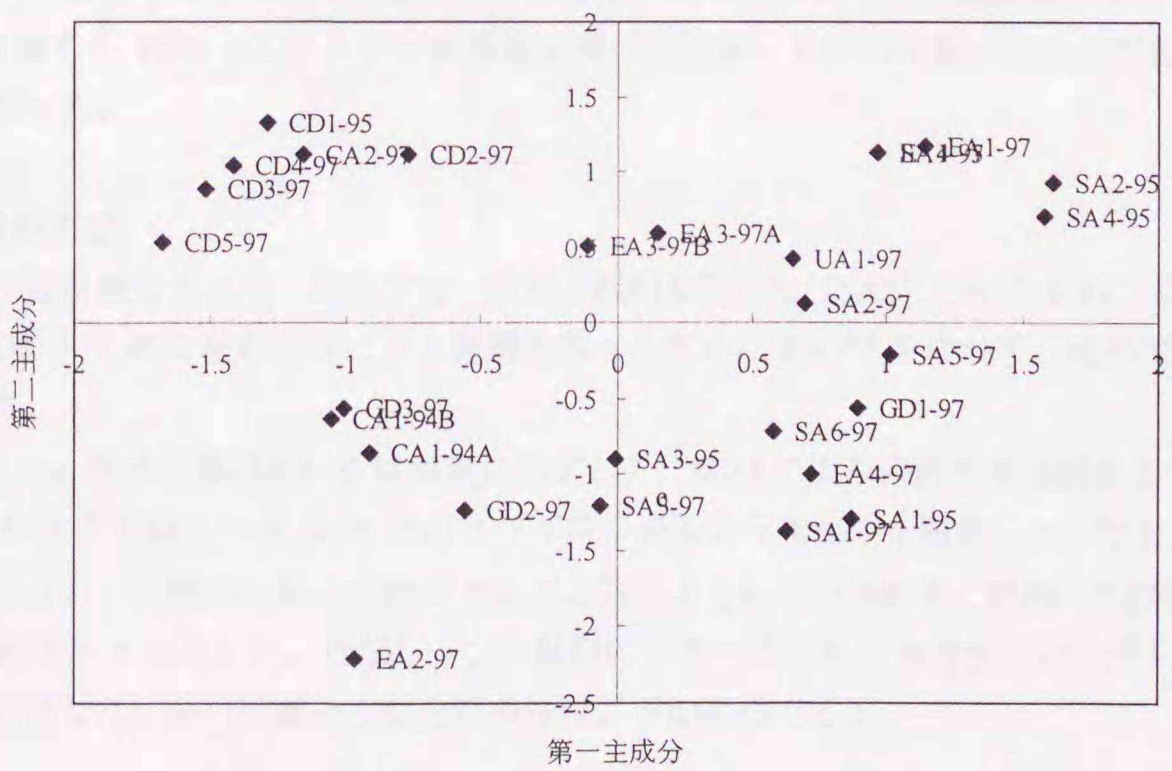


図 6.10　スラグ組成分析結果における第一・第二主成分の主成分得点

分 $CaCO_3$）が投入される（施設データによれば，焼却灰 1 kg あたり 260 g 投入される）。Ca は酸化物として安定のためスラグ相へ移行する。その結果 Ca 含有量は他の溶融方式と比べて高くなったと思われる（Sc は石灰石に含まれているかどうか不明であった）。表 6. 4 を見てもわかるように，コークスベッド溶融スラグの Ca 含有量はいずれも 20 %を越えており，他の溶融方式よりもおおむね高い。このようにコークスベッド溶融スラグの組成は他の方式と比べて特異的であり，第一主成分はその特徴を示していると思われる。

第二主成分については，[Zr, Sr]と[Fe, Mg, Ti]がそれぞれ正と負の相関が高い。このうち Zr, Sr, Mg および Ti は酸化物として安定で（図 6. 7 参照），スラグ試料間のばらつきも小さい。しかしながら第二主成分の持つ意味は不明であった。

(4) その他，特徴的組成を持つスラグ試料について

ここではその他の，特徴的組成を持つスラグ試料について述べる。

表 6. 4 では，コークスベッド溶融スラグ以外にも Ca 含有量の高いスラグが見られる。このうち $SA3^{95}$（Ca 含有量 17.7 %），$SA3^{97}$（同 20.2 %），$SA6^{97}$（同 17.0 %）および $EA2^{97}$（同 26.0 %）では消石灰噴霧による乾式処理後の集じん灰の溶融を行っており，特に $EA2^{97}$ は集じん灰単独の溶融を行っている。Ca は揮散の進みにくい元素であるために，これらの試料は Ca 含有量が他の試料と比べて増加したものと思われる。

Pb 含有量が最大であるのは $GD1^{97}$（Pb 含有量 2200 mg/kg）であった。このスラグは，他に Zn と Cd の含有量も高い。GD1 の溶融施設では溶融飛灰の再溶融を行っているために，溶融炉内で揮散捕集された重金属類が次第に濃縮され，スラグに残存したことが一因と思われる。

6−4 SEM-EDX 表面観察

溶融炉内で被溶融物が十分に混合され，均質な液状スラグ相が形成されて，均一条件で冷却固化されれば，均質なスラグが生成されるはずである。しかし，炉内での混合が十分でなければ，特定の成分に偏った粒子が形成されるか，または粒子表面に偏在している可能性が考えられる。そこで本節では，SEM（走査型電子顕微鏡）によりスラグ試料表面観察を行い，同時に，SEM に付属する EDX（エネルギー分散型X線分析装置）を用いて個々のスラグ粒子表面の元素分析を行った。

6-4-1 分析方法

分析は，各溶融方式より 1 試料ずつ，合計 6 試料を選定し（$SA2^{97}$, $UA1^{97}$, $EA1^{97}$, $EA3^{97A}$, $CD4^{97}$ および $GD3^{97}$）これに破砕処理による影響を調べるために $EA3^{97B}$ を併せて，全部で 7 試料の分析を行った。

粒径 <1 mm 程度の微細試料を試料台に固定して，SEM により表面写真撮影を 2〜3 回行い，EDX を用いて各試料につき 6〜9 個のスラグ粒子表面の元素組成を測定した。なお，EDX では酸素も検出され，全検出元素の合計が 100 %となるように出力される。EDX は分解能が低いため，検出限界を 1 %とした。ただし一つの試料につき一度でも 1 %を越えた元素については毎回結果を記録した。分析装置と主な分析条件は以下の通りである。

SEM（走査型電子顕微鏡）：HITACHI S3200N

加速電圧：15kV
ワーキングディスタンス：15mm

6-4-2　分析結果

代表的なSEM画像を図 6. 11 に，EDX分析結果を表 6. 7 に示す。図 6. 11 中の試料番号は表 6. 7 と対応している。比較のために，表中には前節の含有量分析結果をあわせて示した。

$SA2^{97}$（表面溶融スラグ，図 6. 11 a）と$UA1^{97}$（内部溶融スラグ，図 6. 11- b）は鋭利な破片状のものや表面に空隙を持つもの等，様々な特徴の粒子が観察された。EDX 分析結果からも，試料によってその組成は様々であることがわかる。特に$SA2^{97}$の粒子番号 6 番や，$UA1^{97}$の粒子番号 2 番はCaとOを主成分としており，Si含有量はそれぞれ 1.4 %および 3.8 %と極めて低い。このような粒子が残るのは，図 1. 7 に示したように，表面溶融炉や内部溶融炉では被溶融物は表面から溶融されて流下するために，粒子の一部は溶融が不完全のまま流下してしまうためではないかと考えられる。CaO を主成分とする粒子の場合，水と接触することにより次式のように加水分解してpHを上昇させると予想される。

$$CaO + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^- \qquad (6\text{-}1)$$

一方，$EA3^{97A}$（アーク溶融スラグ，図 6. 11- c），$CD4^{97}$（コークスベッド溶融スラグ，図 6. 11- e）および $EA1^{97}$（プラズマ溶融スラグ，結果は省略）の粒子は破片状のものが大部分を占めていた。これらの EDX 分析結果について，表 6. 7 を見ると，各元素のばらつきは比較的小さく，組成分析結果と近い結果であり，表面溶融スラグや内部溶融スラグよりも均質なスラグであることがわかる。次に，$EA3^{97B}$について見ると（図 6. 11- d），破砕処理によると思われる凹凸の激しい断面が観察された。このように，破砕処理を行ったスラグでは破断面が粗であるために，表面積の増大が重金属溶出に影響することが考えられる。次に，ガス化・旋回溶融スラグ$GD3^{97}$の粒子は大部分が鋭利な形状のものであったが（図 6. 11- f），粒子番号 6 番のように表面の不均質な粒子も観察された。この粒子を EDX 分析した結果，主要元素は炭素であることがわかった（表 6. 7 参照）。これは旋回流溶融炉内で混合・燃焼したはずの未燃炭素が，何らかの理由により炉内からそのまま排出されたものと推測される。

6−5　公定法準拠溶出試験におけるスラグ溶出液の特性調査

6-3 節において，被溶融物中の重金属は溶融炉内で一部揮散し，スラグ中の重金属含有量は低下することを考察した。残りの重金属はスラグ中に残留するが，スラグはガラス質であるため図 1. 6 に示した Si-O 網目構造中に保持されて溶出が抑制されると考えられている。そこで最終処分場に搬入される廃棄物量を削減するために，1998 年 3 月「一般廃棄物の溶融固化物の再生利用に関する指針の通知」においてスラグを土木資材として利用する際の目標基準が設定され，そのための溶出試験方法には環境庁告示第 46 号法（土壌環境基準検定試験法）が指定された。これに適合したスラグの管下市町村発注公共建設工事においての使用は，廃棄物の処分に該当しないことになる。

本節では，95 年試料には告示 13 号溶出試験を，また 97 年試料には告示 46 号溶出試験をそ

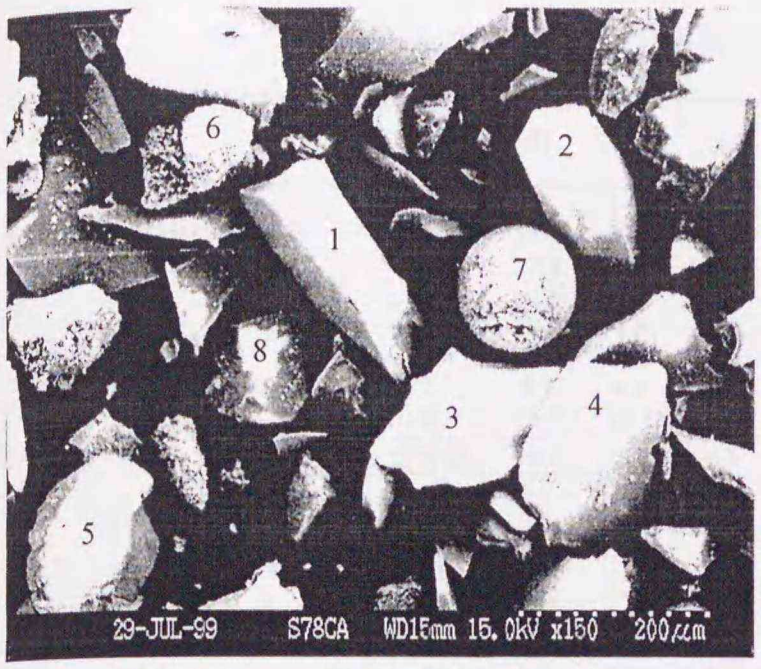


図 6. 11- a　SEM 画像 (SA2[97])

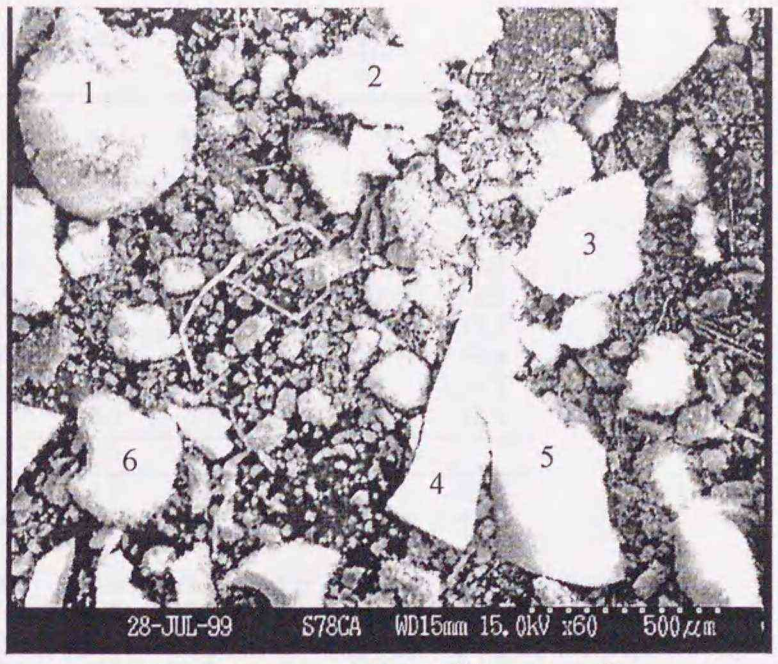


図 6. 11- b　SEM 画像 (UA1[97])

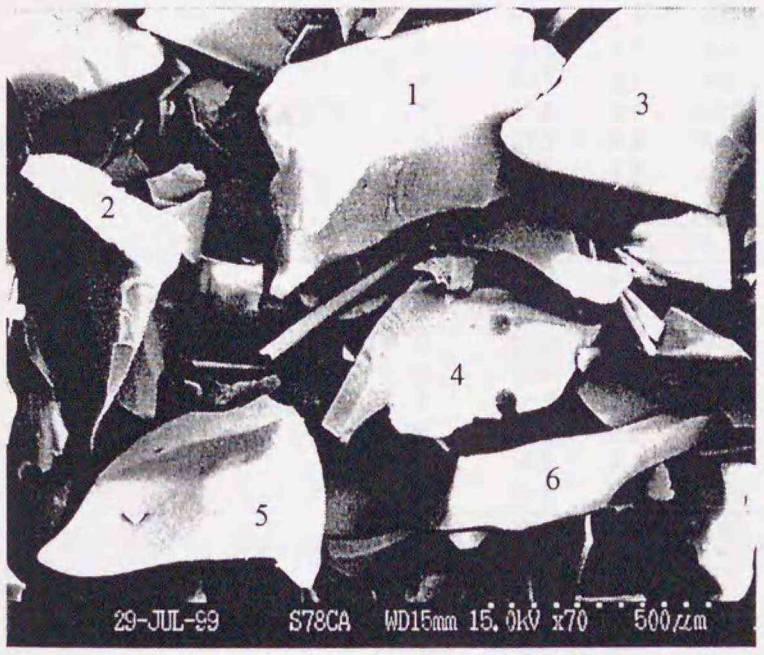


図 6. 11- c　SEM 画像 (EA3[97A])

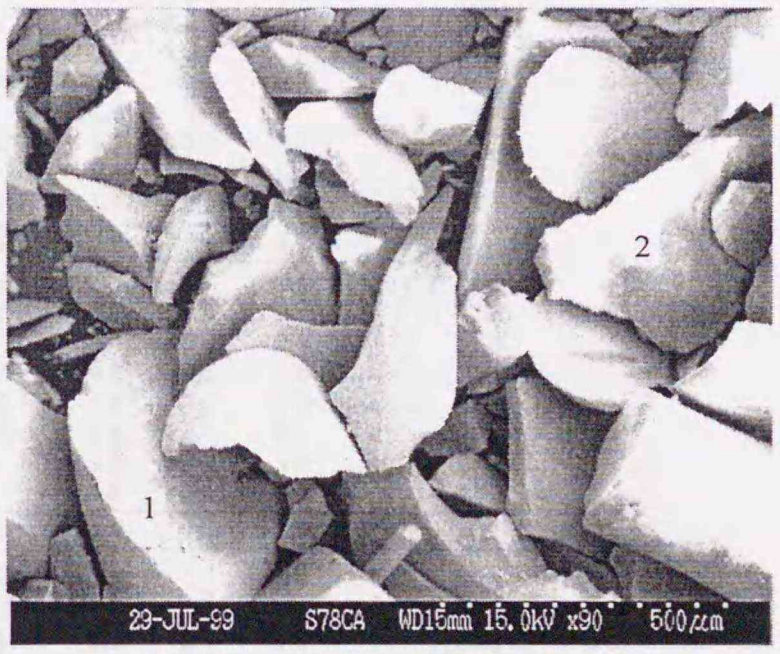


図 6. 11- d　SEM 画像 (EA3[97B])

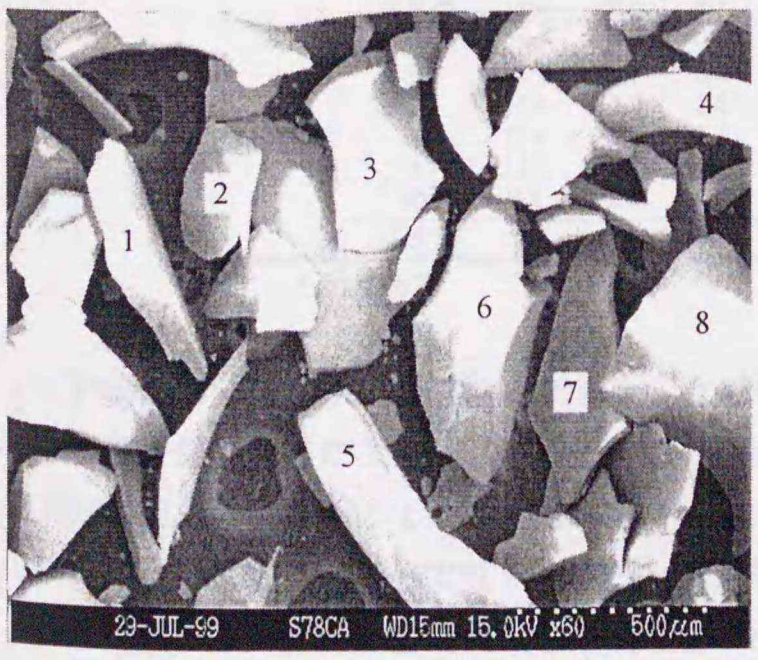


図 6. 11- e　SEM 画像 (CD4[97])

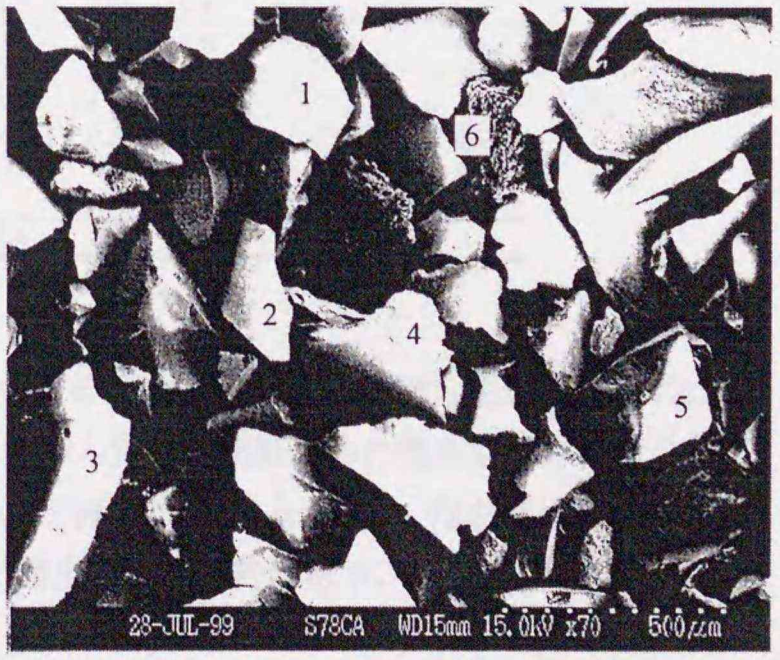


図 6. 11- f　SEM 画像 (GD3[97])

表 6.7　EDX 分析結果（単位：w%，空欄は不検出）

	試料番号	Si	Ca	Al	Fe	Na	Mg	K	Ti	O
SA2[97]	1	17.1	14.0	9.3	2.3	3.0	2.2	1.7	1.0	47.6
	2	16.9	15.9	9.6	4.6	1.7	1.0	1.4	0.5	47.3
	3	17.8	10.7	8.7	1.6	3.3	2.1	1.2	0.8	51.6
	4	16.8	15.7	7.1	4.2	2.2	1.2	1.5	1.1	49.0
	5	19.1	8.6	6.8	1.8	4.2	1.7	2.0	0.4	53.3
	6	1.4	32.9	2.4	6.6	0.4		0.5		54.6
	7	8.7	4.9	21.2	26.2	0.4				38.2
	8	19.5	14.7	9.0		3.1	2.3	1.5		48.3
	含有量	19.5	14.3	8.4	2.2	2.7	1.6	1.4	1.1	
UA1[97]	1	8.1	20.5	10.3	5.6	1.5	1.7	1.5		45.6
	2	3.8	30.1	4.8	1.0		0.4			56.5
	3	29.3	11.7	3.4						53.1
	4	13.9	15.8	7.0	4.8	3.0	2.3	1.6		47.3
	5	13.1	19.9	7.6	6.7	1.2	0.8	1.0		47.4
	6	7.7	26.1	5.2	1.4	1.3	0.7	0.9		53.4
	7	5.6	26.3	5.1	2.8	2.5	1.7	1.5		48.5
	8	4.6	20.7	9.6	1.5	1.1		1.0		57.4
	9	17.3	16.4	4.4	2.7	2.2	1.7	1.5		49.9
	含有量	21.3	17.6	9.6	4.8	2.9	1.2	1.1		
EA3[97A]	1	18.3	6.7	10.3		5.5	2.3	1.7		55.4
	2	17.8	6.6	7.6	1.2	5.7	2.6	1.3		57.2
	3	16.9	5.2	8.6		5.3	2.3			61.6
	4	15.7	5.6	9.0	1.0	6.1	2.0	1.3		59.4
	5	17.8	5.9	10.5		6.8	3.1			56.0
	6	17.2	4.9	8.6	2.1	5.5	2.0	0.7		58.9
	7	15.6	4.3	9.3		6.7	2.6	0.9		59.8
	8	15.6	5.3	8.9	0.9	5.5	2.2	0.6		61.0
	含有量	22.7	11.7	9.3	1.8	4.0	1.4	1.1		
EA3[97B]	1	17.2	9.1	10.0	1.3	3.4	1.6	0.6		56.7
	2	18.1	6.2	11.5		5.7	3.3	1.0		54.2
	3	17.3	6.1	9.9		5.4	2.0	0.9		58.3
	4	19.6	8.8	9.1	2.7	4.9	1.9	1.0		52.1
	5	16.9	8.7	9.0	2.1	4.5	1.9	1.2		55.7
	6	16.7	5.2	8.9	1.6	5.5	2.1	0.7		59.2
	7	16.6	7.1	10.6		5.0	2.2	1.0		57.6
	8	18.8	14.0	10.1		4.6	2.3	2.3		48.0
	含有量	20.1	11.7	9.9	1.9	3.9	1.6	1.1		
CD4[97]	1	16.4	19.8	7.7	3.6	1.9	1.2	0.6		48.2
	2	16.1	18.1	7.2	2.4	2.5	1.2	0.5		51.6
	3	13.1	15.5	7.0	4.3	3.3	2.1	1.0		53.7
	4	14.2	14.3	7.1	3.5	3.7	2.2	1.2		53.8
	5	14.7	20.1	7.1	3.1	1.7	1.0	0.6		51.7
	6	15.1	15.6	7.7	2.4	2.7	1.6	0.4		54.2
	7	15.6	14.6	8.2		3.6	2.7			55.4
	8	15.0	15.6	7.7		2.0	1.1	0.7		58.0
	含有量	14.6	20.5	5.7	1.9	2.0	0.9	0.3		
GD3[97]	1	21.3	3.7	9.1	3.8		2.0			60.2
	2	15.9	11.1	6.7	3.4	1.5	1.6			59.4
	3	15.4	14.0	7.0	1.0	1.6	1.8			58.8
	4	15.6	9.5	7.3	3.3	0.5	1.2			62.0
	5	15.7	2.5	6.4	13.4	0.8	0.4			60.6
	6*	0.3	0.3	0.2						4.2
	含有量	17.6	18.1	5.5	2.2	0.6	1.0			

* C : 95.4 %

れぞれ実施し，公定法溶出試験によるスラグの有害性の判定を行った（試験方法が異なるのは試験実施時期の違いによる）。なお告示 13 号法は集じん灰の中間処理物の管理型処分場への埋立判定に使用されるもので，基準値は 46 号法と比べて高い（表 1. 8 参照）。なお溶出試験に際しては，有害性の判定のみでなく，pH や ORP 等の溶出液の基本的性状や，Si, Ca, Al といったスラグ主要成分の溶出濃度を測定し，「溶出試験」というバッチ条件におけるスラグ溶出液の性状について考察を行った。

6-5-1　試料および試験方法

(1)　試料

全28検体を使用したが，95年試料については告示13号溶出試験を各4回ずつ，97年試料については告示46号溶出試験を各2回ずつ実施した[注1)]。試料の前処理は，それぞれの試験方法に定められた方法に準じ，告示13号法では試料を乾燥せずに有姿のまま，告示46号法では乾燥後2 mmふるい通過試料を使用した。なお，空冷スラグ2試料は粒度が大きいため，ハンマーで破砕後の試料を用いた。

(2)　溶出試験方法

告示13号と46号の基本的な溶出操作は同じであり，試料の前処理とろ過方法が異なる（表 1.7参照）。なお振とう容器の材質は規定されていない。95年試料と97年試料で適用した試験方法が異なるのは試験実施時期の違いによるものである。また，使用した分析装置の感度も異なる点に注意を要する。試験手順を以下に述べる。

告示13号溶出試験:3 L容量のガラス製三角フラスコに蒸留水と試料をそれぞれ500 mLと50 g入れて，常温・常圧で振とう強度200回/min，振幅4〜5 cmで6時間連続振とうを行った。続いて1 μmグラスファイバーでろ過し，得られた溶出液について各種測定を行った。

告示46号溶出試験：500 mL容量ポリエチレン瓶に蒸留水200 mLと試料20 gを入れて，常温・常圧で振とう強度200回/min，振幅4〜5 cmで6時間連続振とうを行った。振とう完了後，毎分約3,000回転で20分間遠心分離をした後，上澄み液を0.45 μmメンブランでろ過し，溶出液を得た。なお容器をポリエチレン瓶としたのは，破損および容器からのSi溶出の懸念を防止するためである。

(3)　測定項目と定量方法

測定項目と定量方法を以下に示す。測定装置名と定量下限はそれぞれ表 2. 5と2. 6を参照のこと。

95年試料	−	Ca, K, Mg, Na, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, Mo：フレーム式原子吸光法
97年試料	−	Ca, K, Mg, Na, Zn：フレーム原子吸光法
		Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Mo, Al, As, Sb, Se, Si：電気加熱原子吸光法
		EC：電気伝導度計
共通	−	pH：pHメータ
		IC：TOC測定装置
		Cl^-, SO_4^{2-}：イオンクロマトグラフ

試料の保存と測定に関して，金属類は溶出液に硝酸を滴下して酸性とし冷蔵保存後に測定を行った。pH，IC（無機炭素濃度）およびEC（電気伝導度）は溶出液を直ちに測定した。Cl^-, SO_4^{2-}は溶出液をそのまま試験管に保存後，測定を行った。

注1) その他，95年試料について46号法に準じて試験を実施したが，遠心分離を行っておらず，また，定量下限を下げるために溶出液を50倍に蒸発濃縮して測定した。しかし，このように細部の点において97年試料と方法が異なるため，検討対象から外した。

6-5-2　試験結果

(1)　告示 13 号溶出試験結果（95 年試料）

告示 13 号溶出試験結果（95 年試料）を表 6. 8 に示す。95 年試料では $SA3^{95}$ が集じん灰の混合溶融を行っているが，判定項目である Cr, Pb および Cd はいずれも判定基準を下回った（Cr は全量を測定しているが，基準値は Cr^{6+} として設定されている）。また，重金属類はほとんどが定量下限を下回った。

比較的高濃度であるのは Ca, Na, K, Cl^- および SO_4^{2-} で，このうち Ca は 2.4～92.3 mg/L，また pH は 9.1～11.6 で，試料によって違いが大きい。特に pH は，OH^- に換算すると 100 倍以上の濃度差であった。Cl^- と SO_4^{2-} に注目すると，表面溶融スラグが他の溶融方式のスラグよりも濃度がおおむね高く，溶融方式によって異なる傾向が見られた。

(2)　告示 46 号溶出試験結果（97 年試料）

告示 46 号溶出試験結果（97 年試料）を表 6. 9 に示す。分析感度の向上によって低濃度まで定量可能となっており，いくつかのサンプルで重金属が定量された。測定項目のうち目標基準が設定されているのは Cr^{6+}, Pb, Cd, As および Se であるが（表 6. 8 参照。ここでは Cr 全量を測定している），試験結果を基準値と比較すると，全 20 検体中，3 検体で Pb 基準値 0.01 mg/L を上回ったが，それ以外は全て目標基準に適合した。目標基準を超過した Pb の溶出濃度は，最大で 0.029 mg/L であり，基準値の約 3 倍であった。そこで溶出試験の際に Pb 等の重金属溶出挙動に影響を与えたと思われる因子について，後に考察を行う。

他の項目に関しては告示 13 号溶出試験とほぼ同様の傾向であった。すなわち，Ca は 1.5～95.2 mg/L と範囲が大きく，また表面溶融スラグで Cl^- と SO_4^{2-} の濃度が高いようである。また pH に関しても表面溶融スラグは他の溶融方式（内部溶融を除く）よりも高い結果となっている。Mn は，Ca とは逆に，表面溶融・内部溶融スラグでいずれも不検出であるのに対してそれ以外の溶融方式では検出された。このように内部溶融スラグ $UA1^{97}$ は表面溶融スラグと溶出成分が類似

表 6. 8　告示 13 号法溶出試験結果（95 年試料）

		$SA1^{95}$	$SA2^{95}$	$SA3^{95}$	$SA4^{95}$	$EA1^{95}$	$CA1^{94A}$	$CA1^{94B}$	$CD1^{95}$	判定基準	定量下限
Ca	mg/L	79.6	12.1	92.3	18.6	2.4	11.0	42.3	16.5	–	0.05
Fe	mg/L	trace (1)	trace (1)	ND	ND	0.57	2.3	trace (2)	1.4	–	0.25
Na	mg/L	6.3	5.1	4.1	2.9	1.7	3.7	5.7	2.4	–	0.02
Mg	mg/L	0.10	0.25	0.069	0.17	0.23	0.46	0.27	0.66	–	0.002
K	mg/L	2.3	3.7	1.5	0.53	0.30	0.41	1.0	0.37	–	0.05
Cu	mg/L	trace (1)	0.13	ND	ND	0.19	0.51	trace (1)	0.14	–	0.05
Zn	mg/L	0.07	0.10	ND	trace (1)	trace (3)	0.09	trace (1)	0.03	–	0.02
Mn	mg/L	trace (1)	ND	ND	ND	trace (1)	0.11	trace (1)	0.06	–	0.02
Cr	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3*	0.25
Pb	mg/L	ND	trace (1)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.3	0.25
Ni	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	–	0.5
Mo	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	–	0.5
Cd	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	0.05
Sb	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	–	0.5
pH	–	11.4	9.1	11.6	10.1	9.1	9.9	11.2	10.2	–	–
IC	mg/L	2.1	1.4	1.3	1.3	ND	2.2	2.0	2.0	–	1
Cl^-	mg/L	8.5	14.2	8.7	4.1	ND	ND	ND	ND	–	1
SO_4^{2-}	mg/L	9.3	3.9	2.5	6.6	ND	ND	ND	2.6	–	2.5

注）試験は 1 試料につき 4 回行い，その平均値を表示した。trace (n)と ND は 4 回の試験のうちそれぞれ n 回定量された場合，および，全て定量下限以下であった場合を意味する。*六価クロムとして（実測は全クロム）

表 6.9　告示 46 号法溶出試験結果（97 年試料）

		$SA1^{97}$	$SA2^{97}$	$SA3^{97}$	$SA4^{97}$	$SA5^{97}$	$SA6^{97}$	$UA1^{97}$	$EA1^{97}$	$EA2^{97}$	$EA3^{97A}$	目標基準	定量下限
Si	mg/L	1.8	0.88	0.87	0.65	0.79	0.35	1.7	0.71	2.5	1.0	–	0.01
Ca	mg/L	51.4	31.9	61.7	35.9	44.1	24.8	95.2	4.5	16.2	1.5	–	0.05
Al	mg/L	11.8	6.3	31.5	19.0	19.8	1.2	45.3	0.30	0.58	0.086	–	0.005
Fe	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.027	trace	–	0.002
Na	mg/L	1.8	1.2	2.3	3.7	22.9	1.6	46.3	0.70	17.5	1.1	–	0.02
Mg	mg/L	0.065	0.23	0.039	0.084	0.17	0.42	0.021	0.25	0.66	0.14	–	0.002
K	mg/L	0.60	0.34	0.78	0.59	1.6	0.57	0.24	0.32	8.2	0.25	–	0.02
Cu	mg/L	ND	ND	ND	ND	0.018	ND	ND	ND	0.015	0.043	–	0.005
Zn	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.03	0.08	–	0.02
Mn	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.017	0.006	0.039	–	0.0005
Cr	mg/L	0.003	ND	ND	0.003	ND	trace	0.006	ND	ND	ND	0.05*	0.002
Pb	mg/L	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	trace	ND	trace	trace	0.01	0.001
Ni	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.006	ND	0.006	–	0.005
Mo	mg/L	ND	ND	ND	ND	0.05	ND	0.09	ND	0.04	ND	–	0.02
Cd	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.001
As	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.01
Se	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.01
Sb	mg/L	ND	ND	ND	0.04	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	–	0.02
pH	–	11.5	10.9	11.7	11.0	10.7	10.5	11.6	8.5	9.0	7.5	–	–
EC	μS/cm	474	262	708	340	405	151	1137	34.6	228	13.1	–	–
ORP	mV	-1	39	-14	28	44	39	-24	179	142	215	–	–
IC	mg/L	1.8	1.7	1.8	2.4	2.1	2.2	1.7	2.4	2.0	1.2	–	1
Cl^-	mg/L	4.5	4.1	8.7	12.0	32.8	5.8	99.7	trace	36.9	ND	–	0.5
SO_4^{2-}	mg/L	7.6	7.4	14.7	13.5	22.0	6.5	76.3	1.8	21.9	ND	–	1

		$EA3^{97B}$	$EA4^{97}$	$CA2^{97}$	$CD2^{97}$	$CD3^{97}$	$CD4^{97}$	$CD5^{97}$	$GD1^{97}$	$GD2^{97}$	$GD3^{97}$	目標基準	定量下限
Si	mg/L	1.4	1.4	2.6	2.7	5.1	2.6	3.0	1.5	1.5	1.8	–	0.01
Ca	mg/L	2.3	1.7	4.8	10.7	14.5	6.1	6.4	1.6	4.3	5.1	–	0.05
Al	mg/L	0.13	0.085	1.6	1.4	0.87	0.55	0.77	0.26	0.82	0.80	–	0.005
Fe	mg/L	0.049	1.1	0.48	0.30	0.20	1.1	0.24	0.60	0.39	1.5	–	0.002
Na	mg/L	0.81	1.2	0.58	1.3	1.2	1.0	0.33	0.46	0.21	1.6	–	0.02
Mg	mg/L	0.17	0.21	0.17	0.21	0.23	0.17	0.35	0.19	0.15	0.17	–	0.002
K	mg/L	0.12	0.20	0.12	0.36	0.10	0.25	0.04	0.10	0.03	0.36	–	0.02
Cu	mg/L	0.009	0.006	0.039	0.014	0.008	0.021	0.033	0.018	ND	trace	–	0.005
Zn	mg/L	0.09	ND	0.18	0.03	ND	0.07	ND	0.04	0.04	0.05	–	0.02
Mn	mg/L	0.071	0.015	0.017	0.009	0.010	0.013	0.012	0.014	0.003	0.003	–	0.0005
Cr	mg/L	ND	ND	ND	ND	0.003	trace	trace	0.031	ND	trace	0.05*	0.002
Pb	mg/L	trace	0.002	0.005	0.011	0.011	0.029	ND	0.008	ND	ND	0.01	0.001
Ni	mg/L	0.006	0.010	0.006	ND	ND	ND	ND	0.006	0.006	0.007	–	0.005
Mo	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	–	0.02
Cd	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.001
As	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.01
Se	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.01
Sb	mg/L	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	–	0.02
pH	–	7.5	7.4	9.2	9.8	10.3	9.7	9.7	7.5	8.8	8.8	–	–
EC	μS/cm	19.7	13.3	31.3	69.9	115.5	43.4	39.5	11.8	24.3	36.0	–	–
ORP	mV	215	183	131	91	81	103	119	189	146	152	–	–
IC	mg/L	ND	ND	2.4	3.1	2.6	trace	2.1	ND	trace	2.1	–	1
Cl^-	mg/L	ND	ND	ND	2.7	trace	ND	ND	ND	trace	2.1	–	0.5
SO_4^{2-}	mg/L	ND	trace	ND	4.1	trace	ND	ND	ND	ND	2.0	–	1

試験は 1 試料につき 2 回行い，その平均値を表示した。trace と ND は 2 回行った試験のうち，それぞれ，1 回のみ定量された場合，および 2 回とも定量下限以下であった場合を表す。*六価クロム（測定は全クロム）。

していることから，以下では表面溶融に含めて考察する。

6-5-3 考察

ここでは，告示 46 号溶出試験によるスラグ溶出液の基本的な性状を把握し，Pb 等の重金属溶出に影響を与えた因子について考察する。

(1) 溶出液のイオンバランス

溶出液の基本的性状としてイオンバランスについて検討する。表 6. 9 より，スラグ溶出液中で高濃度の項目は Si, Ca, Al, Fe, Na, Mg, K, pH (OH^-), IC (HCO_3^-, CO_3^{2-}), Cl^-, および SO_4^{2-}であった。このうち Cl^-と SO_4^{2-}はイオンとして定量している。また OH^-, HCO_3^-, および CO_3^{2-}は pH と IC の測定値より付録「Me^{2+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度計算方法」に従って計算できる。Na と K は価数を 1 価とする。残りの Si, Ca, Al, Fe および Mg は，錯イオンを生成するため配位子の濃度によって価数は変化する。これは，付録「Me^{2+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度計算方法」式(a-16)において配位子の濃度と$[Me]_T$（いずれも実測により既知）を与えることで計算できる。なお付図 1〜14 には pH に対する配位子の分布の変化（IC = 5 mg/L に設定）等を示した。

表 6. 10 イオンバランス計算結果

	陽イオン濃度の和 (meq/L)	陰イオン濃度の和 (meq/L)	陰イオン濃度 / 陽イオン濃度
$SA1^{97}$	2.59	4.26	1.65
$SA2^{97}$	1.66	1.58	0.95
$SA3^{97}$	3.06	7.06	2.30
$SA4^{97}$	1.95	2.72	1.39
$SA5^{97}$	3.24	2.93	0.90
$SA6^{97}$	1.35	0.96	0.71
$UA1^{97}$	6.60	10.42	1.58
$EA1^{97}$	0.29	0.28	0.96
$EA2^{97}$	1.84	1.69	0.92
$EA3^{97A}$	0.15	0.14	0.95
$EA3^{97B}$	0.17	0.11	0.67
$EA4^{97}$	0.20	0.11	0.58
$CA2^{97}$	0.29	0.33	1.14
$CD2^{97}$	0.62	0.63	1.01
$CD3^{97}$	0.80	0.76	0.95
$CD4^{97}$	0.39	0.30	0.77
$CD5^{97}$	0.37	0.36	0.98
$GD1^{97}$	0.14	0.12	0.83
$GD2^{97}$	0.24	0.19	0.79
$GD3^{97}$	0.38	0.35	0.92

以上の方法によってイオンバランスの計算を行った。その結果として，表 6. 10 に，陽イオン，陰イオンそれぞれの濃度の総和を，および図 6. 12 には，スラグ溶出液のイオンバランスの内訳を示す。ただし計算の際，定量下限以下の場合は定量下限値をデータとして使用した（2 回の試験で 1 度のみデータを得られた場合には，その値と定量下限値の平均値を用いた）。表 6. 9 より，陽イオン濃度と陰イオン濃度の比を見ると表面溶融スラグで陽イオン濃度の高い場合が見られるものの，総じて良好な結果を得た。このうち表面溶融・内部溶融スラグ溶出液は他のスラグよりも高濃度で，特に，$UA1^{97}$ は低濃度のものと比べて 100 倍近い濃度差であった。これは，図 6. 12 より，表面溶融・内部溶融スラグでは溶出液中の主要陽イオンは Ca や Na であり，また陰イオンでは，OH^-, Cl^- および SO_4^{2-}の寄与が大きいことから，前節 SEM-EDX 分析で見られたような偏在性の CaO（Ca と O のみを主成分とする粒子）や，Ca や Na の塩化物や硫酸塩等の溶解性成分が速やかに溶解したことが要因と思われる。それ以外の溶融方式では，主要陽イオンは Ca と Na，主要陰イオンは IC 成分（HCO_3^-および CO_3^{2-}）であった。ただし $EA2^{97}$ の主要陰イオンは Cl^-であった。これは塩素を多く含む集じん灰のみを被溶融物としていることと関係があると思われる。その他，Si や Al も陰イオンに寄与していることがわかる。

なお，IC 成分の由来としては，試料調整のための乾燥処理の際にスラグ表面に析出したもの，溶媒である蒸留水中に溶存していたもの，さらには，溶出試験操作全般にわたって溶け込んだものなどが考えられる（ただし振とう中の容器は密閉されているため溶け込む量は限られる）。そのため，CaO 等のアルカリ成分溶出量の少ないスラグでは，IC 成分による中和の影響が大きく，カウンターイオンとして IC 成分の寄与が大きい結果になったと考えられる。

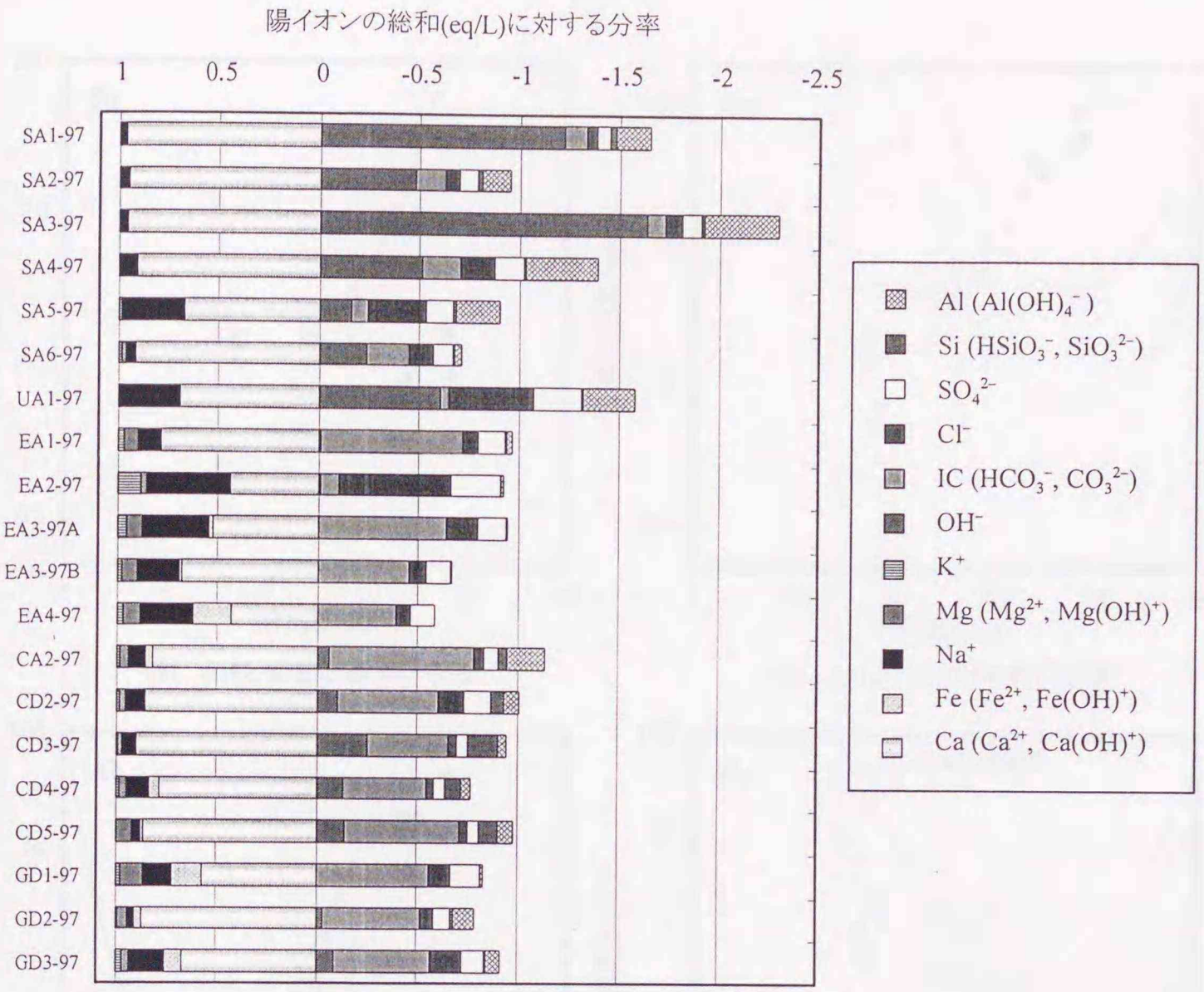


図 6. 12　スラグ溶出液のイオンバランス

(2)　飽和溶解度と溶出濃度の関係

スラグ溶出液のイオン強度は 0.1～10 mmol/L の範囲にあった。付図 15 にも示したように，この範囲におけるイオン強度の飽和溶解度への影響は小さいので，飽和溶解度との比較にあたっては活量係数による補正は省略した（活量係数は，一価イオンと二価イオンでそれぞれ 0.89～0.98 および 0.63～0.94）。なお，電気伝導度より式(a-38)を用いてイオン強度を計算したところ，比例係数 g = 0.4089 のとき両者は最も良く一致することが確かめられた（図 6. 13）。

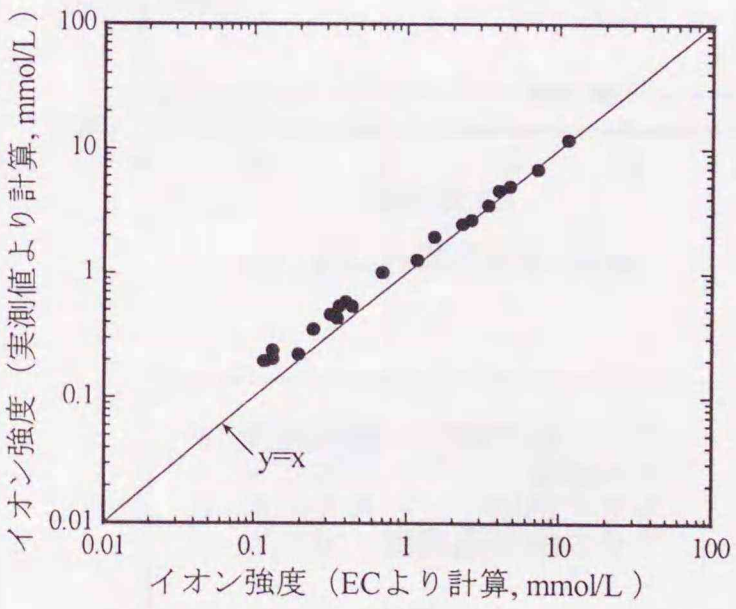
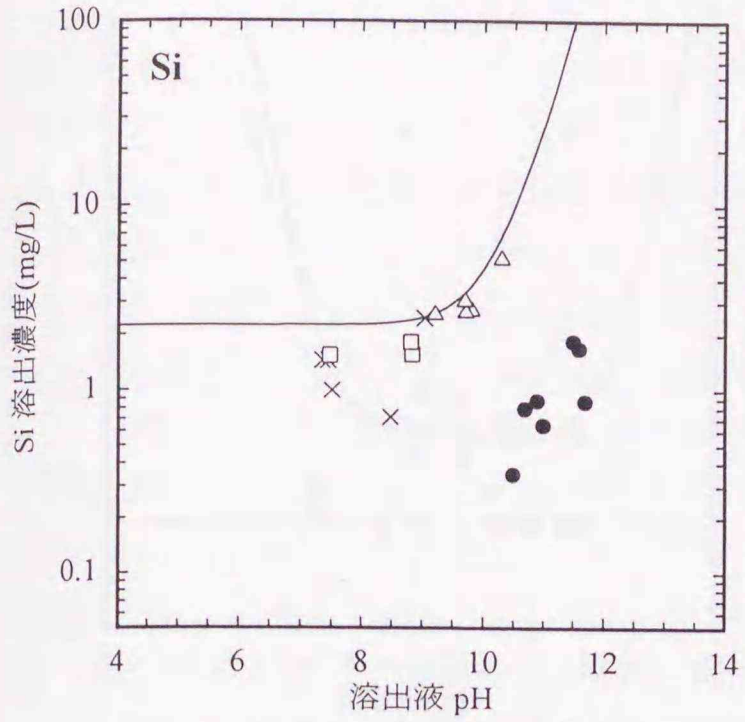


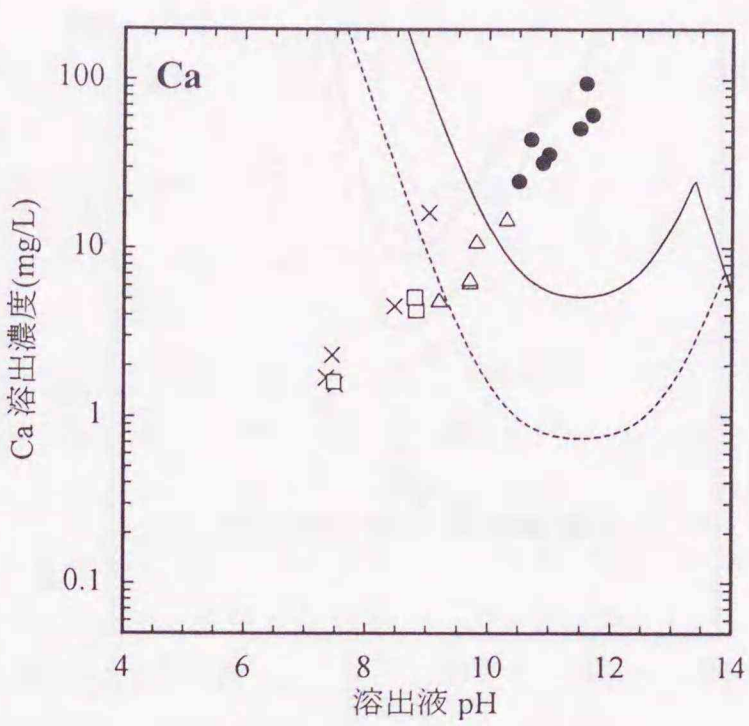
図 6. 13　スラグ溶出液のイオン強度

図 6. 14- a～j に溶出液 pH と Si, Ca, Al, Fe, Mg, Cu, Zn, Mn, Pb および Ni 溶出濃度の関係をそれぞれ示す。プロットは溶融方式別に示した。図には Me^{n+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度を併せて示した。IC 濃度は実測値（表 6. 8）を参考に，0.5 または 5 mg/L とした。

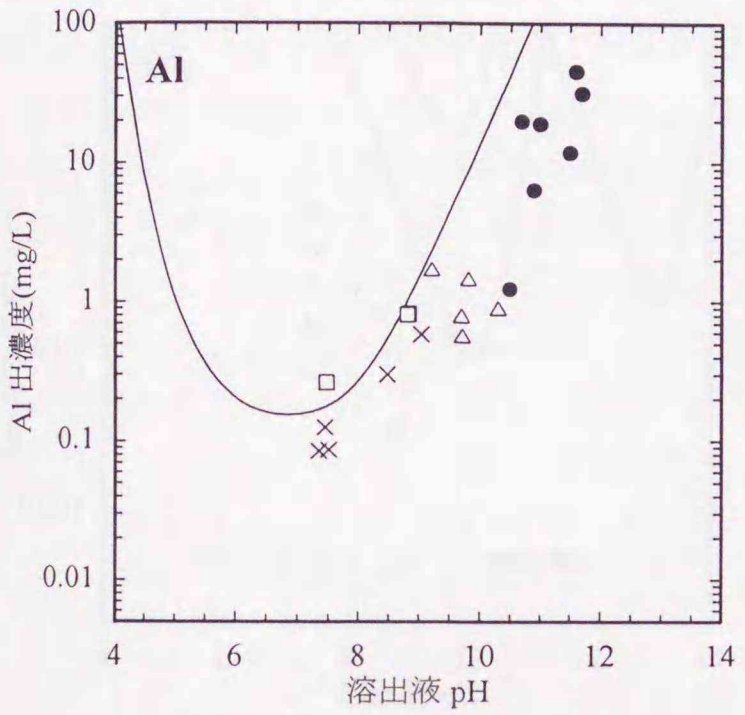
Si （図 6. 14- a）：飽和溶解度曲線は pH 9 付近より上昇するが，Si 溶出濃度の pH 依存性は明確には見られない。ただし，表面溶融スラグ以外のスラグは飽和溶解度曲線の近くにプロットされており，飽和に近い状態にあった可能性も考えられる。



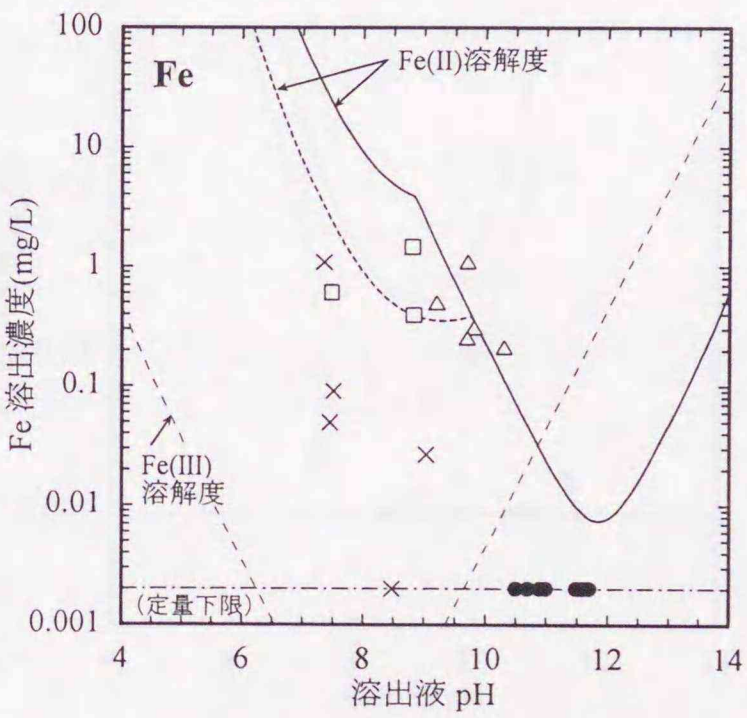
(a)　pHとSi 溶出濃度の関係



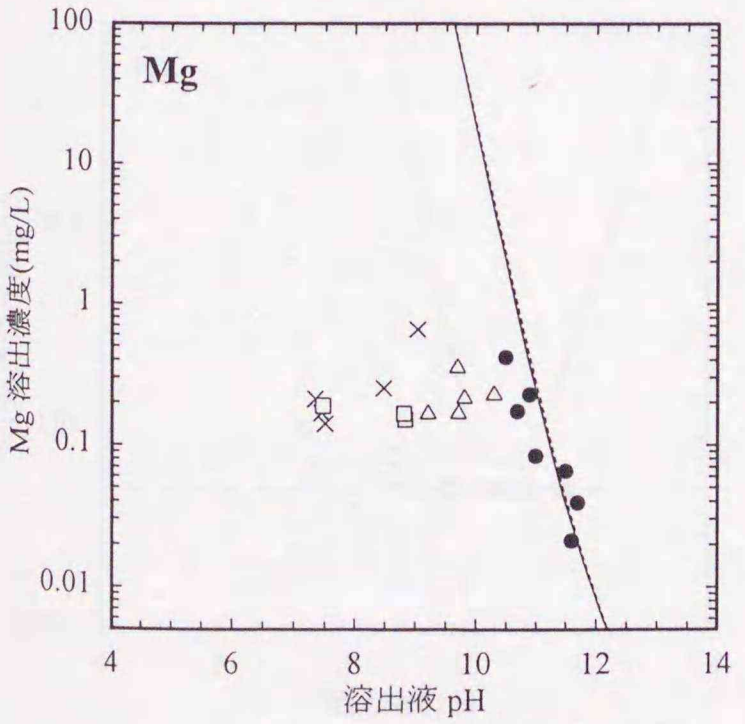
(b)　pHとCa溶出濃度の関係



(c)　pHとAl 溶出濃度の関係



(d)　pHとFe溶出濃度の関係



(e)　pHとMg 溶出濃度の関係

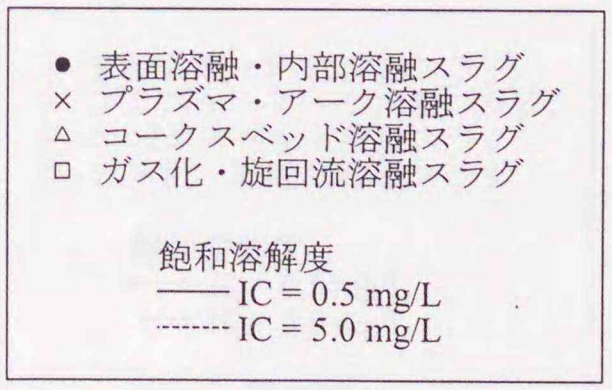
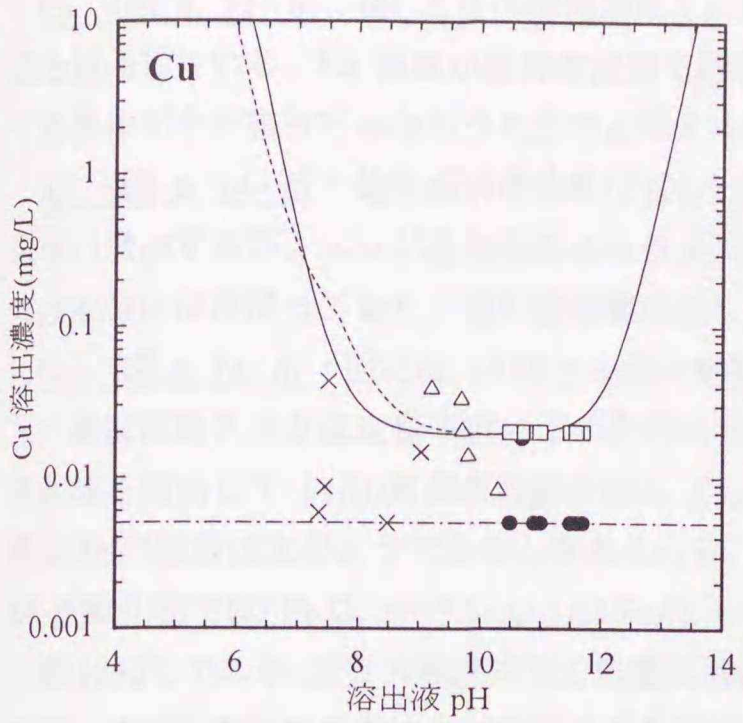
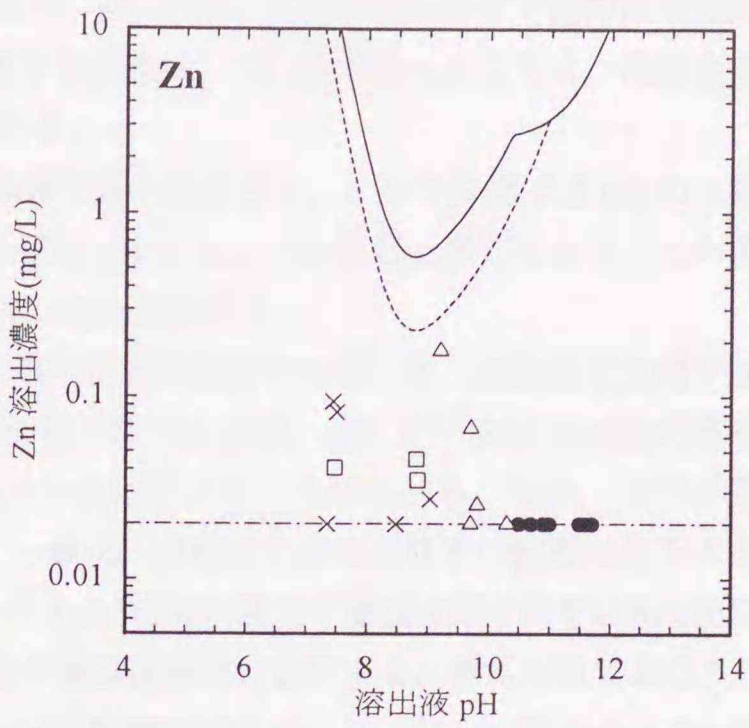


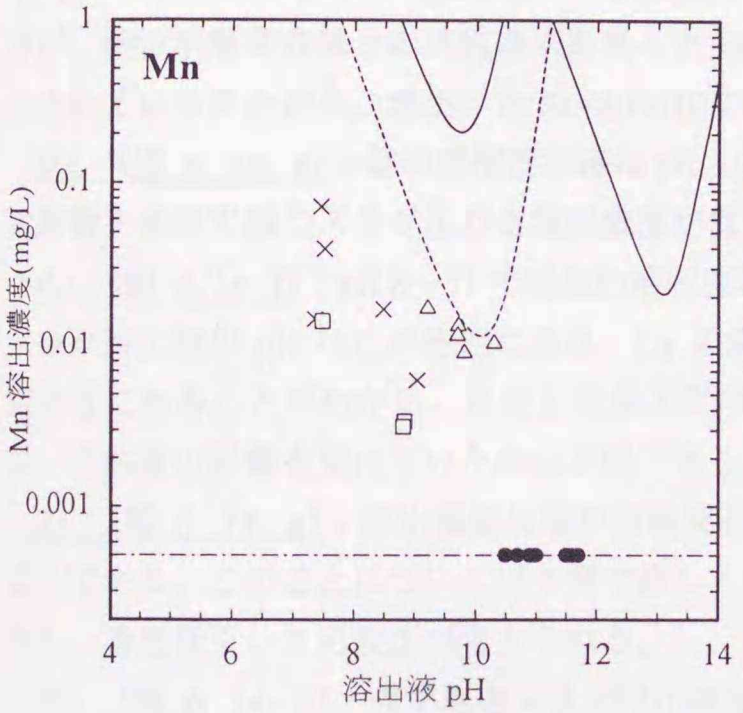
図 6. 14- a ～e
告示46号溶出試験における
溶出濃度と飽和溶解度の比較



