

埼玉県内の都市ごみ焼却炉ダストの性状等に関する調査研究 (第3報)

— 水による重金属の溶出について —

丹野 幹雄 清水 典徳

要 旨

埼玉県内のすべての都市ごみ焼却処理施設から排出される電気集じん灰(EPダスト)について、環境庁告示13号による溶出実験を行い、Cdなど4種類の重金属の溶出状況を調べた。その結果、溶出液中の重金属濃度とpHの間には密接な関係があった。また、乾式の塩化水素除去装置を使用している施設の場合、その溶出液のpHは強アルカリ性を示し、Pbの溶出液中濃度および溶出率は極めて高いという特徴がみられた。

1 はじめに

最近では、ごみの分別収集が普及し、また、焼却設備や燃焼管理も向上しているとはいえ、排出される焼却残渣、特に集じん灰には種々の重金属が濃縮されて含まれることから、これらの最終処分においては注意を要する廃棄物の一つとして挙げられている。このようなことから、前回では、埼玉県内で稼働している30施設について、それらから排出されるEPダスト中の重金属量を把握するとともに、焼却方式の異なる3施設について、それらの経日変動を調べてきた。その結果、重金属濃度の経日変動は比較的少ないが、施設間では大きな濃度差のあることなどが明らかとなった^{1) 2)}。

一方、EPダスト中の重金属は、かなり水に溶出し易いことが知られており、環境汚染防止の観点から、これらEPダストからの重金属の溶出が注目されている。

そこで今回、筆者らは、埼玉県下のほぼすべての都市ごみ焼却場から排出されるEPダストについて、それらに含まれる重金属のうち、カドミウムや鉛など有害な項目の水による溶出状況を調べ、さらに、これらの試料のなかから溶出率の著しく異なるもの、あるいは含有濃度差の大きいものなど4種類に分け、それぞれ2-3試料を選定して、酸およびアルカリによる溶出性を検討した。これらの実験結果のうち、水による溶出実験については本報に、また、酸・アルカリによる溶出実験については第4報にそれぞれまとめ、若干の考察を行った。

2 実施方法

2・1 調査対象施設の概要

昭和61年3月31日現在、埼玉県内で稼働している53施設の市町村等のごみ焼却処理施設のうち、電気集じん器を付設しているすべての施設(43施設)を調査の対象とした。燃焼方式、規模別の施設数などは図1に示した。全連、准連および機械化バッチの各燃焼式の施設はそれぞれ 22、12、および9施設である。

なお、調査の対象とならなかった10施設は、全般的に小規模であり、洗煙シャワーのみ、あるいはマルチサイクロン(MC)のみ、またはその両方の方式により排煙処理を行っている施設である。また、これらの施設の焼却規模の合計は440トン/日になる。これは県内全施設の総規模7236トン/日に対して約6.1%にあたる。したがって、県内の施設のうち、規模(トン/日)においてはほぼ94%のものが、また施設数の割合で約81%のものが調査の対象となっている。

また、対象とした施設のうち、21施設は塩化水素除去装置を使用している。これは全体のほぼ50%にあたる。これらのうち15施設が乾式の除去方式であり、すべて石灰を使用し、また、残りの7施設が湿式であり、水酸化ナトリウムを用いる方式である。なお、これらの塩化水素除去装置は、必ずしも適切に稼働しているとは限らず、薬品を使用していないなどの施設が若干みられる。

