

◆ 報 文 ◆

焼却灰の重金属溶出特性に関する研究

川嶋幸徳* 森田弘昭**

1. はじめに

下水汚泥焼却灰には、重金属が含まれていることがあり、有効利用の妨げになる可能性がある。このため焼却灰の再利用を進めるためには、重金属の溶出特性を知るとともに、溶出をできるだけ抑制する技術を確立する必要がある。

下水汚泥焼却灰に含まれる重金属のうち、As、Seは含有量は小さいものの溶出率（溶出量／灰中含量）が大きく、問題となる場合がある。

高橋ら¹⁾は、流動炉のサイクロン灰を対象にpH依存性試験、アベイラビリティ試験（溶出試験）を行い、Asは $2 < \text{pH} < 4$ の範囲で最も溶出量が多くなること、Seは $6 < \text{pH} < 10$ の範囲で溶出量が多くなるとしており、溶出率については、pH依存性試験ではAsが3.8～6.1%、Seは26～67%、アベイラビリティ試験（溶出試験）ではAsが30～33%、Seは94～96%と大きな値であったと報告している。

また、宮崎ら²⁾は汚泥焼却灰を原料とした圧縮焼成レンガの溶出試験を行い、As、Seの溶出が土壤環境基準以下であるもののわずかに認められ、焼成温度や成形圧力が低いと溶出量が大きくなり、 100kgf/cm^2 以上で成形すれば土壤環境基準を満足するとしている。また、この中で宮崎らは、原料焼却灰に消石灰を添加することにより、As、Seの溶出を抑制することができることを報告している。

消石灰添加による溶出抑制効果については焼却灰そのものについても検討されており、半野³⁾は下水汚泥焼却灰からのAsの溶出抑制効果、市川ら⁴⁾は下水汚泥焼却灰からのSe溶出抑制効果が認められたことを報告している。なお、市川らの報告では、消石灰の場合はpHを中性～酸性にコントロールした溶出試験を行うと再び溶出するよ

うになることも報告されている。

このような既往の知見を踏まえ、本研究では、焼却灰の処理・処分あるいは有効利用を検討する上で必要となるAs、Seの溶出率の目安、およびこれらの溶出率に影響する因子を把握することを目的に種々の溶出試験を行った。また、重金属の溶出を改善するために開発した球形灰の溶出改善効果について評価を行った。

2. 調査方法

2.1 pH依存性試験

焼却灰中のAs、Seの溶出特性に対するpHの影響を把握するため、pHコントローラーを用いて溶出液のpHを2～12の範囲で一定に保った溶出試験を行った。本試験に用いた試料は表-1に示すとおりである。なお、試験はビーカーに試料と溶媒（イオン交換水）を1：10（試料乾燥重量ベース）の割合で入れ、攪拌機（200rpm）で24時間攪拌を行った後、上澄み液を孔径 $0.45\mu\text{m}$ メンブレンフィルターでろ過したものを分析に供した。pHの調整はHClおよびNaOHを用いて行った。

表-1 pH依存性試験供試試料

処理場	汚泥種別	灰捕集	As(mg/kgDS)	Se(mg/kgDS)
N	高分子系	BF	20.7	9.81
N	高分子系	CC	20.1	0.65

灰捕集 BF: バグフィルター, CC: サイクロン

2.2 履歴の異なる焼却灰の溶出試験

灰中に含まれるAs、Seの化学形態を推定するとともに、種々の条件の灰についての溶出試験を行うことによりAs、Seの溶出量を推定するためのデータを収集する目的で、焼却条件、灰捕集条件の異なる焼却灰を用いて溶出試験を行った。

溶出試験を行った試料は、表-2に示すとおりで、バグフィルターで灰捕集を行っている実施施設およびパイロット施設による実験で採取した焼却灰を用いた。

A Study on Heavy Metal Leaching Characteristics of Incineration Ash.