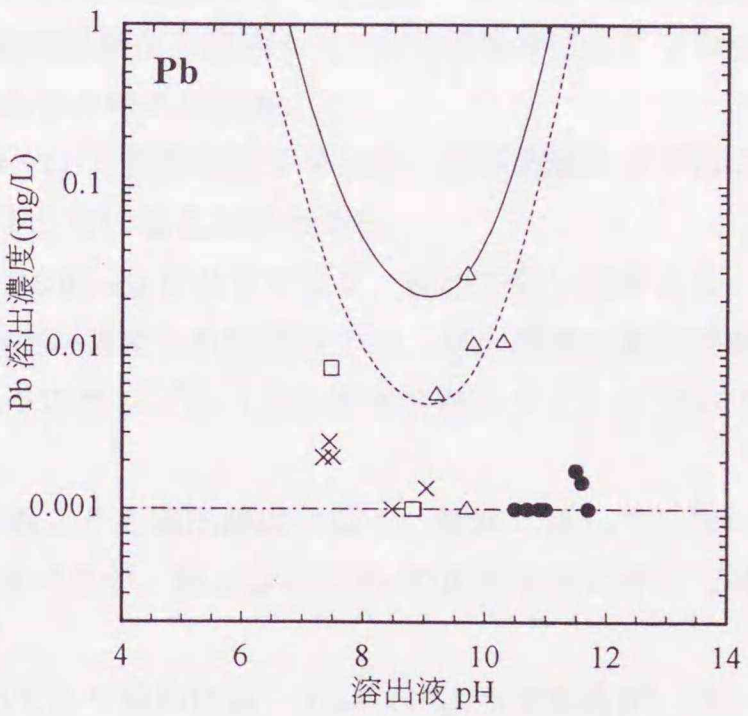
(f)　pHとCu溶出濃度の関係



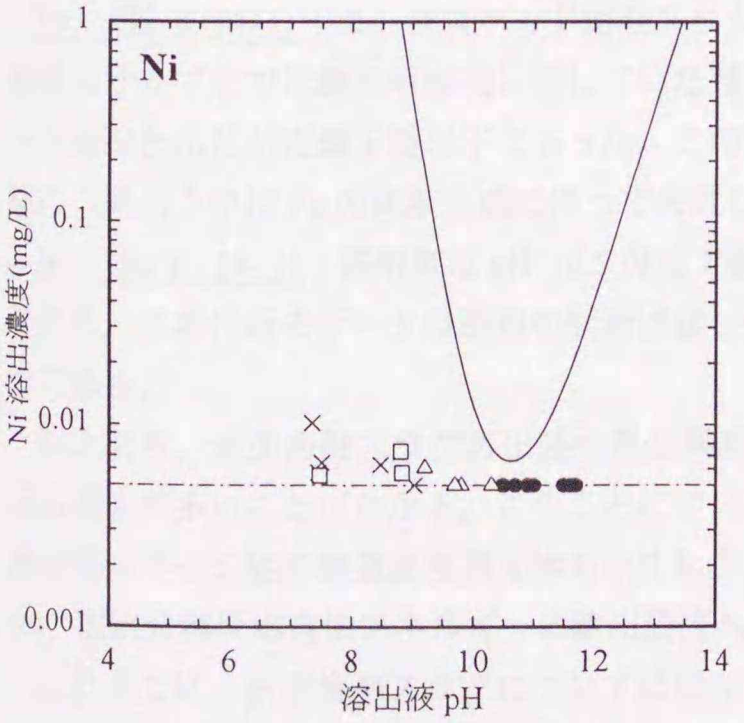
(g)　pHとZn 溶出濃度の関係



(h)　pHとMn溶出濃度の関係



(i)　pHとPb 溶出濃度の関係



(j)　pHとNi溶出濃度の関係

図 6. 14- f ～j
告示46号溶出試験における
溶出濃度と飽和溶解度の比較

Ca （図 6. 14- b）：pH と正の相関が見られるが，pH の高い表面溶融スラグで飽和溶解度曲線を超過している。Ca 濃度が溶解度曲線を超過する現象は，2-4 節で述べたように，沈殿生成する条件が十分整っていなかったためと考えられる。

Al （図 6. 14- c）：飽和溶解度曲線は pH 7 前後で極小値をとり，アルカリ側では pH の上昇に伴い増加するが，スラグ溶出液における Al 濃度は pH 7 以上で次第に上昇しており，この溶解度曲線にほぼ従っており，飽和溶解度に達していたと思われる。

Fe （図 6. 14- d）：図には，2 価と 3 価の飽和溶解度曲線を併せて示した。実測値を比較すると，表面溶融スラグは定量下限以下のために判別は不明であるが，他のデータは Fe(III)の溶解度曲線を超過して Fe(II)溶解度曲線付近にプロットされていることがわかる。なお，スラグ固相の Fe の価数は次のようであると考えられる。一般に，高温になるほど原子の価数は低下するが，鉄酸化物では[$Fe_2O_3 \rightleftharpoons Fe_3O_4$]と[$Fe_3O_4 \rightleftharpoons FeO$]の酸化還元平衡温度はそれぞれ約 920℃と約 1560℃である。ガラス融液中でこの酸化還元平衡は連続的に変化すると考えられており[8]，1300～1800℃の溶融炉内におけるスラグも同様の過程が推察される。なお Fe_3O_4 は FeO と Fe_2O_3 が 1:1 の割合で存在する状態を指す。以上より，スラグ固相中には Fe(II), Fe(III)ともに存在するが，飽和溶解度曲線との比較結果を見ると Fe(III)溶解度を超過して Fe(II)溶解度付近にプロットされていることから，溶出した Fe は Fe(II)であると考えられる。

Mg （図 6. 14- e）：飽和溶解度曲線は pH 10～11 で急激に低下するが，表面溶融スラグはこの影響を受けて他のスラグよりも溶出濃度が低下していることがわかる。

Cu （図 6. 14- f）：pH 8～11 では飽和溶解度は 0.01 mg/L 以下であり，極めて低い値をとる。スラグ溶出液の pH はこの範囲にあり，Cu の溶出が確認された試料では，溶出濃度は飽和溶解度付近にあることがわかる。ただし定量下限以下のサンプル（主に表面溶融スラグ）については，溶解度の影響を受けていたかは不明である。

Zn （図 6. 14- g）：溶出濃度は飽和溶解度曲線よりも溶出濃度は低く，飽和に達していないようである。このことについては 7 章で詳しく述べるが，振とう中に Fe の沈殿生成に伴って共沈し，濃度低下した可能性が考えられる。

Mn （図 6. 14- h）：表面溶融スラグは不検出であり飽和に達していないようであるが，コークスベッド溶融スラグは溶解度曲線近傍にあり，溶解度の影響を受けた可能性も考えられる。

Pb （図 6. 14- i）：コークスベッド溶融スラグで濃度がやや高いようである。このうち，pH 9 前後のサンプルでは飽和溶解度に達していた可能性も考えられる。一方，pH の高い表面溶融スラグはほとんどが定量下限以下であった。このことについては 7 章で詳しく述べるが，Zn と同様に，振とう中に Fe の沈殿生成に伴って共沈し，濃度低下した可能性がある。

Ni （図 6. 14- j）：溶解度は pH 10.5 付近で極小となるが，このとき定量下限値と近い値となるため，この付近のデータは飽和の判断は難しい。pH 9 前後以下では飽和には達していないようである。

以上より，表面溶融スラグ溶出液の重金属濃度は飽和溶解度よりもさらに低く，定量下限以下の場合が多いことがわかる。このことについては 7 章で詳しく述べるが，振とう中に Fe の沈殿生成に伴って他の微量重金属元素も共沈した結果である可能性が高い。

(3) 加水分解反応自由エネルギーの溶出濃度への影響

これまでに，表面溶融スラグについては偏在性の CaO が溶出して pH やイオン強度が上昇した可能性について述べた。これとは別に，ここでは，スラグが均質な状態であることを前提と

して，溶解性の高い成分を多く含有することによる溶出濃度への影響について考察する。

ガラス中の Si 溶出量の因子として，Jantzen ら[9]はガラスを構成する各成分の水和反応自由エネルギー変化量の和は Si 溶出量と正の相関があることを示している。表 6. 11 に，加水分解反応自由エネルギーの一覧を示す。これは，ガラス構成成分の加水分解反応性を表しているもので，例えば，K, Na および Ca 等は H_2SiO_3 との反応自由エネルギーが低いことがわかる。SiO_2 自体の反応自由エネルギーは高いが，その周囲を K, Na または Ca 等の易溶出成分が酸素を介して架橋していれば，易溶出成分とともに Si 等の難溶出成分の溶出量も増加する。

表 6. 11　ガラス構成成分の加水分解反応自由エネルギー *ΔG*[9]
（反応は $R_xO_y + H_2O \rightleftharpoons$ 生成物，pH<10）

ガラス構成成分	生成物	*ΔG* (kcal/mol)
K_2SiO_3	K^+, H_2SiO_3	-41.735
Na_2SiO_3	Na^+, H_2SiO_3	-28.815
$CaSiO_3$	Ca^{2+}, H_2SiO_3	-16.116
$MnSiO_3$	Mn^{2+}, H_2SiO_3	-14.871
$FeSiO_3$	Fe^{2+}, H_2SiO_3	-14.609
$NiSiO_3$	Ni^{2+}, H_2SiO_3	-14.347
$MgSiO_3$	Mg^{2+}, H_2SiO_3	-13.888
Al_2O_3	$Al(OH)_3$	-7.73
Al_2O_3	AlO(OH)	-1.63
Al_2O_3	$Al(OH)_3$ (am)	3.04
SiO_2	H_2SiO_3	5.59
Fe_2O_3	$Fe(OH)_3$	15.5
TiO_2	$TiO(OH)_2$	15.99

そこで，スラグについても同様に易溶出成分含有量が他の成分の溶出性にも影響するかについて検討するために，溶出試験結果を用いて考察する。

スラグ試料重量あたりの加水分解反応自由エネルギー ΔG_S (kcal/kg-slag)は次式によって計算できる[9]。

$$\Delta G_S = \Sigma (\Delta G_i C_i) \qquad (6\text{-}2)$$

ここで ΔG_i は成分 i の加水分解反応自由エネルギーを，C_i は成分 i の含有量をそれぞれ表す。スラグ試料組成分析結果より加水分解反応自由エネルギーを計算し，Si または Ca 溶出量と比較した結果を図 6. 15 に示す。なお，溶出量は，粒度分布測定結果を元に球面を仮定して単位面積あたりに換算した。（空冷スラグは粒度分布測定を行っていないため対象外とした）。また，計算にあたっては，主要成分のうち Si, Ca, Na, Mg および K の含有量データを用いた。Al と Fe は水和種が複数存在し今回の結果からは判別できないため計算から除外した。

図 6. 15- a より，反応自由エネルギーが低いほど Si 溶出量の多くなる傾向が見られるが，粒子の均質性に劣る表面溶融スラグのデータを除くと，この関係はより明確になる。同様に Ca 溶出量に関しても，表面溶融スラグのデータを除いた図 6. 15- c において，反応自由エネルギーと相関を持つことが確認できる。溶出量の多い傾向にあるのは Ca 含有量の高い特徴を持つコークスベッド溶融スラグであった。なお反応自由エネルギーはスラグを均質と見なしており，表面溶融スラグは他の溶融方式のスラグよりも均質性の点で劣ることから表面溶融スラグを除いて考察するのは妥当と思われる。

以上より，Si や Ca の溶出量はスラグ組成より計算される加水分解反応自由エネルギー

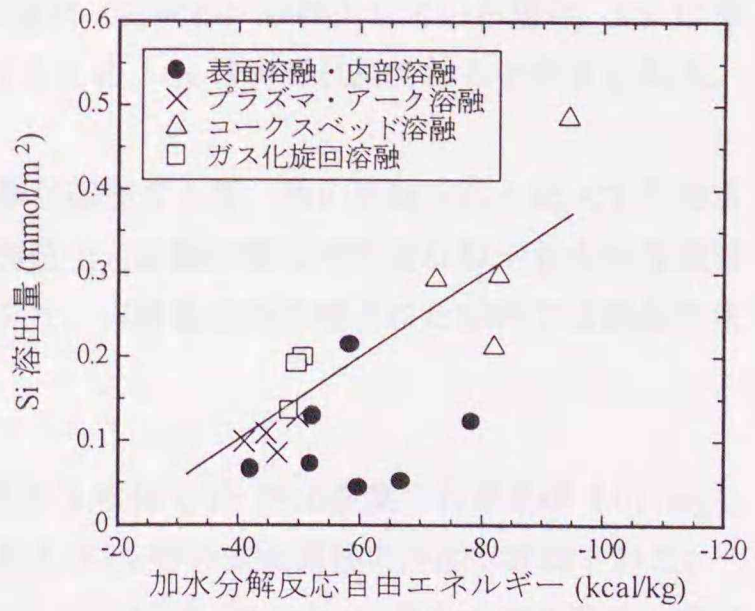


図 6. 15- a　反応自由エネルギーと Si 溶出量の関係

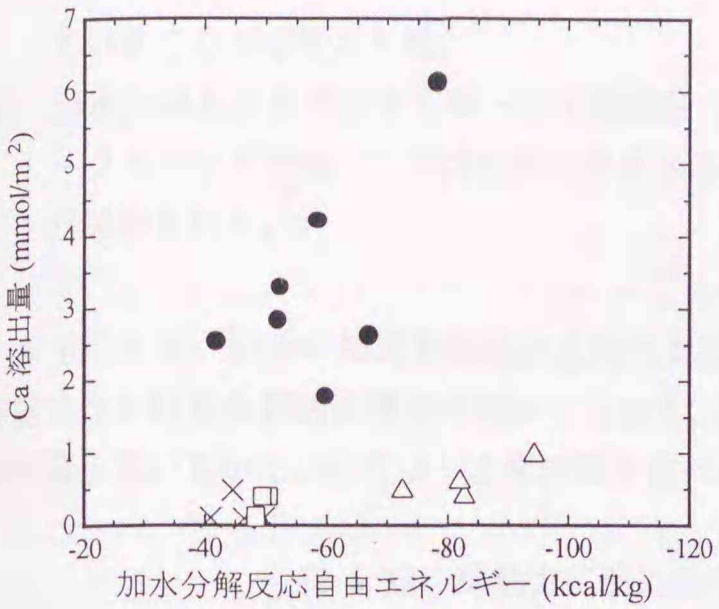


図 6. 15- b　反応自由エネルギーと Ca 溶出量の関係

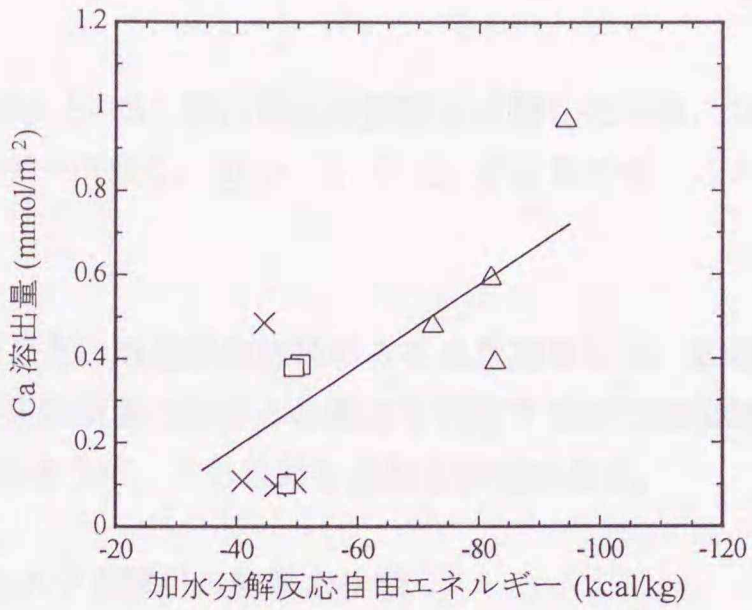


図 6. 15- c　反応自由エネルギーと Ca 溶出量の関係

（図 6. 15- b より表面溶融・内部溶融スラグを除き，縦軸を拡大）

の影響を受けている可能性が高い。Si と Ca はスラグ主要成分であり，スラグからの Si 溶出量の大小は他の微量成分への影響も大きいと思われる。しかしながら重金属元素等に関しては，前述のように飽和溶解度に達するなどの影響を受けたと思われるため，ここでは検討から外した。バッチ実験系内における溶出成分の挙動は次章で詳しく検討を行った。

6−6　まとめ

本章では，溶融方式や被溶融物の異なるスラグ間の試料特性の違いを明らかにするために，自治体稼働施設を中心に合計 28 検体のスラグ試料を収集し，金属含有量分析や溶出試験等を行った。本章で得られた主な知見を以下にまとめる。

金属含有量分析結果より，

(1) 金属含有量決定因子についての考察より，Pb や Zn は溶融炉内温度が高く，還元雰囲気に保持されているコークスベッド溶融方式で揮散が進むことを考察した。また表面溶融方式でも塩素分圧が高く炉内酸素濃度が低ければ揮散は促進されると思われる。

(2) Ca 含有量の高い被溶融物（集じん灰）や副資材（石灰石）を投入している場合，Ca は揮散しにくいためにそのままスラグ側に残留するため，Ca 含有量は高くなると考えられる。

SEM-EDX 分析結果より，

(3) 表面溶融スラグや内部溶融スラグでは Ca 等が偏在する等，他の溶融方式と比べて不均質であることがわかった。これは，溶融炉の構造上，溶融状態の不完全な粒子も十分な滞留時間を経ずに出滓されるためと思われる。また，水砕後破砕処理された試料では表面形状の粗い破断面が観察された。

溶出試験結果より，

(4) 告示 13 号溶出試験の結果，97 年試料 20 検体中 3 検体で Pb 溶出濃度の目標基準 0.01 mg/L を上回った。その他，微量だが Cu, Zn, Mn および Cr 等の重金属類の溶出が確認された。

(5) 飽和溶解度と溶出濃度を比較した結果，Si, Al, Fe, Mg, Cu および Pb 等多くの元素で，溶出濃度は飽和溶解度近傍にある場合が観察され，重金属溶出濃度は飽和溶解度の制限を受け

ていることが示唆された。

(6) 加水分解反応自由エネルギーの主要成分（Si と Ca）溶出量への影響を検討した結果，コークスベッド溶融スラグは反応自由エネルギーが低く，かつ，Si や Ca 溶出量の多いことが確認された。

表 6. 12 に，以上の知見を溶融方式別にまとめた。溶出試験結果のみを見た場合には，表面溶融スラグは重金属溶出濃度が低い。しかし，実際環境における有害性を判定する際に溶出試験が適しているかについては，次章以降で述べるように，十分検討を重ねる余地がある。

表 6. 12　溶融方式別に見たスラグ試料の特徴の比較

	見かけ上の特徴	SEM-EDX観察	金属含有量*	溶出試験結果**
表面溶融スラグ 内部溶融スラグ	・不均質 ・陶器片や針金の混入	・不均質 ・CaO粒子の存在を確認	・重金属含有量がやや多い	・イオン強度 大 ・pH 高い ・重金属濃度 低い
電気溶融スラグ （プラズマ・アーク）	・均質 ・針状スラグ混入のケース有り	・均質	・平均的	・イオン強度 小 ・pH 低い ・重金属 やや溶出
コークスベッド 溶融スラグ	・均質	・均質	・Ca含有量が多い ・重金属含有量は少ない	・イオン強度：中程度 ・pH 中程度 ・重金属 やや溶出
ガス化旋回溶融 スラグ	・均質 ・針状スラグ混入のケース有り	・均質 ・未燃炭素粒子の存在を確認	・平均的	・イオン強度 小 ・pH 低い ・重金属 やや溶出

* 被溶融物の影響が大きい。例えば消石灰を含む集じん灰を溶融している場合 Ca 含有量は増加する。
** 筆者意見として，溶出試験結果のみから有害性は評価することについては，今後検討を要する。

本章内容の研究発表

Hirofumi Sakanakura, Holger Ecke, Toshihiko Matsuto, Nobutoshi Tanaka & Anders Lagerkvist: Evaluation of methods used for the total decomposition of bottom ash and slag from electric arc vitrification, Water Science and Technology (1999, submitted)

Hirofumi Sakanakura, Toshihiko Matsuto & Nobutoshi Tanaka: Elemental Composition of Slag from Melting Processes, The second joint Korean - Japanese conference of waste management, Proceedings pp.63-69, Seoul, Korea (1998)

肴倉宏史，田中信寿，松藤敏彦：土壌環境基準検定試験におけるスラグ溶出液の性状，廃棄物学会第 9 回研究発表会講演論文集, pp.481-483，名古屋市 (1998)

肴倉宏史，田中信寿：都市ごみ焼却残渣溶融スラグのバッチ実験における溶出機構，廃棄物学会論文誌, Vol. 9，No. 1，pp.11-19 (1998)

参考文献

1) 千葉県溶融スラグ利用促進指針資料編 (1996)
2) 河上房義：土質力学，森北出版，p. 16-22 (1983)
3) 日本化学会編：化学便覧基礎編 I，丸善，p. 49- (1984)
4) 長田守弘，古角雅行：焼却飛灰の溶融処理に関する実証試験と熱力学的考察（第一報），第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 318-383 (1995)
5) 日本化学会編：改訂四版化学便覧応用編，丸善，p. 242-244 (1980)
6) 戸村秀人，柴田泰典，松岡義人，加賀彰，菊地亨，山下繁昭，古角雅行：プラズマ式灰溶融炉を用いた飛灰処理技術に関する研究，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 625-627 (1997)
7) 上林史朗，阿部清一，古角雅行：溶融プロセスにおける低沸点重金属類とダイオキシン類の挙動，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 677-679 (1997)
8) 白垣信樹，佐藤隆士，小松高行，松下和正，桃井清至；下水汚泥溶融ガラス中の鉄の存在状態とガラス物性との関係，第 4 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 353-356 (1993)
9) C. M. Jantzen, M.J. Plodinec: Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 67, pp. 207-223 (1984)

第７章　バッチ実験における廃棄物溶融スラグからの重金属溶出機構解明に関する研究

前章の溶出試験において，スラグからは微量であるが重金属の溶出することが確認された。そのためスラグの有効利用を実施していくにあたっては，より環境安全なスラグを作成することと同時に，スラグからの重金属溶出機構の解明と溶出挙動の予測を行い，スラグの周辺環境への影響を把握することが必要である。

前章では，溶融過程における重金属含有量低減に効果的な条件や，スラグの化学的強度と主要成分含有量の関係等について検討し，環境安全なスラグを作成するための幾つかの知見を得た。さらに本章では，溶出試験と同じバッチ条件における重金属溶出機構を解明することを目的として研究を行った。

スラグからの重金属溶出挙動に関する既往の研究として，桃井らは，研究室内で原料焼却灰の成分を調整後 1400℃前後で溶融してスラグを作成し，種々の条件で溶出実験を行っている[1-2)]。代表的な成果として，文献 1）によれば，告示 13 号溶出試験前後では SEM 画像においてスラグ表面形状に違いは見られないが，pH 4 硝酸溶媒に 6 時間浸漬後の試料はスラグ表面凹凸の増加や粒子の微細化が観察された。このことから蒸留水を溶媒とする告示 13 号法と pH 4 硝酸を溶媒とする場合とでは溶出メカニズムは異なることが予想される。白子ら[3)]はスラグ試料を粒子径ごとに分けて，蒸留水による溶出実験を行い，スラグ粒子径の逆数と pH には比例関係があることを示した。また，Al, Zn および Pb は，飽和溶解度の影響によって溶出濃度が決定されると推定した。ただし飽和溶解度との比較結果は示されていない。

このように，スラグからの重金属溶出挙動に対する pH の影響は大きく，酸性溶媒では重金属の溶出が促進されやすいことがわかる。一方，中性付近の pH 環境では溶出量は極めて少ないが，その要因としては，図 7. 1（図 1. 6 の再掲）に示した Si-O 網目構造による保持といった定性的説明にとどまっている。また，溶出濃度の経時変化についても検討されていない。重金属溶出挙動の長期的な予測を行うためには時間を考慮した実験を行う必要がある。

そこで本章では次の要因に注目して実験を行った。

1. 溶媒として使用する酸の種類の影響（実験 A）
2. 溶媒の酸またはアルカリの濃度の影響（実験 B）
3. 溶出濃度の経時変化（実験 C）

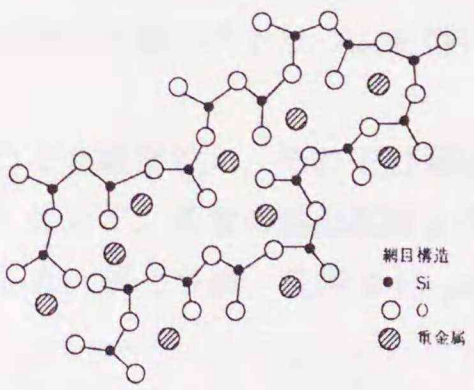


図 7. 1　廃棄物溶融スラグの Si-O 網目構造概念図

7−1　試料および実験方法

(1)　試料

用いた試料を以下に示す。

実験 A：$SA1^{95}$, $SA2^{95}$, $SA3^{95}$, $SA4^{95}$, $EA1^{95}$, $CA1^{95A}$, $CA1^{95B}$, $CD1^{95}$（8 検体，全て 95 年試料）

実験 B：$SA3^{95}$, $EA1^{95}$, $CA1^{95A}$（3 検体，全て 95 年試料）

表 7.1　溶媒 pH 設定値（実験 B）

試料	溶媒pH
SA3^{95}	0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10.0, 11.0, 12.0, 13.0
EA1^{95}	0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 3.6, 4.0, 4.3, 4.4, 5.0, 6.0, 6.3, 8.2, 9.4, 10.0, 11.0, 12.0, 13.0
CA1^{95A}	1.0, 2.0, 2.2, 2.4, 3.0, 4.0, 6.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0, 11.8, 13.0

表 7.2　振とう時間設定値（実験 C）

試料	振とう時間 (h)
SA2^{95}, EA1^{95}, CA1^{94A}, CD1^{95}	0.05, 0.17, 0.37, 1, 3, 6, 10, 18, 25, 36, 64, 113, 186, 351
SA2^{97}, EA3^{97B}, CD4^{97}, GD3^{97}	0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 3, 6, 12, 24, 48

注) CD1^{95}: 9 および 11 時間についても行った。351 時間を除く。

実験 C：SA2^{95}, EA1^{95}, CA1^{95}, CD1^{95}（以上，95 年試料），SA2^{97}, EA3^{97B}, CD4^{97}, GD3^{97}（以上，97 年試料，合計 8 検体）

実験 A では，試料は有姿のまま使用した。実験 B と実験 C では実験回数が多数に及ぶので，試料の粒度や乾燥状態を毎回一定とするために以下の前処理を行った。95 年試料では，3 L 容量三角フラスコに湿潤状態の未処理試料 50 g と純水 500 mL を入れて 30 分間振とうを行い（振とう強度 200 回/分），懸濁液を洗い流し，乾燥機にて 60℃で 2 日間乾燥後，粒度を 0.25～5.6 mm に調整した。97 年試料では，湿潤状態で送付されてきた試料をそのまま乾燥機にて 60℃で 2 日間乾燥後，粒度を 0.5～5.6 mm に調整した。

(2)　実験方法

実験 A（酸の種類の影響）

弱酸や強酸といった酸の種類による溶出量への影響を明らかにすることを目的とした。

溶媒は，弱酸として 0.12 mol/L 酢酸溶液（pH 2.8），および，強酸として 0.01 mol/L 塩酸溶液（pH 2.0）を用いた。酢酸濃度の設定は米国 TCLP 法を参考に行った。また塩酸濃度は酢酸よりも低い pH となるように設定した。

3 L 容量ガラス製三角フラスコに試料 50 g と酢酸または塩酸溶液 500 mL を混合し，振とう強度 200 回/min で 6 時間振とう後，孔径 0.45 μm メンブランでろ過を行い溶出液を得た。

実験 B（酸またはアルカリの濃度の影響）

酸またはアルカリの濃度を変えて，重金属溶出量への影響を調べることを目的とした。

溶媒の pH は約 6.0 の純水を境界に，酸性側は塩酸，アルカリ性側は水酸化ナトリウムを用いて pH 0.5～13 の範囲で調整した。

前処理済みの試料 50 g を入れた 3 L 容量ガラス製三角フラスコを多数用意し，それぞれ異なる pH の溶媒を入れ，振とうを行った。溶媒 pH 設定値を表 7. 1 に示す。通常の溶出試験よりも十分な固液接触時間とするために振とう時間は 18 時間に設定した。振とう後，孔径 0.45 μm メンブランでろ過を行い溶出液を得た。

実験 C（振とう時間の影響）

振とう時間の影響を調べることを目的とした。

試料 50 g と蒸留水 500 mL を入れた 3 L 容量ガラス製三角フラスコを多数用意し，それぞれ所定の時間振とうを行い，0.45 μm メンブランでろ過後，溶出液を得た。振とう時間設定値を表 7. 2 に示す。振とう時間は，最短 3 分～最長 351 時間（95 年試料）または 48 時間（97 年試

表 7.3　酢酸・塩酸溶媒による振とう溶出実験結果

	溶媒	溶出液 pH	Ca (mg/L)	Fe (mg/L)	Na (mg/L)	Mg (mg/L)	K (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Mn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	ΔG^0 (kcal/kg)
$SA1^{95}$	酢酸	4.2	269.4	90.5	10.1	16.4	6.2	5.4	9.4	4.0	2.6	12.7	18.9	-57.8
	塩酸	7.4	196.6	ND	6.5	7.3	3.3	ND	ND	1.4	ND	NM	16.2	
$SA2^{95}$	酢酸	3.6	65.1	40.4	12.4	5.7	9.3	2.7	6.7	3.1	6.3	30.9	8.0	-31.1
	塩酸	4.1	81.8	3.8	16.2	8.0	10.0	2.2	6.4	5.5	2.9	NM	2.7	
$SA3^{95}$	酢酸	4.1	287.3	25.3	12.5	17.8	5.5	4.1	1.5	1.0	0.37	20.1	9.9	-60.5
	塩酸	9.1	185.1	ND	6.2	4.4	2.6	ND	ND	0.03	ND	NM	8.6	
$SA4^{95}$	酢酸	3.7	70.2	41.0	6.5	4.1	1.6	8.6	8.5	0.55	6.5	9.1	3.6	-36.2
	塩酸	4.3	94.3	37.1	12.2	7.1	3.1	10.1	9.9	0.66	4.5	NM	4.3	
$EA1^{95}$	酢酸	3.5	29.0	9.3	10.3	2.6	3.5	1.4	3.0	0.69	0.67	ND	ND	-42.0
	塩酸	3.5	52.0	13.3	20.2	7.0	6.3	1.6	3.0	1.1	0.56	NM	ND	
$CA1^{94A}$	酢酸	4.3	391.1	89.9	44.7	23.9	16.7	ND	0.94	2.9	ND	3.4	3.6	-91.0
	塩酸	3.9	111.0	24.1	11.0	6.7	3.8	0.05	0.61	0.89	ND	NM	ND	
$CA1^{94B}$	酢酸	4.6	630.0	148.5	66.7	29.8	19.1	0.07	1.1	3.5	ND	1.4	4.5	-89.2
	塩酸	5.8	144.5	14.2	14.1	6.6	3.7	ND	0.37	0.98	ND	NM	3.2	
$CD1^{95}$	酢酸	4.8	896.9	38.5	71.7	46.0	10.1	0.09	0.37	4.3	ND	ND	5.4	-71.1
	塩酸	4.3	136.4	15.3	8.6	5.5	1.7	0.08	0.24	0.67	0.26	NM	3.0	
定量下限			0.05	0.25	0.02	0.01	0.02	0.05	0.02	0.02	0.25	0.5	2.5	

注）酢酸溶媒の初期 pH：2.8，同・塩酸：2.0。 ND：定量下限以下，NM：溶媒に HCl を含むため定量せず。

料）とした。また，95 年試料の一部について，振とう後の粒度分布測定も行った。

測定項目と方法を以下に示す。測定装置と定量下限はそれぞれ表 2.5 と表 2.6 を参照のこと。

95 年試料　－　Ca, K, Mg, Na, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn：フレーム原子吸光法
Si：モリブデン黄法

97 年試料　－　Ca, K, Mg, Na：フレーム原子吸光法
Si：電気加熱原子吸光法
Al, Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd：誘導結合プラズマ質量分析法

共通　－　pH：pH メータ
IC：TOC 測定装置
Cl^-, SO_4^{2-}：イオンクロマトグラフ

なお 95 年試料では重金属類の定量下限を下げるために，溶出液の一部を蒸発濃縮した。濃縮率は 15 倍とした。

以下では振とう前に調整を行った溶媒の pH を「溶媒 pH」，振とう後の溶出液の pH を「溶出液 pH」と呼ぶ。

7－2　結果と考察

7-2-1　酸の種類の影響について（実験 A）

実験 A の結果を表 7. 3 に示す。溶媒 pH は酢酸と塩酸でそれぞれ 2.8 と 2.0 であるが，溶出液 pH は $CA1^A$ と CD1 を除いて塩酸溶媒の方が高い結果となった。これは，酢酸は緩衝能力を持つ弱酸であり，OH^-の中和の際に H^+が消費されても，pH の上昇幅は小さいためである。酸自体の濃度では酢酸溶媒は塩酸溶媒よりも 12 倍高濃度であることから，酸の中和に要する OH^-量は酢酸溶媒の方が多いと予想される。そこで溶出量を比較すると，スラグ主要成分である Ca, Fe, Na, Mg および K の溶出量は EA1 を除いて酢酸の方が多いことがわかる。

解離して溶液に供給された H^+の量を H_d（mol/kg-slag）とすると，塩酸は強酸であり，全てのH^+は解離しているので次式より計算できる。

$$H_d = 10^{-pH} \times \frac{V}{M} \qquad (7\text{-}1)$$

ここでの pH は溶媒 pH を，また，Vは溶媒量（L），Mは試料重量（kg-slag）を表す。

一方，酢酸は弱酸であるので，同じ濃度であっても振とう完了後の pH によって H_dは異なり，振とう後の pH が高いほど，振とう中に酢酸から解離した H^+の量は多い。解離した H^+の量 H_dは次のように計算できる。まず，酢酸の解離反応と平衡定数は次式のように表される。

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad (7\text{-}2)$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\,[H^+]}{[CH_3COOH]} \qquad (7\text{-}3)$$

水の解離式（式(a-17)）は常に成り立つので，溶液中に OH^-が増加すると中和によって H^+が消費され，式(7-2)の平衡は右へ移動することになる。ここで OH^-を供給した強アルカリを MOH，この濃度を C_M（mol/L）とする。また，酢酸濃度を C_A（mol/L）とする。すると，酢酸から解離した H^+量 H_dは，振とう中に中和された OH^-と振とう後に残った H^+の和で表される。振とう完了後の溶液中に存在する化学種は H^+, OH^-, CH_3COOH, CH_3COO^-および M^+の 5 種であり，次の物質収支が成り立つ。

$$C_M = [M^+] \qquad (7\text{-}4)$$

$$C_A = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \qquad (7\text{-}5)$$

$$\frac{M}{V} H_d = [M^+] + [H^+] \qquad (7\text{-}6)$$

また，電荷収支より次式が成り立つ。

$$[H^+] + [M^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] \qquad (7\text{-}7)$$

以上，式(7-4)～(7-7)と水の解離式（式(a-17)）より次式が得られる。

$$H_d = \frac{K_a C_A [H^+] + K_a K_w + K_w [H^+]}{K_a [H^+] + [H^+]^2} \times \frac{V}{M} \qquad (7\text{-}8)$$

実験 A における C_Aは 0.12mol/L，また K_a = 1.8×10^{-5} である[4]。よって式(7-8)より，振とう後の pH を代入することで H_dが求められる。

図 7. 2 に，H_dと主要金属イオン溶出量の和 ΣM（mol/kg-slag）との関係を示す。なお主要陽イオンは Ca^{2+}, Fe^{2+}, Na^+, Mg^+および K^+とした。図より，塩酸溶媒の H_dは今の場合 1 点のみであるが，酢酸溶媒の結果とを併せた全体の傾向としては，H_dと ΣMにはほぼ 1 : 1 対応のあることがわかる。なお主要成分として Al を測定していないが，参考に Na, Mg および K の溶出率

平均値より Al 溶出率を仮定し，Al 溶出量予測値を加算した結果を併せて図 7. 2 に示した。直線からのずれは全てのイオンを考慮していない点やpH測定の誤差などが原因と思われる。

次にスラグの溶出特性を比較するために，表 7. 3 より Ca 溶出量に注目すると，塩酸溶媒では 52.0～196 mg/L で 4 倍程度の範囲にあるが，酢酸溶媒は 29.0～896.9 mg/L でその差は約 30 倍であり，違いの大きいことがわかる。このうち溶出濃度が高い傾向にあるのは $CA1^A$, $CA1^B$ および CD1（いずれもコークスベッド溶融スラグ）であった。表 7. 3 には，前章 6-5-3 (3) の方法による加水分解反応自由エネルギー $-\Delta G^0$ を併せて示したが，コークスベッド溶融スラグの ΔG^0 は他のスラグよりも小さく，溶解性の高いスラグであることがこのことからも示唆される。

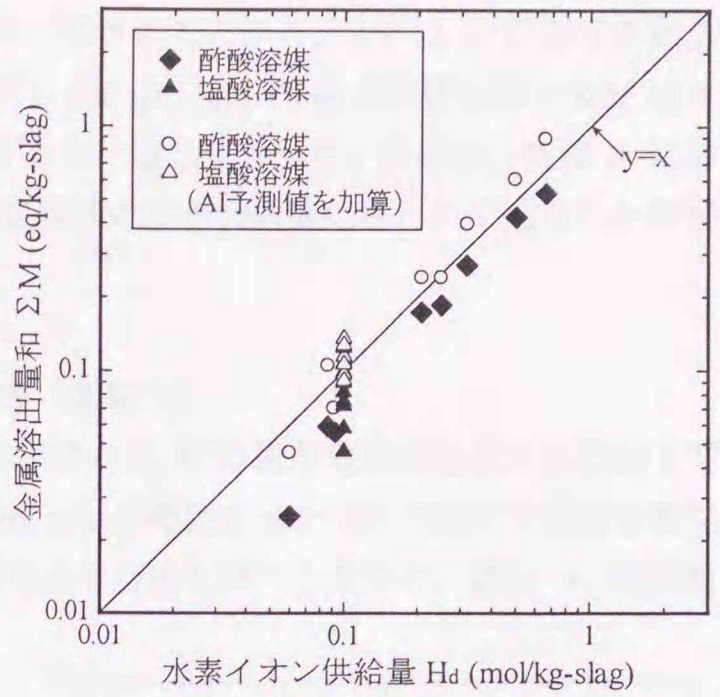


図 7.2　水素イオン供給量と金属溶出量和の関係（実験A）

図 7. 3 に，Ca, Fe, Na, Mg および K の溶出率（式(2-1)で定義）を溶媒別に示す。この図から，塩酸溶媒における各金属の溶出率は，ばらつきはやや大きいが，スラグや元素に係わらずほぼ等しいことがわかる。また酢酸溶媒における溶出率はスラグによって大きく異なるが，各スラグについて見ると，EA1, $CA1^A$, $CA1^B$ では各成分の溶出率はほぼ等しいことがわかる。表面溶融スラグでは金属の溶出率はばらつきが大きいが，これは，これまでに指摘してきたように表面溶融スラグは均質性に劣っており，易溶出性成分が容易に溶出したことが原因の一つではないかと思われる。

以上より，主要成分溶出量の和は，弱酸や強酸といった酸の種類や，振とう後の溶出液 pH ではなく，溶媒より供給された H^+ の量に影響されることが示唆された。なお，八田らの研究[5-6]においても，pH 4 以下の溶液においては pH を保持するのに要した硝酸の量（meq/kg-slag）は，溶出した Na, K, Mg, Ca および Al イオン溶出量と合致することが確かめられている。また，図 7. 3 より，H^+ は Ca, Fe, Na, Mg および K にほぼ等しく作用したと考えられる。さらに，ΔG^0 の低い

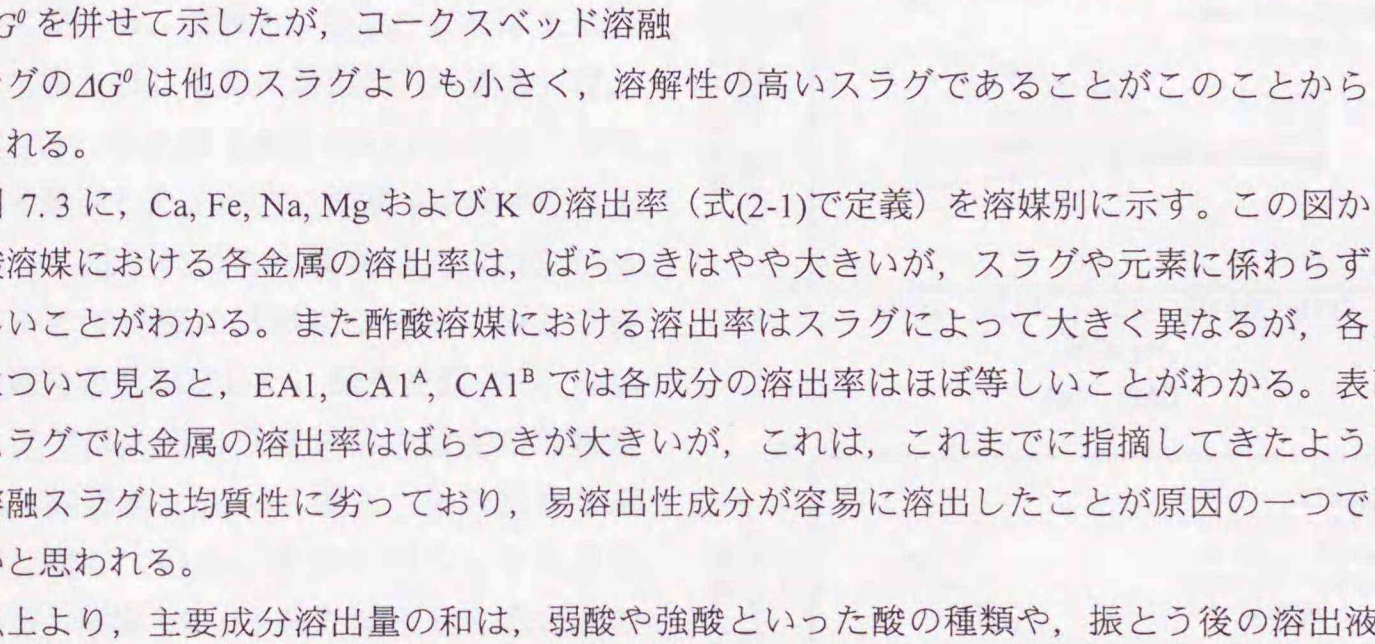


図 7.3　スラグ主要成分溶出率（実験 A）

コークスベッド溶融スラグでは酢酸溶媒時の溶出率が大きいことから，ΔG^0 は H^+に対する耐久性のパラメータとして有力であると思われる。ただし Cu, Zn, Mn, Pb などの重金属や SO_4^{2-}は主要成分よりも溶出率が高く，主要成分の結果と必ずしも一致しなかった。これは，実験 A においてはスラグを有姿のまま使用したために表面付着程度の塩が弱い酸に洗われて溶解した影響などが原因として考えられる。

7-2-2　酸の濃度の粒度および溶出液 pH への影響（実験 B）

実験 A の結果より，酸性溶媒では，溶媒より供給された H^+の量が金属溶出量の決定因子であることが示唆された。そこで実験 B として，溶媒 pH の範囲を 0.5～13 に広げて検討を重ねた。また実験 B では重金属などの微量成分の挙動をより正確に調べるために，前洗い・乾燥処理を行い，試料状態を揃えた後に実験を行った。

はじめに，振とう後の試料状態の変化について述べる。溶媒 pH を 0.5 または 1 に設定して振とうした際の溶出液（ろ過前）は，SA3, EA1 および $CA1^A$ のいずれのスラグも青白く懸濁した。一方，溶媒 pH が中性以上の場合にはそのような現象は見られなかった。そこで一部の試料について，振とう後の粒度分布を測定した。結果を図 7. 4 に示す。図では，振とう後試料の粒度の重量変化を，蒸留水（pH=6）振とう後の重量を基準に比較している。多少のばらつきは見られるが，溶媒 pH 0.5 または 1 としたときの振とう後の粒子は，粒径 0.25 mm 以下画分において重量の増加が確認された。このように，強酸性溶媒では H^+の作用によって微細化が進んだと思われる。

次に図 7. 5 に，振とう前後の pH の変化を示す。SA3, EA1 および $CA1^A$で，溶媒 pH がそれぞれ約 2.2, 3.9 および 2.9 のときに，溶出液 pH は 7 前後を境として酸性側からアルカリ性側へ急激に変化した。そこでこの時の溶媒 pH をそれぞれのスラグ試料の「等量点 pH」と呼ぶ。等量点 pH を境にして，これよりも低い pH で振とうを行った場合は，振とう後も酸性が保たれたが，逆に高い pH で振とうした場合には，溶出液はアルカリ性となった。溶媒 pH が等量点 pH から pH 10 までの範囲では，溶出液 pH はスラグ試料に

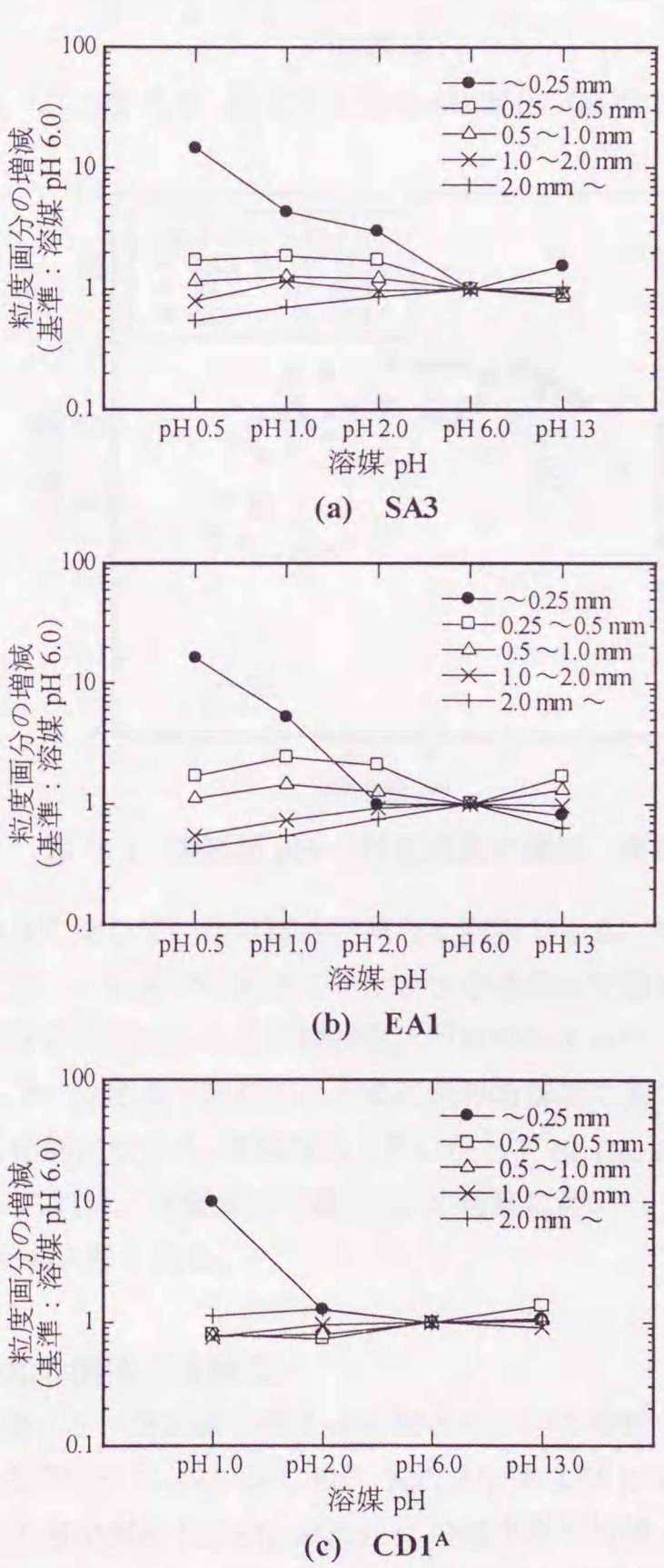


図 7. 4　振とう後粒度変化の比較（実験 B）

よって異なり，それぞれほぼ一定の値を示した。その pH は SA3, EA1 および $CA1^A$ でそれぞれ 11.1, 8.5 および 10.3 であった。溶媒 pH 10 以上の高アルカリ性溶液を用いた場合には，振とう前後で pH はほとんど変化しなかった。

7-2-3　金属溶出濃度と飽和溶解度曲線との比較（実験 B）

各溶出成分の濃度を Me^{n+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度曲線と比較する。

はじめに溶出液のイオン強度を概算した結果，溶出液 pH 5 以下では 0.03～2 mol/L，溶出液 pH 5 以上では 0.001～0.2 mol/L 程度であった。これをもとに活量係数を計算した結果を図 7. 6 に示す。pH 5 以下では二価イオンの活量係数は 0.5 以下でありその影響は大きいが，酸性側では飽和溶解度も増加する。また，pH 5 以上での活量係数は 0.5 前後またはそれ以上であり飽和溶解度への影響は小さい。そこで，ここでは活量係数による補正は省略し実測値をそのまま飽和溶解度と比較した。IC 濃度は，実測濃度を参考に，0.5 または 5 mg/L で計算した。

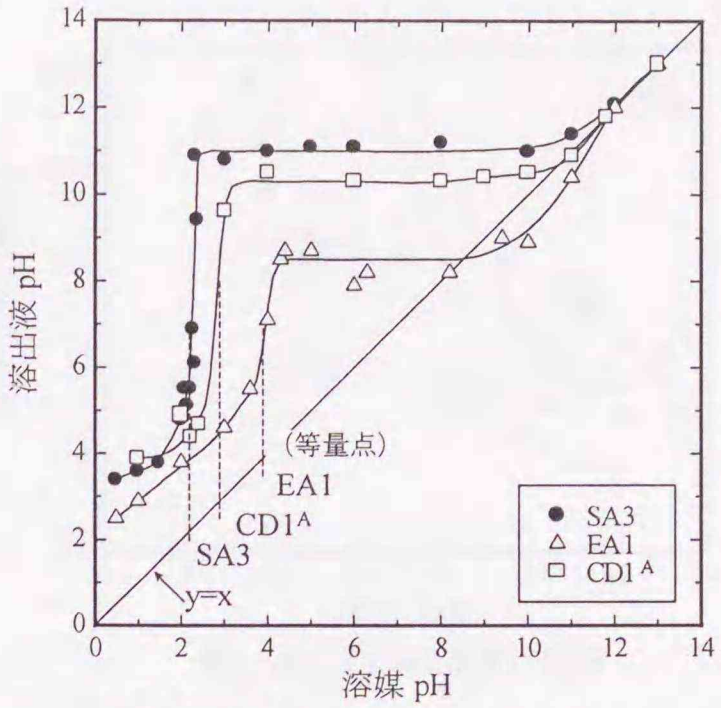


図 7. 5　振とう前後の pH 変化（実験 B）

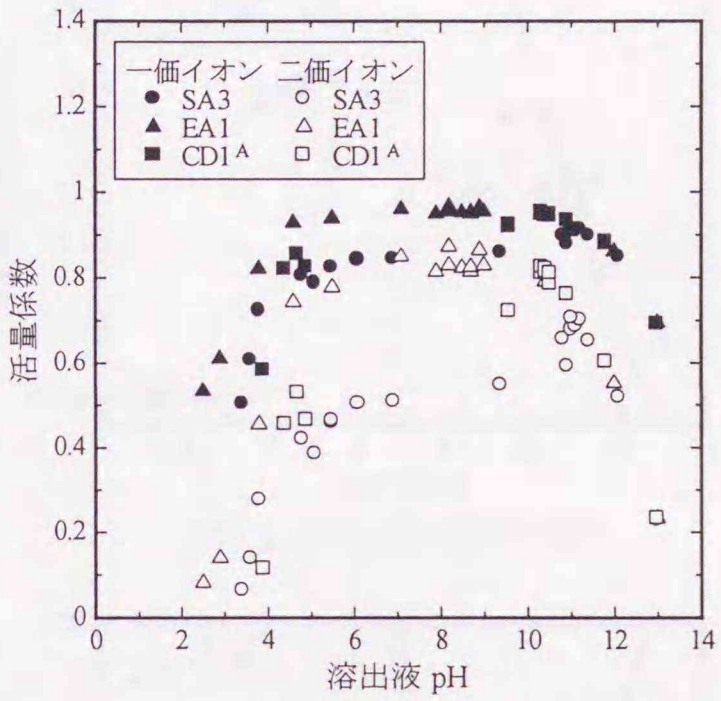
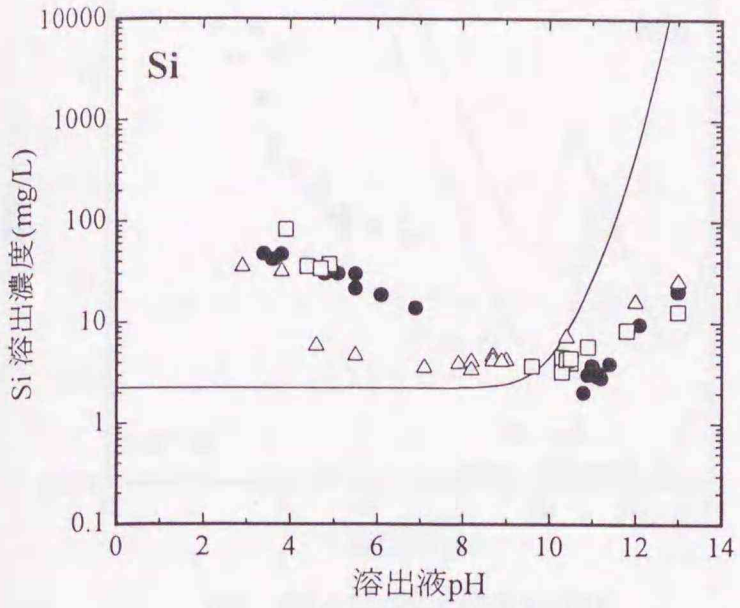


図 7. 6　溶出液 pH と活量係数の関係（実験 B）

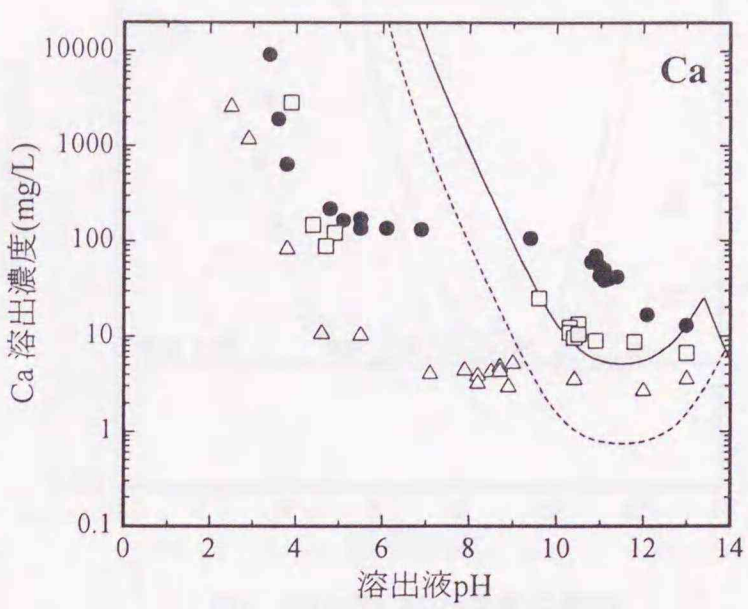
結果を図 7. 7 に示す。溶出液 pH 7.0（上述した等量点 pH に相当）以下では，Si で飽和溶解度曲線を超過しているが，それ以外では全て飽和溶解度以下であった。一方，溶出液 pH 7.0 以上では，Fe, Mg, Cu および Mn は飽和溶解度に達していた可能性が高いと判断できる。なお Ca は SA3 で一部飽和溶解度曲線を超過したが，これまでに述べてきたような過飽和状態にあったと思われる。他の 2 試料のデータは溶解度曲線近傍にあり平衡状態の可能性はあるが，何故このような違いが現れたかは不明であった。Pb は定量下限が高いために飽和溶解度に達していたか判断できない。溶出液がさらにアルカリ性側になると，溶解度の上昇に従って Si, Cu, Zn および Pb 溶出量の増加する傾向が確認された。これは，主要成分である Si の溶解に伴い，アルカリ側での飽和溶解度の高い金属も溶出したためと思われる。

7-2-4　水素イオン供給量と陽イオン溶出量の和の関係（実験 B）

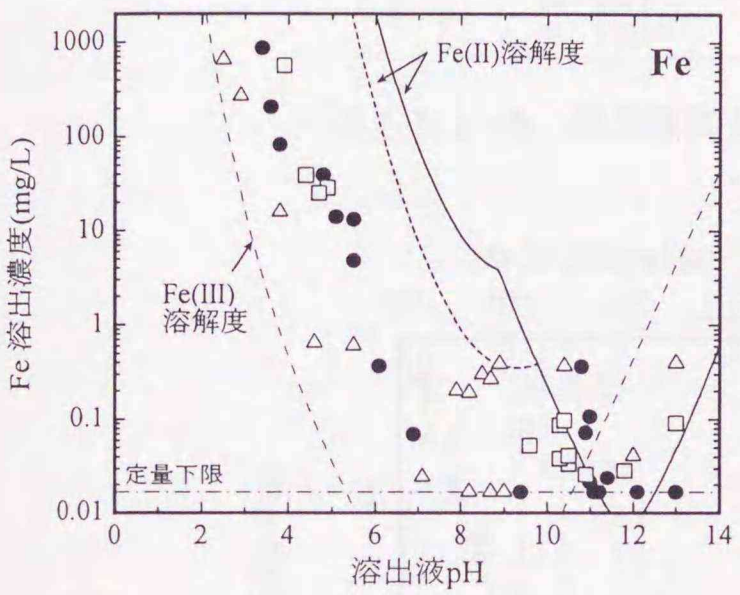
次に，実験 A の考察と同じ方法で H_d と主要陽イオン溶出量の和 ΣM の関係について考察する。図 7. 8 に溶出液 pH と ΣM の関係を示す。主要陽イオンは Ca^{2+}, Fe^{2+}, Na^+, Mg^+および K^+とした（参考として，未測定の主要成分である Al の溶出率を Na, Mg および K の溶出率平均値より仮定し，Al 溶出量予測値を加算した結果を併せて示した）。図には，H_d および，溶媒より供



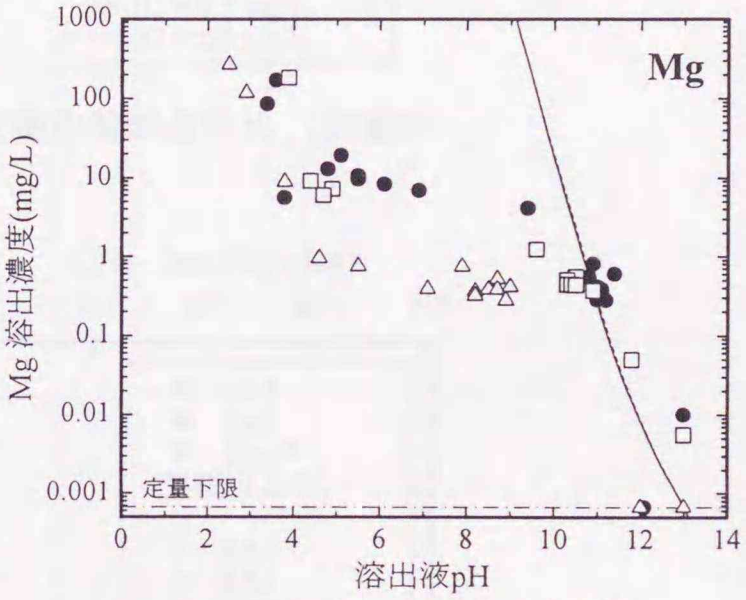
(a)　pHとSi 溶出濃度の関係



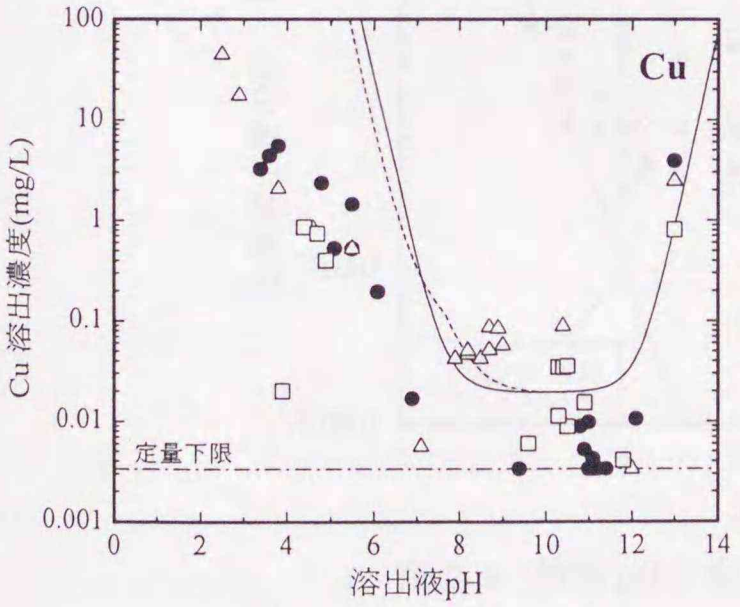
(b)　pHとCa溶出濃度の関係



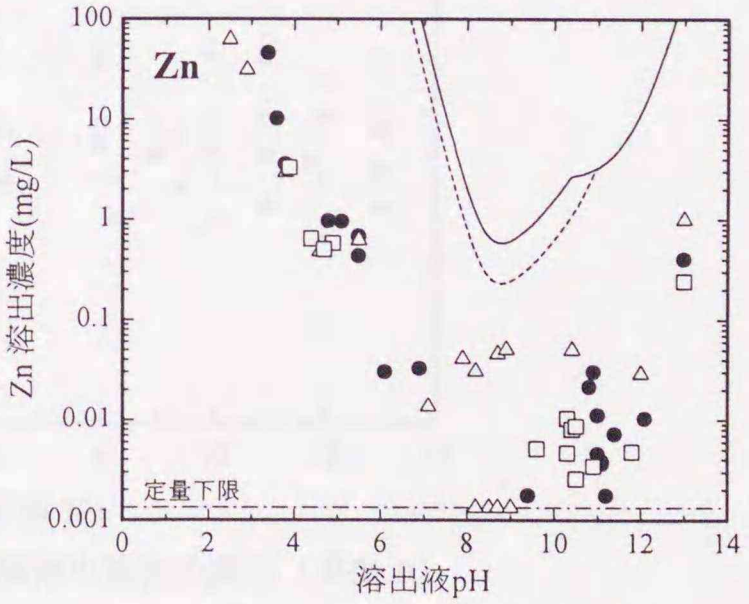
(c)　pHとFe溶出濃度の関係



(d)　pHとMg 溶出濃度の関係



(e)　pHとCu溶出濃度の関係



(f)　pHとZn 溶出濃度の関係

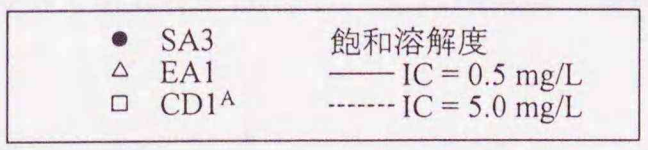
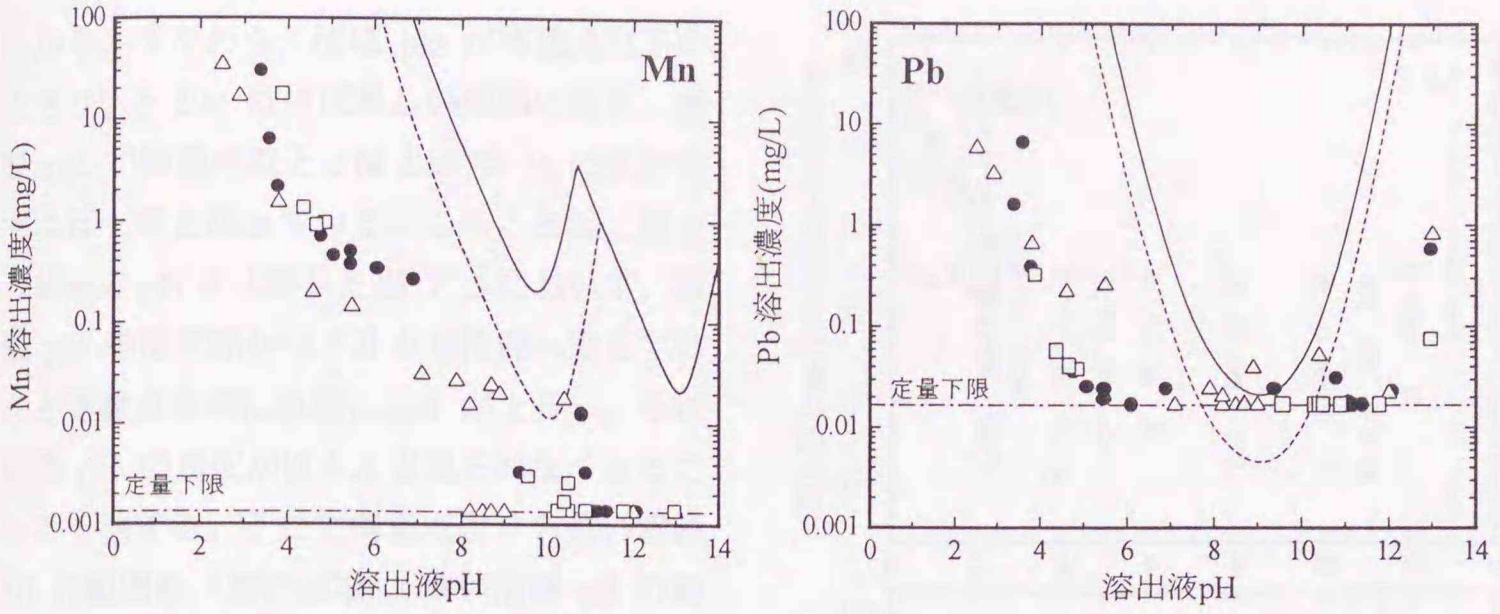


