

学 位 論 文 題 名

Leaching behavior of heavy metals and evaluation of pretreatment methods for Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI) residues

（都市ごみ焼却残渣からの重金属溶出抑制法と溶出挙動に関する研究）

学位論文内容の要旨

日本の都市ごみ埋立地では焼却残渣が埋立物の約半分を占めており、埋立地確保の困難から、今後さらに、その比率が増加するものと考えられる。ヨーロッパの多くの国も類似の傾向に動いている。例えば、オランダ、デンマーク、ドイツ、オーストリア、フランス、そしてスウェーデンでは可燃性のごみはすでに埋めることが禁止されたか、2005 年までには禁止される。この際、これに対応する代表的な処理方法として焼却が挙げられる。しかし、都市ごみ焼却残渣は汚染されてない土壌と比べて、大量の有害重金属を含んでおり、有機物のように分解されることなく、長期間にわたって埋立地内部保持され、その内部あるいは周辺の環境の変化によって再溶出する危険性をもっている。したがって、埋める前に安定化前処理を行ってから埋めることが望ましいが、焼却灰が焼却残渣の中で大部分（80-90%）を占めているので、前処理は効果的かつ経済的な方法である必要がある。そこで、本研究では、都市ごみ焼却残渣からの重金属の溶出挙動の解明を試み、重金属溶出を防止するために焼却灰と飛灰との混合灰を一括して処理する新たな前処理方法を提案し、その方法の条件や効果を明らかにした。以下に各章の内容についてまとめる。

第 1 章では、本論文の研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、日米欧において都市ごみ焼却残渣の処理の研究動向を紹介し、また、現在、議論されている埋立地の役割についてまとめた。

第 3 章では、焼却灰から溶出する鉛の溶解度に大きく影響する因子及び機構を検討するためにバッチ実験を行った。焼却灰から溶出した Pb は最初は焼却灰自体に吸着されるが、吸着が飽和に達すると Pb と炭酸イオン及び水酸化イオンとの沈殿平衡に影響されることが分かった。また、焼却灰中の酸化鉄が鉛の吸着に大きく関与することが分かった。

第 4 章では、焼却灰と飛灰との混合灰（5：1 の比、乾ベース、以下混合灰と呼ぶ）を対象に、水洗浄処理、炭酸処理、そして磷酸処理の最適な処理条件およびその効果について検討した。水洗浄処理は、液/固比が高くなればなるほど、試料からの塩類のほか、重金属の除去量も増えたが、液/固比 5 以上からは大きな変化が見られなかった。また、洗浄時間が長くなると、かえって除去量が減少した。それは一旦溶出した重金属が沈殿或いは吸着されたからと考えられる。その結果、洗浄の最適な処理条件は液/固比 5、洗浄時間 15 分であることが分かった。水洗浄処理は塩類や重金属の除去の効果だけではなく、処理後試料の重金属の溶出量が低下する現象が確認された。炭酸処理は、含水率については乾燥していない限り大きな差は見られなかったが、含水率

10-16.7%で確実に炭酸化が起こることが確認された。また、炭酸処理はアルカリ試料に対する中和反応能力が強く、Caを含めて多くの重金属の溶出を抑制できることが確かめられたが、炭酸処理は試料の内部ではなく外部表面で主に炭酸化が起こるので、酸性液の溶出では再溶出することが分かった。磷酸処理は、既存の文献で発表された添加量より少ない添加量 ($0.16 \text{ mol-PO}_4^{3-}/\text{kg-試料}$) で重金属の溶出抑制が見られた。特に、Pb に対しては強酸の領域 (pH 4) でも溶出を抑制できることが確認された。また、養生時間はあまり影響しないことが分かった。