溶出試験は土壤環境基準に係る試験方法（平成3年環境庁告示第46号）に基づき、フラスコに試料と溶媒（イオン交換水）を1：10（試料乾燥重量ベース）の割合で入れ、6時間振とうした後、上澄み液を孔径0.45 μ mのメンブレンフィルターでろ過した液検中の重金属を測定した。

表-2 履歴の異なる焼却灰の溶出試験供試試料

処理場	汚泥種別	灰捕集	As(mg/kgDS)	Se(mg/kgDS)
E	高分子系	BF	34.13	10
F	高分子系	BF	24.17	18.66
G	高分子系	BF	25.9	4.94
H	高分子系	BF	27.21	7.7
パイロット	高分子系	BF	48.7	13.06
	高分子系	CC	37.11	0.27
	高分子系	BF	33.9	7.13
	高分子系	CC	32.03	0.23
	石灰系	BF	55.29	5.44
	石灰系	CC	23.61	4.42
	石灰系	BF	20.08	4.34
	石灰系	CC	22.75	4.35

灰捕集 BF: バグフィルター, CF: セラミックフィルター

2.3 球形灰の溶出特性の評価

1) 球形灰の製造方法と性状

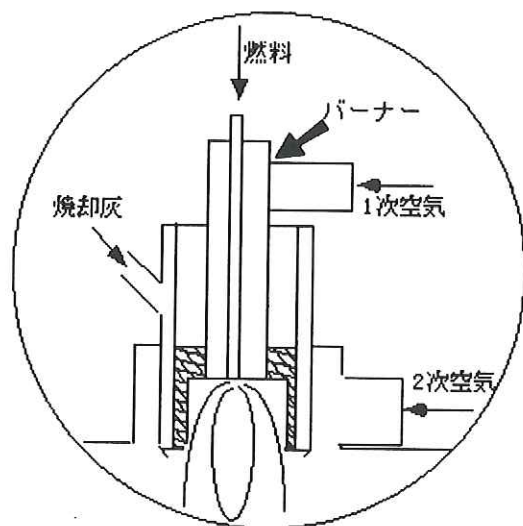


図-1 球状化炉の構造例（バーナー部）

球形灰は図-1に示すように、焼却灰を高温の火炎中で熔融し、浮遊状態で表面張力を利用して球状化したもので、球状のガラス質にすることで焼却灰の持つ欠点の解消を図ったものである。球形

灰の製造に係る主な操作因子には、火炎温度、焼却灰負荷量（火炎内滞留時間）、炉内酸化還元雰囲気等である。火炎温度や焼却灰負荷量は灰の熔融やガラス質の形成に影響し、炉内酸化還元雰囲気は重金属の挙動および灰中の存在形態に関係すると考えられ、重金属の溶出特性改善効果は主として灰の熔融、ガラス質の形成が関係すると考えられる。ここでは、表-3に示すように異なる条件のもとで製造した球形灰を用いて、火炎温度の違いによる溶出特性改善効果の差異について検討を行った。なお、火炎温度の違いは、空気バーナーと酸素バーナーの違いによるものである。

表-3 球形灰の製造条件と物性の比較

試料	火炎温度(℃)	平均粒径(μ m)	比表面積(cm^2/g)	球形比率※
焼却灰	—	23.1	6.22	—
焼却灰1	2,100	20.2	0.14	98.0
焼却灰2	1,550	22.4	0.30	94.4

※球形比率は、顕微鏡観察による。(球形粒子数/全粒子数)