図 7. 7- a ～f　溶出濃度と飽和溶解度の比較　（実験 B）



(g) pHとMn溶出濃度の関係　　(h) pHとPb溶出濃度の関係

図 7. 7- g～h　溶出濃度と飽和溶解度の比 （実験 B）

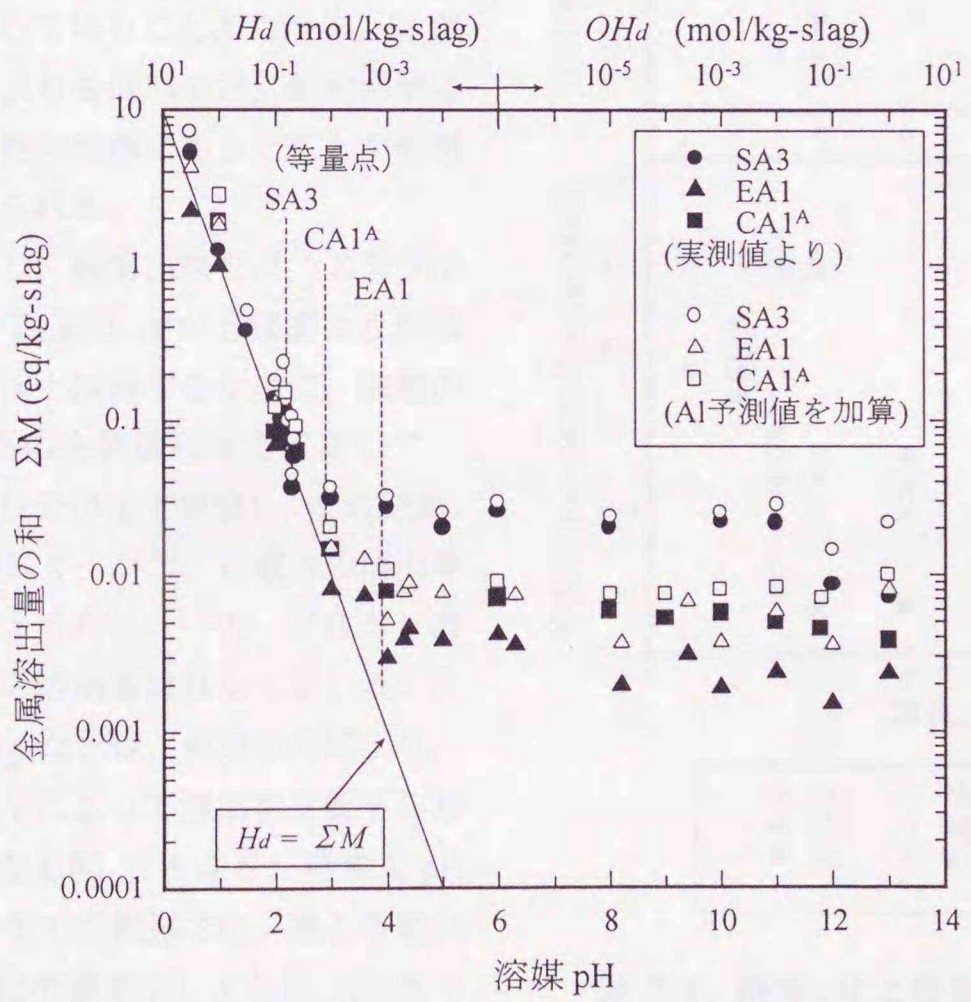


図 7. 8　溶媒 pH と金属溶出量和の関係（実験 B）

給された OH^- の量 OH_d を図に併せて示した。OH_d は，H_d と同様に，溶媒 pH などを用いて次式より求められる。

$$OH_d = 10^{pH-Kw} \times \frac{V}{M} \qquad (7\text{-}9)$$

図 7. 8 を見ると，いずれのスラグについても，等量点を境に溶出傾向の明らかに異なることが

わかる。すなわち，溶媒 pH が等量点以下のとき H_d と ΣM はほぼ等しい関係にあり，溶媒 pH が等量点以上では ΣM は H_d に依存せずほぼ一定となっている。このことは，振とう前後の pH を比較した図 7. 5 において，溶媒 pH を酸性側からアルカリ性側へ変えていくと等量点を境に急激に pH が上昇し，それ以降 pH の変化がほとんど見られなくなることと一致する。そこで等量点よりも低い溶媒 pH の範囲を「酸溶出域」，高い溶媒 pH の範囲を「アルカリ溶出域」と呼ぶことにする。

図 7. 9 に，SA3, EA1 および CA1[A] それぞれのスラグについて，溶媒 pH と各金属の溶出率の関係を示す。なお定量下限以下のデータは除外した。いずれのスラグにおいても，等量点を境として，酸溶出域での溶出率は Si を除きほぼ一致していることがわかる。Si 溶出率が他の成分よりも低いのは，飽和溶解度の考察より，過飽和状態にあったことが影響していると考えられる。

以上の結果より，酸溶出域では，スラグから溶出する OH^- 以上の H^+ が溶媒側より供給されてスラグ試料と接触するために，過剰の H^+ がスラグ表面の金属酸化物と反応して，表面を構成する成分が全て溶解し，その結果，ΣM と H_d が等しく，かつ，各成分の溶出率が一致したと考えられる。一方，アルカリ溶出域では各金属の溶出率は異なっている。このとき Fe や Mg などは，前述の考察より，飽和溶解度の低下によって溶出率も低下したと考えられる。なお図 7. 5 より，等量点 pH から溶媒 pH 10 までの範囲では，振とう後の溶出液 pH が一定の値を示しており，図 7. 7 における溶出液組成もほぼ同じであることがわかる。さらに溶媒 pH 10 以上では，Si, Cu, Zn, Pb などが増加しているが，これは，Cu, Zn Pb はアルカリ性側で飽和溶解度が高く，主要成分である Si の溶解に伴い溶出したためではないかと思われる。

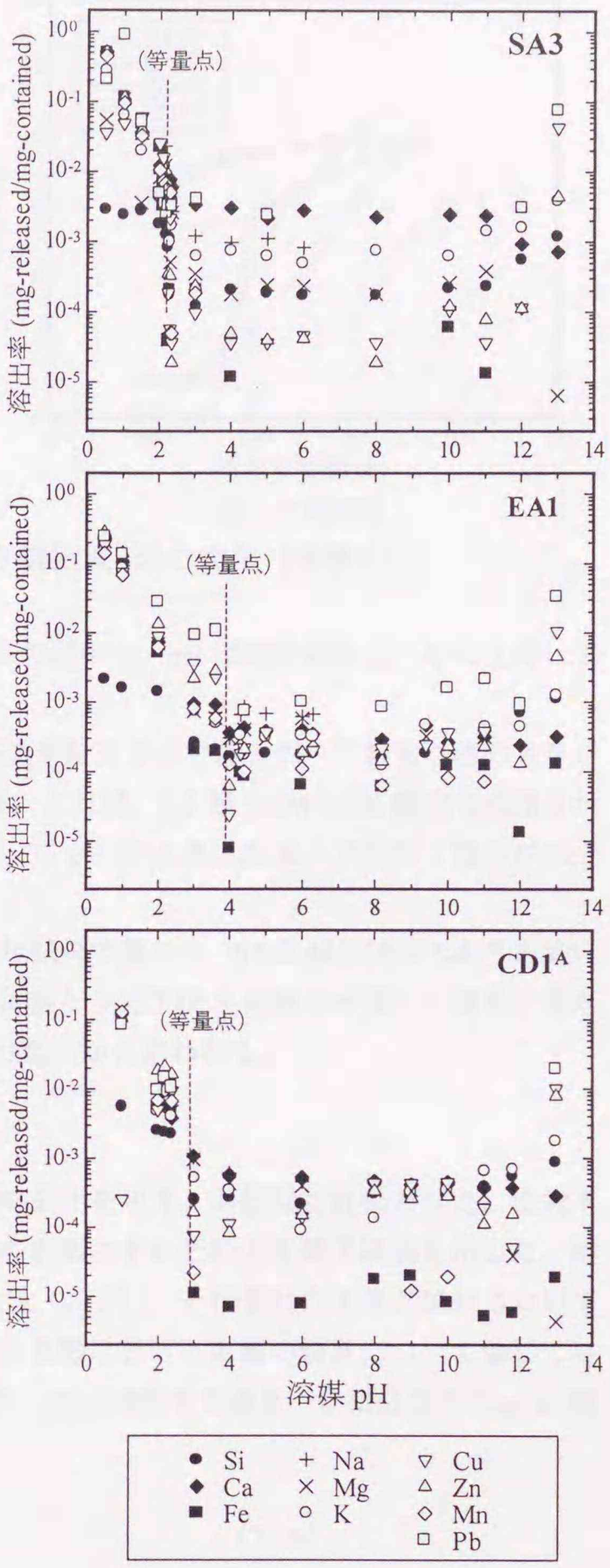
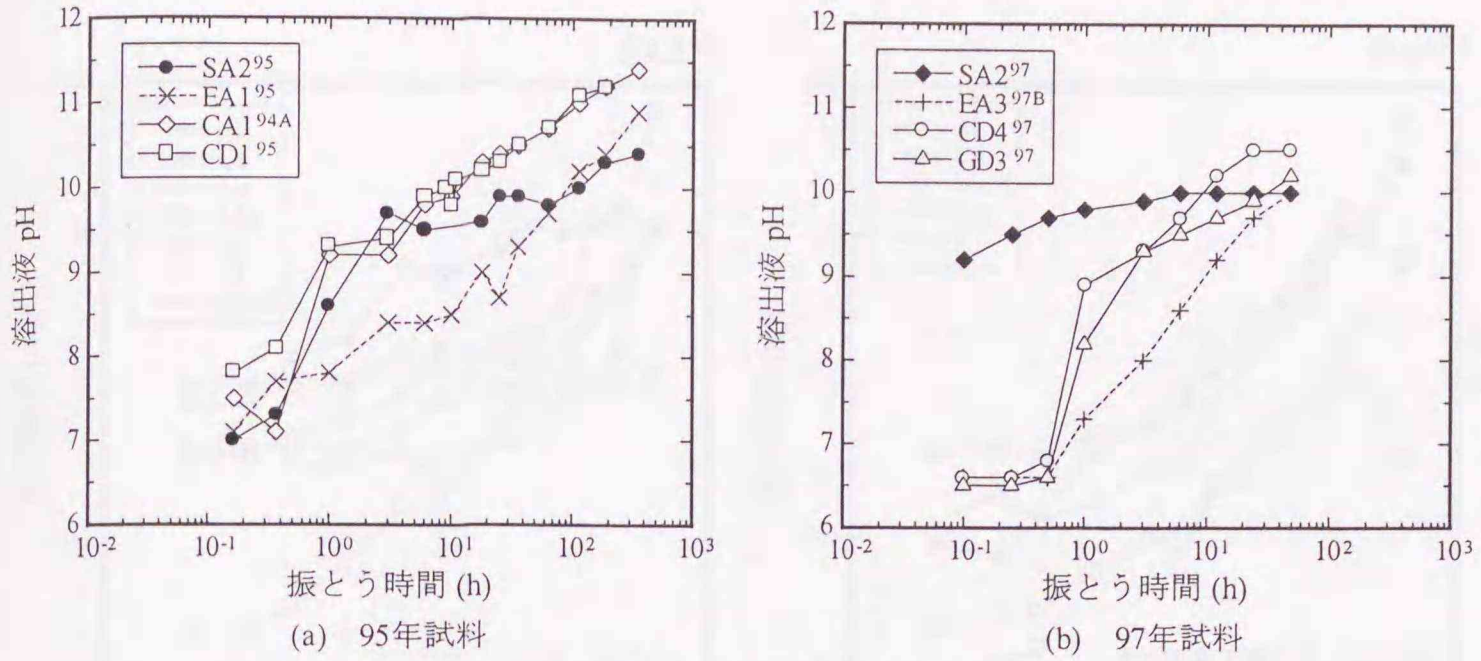


図 7. 9　溶媒 pH と溶出率の関係（実験 B）

7-2-5　pH の変化（実験 C）

図 7. 10 に，実験 C における，振とう時間に対する pH の変化を示す。変化が明らかになる



(a) 95年試料　　(b) 97年試料

図 7.10　振とう時間経過に伴う溶出液 pHの変化（実験C）

ように横軸（振とう時間）は対数軸としている。この図から，pH は時間経過とともに上昇していることがわかる。

$SA2^{95}$ および $SA2^{97}$ は異なる時期に採取された表面溶融スラグであるが，これらは他のスラグよりも pH 上昇カーブが緩やかであることがわかる。これは，6-3 節 SEM-EDX 観察で確認された偏在する易溶解性アルカリ成分が速やかに溶出して pH が上昇した後，アルカリ成分が減少し，pH 上昇も遅くなったためであると考えられる。

なお振とう 1 時間以内の変化は 95 年試料と 97 年試料で異なり，97 年試料では $SA2^{97}$ を除いて振とう 1 時間後急激に pH が上昇したが，これは振とう完了後 5 分程度放置して測定したために，大気中 CO_2 による中和の影響が現れたのではないかと思われる。

7-2-6　溶出濃度変化（実験 C）

図 7. 11～18 に，振とう時間に対する溶出濃度の変化を示す。両軸は対数軸とした。定量下限以下のデータは定量下限値をプロットし，図中の右端にそれぞれの定量下限値を示した。実験を通じて全て定量下限以下だった項目は省略した。以下に，それぞれのスラグ試料について溶出濃度変化の特徴を述べる。なお，以下では両対数軸における直線の傾きについて論じている部分がある。これは，濃度変化が次式に従う場合，両辺対数をとると，変化は切片 log a, 傾き b の直線で表される。

$$C = a\,t^{b} \qquad (7\text{-}10)$$

ここで C は溶出濃度，t は振とう時間を表す。なお，変化が式(7-10)に従うメカニズムや傾き b については次章で詳しく検討を行っている。

$SA2^{95}$ （図 7. 11）：Si は，振とう 6 時間まで増加し，その後は横這いとなった。Ca は，振とう 113 時間まで増加し，その変化は次第に緩やかになったようである。Fe の変化はほぼ横這いであった。Na および K は，終始濃度増加が見られたが，振とう後 64 時間までと比べて，それ以降で急な増加が見られた。Mg は振とう後 64 時間まではほぼ一定の傾きで変化し，それ以降では横這いとなった。Cu, Zn, Mn および Pb は定量下限以下の場合が多いものの，いずれも単調増加ではなく，それぞれ振とう後 6, 0.4, 1 および 6 時間で最高濃度となった。Cl^- と SO_4^{2-} は振と

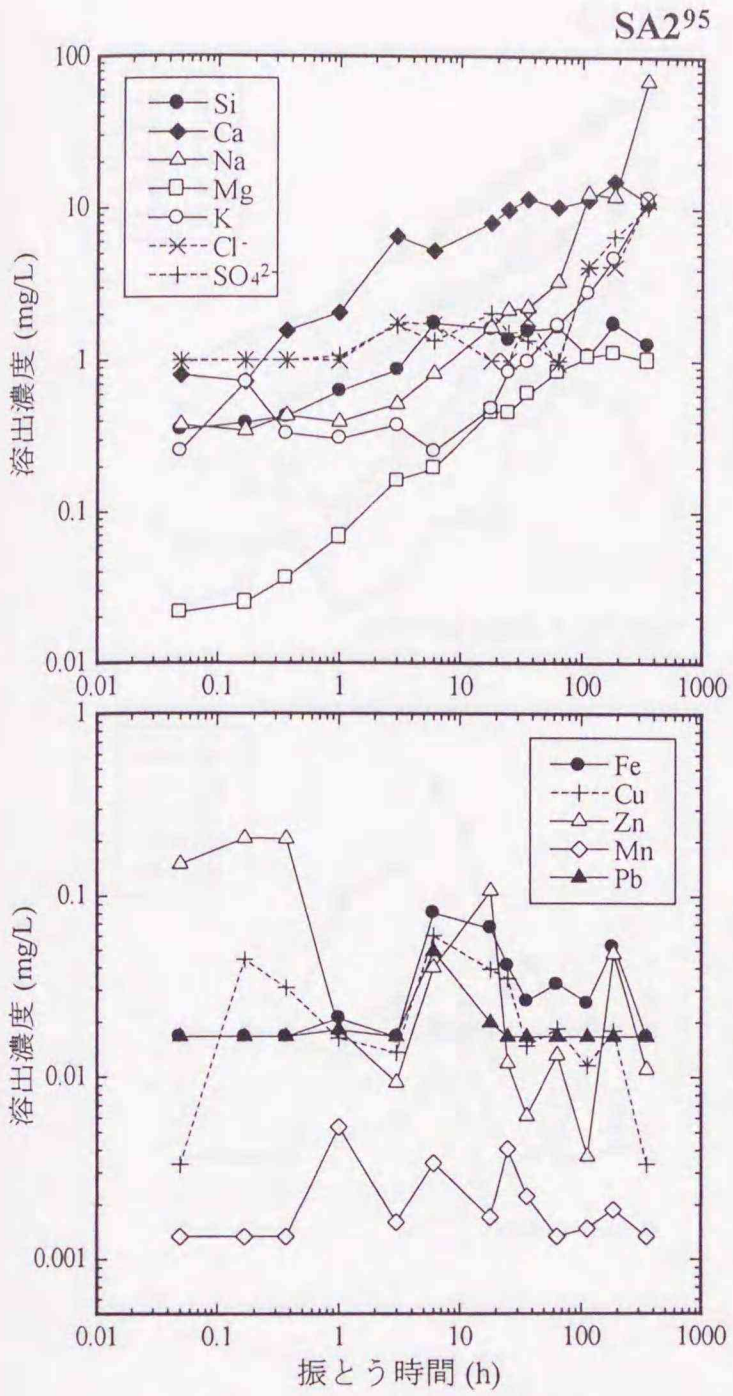


図 7.11　溶出濃度変化
（実験C，試料SA2^{95}）

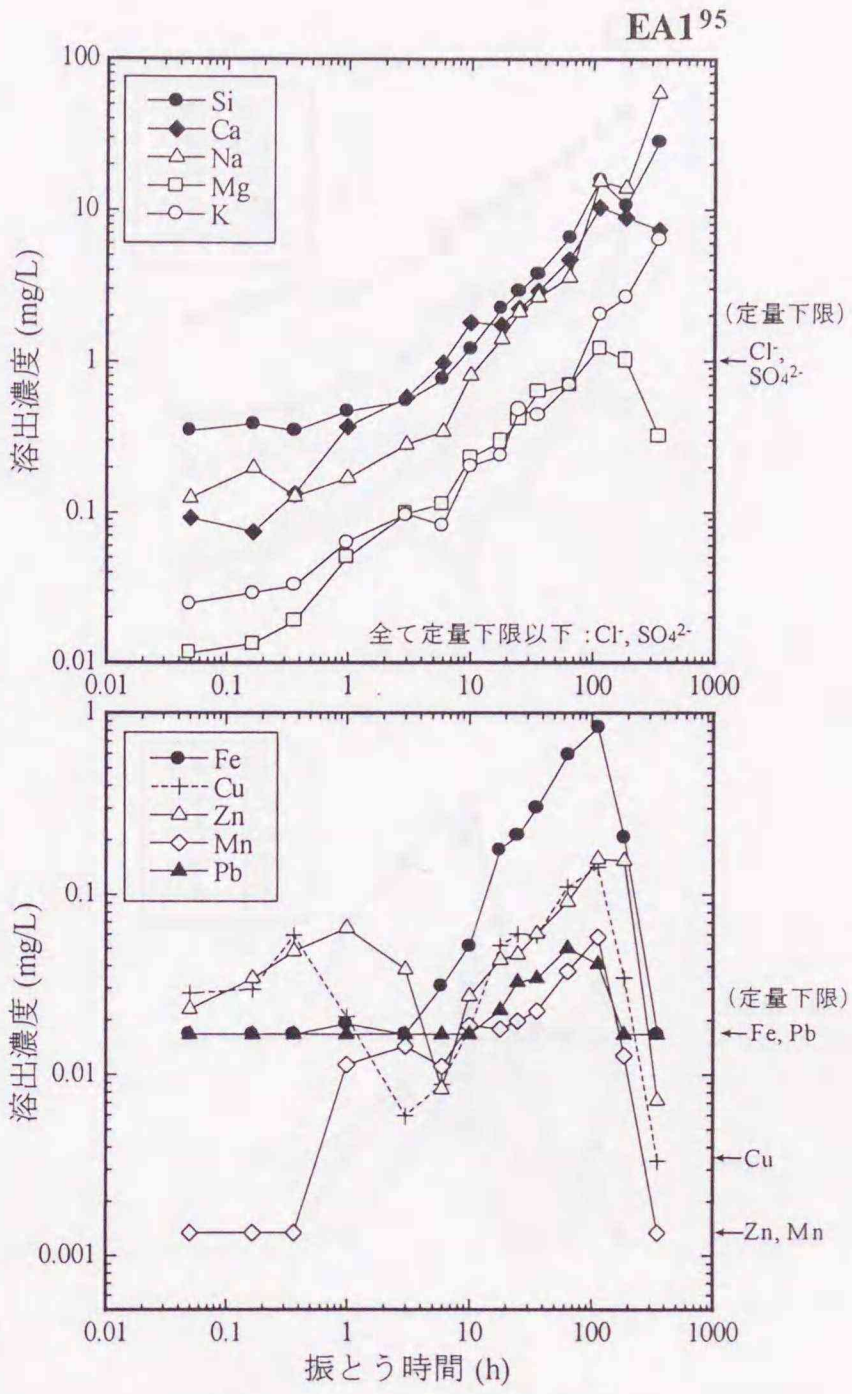


図 7.12　溶出濃度変化
（実験C，試料EA1^{95}）

う後 10 時間以上で検出されはじめ，その後急激に上昇しており，溶出濃度のカーブは Na や K と類似していた。

EA1^{95} （図 7. 12）：振とう 113 時間までの挙動は Si, Ca, Na, Mg および K で類似していたが，それ以降も明確な上昇を続けたのは Na と K のみで，Ca と Mg は濃度が低下した。また Fe, Cu, Zn, Mn および Pb は振とう後 10 時間前後から 351 時間までの挙動が類似しており，振とう後 113 時間までは上昇を続けていたが，それ以降，急激に低下する現象が確認された。

CA1^{94A} （図 7. 13）：Si と Ca は傾きほぼ一定の単調増加であった。Na と K は 113 時間のプロットを除くと，振とう 10 時間前後よりカーブは上昇したようである。Mg は振とう 64 時間以降で低下した。重金属を見ると，Fe は振とう 10 時間後から 24 時間頃にかけて急激に低下しており，Cu, Zn および Mn も同様の挙動を示していることがわかる。Pb は振とう 10 時間においてのみ検出された。

CD1^{95} （図 7. 14）：Si と Ca は傾きほぼ一定の単調増加であった。Na と K は振とう 3 時間以降で次第に増加し，その傾きは Si や Ca よりも大きい。Mg は振とう 64 時間以降で低下した。重金属を見ると，Fe は振とう 6 時間で低下しており，Cu, Zn および Mn も同様の挙動を示して

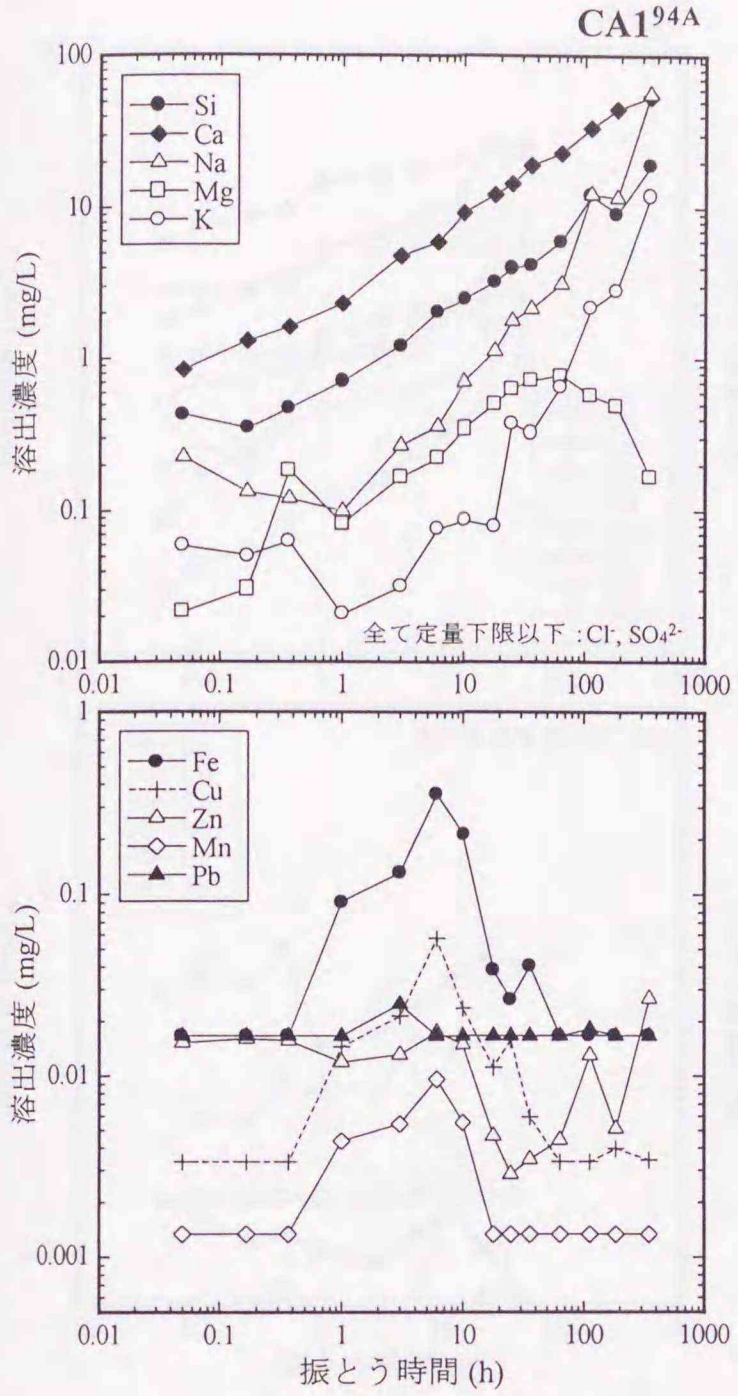


図 7.13　溶出濃度変化
（実験C，試料CA1[94A]）

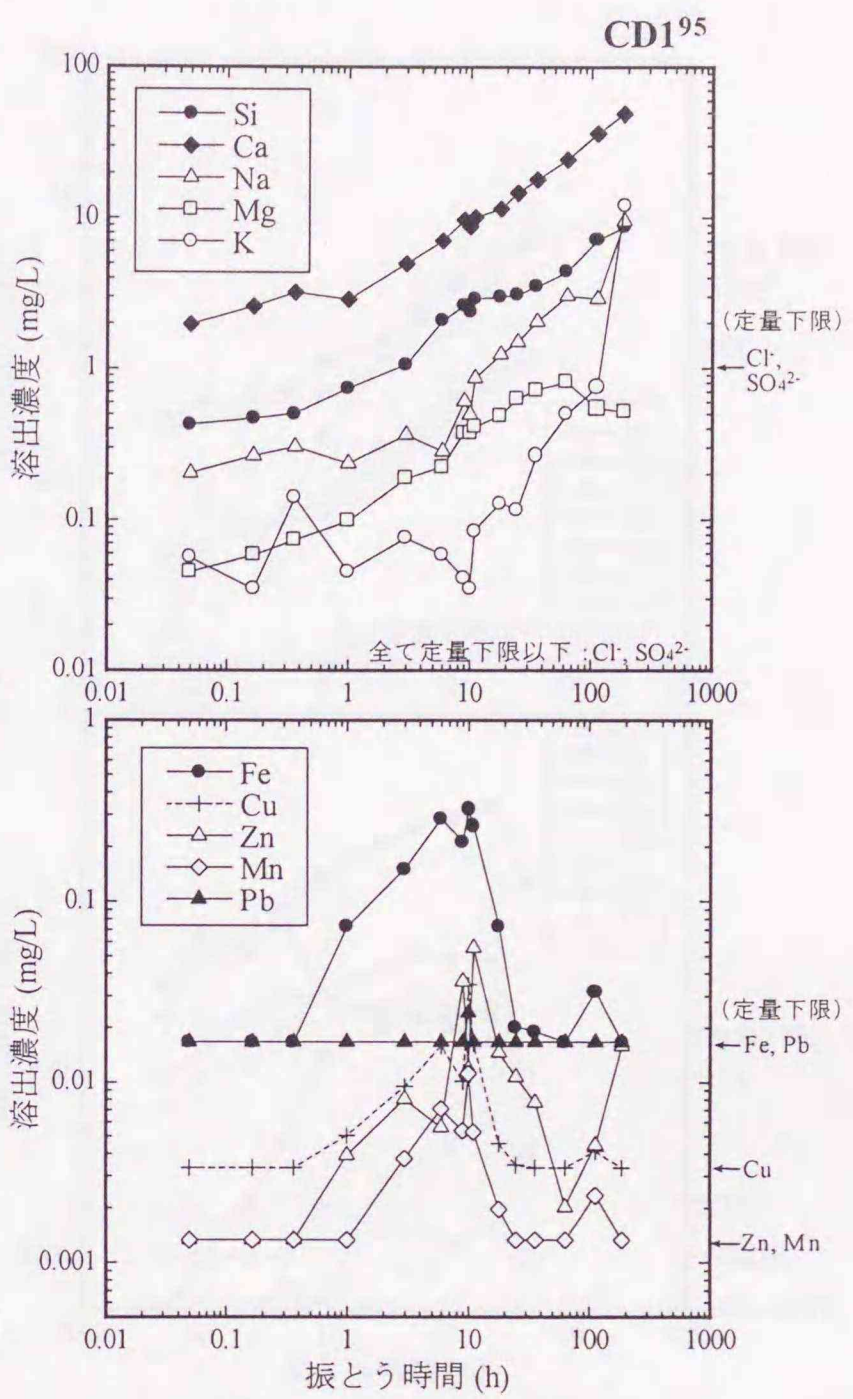


図 7.14　溶出濃度変化
（実験C，試料CD1[95]）

いることがわかる。Pb は振とう 3 時間と 113 時間でのみ検出された。

SA2[97]（図 7. 15）：Si は他のスラグ試料と比べて緩やかに増加し，振とう後 10 時間で最高濃度に達し，その後横這いであった。Ca, Al, Na, K, および SO_4^{2-}の傾きも同様に他のスラグ試料と比べて小さい。Mg はほぼ一定の傾きで単調増加した。重金属は Fe, Cu および Pb はほぼ一定あった。その他いずれの重金属についても単調増加は見られなかった。

EA3[97B], CD4[97], GD3[97]（図 7. 16～18）：この 3 試料は類似した挙動を示した。すなわち，Si, Ca, Al, Na, Mg および K は単調増加であった。重金属では，EA3[97B], CD4[97] および GD3[97] で，それぞれ 24, 3 および 10 時間で最高濃度に達し，その後低下した。このとき，Cu, Zn, Mn および Pb などはこれと非常に類似した挙動を示す場合が多く見られた。

以上より，全てのスラグで溶出濃度が単調増加したのは，Na と K（および，97 年試料のみの測定項目では Al ）のみであった。Si は SA2[95] および SA2[97] で，また Ca は SA2[95] と EA1[95] で，それぞれ振とう 10 時間前後および 100 時間前後でほぼ一定となった。また重金属元素は，ほとんどのスラグで，振とう中に溶出濃度の低下する傾向が確認された。溶出濃度が低下に転じた

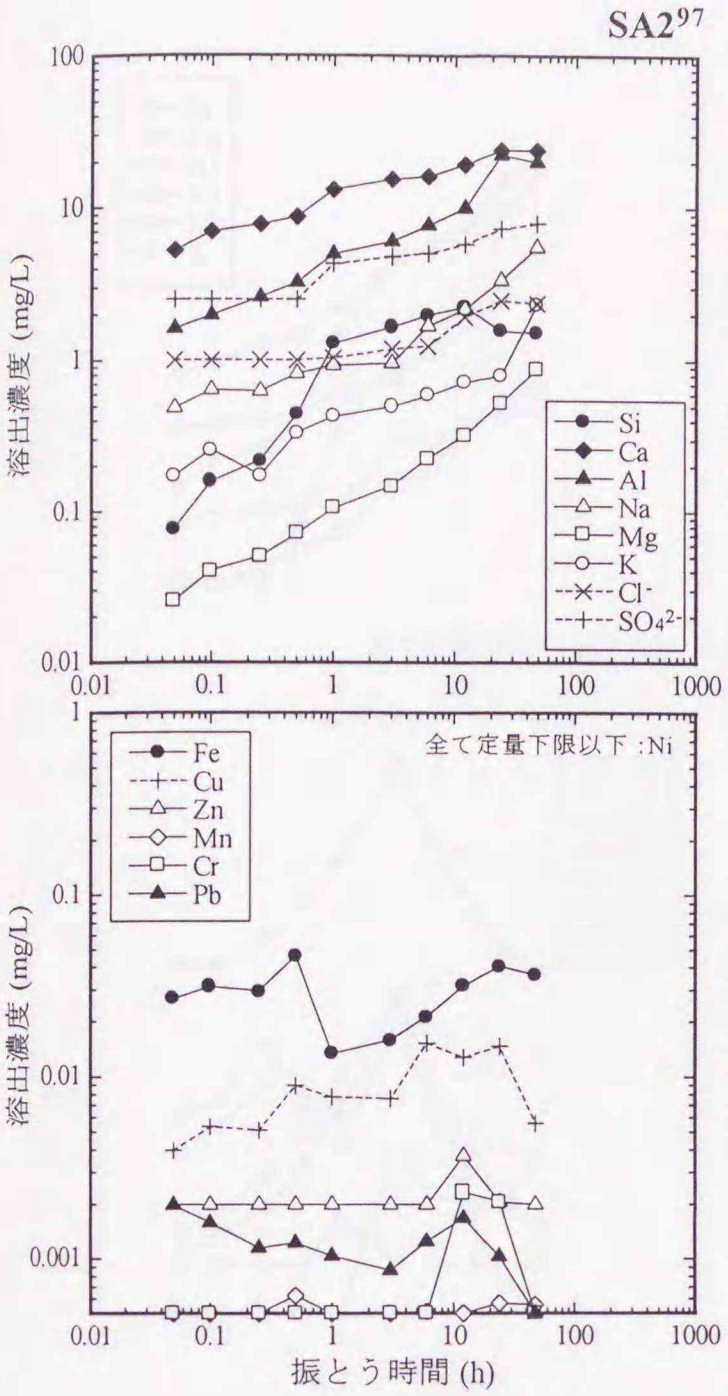


図 7.15　溶出濃度変化
（実験C，試料SA2[97]）

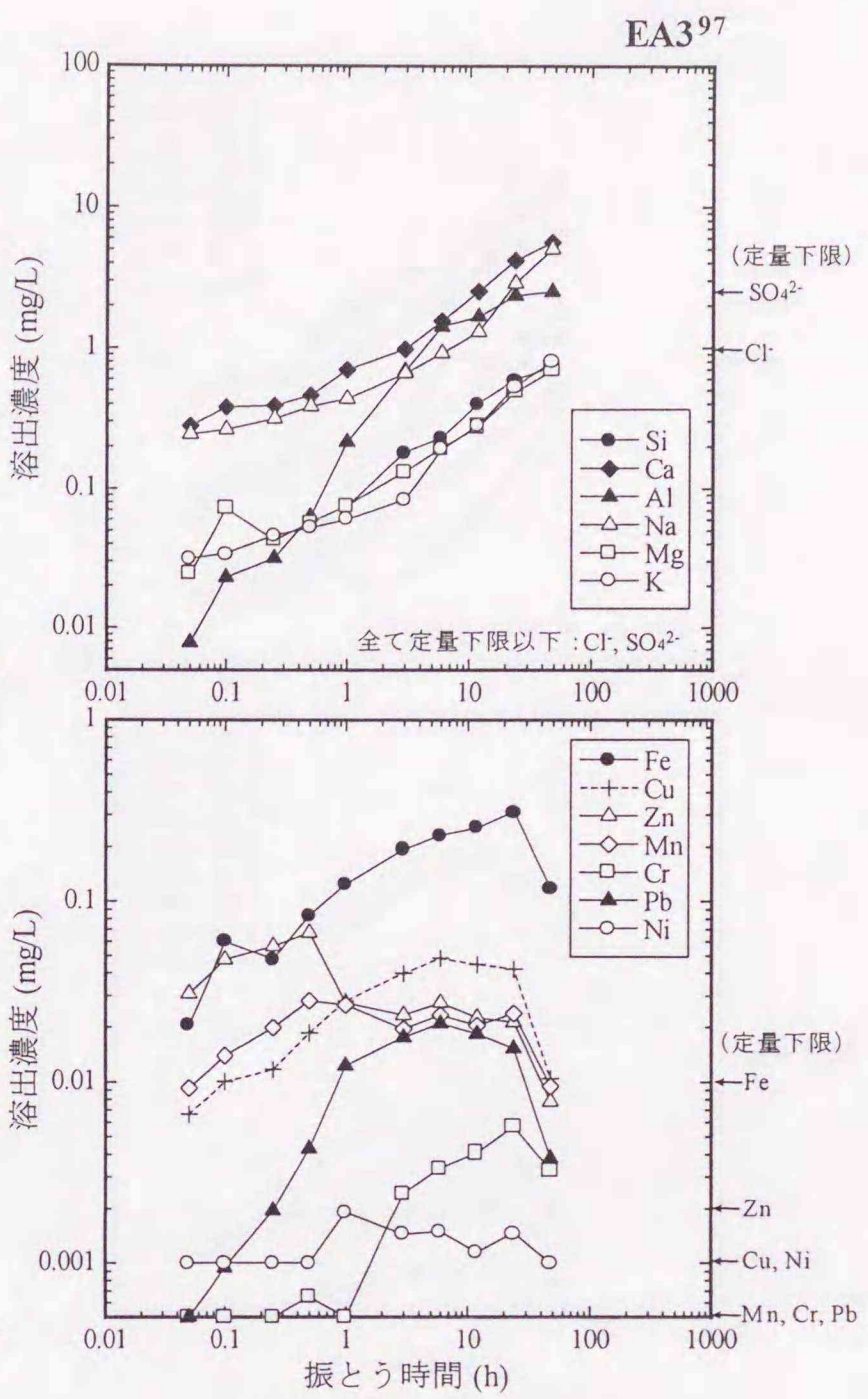


図 7.16　溶出濃度変化
（実験C，試料EA3[97]）

時間は，振とう開始から 3 時間（CD4[97]）のものから 100 時間以上を要する場合もあり（EA1[95]），スラグにより大きく異なった。

7-2-7　飽和溶解度曲線との比較（実験 C）

溶出濃度と飽和溶解度とを比較し，Mg や，Fe などの重金属の濃度低下メカニズムを考察する。なおイオン強度は 0.01 mol/L であり溶解度への影響は小さいことから活量係数による補正は行っていない。また IC 濃度は，実測濃度範囲 ＜1.0～5.0 mg/L を参考に，0.5 または 5.0 mg/L として計算した。

図 7. 19 に pH と溶出濃度の関係を飽和溶解度曲線と併せて示す。図には 95 年試料と 97 年試料それぞれの定量下限値を示し，定量下限以下のデータは定量下限値としてプロットした。以下に元素ごとの結果を述べる。

Si（図 7. 19- a）：Si 飽和溶解度は pH の上昇に伴い増加するが，図より，スラグ溶出液の Si 濃度増加は，飽和溶解度曲線の上昇に従う傾向が認められる。なお，表面溶融スラグ（SA2[95] と SA2[97]）では pH の上昇がほぼ停止し（図 7. 10 参照），同時に，Si 濃度も横這いとなったこ

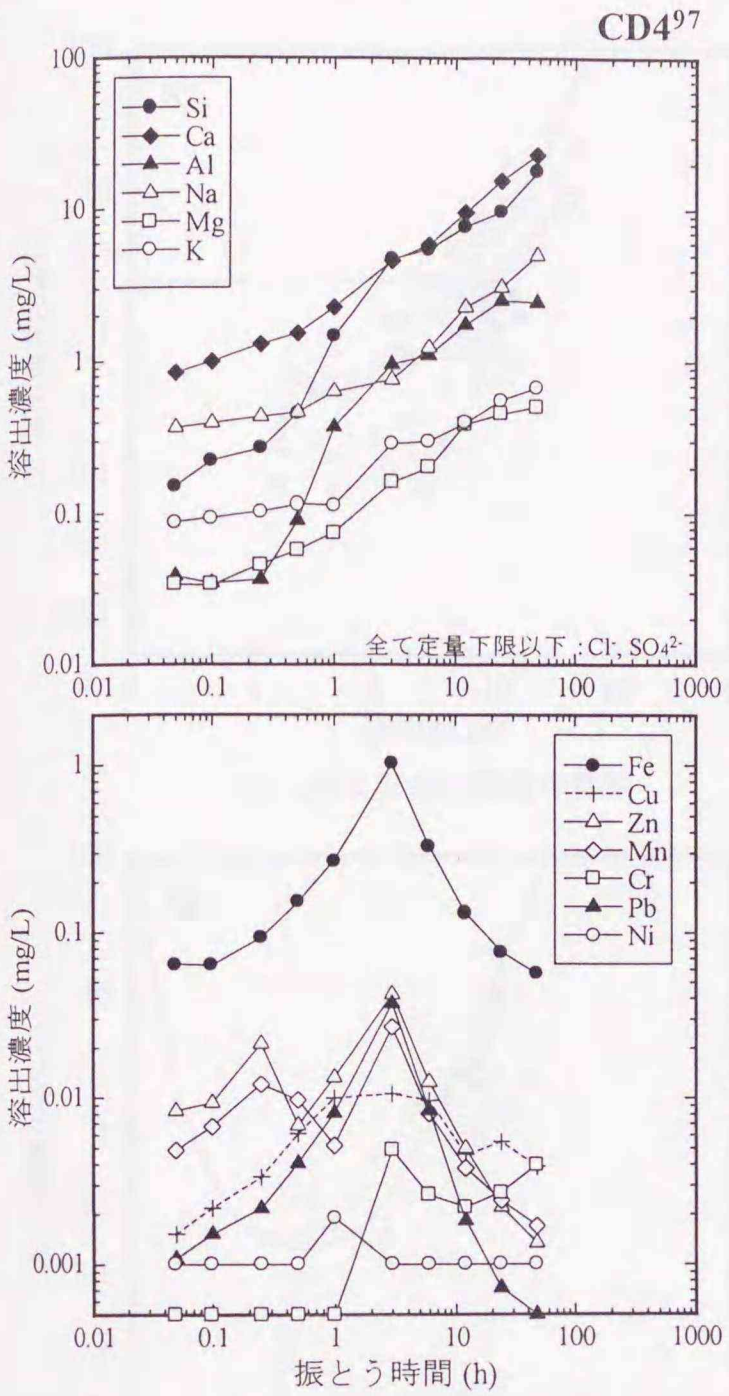


図 7.17　溶出濃度変化
（実験C，試料CD4^{97}）

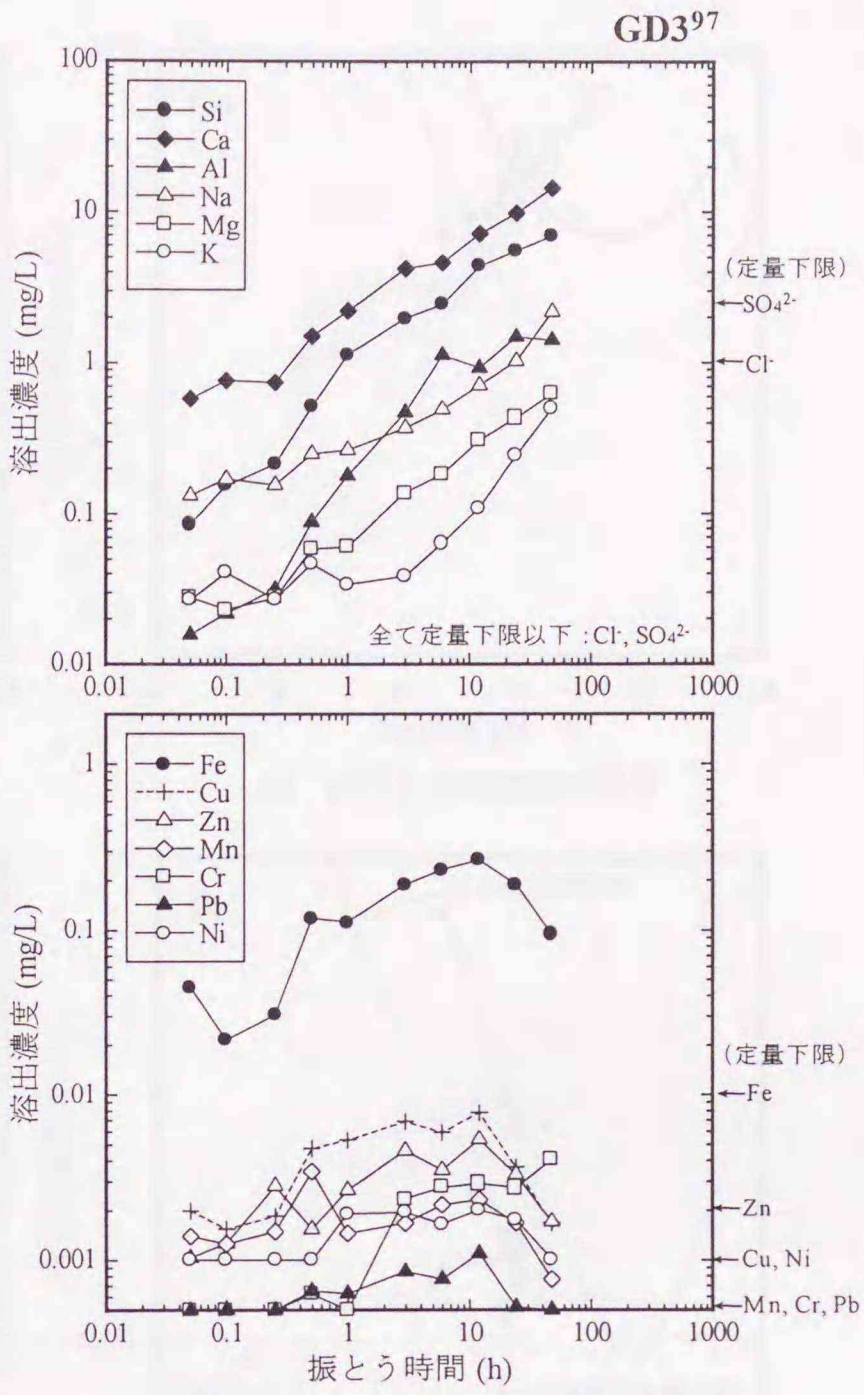


図 7.18　溶出濃度変化
（実験C，試料GD3^{97}）

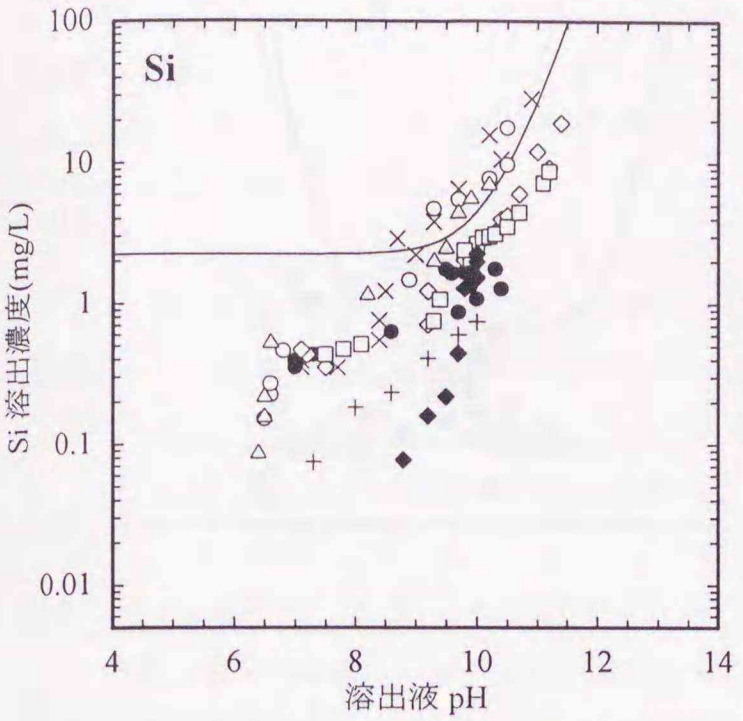
とから（図 7. 11 -a および e 参照）両者は関連している可能性が考えられる。

Ca（図 7. 19- b）：CA1^{94A}, CD1^{95} および CD4^{97} のコークスベッド溶融スラグは，pH の上昇に伴い飽和溶解度曲線を超過した。Ca の過飽和状態は 2-4 節で述べたように IC 不足が原因として考えられる。SA2^{95} と EA1^{95} は振とう 100 時間前後から横這いか低下傾向を示したが，これは溶解度曲線の変化とほぼ一致しており，飽和溶解度の影響を受けた可能性が考えられる。しかし，何故このような違いが生じたのか原因は不明であった。

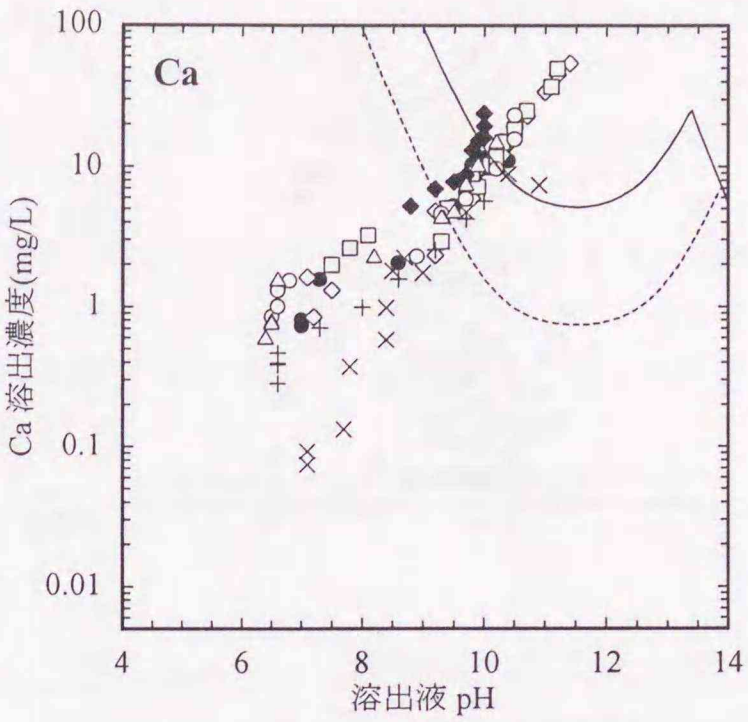
Al（図 7. 19- c）：Al は，pH 7 以上において，pH の上昇に伴い飽和溶解度も上昇する。測定は 97 年試料のみ行ったが，溶出濃度は，ほぼ，飽和溶解度に沿って上昇していることが確認できる。

Fe（図 7. 19- d）：Fe(II) 飽和溶解度曲線は，中性からアルカリ性にかけては pH 12 付近を極小値として低下するが，溶出濃度はこの飽和溶解度曲線をほとんど超過することなく，これに沿うように低下していることがわかる。

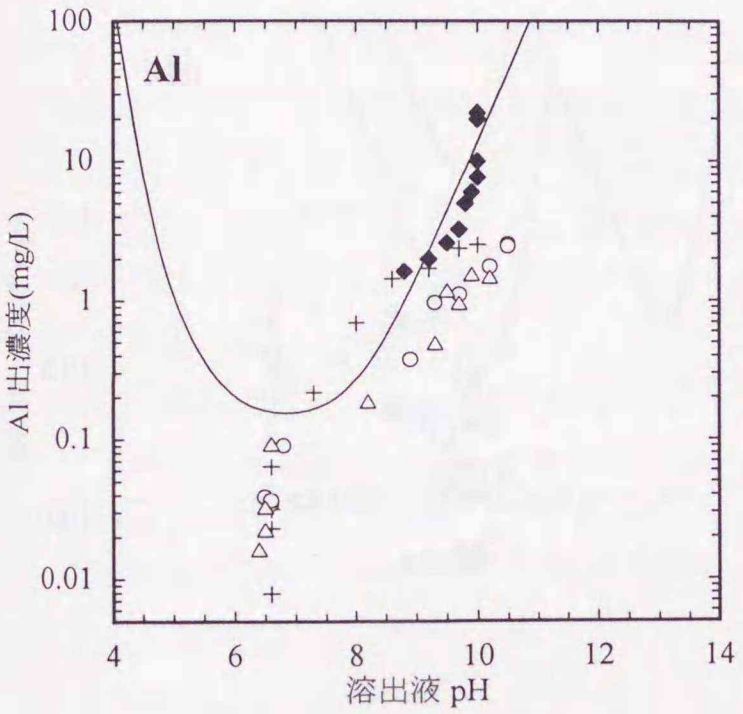
Mg（図 7. 19- e）：溶出濃度は pH 11 前後で溶解度曲線と接近し，それを超過した場合は濃度低下が見られた。



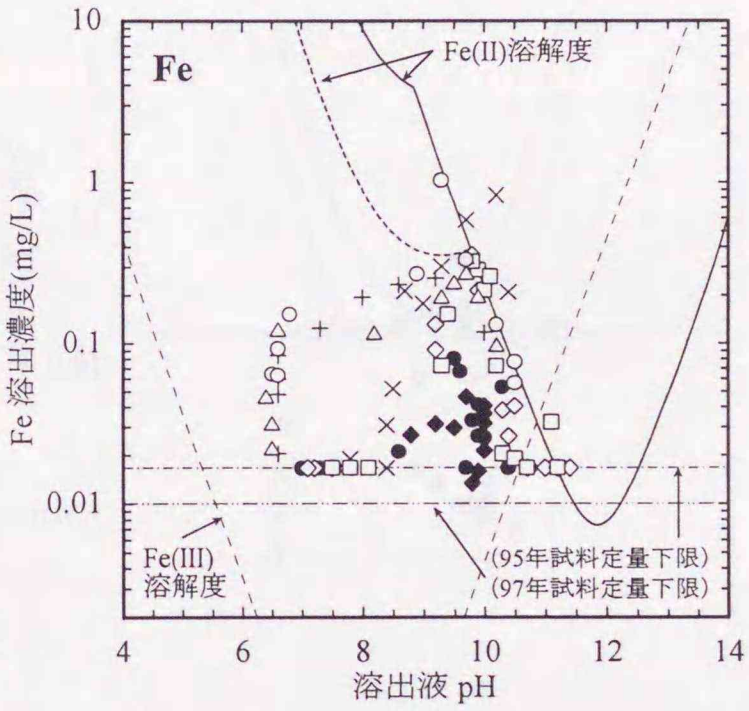
(a)　pHとSi 溶出濃度の関係



(b)　pHとCa溶出濃度の関係



(c)　pHとAl 溶出濃度の関係



(d)　pHとFe溶出濃度の関係

(e)　pHとMg 溶出濃度の関係

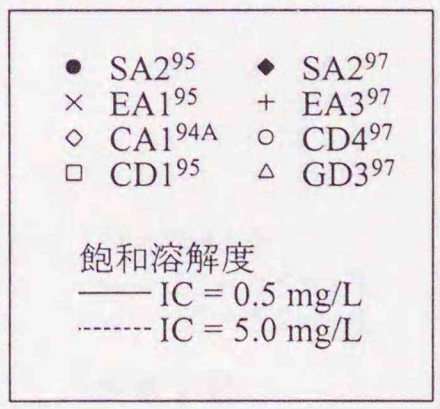
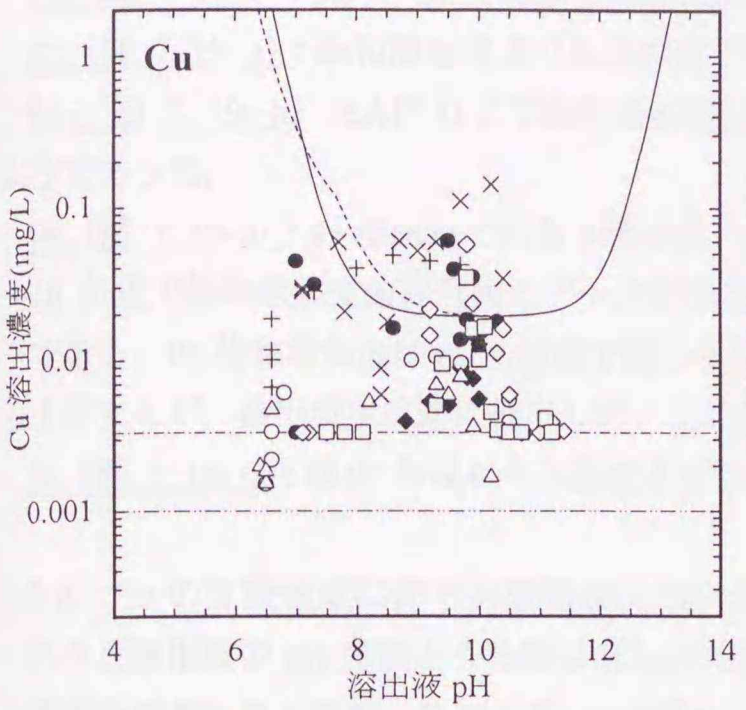
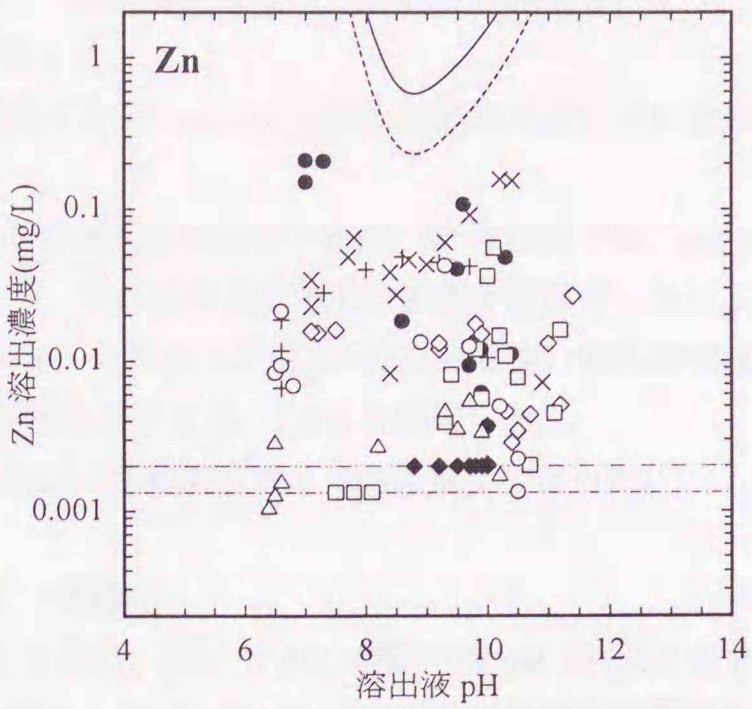