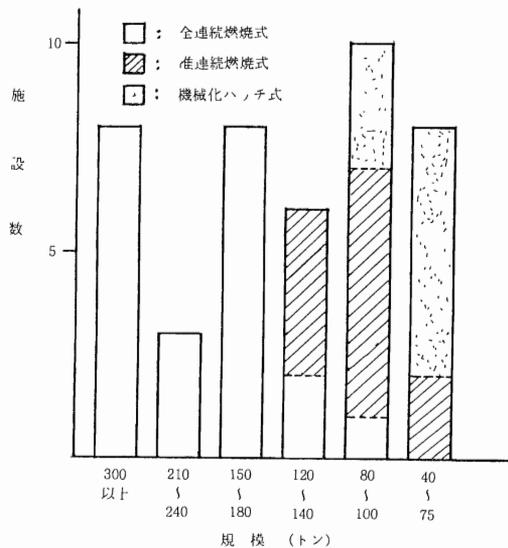


図1 調査対象施設数と燃焼方式別規模

2・2 試料採取および調整

昭和61年11月7日から同年12月16日までの期間に43施設から45試料のEPダストを各々約2kg採取した。

採取した試料は、十分混合した後、溶出実験に供した。また、含有濃度を求めるため、このうち約100gを分取し、105°Cで乾燥後、2gを自動乳鉢を用いて約200メッシュに微粉碎した。なお、極めて微細な試料については粉碎操作を省略した。

2・3 分析項目、分析方法

2・3・1 重金属成分濃度の定量

実施した分析項目は、Cd、Pb、Zn、Cu、Fe、Mn、NiおよびCrとした。これらは前回行ったもの^{1) 2)}とほぼ同様のものである。重金属濃度の分析は、蛍光X線分析装置を用いる方法³⁾により行ったが、一部のものは硝酸、過塩素酸分解後、JIS-K0102⁴⁾の方法によった。

2・3・2 水による溶出実験

分析した項目はCd、Pb、ZnおよびCuとし、溶出操作並びに分解定量は、環境庁告示13号⁵⁾による方法で行った。

3 結果および考察

3・1 EPダストの重金属成分濃度について

調査の対象とした45試料のCdなど8項目の重金属成分濃度の最大・最小値や中央値等を表1に示した。

表1 重金属成分濃度の最大・最小値および平均値

項目	n	max	min	\tilde{x}	\bar{x}
Cd(mg/kg)	45 44*	1,100 390	19 19	110 110	1496 128.0
Pb(%)	45	2.2	0.01	0.35	0.514
Zn(%)	45	2.5	0.10	0.70	0.951
Cu(mg/kg)	45 43*	9,800 5,200	280 280	1,100 1,100	1,669 1,330
Fe(%)	45	2.8	0.25	1.0	1.117
Mn(mg/kg)	45	2,400	11	250	397.7
Ni(mg/kg)	45	150	65	24	317.1
Cr(mg/kg)	45 44*	1,800 720	23 23	200 205	2,589 2,239

注) n: 測定数, max: 最大値, min: 最小値,
 \tilde{x} : 中央値, \bar{x} : 算術平均値

*: 桁違いに高い測定値を除いて算出したもの。

これまでに実施したEPダストの重金属成分濃度の測定値などについては既に報告している¹⁾が、それらの値と今回のものとを比較してみると、突出した値を除いたものでは、各項目とも類似した値になっている。

3・2 溶出液のpHおよび溶出液中の重金属濃度

溶出液のpHの分布を図2に、また、重金属濃度の分布を図3に示した。

図2のpHの分布では、pH値9-10の施設が最も高く、次に12-13、10-11および6-7と順に低くなっている。おおむね一般ごみの焼却後のEPダストは、中性-弱アルカリ性であるが、乾式の塩化水素除去装置を付設している施設のものはCaCO₃あるいはCa(OH)₂を多量に使用しているため、溶出液は大抵強アルカリ性を示し、pH値が12を超えるものがあるとみられる。