2) 溶出試験方法

溶出試験方法は2.1節及び2.2節と同じ方法を用いた。

3. 結果と考察

3.1 pH依存性試験

試験結果を、Pb、Cd、Crの結果とあわせて図-2に示す。

これをみると、As、Se、Cd、Pb、Crの溶出特性はいずれもpHの影響を受けることがわかる。このうち、Cd、Pb、Crは、pHの低下とともに溶出量が増加し、Seの場合は、 $\text{pH} < 4$ の範囲ではpHが低下すると溶出率が小さくなるが、 $4 < \text{pH}$ の範囲ではほぼ横ばいである。Asは、 $\text{pH} < 10$ の範囲ではpHが低下するほど溶出率が大きくなり、 $\text{pH} 10$ 付近で最小となる。さらにpHが上昇するとやや溶出率が大きくなる傾向が見られる。なお、今回の実験（ $\text{pH} 2 \sim 12$ ）におけるAsの溶出率は $\text{pH} 2$ で最大となり約60～80%、 $\text{pH} 6 \sim 8$ の中性に近い範囲では20%前後であった。また、Seの溶出率は $\text{pH} 6 \sim 12$ の範囲で約70%で、中性付近の溶出率が高いのが特徴である。

これらの溶出率は、先に示した高橋ら¹⁾の調査結果と比較してやや高い値であるものの、pHに

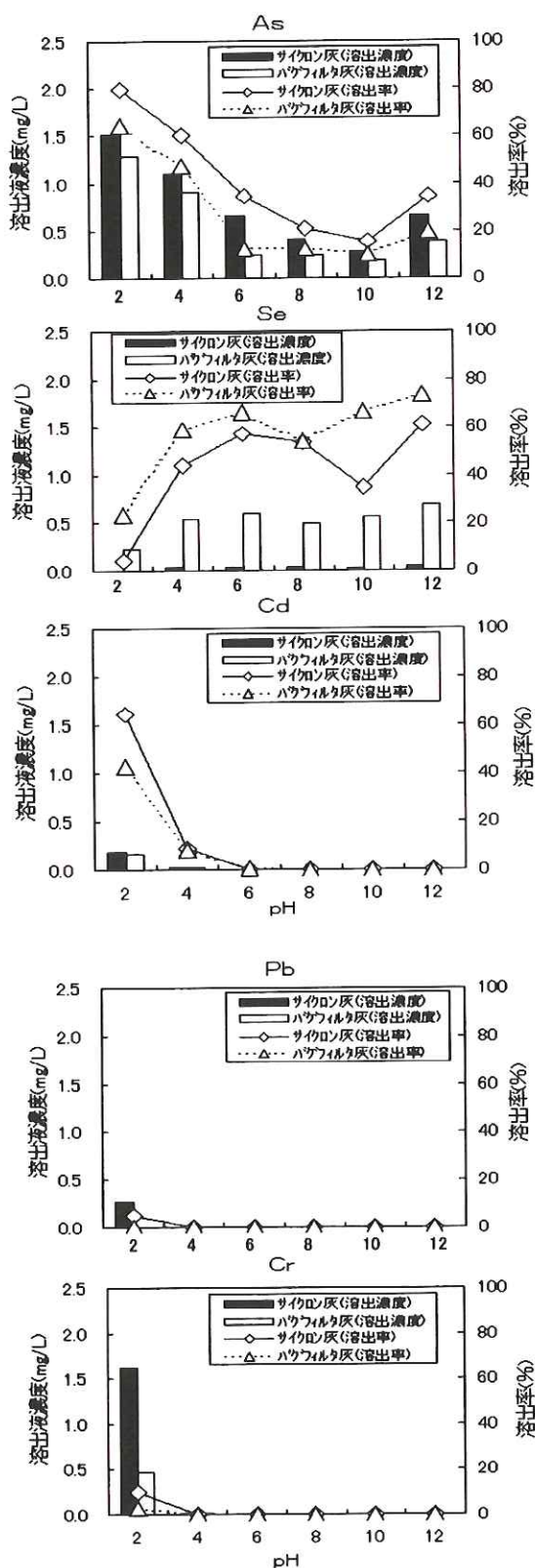


図-2 金属等の溶出にかかる pH 依存性試験

対する傾向はほぼ同じであった。溶出率が高くなった原因は、高橋らの調査が攪拌時間6時間、初期 pH の調整のみ、固液比 1 : 5 であるのに対し、攪拌時間 24 時間、pH 連続調整、固液比 1 : 10 としたためと推測される。