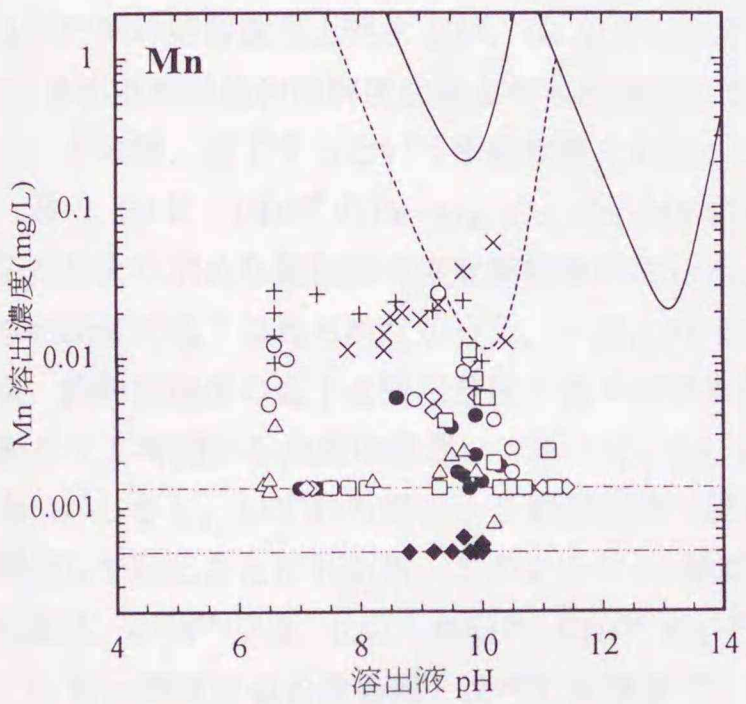
図 7. 19- a ～e　溶出濃度と飽和溶解度の比較（実験 C）



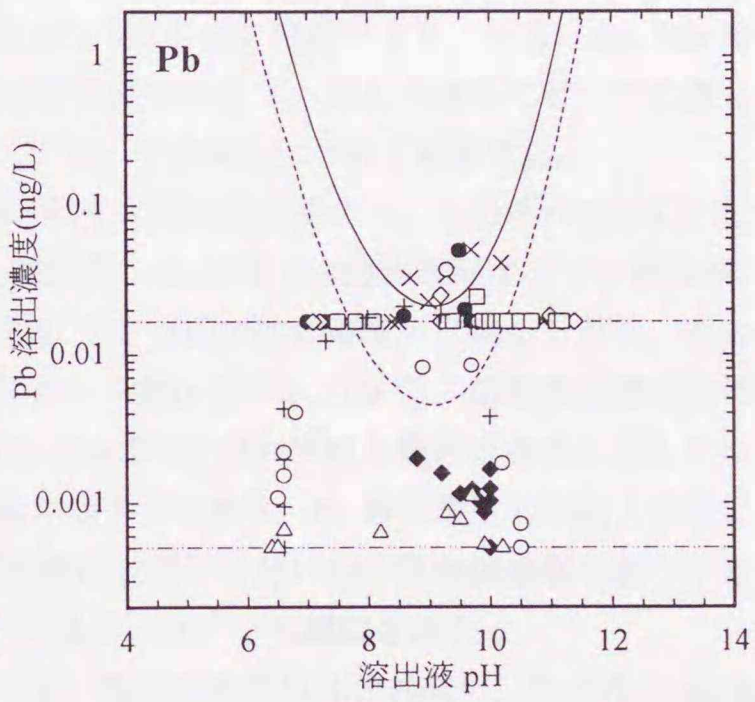
(f)　pHとCu溶出濃度の関係



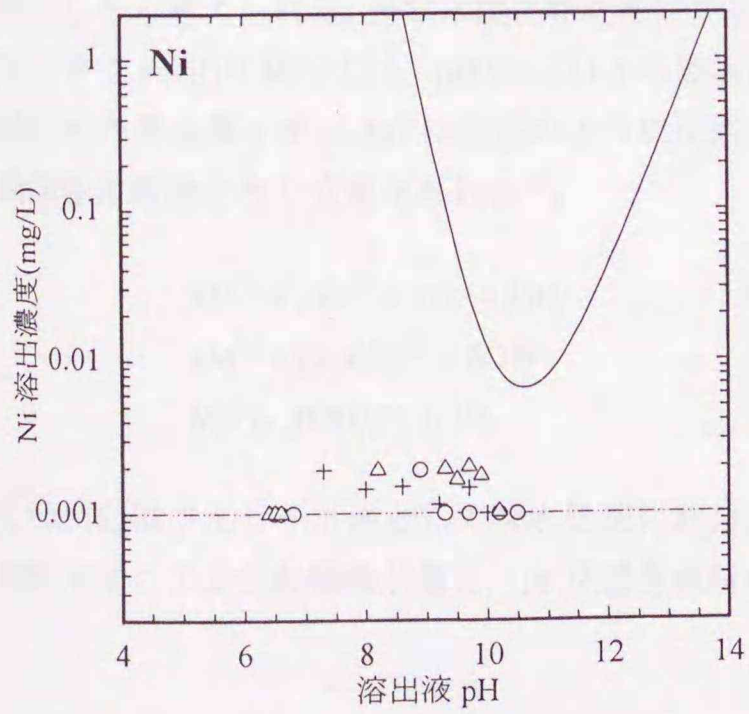
(g)　pHとZn 溶出濃度の関係



(h)　pHとMn溶出濃度の関係



(i)　pHとPb 溶出濃度の関係



(j)　pHとNi溶出濃度の関係

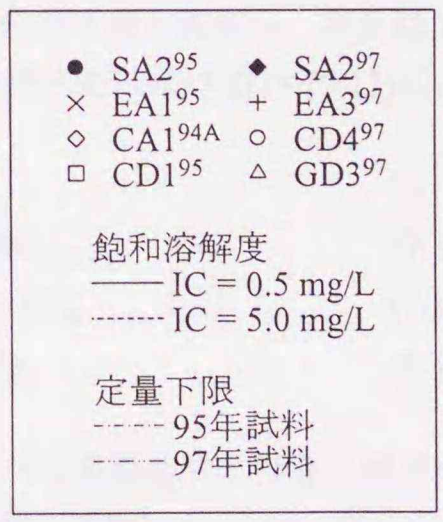


図 7. 19- f ～j　溶出濃度と飽和溶解度の比較（実験 C）

Cu（図 7. 19- f）：pH 8～11 で飽和溶解度は低く，溶出濃度はこれと近い値であった。

Zn（図 7. 19- g）：飽和溶解度よりも低濃度であった。

Mn（図 7. 19- h）：EA1[95]などで飽和溶解度近傍にあるものの，大部分は飽和に達していないようであった。

Pb（図 7. 19- i）：95 年試料で定量下限が高いため傾向は不明であるが，97 年試料では，pH 9～10 付近で飽和溶解度曲線近傍にデータがあるが，それ以外は溶解度の影響を受けていないようである。Pb 飽和溶解度は pH 9 前後で極小となり，それ以上では pH の上昇に伴い飽和溶解度も上昇するが，溶出濃度は逆に低下した。この原因については，7-2-8 で考察した。

Ni（図 7. 19- j）：は 97 年試料のみ測定を行ったが，飽和溶解度よりも低濃度であった。

7-2-8　Fe の沈殿生成に伴う共沈現象について（実験 C）

スラグ溶出液の pH は振とう時間の増加に伴い上昇し，振とう 351 時間では pH 11 以上まで上昇する場合も見られた。このとき pH の変化に伴い，Si, Al, Fe, Mg および Cu は飽和溶解度による溶出濃度の制限を受けている部分が観察された。このうち Si と Al は振とうによる pH の上昇に伴い溶解度も上昇するが，Cu はほぼ横這いで，Fe と Mg は低下する。一方，Zn, Mn や Pb 溶出濃度は飽和溶解度曲線よりも低濃度であるにもかかわらず，振とう途中にピークに達して，その後，低下するという挙動が見られた。ここで，その挙動について考察する。

図 7. 20 に，CD4[97]の Fe, Mg, Cu, Zn, Mn および Pb の溶出濃度変化と，それぞれの pH と IC 実測値より求めた飽和溶解度計算値を示す。Mg は振とう 48 時間では飽和溶解度近くにあるが，溶出濃度の低下は見られなかった。一方，Fe は振とう 3 時間で飽和溶解度に達しており，その後，飽和溶解度の低下と溶出濃度の低下の挙動がよく一致している。Cu は，溶解度曲線近傍で振とう 1 時間から濃度は横這いであった。Zn, Mn および Pb はいずれも飽和溶解度に達していない。しかし，いずれも振とう 3 時間以降で濃度が低下しており，Fe 溶出濃度の挙動と非常に類似していることがわかる。このように Fe 飽和溶解度の低下に伴い他の重金属濃度も低下する現象は，CD4[97]の他，EA1[95], CA1[94A], CD1[95], EA3[97B]および GD3[97]でも観察された。

Fe 溶出濃度は他の重金属と比べて高濃度であるが，飽和溶解度は比較的低い。そのため pH 9～11 前後において飽和溶解度に達しやすく，水酸化物沈殿を溶出液中やスラグ粒子表面などに形成したと考えられる。金属水酸化物沈殿は溶存イオンに影響を与えることが知られている[7)]。その中で Fe(II)に関しては，pH 9.0～11.5 の溶液において水酸化物沈殿を生成し，さらに，Fe と共に他の重金属イオン M^{2+}は次式のように沈殿を生成し，最終的には式(7-11)～(7-13)のように結晶性沈殿物となり安定化される[8)]。

$$xM^{2+} + yFe^{2+} + 2(x+y)OH^- \rightleftharpoons M_xFe_y(OH)_{2(x+y)} \quad (7\text{-}11)$$

$$xM^{2+} + (3-x)Fe^{2+} + 6OH^- \rightleftharpoons M_xFe_{3-x}(OH)_6 \quad (7\text{-}12)$$

$$M_xFe_{3-x}(OH)_6 + 1/2O_2 \rightleftharpoons M_xFe_{3-x}O_4 \quad (7\text{-}13)$$

この反応はフェライト法として排水処理に利用されている。バッチ条件におけるスラグの溶出実験ではこのような機構が働き，Fe 沈殿生成時に他の重金属類も共沈したと考えられる。

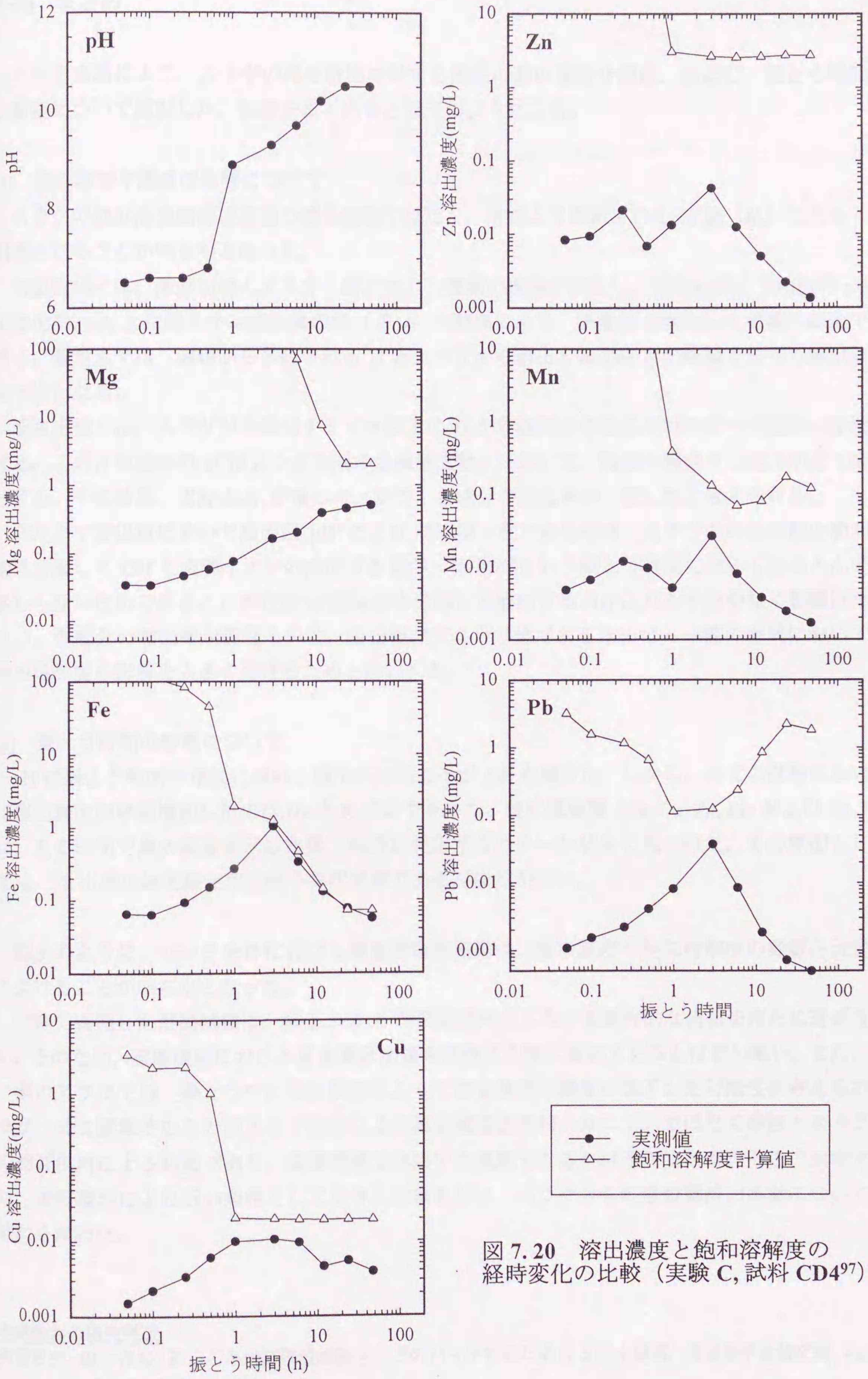


図 7.20　溶出濃度と飽和溶解度の経時変化の比較（実験 C, 試料 CD4[97]）

7−3　まとめ

バッチ実験により，スラグの成分溶出に対する溶媒の酸の種類や濃度，および，振とう時間の影響について検討した。結果をまとめると以下のようになる。

(1)　酸の種類や濃度の影響について

スラグの成分溶出機構は溶媒の酸の種類ではなく，溶媒より供給される H^+量（H_d）に大きく影響されることが明らかとなった。

溶出機構には，酸溶出域とアルカリ溶出域の二種類の機構が存在し，両者は振とう前後の pH の変化や，H_d と金属イオン溶出量の和（ΣM）の関係により，等量点を境にして明確に区別できる。等量点では，溶媒から供給される H^+とスラグから溶出する OH^-とが等量となり，溶出液は中性となる。

酸溶出域では，スラグから溶出する OH^-以上の H^+が溶媒側より供給されてスラグ試料と接触する。このとき過剰の H^+はスラグ表面の金属酸化物と反応して，表面を構成する成分が全て溶出する。その結果，ΣM と H_dが等しく，かつ，各成分の溶出率が一致したと考えられる。

アルカリ溶出域において溶出液 pH と ΣM がほぼ一定であるのは，スラグ中の金属酸化物が加水分解して OH^-と金属イオンの溶出する量が，18 時間という振とう時間においてはほとんど変わらないためである。このとき H^+量は加水分解して溶出する OH^-よりも十分少なく影響は小さい。各成分の溶出率が異なるのは，溶出液がアルカリ性であるために，一部の金属において飽和溶解度の影響を大きく受けるためと思われる。

(2)　振とう時間の影響について

pH は振とう時間の増加に伴い，緩やかではあるが上昇を続けた。しかし，全ての試料において溶出濃度が単調増加したのは Na と K のみであった。特に重金属（Fe, Cu, Zn, Mn および Pb ）は，ある時間で最大濃度を示した後，同時に低下するパターンが多く見られた。その原因としては，Fe 水酸化物沈殿生成に伴う共沈現象である可能性が高い。

以上のように，バッチ条件における重金属溶出機構は，酸の濃度や飽和溶解度の影響を大きく受けることが明らかとなった。

前章で実施した溶出試験は，振とう後 6 時間経過時点における断片的な情報を得たに過ぎない。そのため，実際環境における重金属溶出量を評価する際に適切であるとは言い難い。また，一部のスラグでは，振とう中に共沈現象によって重金属溶出濃度の低下した可能性が考えられるが，共沈現象そのものはスラグ自体による重金属溶出抑制メカニズムではなく溶液とスラグの相互作用による結果であり，実際環境で作用する現象であるかは不明である。そこで次章では，実際環境により近い条件としてカラム実験を行い，スラグからの重金属溶出挙動について検討を重ねた。

本章内容の研究発表

肴倉宏史，田中信寿：都市ごみ焼却残渣溶融スラグのバッチ実験における溶出機構，廃棄物学会論文誌，Vol. 9，No. 1，pp.11-19 (1998)

肴倉宏史, 田中信寿：焼却灰・都市ごみ溶融スラグの成分溶出機構に関する研究, 廃棄物学会第 7 回研究発表会講演論文集, pp.508-510, 福岡市 (1996)

参考文献

1) 金井栄一，島健，亀屋隆志，桃井清至；廃棄物溶融スラグの溶出試験方法と金属の溶出特性，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 454-456 (1995)
2) 桃井清至，小松俊哉，佐藤友香，重本幹成，島村慎，亀屋隆志；廃棄物溶融スラグの金属溶出機構に関する考察，土木学会第 53 回年次学術講演会概要集 VII，pp. 140-141 (1998)
3) 白子定治，曽山照明，篠崎かおり；スラグ粒子径の溶出特性に及ぼす影響について，第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 471-473 (1998)
4) R. A.デイ Jr.・ A. L.アンダーウッド共著, 鳥居泰男・康智三共訳:定量分析化学改訂版, 培風館, p. 486-487 （1982）
5) 八田直樹，高橋洋一，板谷真積，水谷聡，酒井伸一；溶融スラグからの重金属の溶出特性，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 695-698 (1997)
6) 八田直樹，高橋洋一，板谷真積；溶融スラグからの重金属の溶出特性（その 2），第 9 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 477-480 (1998)
7) W.スタム・ J. J.モーガン著，安部喜也・半谷高久訳：一般水質化学，共立出版，p. 444 （1974）
8) 神保元，竹中伸也：溶融飛灰のフェライト化処理，第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 444-446 （1995）
9) 廃棄物研究財団編：特別管理一般廃棄物ばいじん処理マニュアル，p. 31-44 (1993)

第 8 章　カラム実験による廃棄物溶融スラグからの重金属溶出挙動と長期溶出量評価に関する研究

前章のバッチ型溶出実験結果より，スラグ中の重金属溶出現象は，スラグ中のアルカリ金属含有量，溶媒からの水素イオン供給量，飽和溶解度やそれに伴う共沈などの，固相（スラグ）と液相との相互作用の影響を受けることが明らかとなった。

ただし実際環境では，一度に接触する溶媒量は液固比 10 L/kg のバッチ実験と比べて少なく，また，降雨浸透等により溶媒は交換される。そのため，バッチ条件で観察された共沈現象のような機構がそのまま働くかは不明である。また，長期間溶媒に晒されることにより表面や内部の性状も変化する可能性がある。そのため，より実際環境に近い条件において溶出挙動を捉えておくことが必要である。

実際環境を模擬して溶出挙動を調べた研究としては，篠原ら[1]または立薗ら[2]による屋外ライシメータ実験，または，曽山らによる長期浸漬実験[3]などがある。いずれの研究においても特に問題となる重金属溶出は認められなかったが，その要因については十分検討されていない。

そこで本章では，より実際環境に近い条件下での重金属溶出挙動を明らかにして，スラグからの長期的な重金属溶出量を評価するために，カラム実験を行った。

8−1　試料および実験方法

(1)　試料

97 年試料より $SA2^{97}$（表面溶融），$EA3^{97B}$（アーク溶融），$CD4^{97}$（コークスベッド溶融）および $GD3^{97}$（ガス化・旋回流溶融）の 4 検体を用いた。実験に際して試料の前処理として，乾燥後 0.5〜5.6mm に粒度調整を行っている。

(2)　実験方法

実験装置は図 4.1 と同じ外形のものを使用した。内径 50 mm のアクリル製カラムにスラグ 300 g を充填し（充填高さ 10〜11 cm），所定の日数間隔で，事前にカラム全体の重量を測定後に，シリンジを用いてカラム上部より均等になるように散水を行い，下部より流出液を採取した。流出は 30 分程度で完全に停止した。

実験条件の一覧を表 8.1 に示す。基本条件として，蒸留水 200 mL を 7 日間隔で散水した（条件名 EW07：通算 27 回散水）。このうち散水頻度（EW21：通算 6 回散水，EW02：通算 11 回散

表 **8.1**　カラム散水条件と通算散水回数

条件名	条件呼称	散水量 (mL)	溶媒	散水間隔 (日)	通算散水回数
基本設定	EW07	200	蒸留水	7	27
散水間隔変更	EW02	200	蒸留水	2	11
	EW21	200	蒸留水	21	6
溶媒変更	EH07	200	pH3.0希硝酸	7	15
散水量変更	RW07	26〜44*	蒸留水	7	15

* 初回のみ 200 mL，二回目より SA2: 28 mL, EA3: 44 mL, CD4: 38 mL, GD3: 26 mL

水)，散水量（RW07：通算 15 回散水)，および溶媒（EH07：通算 15 回散水）を変更して，1 試料につき計 5 条件のカラムを用意して実験を行った。それぞれの条件変更の目的を以下に述べる。

1. 散水頻度：溶媒の散水頻度を変えることにより，通水速度を調整し，各成分の溶出速度に対する影響を見る。

2. 散水量：溶媒の通水速度を変えるもう一つの方法として，散水量を減らしてその影響を調べる。

3. 溶媒：前章で明らかにしたように，スラグの溶出機構は 2 種類存在するが，基本条件（蒸留水散水）はアルカリ溶出域を想定している。そこで酸性雨の降水による酸溶出域を想定して，pH 3.0 の硝酸溶液を散水し，溶出速度や機構に対する酸の影響を見る。

散水後，次回の散水までの間はカラム上部をアルミ箔を軽くかぶせ CO_2 ガスの溶け込みを可能とした。

採取した流出液は 0.45 μm メンブランでろ過し，各種項目について測定を行った。　測定項目と分析方法は，前章 97 年試料の場合と共通である。

8−2　結果と考察

8-2-1　流出濃度変化

図 8. 1〜8. 4 に流出濃度変化を示す。定量下限以下のデータは除外し，図中右端にそれぞれの定量下限値を示した。ただし IC と Fe は，定量下限以下で測定されたデータを参考としてそのまま示した。以下に，スラグごとに変化の特徴などについて述べる。

(1)　SA2（図 8. 1- a〜d）

図 8. 1- a に，基本条件である EW07 の流出濃度と pH の変化を示す。

pH は次第に低下したが，その傾きは次第に緩やかになり，散水 8 回目以降は pH 7.0 前後で推移した。IC は 2 mg/L 前後でほぼ一定であった。陰イオン Cl^-, SO_4^{2-}は速やかに低下し散水 10 回目前後より定量下限以下となった。なお条件 EW07 において Cl^- と SO_4^{2-}の低下傾向が確認されたスラグは SA2 のみであった。

Si は 0.5 mg/L 前後でほぼ一定であった。Al は濃度低下が最も顕著に現れ，散水 1 回目の 10 mg/L から散水 15 回目前後には 0.05 mg/L まで低下した。Ca, Na および K は散水開始から緩やかに減少したが，濃度の減少幅は 1/10 程度と小さく，散水 10 回目前後よりほぼ一定となった。Mg は散水 15 回目頃まで次第に増加し，その後 0.2 mg/L 前後で一定となった。

重金属では Fe, Cu, Mn および Ni がほぼ毎回検出された。このうち Fe, Cu および Mn はそれぞれ 0.03, 0.002 および 0.001mg/L 前後のほぼ一定濃度で推移した。Ni は散水 14 回目まで次第に増加し 0.01 mg/L 近くに達した。Pb は定量下限以下の場合が多いが，実験を通してしばしば検出された。Zn は不検出であった（定量下限 0.002 mg/L)。

通水速度を変えた EW02, EW21（図 8. 1- b）および RW07（図 8. 1- c）について見ると，流出濃度は異なるものの，変化の傾向はほぼ同様であった。なお RW07 では Pb もほぼ連続的に検出され，低下傾向が確認された。

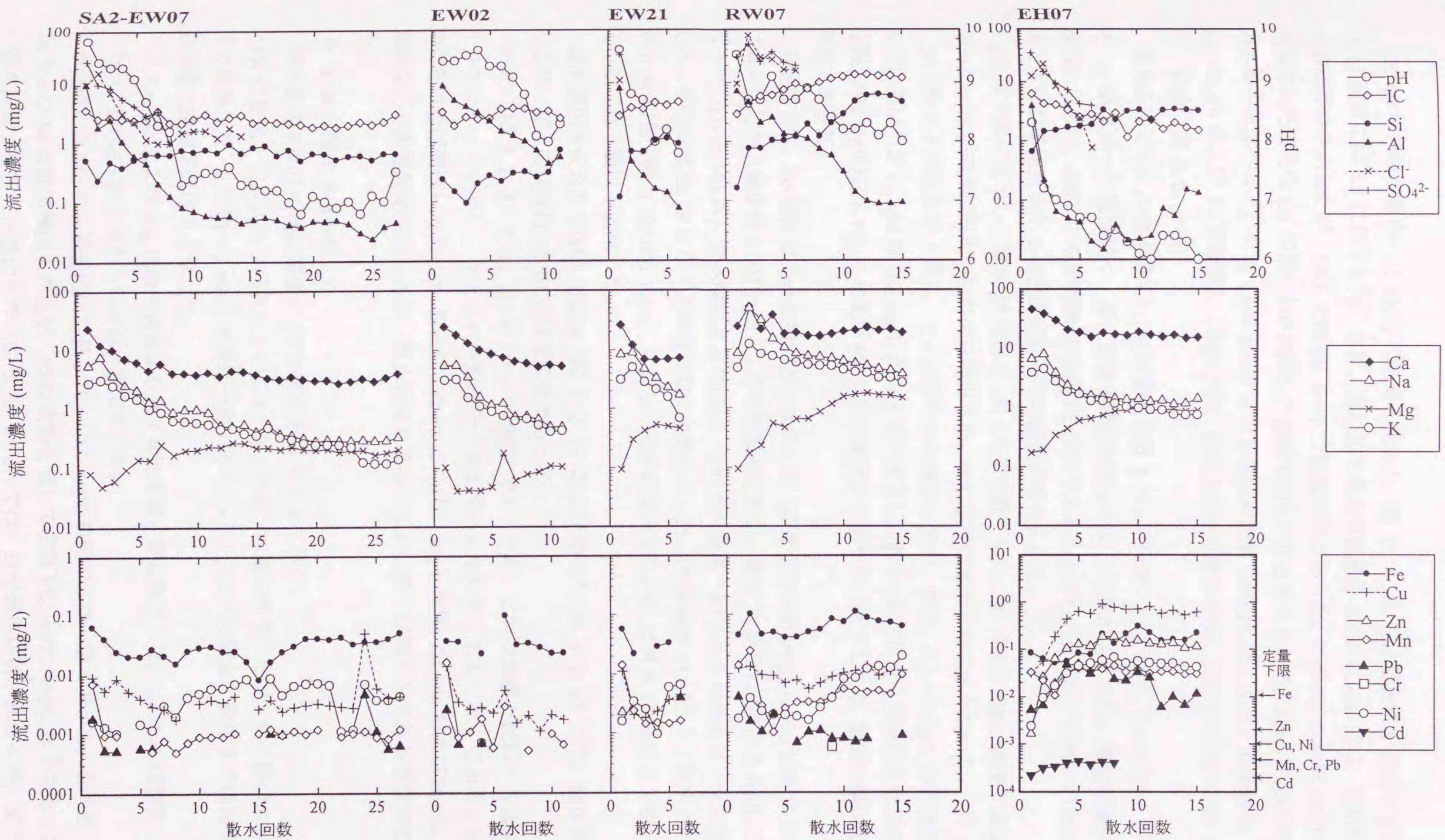


図 8.1　SA2 流出濃度変化

(Feは定量下限以下のデータも参考値として示した)

pH 3.0 の硝酸を散水した EH07 の結果を見ると（図 8. 1- d），pH は散水 1 回目の 8.3 から散水 15 回目には 6.0 に低下した。なお，次に述べるように条件 EH07 においては，他の試料の流出液は酸性を示したが，SA2 では pH 6〜7 でほぼ中性であった。これは，6-4 節 SEM-EDX で観察された偏在性 Ca が速やかに溶解したためではないかと考えられる。EH07 の結果を蒸留水散水条件と比べると，Si と Ca は EW07 よりも数倍高濃度で溶出した。また，重金属も，Fe, Cu, Zn, Mn, Pb および Ni が継続して検出され，散水 5 回目以降からは，変化は横這いとなった。

(2) EA3（図 8. 2- a〜d）

散水条件 EW07 の流出濃度と pH の変化を図 8. 2- a に示す。EA3 では，他の試料と比べて pH と Ca 濃度が一桁程度低く，逆に重金属濃度が高いという特徴が見られた。重金属濃度が高い原因としては，EA3 のみが破砕処理された試料であることから，6-4 節で観察された破砕によると思われる破断面からの溶出が進んだ可能性が考えられる。

pH は次第に低下し，散水 25 回目で pH 6.0 まで低下した。IC は 0.5 mg/L 前後でほぼ一定であった。Cl^-, SO_4^{2-}は散水 1 回目のみ検出され，それ以後は定量下限以下となった。

Si は散水 3 回目まで上昇し，その後緩やかに減少したが，終始，0.1〜1 mg/L の範囲にあり，変化の幅は小さい。Al は 0.2 mg/L から次第に低下し，散水 24 回目より不検出となった（定量下限 0.002 mg/L）。Ca, Na, K および Mg は散水開始より緩やかに低下したが，濃度の減少幅は 1/10 程度であった。

重金属では，Fe はほとんど検出されなかった（定量下限 0.01 mg/L）。Cu は散水 1〜4 回目は減少したが（最小値 0.004 mg/L），その後増加に転じ，散水 20 回目には約 0.2 mg/L で最大となった。Zn と Mn は，散水開始より増加し，それぞれ散水 7 回目と 5 回目をピークに減少に転じた。その後は Ca や K などと非常に似た挙動を示した。Pb は散水 13 回目より検出され始め，散水 24 回目で最大（0.006 mg/L）に達し，その後減少した。Ni は散水 15 回目まで検出され，その後定量下限以下となった。

通水速度を変えた EW02, EW21（図 8. 2- b）および RW07（図 8. 2- c）では，流出濃度は異なるが，変化の傾向は EW07 とほぼ同様であった。

EH07（図 8. 2- d）では，pH は 3〜5 の弱酸性であったが，これは溶媒と試料との接触時間が十分でなかったために，加えられた酸がそのまま流出した結果であると考えられる。Si や Al の変化はほぼ横這いであった。重金属では Fe と Cu は 1 mg/L 前後，Zn, Mn および Pb は 0.1 mg/L 前後などの高濃度で溶出したが，散水回数を重ねるごとに変化は緩やかであるが次第に減少した。

(3) CD4（図 8. 3- a〜d）

散水条件 EW07 の流出濃度と pH の変化を図 8. 3- a に示す。

pH は散水 1 回目から 2 回目にかけて 9.6 から 7.8 へ急激に低下したが，その後は 6.5〜7.5 の間で推移した。IC は 1〜2 mg/L でほぼ一定であった。Cl^-, SO_4^{2-}は散水 4 回目まで検出され，それ以後は定量下限以下となった。

Si, Ca, Al および Mg は散水開始より終了までほぼ一定に推移した。Na と K は緩やかに低下したが，散水 15 回目頃からはほぼ一定であった。

重金属では Mn のみ連続的に定量され，0.003 mg/L 前後でほぼ一定であった。その他，Fe, Cu, Zn および Ni は数回検出されたが，Pb は実験を通して定量下限 0.0005 mg/L 以下であった。

通水速度を変更した他の条件（図 8. 3- b〜c）では，流出濃度は若干異なるが，変化の傾向

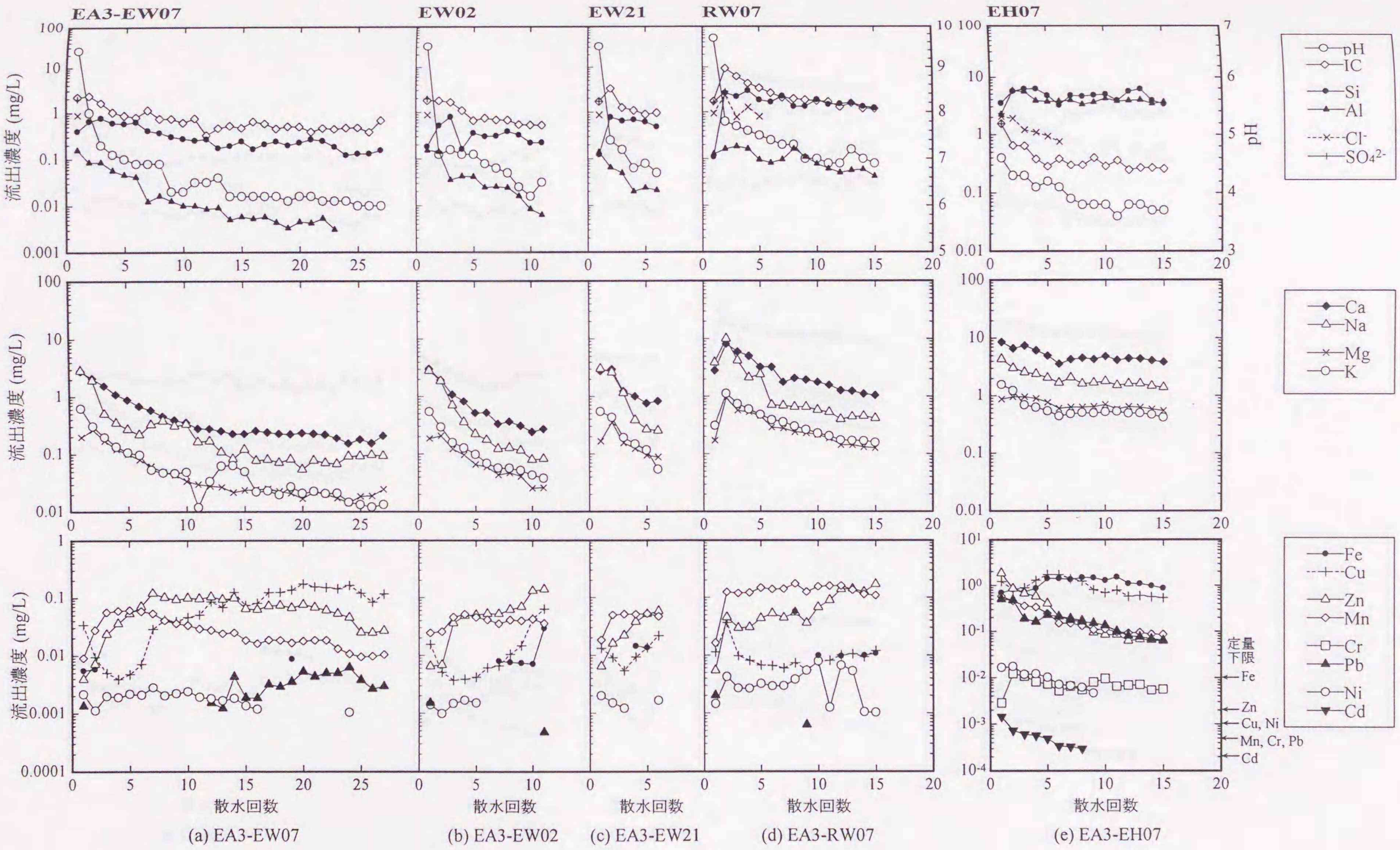


図 8.2　EA3 流出濃度変化

（Feは定量下限以下のデータも参考値として示した）

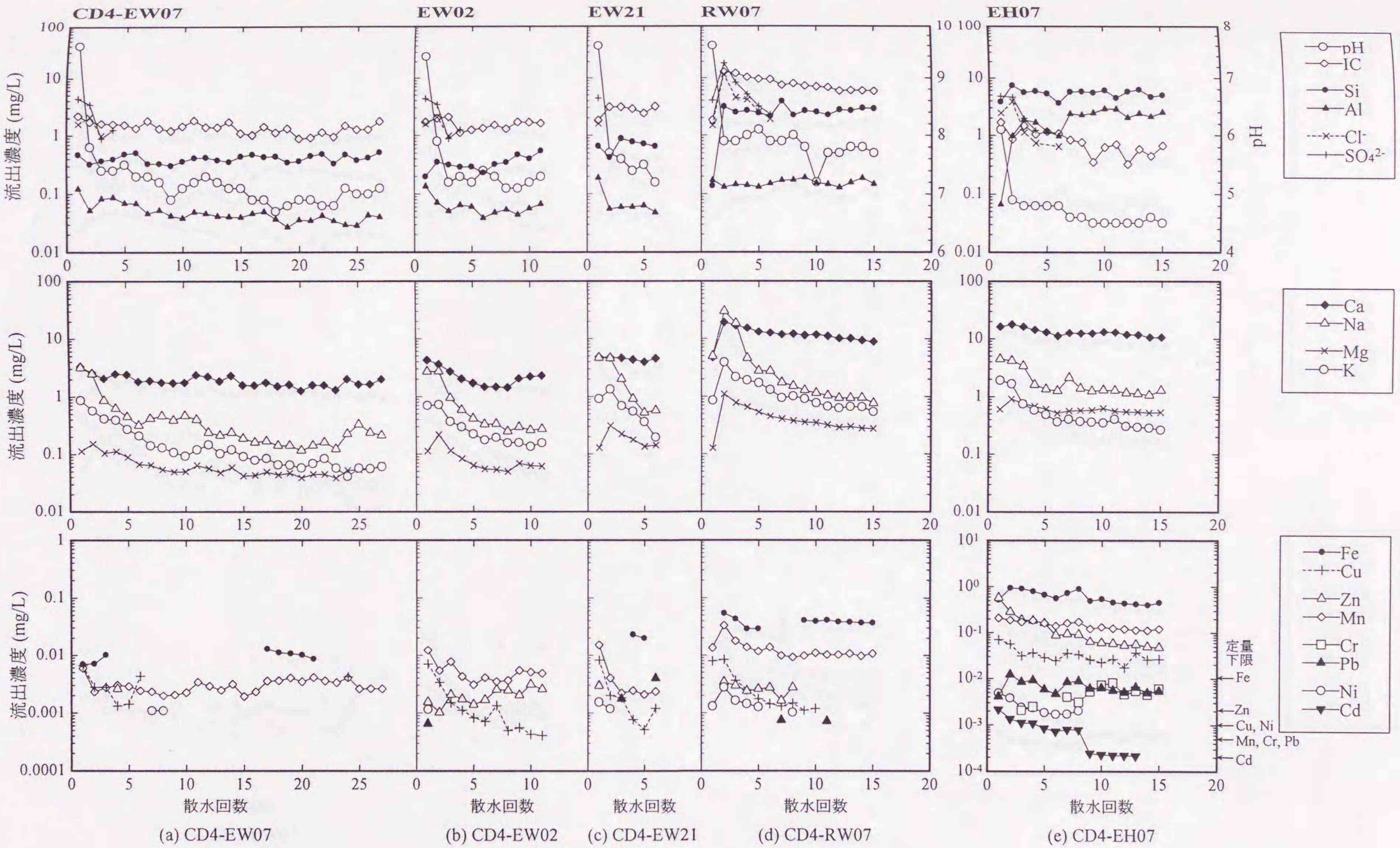


図 8.3　CD4 流出濃度変化

(Feは定量下限以下のデータも参考値として示した)

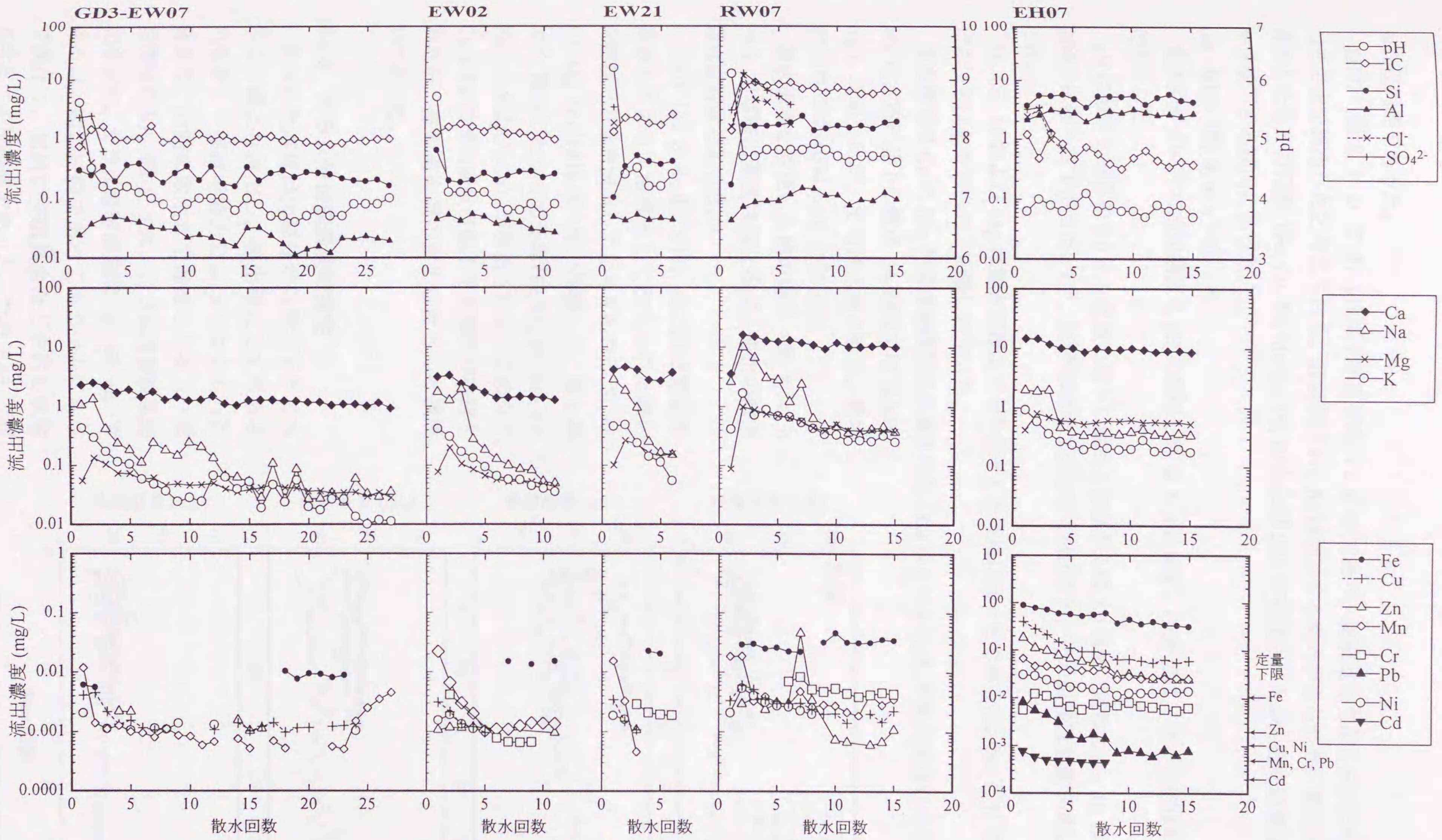


図 8. 4　GD3 流出濃度変化

(Feは定量下限以下のデータも参考値として示した)

はほぼ同様であった。

EH07（図 8. 3- d）では，pH は 1 回目を除いて 4～5 であり，溶媒として加えられた酸の一部はそのまま流出したと考えられる。Si は横這い，Al は増加する傾向が見られた。重金属では，測定した全ての元素（Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, Ni および Cd）が検出されたが，変化は横這いからやや低下する傾向にあった。

(4) GD3（図 8. 4- a～d）

散水条件 EW07 の流出濃度と pH の変化を図 8. 4- a に示す。GD3 では，CD4 とほぼ同様の変化を示した。

pH は散水 1 回目の 8.6 より急激に低下し散水 3 回目からは 7.0 前後で推移した。IC は 1 mg/L 前後でほぼ一定であった。Cl^-，SO_4^{2-}は散水 2 回目まで検出され，それ以後は定量下限以下となった。

Si, Ca, Al および Mg は散水初期よりやや低下した後はほぼ一定であった。Na と K は，多少ばらつきはあるものの，次第に低下した。

重金属では Cu と Mn がほぼ連続的に定量された。Cu は 0.001 mg/L 前後で横這いであった。Mn は次第に低下し散水 24 回目では 0.0005 mg/L であったが，その後上昇に転じ，散水 27 回目では 0.004 mg/L となった。

通水速度を変更した他の条件（図 8. 4- b～c）では流出濃度は異なるが，変化の傾向はほぼ同様であった。

EH07（図 8. 4- d）では，pH は 3.8 前後を推移しており，溶媒として加えられた酸の一部はそのまま流出したと考えられる。Si, Al, Ca, Mg などはほぼ一定で推移した。重金属では，測定した全ての元素（Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, Ni および Cd）が検出された。このうち Cu と Pb の流出濃度は低下する傾向が確認されたが，他の重金属の変化はほとんど横這いであった。

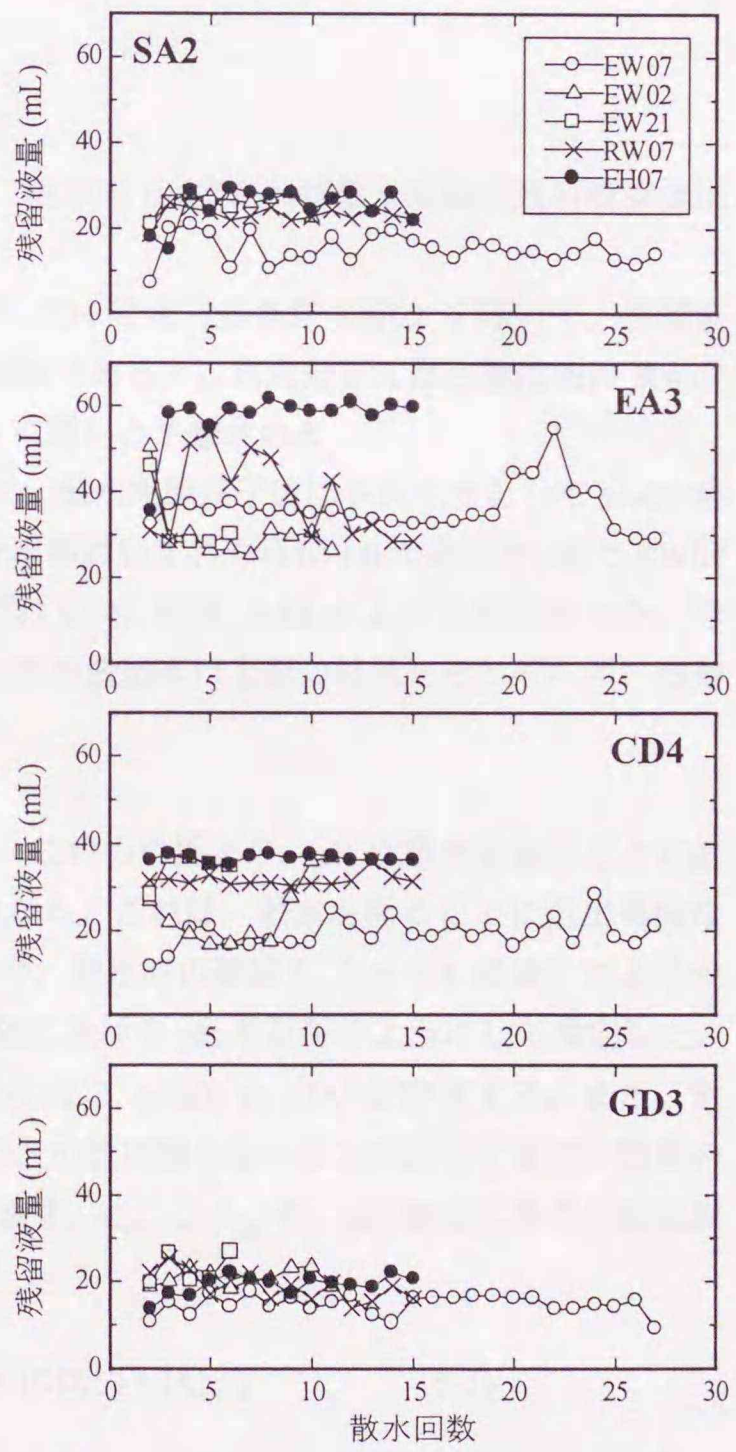


図 8. 5　カラム残留液量変化

8-2-2　カラム残留液濃度の推定

散水した溶媒は大部分が自然流下してカラム下部より流出し，流出液として採取されるが，一部は毛管力によってカラム内に留まり，次回の散水まで保持される（一部は蒸発する）。図 8. 5 に，カラム残留液量変化を示す。カラム残留液量は 10～60 mL であるが，同じ試料であってもカラムによって異なり，試料の充填具合などを同じ状態にすることは困難であった。なお EA3 で残

留液量が比較的高いのは破砕処理後の試料であり微細粒径が多く含まれるためと思われる。

散水間隔は最短でも 2 日間であり，1 回の散水時における流出は 30 分程度で完全に停止するのに比べて，十分長い。したがって，溶出メカニズムを検討する際には，カラム残留液の状態，例えば pH，各成分のカラム残留液溶出濃度，および，飽和溶解度の変化等を捉えることが必要である。これは，次回散水までの間に，スラグ中の重金属やアルカリ金属は，カラム残留液側へ，ある溶出速度で溶出するが，残留液中で飽和溶解度に達すると，濃度はそれ以上上昇しなくなることが予想されるためである。そこで次に述べる方法により，カラム残留液濃度等の推定を行った。

(1) 洗出率の測定

散水直前の残留液と散水後の流出水の体積とある溶質の濃度をそれぞれ V_{res}, C_{res} および V_{out}, C_{out} とすると，次の関係が成り立つ。

$$f C_{res} V_{res} = C_{out} V_{out} \qquad (8\text{-}1)$$

ここで f は洗出率で，残留液中の溶質のうち散水によって流出する割合を示す。式(8-1)より

$$C_{res} = \frac{V_{out}}{f V_{res}} C_{out} \qquad (8\text{-}2)$$

よって，例えば残留液量 20 mL，散水量 200 mL，洗出率 1.0 であれば散水直前の残留液濃度は散水後の流出液濃度の 10 倍となる。

図 8. 5 のカラム残留液量の変化を見ると，試料 CD4 における条件 EW02 を除いて，残留液量は実験を通してほぼ一定で，最大でも 60 mL 程度である。これに対して散水量は条件 RW07 を除いて 200 mL と多量であるので，洗出率は 1.0 に近いと予想される。

そこで EW07 と RW07 のカラム計 8 本を対象に，散水実験終了後にトレーサとして NaCl 溶液を所定量散水し洗出率を求めた結果，EW07 の洗出率はいずれもほぼ 1.0 であった。また RW07 の洗出率は，SA2, EA3, CD4 および GD3 でそれぞれ 0.54，0.58，0.84 および 0.74 であった。そこで散水量 200 mL の条件では洗出率 1.0 を，RW07 の洗出率は上記の結果をそれぞれ用い残留液濃度を推定した。

(2) 残留液 pH の推定

図 8. 1～8. 4 には流出液 pH の変化を示したが，これらの図より，pH は散水を経るごとに低下後，中性付近でほぼ一定となっていることがわかる。これは，散水を経るごとに溶出可能な OH^- が減少し，残留液への大気中 CO_2 のとけ込みや，散水時の蒸留水（pH 5.6 前後）による中和の影響が現れたためと考えられる。そこで残留液における pH を以下のようにして推定した。

蒸留水中には H^+, OH^- および IC 由来の陰イオンとして HCO_3^- と CO_3^{2-} が存在する。また，散水直前の残留液中には H^+, OH^-, HCO_3^- および CO_3^{2-} の他に様々なイオンが存在するが，簡単のため，残りの陽イオンを C_{res}^+，陰イオンを A_{res}^- と表す。C_{res}^+ と A_{res}^- の，pH 変化に伴う反応は無いと仮定する。イオン収支より次式が成り立つ。

$$[H^+] + [C_{res}^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [A_{res}^-] \qquad (8\text{-}3)$$

ここで

$$d_{res} = [C_{res}^{+}] - [A_{res}^{-}] \qquad (8\text{-}4)$$

とおく。$[H^+]$と$[OH^-]$は pH の関数であり，$[HCO_3^-]$と$[CO_3^{2-}]$は pH と IC の関数である（付録中，式(a-18), (a-20), (a-27)および(a-28)参照）。次に，残留液に蒸留水を散水後の流出液について考える。流出液についても式(8-3)は成り立つ。また，

$$d_{res} = \frac{V_{out}}{fV_{res}} ([C_{res}^{+}] - [A_{res}^{-}]) \qquad (8\text{-}5)$$

が成り立つ。式(8-4)と(8-5)を式(8-3)に代入して

$$d_{res} = \frac{V_{out}}{fV_{res}} ([H^+] - [OH^-] - [HCO_3^-] - [CO_3^{2-}]) \qquad (8\text{-}6)$$

よって流出水の pH と IC を実測することにより d_{res} が求まる。また残留液の IC 濃度 IC_{res} は，散水による揮散や沈殿生成の影響を無視できると仮定すると次式が成り立つ。

$$IC_{res} = \frac{1}{fV_{res}} (IC_{out}V_{out} - IC_{dis}V_{dis}) \qquad (8\text{-}7)$$

ここで IC_{out} と IC_{dis} はそれぞれ流出水と散水蒸留水中の IC 濃度を表す。以上より，残留液についての式(8-3)は，pH のみの関数となるので，式(8-3)を解くことによって pH が求まる。この方法による計算例として，図 8. 6 に蒸留水の pH と IC がそれぞれ 5.6 と 0.16 mg/L の場合の流出液 pH と残留液 pH との関係を示す。流出液 IC 濃度が低いほど，散水による pH 変化は大きいことがわかる。これは，IC 成分が式(a-21)や(a-22)などの反応によって pH 変化を緩衝するためである。図 8. 7 に実測値より求めたカラム残留液 pH 推定結果を示す（散水条件 EW07, EW02, EW21, RW07）。計算においては，蒸留水 pH は実測値より 5.6, 蒸留水 IC 濃度は飽和濃度 0.16 mg/L（実測では定量下限 1.0 mg/L 以下となるため）とした。図より，カラム残留液 pH 推定値は 7～9 に集中していることがわかる。なお流出液 IC 濃度については，定量下限 1.0 mg/L 前後のデータもそのまま使用したため，多少の誤差が含まれていると思われる。また，硝酸散水を行った，

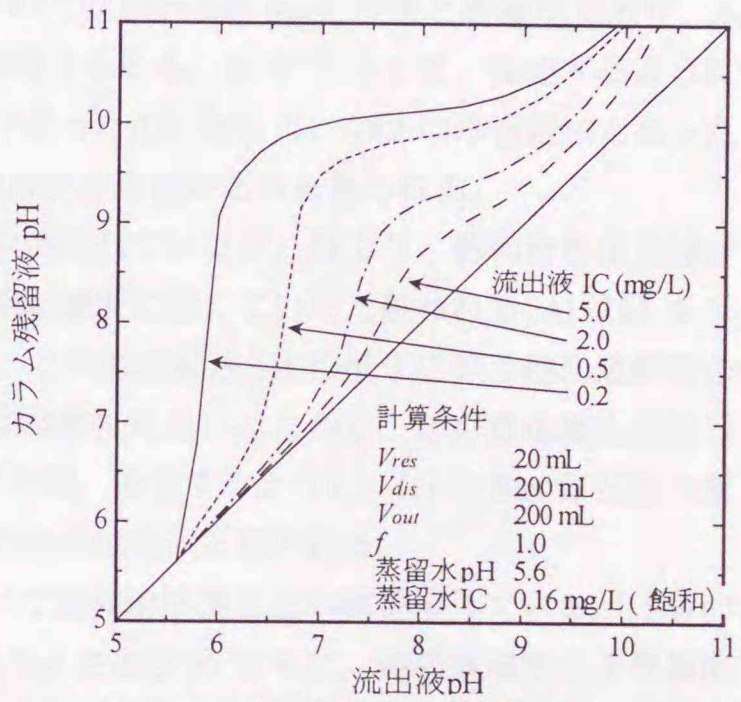


図 8. 6　流出液 pH と残留液 pH の関係

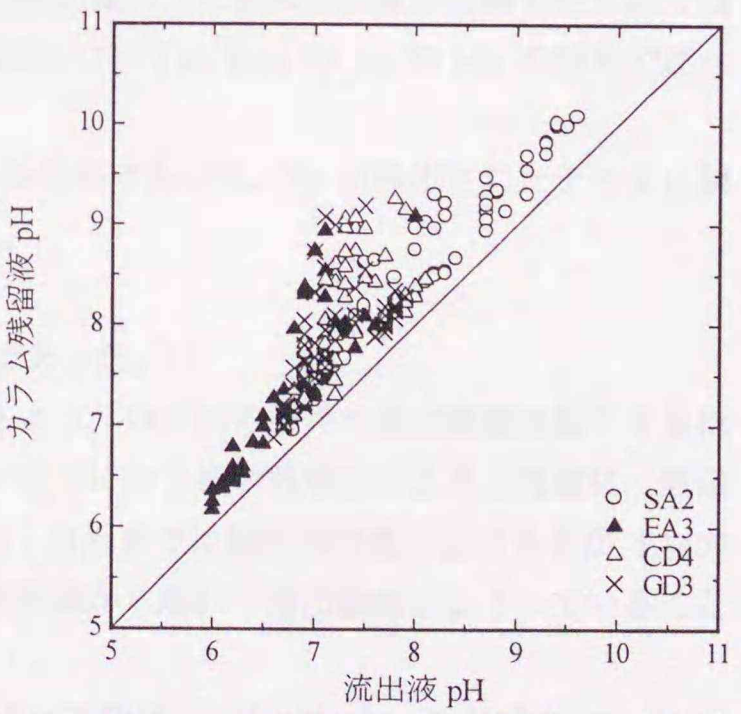


図 8. 7　流出液 pH と残留液 pH の関係（実測値計算結果）

散水条件 EH07 については，酸溶出域では H^+はスラグ表面と直接反応するために（前章 7-2-3～4 参照），流出液のデータを元に残留液 pH を推定することは困難であるため検討の対象外とした。

8-2-3 残留液濃度と飽和溶解度曲線との比較

図 8. 8～8. 11 に，残留液 pH と各金属の残留液溶出濃度の関係を示す。図には，Me^{n+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度曲線を併せて示した（IC 濃度 5 または 20 mg/L とした）。なお残留液のイオン強度は 0.01 mol/L 以下と低いため活量係数によるデータの補正は行っていない。定量下限以下のデータは除外した。また上述の理由より，EH07 のデータは検討の対象外とした。

以下にそれぞれのスラグについて，飽和溶解度曲線との関係を述べる。

(1) SA2（図 8. 8）

カラム残留液の推定 pH 範囲は 7.0～10.0 の範囲であった。

Si と Ca は飽和溶解度曲線を超過した。Ca については 50～100 mg/L 前後と高濃度であり，2-4 節で述べたような過飽和状態にあった可能性が考えられる。Si については，後述するように他の 3 試料では Si は飽和溶解度付近の溶出濃度であったのに対して，SA2 のみ過飽和となったことから，SiO_2 を含む錯イオンの生成について検討する必要があると思われる。

Al, Fe および Cu はいずれの条件でもほぼ毎回検出されているが，図より，飽和溶解度曲線付近にデータが示されていることから，残留液中で飽和濃度に達していたと思われる。Al は図 8. 1-a において溶出濃度の低下が最も顕著に表れたが，これは残留液 pH の低下に伴う飽和溶解度の低下の影響であったことがわかる。また Fe は飽和溶解度に近いことから，他の重金属も共沈した可能性が考えられる。ただし，SA2 以外のスラグは，後述するように，Cu や Mn など他の重金属が Fe よりも高濃度で溶出しており共沈した可能性は低いと思われる。

Mg, Mn および Ni の溶出濃度は pH 9～10 において飽和溶解度に近い値を示しているが，EW07 ではその後 pH 7 前後まで低下するのに伴い，Mg, Mn および Ni ともに，飽和溶解度の上昇傾向から離れてほぼ一定の濃度で推移している（図 8. 1- a からも，Mg や Ni の溶出濃度変化は，散水開始より上昇傾向を示し，後にほぼ横這いに推移していることがわかる）。これは，スラグから水相（残留液）への，散水間隔 1 週間あたりの溶出量以上に飽和溶解度が上昇したためではないかと思われる。この状態がさらに継続した場合については EA3 の Zn や Mn の結果で述べる。

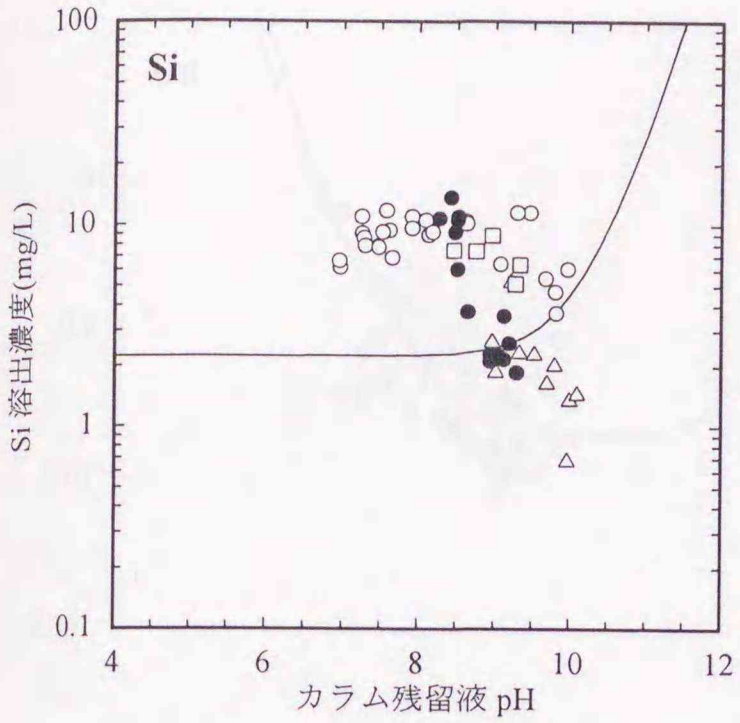
その他，Zn は RW07 でわずかに検出されているのみであった。Pb は検出されたデータに関しては飽和溶解度に近い濃度であることがわかる。

(2) EA3（図 8. 9）

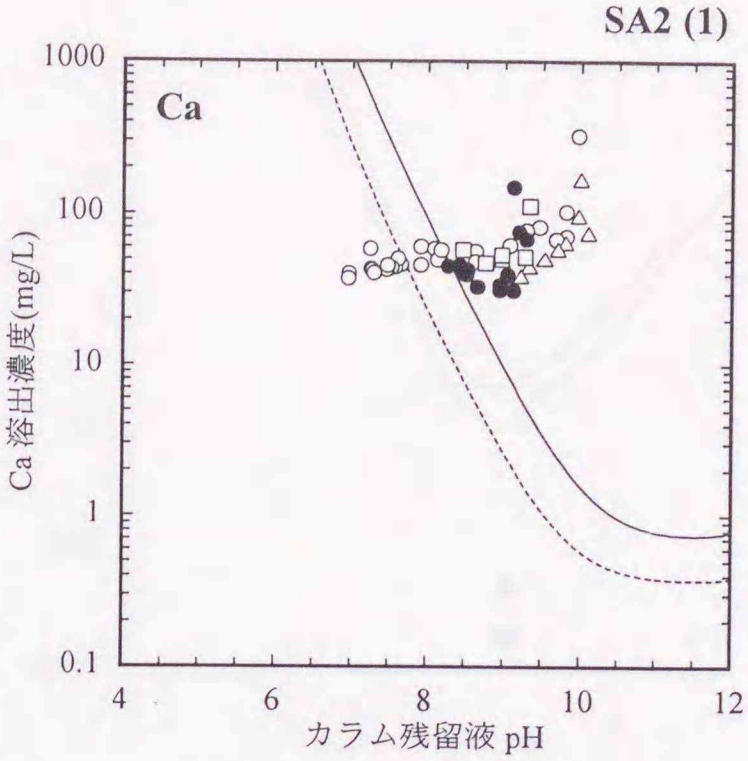
カラム残留液の推定 pH 範囲は 6.0～9.0 の範囲であった。

Si は飽和溶解度に近い濃度であったが，図 8. 2 より，いずれの条件も溶出濃度は低下する傾向が見られる。また Ca と Mg に関しても，pH の低下に伴う飽和溶解度の上昇とは逆に，溶出濃度は低下していることがわかる。Al は残留液 pH 7 付近までは飽和溶解度付近にあるが，EW07 では，pH がさらに低下するのに伴い，飽和溶解度曲線から離れて溶出濃度は低下していることがわかる。