第5章では、4章の結果に基づいてより効果的な前処理として、水洗浄処理/炭酸処理と、炭酸処理/磷酸処理の組み合わせを提案した。まず、バッチ実験により処理試料のpH緩衝能力について検討を行った。処理試料は4章と同じく混合灰を対象とした。比較試料として現在一般的に埋められている“未処理焼却灰とキレート処理飛灰の混合物”を用いた。その結果、都市ごみ焼却残渣が主に埋められた埋立地を想定した場合、処理試料のpH緩衝能力は、有機物分解や硫化金属酸化による酸の発生量及び超長期 (10^4 - 10^5 年)の酸性雨の酸に対してpH 7以上を保てることが分かった。さらに、これから主流になりつつある都市ごみ焼却残渣及び破碎不燃物を用いて15ヶ月間カラム実験を行い、上述した処理方法の処理効果および重金属の溶出挙動について考察を行った。カラムには①未処理焼却灰とキレート処理飛灰の混合灰と破碎不燃物 (以下、キレート標準カラムと呼ぶ)、②水洗浄処理/炭酸処理で処理した混合灰と破碎不燃物 (以下、水洗浄/炭酸カラムと呼ぶ)、及び③炭酸処理/磷酸処理で処理した混合灰と破碎不燃物 (以下、炭酸/磷酸カラムと呼ぶ)の三つのケースがある。キレート標準カラムは、空気と接触する条件でPbとCuの再可溶化が明らかとなった。また、実験期間中ずっと高アルカリであったため、時間が経つにつれて両性であるAlの溶出濃度が徐々に上昇していることが確認された。一方、水洗浄/炭酸カラムと炭酸/磷酸カラムは、ほとんどの重金属の溶出を抑制することが確かめられた。特に、水洗浄/炭酸カラムの場合、可溶成分であるCl、Na、及びKのほかにもPb、Cd、Zn、およびCaの初期溶出濃度が大幅に減少することが明らかとなった。しかし、キレート処理を含め、水洗浄/炭酸処理と炭酸/磷酸処理ともに空気と接触する条件でCr再溶出を抑制することができなかった。したがって、埋立地の空気による酸化が急激に起こらないように注意する必要がある。また、カラムからの重金属の溶出濃度とpHの関係を解析した結果、①単純に洗い出されて濃度を減少されるもの (洗出し支配、Na、K)、②炭酸イオン・水酸化イオンとの沈殿反応による濃度が決まるもの (沈殿溶解支配、Cu、Ca、Al)、及び③沈殿反応により決まる濃度より小さな濃度となるもの (吸着支配、Pb、Cd、Zn)の三種の元素に分類できた。

第6章では、5章で吸着反応と考えられるPbとCdについて多様なイオン強度とpHの条件で吸着実験を行い、5章のカラム実験から得られたPbとCdの溶出挙動を明らかにすることを試みた。イオン強度 (I) 0.01 から4M、pH 6から12において、PbとCdともに吸着反応が見られた。Pbの場合、pH 6から9の間ではイオン強度が増加するにしたがって、吸着能が低下することが確認された。また、この吸着係数の値を、活性度係数式 (Guntelberg 式) で表すことができた。しかし、pH 12ではイオン強度と関係なく、吸着係数はほぼ変わらないことが分かった。Cdの場合、吸着係数はイオン強度には影響を受けず、pHだけの関数であることが分かった。また、PbとCdの吸着データを用いてカラムからのPbとCdの溶出挙動を説明することができた。

以上のように、本論文では、焼却残渣からの重金属溶出抑制効果及び経済性を考慮した新たな埋立前処理方法である水洗浄/炭酸処理および炭酸/磷酸処理を提案し、バッチおよびカラム実験を行い、重金属の溶出挙動の解明および処理方法の評価を明らかにした。提案した前処理方法はCr溶出を除いて有機物分解や酸化還元状態の影響はあまり受けなかった。また、焼却残渣のpH緩衝能力からみると、長期間にわたって中性以上のpHが保てると推測されたので、いずれの前処理も重金属の溶出を抑制できると評価した。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	田 中 信 壽
副 査	教 授	恒 川 昌 美
副 査	教 授	古 市 徹
副 査	助教授	松 藤 敏 彦

学 位 論 文 題 名

Leaching behavior of heavy metals and evaluation of pretreatment methods for Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI) residues

(都市ごみ焼却残渣からの重金属溶出抑制法と溶出挙動に関する研究)