なお、pH値が11.0以上の施設のものは13あるが、これらには乾式のものが10施設含まれている。この乾式で溶出液のpH値が11以上になる10施設の試料(以

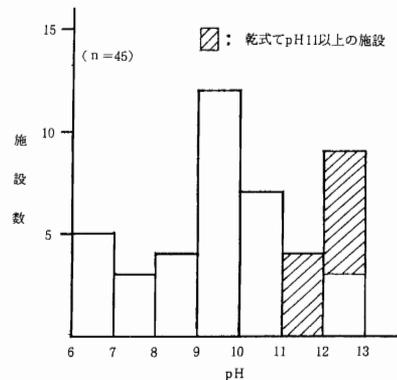


図2 溶出液のpH値の分布

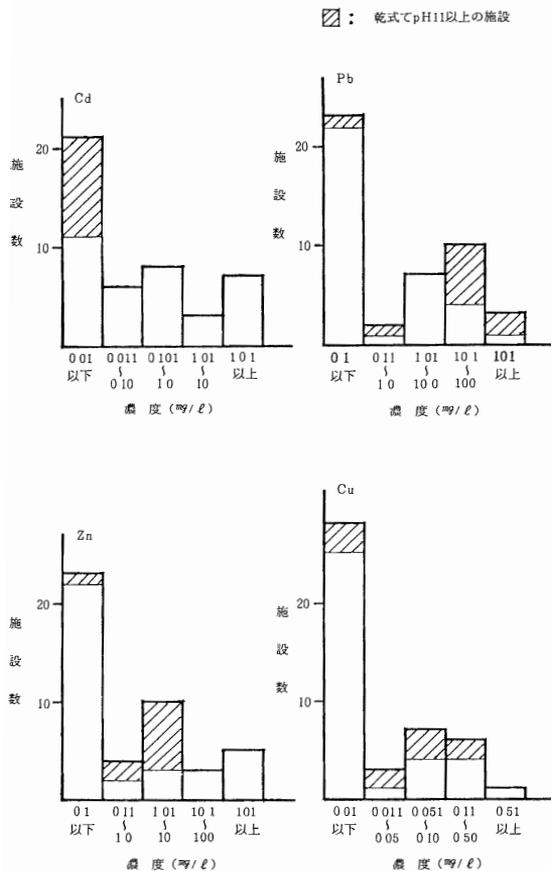


図3 溶出液中の重金属濃度の分布 (n=45)

後、乾式でpH11以上の施設という)については図2、3に示した。

次に、図3において、溶出液中の重金属濃度の最大値 (mg/l) と最小値は、それぞれCdでは96、<0.001、Pbが180、<0.01、Znは750、<0.01、Cuでは0.70、<0.01であり、特にCd、PbおよびZnの3項目で極めて大きな濃度差がみられる。また、いずれの重金属も低濃度の区分において高い値を示している。乾式でpH値11以上の施設は図中に斜線で示したが、Cdではすべて0.01mg/lに、Pbは10mg/l以上の高濃度に、Znでは1-10mg/l、また、Cuではどの濃度分布にも広く及ぶなどの特徴がみられる。

3・3 溶出液のpHと重金属濃度の関係

溶出液のpHとCdなど4種類の重金属濃度の散布図を図4に示した。

Cdでは、他の3項目の場合と異なり、定量限界以

下(0.001mg/l以下)の値を除くと、1%有意で負の相関(n=24、 $\gamma = -0.712$)がみられる。この場合、Cdの濃度はpHが高くなるに従って直線的に減少している。

一方、Pb、ZnおよびCuの場合は、pH値がほぼ7.5以下および11.5以上の領域にそれぞれ高い施設がみられる。これらのうち、Pbの高い値の施設はpH値が約7.5より低い中性-酸性側よりむしろ11.5以上のアルカリ側に多いことが認められる。しかし、ZnとCuでは、この逆の傾向がみられる。また、溶出液の重金属濃度の最も低いpHの領域は、CdではほとんどpH値約10以上のアルカリ側にあるが、他の重金属ではpH値9から10をやや超えた範囲にある。

なお、CdはpHが高くなると溶けにくくなるのは、水酸化物として沈殿し、それに伴って吸着などが起こる⁶⁾といわれている。しかし、Pbの場合、強アルカリ性では亜鉛酸イオンの形で、また酸性側では単独イオンとして溶出する⁷⁾と考えられている。

図4から、Cdを除いた他の重金属では、乾式でpH値11以上の施設は、pH値12付近の高濃度の集団にあって、その大半を占めている。

次に、参考としてCdとPbの測定値について、「金属等を含む産業廃棄物の埋立処分に係る判定基準」⁸⁾(図4の破線で示した値)を適用してみると、対象とした45施設のうち、この基準を超えたものはCdで14施設、Pbでは16施設あり、不適合率はそれぞれ約31%および約36%になる。これらの基準を超えた施設のものは、Cdの場合、pH値がほぼ9以下のものであり、またPbでは極少数を除き7.5以下と11.5以上に集中していることが認められる。