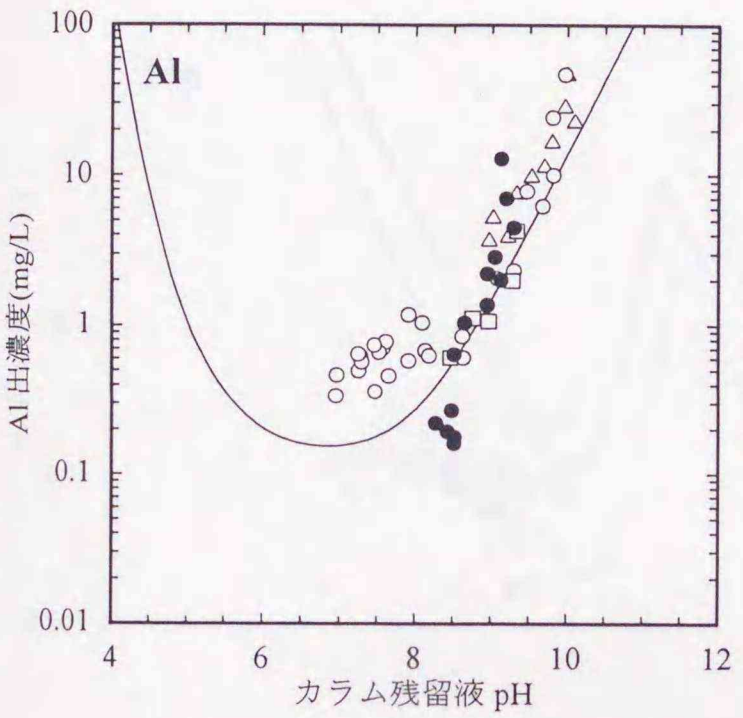
重金属元素では，Fe は，検出データが少なく傾向は不明であった。Zn, Mn および Pb は，図 8. 2- a より EW07 ではそれぞれ散水 7 回目，3 回目および 24 回目で最高濃度に達してその後減少



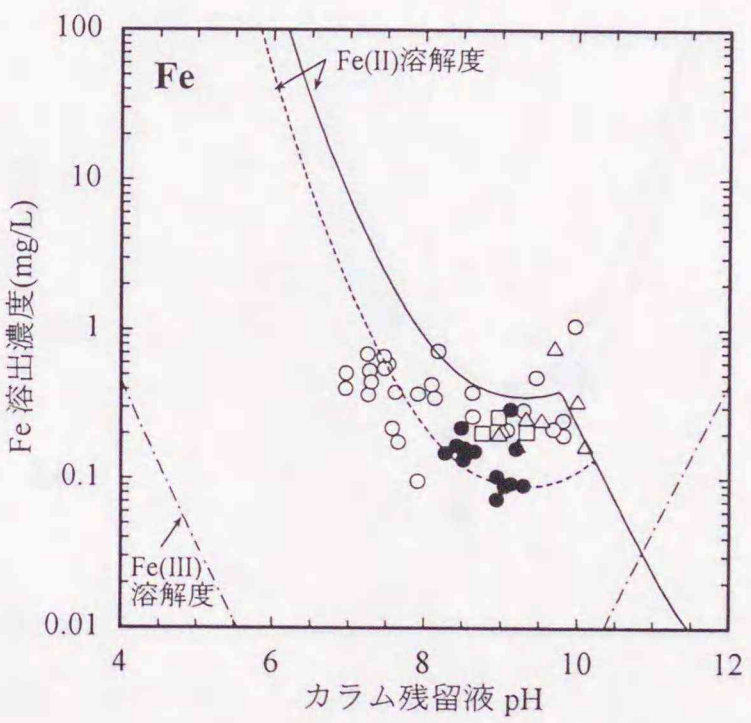
(a)　pHとSi 溶出濃度の関係



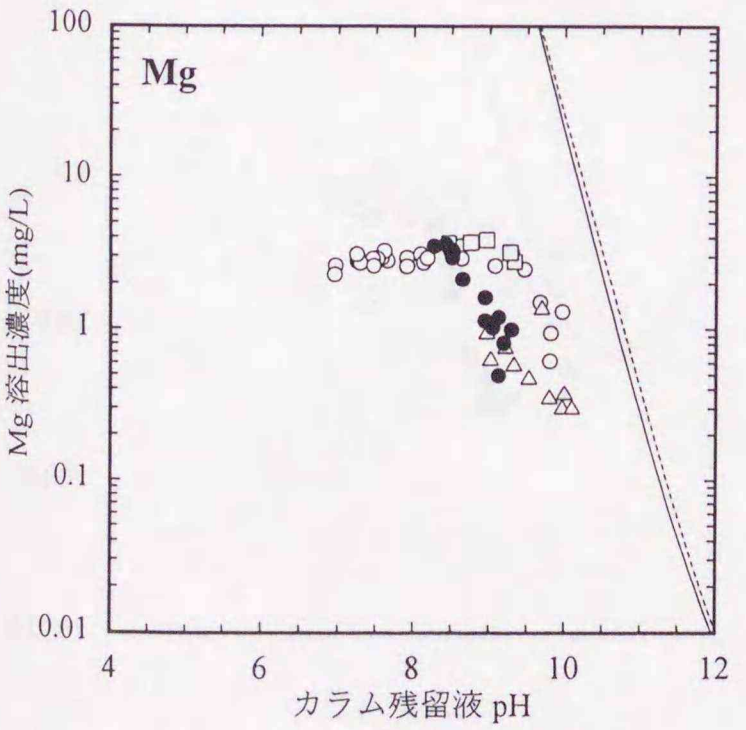
(b)　pHとCa溶出濃度の関係



(c)　pHとAl 溶出濃度の関係

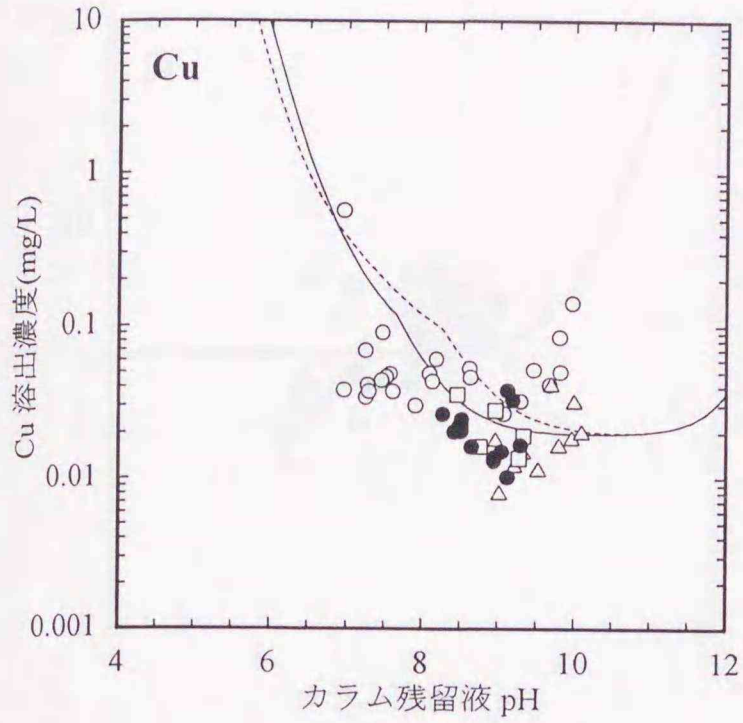


(d)　pHとFe溶出濃度の関係

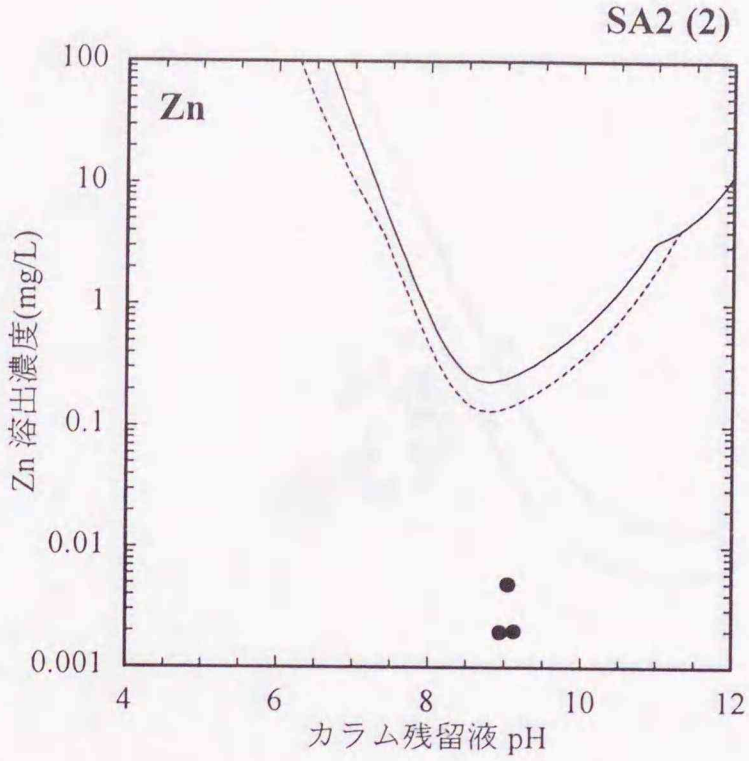


(e)　pHとMg 溶出濃度の関係

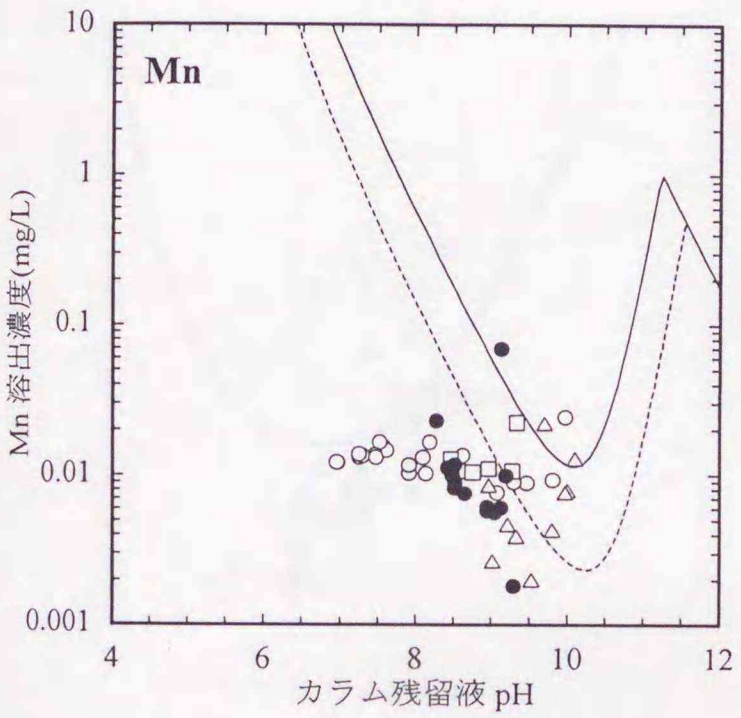
図 8. 8- a～e　カラム残留液 pHと残留液溶出濃度の関係（SA2）



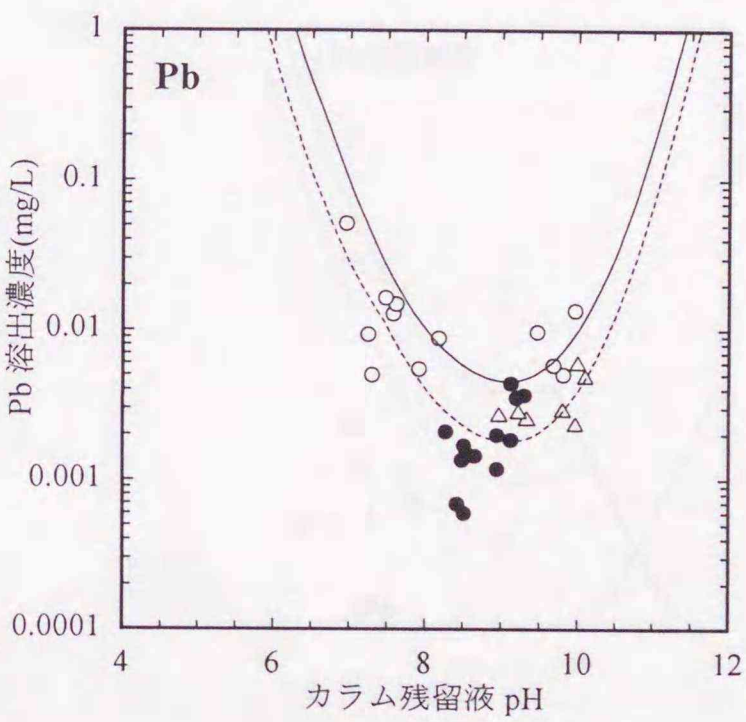
(f)　pHとCu溶出濃度の関係



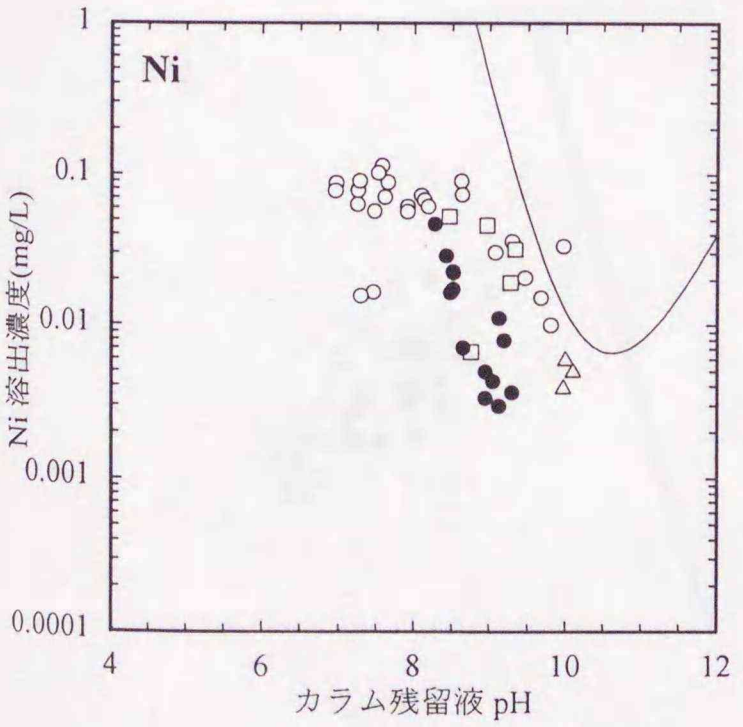
(g)　pHとZn 溶出濃度の関係



(h)　pHとMn溶出濃度の関係

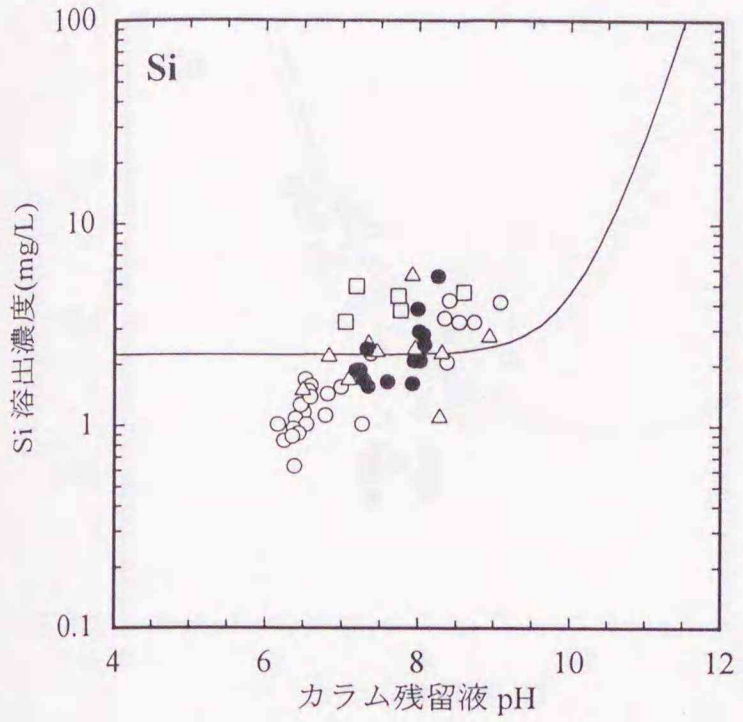


(i)　pHとPb 溶出濃度の関係

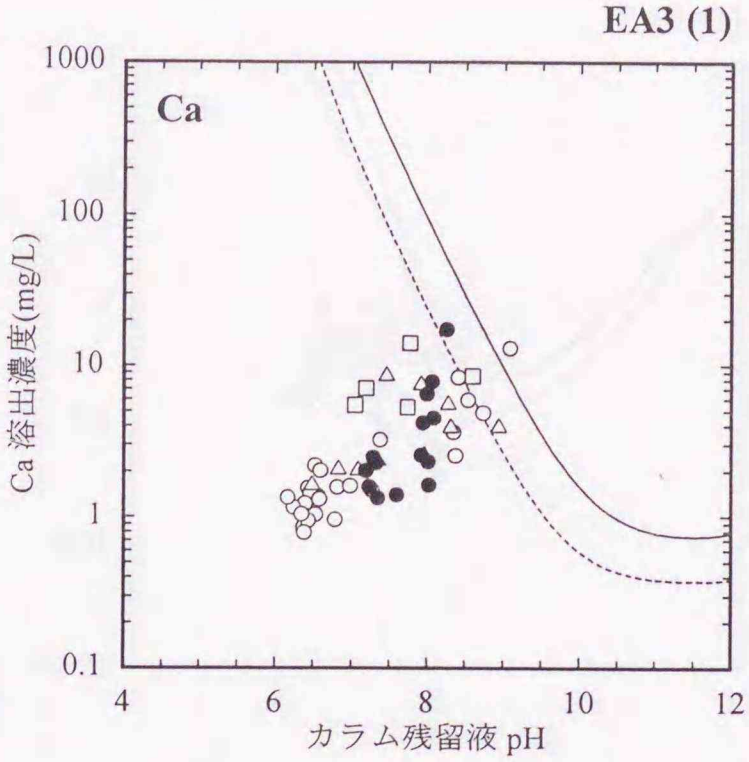


(j)　pHとNi溶出濃度の関係

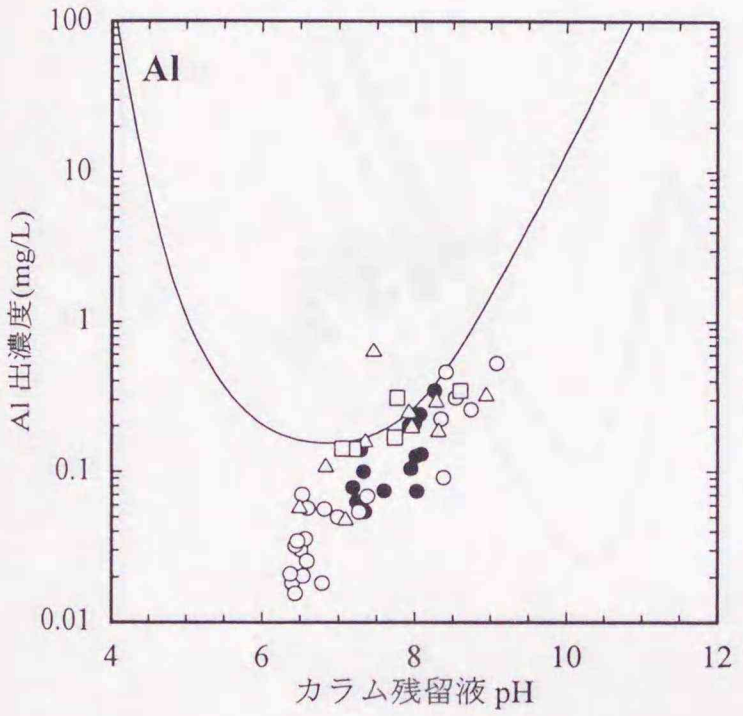
図 8. 8- f～j　カラム残留液pHと残留液溶出濃度の関係（SA2）



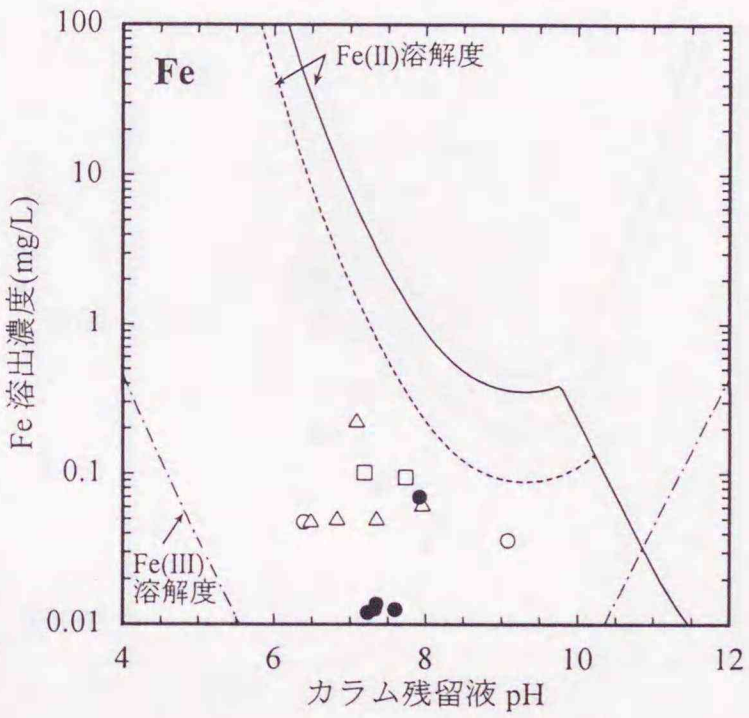
(a)　pHとSi 溶出濃度の関係



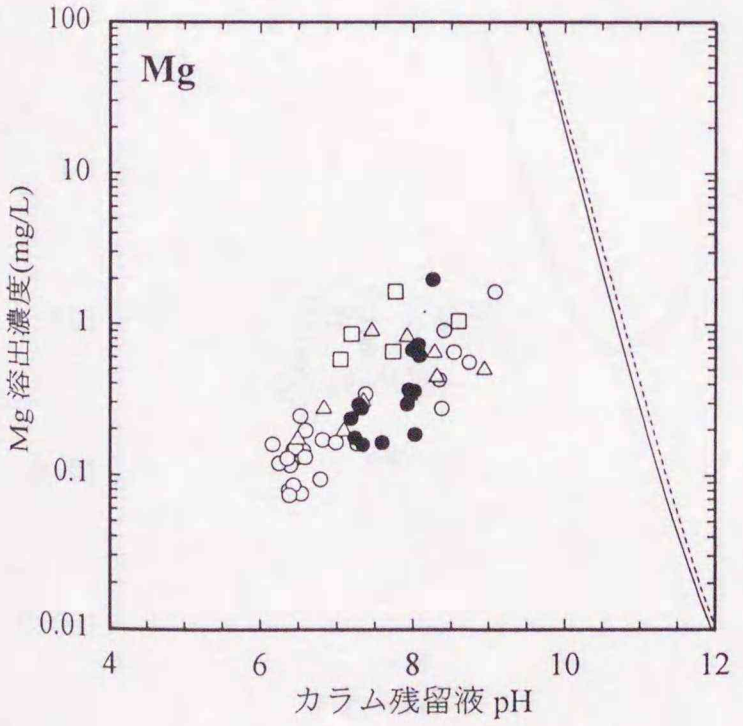
(b)　pHとCa溶出濃度の関係



(c)　pHとAl 溶出濃度の関係

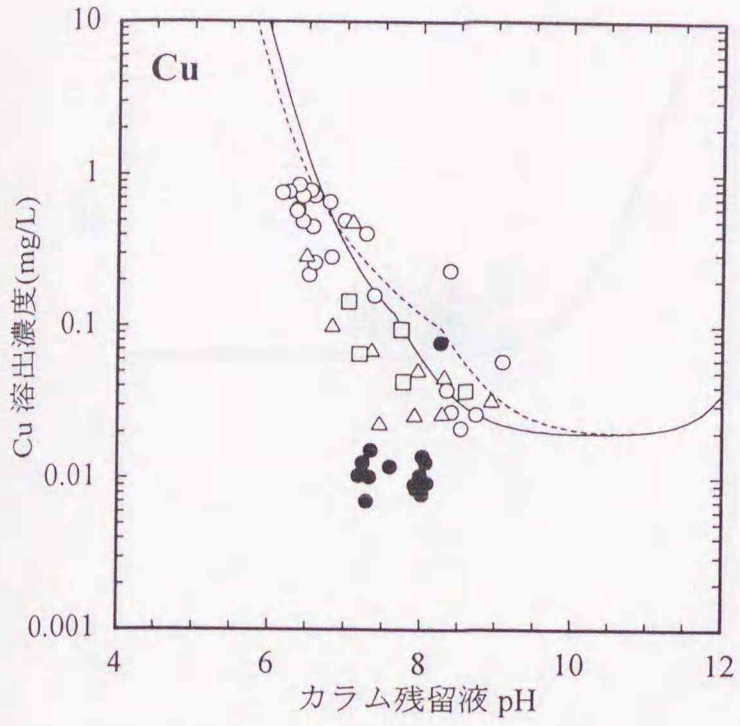


(d)　pHとFe溶出濃度の関係

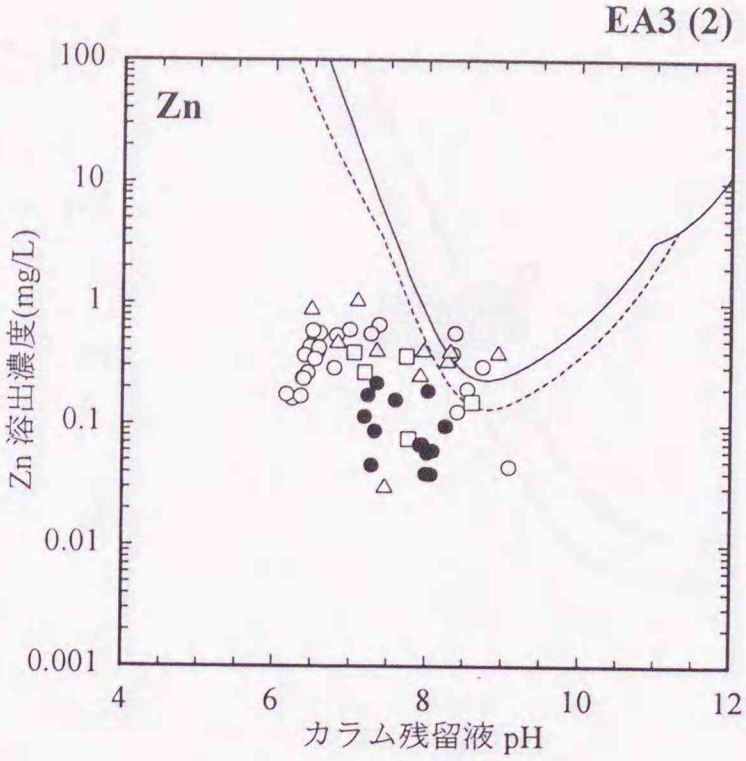


(e)　pHとMg 溶出濃度の関係

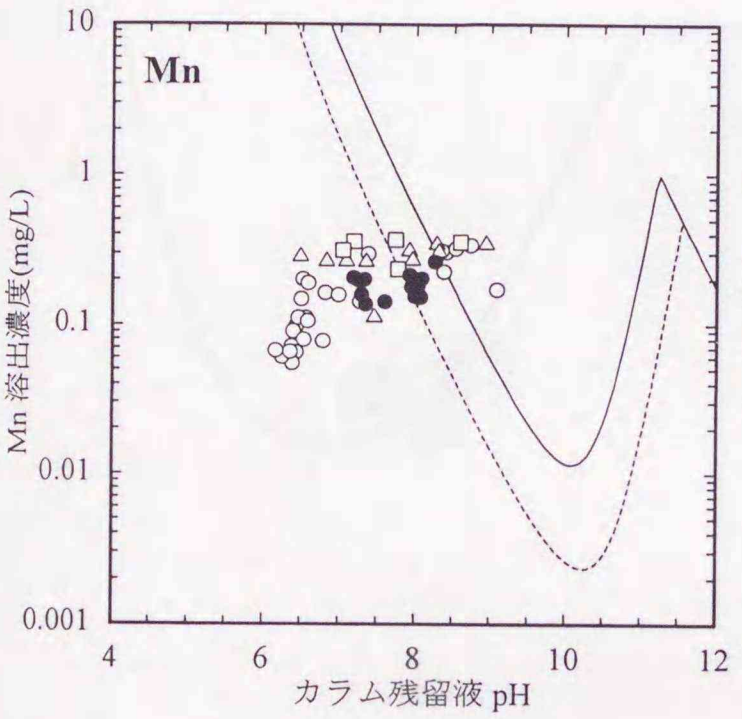
図 8. 9- a～e　カラム残留液 pHと残留液溶出濃度の関係（EA3）



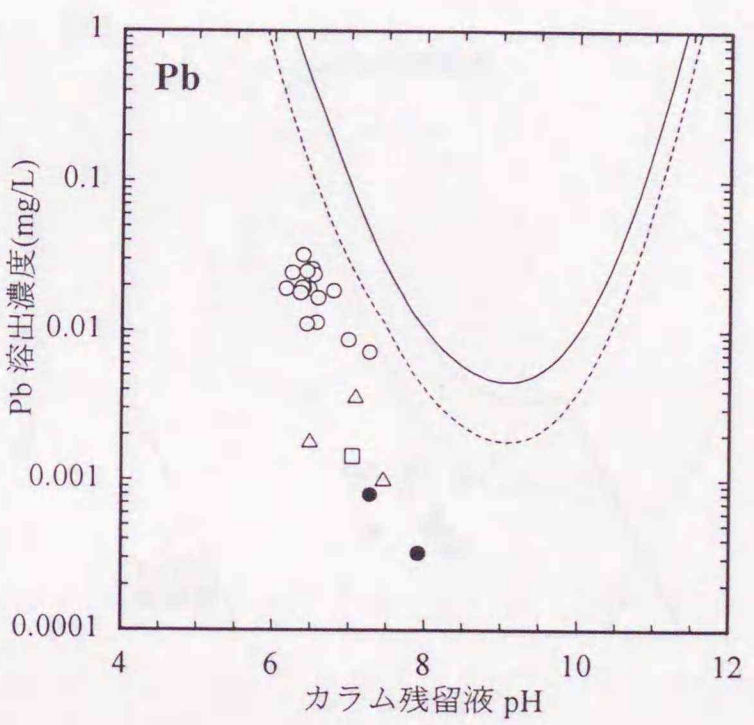
(f)　pHとCu溶出濃度の関係



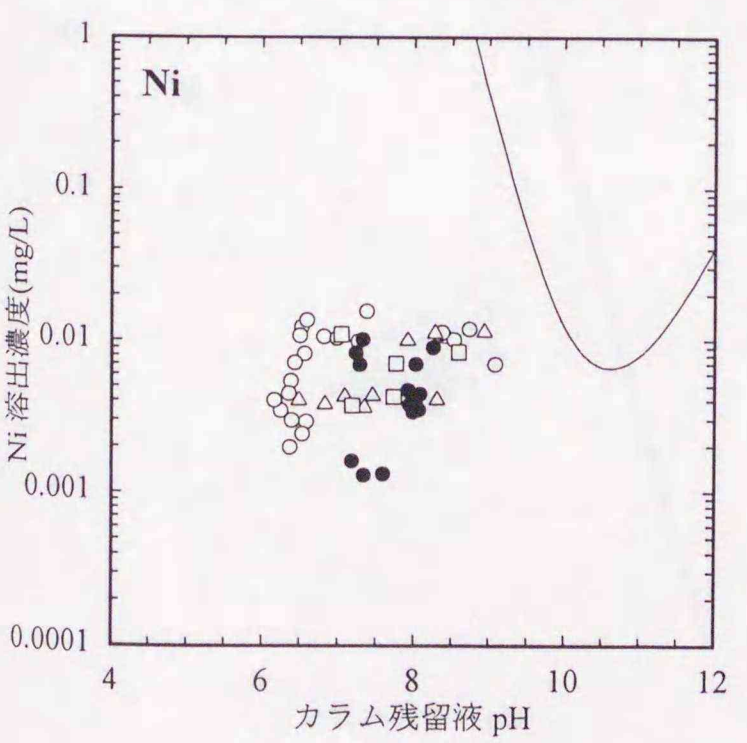
(g)　pHとZn 溶出濃度の関係



(h)　pHとMn溶出濃度の関係

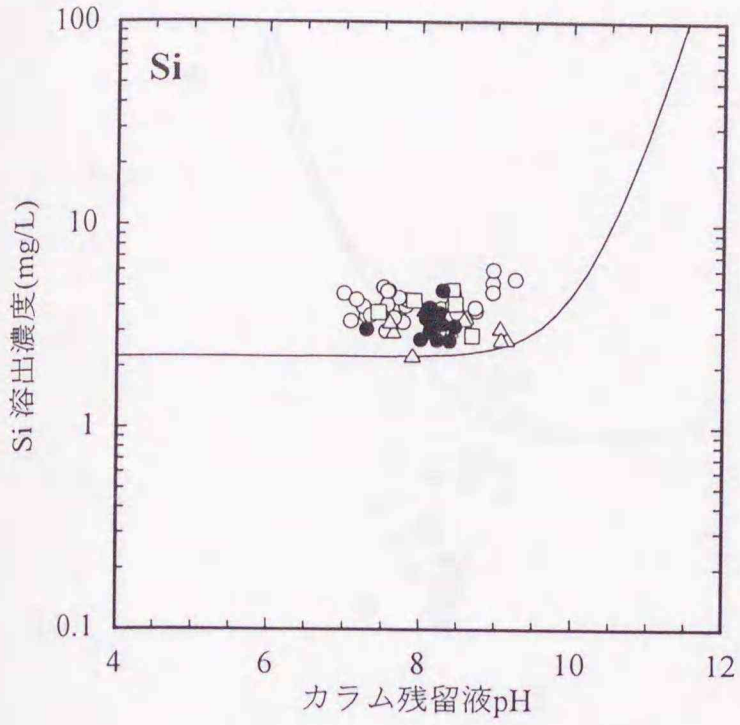


(i)　pHとPb 溶出濃度の関係

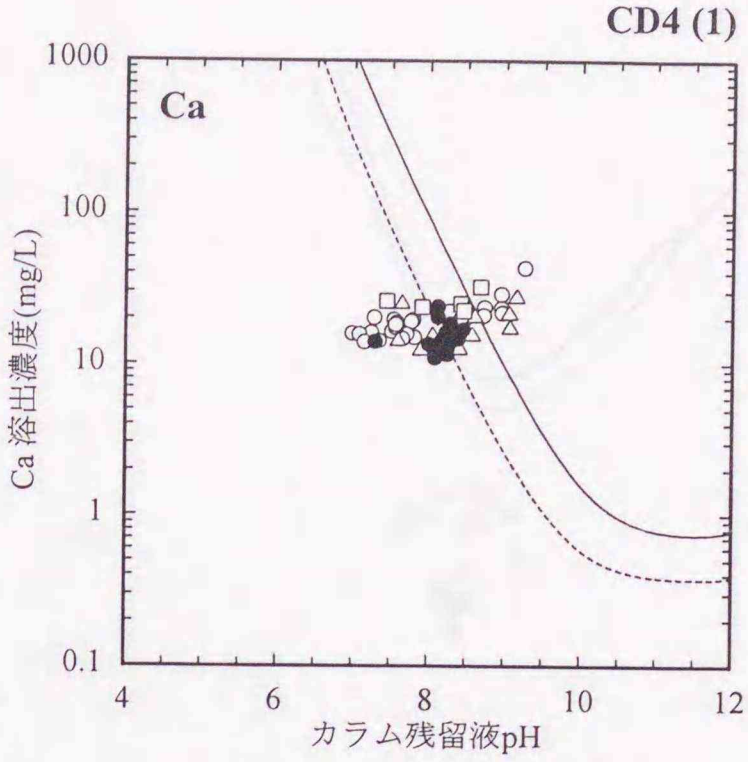


(j)　pHとNi溶出濃度の関係

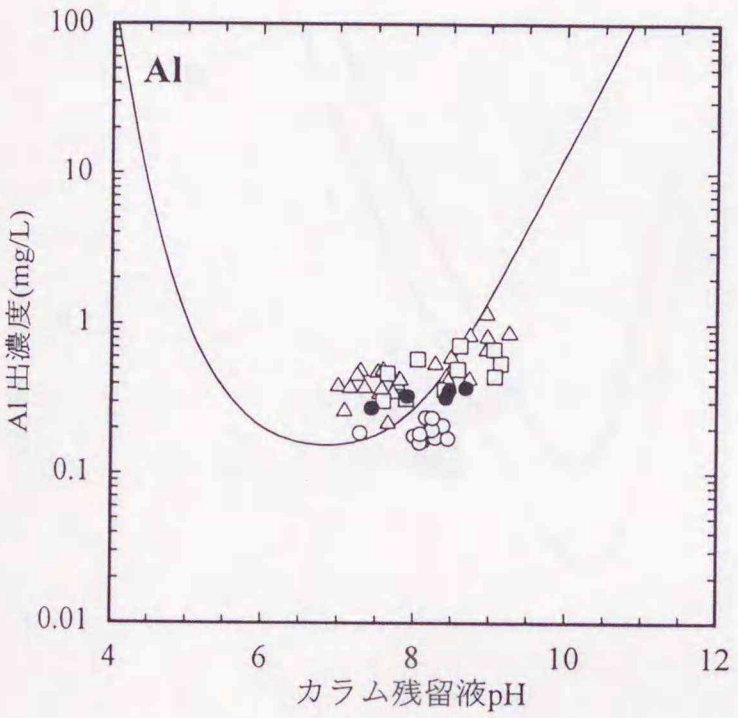
図 8. 9- f～j　カラム残留液 pHと残留液溶出濃度の関係（EA3）



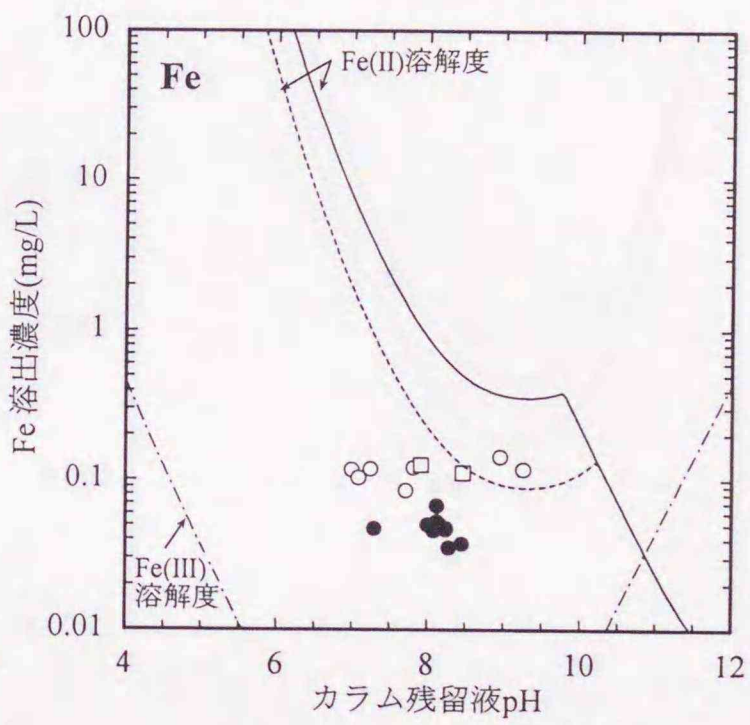
(a)　pHとSi 溶出濃度の関係



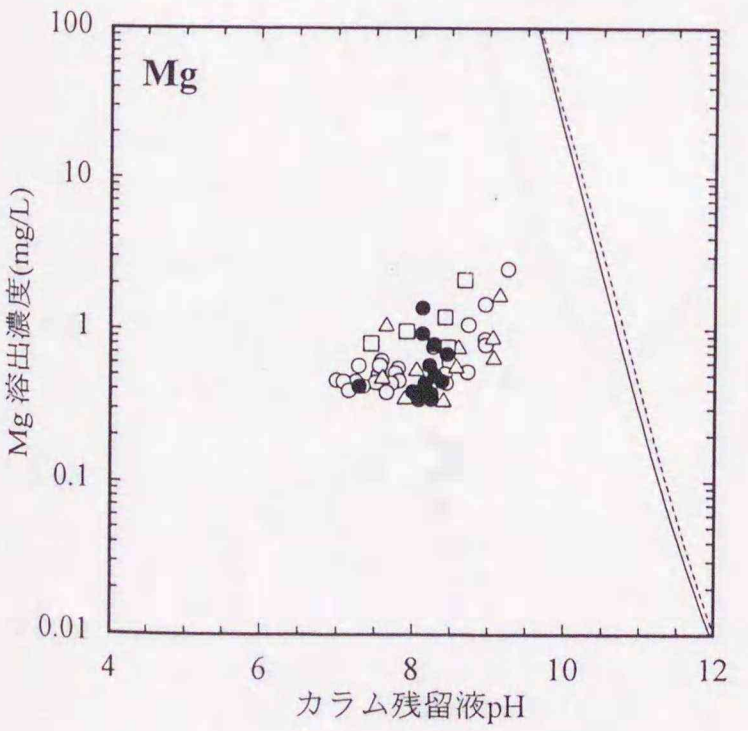
(b)　pHとCa溶出濃度の関係



(c)　pHとAl 溶出濃度の関係



(d)　pHとFe溶出濃度の関係



(e)　pHとMg 溶出濃度の関係

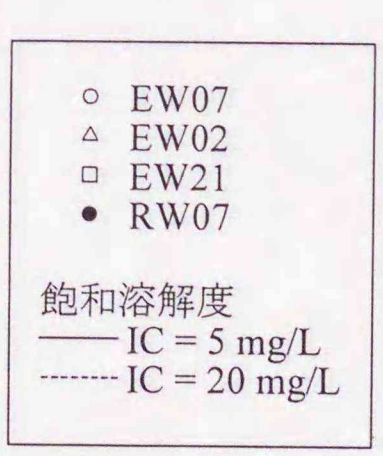
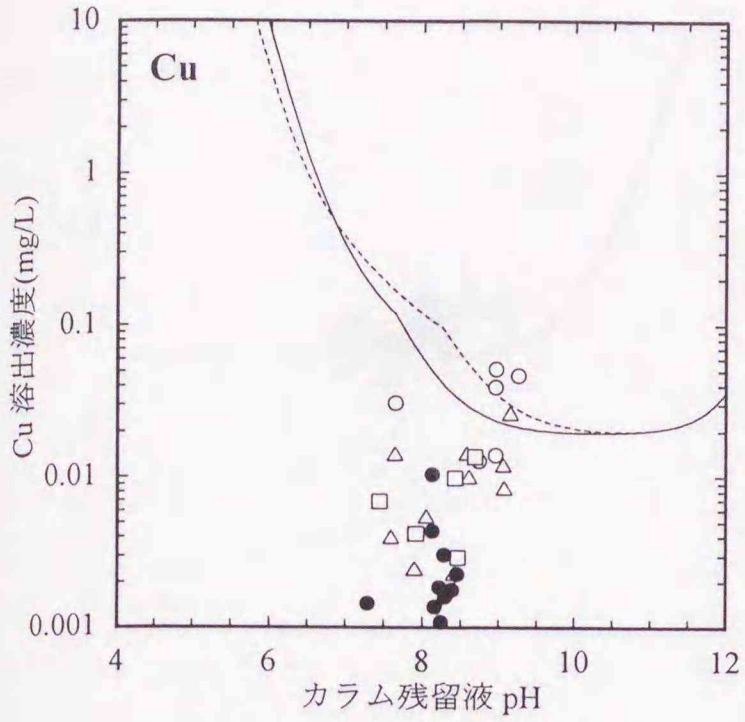
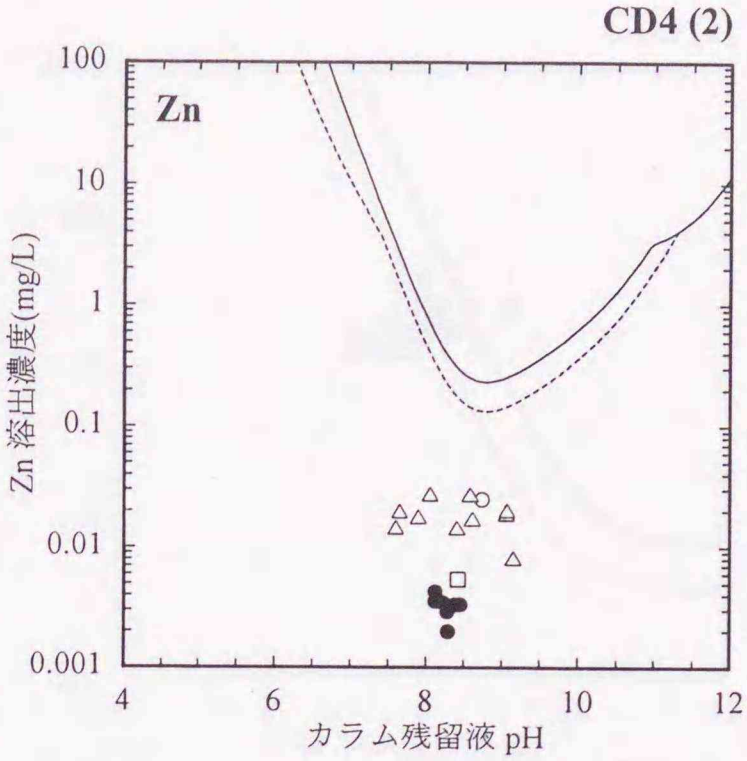


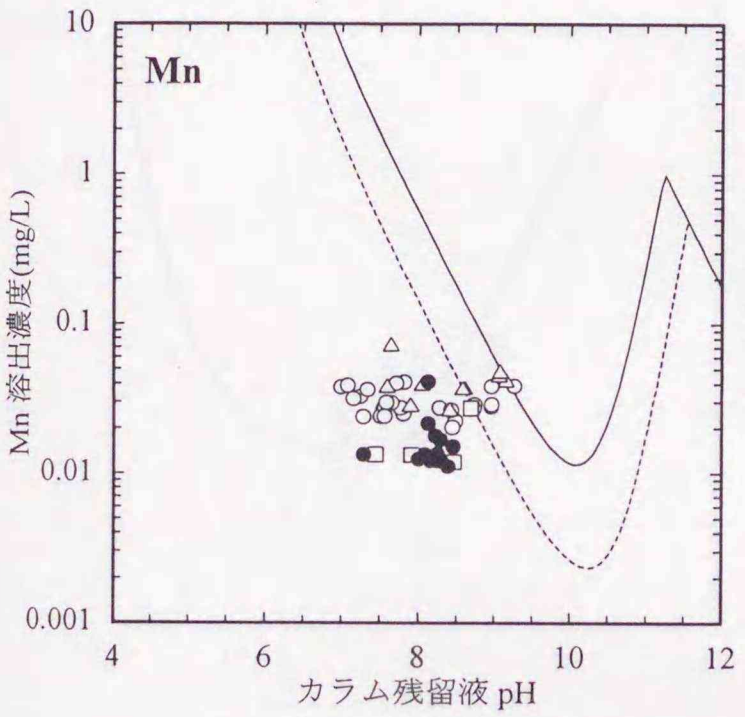
図 8. 10- a～e　カラム残留液pHと残留液溶出濃度の関係（CD4）



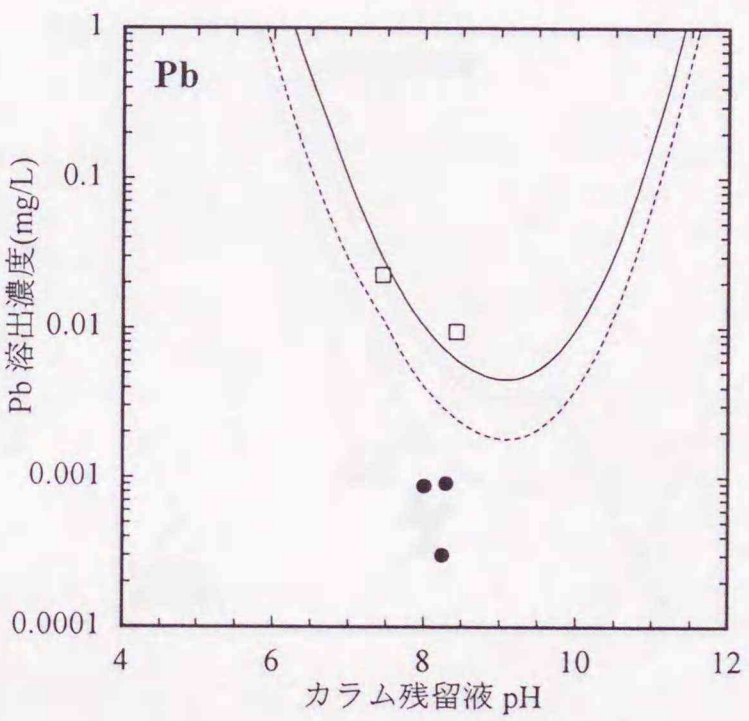
(f)　pHとCu溶出濃度の関係



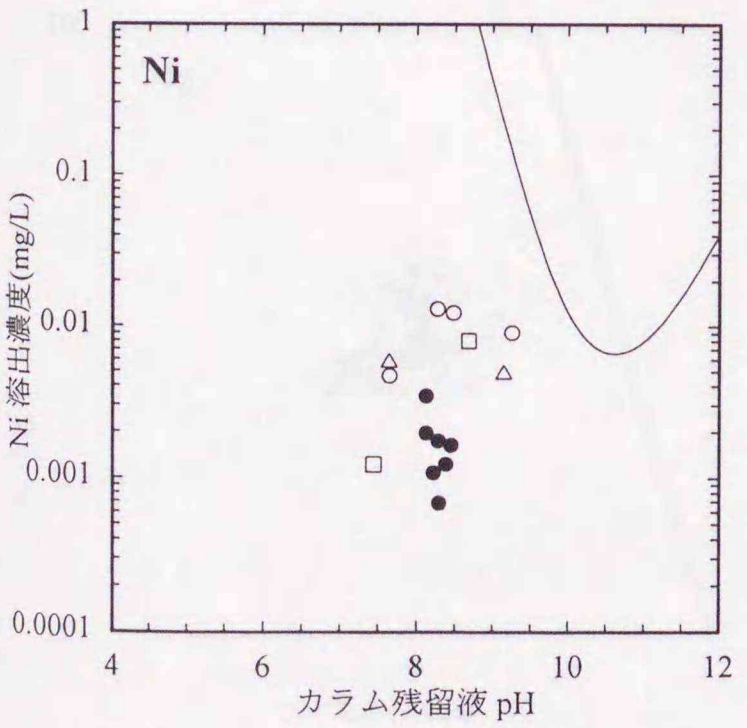
(g)　pHとZn 溶出濃度の関係



(h)　pHとMn溶出濃度の関係

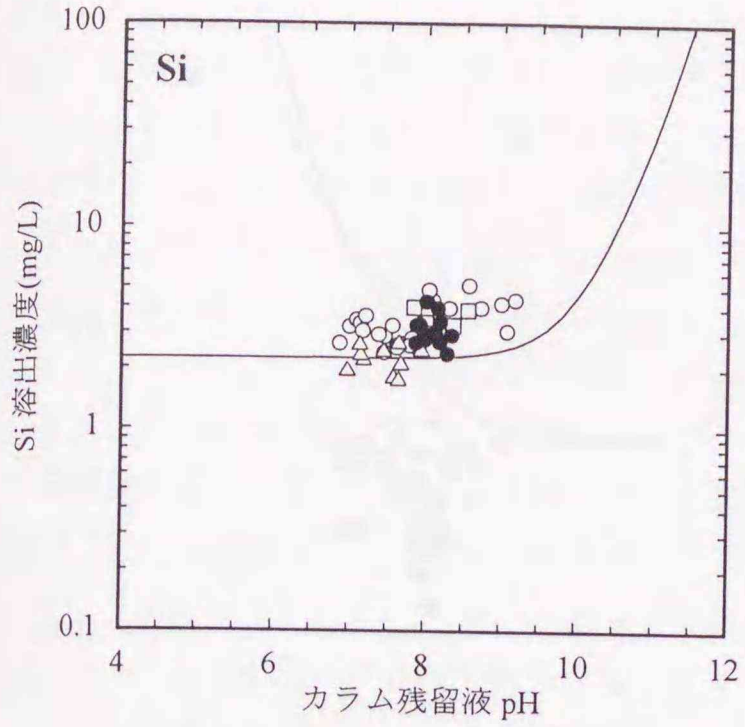


(i)　pHとPb 溶出濃度の関係

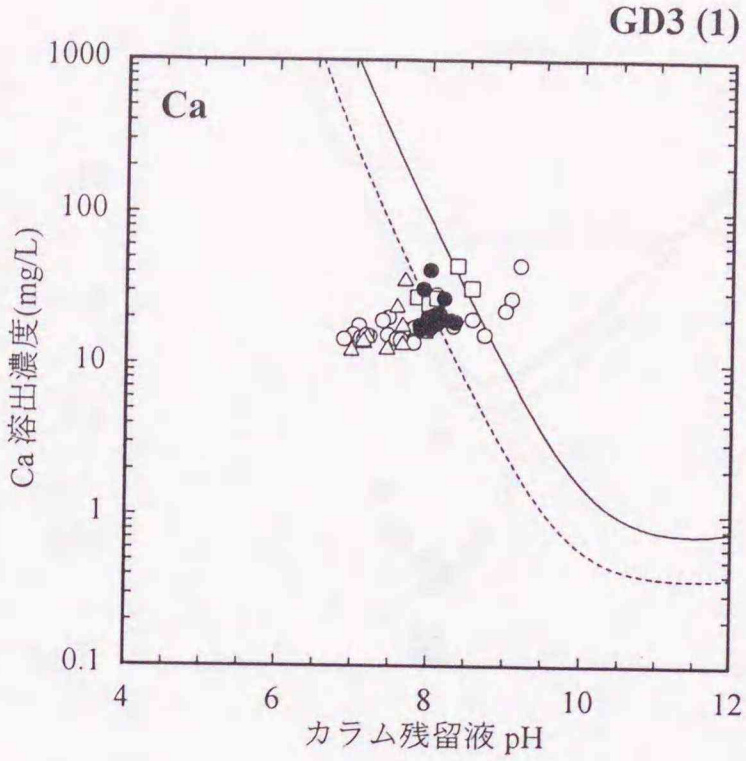


(j)　pHとNi溶出濃度の関係

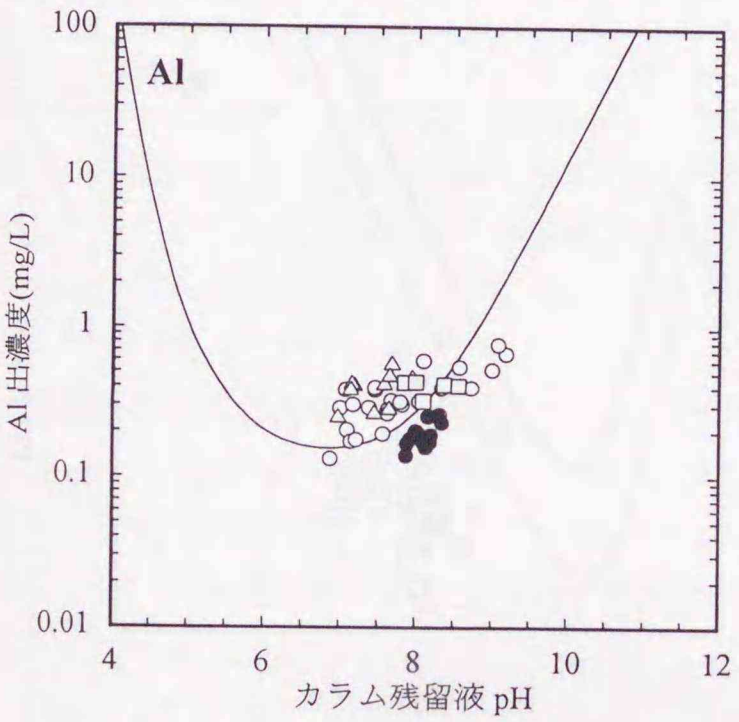
図 8. 10- f～j　カラム残留液 pHと残留液溶出濃度の関係（CD4）



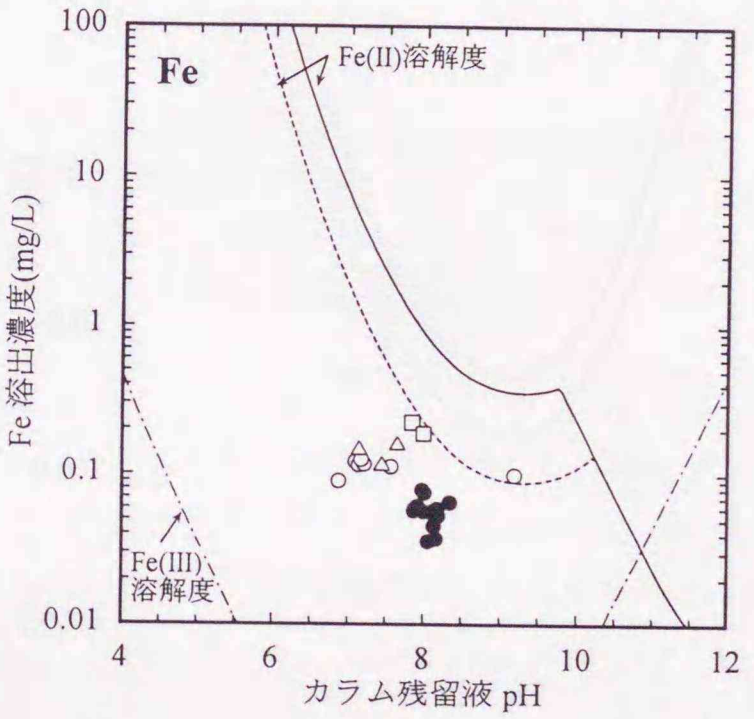
(a)　pHとSi 溶出濃度の関係



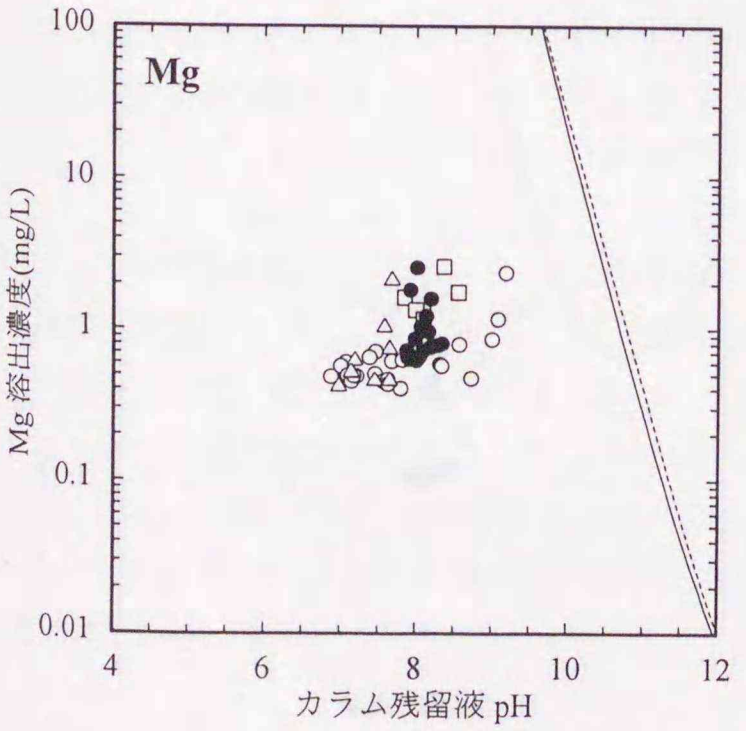
(b)　pHとCa溶出濃度の関係



(c)　pHとAl 溶出濃度の関係



(d)　pHとFe溶出濃度の関係



(e)　pHとMg 溶出濃度の関係

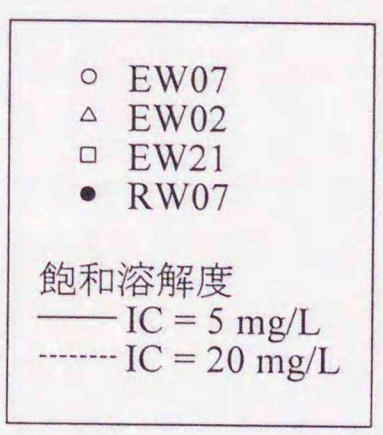
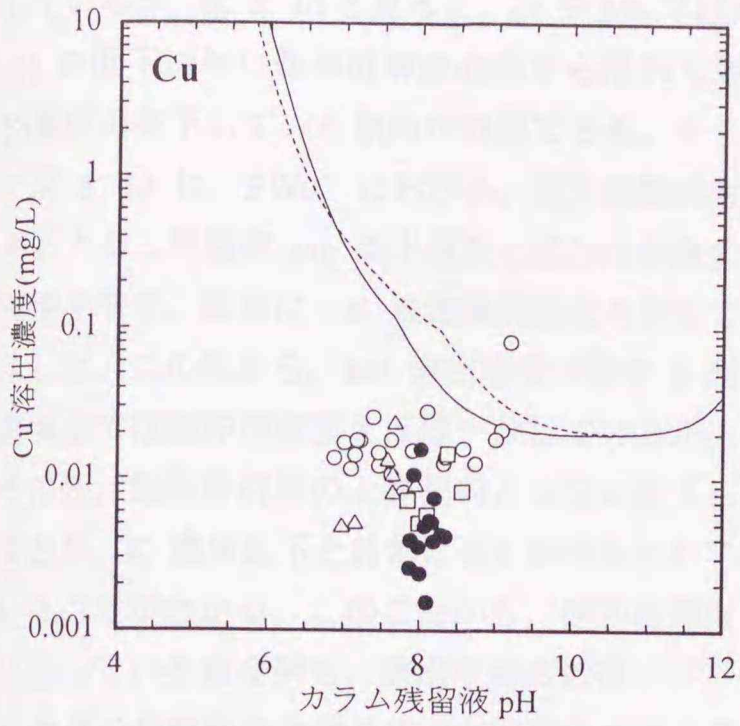
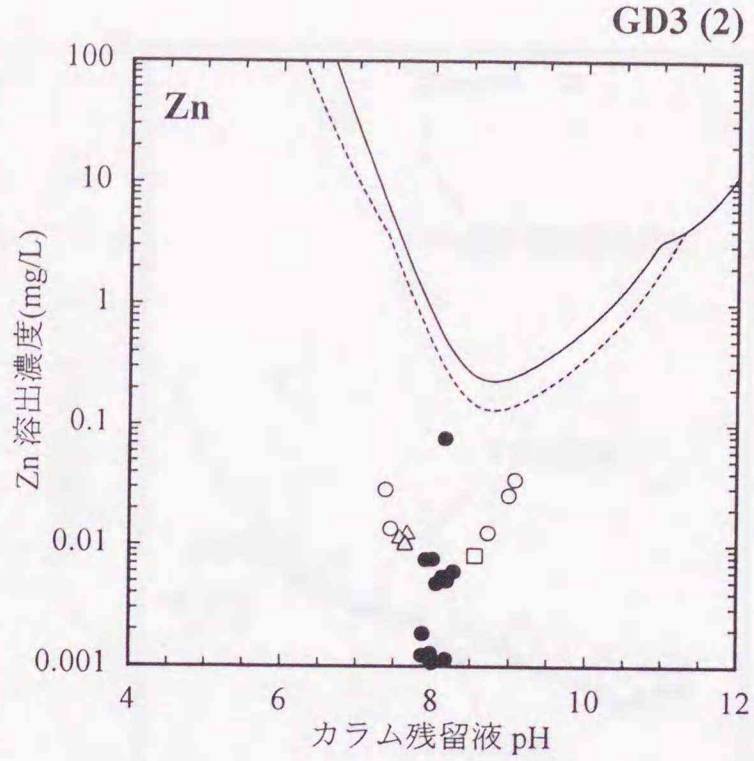