なお、サイクロン灰とバグフィルター灰の比較では、As の場合はいずれの pH でもサイクロン灰の溶出率が大きく、Se の場合は逆にいずれの pH でもバグフィルター灰の溶出率が大きかった。特に Se の場合、バグフィルター灰中の Se 含有量がサイクロン灰の含有量に比較して 10 倍以上であるにもかかわらず溶出率には、そこまでの差は観測されない。これは、バグフィルター灰中の Se 化合物の大部分が一旦気化した後に灰に吸着または凝縮した SeO_2 で、 SeO_2 の溶解度が 94.9g/100g 水 (20℃) と大きく、かつ水と接触しやすいためと考えられる。ただし、サイクロン灰の場合も Se の溶出率は比較的大きく、pH 依存性もほぼ同様の傾向を示しており、灰再加熱実験結果⁵⁾と併せて考えると、この場合も SeO_2 または化学的性質が SeO_2 に近い化合物である可能性が高い。

いずれにせよ、As、Se ともにサイクロン灰、バグフィルター灰の溶出率の差は顕著ではなく、他の金属と比較して高い傾向であることに留意する必要がある。

3.2 履歴の異なる焼却灰の溶出試験

試験結果を、灰中含有量と溶出率、溶出液最終 pH と溶出率の関係を整理し、それぞれ図-3 (a)、(b) に示す。

石灰系の焼却灰の場合、As、Se ともに溶出率は極めて小さい。高分子系汚泥の場合に限って灰中含有量と溶出率の関係をみると、As の場合は明確な関係は認められないが、Se の場合は含有量との間に負の相関が認められる。ただし、灰中の主な成分と考えられる SeO_2 の溶解度が 94.9g/100g 水 (20℃) と大きいことを考えると、Se 以外の共存物質の影響も考える必要があると思われる。

また、溶出液の最終 pH をみると、高分子系焼却灰の最終 pH はほぼ 4.9 ~ 7.5 と中性からやや酸性域であるのに対し、石灰を加えた場合の pH は 12 をやや上回るアルカリ性を示した。高分子系焼却灰の場合、As の溶出率は pH 依存性試験の結果から予測されるように pH の影響を強く受け、測定された最終 pH の範囲では溶出液の pH と溶出率

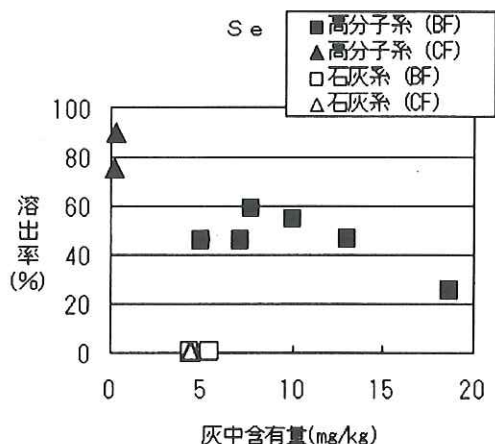
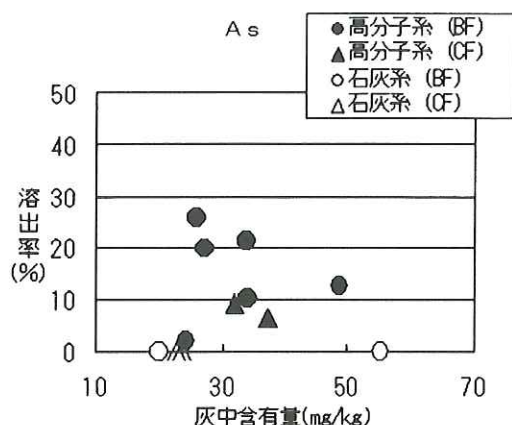