日本の都市ごみ処理では、焼却を中心とする中間処理方法が採用され、現在、埋立物の約半分が焼却残渣であり、今後更に増加すると考えられる。焼却残渣（主灰、飛灰）中の有害重金属類は、比較的水溶性の高い化合物形態になっていると考えられ、実際の埋立地浸出水では高い重金属濃度がしばしば見られる。飛灰については不溶化处理することが法的に定められているが、主灰についてはそのまま埋立処分しても良いとされている。一方、埋立地建設に対する周辺住民の反対は厳しく、埋立地周辺住民は埋立物の安定化（有害な物質が溶けだしてこないこと）を強く要求するようになってきている。このような背景から、本論文は、埋立初期から長期にわたって重金属の流出を抑制できる、主灰も含めた前処理（安定化处理）方法を開発すると共に、重金属の浸出・溶出機構について研究を行ったものである。

第1章では、本論文の研究の背景および目的について述べ、併せて、日米欧において都市ごみ焼却残渣の処理の研究動向を紹介している。

第2章では、まず、焼却残渣埋立で問題となることが多い鉛（Pb）に注目して、焼却主灰からのPbの溶出特性について検討した。この研究の中で、バッチ溶出液中のPb濃度が炭酸鉛溶解度より著しく小さいことに注目し、それが主灰中の酸化鉄などによるPb吸着によって生じた現象であると推定するなど、本研究の出発点としている。

第3章では、次に、主灰も含めた焼却残渣に対して初めて、水洗浄処理、炭酸処理、及び磷酸処理を適用し、重金属などを不溶化处理するための最適操作条件を決定し、処理効果を、環境省13号試験や定pH溶出バッチ試験により明らかにしている。特に水洗浄処理によって塩素イオンが除去でき、その結果、塩素イオンと錯体を作るPbやカドミウム（Cd）の溶出が抑制できること、磷酸処理は低酸性条件でも有効であることなどを明らかにしている。

第4章では、第3章の成果からより経済性が高いと思われる、組合せ前処理法（水洗浄処理と炭酸処理、炭酸処理と磷酸処理）を考案した。これらの前処理方法はいずれも焼却施設で簡易に経済的に実施しうるものである。これらで処理した焼却残渣をカラムに充填し、埋立模擬実験を行った。嫌気性条件の埋立と準好気性条件の埋立の比較や、酸性降雨の影響も併せて実験している。また、これらで処理された埋立物の緩衝能力を測定し、中和されるまでに数十万年を要することを明らかにしている。カラム実験の結果から、従来、日本で典型的に行われている方法、主灰は前処理せず飛灰のみキレート剤処理を行う方法では、埋立初期において工場排水基準を守れないことを明らかにすると共に、提案した2つの前処理方法は良好な重金属浸出抑制効果があることを明らかにし、2つの前処理方法の内、水洗浄・炭酸処理が優れているを明らかにした。また、このことを重金属の水酸化物沈殿や炭酸塩沈殿の溶解挙動等を解析することによって裏付けている。さらに、クロムが好気状態の埋立層では六価クロムとなって浸出・溶出しやすいことも明らかにしている。

第5章では、さらに、カラム実験で見られたPbやCdの灰への吸着について、pHやイオン強度を変えて詳細に実験を行い、その吸着特性を明らかにすると共に、吸着係数をpHとイオン強度で計算する式を導出している。そして、この式を上記の埋立模擬実験の結果に適用し、Cdについては不十分であったが、Pbについてはほぼその挙動の説明に成功している。

第6章では、本研究の総括を行っている。

これを要するに、著者は、都市ごみ焼却残渣埋立地からの重金属浸出を抑制するための前処理（安定化）方法として水洗浄・炭酸処理組合せ法と炭酸処理・磷酸処理組合せ法を開発すると共に、重金属、特に有害な鉛、カドミウム、6価クロムの浸出・溶出挙動について詳細に研究し、長期間にわたって重金属の埋立地からの浸出を抑制できることを明らかにしたものであり、焼却残渣埋立地の浸出水制御技術の進歩に有効な多くの研究成果を得たものであり、廃棄物工学及び環境工学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。