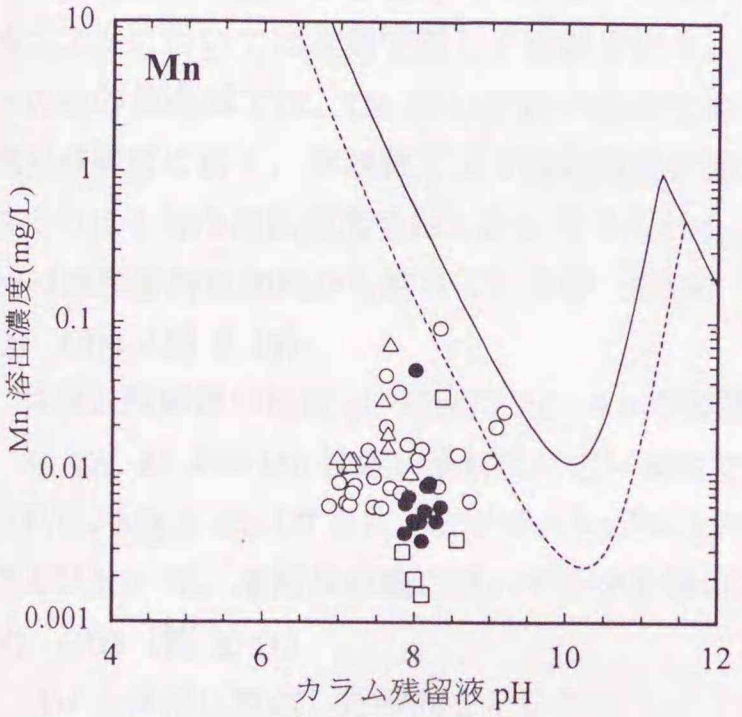
図 8. 11- a～e　カラム残留液 pHと残留液溶出濃度の関係（GD3）



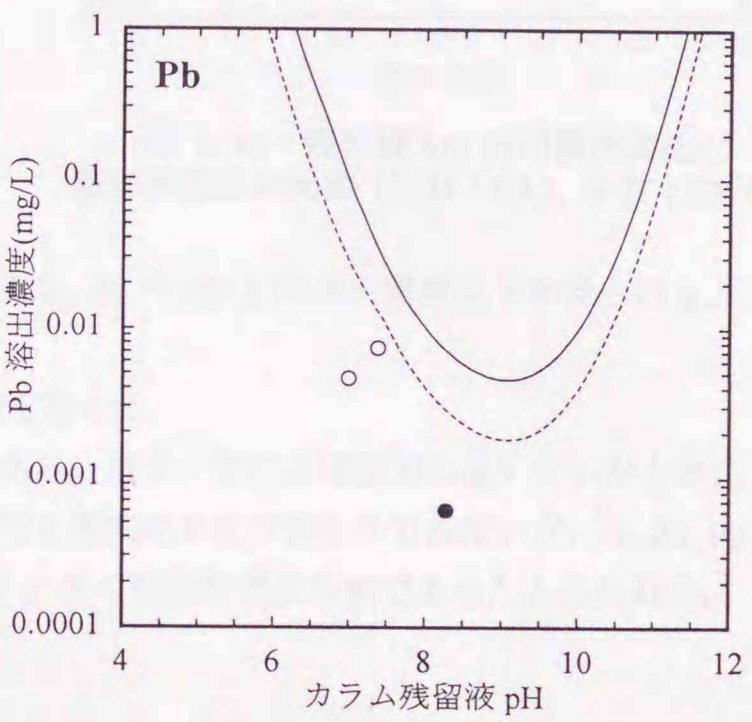
(f)　pHとCu溶出濃度の関係



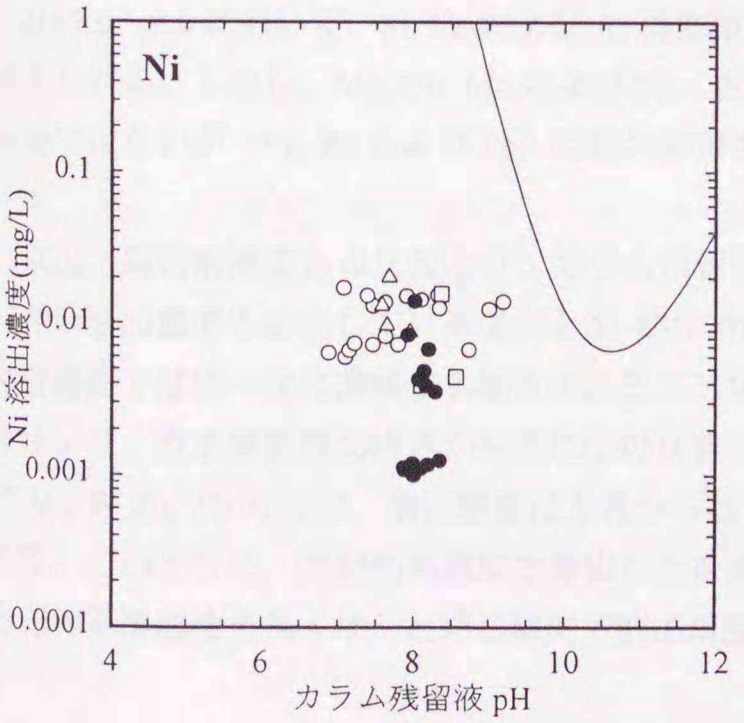
(g)　pHとZn 溶出濃度の関係



(h)　pHとMn溶出濃度の関係



(i)　pHとPb 溶出濃度の関係



(j)　pHとNi溶出濃度の関係

図 8. 11- f～j　カラム残留液 pHと残留液溶出濃度の関係（GD3）

しているが，図 8. 10 を見ると，Zn や Mn では，pH の低下に伴い飽和溶解度曲線から離れて溶出濃度の低下している傾向が確認できる。そこで図 8. 12 に，EW07 における，散水回数に対するカラム残留液 Mn 溶出濃度と飽和溶解度の関係を示す。参考に，K 推定濃度変化を併せて示した。この図から，Mn 溶出濃度は散水 6 回目頃までは飽和溶解度とほぼ一致しているが，その後，飽和溶解度の上昇傾向とは逆に低下しており，K 濃度低下と非常に近い傾向を示していることがわかる。このことから，飽和溶解度に達している重金属も，散水を経るに従って，K などの易溶解性金属イオンと同様のメカニズムで溶出速度は低下すると考えられる。そのメカニズムについては次節で詳しく検討を行う。その他の重金属では，Cu はいずれの条件でも飽和溶解度に近く，実験終了まで飽和濃度に達するのに十分な溶出速度を保ったと考えられる。Ni は飽和溶解度曲線から離れているが，EW07 では，Zn や Mn と同様の濃度低下が見られる。

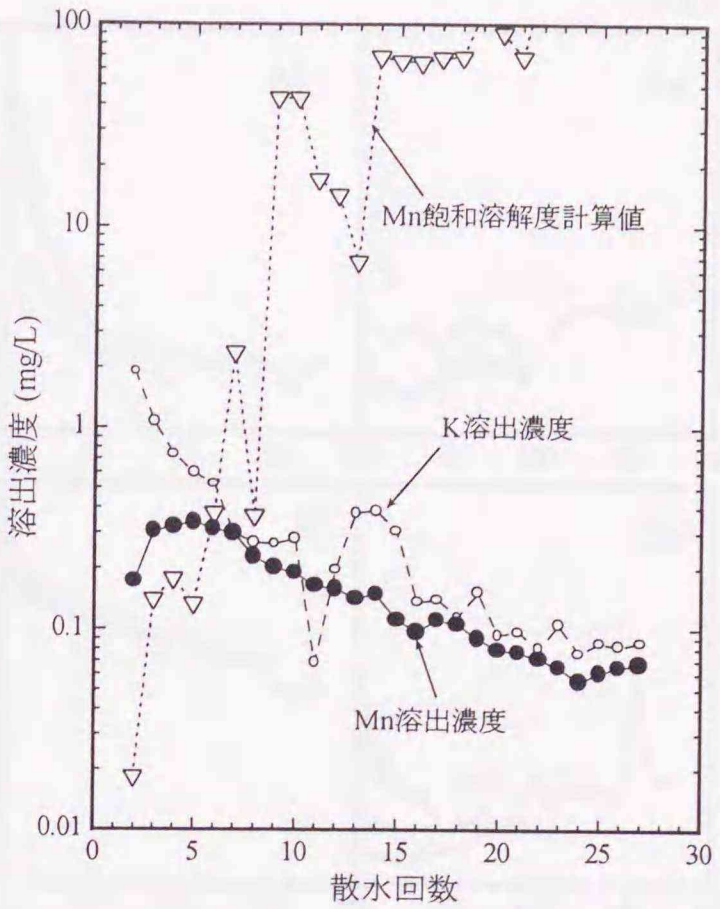


図 8. 12　残留液 Mn 溶出濃度変化と飽和溶解度の比較（試料：EA3，条件：EW07）

(3)　CD4（図 8. 10）

カラム残留液の推定 pH 範囲は 7.0～9.0 の範囲であった。

Si, Ca, Al および Mn は飽和溶解度に近い濃度であり，散水の度にほぼ飽和に達していたと考えられる。Mg と Cu（さらに，検出データが少ないため傾向はあまり明らかではないが，Fe, Zn, Pb および Ni）は，溶解度曲線に近いデータを除いて，多くは飽和濃度未満であったと思われる。

(4)　GD3（図 8. 11）

CD4 と非常に類似した傾向を示した。

カラム残留液の推定 pH 範囲は 7.0～9.0 の範囲であった。

pH 7.0～9.0 において，Si, Ca および Al は飽和溶解度に近いことからほぼ飽和に達していると考えられる。しかし，Mg, Cu, Mn および Ni（さらに，検出データが少ないため傾向はあまり明らかではないが，Fe, Zn および Pb）は飽和溶解度より低い結果となった。

以上，飽和溶解度との比較より，カラム残留液濃度は主に① 飽和濃度に達して，pH の変化に伴い溶出濃度も変化している場合と② 飽和溶解度よりも低濃度で次第に低下，もしくは，ごく低濃度でほぼ一定に推移する場合のあることがわかった。なお Na や K などの易溶解性金属イオンは，散水実験開始時点から常に②の状態にあると思われる。また，EW07 における EA3 の Mn や Zn, Pb などは，溶出濃度は上昇から低下に転じており，②の状態へ移行したと考えられる。このように，比較的高濃度で溶出した重金属類についても，散水を経るに従い Na や K などの易溶解性金属イオンと同じ傾向で溶出濃度は低下することが確認された。

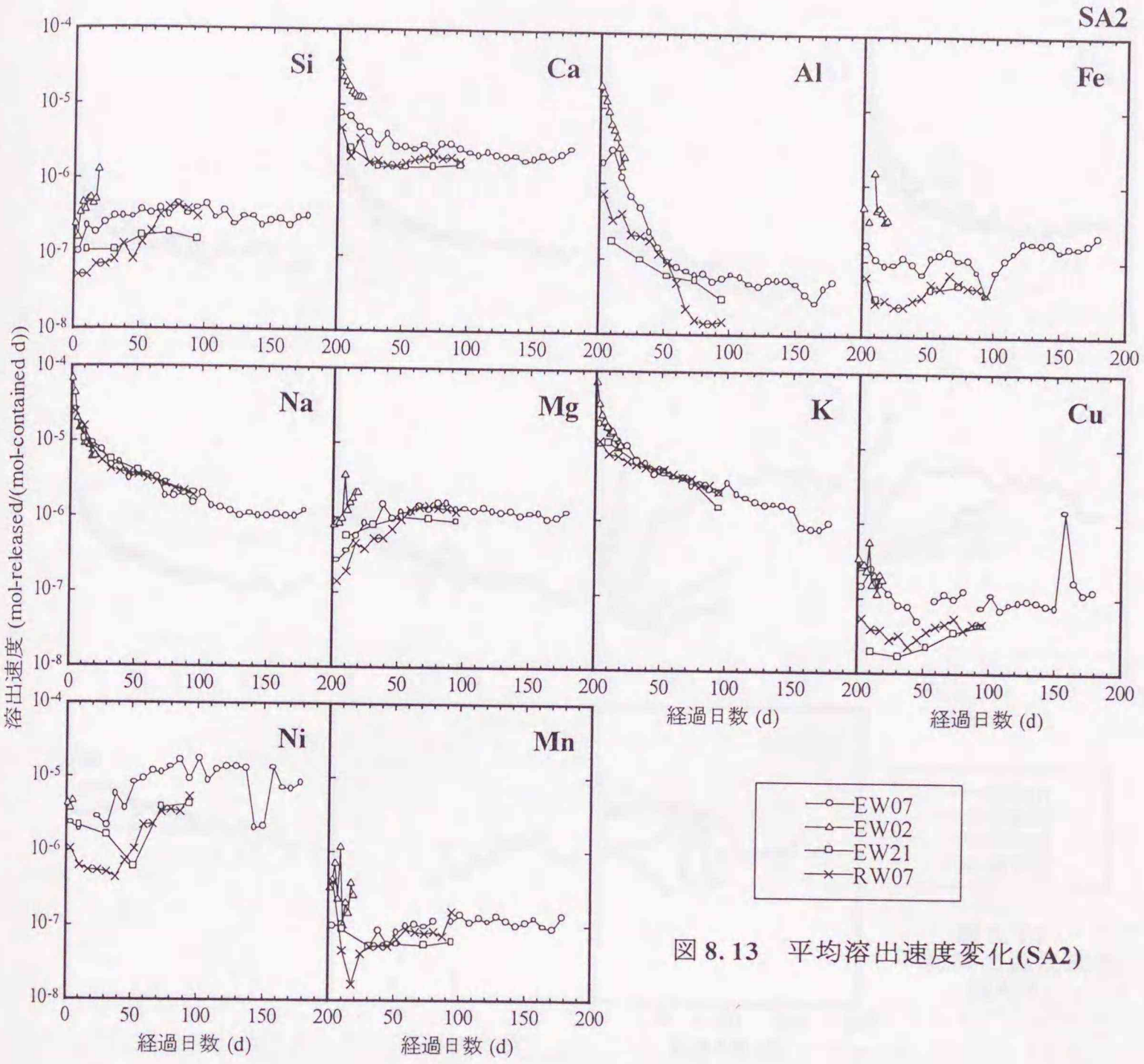


図 8. 13　平均溶出速度変化(SA2)

8-2-4　平均溶出速度変化

図 8. 13～16 に，散水条件 EW07, EW02, EW21 および RW07 について，経過日数に対する平均溶出速度変化を元素ごとに示す。ただし定量下限以下の多い元素は省略した。ここで，ある溶質の，第 n-1 回目から第 n 回目散水の間の平均溶出速度 $\overline{Q}_n$ (mol-released/d) は次のように算出した。

第 n 回目散水直前の残留液と散水後の流出液それぞれの，体積と溶質の濃度を $V_{res}^{(n-1)}$, $C_{res}^{(n-1)}$ および $V_{out}^{(n)}$, $C_{out}^{(n)}$ とすると，式(8-1)より

$$f C_{res}^{(n-1)} V_{res}^{(n-1)} = C_{out}^{(n)} V_{out}^{(n)} \tag{8-8}$$

第 n 回目散水直前の溶出量 $C_{res}^{(n-1)}$ $V_{res}^{(n-1)}$ (mol-released) は，前回（第 n-1 回目）散水直後の残留量 (mol-released) と，第 n-1 回目から第 n 回目散水の間の溶出量 (mol-released) の和で表される。すなわち

$$C_{res}^{(n-1)} V_{res}^{(n-1)} = (1-f) C_{res}^{(n-2)} V_{res}^{(n-2)} + \overline{Q}_n T_{interval} \tag{8-9}$$

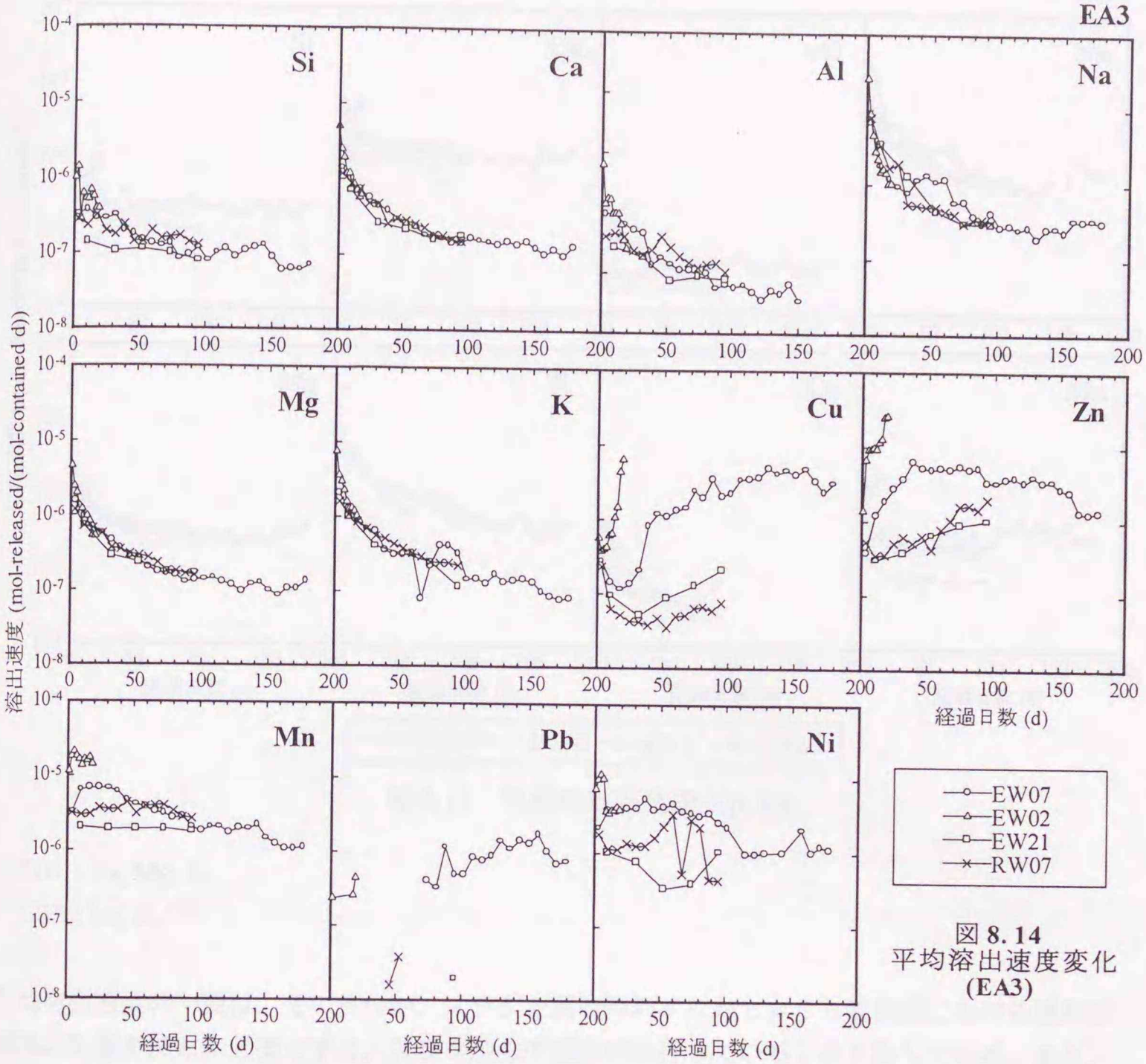


図 8.14
平均溶出速度変化
(EA3)

ここで $T_{interval}$ は散水間隔(d)を表す。式(8-8)の関係は常になり立つので，代入して $\overline{Q}_n$ について整理すると次式が得られる。

$$\overline{Q}_n = \frac{C_{out}^{(n)} V_{out}^{(n)} - (1-f) C_{out}^{(n-1)} V_{out}^{(n-1)}}{f T_{interval}} \qquad (8\text{-}10)$$

図では，得られた $\overline{Q}_n$ をさらに含有量 (mol-contained/ kg-slag)×試料量 (kg-slag) で除した値を示した。これによって，各成分間の溶出速度を直接比較できる。また経過日数については，平均溶出速度は前回の散水完了後から今回流出液として採取されるまでの平均値にあたるので，各散水日の中間値とした。

図から，平均溶出速度は散水間隔や散水量に依存せずに一致している場合と，異なる場合のあることがわかる。よく一致しているのは以下の場合であった。

SA2：Na, K

EA3：Ca, Na, Mg, K

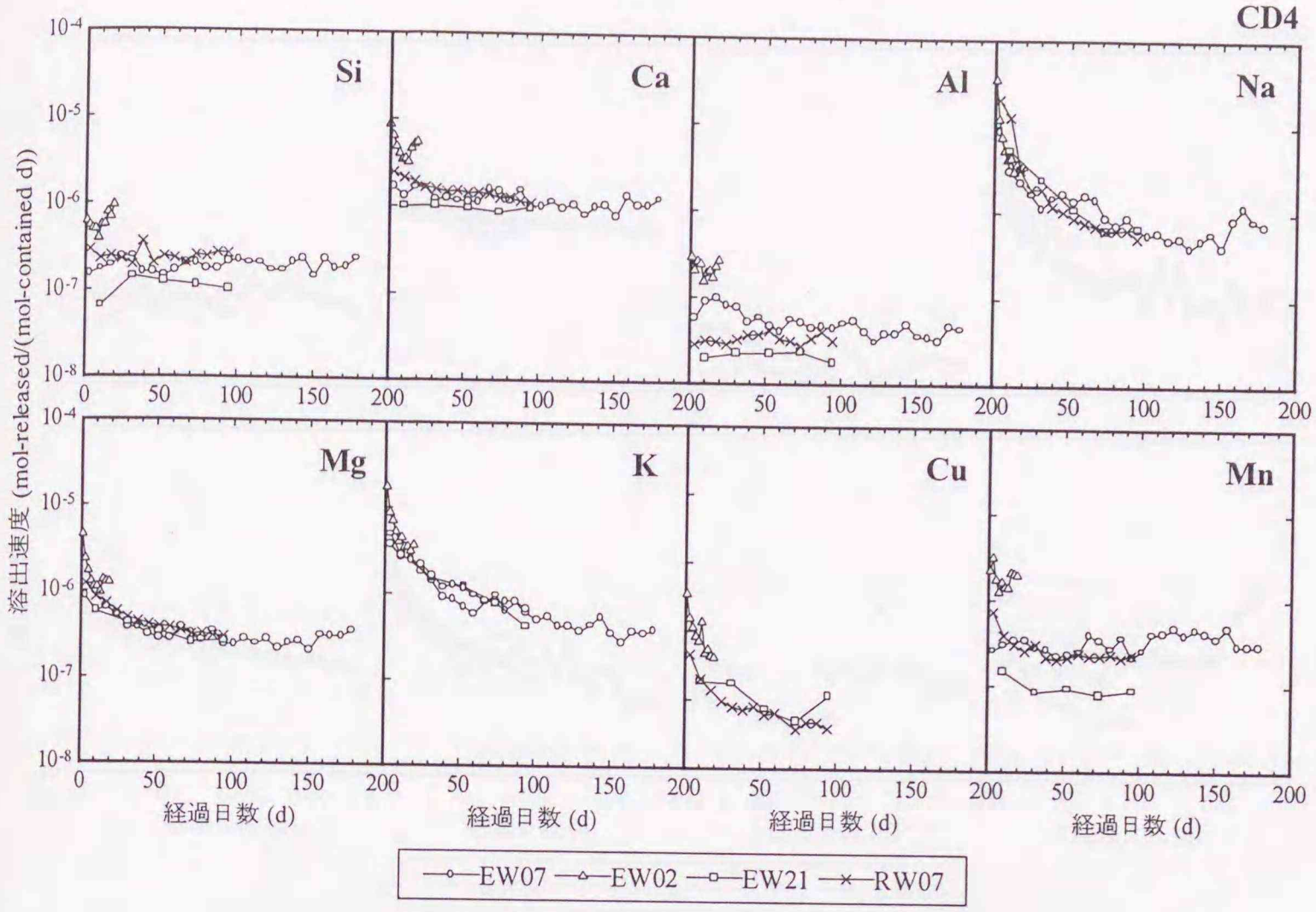


図 8.15　平均溶出速度変化(CD4)

CD4：Na, Mg, K

GD3：Na, K

平均溶出速度の一致は，その成分が，スラグを囲む外液すなわちカラム残留液における飽和溶解度の影響をほとんど受けずに，スラグからの溶出が進行していることを表している。また，これらはいずれも，次第に減少する傾向にあった。一方，Si，Al および，ほぼ全ての重金属においては，溶出速度に一致は見られず，その変化は，増加する場合や減少する場合など様々であった。これらは，飽和溶解度との比較においても検討したように，一部，または全ての散水条件において，飽和溶解度の影響を受けたと考えられる。また，図 8. 12 を用いて検討したように，散水開始当初は溶解度の影響を受けたが，その後は飽和溶解度以下で，K などと同様に変化した場合もあったと思われる。

経過日数 100 日以降では，いずれの元素についても，溶出速度変化は緩やかになっている。このときの溶出速度を元素ごとに比較すると，SA2 では，Ca, Na, Mg, K および Ni は 10^{-6}～10^{-5} 前後であるのに対して，Si, Al, Fe, Cu および Mn は 10^{-7} 前後と低い。EA3 では，Cu, Zn, Mn, Pb および Ni の重金属類は 10^{-6}～10^{-5} であり，これは Si, Ca, Na, Mg, K（いずれも 10^{-7} 前後）および Al（10^{-8} 前後）よりも高い結果となっている。CD4 では，Al（および Cu）が 10^{-8}～10^{-7} と低く，それ以外は 10^{-7}～10^{-6} で，このうち最も高いのは Ca であった。GD3 では，Ca と Ni は 10^{-6} と高く，次いで，Si, Na, Mg, K, Cu, Mn などが 10^{-7} 前後，Al はさらに低く，10^{-8} 付近まで低下している。

このように溶出速度が異なる要因としては，カラム残留液の飽和溶解度の他にも，加水分解反応自由エネルギー ΔG^0 の違い（表 6. 12 参照。スラグ主要成分である SiO_2 や Al_2O_3 などと比べ

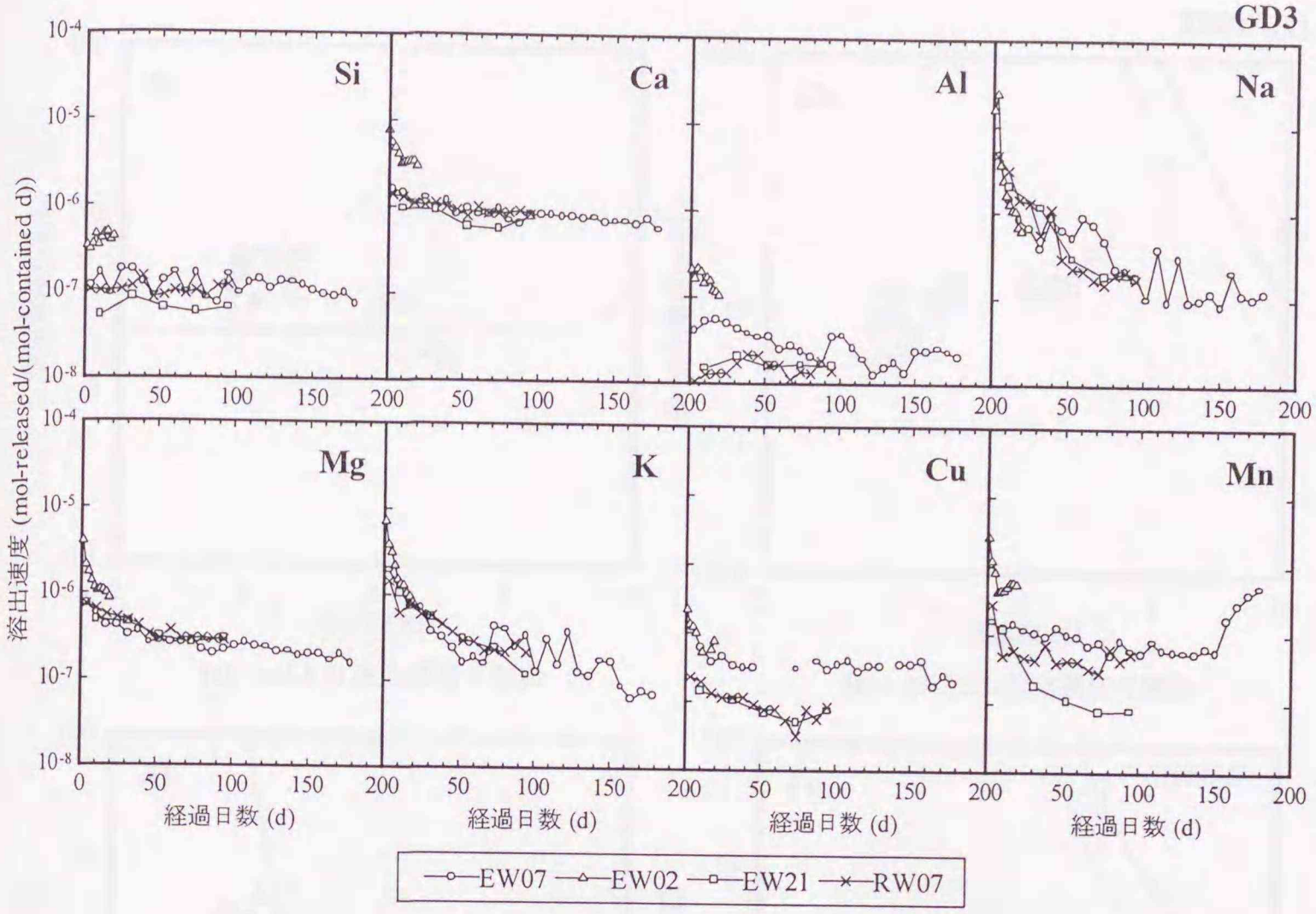


図 8. 16　平均溶出速度変化(GD3)

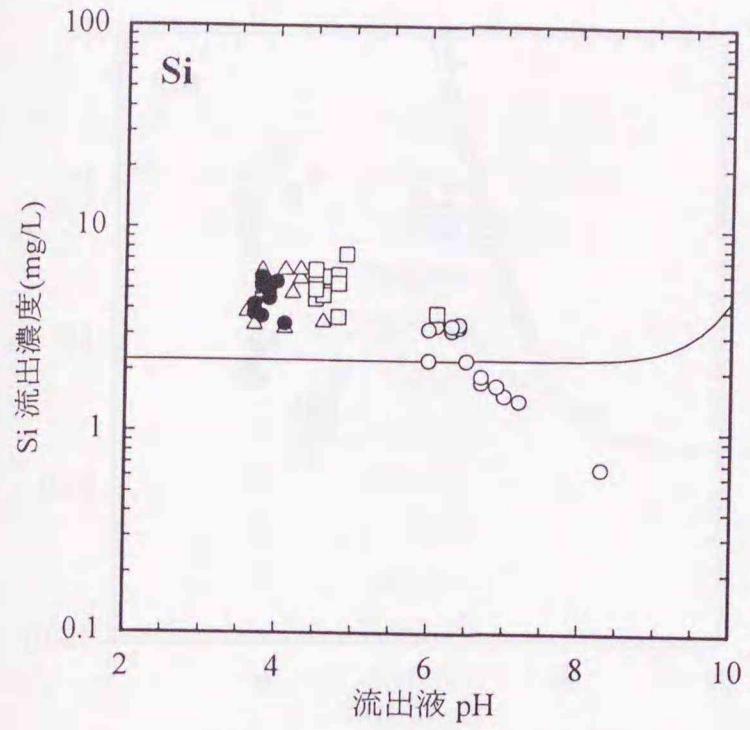
て $CaSiO_3$，Na_2SiO_3 および K_2SiO_3 などの ΔG^0 は低い）や，スラグ粒子の不均質性の影響などが考えられる。

8-2-5　硝酸散水条件における流出濃度変化の検討

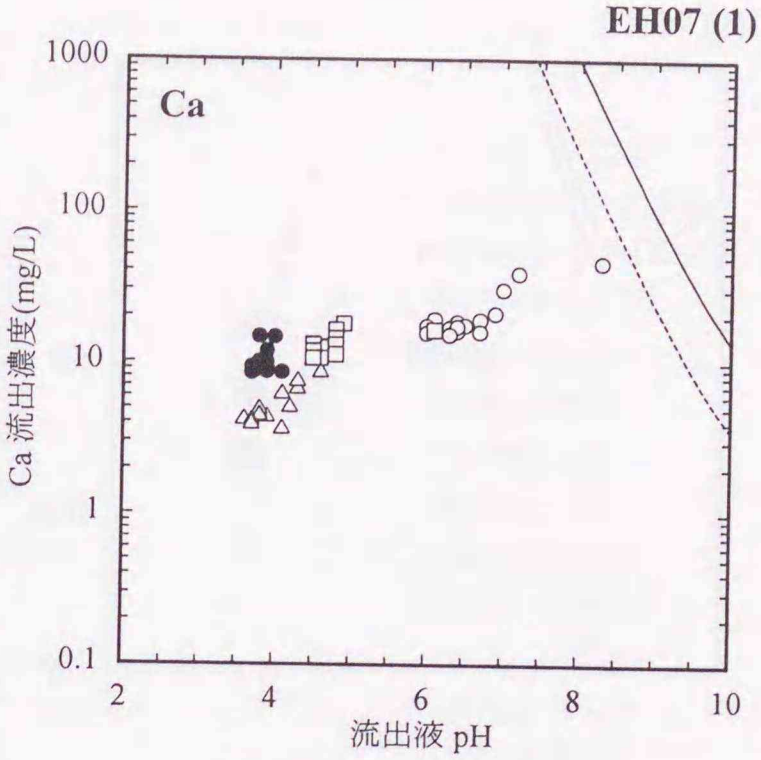
ここで，8-2-2～8-2-4 において検討の対象外とした，硝酸散水条件 EH07 における流出濃度変化について考察する。

図 8. 17 に，硝酸散水条件 EH07 の流出液について，流出濃度と飽和溶解度の比較結果を示す。図から，Si と Al は飽和溶解度曲線付近にあるが，それ以外の金属は飽和溶解度よりも低い濃度であった（SA2 の Cu を除く）。

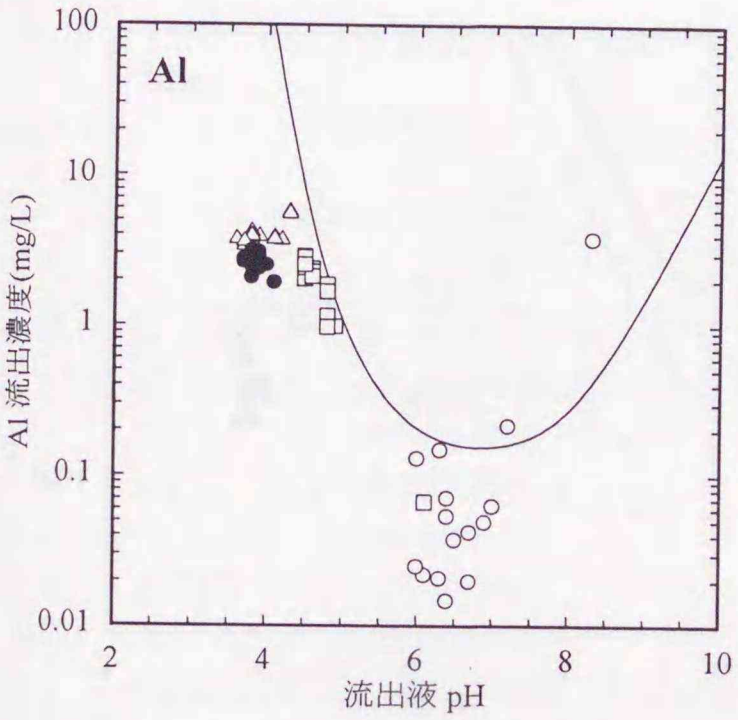
次に，7 章のバッチ実験で明らかにした酸溶出域の溶出機構がカラム実験においても作用したかについて検討する。図 8. 18 に，硝酸散水条件 EH07 の流出濃度実測値より，流出液のイオンバランスを計算した結果を示す。ここで NO_3^- の濃度は溶媒として使用した硝酸の濃度をそのまま使用した。水素イオン供給量 H_d は NO_3^- 溶出量に相当するが，この図から，SA2 の散水初期を除いて，溶出した陽イオンはこれとほぼ等量であることがわかる。なお，SA2 流出液の pH は 6～7 の中性であり，加えた酸はほぼ完全に中和されていることから，酸溶出域の状態ではないと考えられる。次に図 8. 19 に，溶出率の変化を示す。この図から，酸溶出域に達していないと思われる SA2 を除いて，各金属の溶出率は比較的近い値を示していることがわかる。しかし，その一致性はバッチ実験の酸溶出域の結果において確認されたもの（図 7. 9- a～c）よりも劣る結果となった。特に，Cu, Zn, Pb および Ni などの重金属の溶出率が高い傾向にある。その原因についてはスラグ粒子中の偏在性などを検討する必要があると思われる。ただし，こ



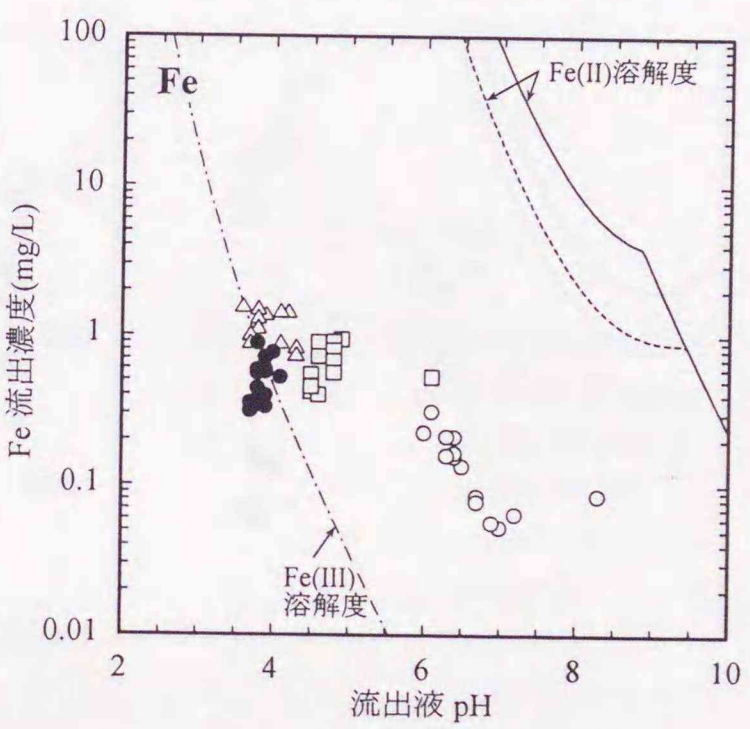
(a)　pHとSi 流出濃度の関係



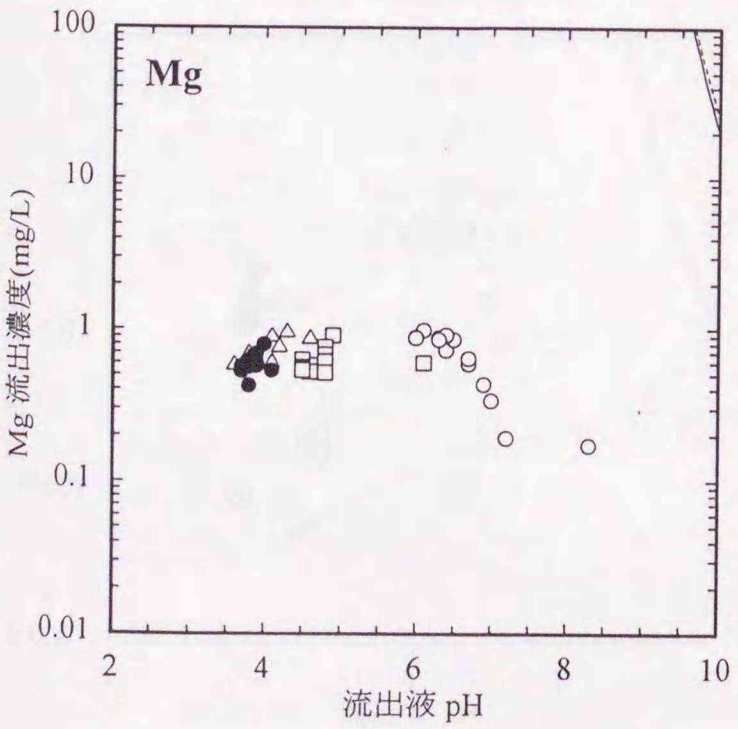
(b)　pHとCa 流出濃度の関係



(c)　pHとAl 流出濃度の関係



(d)　pHとFe 流出濃度の関係



(e)　pHとMg 流出濃度の関係

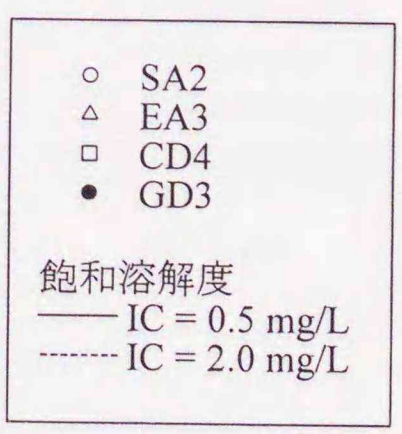
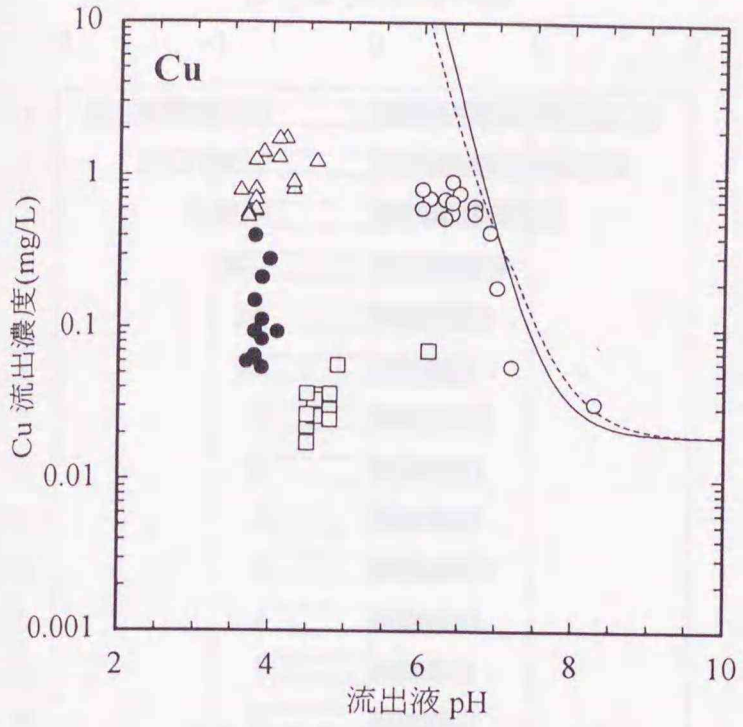
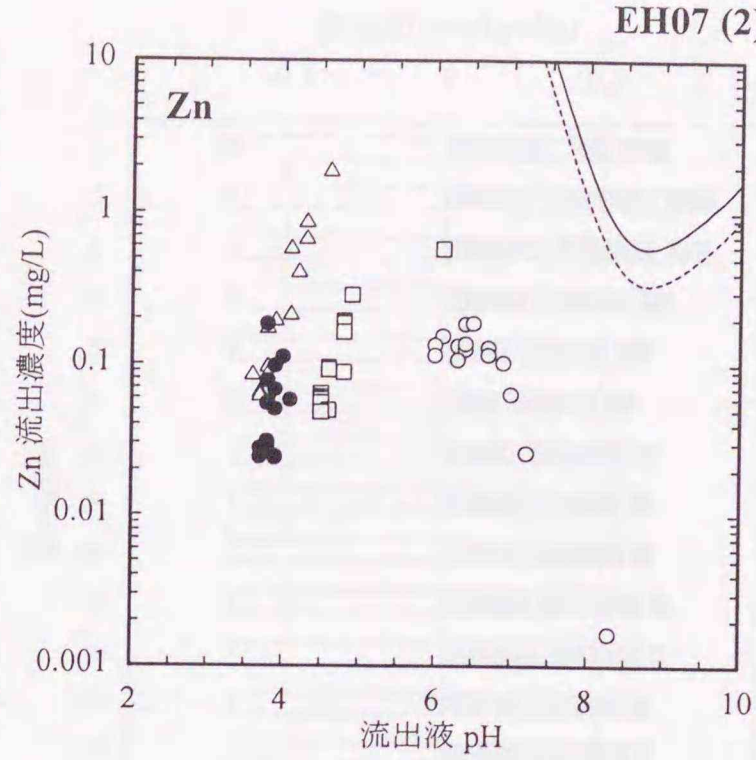


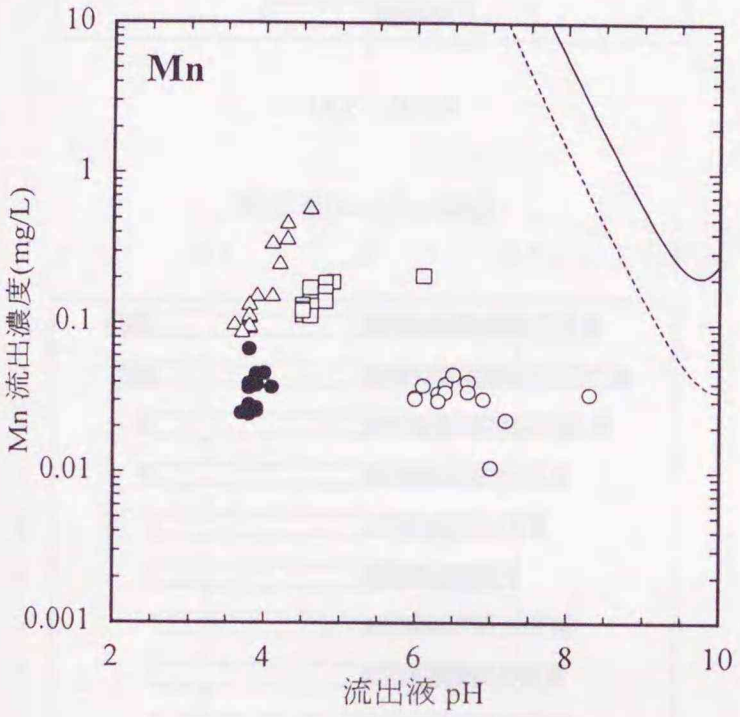
図 8. 17- a～e　流出濃度と飽和溶解度の比較（散水条件 EH07）



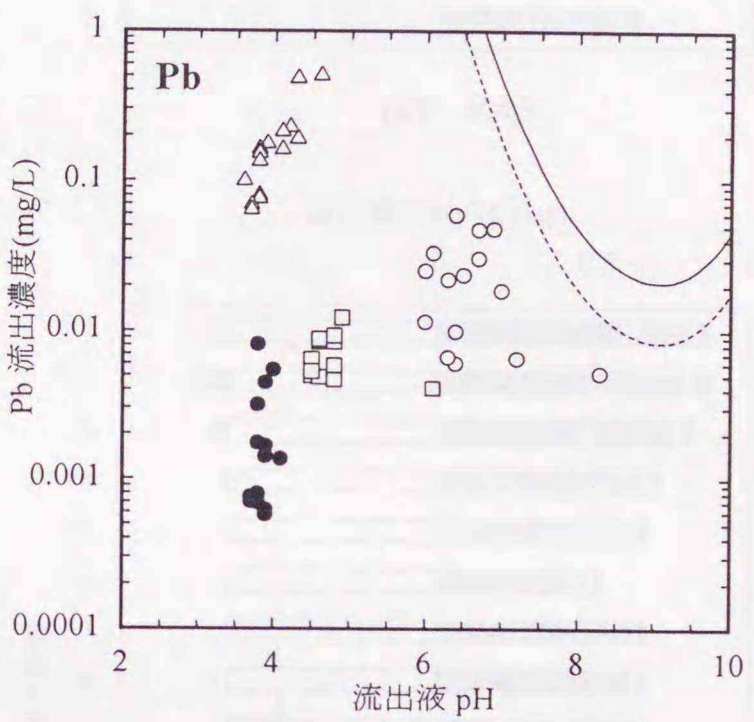
(f)　pHとCu 流出濃度の関係



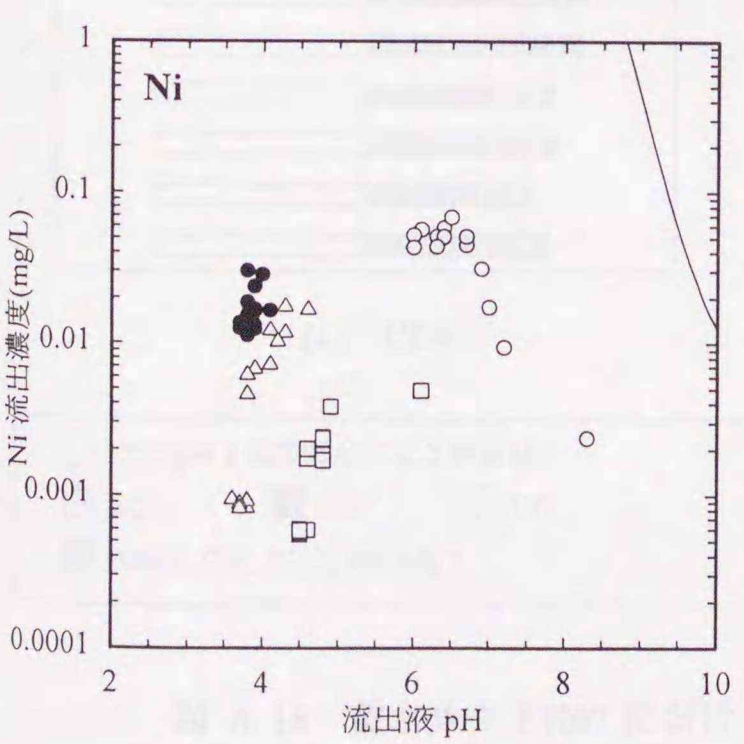
(g)　pHとZn 流出濃度の関係



(h)　pHとMn 流出濃度の関係



(i)　pHとPb 流出濃度の関係



(j)　pHとNi 流出濃度の関係

図 8. 17- f～j　流出濃度と飽和溶解度の比較　（散水条件 EH07）

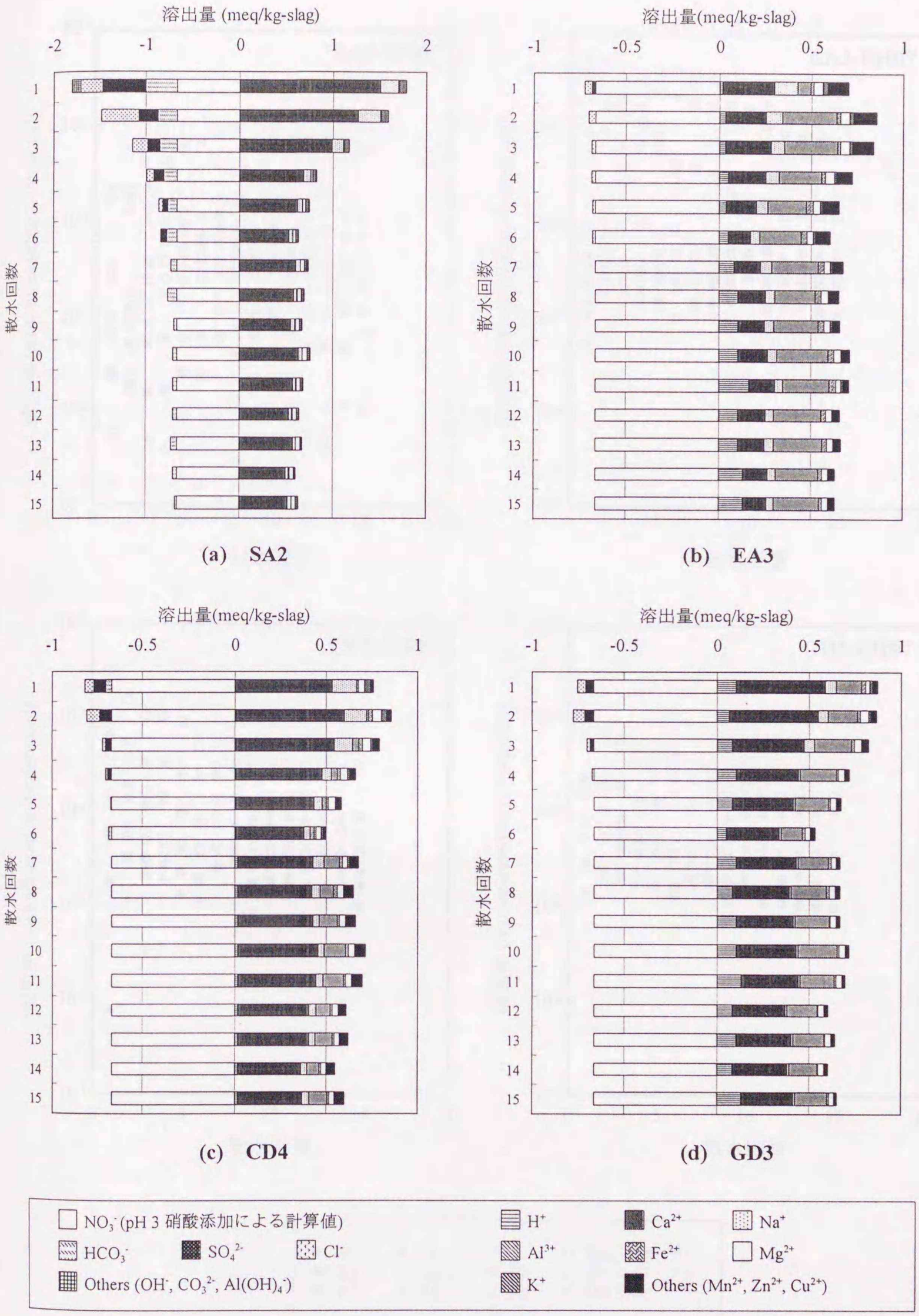


図 8.18　散水条件 EH07 における溶出液イオンバランス計算結果

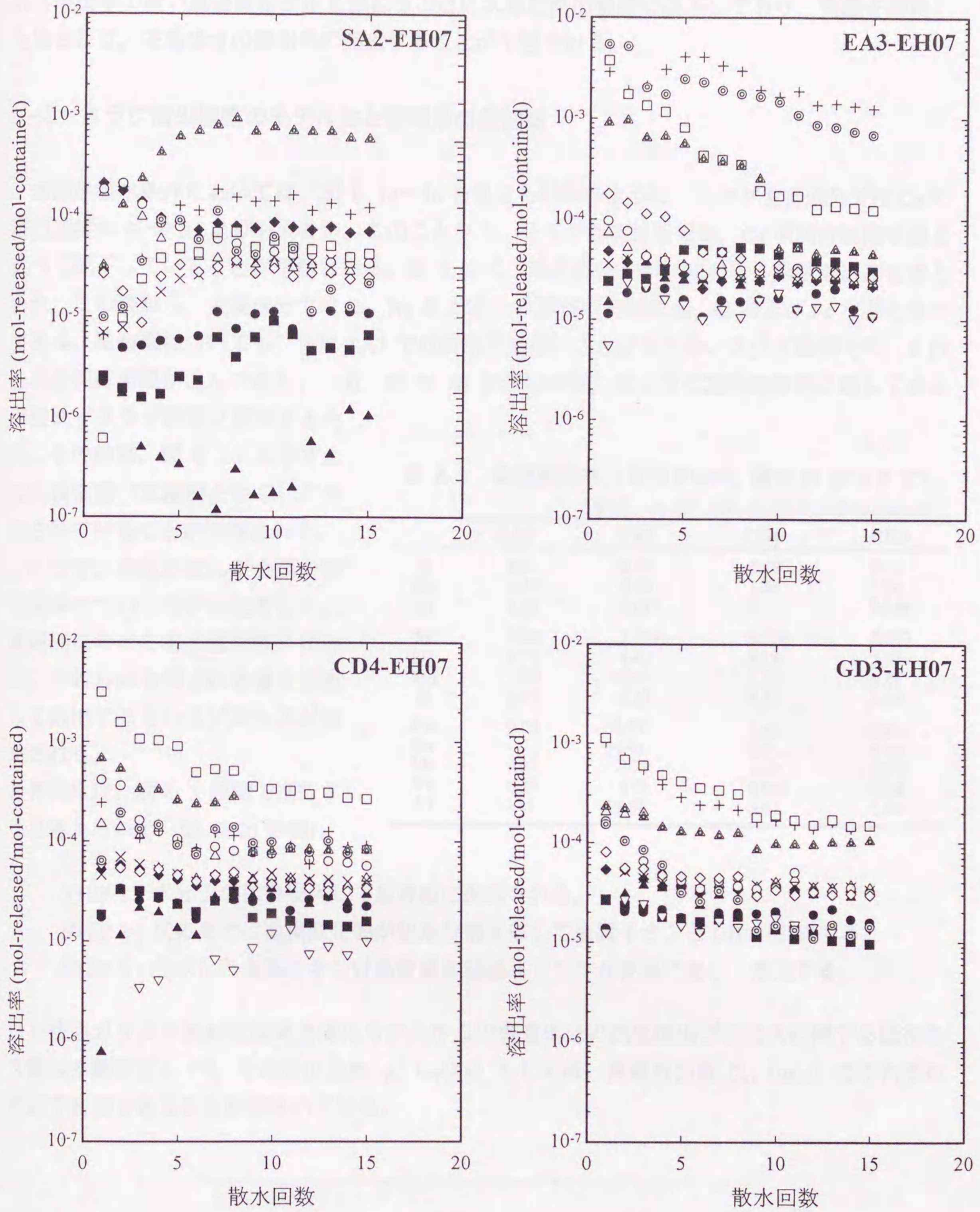


図 **8. 19**　散水条件**EH07**における溶出率変化

れら溶出率の高い重金属は散水を重ねるごとに次第に流出濃度は低下しており，実験を継続した場合には，主要成分の溶出率に漸近することが予想される。

8−3　スラグ溶出機構のモデル化と長期溶出量評価

蒸留水散水条件においては，図 8. 13〜16 を見てもわかるように，スラグ主要成分では Ca の溶出速度が Si や Al よりも大きい。このことから，スラグ表面付近では，Ca 密度は初期状態と比べて低下していることが予想される。表 8. 2 に，散水条件 EW07 における累積溶出率をまとめた。この表から，主要成分では Ca, Na および K の累積溶出率は Si, Al および Fe などと比べて高く，重金属についても，特に EA3 では溶出率の高いことがわかる。スラグ表面では，これらの金属は溶脱が進んでおり，一方，Si や Al は先に考察したように飽和溶解度に達して溶出が進まずスラグ表面に残存するため，その結果，図 8. 20 に示すような表面層（拡散層と呼ぶ）が形成されていることが予想される。

ここで，溶脱の進んだ金属の溶出機構についてモデル化を行い，長期間における溶出量評価を試みる。これらの金属は拡散層を拡散して溶出するというプロセスが想定される。
具体的には，次の 3 段階で進行すると考えられる（図 8. 20 参照）。

表 8. 2　累積溶出率（条件 EW07, 散水 27 回目まで）

単位：$\times 10^{-4}$ mol-released/mol-contained

	SA2	EA3	CD4	GD3
Si	0.57	0.27	0.49	0.25
Ca	6.47	0.79	1.64	1.36
Al	1.29	0.037	0.15	0.084
Fe	0.24	0.006	0.026	0.019
Na	8.31	1.41	4.18	5.18
Mg	2.04	0.61	1.28	0.85
K	9.37	1.22	9.45	3.18
Cu	0.29	51.17	0.82	0.81
Zn	-	34.45	0.14	0.49
Mn	0.22	2.29	0.23	0.47
Pb	0.25	6.01	0.047	0.14
Ni	15.45	18.87	5.67	1.26

STEP 1：水分子が拡散侵入して反応面に供給される。
STEP 2：反応面では金属酸化物が加水分解反応して金属イオンと OH^- が生成する。
STEP 3：生成した金属イオンは拡散層を通過してスラグ表面に達し，溶出する。

なお普通ガラスや放射性廃棄物固化ガラスからの微量成分の拡散溶出プロセスに関する既往の文献は多数存在し [4-6]，その溶出速度 q_M（mol/s）もしくは，累積溶出量 Q_M（mol）はそれぞれ次式で表現できることが示されている。

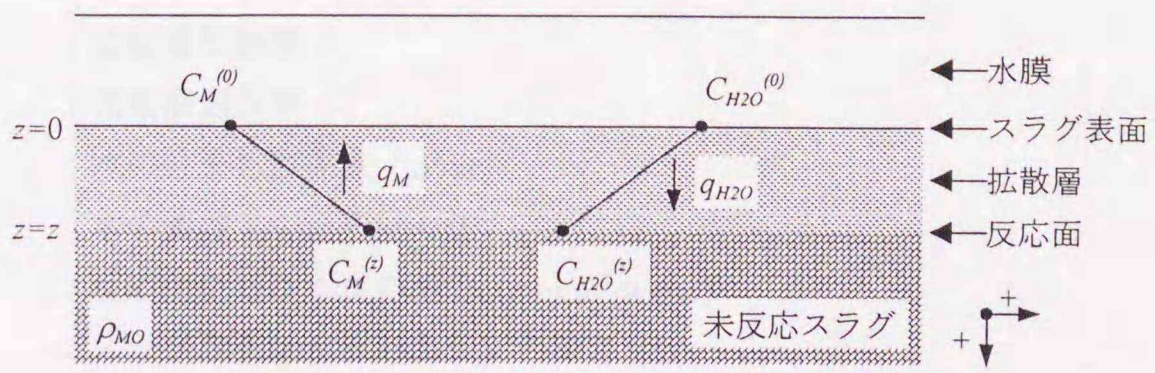


図 8. 20　スラグ溶出モデル概念図

$$q_M = A \cdot t^{-1/2} \tag{8-11}$$

$$Q_M = 2A \cdot t^{1/2} \tag{8-12}$$

ここで t：経過時間（s），A：係数。式(8-10)は式(8-9)の積分型である。しかし，いずれの文献においても，STEP 1：水分子の拡散層侵入過程や，STEP 2：微量成分と水分子との反応過程が考慮されておらず，また，廃棄物溶融スラグについて適用した例が無いため，さらに検討の余地がある。

8-3-1　モデル化

いま，反応面から溶出する二価の金属 M の挙動を考える。M の加水分解反応は次式のように表される。

$$MO(s) + H_2O \rightleftharpoons M^{2+} + 2OH^- \tag{8-13}$$

水の拡散層侵入速度を q_{H2O} (mol/s)，水の反応速度を R_{H2O} (mol/(m^2 s))，M^{2+}の生成速度を R_M (mol/(m^2 s))，およびM^{2+}の拡散層浸出速度を q_M (mol/s)とおくと，STEP 1～3 はそれぞれ次式のように表現できる。

$$q_{H2O} = D_{H2O}{}^e \frac{dC_{H2O}}{dz} S \tag{8-14}$$

$$R_{H2O} = -k\,\rho_{MO}\,C_{H2O}{}^{(z)} = -R_M \tag{8-15}$$

$$q_M = D_M{}^e \frac{dC_M}{dz} S \tag{8-16}$$

ただし

$$D_{H2O}{}^e = \frac{\varepsilon}{\xi} D_{H2O} \tag{8-17}$$

$$D_M{}^e = \frac{\varepsilon}{\xi} D_M \tag{8-18}$$

ここで

ε	：拡散層間隙率 (-)
ξ	：拡散層屈曲率 (-)
D_{H2O}	：水の分子拡散係数 (m^2/s)
C_{H2O}	：水の濃度 (mol/m^3-water)
$C_{H2O}{}^{(z)}$	：反応面における水の濃度 (mol/m^3-water)
z	：スラグ表面から反応面までの深さ (m)
S	：反応面の面積 (m^2-water)
k	：反応速度定数 (m^3-slag m-water/(mol s))

ρ_{MO}　：MO の密度 (mol/m^3-slag)
D_M　：M の分子拡散係数 (m^2-water/s)
C_M　：M の濃度 (mol/m^3-water)