図-3 (a) 灰中含有量と溶出量の関係

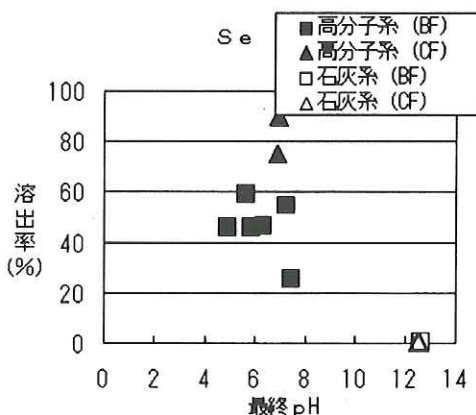
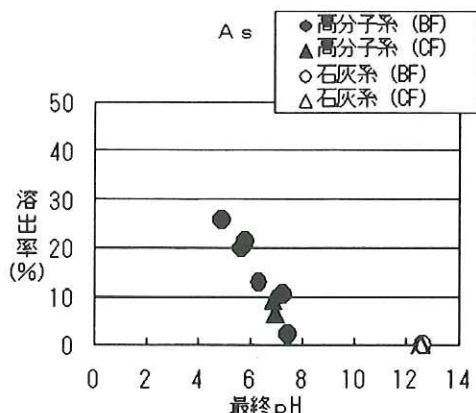


図-3 (b) 最終pHと溶出率の関係

には強い負の相関が認められた。ただし、溶出率の値はpH依存性試験の結果に比較して小さかったが、これは攪拌方法、攪拌時間が異なるためと推測される。また、Seの溶出率と最終pHの間には明確な関係は認められなかった。

なお、石灰を加えた汚泥の焼却灰の最終pHは約12で、pH依存性試験ではこの領域でAs、Seの溶出がみられたのに対し、この試験では溶出はほとんど認められなかった。

汚泥中のAsの形態分画から推定されたように、汚泥中のAsの存在形態がCa、Fe、Alの酸化物や水酸化物に吸着または結合しているとすると、その挙動はpHの影響、共存物質の影響を強く受けることが推測される。

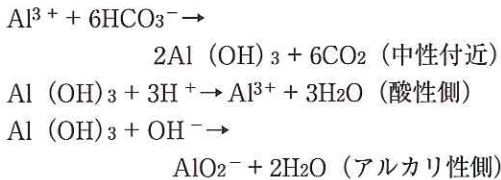
前述したようにAsは様々の電価をとり、種々の化合物を形成するが、水中では亜ヒ酸イオン(III)、ヒ酸イオン(V)として存在している場合が多く、単純なpHの操作だけでは沈殿は生じな

い。一般に、ヒ酸や亜ヒ酸イオンは、溶液にAl塩やFe塩を加えて沈殿を生じさせて除去するが、これは下水中のPの除去と同じ機構を利用したものである。Asの化学的性質はPに類似し、ヒ酸およびヒ酸塩の溶解度の関係は対応するリン酸塩の挙動から推測することができる。すなわち、ヒ酸は溶液中で下を示す解離平衡が成り立っており、pHが2以下では H_3AsO_4 が優占となり、pHが高くなるに従い優先化学種は H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} と変化する。



金属塩は、Al塩を例にとると、中性付近では水中のアルカリ度と反応して $\text{Al}(\text{OH})_3$ を生成するが、次式に示すように酸性側、アルカリ側ではAl

(OH)₃は溶解する。



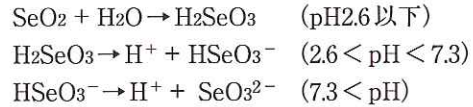
ヒ酸イオン (V) が存在する溶液に Al 塩を加えると、ヒ酸イオン (V) と Al イオンの反応による AlAsO_4 等の生成と、同時に生成する $\text{Al}(\text{OH})_3$ への吸着により水中のヒ酸イオン (V) 濃度は低下する。この反応は、As と同族元素である P を凝集剤を用いて除去する機構と同じもので、ヒ酸イオンと pH の関係はリン酸イオンの場合と同様と考えられ、P の場合の最適 pH は 6 付近と言われている^{6,7)} ことから、As の場合も最適 pH はこの付近であると推定される。これらのことから、pH 依存性試験における As の溶出率が $4 < \text{pH} < 10$ の範囲で小さく、これより酸性側あるいはアルカリ性側で大きくなることが説明できる。

