

## 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

### 学位論文内容の要旨

都市ごみ焼却残渣（焼却灰と集じん灰）中にはダイオキシン類や重金属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。2000 年 1 月施行のダイオキシン類対策特別措置法により、焼却残渣中の含有量基準を越えるものはダイオキシン類分解処理が義務化されたが、その処理法としては熔融固化法や脱塩素処理等が有効である。また、重金属類については、1991 年に集じん灰中重金属溶出抑制のための中間処理が義務化され、キレート剤等を用いる薬剤処理が主に実施されており、熔融固化法で新たに発生する集じん灰や脱塩素処理後の集じん灰についてもキレート処理等を行ってから埋立処分する必要がある。さらに熔融固化法においては、ダイオキシン類分解効果に加えて、熔融後の主要生成物である廃棄物熔融スラグ（スラグ）は残留重金属の溶出抑制効果にも優れている。そこで焼却灰・集じん灰ともにスラグ化し、土木資材として有効利用することによって、埋立処分量の大幅な削減につながると期待されている。

以上より、都市ごみ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想される。しかしダイオキシン類は分解されるが、重金属類はキレート処理灰やスラグ中に残留する。そのため重金属溶出抑制処理においては、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を把握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。

そこで本論文では、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。

本論文の内容を以下にまとめる。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、スラグに関して研究を行った第 2 部（6～8 章）から成る。

第 1 章では、研究背景と研究の目的を述べ、本論文の構成を示した。

第 1 部（2～5 章）では、キレート剤必要量の決定方法、および、埋立処分後の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溶出抑制効果は集じん灰性状に左右されと考えられるため、3ヶ所の焼却施設より経時的に採取した集じん灰試料の重金属含有量と溶出濃度測定値を用いて、その時間変動特性等について検討を行った。溶出試験では、Pb は埋立判定基準を大きく超過したためキレート処理では Pb 溶出を十分抑制することが必要である。

そこで第 3 章では、10 種類の市販キレート剤を用いて、Pb 溶出濃度を基準以下とするのに

要するキレート剤添加量（必要量）の決定方法について検討を行い、キレート剤のみで処理する場合（キレート剤単独処理）には、キレート剤必要量は集じん灰中の Pb と Cu の含有量の和と比例関係を持つこと等を明らかにした。また pH 調整剤とキレート剤を併用して Pb 溶出を抑制する場合（pH 調整剤併用処理）には、溶出液の pH を、Pb 飽和溶解度が極小となる 9 前後となるように pH 調整剤を添加すればよいこと等を明らかにした。

第 4 章では、埋立処分後のキレート処理灰中重金属の溶出挙動を検討するためにカラム実験を 7 ヶ月間行った。その結果キレート剤単独処理灰からは Pb が再可溶化し、継続して溶出することが確認された。またキレート剤単独処理灰、pH 調整剤併用処理灰ともに、酸性溶液を散水して流出液の pH を 7 以下まで低下させたところ、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 再可溶化要因を検討するために、含水率や空気接触条件を変えて養生後、バッチ溶出試験を行った。その結果、乾燥化、空気接触いずれにおいても Pb は再可溶化することを明らかにした。一方、水のみで混練した場合でも湿潤状態を保持することにより、Pb 溶出濃度は緩やかだが次第に低下することがわかった。

これらのことから、キレート剤単独処理を行う場合は、適時、Pb と Cu の含有量を分析してキレート剤添加量を定めて処理することが必要である。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である。そして埋立処分後は、一定の水分を確保して速やかに土中埋設すること、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（6～8 章）では、スラグの重金属溶出抑制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、熔融方式や被熔融物の異なるスラグ試料 28 検体を収集し、金属含有量分析、SEM -EDX 分析、溶出試験等を行い、熔融方式や被熔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を行い、高温還元雰囲気で熔融することにより低沸点重金属の揮散が促進されること、Ca はスラグの化学的強度を弱めるため、Ca 含有量の多いスラグでは Si 溶出量も増加すること等を明らかにした。溶出試験では、Pb でスラグ利用目標基準（環境基準）を越える試料が 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、重金属溶出挙動に対する pH や振とう時間の影響について検討を行い、スラグ成分が水素イオンと反応して溶出する酸溶出域と、加水分解によって溶出するアルカリ溶出域の二種類の溶出機構が存在することを明らかにした。またバッチ条件下では重金属濃度は次第に上昇するのではなく、飽和溶解度の影響や、水酸化鉄沈殿生成に伴う共沈により低下することを明らかにした。