拡散層への蓄積を無視できる（疑似定常状態である）と仮定して，速度の連続より次式が成り立つ。

$$q_{H2O} = -R_{H2O}S = R_M S = -q_M \tag{8-19}$$

M の飽和濃度を C_M^S(mol/m^3-water)とすると，反応面での M の濃度 $C_M^{(z)}$(mol/m^3-water)が飽和溶解度以下のとき，式(8-19)に式(8-14)と式(8-15)を代入して，q_Mは次式で表現できる。

$$q_M = -D_{H2O}{}^e \frac{dC_{H2O}}{dz} S = -k\,\rho_{MO}\,C_{H2O}{}^{(z)}\,S \tag{8-20}$$

すなわち，q_Mは M の濃度に依らず，STEP 1 と STEP 2 によって表現される。一方，$C_M^{(z)}$と C_M^Sが等しいとき，すなわち反応面で M が飽和濃度に達している場合，STEP 3 が律速となり，q_M は式(8-16)のみで表現される。

ここで反応面の面積 S の変化について考える。いま，スラグ粒子を半径 r の球形で，振とう中に粒子が割れて微細化することが無いと仮定すると，溶出率 F_Mと溶出深さ z には次の関係が成り立つ。

$$(r-z)^3 = (1-F_M)\,r^3 \tag{8-21}$$

したがって

$$S = 4\pi r^2\,(1-F_M)^{2/3} \tag{8-22}$$

スラグ表面積を S_iとすると，S の変化率は次式で表される。

$$\frac{\Delta S}{S_i} = \frac{S_i - S}{S_i} = \frac{4\pi r^2 - 4\pi r^2(1-F_M)^{2/3}}{4\pi r^2} = 1-(1-F_M)^{2/3} \tag{8-23}$$

表 8. 2 より EW07 の散水 27 回目の時点では，溶出率は最大で 0.5 %（EA3 の Cu）であり，このとき$\Delta S/S$ は 0.3 %と僅かであることがわかる。仮に，溶出率が 5 %に達した場合でも$\Delta S/S$ は 3.4 %と小さいことから，以下ではSを一定として扱う。

S一定の条件における q_Mの変化を考える。

i)　$C_M^{(z)} < C_M^S$のとき，式(8-20)は

$$q_M = -D_{H2O}{}^e \frac{C_{H2O}{}^{(0)} - C_{H2O}{}^{(z)}}{z} S = -k\,\rho_{MO}\,C_{H2O}{}^{(z)}\,S \tag{8-24}$$

ここで，$C_{H2O}{}^{(0)}$：スラグ表面における水の濃度(mol/m^3-water)。$C_{H2O}{}^{(z)}$を消去し変形すると

$$q_X = -2k\rho_{X2O}{C_{H2O}}^{(0)}S\left(1+\frac{4k^2\rho_{X2O}{C_{H2O}}^{(0)}}{{D_{H2O}}^{e}}t\right)^{-1/2} \tag{8-34}$$

さらに，q_M と q_X の時間積分値は，それぞれ M および X の溶出量 Q_M (mol)を表す。すなわち

$$Q_M = {C_M}^{(0)}V_L = -\frac{{D_{H2O}}^{e}}{k}S\left(1+\frac{2k^2\rho_{MO}{C_{H2O}}^{(0)}}{{D_{H2O}}^{e}}t\right)^{1/2} \tag{8-35}$$

$$Q_X = {C_X}^{(0)}V_L = -\frac{{D_{H2O}}^{e}}{2k}S\left(1+\frac{4k^2\rho_{X2O}{C_{H2O}}^{(0)}}{{D_{H2O}}^{e}}t\right)^{1/2} \tag{8-36}$$

ここで，V_L は液相の体積(m^3)を表す。

ii) $\underline{C_M}^{(z)} = \underline{C_M}^{S}$ のとき，式(8-16)より

$$q_M = {D_M}^{e}\frac{{C_M}^{(0)} - {C_M}^{S}}{z}S \tag{8-37}$$

ここで，${C_M}^{(0)}$：スラグ表面における M の濃度(mol/m^3-water)。まず，${C_M}^{(0)} - {C_M}^{S}$ = 一定と見なせる場合について考える。これは Na や K などのように，${C_M}^{S} >> {C_M}^{(0)}$の場合，もしくは，液相の体積 V_L が極めて大きく ${C_M}^{(0)}$ がほぼ一定の場合などが想定される。M の物質収支より式(8-26)が成り立つので，これに式(8-37)を代入して次式が得られる。

$$\rho_{MO}\frac{dz}{dt}S = -{D_M}^{e}\frac{{C_M}^{(0)} - {C_M}^{S}}{z}S \tag{8-38}$$

初期条件：$t = 0$ のとき $z = 0$ よりこれを解いて

$$z = -\left\{\frac{2{D_M}^{e}}{\rho_{MO}}({C_M}^{(0)} - {C_M}^{S})t\right\}^{1/2} \tag{8-39}$$

式(8-31)に代入して

$$q_M = \left\{\frac{\rho_{MO}{D_M}^{e}}{2}({C_M}^{(0)} - {C_M}^{S})\right\}^{1/2} S\cdot t^{-1/2} \tag{8-40}$$

よって，q_M は経過時間 t のみの関数であることがわかる。なお，式(8-30)に従う一価の金属 X についても同じ結果を得られる。溶出量 Q_M の時間変化は，式(8-40)を積分して次式のように表される。

$$Q_M = \{2\rho_{MO}{D_M}^{e}({C_M}^{(0)} - {C_M}^{S})\}^{1/2} S\cdot t^{1/2} \tag{8-41}$$

次に，液相の体積 V_L が一定のバッチ条件において ${C_M}^{(0)} - {C_M}^{S}$ が変化する場合について考える。

$$q_M = -\frac{C_{H2O}^{(0)}}{\frac{z}{D_{H2O}^{e}} + \frac{1}{k\rho_{MO}}} S \tag{8-25}$$

ここで，$\frac{z}{D_{H2O}^{e}}$ と $\frac{1}{k\rho_{MO}}$ はそれぞれ，拡散および反応による抵抗を表している。M の物質収支より

$$\rho_{MO}\frac{dz}{dt}S = -q_M \tag{8-26}$$

したがって

$$\rho_{MO}\frac{dz}{dt}S = \frac{C_{H2O}^{(0)}}{\frac{z}{D_{H2O}^{e}} + \frac{1}{k\rho_{MO}}} S \tag{8-27}$$

初期条件：$t=0$ のとき $z=0$ より，これを解いて次式が得られる。

$$z = -\frac{1}{k\rho_{MO}}\left\{ D_{H2O}^{e} - \left(D_{H2O}^{e2} + 2k^2\rho_{MO} D_{H2O}^{e} C_{H2O}^{(0)} t \right)^{1/2} \right\} \tag{8-28}$$

式(8-24)に代入して

$$q_M = -k\rho_{MO} C_{H2O}^{(0)} S\left(1 + \frac{2k^2\rho_{MO} C_{H2O}^{(0)}}{D_{H2O}^{e}} t \right)^{-1/2} \tag{8-29}$$

同様に，反応面から溶出する一価の金属 X の加水分解反応を次式のように仮定する。

$$X_2O(s) + H_2O \rightleftharpoons 2X^+ + 2OH^- \tag{8-30}$$

式(8-15), (8-19)および(8-20)はそれぞれ次のように表される。

$$R_{H2O} = -k\,\rho_{X2O}\,C_{H2O}^{(z)} = -\frac{1}{2}R_X \tag{8-31}$$

$$q_{H2O} = -R_{H2O}S = \frac{1}{2}R_X S = -\frac{1}{2}q_X \tag{8-32}$$

$$q_X = -2D_{H2O}^{e}\frac{dC_{H2O}}{dz}S = -2\,k\,\rho_{X2O}\,C_{H2O}^{(z)}\,S \tag{8-33}$$

二価の金属 M の場合と同様に解いて，次式が得られる。

V_Lは一定なので，M の物質収支より次式および式(8-26)が成り立つ。

$$q_M = -V_L \frac{dC_M{}^{(0)}}{dt} \tag{8-42}$$

式(8-26)，(8-31)および(8-35)より，

$$\rho_{MO} \frac{dz}{dt} S = -D_M{}^e \frac{C_M{}^{(0)} - C_M{}^S}{z} S = V_L \frac{dC_M{}^{(0)}}{dt} \tag{8-43}$$

ここで $V_L/S = a$ とおく。すなわち

$$\rho_{MO} \frac{dz}{dt} = -\frac{D_M{}^e}{z}(C_M{}^{(0)} - C_M{}^S) = a \frac{dC_M{}^{(0)}}{dt} \tag{8-44}$$

初期条件：$z = 0$ のとき $C_M{}^{(0)} = 0$ で式(8-42)の左辺 = 右辺の方程式，すなわち次式(8-44)' を解くと，式(8-45)が得られる。

$$\rho_{MO} \frac{dz}{dt} = a \frac{dC_M{}^{(0)}}{dt} \tag{8-44)'}$$

$$\rho_{MO} z = a C_M{}^{(0)} \tag{8-45}$$

これを式(8-43)に代入して次の二式が得られる。

$$\rho_{MO} \frac{dz}{dt} = -\frac{D_M{}^e}{z}\left(\frac{\rho_{MO}}{a} z - C_M{}^S\right) \tag{8-46}$$

$$-\frac{\rho_{MO} D_M{}^e}{a} \frac{C_M{}^{(0)} - C_M{}^S}{C_M{}^{(0)}} = a \frac{dC_M{}^{(0)}}{dt} \tag{8-47}$$

式(8-46)と(8-47)について，初期条件：$t = 0$ のとき $z = C_M{}^{(0)} = 0$ より，z または $C_M{}^{(0)}$と時間との関係式として，それぞれ式(8-48)および式(8-49)が得られる。

$$\frac{D_M{}^e}{a} t = -z - \frac{a C_M{}^S}{\rho_{MO}} \ln\left(1 - \frac{\rho_{MO}}{a C_M{}^S} z\right) \tag{8-48}$$

$$\frac{\rho_{MO} D_M{}^e}{a^2} t = -C_M{}^{(0)} - C_M{}^S \ln\left(1 - \frac{C_M{}^{(0)}}{C_M{}^S}\right) \tag{8-49}$$

ここで，溶出初期段階の $C_M{}^{(0)}$の変化を考える。次式

$$f(x) = -x - a \ln\left(1 - \frac{x}{a}\right) \tag{8-50}$$

について，$x \to 0$ のテイラー級数を考えると，

$$f(x) = f(0) + f'(0) \cdot x + \frac{f''(0)}{2} \cdot x^2 + \frac{f'''(0)}{6} \cdot x^3 + \cdots\cdots$$

$$= 0 + \{-1 - a(-a)^{-1}\}x + \frac{a(-a)^{-2}}{2}x^2 + \frac{-2a(-a)^{-3}}{6}x^3 + \cdots\cdots$$

$$= 0 + 0 + \frac{x^2}{2a} + \frac{x^3}{3a^2} + \cdots\cdots \tag{8-51}$$

式(8-49)において同様に $C_M^{(0)} \to 0$ でテイラー展開を行い，第 4 項以下を無視すると次式が得られる。

$$\frac{\rho_{MO} D_M{}^e}{a^2} t = \frac{C_M{}^{(0)2}}{2 C_M{}^S} \tag{8-52}$$

すなわち，溶出初期段階の $C_M^{(0)}$ の変化は次式に従う。

$$C_M{}^{(0)} = A_1 \cdot t^{1/2} \tag{8-53}$$

ただし

$$A_1 = \frac{1}{a}(2 \rho_{MO} D_M{}^e C_M{}^S)^{1/2} \tag{8-54}$$

なおカラム実験のように，外液が更新され溶出物が蓄積されない場合には，表面積の変化が微小である限り，溶出速度変化は条件 i) の式(8-29)または式(8-34)，または条件 ii) の式(8-40)に従う。

8-3-2　律速段階の検討

図 8.20 の反応面において，条件 i)と ii)の，いずれの条件が成り立つかを検討する。

実験に用いた試料の Na と K の含有量はそれぞれ 0.63～3.3 および 0.21～1.4 kmol/m^3-slag である。一方，Na と K の水酸化物溶解度は，それぞれ 109 g/100 g-water および 112 g/100 g-water（20℃）[7]より概算すると 10 kmol/m^3-water 以上のオーダーである。したがって反応面における溶解反応後の体積が 3 倍以上に濃縮されなければ，溶解度には達し得ない。溶解後，Na や K は拡散層を通って順次溶出するので，このような状態が達成されることは不可能であり，条件 i) が成り立っていると考えられる。同様の考え方で，Ca と Mg の含有量はそれぞれ 10.0～17.5 および 1.0～1.6 kmol/m^3-slag であるのに対して，溶解度はそれぞれ 0.014 および 0.00014 kmol/m^3-water であり，飽和に達している可能性は高い。重金属に関しても，同様に，飽和に達している可能性は考えられるが，実際には，反応速度，イオン強度，および，反応面における pH の影響等を考慮する必要があり，律速段階を特定することは困難ではないかと思われる。

そこで，条件 i) を仮定して，前述の考察（8-2-4）において散水頻度に依らず溶出速度の一

致が確認された元素（Ca, Na, Mg および K，ただし試料によって異なる）を対象に，Ca と Mg については式(8.29)を，また Na と K については式(8.34)を用いてカーブフィッティングを行い，パラメータの比較検討を試みた。カーブフィッティングの結果を図 8. 21 に示す。計算においては，時間 0 における溶出速度を散水間隔の最も短い EW02 における溶出速度実測値（1 回目と 2 回目）を結んだ切片より決定し，さらにシンプレックス法により D_{H2O}^{e} を決定した。図から，本モデルは溶出速度の低下を十分表現できていることがわかる。表 8. 3 は，図 8. 21 のフィッティングにおけるパラメータ計算結果をまとめたものである。この表から，反応速度定数 k や水分子拡散係数 D_{H2O}^{e} は試料によって異なることがわかる。k については，SA2 と GD3 が同程度で最も大きく，続いて CD4, EA3 の順であった。また同一の試料において Na と K は Ca と Mg よりも反応速度が速いという結果が得られた。D_{H2O}^{e} は拡散層が均質であれば元素に依らず一致するはずであるが，GD3 のように，同一試料であっても元素によって 10 倍程度の違いが見られた。これは拡散層が均質ではなく，水分子の通り易さは深さによって異なることなどが原因として考えられる。

表 8. 3　パラメータ計算結果
（条件：EW07, 図 8. 21 と対応）

試料	元素	ρ_M kmol/m³-slag	k mm³-slag mm-water/mol-water d	D_{H2O}^{e} nm²/d
SA2	Na	2.61	0.24	1.82
	K	1.41	0.17	0.55
EA3	Ca	10.0	0.014	0.015
	Na	3.34	0.044	0.014
	Mg	1.34	0.018	0.0034
	K	0.91	0.025	0.0022
CD4	Na	2.35	0.13	0.154
	Mg	0.97	0.037	0.028
	K	0.21	0.18	0.088
GD3	Na	0.63	0.28	0.43
	K	0.36	0.12	0.047

次に，式(8-25)で示した z/D_{H2O}^{e} と $1/(k\rho_{MO})$ の大小関係を比較することにより律速段階を検討した結果，散水開始直後には反応律速溶出であるが，0.10～0.56 日後には拡散律速溶出に移行することがわかった。すなわち，t が十分大きければ，式(8-29)または式(8-34)における反応項（右辺カッコ内の定数項 1）の影響は非常に小さくなり，カラム実験における溶出速度変化は次式で近似できる。

$$q_M = B \cdot t^{-1/2} \tag{8-55}$$

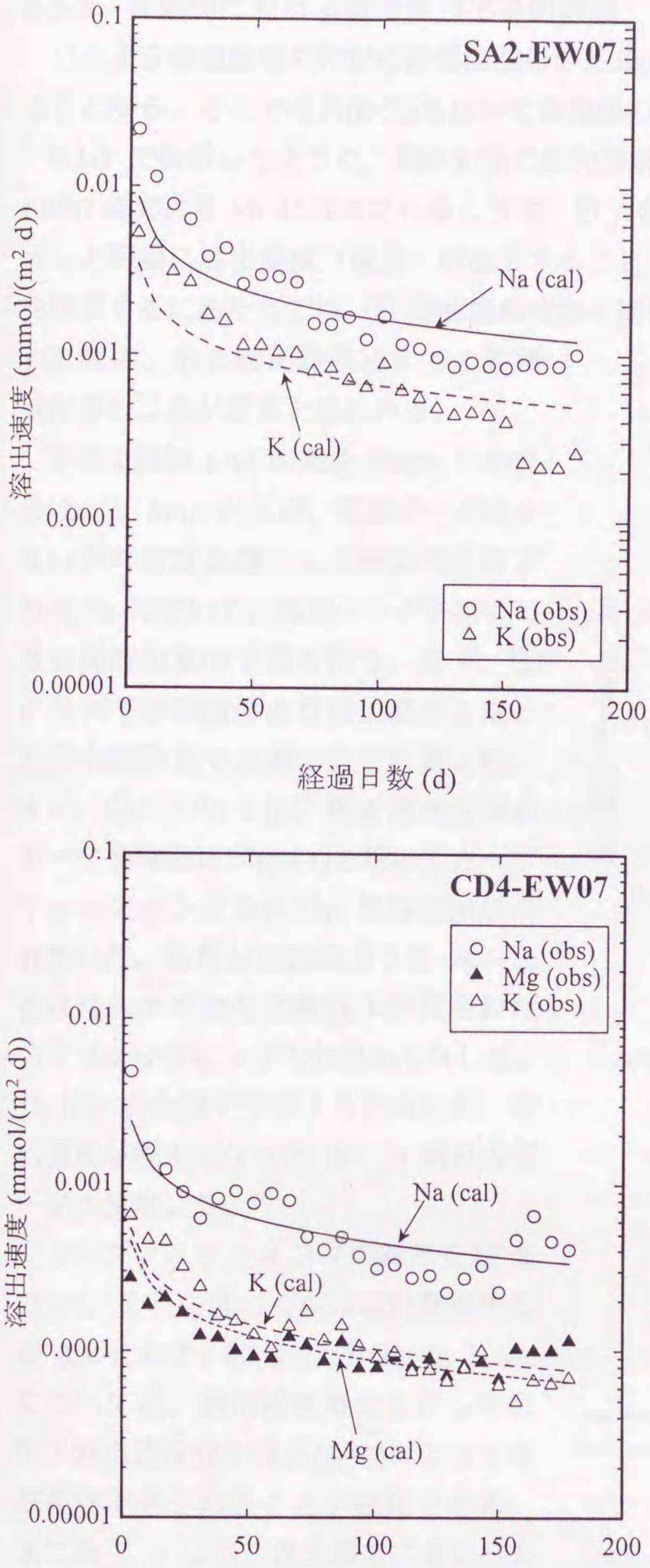
これは，普通ガラスや放射性廃棄物固化ガラスからの微量成分の拡散溶出を表す式(8-11)と一致する。ここで i) $C_M^{(z)} < C_M^{S}$ のとき，一価と二価の金属はそれぞれ式(8-29)および式(8-34)より

$$B = -\left(\frac{\rho_{MO} C_{H2O}^{(0)} D_{H2O}^{e}}{2}\right)^{1/2} S \tag{8-56}$$

$$B = -\left(\frac{\rho_{X2O} C_{H2O}^{(0)} D_{H2O}^{e}}{4}\right)^{1/2} S \tag{8-57}$$

また ii) $C_M^{(z)} = C_M^{S}$ のとき，式(8-40)より，

$$B = -\left(\frac{\rho_{MO} (C_M^{S} - C_M^{(0)}) D_M^{e}}{2}\right)^{1/2} S \tag{8-58}$$



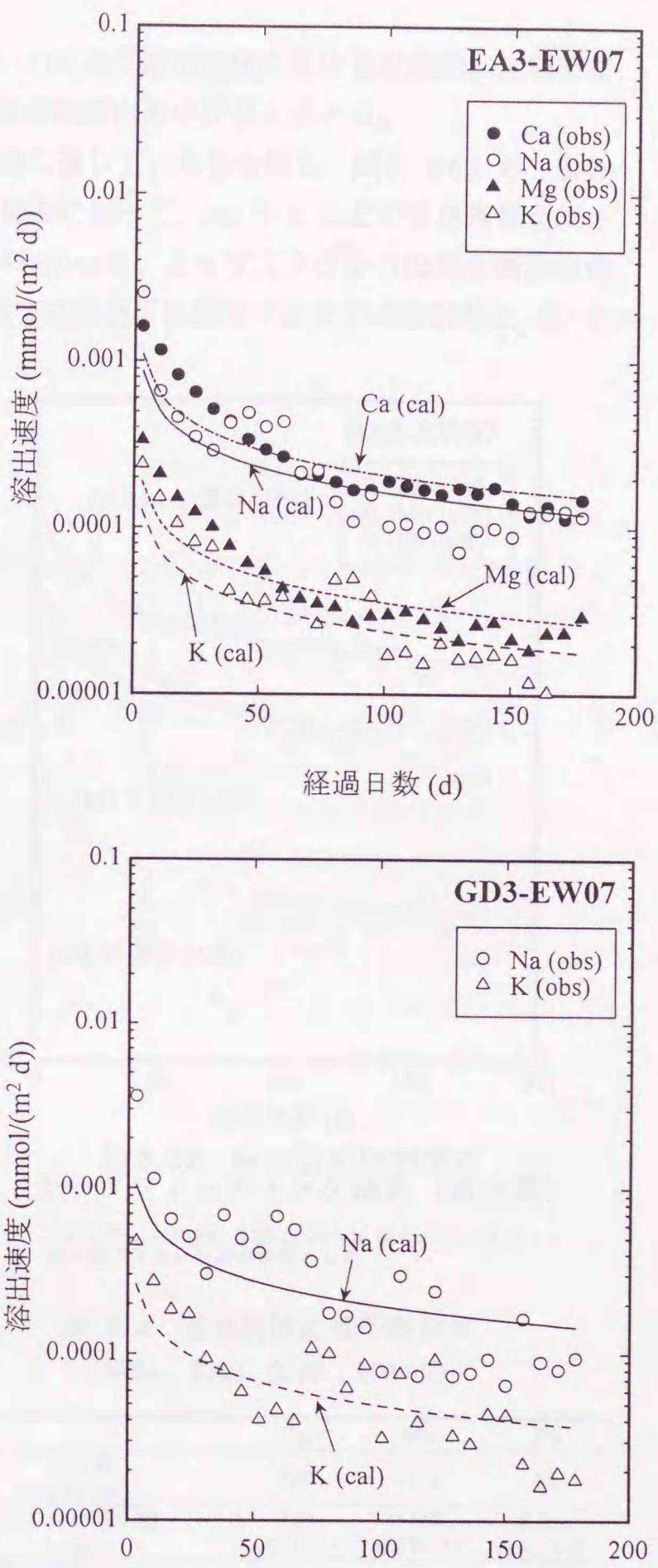


図 **8. 21**　溶出速度実測値とモデル計算結果の比較

8-3-3　長期間における重金属溶出量の評価

以上より律速段階の特定に課題は残るが，式(8-55)により溶出速度の変化を近似的に表現できることから，ここでは式(8-55)を用いて長期間の重金属溶出量の評価を試みる。

8-2-3 で検討したように，散水初期に飽和溶解度に達している重金属も，試料 EA3 の，条件 EW07 における Mn に代表されるように，散水を経るに従って，Na や K などの易溶解性金属イオンと同様に溶出濃度（速度）は低下することがわかった。よってスラグからの重金属溶出量を評価するにあたっては，① 飽和溶解度から離れて濃度低下に移行するまでの溶出量と，② それ以降の，ある時間経過後までの累積溶出量の二点が重要と思われる。

そこで試料 EA3 の条件 EW07 における Zn と Mn，および，実測データは少ないが有害重金属として挙動の注目される Pb について，実測データを用いて重金属溶出量の予測を行う。まず，①については実測値より最大濃度となった散水回数までの溶出量を計算した。次に，②については，最大濃度以降のデータを対象に式(8-53)を用いてカーブフィッティングを行い，累積溶出量を計算した。ただし実測値のうち 24～26 週目は，やや急な濃度低下が見られたのでフィッティングの対象から外した。Pb は，安全側で予測するためにも，溶出濃度が極大となった 19～23 週目のデータを使用した。

カーブフィッティングの結果を図 8.22 に，それに基づく溶出量計算結果を表 8.4 に示す。図 8.22 より，Zn と Mn については，溶出濃度最大を示した以降の溶出速度変化は式(8-53)によってほぼ表現できていることが確認できる。次に表 8.4 より，最大濃度に達するまでの累積溶出量は 1.0 mg/kg 以下と微量であることがわかる。その後の溶出濃度変化を計算したところ，100 年後における溶出濃度は数μg/L 以下と極めて低い濃度まで低下することがわかった。その間の累積溶出量は，Zn, Mn および Pb の順でそれぞれ 25.9, 7.72 および 2.49 mg/kg であり，これを溶出率に換算する

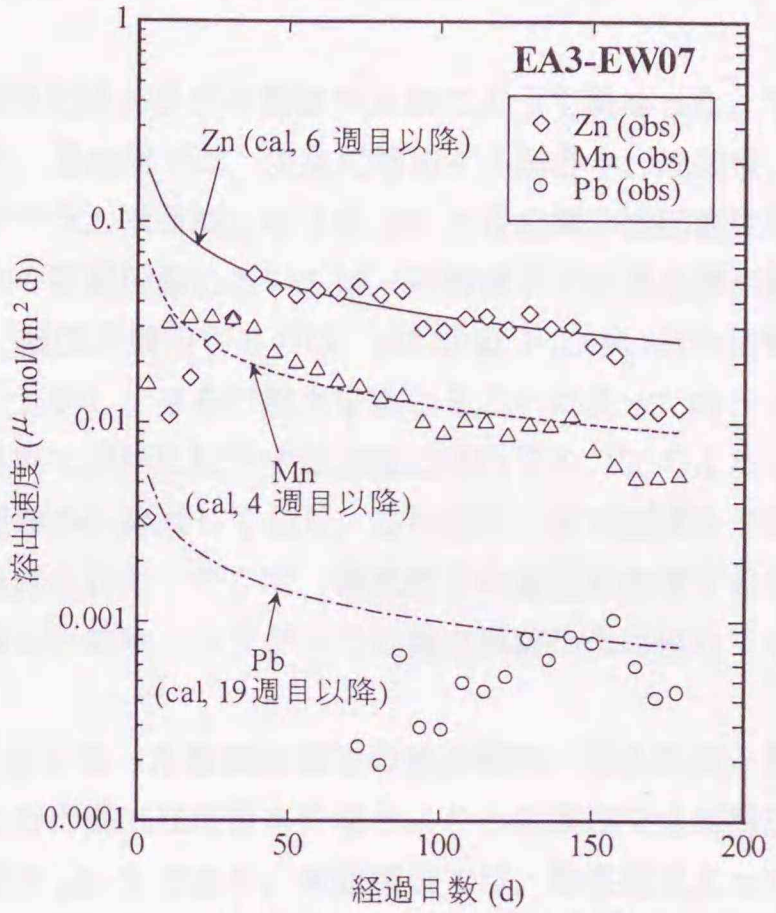


図 8.22　溶出速度実測値のカーブフィッティング結果（重金属）

* フィッティングを行う際に，24～26 週目のデータは減少幅が大きいため対象外とした

表 8.4　重金属溶出量予測結果
（試料：EA3，条件：EW07）

		Zn	Mn	Pb
含有量 (mg/kg-slag)		329	2120	62
最大濃度実測値 (mg/L)		0.12 (42日目)	0.061 (28日目)	0.006 (161日目)
最大濃度までの累積溶出量 (mg/kg-slag)		0.21 (42日目)	0.14 (28日目)	0.034* (161日目)
速度係数 (μmol $d^{0.5}$ /m^2)		0.34	0.12	0.010
累積溶出量 (mg/kg-slag)	1 年後	1.81	0.59	0.21
	10 年後	7.59	2.30	0.79
	100 年後	25.9	7.72	2.49
累積溶出率 (%)	1 年後	0.55	0.03	0.33
	10 年後	2.31	0.11	1.27
	100 年後	7.87	0.36	4.01
溶出濃度 (mg/L)	1 年後	0.038	0.011	0.0036
	10 年後	0.012	0.0036	0.0011
	100 年後	0.004	0.0011	0.0004

* 定量下限以下の期間は定量下限値を用いて計算を行った。

と，それぞれ 7.9, 0.4 および 4.1 %であった。

他の試料に関しては，SA2 の Fe と Ni を除いて，重金属濃度は EA3 よりも低いが，その後はさらに低下して，極低濃度で推移することが予想される。

8−4　まとめ

本章では，実際環境に近い条件としてカラム実験を行い，スラグからの重金属溶出挙動の解明と長期的溶出量の評価を行った。結果をまとめると以下のようになる。

(1) 蒸留水散水条件においては，流出濃度変化はスラグの種類や元素によって異なった。すなわち，Na や K などは次第に低下したが，重金属では，次第に増加する場合や，増加後，減少に転じる場合等が観察された。そこでカラム残留液における pH と各金属の溶出濃度を推定し，飽和溶解度と比較した結果，散水の初期段階においては，残留液中では重金属が飽和溶解度に達していることが推測された。濃度が増加するのは，pH の低下に伴い飽和溶解度が増加し，その変化に従うためである。しかし，さらに散水を重ねることによってカラム残留液溶出濃度は飽和溶解度の変化から外れて次第に低下する過程に移行する。このような濃度低下の過程は Na や K などでは散水開始から継続しており，この場合，散水頻度を変更しても溶出速度の変化は一致することが確認された。そこで，濃度低下の過程を表現するモデルを提案し，重金属の長期溶出量を予測した結果，スラグからの重金属溶出量は極めて小さいことを明らかにした。

(2) 硝酸散水条件においては，7 章で明らかとなった酸溶出域での溶出機構（加えた酸と等量の金属イオンが溶出）が働き，重金属の溶出濃度は蒸留水の場合よりも高濃度でほぼ横這いに推移した。ただし，今回散水した硝酸は pH 3 であり，実際環境では，酸性雨によって想定される pH 4 程度，もしくはそれ以上の溶媒では，溶出濃度はその 1/10 前後かそれ以下に低下すると考えられる。

以上より，実際環境における廃棄物溶融スラグからの重金属溶出量は，極めて少なく，スラグを有効利用する際の環境影響は十分低いと考えられる。

本章内容の研究発表

内藤久仁彦，肴倉宏史，田中信寿，松藤敏彦：振とう試験とカラム通水試験におけるスラグの成分溶出機構，廃棄物学会第 10 回研究発表会講演論文集, pp. 591-593，大宮市 (1999)

参考文献

1) 篠原武，西垣正秀，宮脇健太郎，島岡隆行，花嶋正孝：飛灰処理物の埋立特性に関する基礎的研究，第 8 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp. 790-792 (1997)
2) 例えば，竹内誠，鮫島和夫，白子定治，茨田正孝：高温溶融スラグからの重金属類の溶出動向調査（その 6），平成 6 年度東京都清掃研究所報告，pp. 129-136 (1995)
3) 例えば，曽山照明，茨田正孝，白子定治，倉田隆，竹内誠：大田清掃工場スラグの長期浸漬による重金属などの溶出動向調査（2），平成 6 年度東京都清掃研究所報告，pp. 89-98 (1995)
4) Manson Benedict, Thomas H. Pigford, Hans Wolfgang Levi: Nuclear Chemical Engineering, Second Edition, McGraw-Hill Book Company, p. 586-589 (1981)
5) The International Ash Working Group: An International Perspective on Characterization and Management of

Residues from Municipal Solid Waste Incineration, Final Document, Vol. 2, Chapter 20, p. 19-23 (1995)
6) H. W. Godbee, E. L. Compere, D. S. Joy, A. H. Kibbey, J. G. Moore and C. W. Nestor, Jr.: Application of Mass Transport Theory to the Leaching of Radionuclides from Waste Solids, Nuclear and Chemical Waste Management, Vol. 1, pp. 29-35 (1980)
7) 玉虫文一ら編：理化学辞典，第 3 版増補版，岩波書店，p. 672-674 (1983)

第 9 章　結論

都市ごみ焼却残渣（焼却灰と集じん灰）には重金属類やダイオキシン類等の有害物質が残留するため，無害化の要求が高まっている。そこでわが国では，これら有害物質の環境負荷を低減するための中間処理の導入が推進されている。現在の集じん灰中重金属溶出抑制処理の主流はキレート剤等を用いる薬剤処理であり，今後は，焼却灰・集じん灰中の重金属溶出抑制とダイオキシン類分解を同時に行える溶融固化法の導入が進むと考えられる。なお溶融飛灰やダイオキシン類分解処理後の集じん灰はキレート処理等が必要である。以上より，将来的には，都市ごみ焼却残渣の最終的な形態はキレート処理灰と廃棄物溶融スラグ（スラグ）へ主に集約されると予測できる。

その結果，ダイオキシン類は分解されて汚染の懸念は解消されるが，重金属類は処理物中に残留する。そこで，これらの処理の有効性を検討するにあたっては，第一に，残留する重金属などの有害物質が溶出し人の健康や周辺生態系に影響を及ぼす可能性を明らかにすることが重要である。それには，環境要因変化に対する重金属等の有害物質溶出挙動を詳しく検討することが必要である。

以上の背景より，本研究ではキレート処理灰とスラグを対象に，雨水や地下水との接触による重金属溶出を想定して，重金属溶出挙動とそれに関与する因子の解明を試み，重金属溶出を防止するために必要な処理の方法や条件を明らかにした。

本論文の主要部分は，キレート処理灰に関して研究した第 1 部（2〜5 章）と，スラグに関して研究した第 2 部（6〜8 章）から成る。それぞれの内容を以下にまとめる。

第 1 部　キレート処理による集じん灰中重金属溶出抑制方法に関する研究　のまとめ

第 1 部（2〜5 章）では，集じん灰のキレート処理における課題として，キレート剤添加量の決定方法，および，キレート処理灰中重金属再可溶化防止のための影響因子の解明を目的として研究を進めた。

第 2 章では，キレート剤の重金属固定効果は集じん灰性状に左右されると考えられるため，焼却ごみの異なる 3 つの焼却施設を対象に，発生する集じん灰を経時的に採取して，重金属含有量と溶出濃度の時間変動特性や施設間の相違等について検討した。その結果，Pb などの重金属含有量の変動は，同一採取日内では変動係数 10〜20 %であるのに対して，異なる採取日間では 30 %程度と高いことが明らかとなった。溶出試験では特異的に高濃度で溶出する場合があり，含有量よりも高い変動が見られた。その中で Pb は埋立判定基準 0.3 mg/L を常に超過し，最大 268 mg/L の高濃度で溶出したため，キレート処理では Pb 溶出を効果的に抑制することが必要である。

そこで第 3 章では，市販のキレート剤 10 種類を用いて，Pb 溶出濃度を溶出試験に適合させるのに必要とするキレート剤添加量（キレート剤必要量）の決定方法について検討を行った。その結果，キレート剤のみで処理する場合（キレート剤単独処理），必要添加量はキレート剤や集じん灰によって大きく異なった。また金属塩試薬添加実験により，キレート剤の金属への選択性は Cu > Pb > Zn の順であり，Irving-Williams の安定度系列に従うことが確認され，さらに，

キレート剤必要量は集じん灰中のPbとCu含有量の合計と比例関係を持つことを明らかにした。またpH調整剤とキレート剤を併用する場合（pH調整剤併用処理），溶出液のpHをPb飽和溶解度の極小となる9前後となるようにpH調整剤を添加することで，Pb溶出を抑制できることが確かめられた。なおHgなどの溶出を抑制するためにはキレート剤を少量添加することが必要である。

第4章では，埋立処分後もキレート処理灰からの重金属溶出が抑制されるかを検討するために，カラム実験を7ヶ月間継続して行った。その結果，キレート剤単独処理灰は散水初期にPb溶出をある程度抑制できたが，その後，Pbは継続して溶出した。溶出試験と同じ液固比に相当する散水量10 L/kgでのPb累積溶出量は，溶出試験基準値を3～15倍越える結果となった。一方，pH調整剤併用処理灰では，pH 4硝酸散水によっても溶出液のpHは8～10を維持し，Pb溶出濃度は低く抑制された。その後pH 1～2の硝酸を散水した結果，キレート剤単独処理灰，pH調整剤併用処理灰ともに，溶出液のpHが7以下まで低下すればPbは再可溶化することが確認された。

第5章では，キレート剤単独処理灰のPb再可溶化について検討するために，含水率や空気接触条件を変えて処理灰を養生後，溶出試験を行った。その結果，低酸素濃度下で，かつ，乾燥を防ぐことによってPb再可溶化を防止できることがわかった。一方，キレート剤無添加で水のみで混練した集じん灰においても，湿潤状態を保持することによって，Pb溶出濃度は次第に低下する現象が確認された。このとき集じん灰の主要成分であるCa溶出濃度も同時に減少し，また集じん灰と水分の結合力が高まっていることから，水和反応が進行したと考えられる。

以上のことから，集じん灰のキレート処理においては，適時，PbとCuの含有量を分析してキレート添加量を定めて処理を行うことが重要である。あるいは，高アルカリでない灰の場合はpH調整剤とキレート剤の併用も有効と思われる。そして埋立処分後は速やかに覆土を行い，一定の水分を確保して土中埋設すること，および，埋立地内を酸性化させないことがPb溶出を抑制するために必要である。

第2部　廃棄物溶融スラグの重金属溶出抑制機構と溶出量評価に関する研究　のまとめ

第2部（6～8章）では，廃棄物溶融スラグ（スラグ）の重金属溶出機構解明と溶出量評価を目的として研究を進めた。

第6章では，溶融方式や被溶融物の異なるスラグ試料28検体を収集し，元素組成分析，SEM-EDX分析，および，溶出試験等を実施し，溶融方式や被溶融物の違いによるスラグ性状（金属含有量，溶出量）への影響について検討した。得られた知見として，溶融温度が高く，かつ，炉内酸素分圧の低い場合には，低沸点重金属の揮散が促進されると考えられる。また，Ca等は加水分解反応自由エネルギーが低くスラグの化学的強度を弱め，スラグ主要成分であるSiやCaの溶出量を増加させることを考察した。環境庁告示46号溶出試験ではPb溶出濃度がスラグ利用目標基準0.01 mg/Lよりも高い試料が3検体確認された。

そこで第7章では，溶出試験と同じバッチ条件において，溶媒として用いる酸の種類や濃度，または，振とう時間を変えて重金属溶出量への影響について検討を行った。その結果，スラグの成分溶出機構にはスラグ表面の金属元素が水素イオンと置換されて溶出する酸溶出域と，加水分解反応によって溶出するアルカリ溶出域の，二種類が存在し，両者は等量点pHにより明

確に区別できることを明らかにした。また経時変化では，pH は振とう時間とともに上昇を続けたが，重金属濃度は次第に増加するのではなく，飽和溶解度の影響や，水酸化鉄沈殿生成に伴う共沈によって低下することを明らかにした。

第 8 章では，バッチ実験よりも実際状況に近い条件としてカラム実験を行い，散水間隔，散水量および散水溶媒の種類の重金属溶出挙動への影響を検討した。その結果，最短 2 日間の散水間隔であっても，その間に，重金属はカラム残留水中で飽和溶解度に達する場合のあることが確認された。しかし溶媒の酸性が弱い場合には，散水を繰り返すことによって重金属類は拡散溶出律速に移行し，溶出速度は次第に低下し，重金属溶出量は極めて小さく抑制されることを明らかにした。

これらのことから，より環境安全なスラグを作成するには，化学的強度を弱める金属の投入を抑え，また低酸素濃度下での溶融により重金属の揮散を促進することが有効である。また，実際環境におけるスラグからの重金属溶出量は極めて少なく，スラグを有効利用する際の環境影響は十分低いと考えられる。

また，本論文の結果より，溶出試験の有効性について再検討すべきであることを指摘しておかなければならない。溶出試験は簡便な方法であることが重要であり，現行の方法はその要件を満足している。また，これまでに，溶出試験を満足したにもかかわらず環境汚染を引き起こしたという事例は報告されていないため，試験方法等の急な変更を迫る根拠は無い。しかし，液固比 10 L/kg で 6 時間振とう後の溶出液から得られる情報は極めて断片的なものであり，キレート処理灰，廃棄物溶融スラグのいずれについても示されたように，溶出試験の結果をカラム実験の結果と関連づけることはほとんど不可能であった。中にはキレート剤単独処理灰のように，悪化するケースも観察された。したがって，実際環境への影響を現行の溶出試験によって判定することは適切ではなく，実際環境の結果を反映できる試験方法を開発し，溶出試験として適用することが望まれる。

最後に，循環型社会にふさわしい焼却残渣の最終処分／有効利用方法を確立するための課題として，

・処理に要するコストやエネルギー消費量等の評価（焼却残渣処理技術全般）
・資材としての性能やその変動等の評価（廃棄物溶融スラグ）

等が挙げられる。

付録　Me^{n+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度計算方法

例えばある金属が飽和溶解度に達して平衡状態にあるときに，平衡状態が変化して飽和溶解度が上昇すれば，新たに金属の溶出する可能性が高まる。したがって溶出現象の考察においては，目的成分の設定系内における飽和溶解度（平衡値）を捉えておくことが重要である。

金属イオン飽和溶解度は沈殿や錯イオンを形成する配位子の濃度や溶液のイオン強度に影響される。中でも OH^- や HCO_3^-・CO_3^{2-} はそれぞれ H_2O および溶存 CO_2 の解離により供給され普遍的に存在し，また溶解度への影響も大きいため重要である。本論文では，これらイオンを含む系を Me^{n+}-H_2O-CO_2 系と呼ぶ（Me^{n+} は n 価の金属イオン）。

ここでは，Me^{n+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度計算方法を述べ，文献調査による平衡定数調査結果，および，飽和溶解度計算結果を示した。

(1)　Me^{2+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度計算方法 [1)]

理想溶液中の二価の金属イオン Me^{2+} を例として考える。配位子 OH^- と CO_3^{2-} が存在し，沈殿として $MeOH_2$(固)または $MeCO_3$(固)，錯イオンとして $MeOH^+$, $Me(OH)_2^0$, $Me(OH)_3^-$ および $MeCO_3^0$ の存在を仮定する。可能全溶存濃度 $[Me]_T$(moL/L)は次式で表される。

$$[Me]_T = [Me^{2+}] + [MeOH^+] + [Me(OH)_2^0] + [Me(OH)_3^-] + [MeCO_3^0] \qquad \text{(a-1)}$$

$MeOH_2$(固)と $MeCO_3$(固)の溶解度積定数をそれぞれ K_{S1} と K_{S2} とする。反応式と溶解度積定数はそれぞれ次のように表される。

$$MeOH_2(固) \rightleftharpoons Me^{2+} + 2OH^- \qquad K_{S1} = [Me^{2+}]\,[OH^-]^2 \qquad \text{(a-2)}$$

$$MeCO_3(固) \rightleftharpoons Me^{2+} + CO_3^{2-} \qquad K_{S2} = [Me^{2+}]\,[CO_3^{2-}] \qquad \text{(a-3)}$$

それぞれ変形すると

$$[Me^{2+}] = K_{S1} / [OH^-]^2 \qquad \text{(a-4)}$$

$$[Me^{2+}] = K_{S2} / [CO_3^{2-}] \qquad \text{(a-5)}$$

さらに金属によっては炭酸塩水酸化物沈殿生成を考慮する必要がある。文献を調査したところ $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$, $Cu_2(OH)_2CO_3$ および $Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$ の存在が確認されたため [2-3)]，計算にあたってはこれらの影響も加味した。例えば $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ の反応式と溶解度積定数は次式のように表される。

$$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2(固) \rightleftharpoons 3Pb^{2+} + 2OH^- + 2\,CO_3^{2-}$$

$$K_{SP} = [Pb^{2+}]\,[OH^-]^{2/3}\,[CO_3^{2-}]^{2/3} \qquad \text{(a-6)}$$

変形して

$$[Pb^{2+}] = K_{SP}\,[OH^-]^{-2/3}\,[CO_3^{2-}]^{-2/3} \qquad \text{(a-7)}$$

$[Me^{2+}]$の飽和溶解度は，式(a-4)～(a-5)または式(a-7)のようにとりうる値の中で最小値となる。次に，錯イオンの反応式と全生成定数β はそれぞれ次のように表される。

$$Me^{2+} + OH^- \rightleftharpoons MeOH^+ \qquad \beta^{OH}{}_{11} = [MeOH^+] / ([Me^{2+}] [OH^-]) \qquad \text{(a-8)}$$

$$Me^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Me(OH)_2{}^0 \qquad \beta^{OH}{}_{12} = [Me(OH)_2{}^0] / ([Me^{2+}] [OH^-]^2) \qquad \text{(a-9)}$$

$$Me^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Me(OH)_3{}^- \qquad \beta^{OH}{}_{13} = [Me(OH)_3{}^-] / ([Me^{2+}] [OH^-]^3) \qquad \text{(a-10)}$$

$$Me^{2+} + CO_3{}^{2-} \rightleftharpoons MeCO_3{}^0 \qquad \beta^{CO3}{}_{11} = [MeCO_3{}^0] / ([Me^{2+}] [CO_3{}^{2-}]) \qquad \text{(a-11)}$$

ここで，例えば$\beta^{OH}{}_{12}$はMe^{2+}と配位子OH^-が1:2で結合する錯イオンの全生成定数を，また$\beta^{CO3}{}_{11}$はMe^{2+}と配位子$CO_3{}^{2-}$が1:1で結合する錯イオンの全生成定数を表す。それぞれ変形すると

$$[MeOH^+] = \beta^{OH}{}_{11} [Me^{2+}] [OH^-] \qquad \text{(a-12)}$$

$$[MeOH_2{}^0] = \beta^{OH}{}_{12} [Me^{2+}] [OH^-]^2 \qquad \text{(a-13)}$$

$$[MeOH_3{}^-] = \beta^{OH}{}_{13} [Me^{2+}] [OH^-]^3 \qquad \text{(a-14)}$$

$$[MeCO_3{}^0] = \beta^{CO3}{}_{11} [Me^{2+}] [CO_3{}^{2-}] \qquad \text{(a-15)}$$

以上，式(a-12)～(a-15)を式(a-1)に代入すると次式が得られる。

$$[Me]_T = [Me^{2+}] (1 + \beta^{OH}{}_{11} [OH^-] + \beta^{OH}{}_{12} [OH^-]^2 + \beta^{OH}{}_{13} [OH^-]^3 + \beta^{CO3}{}_{11} [CO_3{}^{2-}]) \qquad \text{(a-16)}$$

H^+と OH^-の間には式(a-17)の関係（水の解離平衡）が成り立つ。また pH の定義は式(2-18)のようである。

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_W = [H^+] [OH^-] \qquad \text{(a-17)}$$

$$pH = -\log [H^+] \qquad \text{(a-18)}$$

したがって

$$[H^+] = 10^{-pH} \qquad \text{(a-19)}$$

$$[OH^-] = K_W / 10^{-pH} \qquad \text{(a-20)}$$

ここでK_Wは水のイオン積で25℃では10^{-14} (mol^2/L^2)である[4]。また$HCO_3{}^-$と$CO_3{}^{2-}$は溶存$CO_2(g)$と次式(a-21)～(a-22)の平衡が成り立つ。

$$CO_2(g) + H_2O \; (\rightleftharpoons H_2CO_3{}^0) \rightleftharpoons H^+ + HCO_3{}^- \qquad \text{(a-21)}$$

$$HCO_3{}^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3{}^{2-} \qquad \text{(a-22)}$$

無機炭素濃度 IC は次式で表される。

$$IC = [H_2CO_3{}^*] + [HCO_3{}^-] + [CO_3{}^{2-}] \qquad \text{(a-23)}$$

ここで

$$[H_2CO_3{}^*] = [CO_2(g)] + [H_2CO_3{}^0] \cong [CO_2(g)] \qquad \text{(a-24)}$$

反応式(2-21)～(2-22)の平衡定数は次式で表される。

$$K_1 = [H^+]\,[HCO_3^-] / [H_2CO_3^*] \qquad \text{(a-25)}$$

$$K_2 = [H^+]\,[CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] \qquad \text{(a-26)}$$

式(2-23)～(2-26)を整理して次式が得られる。

$$[CO_3^{2-}] = \frac{IC}{\dfrac{[H^+]^2}{K_1K_2} + \dfrac{[H^+]}{K_2} + 1} \qquad \text{(a-27)}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{IC}{\dfrac{[H^+]}{K_1} + 1 + \dfrac{K_2}{[H^+]}} \qquad \text{(a-28)}$$

ここでK_1とK_2は25℃においてそれぞれ4.6×10^{-7} (mol/L)と4.4×10^{-11} (mol/L)である[5]。いま大気CO_2分圧0.03 %とし，20℃・1 atmにおけるCO_2(g)溶解度0.0390 mol/L[1]よりpH対IC飽和溶解度曲線を付図 1 に，構成イオン$[H_2CO_3^*]$, $[HCO_3^-]$および$[CO_3^{2-}]$の割合の変化を併せて示す。溶液がアルカリ性になるに従って，溶解度は上昇し，CO_3^{2-}の割合の増加することがわかる。

以上より，pHとICを式(a-20), (a-27)および(a-28)にそれぞれ与えることで$[OH^-]$, $[HCO_3^-]$および$[CO_3^{2-}]$が求まり，これらを式(a-16)に代入することで$[Me]_T$が求まる。

(2) SiO_2(glass) 飽和溶解度計算方法

無定形ケイ酸 SiO_2(glass)の単分子としての溶解平衡計算について述べる。溶存 Si 濃度$[Si]_T$は次式で表される。

$$[Si]_T = [H_2SiO_3^0] + [HSiO_3^-] + [SiO_3^{2-}] \qquad \text{(a-29)}$$

これらの化学種の間における反応式と溶解度積定数 K_S，および逐次生成定数 K_1 と K_2 は次のように表される。

$$SiO_2(glass) + H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3^0 \qquad K_S = [H_2SiO_3^0] \qquad \text{(a-30)}$$

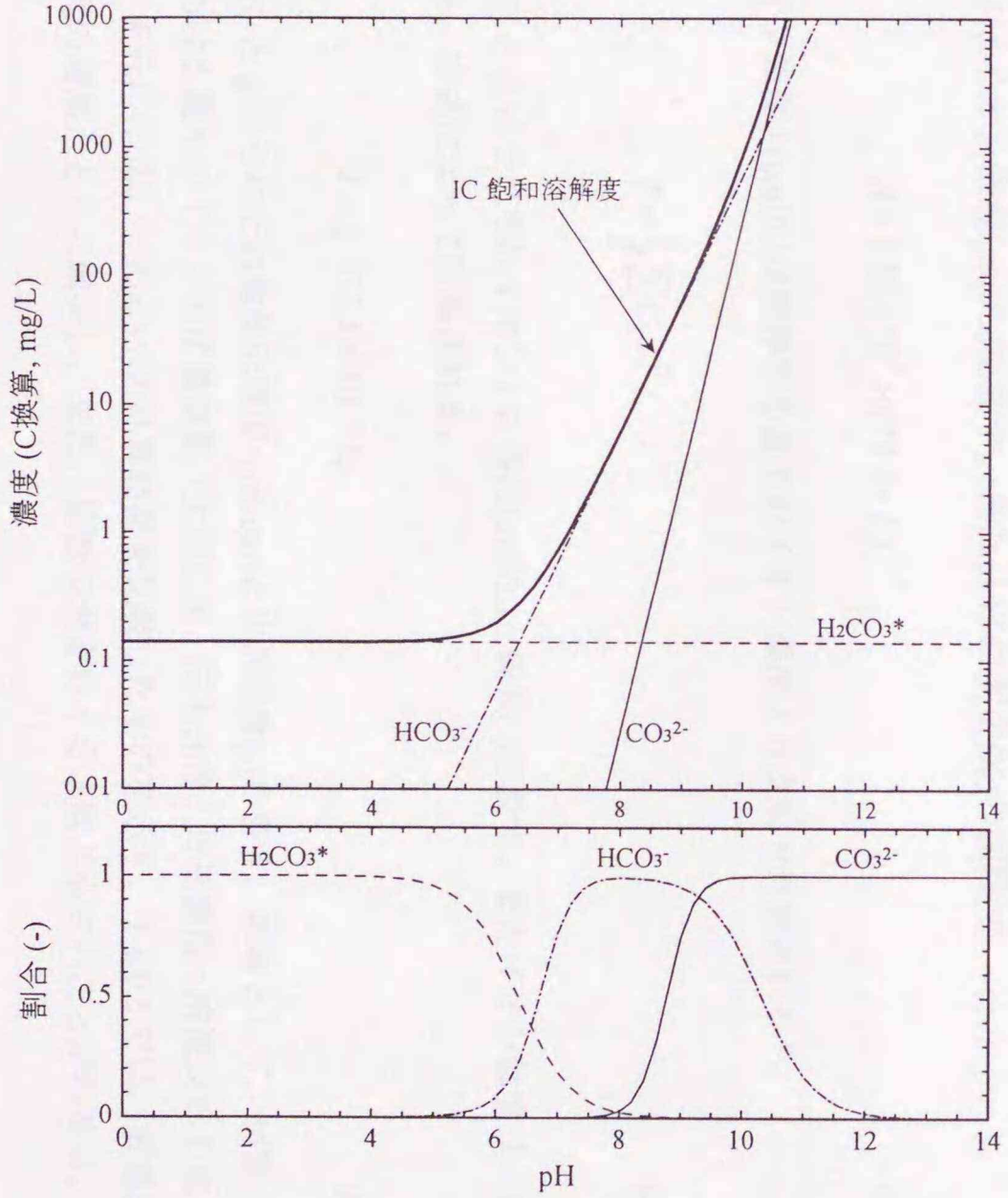
$$H_2SiO_3^0 \rightleftharpoons HSiO_3^- + H^+ \qquad K_1 = [HSiO_3^-]\,[H^+] / [H_2SiO_3^0] \qquad \text{(a-31)}$$

$$HSiO_3^- \rightleftharpoons SiO_3^{2-} + H^+ \qquad K_2 = [SiO_3^{2-}]\,[H^+] / [HSiO_3^-] \qquad \text{(a-32)}$$

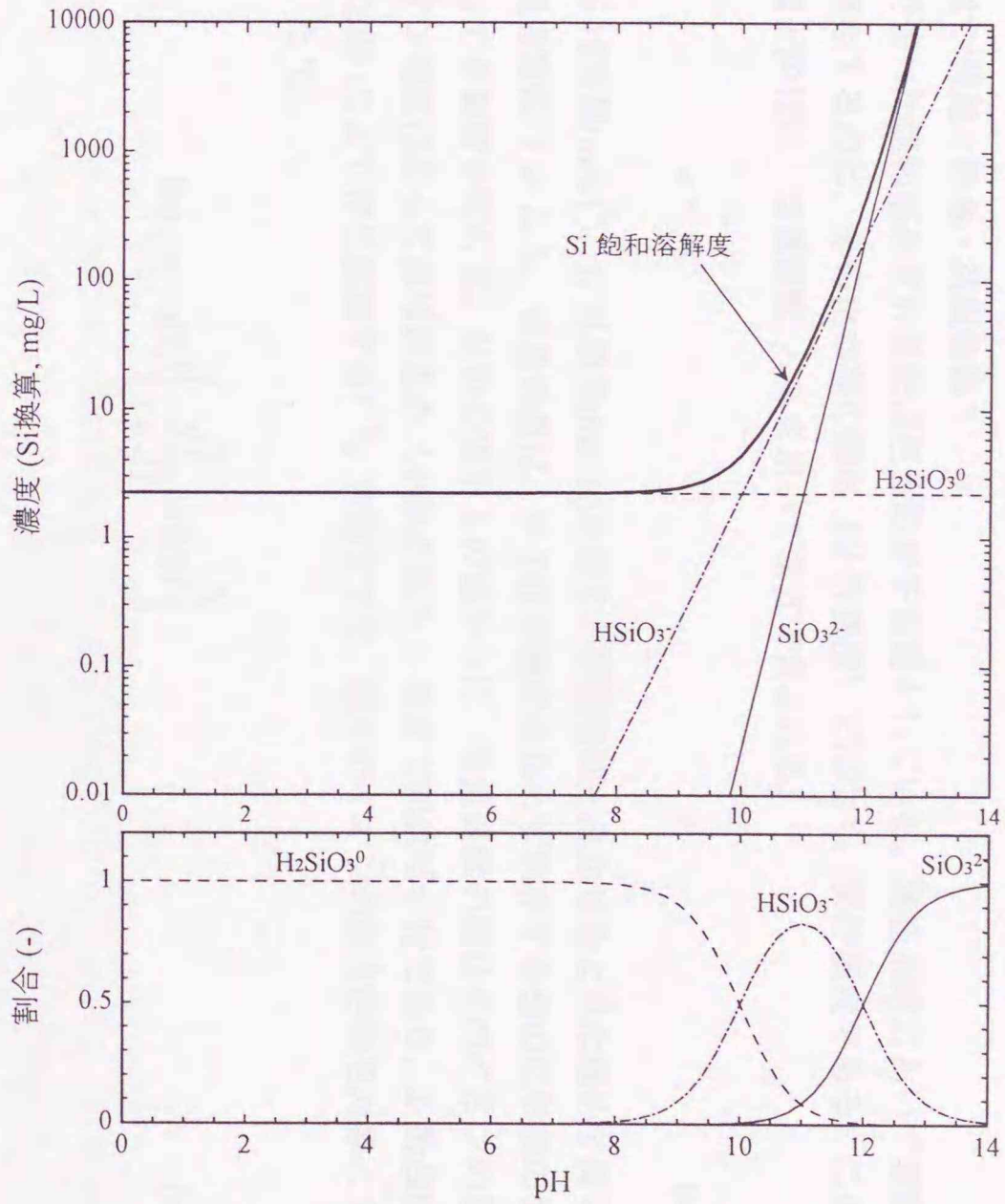
ここでK_S, K_1およびK_2はそれぞれ8.0×10^{-5} (mol/L), 1.0×10^{-10} (mol/L), 1.0×10^{-12} (mol/L) (25℃)である[6]。式(a-30)～(a-32)を(a-29)に代入し整理すると次式が得られる。

$$[Si]_T = K_S\,(1 + K_1 / [H^+] + K_1\,K_2 / [H^+]^2) \qquad \text{(a-33)}$$

なお，無定形ケイ酸 SiO_2(glass)は準安定状態にあり，安定状態にある石英 SiO_2(quarts)よりも溶解性は高い[7]（石英 SiO_2(quarts)の溶解度積定数 K_Sは 6.3 × 10^{-6} (mol/L)[6]）。付図 2 に SiO_2(glass)飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化を示す。



付図 1　IC 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化



付図 2　Si 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化

(3) イオン強度と活量・活量係数[8)]

以上で述べた飽和溶解度計算法は理想溶液を前提としている。実在溶液において実際に化学反応に寄与するのは，その化学種の濃度（分析濃度）ではなく，実行濃度である。この実行濃度は活量と呼ばれ，活量係数 γ(–) を用いて次式で表される。

$$a = \gamma C \tag{a-34}$$

ここで a は活量(mol/L)，C は濃度(mol/L)を表す。理想溶液とみなせるような極めて薄い溶液では，活量係数は 1 となる。活量係数は，その化学種のみならず共存する他の化学種の種類や濃度によっても影響を受ける。分析の実用上の面からは，活量係数の値はそのイオンの電荷と溶液のイオン強度によってほぼ決まる（小数点以下 1 桁まで知れば十分であり，2 桁目以下は実験条件の違いにより常に変動する）[8)]。本論文では，種々のイオンの混合溶液を対象とする次式を採用した[9)]。

$$\log\gamma = -AZ_i^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.2I\right) \tag{a-35}$$

ただし

$$I \le 0.5$$

ここで I はイオン強度(mol/L)を表す。また A は温度 T (K)の関数で

$$A = 1.82\times10^6\times(78.3\times T)^{-1.5} \tag{a-36}$$

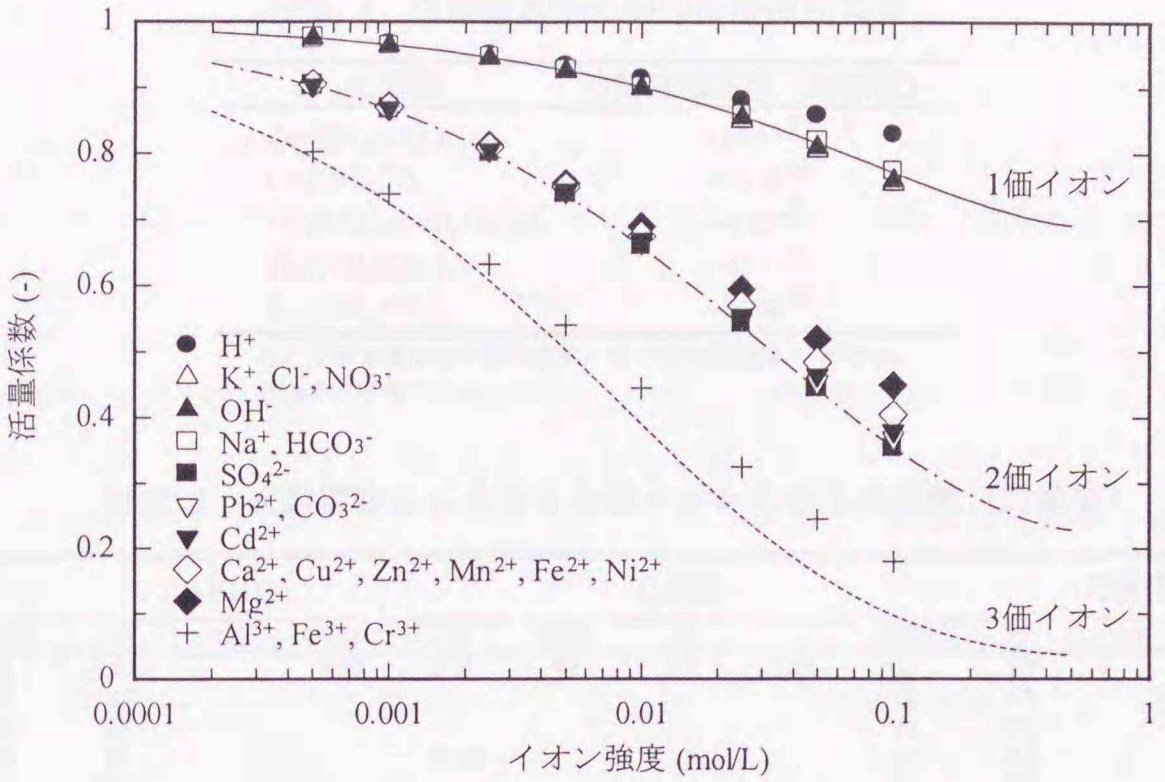
なおイオン強度 I (mol/L)は溶存する全てのイオン濃度より次式で計算される[9)]。

$$I = \frac{1}{2}\sum C_i Z_i^2 \tag{a-37}$$

ここで C_i と Z_i はそれぞれイオン i の濃度(mol/L)と価数(-)を表す。またイオン強度は，電気伝導度からも，次式によって計算される。

$$I = g\ \times2.5\times10^{-4} E_C \tag{a-38}$$

ここで E_C と g はそれぞれ電気伝導度 (μS/cm)と比例定数(-)を表す。参考として，付図 3 に，水溶液における種々のイオンの活量係数（大瀧仁志，田中元治，舟橋重信：溶液反応の化学，p. 16 表 2. 2 を元に作成）と式(a-35)の計算結果を比較したものを示す。$I \le 0.5$ では，活量係数はイオン強度の増加とともに減少し，また，価数の大きいイオンほど小さいことがわかる。