一方、消石灰を添加した場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が溶液中で解離して生成した Ca^{2+} は水中の CO_3^{2-} イオンと CaCO_3 を生成する一方、P とは不溶性のカルシウムヒドロキシルアパタイト ($\text{Ca}(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) に代表されるリン化合物を生成することが知られており、P の石灰凝集沈殿法に用いられている。この反応は pH の上昇とともに進む傾向がある。As の場合も高 pH 域で Ca と同様の化合物を生成するものと推定される。pH 依存性試験における As の溶出特性、消石灰を添加した場合の溶出抑制効果には、これらのことが関連しているものと考えられる。

なお、消石灰の添加により生成した不溶性の As 化合物は、pH を再び低下させた場合に溶出し易くなる点に注意する必要がある、溶出抑制を目的として焼却灰に消石灰を添加する場合、酸性雨等による溶出抑制効果の低減を考慮して添加量を決定するとともに、酸性雨に対する対策を行うことが望ましい。また、As と同様に Ca を消費する P 等の共存物質の存在量も考慮すべきである。

Se の場合、灰中の存在形態は大部分が SeO_2 と推定される。 SeO_2 の溶解度は $94.9\text{g}/100\text{g}$ 水 (20°C) と大きく、水に溶けて亜セレン酸となる。

亜セレン酸は、pH により次のように解離する。



このことから、pH 依存性試験で $\text{pH} = 2$ における Se の溶出率が小さくなった理由は、この領域では SeO_2 がイオン化しにくいためと考えられる。また、消石灰を添加した場合、解離した SeO_3^{2-} と CaSeO_3 を生成すると考えられる。 CaSeO_3 の溶解度のデータは得られなかったが、Se の性質は同族元素であるイオウ (S) と極めて似ていることから、相当する亜硫酸塩 (CaSO_3) の溶解度 ($4.92 \times 10^{-3}\text{g}/100\text{g}$ 水 (30°C))⁸⁾ から、 CaSeO_3 も水に対して難溶で、このため Se が溶出しにくくなるものと推定される。

3.3 球形灰の溶出特性の評価

表-4 に環境庁告示第 46 号による溶出試験結果、図-4 に試料の pH 依存性試験の結果を示す。

表-4 溶出試験結果 (環境庁告示第 46 号)
(mg/L)

項目	焼却灰	球形灰 1	球形灰 2
Pb	N.D.	N.D.	N.D.
Cd	N.D.	N.D.	N.D.
As	0.159	0.010	0.025
Se	0.016	N.D.	N.D.

※N.D.は、定量限界以下であることを示す。

まず、試料の物性を表-3 により比較すると、球形灰の比表面積は焼却灰に比較して小さく、多孔質である焼却灰の形状が改善されていることがわかる。また、火炎温度の異なる球形灰を比較すると、火炎温度が高い球形灰 1 の方が比表面積、球形化率ともに高く、溶融・ガラス化が進んでいると推定される。

溶出試験では、球形化により溶出特性の改善効果が顕著に認められ、火炎温度の異なる球形灰の比較では、特に As の溶出率について火炎温度が高い球形灰 1 の改善効果大きい。ただし、球形灰 1 と球形灰 2 の差はあまりなく、溶出特性の改善効果とエネルギー消費量や炉内温度の上昇による炉耐久性の低下等を考慮したうえでそのメリットを判断すべきと考えられる。