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を検討した。その結果、散水の初期段階において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。しかし散水を繰り返すことにより重金属類は拡散溶出律速に移行して溶出速度は次第に低下し、溶出量は極めて小さく抑制されることを示した。このことからスラグの環境影響は十分低く、有効利用に際しても問題となるレベルではないことを明らかにした。

第 9 章では本論文を総括した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 田 中 信 壽

副 査 教 授 古 市 徹

副 査 教 授 恒 川 昌 美

副 査 助 教 授 松 藤 敏 彦

## 学 位 論 文 題 名

### 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

都市ごみ焼却残渣中の重金属類については、1991年に集じん灰中重金属溶出抑制のための中間処理が義務化され、その一つであるキレート剤等を用いる薬剤処理が主に実施されている。また、ダイオキシン類の分解を兼ねて行われる重金属安定化法の一つである熔融固化法も、最近行われつつあり、このとき新たに発生する集じん灰や脱塩素処理後の集じん灰についてもキレート処理等を行う必要がある。

このように、都市ごみ焼却残渣の最終的な処理後埋立物形態であるキレート処理灰と熔融による固化物残渣であるスラグを対象に、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の解明を試み、重金属溶出を確実に抑制し環境汚染を防止するための無害化処理技術について明らかにしている。

本論文の成果をまとめると以下ようになる。論文は、キレート処理灰に関して研究を行った第1部（2～5章）と、スラグに関して研究を行った第2部（6～8章）から成る。

第1章では、研究背景と研究の目的を述べている。

第2章では、キレート剤の重金属溶出抑制効果に影響する集じん灰性状について、3ヶ所の焼却施設より経時的に試料を採取し、重金属含有量と溶出濃度を測定し、その時間変動特性等について明らかにした。

第3章では、キレート剤のみで処理する場合（キレート剤単独処理）には、キレート剤必要量は集じん灰中のPbとCuの含有量の和と比例関係にあること等を明らかにした。またpH調整剤とキレート剤を併用してPb溶出を抑制する場合には、溶出液のpHを、Pb飽和溶解度が最小となる9前後となるようにpH調整剤を添加すればよいこと等を明らかにした。

第4章では、埋立処分後のキレート処理灰中重金属の溶出挙動を検討するためにカラム実験を7ヶ月間行い、キレート剤単独処理灰からはPbが再可溶化し、継続して溶出することを確認した。

第5章では、キレート剤単独処理灰のPb再可溶化要因を検討するために、含水率や空気接触条件を変えて養生後、パッチ溶出試験を行い、乾燥化、空気接触いずれにおいてもPb

は再可溶化することを明らかにした。

これらのことから、キレート剤単独処理を行う場合は、適時、PbとCuの含有量を分析してキレート剤添加量を定めて処理することが必要であり、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であること、埋立処分後は、一定の水分を確保して速やかに土中埋設すること、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重要であることを明らかにした。

第6章では、熔融方式や被熔融物の異なるスラグ試料28検体を収集し、金属含有量分析、SEM-EDX分析、溶出試験等を行い、熔融方式や被熔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を行い、高温還元雰囲気で熔融することにより低沸点重金属の揮散が促進されること、Caはスラグの化学的強度を弱めるため、Ca含有量の多いスラグではSi溶出量も増加すること等を明らかにした。

第7章では、溶出試験と同じバッチ条件において、重金属溶出挙動に対するpHや振とう時間の影響について検討を行い、スラグ成分が水素イオンと反応して溶出する酸溶出域と、加水分解によって溶出するアルカリ溶出域の二種類の溶出機構が存在することを明らかにした。またバッチ条件下では重金属濃度は次第に上昇するのではなく、飽和溶解度の影響や、水酸化鉄沈殿生成に伴う共沈により低下することを明らかにした。

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を検討し、散水の初期段階において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を確認した。しかし散水を繰り返すことにより重金属類は拡散溶出律速に移行して溶出速度は次第に低下し、溶出量は極めて小さく抑制されることを明らかにした。

このことから熔融スラグからの重金属溶出は十分低く、有効利用に際しても問題となるレベルではないことを明らかにした。

第9章では本論文を総括している。

これを要するに、著者は、集塵灰や熔融スラグ中の重金属溶出に関する影響因子について基礎的な実験データを蓄積すると共に、残渣からの重金属溶出を抑制するためのキレート剤処理技術、熔融処理技術について具体的で有益な知見を示しており、廃棄物工学、環境工学の進歩に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。