付図3　イオン強度と活量係数の関係

(4)　各種平衡定数の文献調査

Me^{2+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度計算に使用する溶解度積定数と錯イオン全生成定数の文献調査を行った。さらに，集じん灰やスラグから溶出しうる主要陰イオンである Cl^- および SO_4^{2-} についても併せて調べた。結果を付表 1〜3 に示す。

例えば付表 1 中 $CuCO_3$ 溶解度積定数は 5.2（文献 10）または 9.6（文献 11, 12, 13）などのように，文献によっては，明らかに数値の異なる場合のあることがわかる。これは平衡定数を生成自由エネルギーより計算したか，または実験的に求めたかといった手法の違いや，実験条件

付表 1　文献調査による主な金属イオンの溶解度積定数（対数値）

文献	Al(III)	Ca(II)			Cd(II)		Cu(II)	
	$Al(OH)_3$	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$Cd(OH)_2$	$CdCO_3$	$Cu(OH)_2$	$CuCO_3$
10)	***-31.7***	-4.9	-8.2	-3.6	-14.2	-	-19.8	-5.2
11)	-32.3	-	***-8.3***	-4.2	-	-13.5	-18.7	-
12)	-32.0	-5.3	***-8.3***	-5.0	-13.9	-	-19.7	-
13)	-33.5	***-5.2***	-8.4	-4.6	-14.4	-13.7	***-19.3***	***-9.6***
14)	***-31.7***	-	-	-	-14.2	-13.7	***-19.3***	***-9.6***
15)	-32.3	-	***-8.3***	-	-13.7	-11.3	-18.8	***-9.6***

文献	Fe(II)		Fe(III)	Mg(II)		Mn(II)	
	$Fe(OH)_2$	$FeCO_3$	$Fe(OH)_3$	$Mg(OH)_2$	$MgCO_3$	$Mn(OH)_2$	$MnCO_3$
10)	***-15.1***	-4.4	***-37.5***	-11.0	-	-13.6	-7.6
11)	-13.7	-	-36.0	-11.0	-4.5	-13.4	-
12)	-14.7	-10.5	-38.6	-11.0	***-5.0***	***-12.8***	***-10.7***
13)	***-15.1***	***-10.7***	-38.8	***-11.2***	-7.5	***-12.8***	-
14)	-14.8	***-10.7***	***-37.5***	-	-	-12.9	-
15)	-14.7	***-10.7***	-37.2	-11.1	-4.4	-12.7	-9.4

文献	Ni(II)		Pb(II)				Zn(II)	
	$Ni(OH)_2$	$NiCO_3$	$Pb(OH)_2$	$PbCO_3$	$PbSO_4$	$PbCl_2$	$Zn(OH)_2$	$ZnCO_3$
10)	-15.9	-5.3	-20.0	-10.6	-7.7	-4.2	-	***-10.0***
11)	-	-	-15.5	-12.7	-7.7	-4.0	-13.7	-7.5
12)	-15.0	-8.2	-14.9	-13.0	-7.8	-4.8	-16.7	-10.7
13)	***-15.2***	***-6.9***	***-15.0***	***-13.1***	-7.8	-4.8	***-15.5***	***-10.0***
14)	-	***-6.9***	-20.0	***-13.1***	-5.4	-4.8	-15.7	-10.7
15)	-15.8	***-6.9***	-14.4	-12.8	-7.9	-	-16.3	-10.5

注）Me^{n+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度計算には太字斜体の数値を使用した。

付表 2　炭酸塩水酸化物の溶解度積定数

化学種	溶解度積定数（対数値）
$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	-14.37 [2)]
$Cu_2(OH)_2CO_3$	-15.79 [2)]
$Mg_4(CO_3)_3(OH)_2 \cdot 3H_2O$	-7.25 [2)]
$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$	-15.6 [3)]
$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	-14.48 [2)]

注）平衡定数を表す際の金属イオン項の乗数は 1 となる。
式(a-7)を参考のこと。

付表 3　文献調査による主な金属イオンの全生成定数（対数値）

配位子	Al(III)					Ca(II)			Cd(II)				
	形態	13)	14)	16)	17)	形態	13)	3)	形態	13)	14)	16)	17)
OH^-	11	9.01		8.99	9.27	11	1.3	1.64	11	3.9			4.17
	12	18.7							12	7.7			8.33
	13	27							13	10.3			9.02
	14	33			33.03				14	8.7			8.62
	22	20.3							21	4.6			
	34	42.1							44	23.2			
CO_3^{2-}						11	***3.15***	3.2					
Cl^-									11	1.98	2		1.95
									12	2.6	2.5		2.5
									13	2.4	2.35		2.6
									14	1.7	1.65		2.8
SO_4^{2-}	11		3.73			11	2.31	2.31	11	2.46	2.01	2.29	

配位子	Cu(II)				Fe(II)					Fe(III)				
	形態	13)	14)	16)	形態	13)	14)	16)	17)	形態	13)	14)	16)	17)
OH^-	11	6.3	6	6.66	11	5.7	5.7	4.5	5.56	11	11.81			11.87
	12	12.8	13.18		12	7.4			9.77	12	22.3			21.17
	13	14.5	14.42		13	10			9.67	13				29.67
	14	16.4	14.56		14	9.6			8.58	14	34.4			
	22	17.7			24	9.6				22	25.1			
	23	7.65								34	49.7			
	32	17.62												
	34	35.2												
CO_3^{2-}	11	6.75	6.77	6.77										
	12	9.92	10.01	10.01										
Cl^-	11	0.4		0.08	11				0.36	11	1.48	0.61		1.48
										12	2.13			2.13
										13				1.99
										14				0.01
SO_4^{2-}	11	2.36	2.35	2.36	11	2.2				11	4.04		4.04	
										12			5.38	

配位子	Mg(II)				Mn(II)				Ni(II)				
	形態	13)	16)	17)	形態	13)	14)	16)	形態	13)	14)	16)	17)
OH^-	11	2.58	2.58	2.58	11	3.4		3.41	11	4.1		3.08	4.97
	44	16.3			14	7.7			12	8		13	8.55
					21	3.4			13	11			11.33
					23	18.1			21	3.3			
									44	28.3			
CO_3^{2-}	11	2.88	2.88										
Cl^-					11	1.12			11	0.25			
									12	0.05			
SO_4^{2-}	11	2.23	2.25		11	2.26	2.14		11	2.32	2.32	2.32	

配位子	Pb(II)					Zn(II)				
	形態	13)	14)	16)	17)	形態	13)	14)	16)	17)
OH^-	11	6.3			7.82	11	5	4.36	5.04	14.3
	12	10.9	10.9		10.85	12	11.1		8.34	28.3
	13	13.9	13.95		14.58	13	13.6		13.83	41.9
	14		16.3			14	14.8	15.15	18.16	55.3
	21	7.6				21	5			
	34	32.1								
	44	35.1								
	68	68.4								
Cl^-	11	1.59	1.6		1.62	11	0.43	0.43	0.43	
	12	1.8	1.78		2.44	12	0	0.61	0.61	
	13	1.7	1.68		1.7	13	0.5	0.53	0.53	
	14	1.4	1.38		1.6	14	0.2	0.2	0.2	
SO_4^{2-}	11	2.75	2.4	3.7		11	2.38	2.38	2.38	

注）
1. 13), 17)等は文献番号。
2. 形態の表記方法：例えば'21'の場合，2つの金属イオンと1つの配位子が結合して錯イオンを形成することを意味する。
3. 空欄は文献に記載なし。
4. Me^{n+}-H_2O-CO_2系飽和溶解度計算には13)の数値を使用した。

の違いのあることが原因と考えられる。そこで本論文では，特異的な定数の使用を避けて，溶解度積定数に関しては付表 1 中の平均的な数値（表中の太字斜体の数値）を，また全生成定数に関しては他の文献と比較してもデータの信頼性の高いことから文献 13 の数値を使用した。

付図 4〜14 に，各金属について，Me^{n+}-H_2O-CO_2 系飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化を示した。IC は 5 mg/L として計算を行った（Al と Fe(III)のパラメータは pH のみ）。図から，飽和溶解度曲線は中性付近に極小値を持つ場合の多いことがわかる。これは構成イオン割合の変化を見ても分かるように，酸性側では単離イオン Me^{n+}の溶解性が高く，またアルカリ性が強くなるに従って金属イオン 1 分子に水酸化物イオンとの錯イオンが生成可能となるためである。

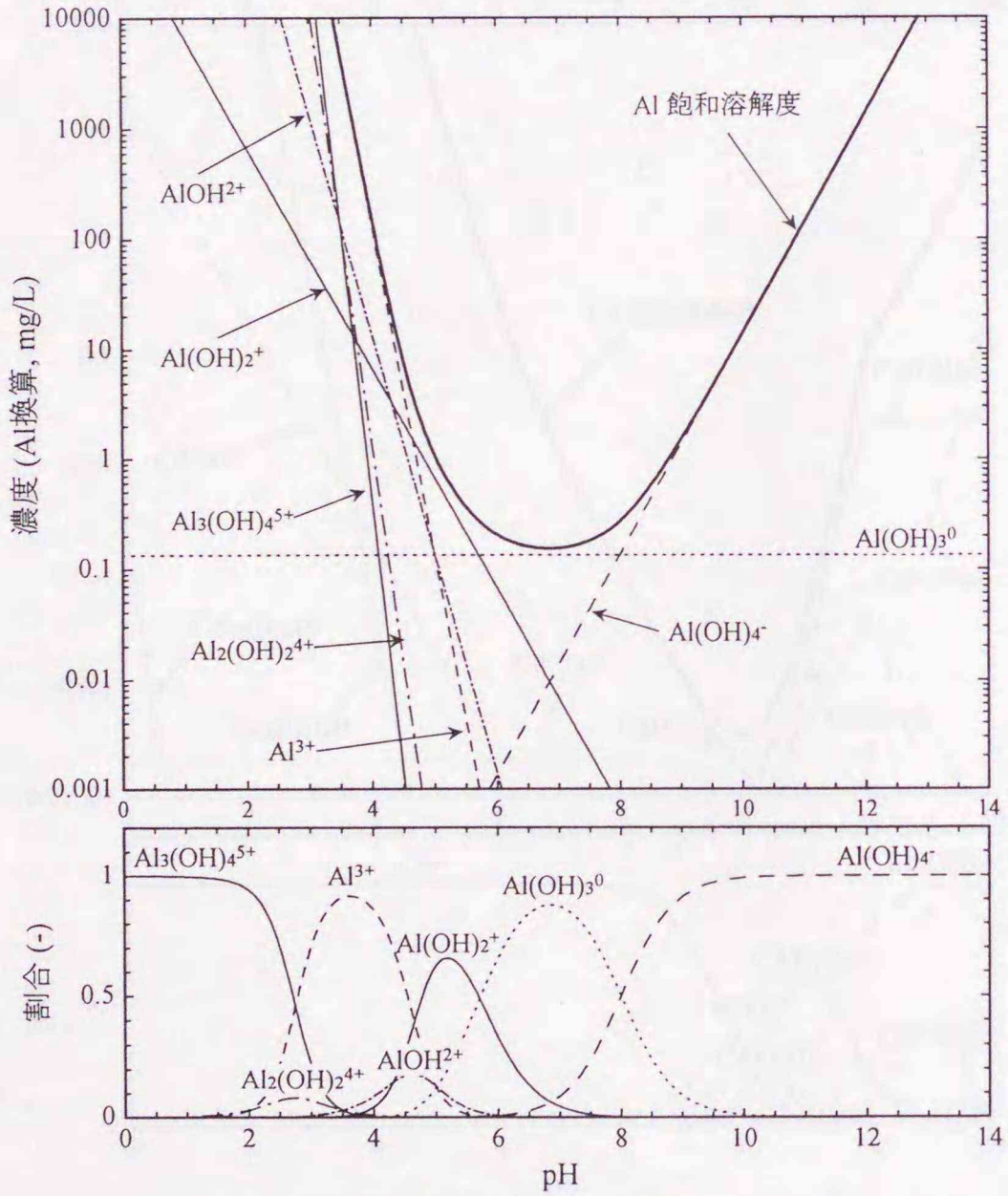
以上の計算結果は理想溶液を前提としたものである。そこで飽和溶解度に対するイオン強度の影響を検討する。付図 15 に Pb についてイオン強度を変えて飽和溶解度を計算した結果を示す。イオン強度 0 mol/L は理想溶液を表す。図より，pH 9 付近の極小値では，理想溶液と 1 mol/L イオン強度の溶液とでは 10 倍程度の違いが見られる。なお本文中の溶液のイオン強度は，集じん灰溶出液では 1.0 mol/L 程度，またスラグ溶出液では最大 0.1 mol/L であった（pH > 5）。付図 15 からわかるように，集じん灰溶出液ではイオン強度の溶解度への影響がやや見られる。またスラグ溶出液の場合は溶解度に対して大きな影響を与えないが，どの程度の影響があるかを常に留意しておくべきである。

次に IC 濃度の影響について検討する。付図 16 に，IC 濃度を変えて Pb 飽和溶解度計算を行った結果を示す。図中の IC 0 mg/L の実線は水酸化物沈殿による溶解度曲線である。特に IC 低濃度領域に置いて，IC は Pb 飽和溶解度に大きな影響を及ぼしている。実験で使用した IC 濃度測定装置（TOC メータ）の定量下限は 1 mg/L 程度であり，それ以下は定量できないため，低 IC・高 Pb 溶液の分析は注意する必要がある。

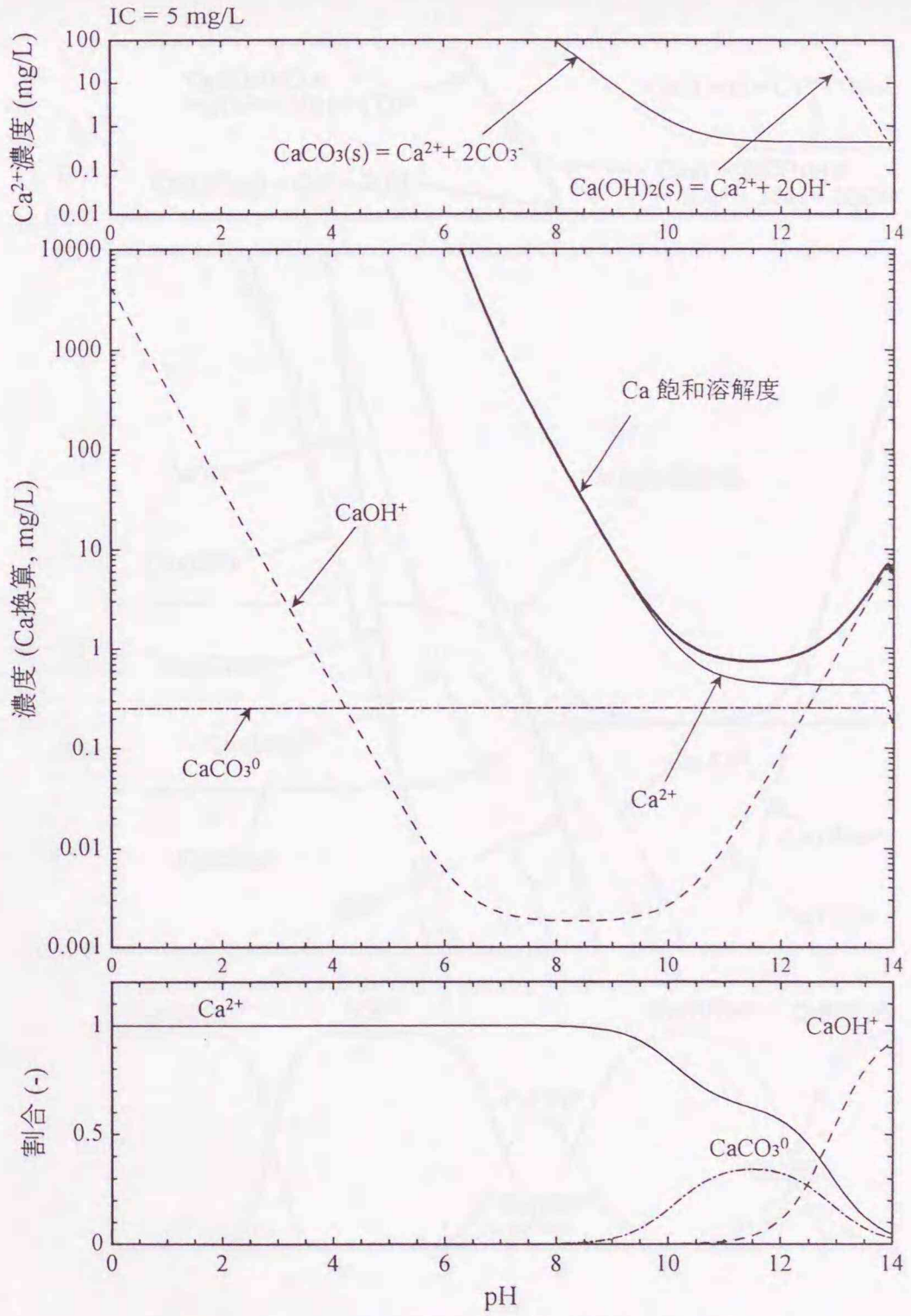
付図 17 と 18 に Cl^-と SO_4^{2-}の Pb 飽和溶解度への影響について検討した結果をそれぞれ示す。これらの影響は酸性側で顕著であり，アルカリ性側では見られないが，これはアルカリ性溶液中では他の金属塩，例えば水酸化物の溶解度積によって Pb^{2+}濃度が決まるためである。

参考文献

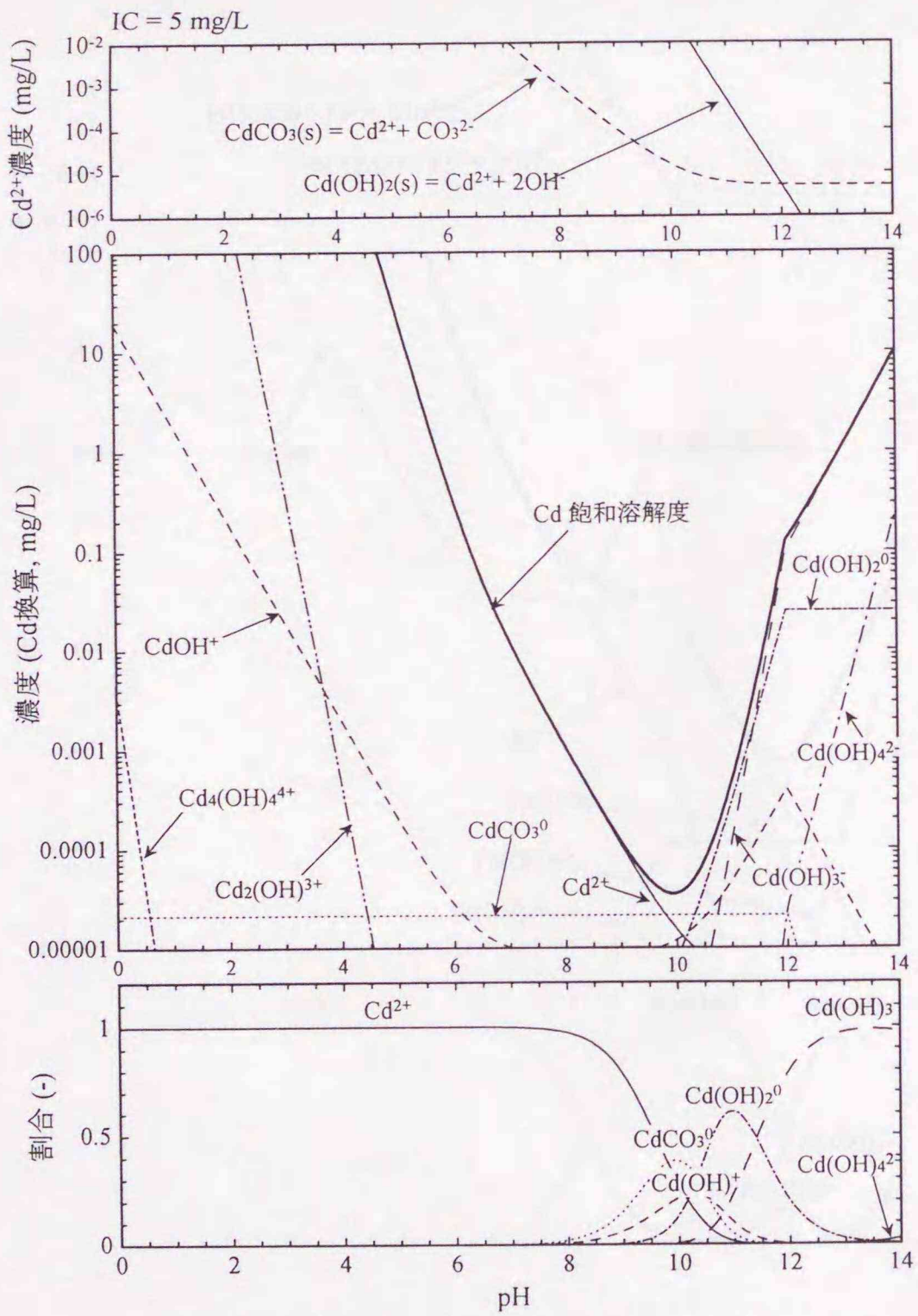
1） Larry D. Benfield, Joseph F. Judkins, Barron L. Weand: Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Prentice-hall, p. 108-140 (1982)
2） W. Stumm & J. J. Morgan 著，安部喜也・半谷高久訳：一般水質化学上，共立出版株式会社，p. 172-193 (1974)
3） J. W. Patterson, H. E. Allen, J. J. Scala: Carbonate precipitation for heavy metal pollutants, Journal WPCF, pp. 2397-2410 (December 1977)
4） R. A.デイ, Jr.・ A. L.アンダーウッド共著，鳥居泰男・康智三共訳：定量分析化学改訂版，p. 103 (1982)
5） 4) と同じ，p. 486-487
6） 土橋正二：ガラス表面の物理化学，講談社，p. 145-241 (1979)
7） 2) と同じ，p. 193
8） 大瀧仁志，田中元治，舟橋重信：溶液反応の化学，学会出版センター，p. 7-38 (1977)
9） 1) と同じ，p. 22-28
10） 日本化学学会編：化学便覧基礎編 II，丸善，p. 166-187 (1984)
11） 4) と同じ，p. 489
12） Allen J. Bard 著，松田好晴・小倉興太郎共訳：溶液内イオン平衡，化学同人，p. 194-198 (1975)
13） Robert M. Smith & Arthur E. Martel: Critical Stability Constants, Vol. 4 (1976)
14） Lars Gunnar Sillen: Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Sec. 1, Part 1 (1972)
15） 1) と同じ，p. 488-489
16） 10) と同じ，p. 346-349
17） 1) と同じ，p. 490



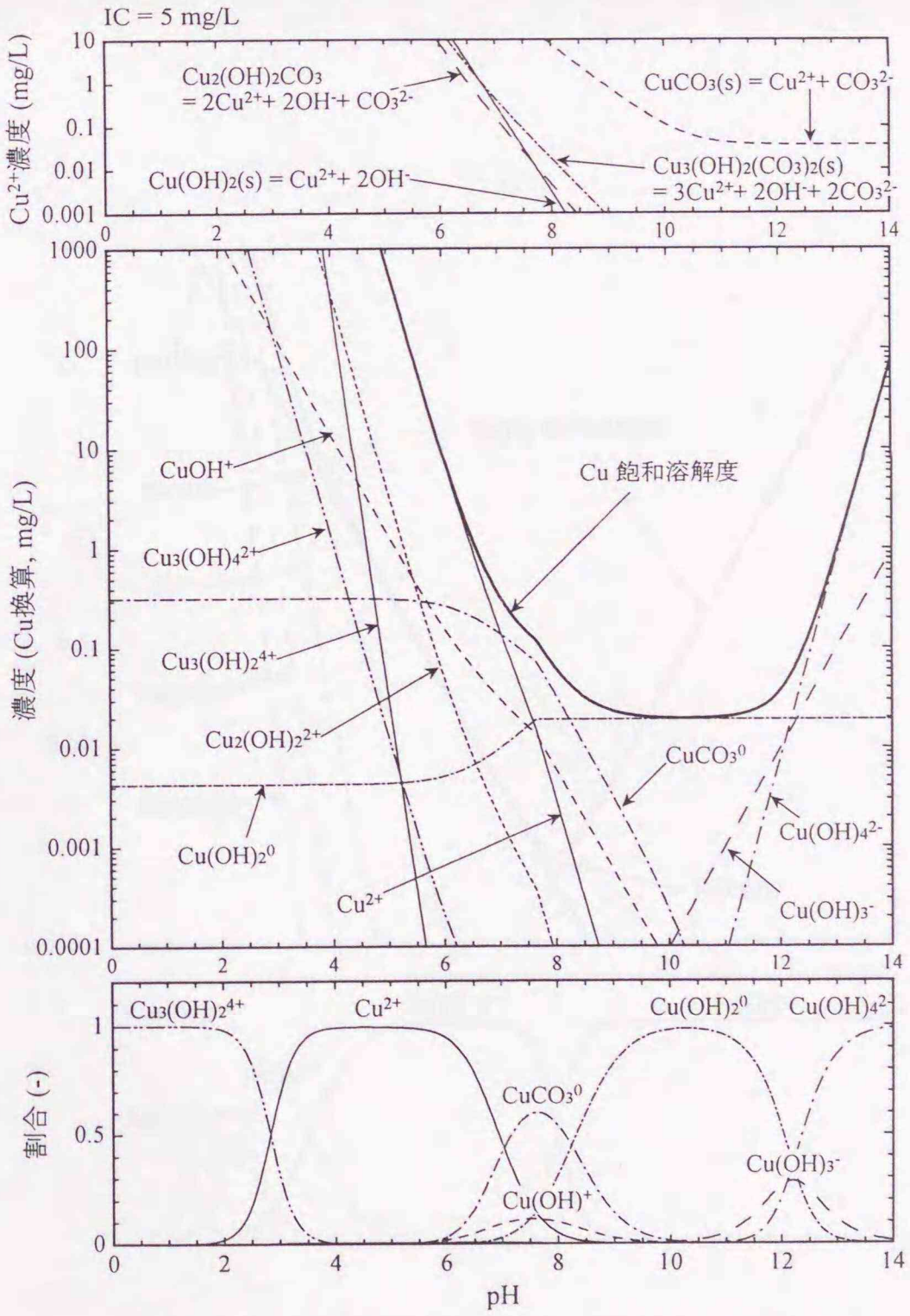
付図 4　Al 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化



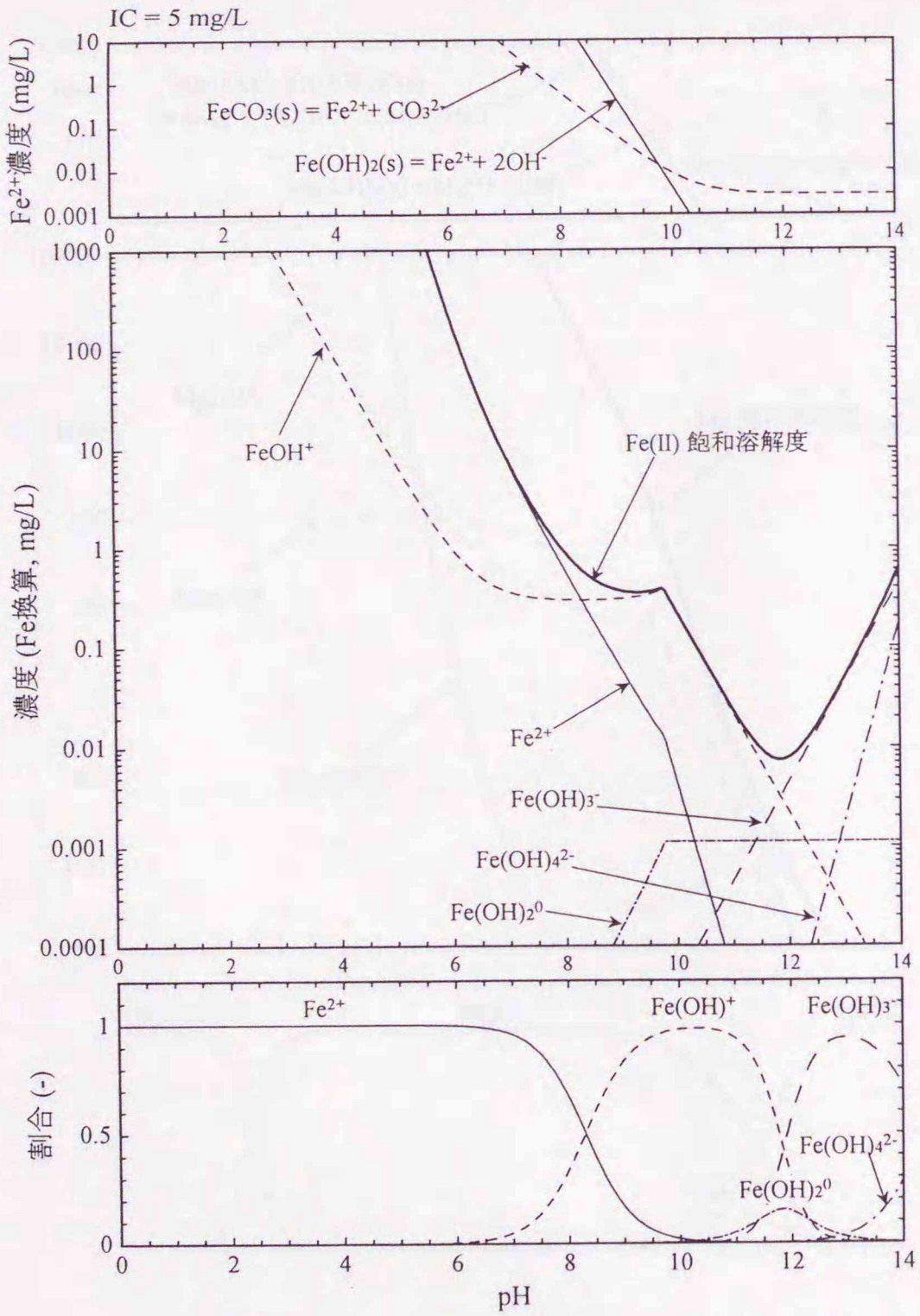
付図 5　Ca 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化



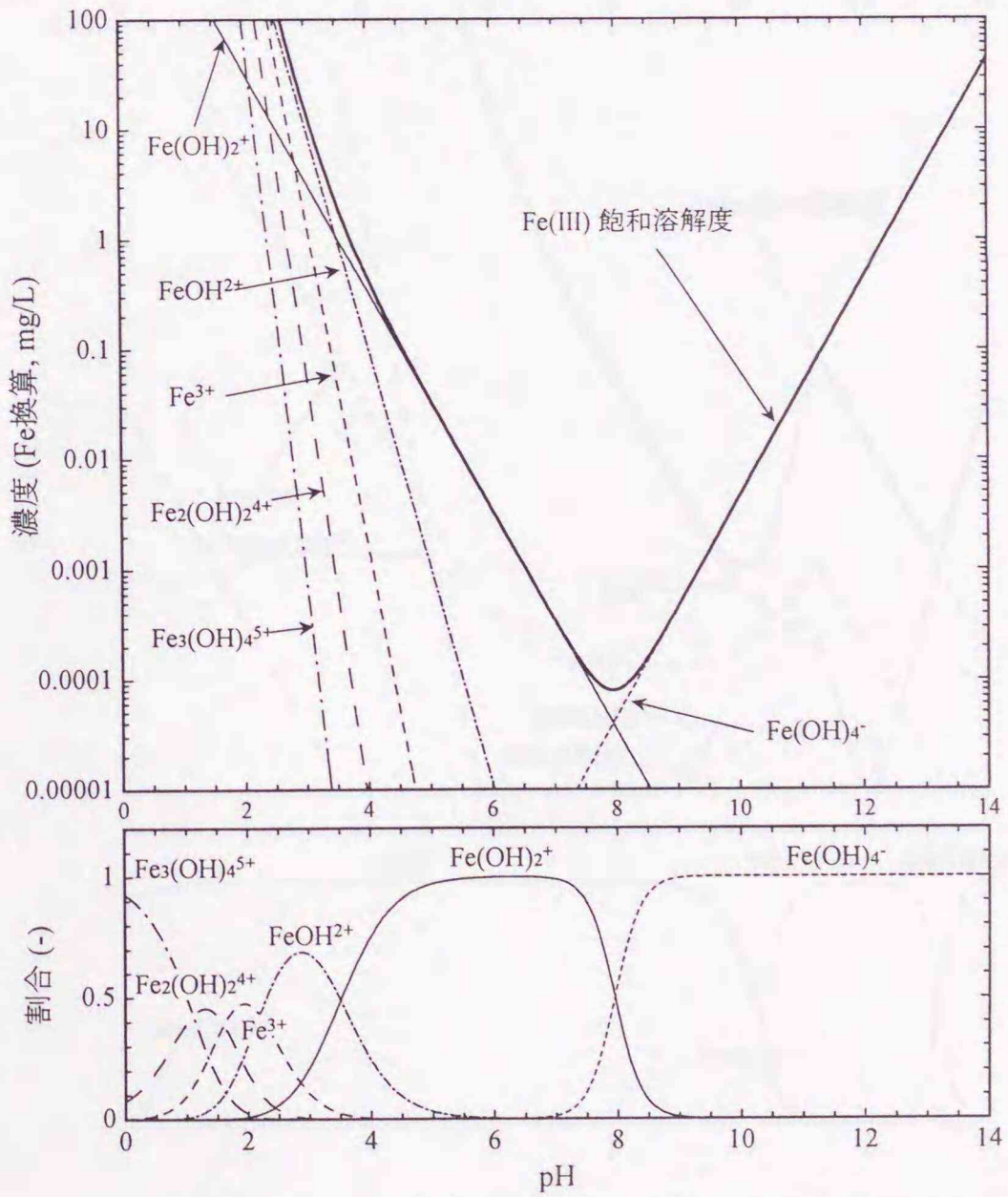
付図 6　**Cd** 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化



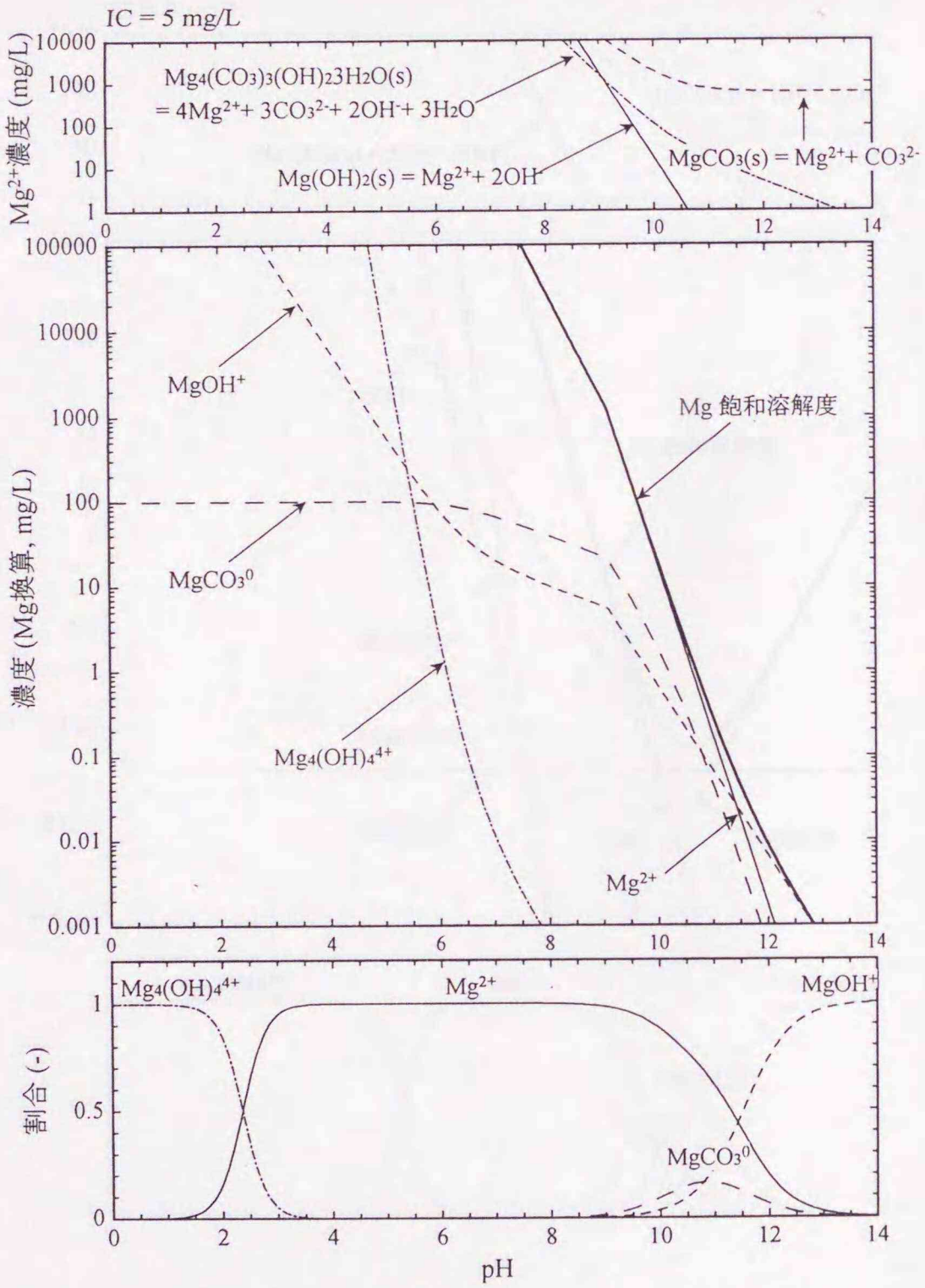
付図 7　**Cu** 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化



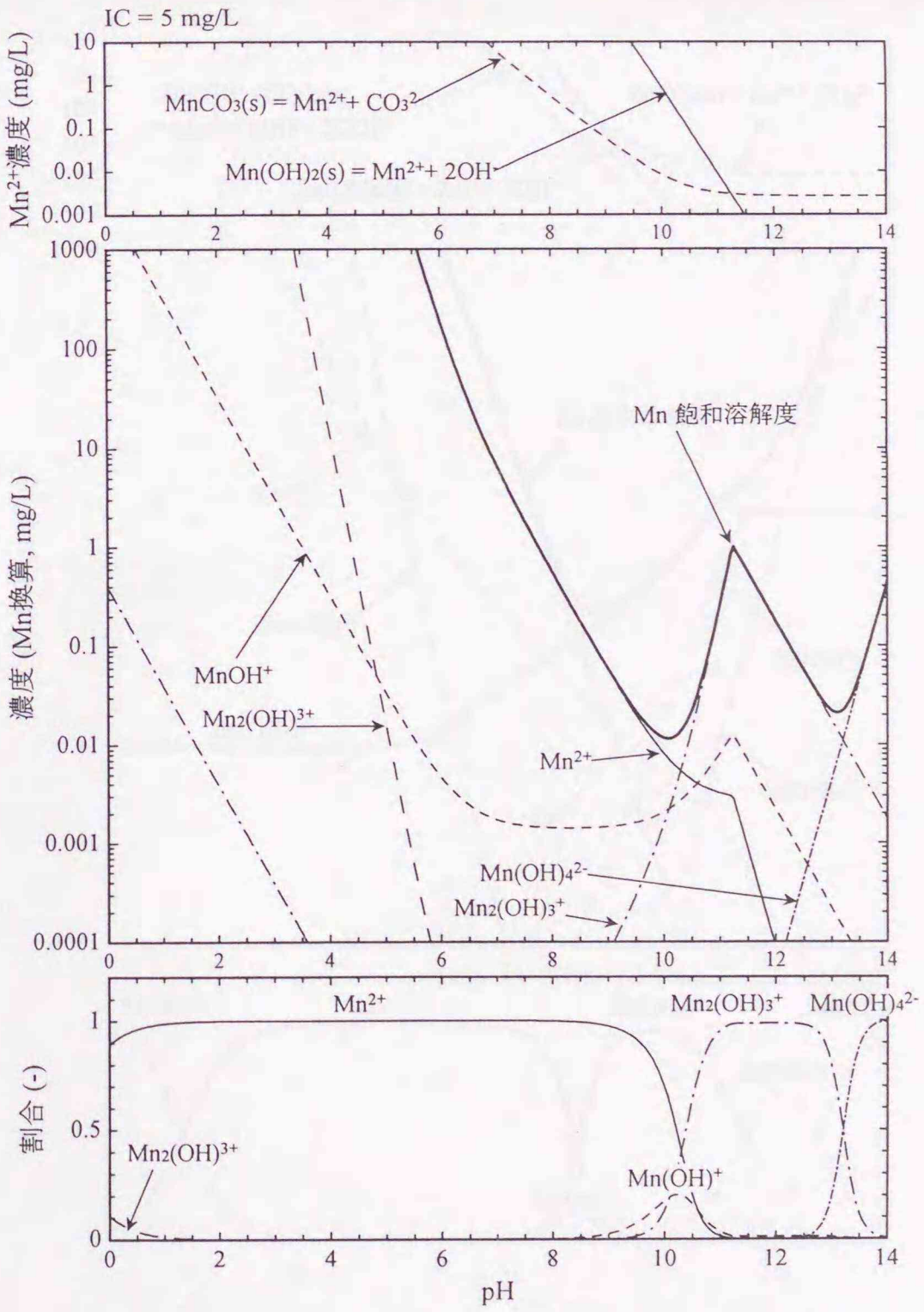
付図 8　**Fe(II)** 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化



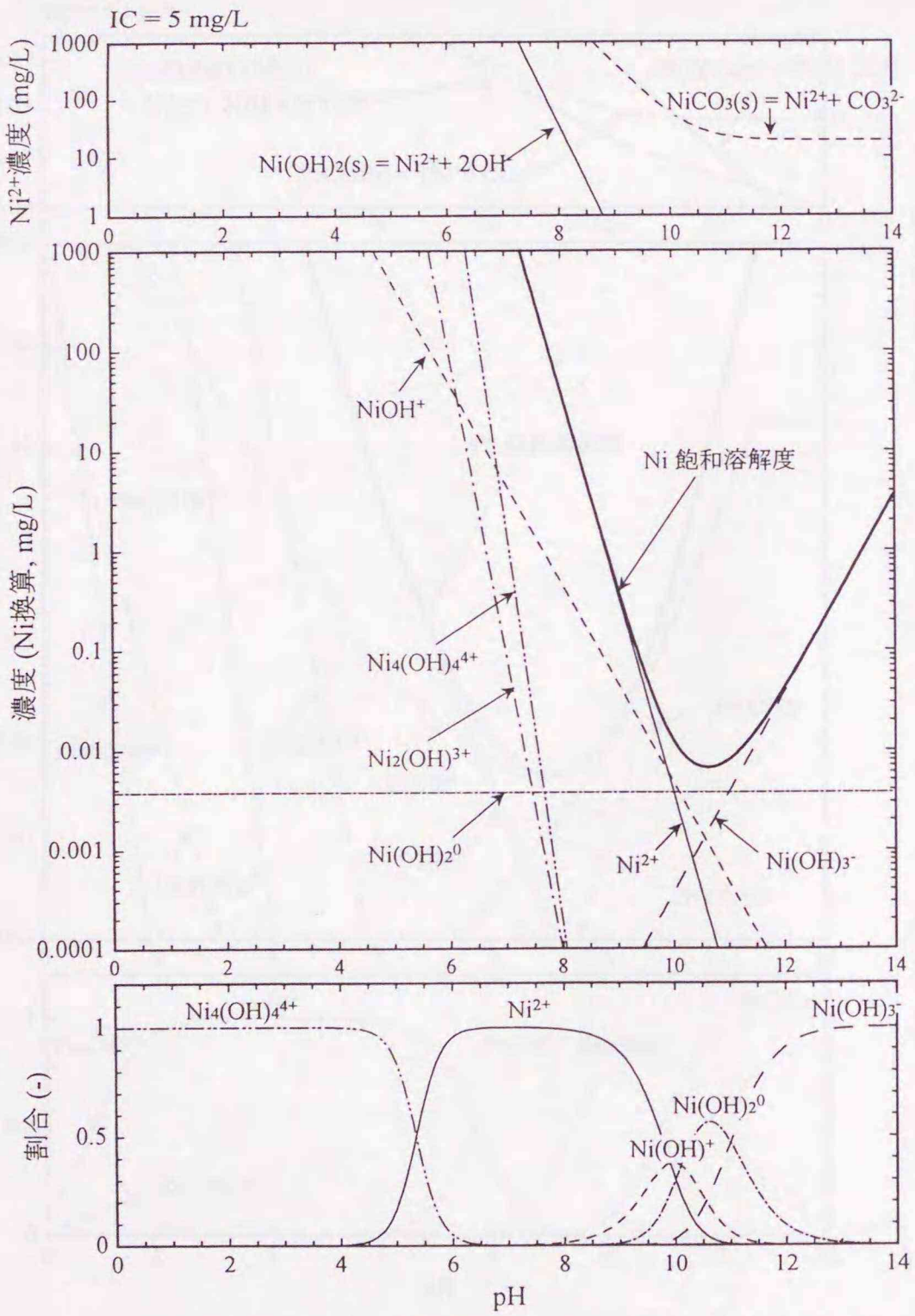
付図 9　**Fe(III)** 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化



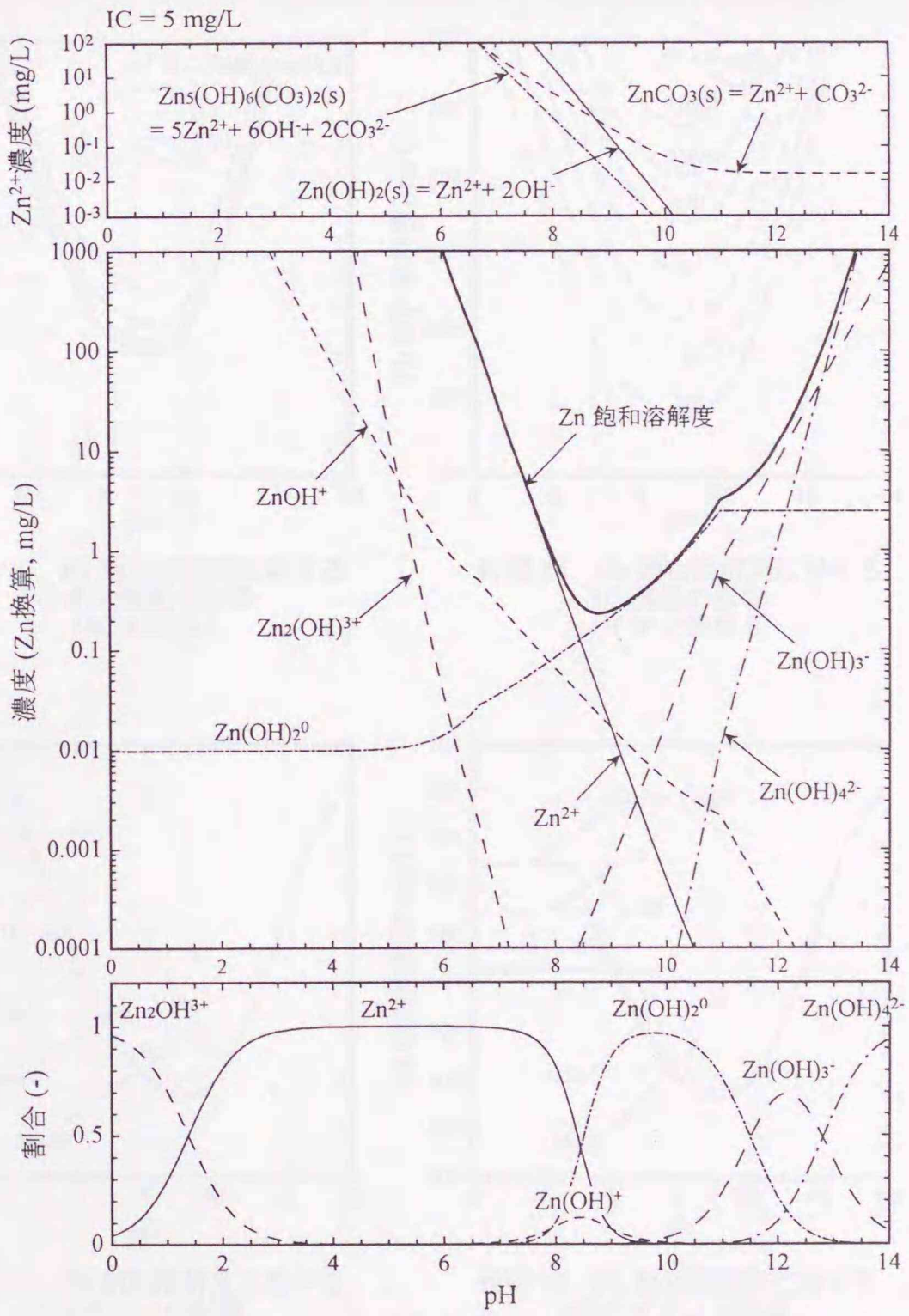
付図 **10**　**Mg** 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化



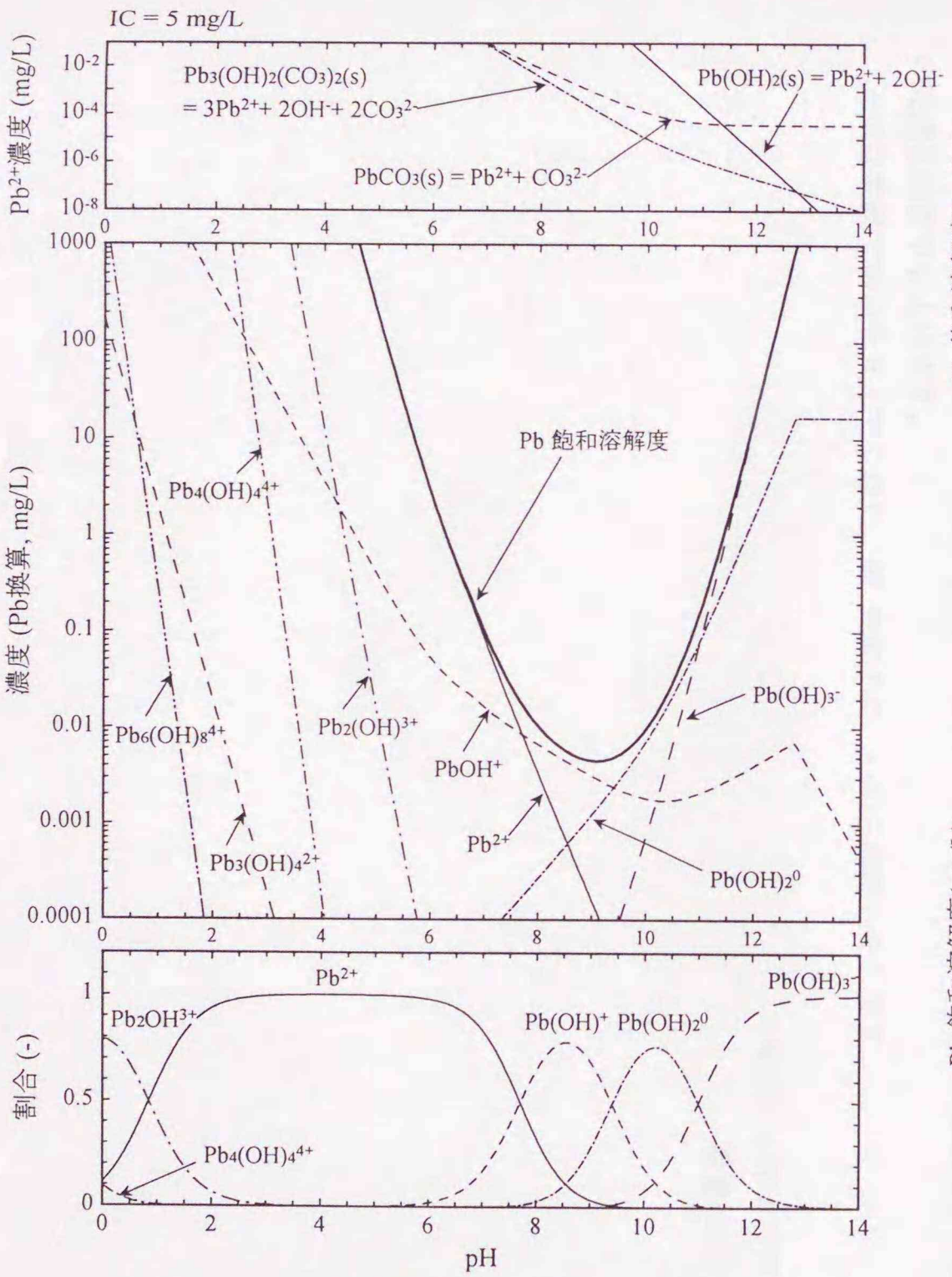
付図 **11**　**Mn** 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化



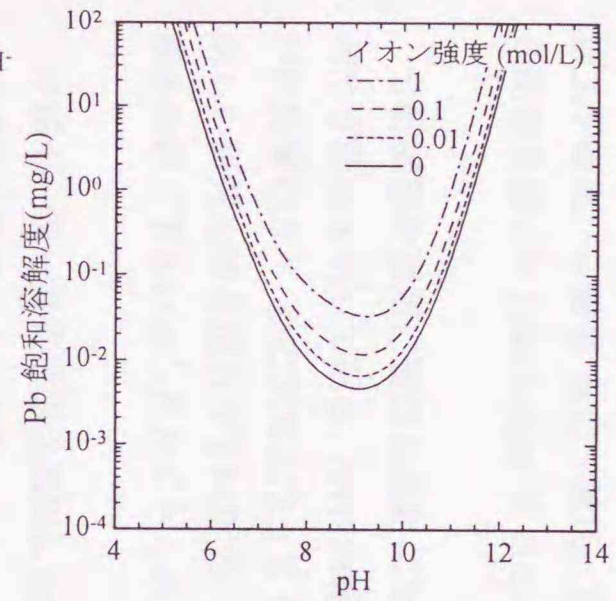
付図 **12**　**Ni** 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化



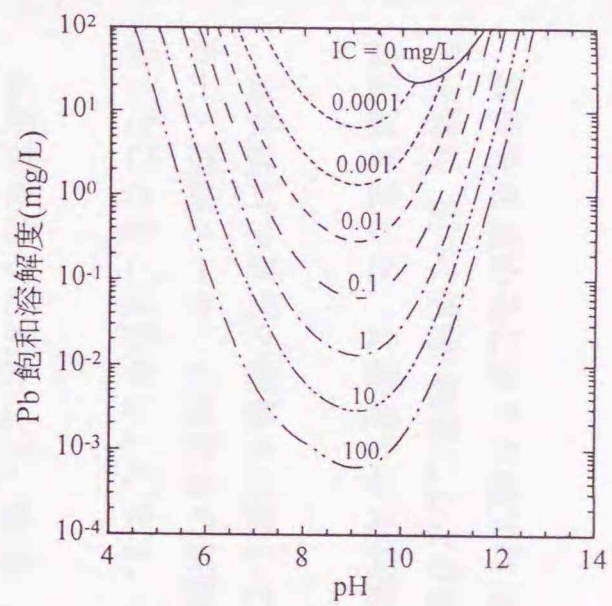
付図 **13**　**Zn** 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化



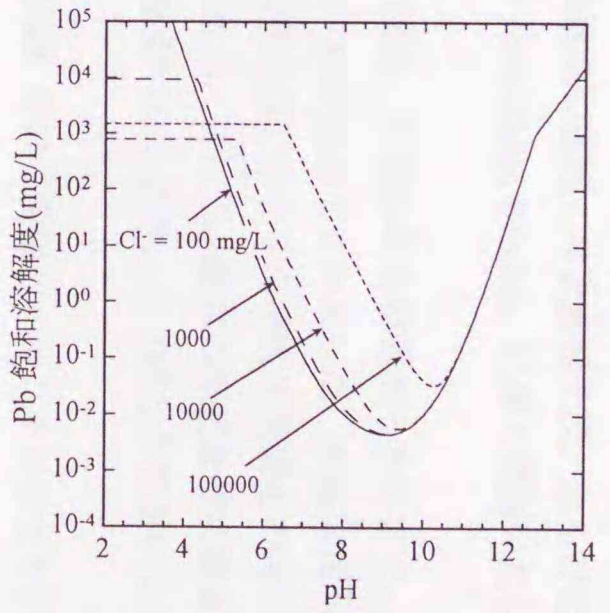
付図 **14**　**Pb** 飽和溶解度曲線と構成イオン割合の変化



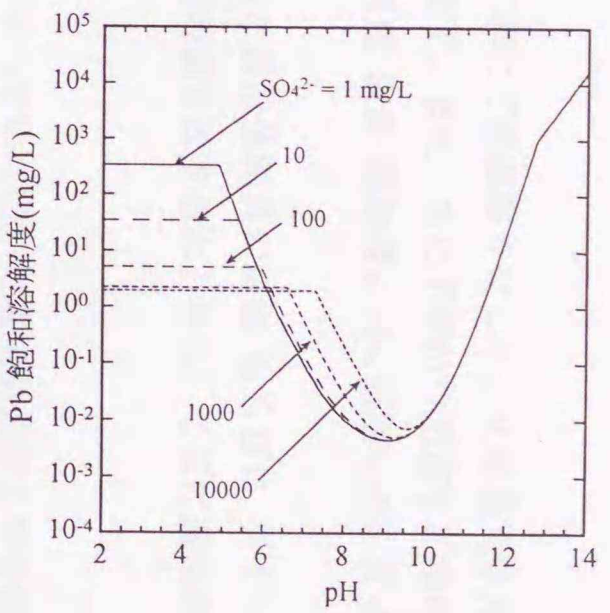
付図 **15**　**Pb** 飽和溶解度に対する
イオン強度の影響
(IC 5 mg/L)



付図 **16**　**Pb** 飽和溶解度に対する
IC 濃度の影響
(イオン強度 **0)**



付図 **17**　**Pb** 飽和溶解度に対する
Cl-イオンの影響
(イオン強度 **0, IC 5 mg/L)**



付図 **18**　**Pb** 飽和溶解度に対する
SO_4^{2-}イオンの影響
(イオン強度 **0, IC 5 mg/L)**

謝　辞

本研究を進めるにあたり論文作成の詳細まで丁寧にご指導賜りました、北海道大学大学院工学研究科 田中 信寿 教授に心より感謝申し上げます。また、常に丁寧かつ迅速なご指示とご助言を頂きました、北海道大学大学院工学研究科 松藤 敏彦 助教授に深く感謝いたします。

実験試料や薬剤の提供を快諾していただきました自治体職員の皆様 ならびに プラントメーカー・薬剤メーカーの担当者の皆様に心より感謝の意を表するとともに、ここに論文が完成しましたことをご報告申し上げます。

本研究を行うにあたって、直接、各種実験を手伝っていただいた廃棄物処分工学分野（旧清掃工学講座）卒業生 菅野一敏氏、香林千晶氏、内藤久仁彦氏、井上真智子氏、ならびに、多くの助言を頂いた Ecke Holger 氏（Luleå University of Technology, Sweden）に深く感謝いたします。

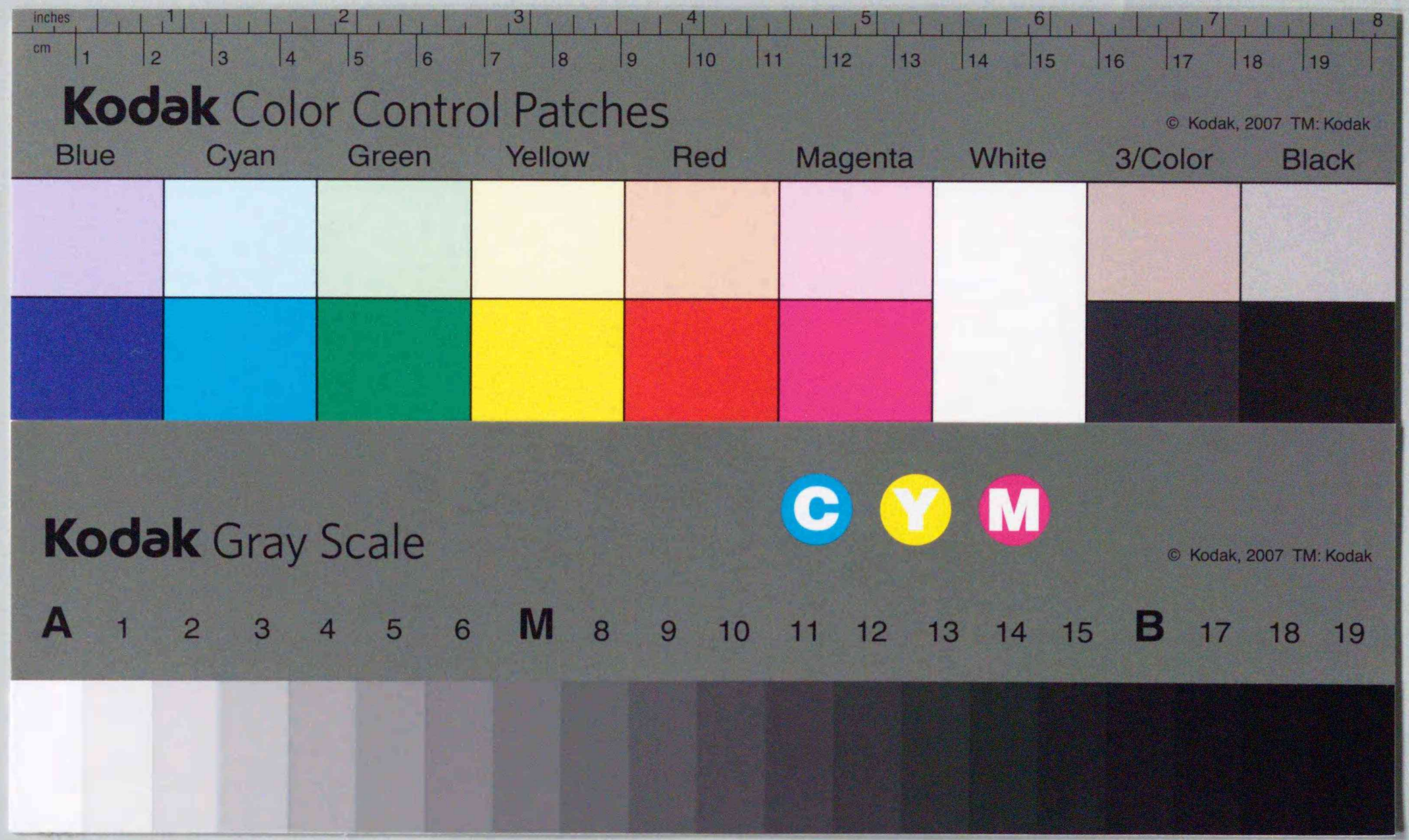
分析機器の運用に連日お世話になった松尾孝之技官、学部四年生の頃から今日まで、研究に向かう態度を示して頂き、研究内容に対しても多くの助言を下さいました、東條安匡助手ならびに先輩の方々、心の支えとなってくれた関戸知雄氏をはじめとする研究室同期生のみなさん、楽しい研究生活を送らせていただいた後輩のみなさん、そして、論文の完成までに励ましの言葉をかけて下さいましたたくさんの方達に、深く感謝いたします。ありがとうございました。

平成十一年一月に逝去されました祖父 片岡 志洲雄 氏のご冥福をお祈りするとともに、論文の完成を報告申し上げます。

元気な笑顔で毎日を支えてくれた、妻 由利子に、心から感謝いたします。

平成十一年十二月

肴倉 宏史


inches
cm
Kodak Color Control Patches
© Kodak, 2007 TM: Kodak
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
Kodak Gray Scale
C
Y
M
© Kodak, 2007 TM: Kodak
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19