3・4 pHと溶出率の関係

告示13号による溶出試験では、試料の量が溶出溶媒(蒸留水)の10W/V%である。したがって、重金属の溶出率は次のように表される。

$$\text{溶出率(\%)} = 100 \times \frac{\text{溶出液の濃度(mg/l)} \times 10}{\text{含有濃度}}$$

上記の式により、対象施設のCdなど重金属の溶出率を求め、pHの関係を図5に示した。この図から、Cdでは溶出率が50%を超える極めて高い値のものは、すべてpH値が7.5以下に集まっているが、pH値9より高い範囲では数%以下であり、極端に差があることがわかる。

一方、Pbでは逆に溶出率の高いものはpH値12付近に集中している。また、ZnはCdの場合と同様にpH

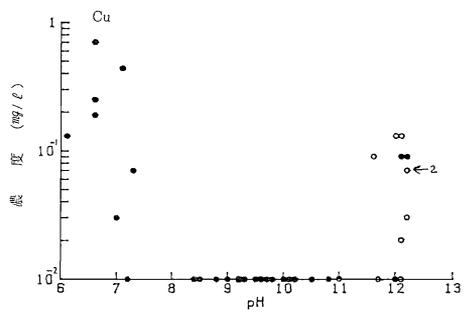
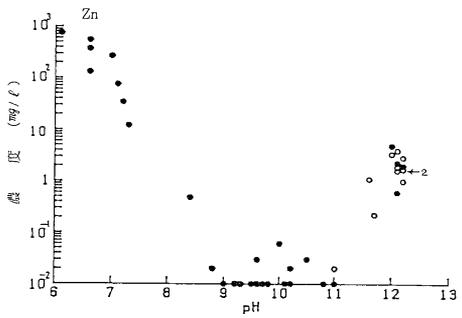
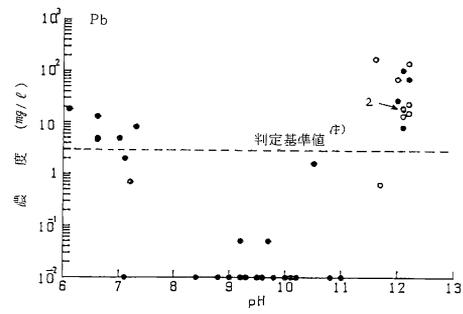
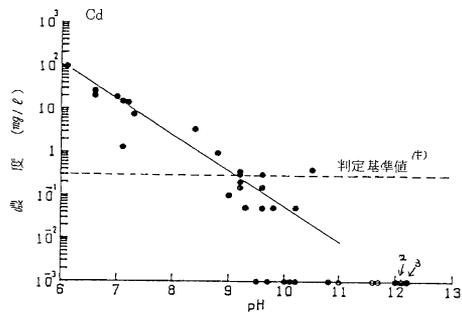


図4 pHと溶出液の重金属濃度の関係

注) 重金属を含む産業廃棄物の埋立処分に係る判定基準値
 ○印：乾式でpH11以上の施設のもの
 ← 2, 3 : ○印のうち2または3個重複しているもの

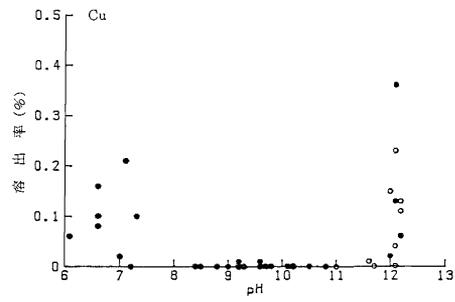
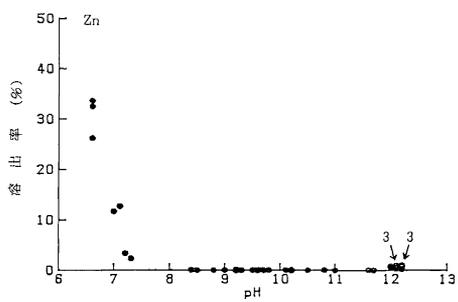
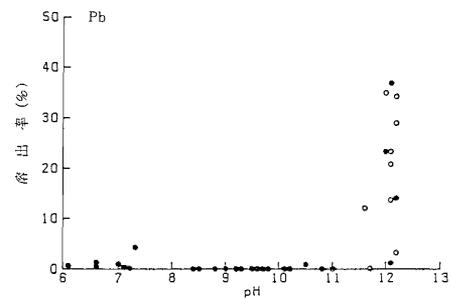
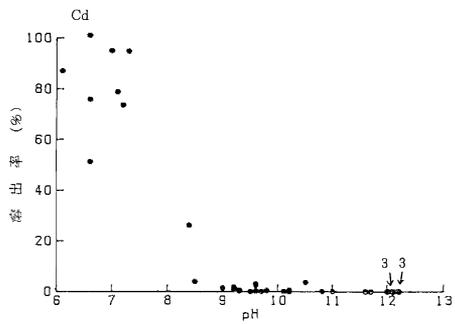