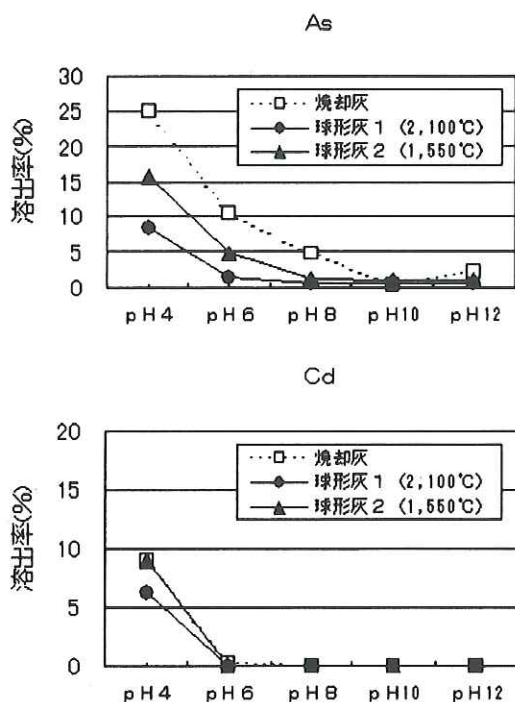


図-4 球形灰の溶出試験 (pH 依存性) 結果

4. まとめ

焼却灰中の As、Se は他の重金属と比較して溶出しやすい。このため、灰の有効利用や処分の際に障害となる場合もある。本研究では、As、Se の溶出特性を把握することを目的に種々の溶出試験を行い、次のような結果を得た。

- 1) pH を 2～12 の 6 段階に固定した pH 依存性試験の結果、As、Se の溶出特性は pH の影響を受け、As は $\text{pH} < 10$ の領域で pH が低くなるほど溶出率は大きくなった。一方、Se は $\text{pH} < 4$ の領域では溶出率は低くなり、 $6 < \text{pH}$ の領域ではほぼ横這いであった。
- 2) 種々の焼却灰の溶出試験 (土壌環境基準にかかる溶出試験方法) を行った結果、高分子系汚泥の焼却灰からの溶出率は、Se の場合はほぼ 50～60%、As は 10～20% であった。石灰系汚泥の場合は、As、Se とも溶出は認められなかった。
- 3) 今回の調査から、高分子系焼却灰中の Se については、脱水汚泥中含有率と灰捕集温度から焼却灰中への移行量、溶出試験による溶出量が概算でき、対策の必要性を予測することが

可能であることが示された。

- 4) このような As、Se の溶出特性は、ヒ酸塩、亜セレン酸塩の科学的特性とほぼ一致するが、実際にどのような形態で灰中に存在するかについて明確な知見は得られなかった。
- 5) 焼却灰を熔融・ガラス化することで、重金属とくに As、Se の溶出特性は原灰と比較して著しく改善される。なお、改善効果は球形灰の球形化率が高くなるほど大きかった。

参考文献

- 1) 高橋ら: 汚泥焼却灰の重金属溶出特性, 第 34 回下水道研究発表会講演集, pp878-880, 1997
- 2) 宮崎ら: 下水汚泥焼却灰焼成品の安全性について, 第 33 回下水道研究発表会講演集, pp940-942, 1996
- 3) 半野: 下水道焼却灰中のひ素の溶出防止に関する検討, 第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp711-713, 1995
- 4) 汚泥流動焼却におけるセレンの挙動およびその抑制方法について, 第 34 回下水道研究発表会講演集, pp854-856, 1997
- 5) 川嶋ら: 汚泥中 As および Se の熱化学特性に関する研究, 環境技術, Vol.31(11) pp898-906, 2002
- 6) 下水の高度処理と再利用に関する調査報告書 (1), 土木研究所資料第 769 号, 1972
- 7) リン・窒素除去法設計資料, 建設省・高度処理会議, 1986
- 8) 化学便覧 (改訂 4 版), 日本化学会, 1993

川嶋幸徳*

滋賀県琵琶湖環境部下水道計画課
Yukinori KAWASHIMA

森田弘昭**

都市・地域整備局下水道部下水道事業課町村下水道対策官 (前 国土交通省国土技術政策総合研究所下水道研究部下水道研究室長, 工博)
Dr. Hiroaki MORITA