図5 pHと溶出率の関係

値7.5以下で溶出率が高い。CuではPbの図とZnのそれとを重ね合わせたような図になっている。ただし、Cuの溶出率は、他の重金属に比べて極めて低く、最も高い値でも0.5%に達していない。

なお、Pbにおいて、図4でみられるpH値7.5以下で濃度の高い一団のものは、図5では溶出率が数%で目立たなくなっているのに対し、pH値12付近のものでは10-40%と高い。一方、Znの場合は、この逆の傾向を示している。

このように溶出率が目立たなくなるのは、濃度が約10mg/lに満たない比較的低い値のものが溶出率も極端に低くなることや図の縦軸が対数目盛であるためと考えられる。

乾式でpH値11以上の施設のものでは、図4の場合とほぼ同様のパターンを示す。なお、Znの溶出率は目立って低くなっているが、このことも前述した理由によると思われる。

3・5 EPダストの重金属濃度と溶出率の関係

EPダストは、施設により重金属の含有濃度差は大きいですが、こうした含有濃度と溶出率との関係を見るため、散布図を作成し、図6に示した。なお、CdとPb

については、前年採取の30試料¹⁾が含まれており、合わせて75試料とプロット数が多くなっている。

この図6からは、どの重金属も濃度の高低に関係なく溶出率はばらついており、特に明確な傾向はみられない。ただ、PbとCuについては、含有濃度の低い値の方にやや溶出率が高い傾向がうかがえる。

また、Cdの場合で、濃度が約70mg/kgより低い値のものは溶出率が2.4%(pH値9.6)の1試料を除くと、11試料のすべてが0.05%以下と低い値になっている。これらの試料のpHを調べてみると、すべてpH値11.0以上のものであった。それぞれ項目ごとにCdが50%以上、Pb:10%以上、Zn:20%以上、Cu:0.1%以上の溶出率の高いもののpH値を調べてみると、どの試料もそれぞれ7.3以下、12.0以下、6.6以下、並びに7.3以下および12.0以上であり、pHと溶出率の関係で明らかのように、すべて溶出率はpHに関係していた。したがって、EPダストにおける重金属濃度と溶出率とはほとんど関係がないとみられる。

4 まとめ

埼玉県内のすべてのごみ焼却処理施設から排出され

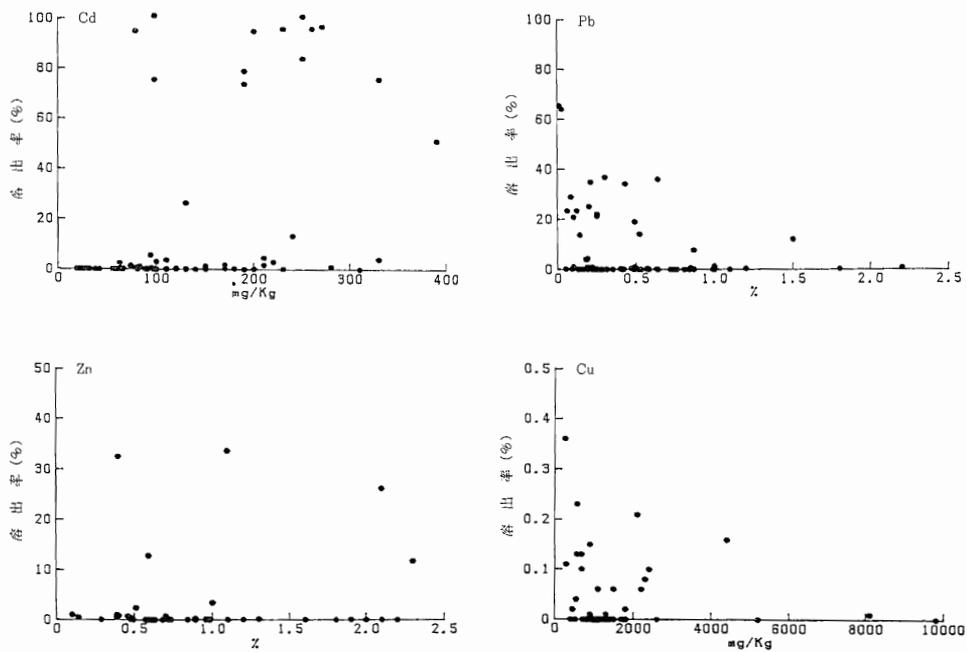


図6 重金属含有量と溶出率の関係

るEPダストについて、環境庁告示13号による溶出実験を行い、Cdなど有害な重金属の溶出状況を調べ、次のような知見を得た。

- (1) 溶出液のpHの分布では、pH値9-10の施設が最も高く、次にpH値12-13、10-11、6-7の順であった。また、乾式の塩化水素除去装置を使用している13施設のうち、溶出液のpH値が11以上のものは10施設あった。これは、使用薬品のCaCO₃あるいはCa(OH)₂の影響とみられる。
- (2) Cdの溶出液中濃度とpHの関係において、定量限界以下を除く24試料では相関 ($r = -0.712$)があり、溶出液中のCd濃度は、pHが高くなるに従って直線的に減少することが認められた。また、Pbなど他の重金属の場合でも、濃度はpHと密接な関係があることが明確になった。
- (3) 産業廃棄物の埋立処分に係る判定基準を適用して不適合率をみると、Cdは約31%、Pbでは約36%になる。これらの試料は、Cdの場合、溶出液のpH値がおおむね9以下のもので、また、PbではpH値7.5以下と11.5以上のもので占められていた。
- (4) 溶出率とpHの関係において、Cdの溶出率が50%を超える高い値のものはpH値が7.5以下に、またPbでは逆にpH値12付近に集中しており、溶出率もpHと強い関係が成立していることがわかった。また、乾式の塩化水素除去対策を行っている10施設のものでは、Pbの溶出率が極めて高い傾向があった。
- (5) EPダスト中の重金属濃度と溶出率の関係では、CdとPbについては特に含有濃度の高低に関係なく溶出率はばらついており、濃度とはほぼ無関係とみられた。

文 献

- 1) 丹野幹雄, 清水典徳: 埼玉県内の都市ごみ焼却炉ダストの性状等に関する調査研究(第1報), 重金属成分濃度について, 埼玉県公害センター年報, [13], 104-109, 1986.
- 2) 丹野幹雄, 清水典徳: 埼玉県内の都市ごみ焼却炉ダストの性状等に関する調査研究(第2報), 重金属成分濃度の経日変動について, 同上, [13], 110-115, 1986.
- 3) 丹野幹雄, 清水典徳: 蛍光X線分析法による都市ごみ焼却炉集じん灰中の重金属成分の定量, 同上, [12], 182-189, 1985.

- 4) 日本工業標準調査会編: 工場排水試験方法(JIS-K0102, 1981)
- 5) 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(環境庁告示13号, 昭和48年2月)
- 6) 小林昭一, 西沢千恵子: 清掃工場飛灰の重金属溶出率について, 清掃技報, 2, 13-14, 1977.
- 7) 実近祐治ら: 廃棄物中の有害重金属の溶出に及ぼすpHの影響, 山口県衛生研究所業績報告, [8], 9, 1986.
- 8) 「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める総理府令」(総理府令第5号, 昭和48年2月)