６－３　焼却灰からの有害物質溶出防止に関する調査

施設管理部　施設管理課
廣繁　直治

１．調査目的

区部の処理場から発生する汚泥焼却灰は、資源化して再利用するものを除くと、ミキシングプラントにおいて脱水汚泥と特殊セメントを加えて混練りし、数日間の養生を経て埋め立て処分している。平成 15 年度からは、南部スラッジプラント 6 号炉の稼動により脱水汚泥の全量焼却が可能となるため、今後は汚泥焼却灰と特殊セメントとの混練り物を埋め立て処分していくことになる。これまでの調査では、混練り物についての有害物質の溶出試験で、埋め立て判定基準を超える濃度が検出されたことはない。しかし、焼却灰単独での溶出試験では、判定基準を超過する場合があることがわかっている。このことから、汚泥焼却灰単独でのセメント混練り物について、有害物質（セレン、ひ素、総水銀及び六価クロムの 4 種）の溶出を抑制するために、混練り物の調製方法及び管理方法についての知見を得ることを目的に調査を行った。また、汚泥焼却炉からの上記有害物質の排出実態を把握し、その挙動を探ることも目的とした。

２．調査対象

次の 3 処理場の 6 施設について、発生する汚泥焼却灰、排ガス、及びスクラバー排水を試料として用いた。

・新河岸処理場　　新 2 号炉及び 4 号炉
・葛西処理場　　4 号炉及び 5 号炉
・東部スラッジプラント　　1 号炉及び 2 号炉

また、集じん設備別に表１のように２グループに分類して調査を行った。

表１　対象試料の区分

グループ	区　　分	対　象　試　料	
A	新設集じん設備設置炉（セラミックフィルター又はバグフィルター）	新河岸処理場	新 2 号炉焼却灰
		葛西処理場	5 号炉焼却灰
		東部スラッジプラント	2 号炉焼却灰
B	既設集じん設備設置炉（サイクロン＋電気集じん器）	新河岸処理場	4 号炉焼却灰
		葛西処理場	4 号炉焼却灰
		東部スラッジプラント	1 号炉焼却灰

（注）グループ A：　集じん器入口の排ガス温度が 200℃程度と低く、焼却灰中のセレン濃度が比較的高いと考えられる試料。
グループ B：　集じん器入口の排ガス濃度が 300℃程度と高く、焼却灰中のセレン濃度が比較的低いと考えられる試料。

３．調査方法

本調査は、含有量試験、溶出試験、溶出試験２（炭酸ガス強制曝露試験）、及び排ガス等試験からなり、各試験の詳細は次の通りである。

３．１　含有量試験

前述の３処理場、6 施設の焼却灰について、集じん設備の違いが有害物質の含有量に与える影響を確認した。

（１）　試料の調製

焼却灰は、対象とした焼却炉ごとに１日１回、5 日間連続して灰ホッパーからの搬出時に 3～5kg を採取した。5 日分の試料のそれぞれから 1.2kg ずつを分取、秤量してから 20L 容のポリビンに入れた後、回転式の混合機で 30rpm.で 30 分間混合して供試試料とし、室温で保存した。

（２）　測定項目及び測定方法

含有量試験における測定項目と測定方法を表２に示す。

表２　含有量試験の測定項目及び測定方法

	測定項目	測　定　方　法	定量下限
①	セレン	酸分解－水素化物発生原子吸光法	0.1mg/kg
②	ひ素	酸分解－水素化物発生原子吸光法	0.1mg/kg
③	総水銀	酸分解－還元気化原子吸光法	0.01mg/kg
④	六価クロム	水抽出－比色法	0.5mg/kg
⑤	塩素	硝酸抽出－チオシアン酸第二水銀比色法	0.01mg/kg
⑥	含水率	加熱乾燥－重量法	0.1%

３．２　溶出試験

前項の含有量試験で調製した試料を用いて、セメント添加による有害物質の溶出抑制効果を確認する。

（１）　試料の調製

含有量試験で使用した試料のうち、グループ A の試料には 0～10%の 5 条件のセメント添加率を、グループ B の試料には 0～2%の 4 条件のセメント添加率を設定し、これに一定量の蒸留水を加えて、均一になるよう混合し試料とした。調製した試料について、それぞれを密閉容器（1L ポリ容器）に入れ、室温（20℃前後）で所定の日数静置した後、そこから一部を分取して溶出試験に供した。焼却灰、セメント、蒸留水の混合割合は表３のとおりである。

調製した試料を溶出試験に供するまでの静置日数は、0、1、3、7、及び 14 日の 5 条件とした。

表３　焼却灰、セメント、蒸留水の混合割合

グループ	焼却灰	セメント添加率（添加量）		蒸留水
A	400g	5条件	0%（　0g）	200mL
			1%（　4g）	
			2%（　8g）	
			5%（10g）	
			10%（40g）	
B		4条件	0%（　0g）	
			0.5%（　2g）	
			1%（　4g）	
			2%（　8g）	

（注）添加したセメントは局で使用している高炉セメントである。

（２）　測定項目及び測定方法

溶出試験における測定項目及び測定方法を、表４に示す。測定項目のうち、ｐH については溶出試験実施の当日に測定した。

表４　溶出試験における測定項目と測定方法

	測定項目	対象	測定方法	定量下限
①	セレン	溶出液	酸分解－水素化物発生原子吸光法	0.002mg/L
②	ひ素		酸分解－水素化物発生原子吸光法	0.005mg/L
③	総水銀		酸分解－還元気化原子吸光法	0.001mg/L
④	六価クロム		水抽出－比色法	0.05mg/L
⑤	ｐH		ガラス電極法	±0.01pH

（３）　溶出試験の条件

溶出試験は 48 環境庁告示第 13 号に準拠して行った。固液比は 1：10 とし、試料 50g（含水状態）に蒸留水 500mL（500g）を加え、溶出時間を 6 時間とした。

３．３　溶出試験２（炭酸ガス強制曝露試験）

セメントを添加した混練り物について、炭酸ガス中に試料を曝露することで中性化を加速させ、中性化が有害物質の溶出抑制効果に与える影響を検討した。

（１）　予備試験

前項の溶出試験に用いた焼却灰６試料のうちから、セレンの含有率が比較的高いと考えられる葛西処理場５号炉の焼却灰を用いて、本試験におけるセメント添加率と静置日数を決定した。

1）試料の調製

セメント添加率は 2%と 5%とし、混練り後直ちに供試した。炭酸ガスを封入後 0 日（3 時間以内）、1 日、3 日、7 日、及び 14 日後の 5 条件で検討を行った。

2）測定項目及び測定方法

炭酸ガス曝露後の試料について溶出試験を行い、溶出試験後の溶出液についてｐＨを測定した。

測定方法は、前項（３．２）の溶出試験と同じである。

3）溶出試験の条件

前項（３．２）の溶出試験と同じ条件で行った。

4）炭酸ガス曝露の手順

それぞれの濃度にセメントを添加して混練りし、調製した試料から 100g を量り取り、約半容量の炭酸ガスを充填した 40L 容のポリ袋に入れた後、さらに袋が完全に膨張するまで炭酸ガスを封入した。その後 20 秒間、試料と炭酸ガスが充分に接触するようによく振り混ぜた。室温（約 20℃）で静置し、1 日経過するごとに封入した炭酸ガスの減少分を補った後、20 秒間振り混ぜてから再び静置した。

5）試験結果

溶出液の pH の変化を図１に示す。

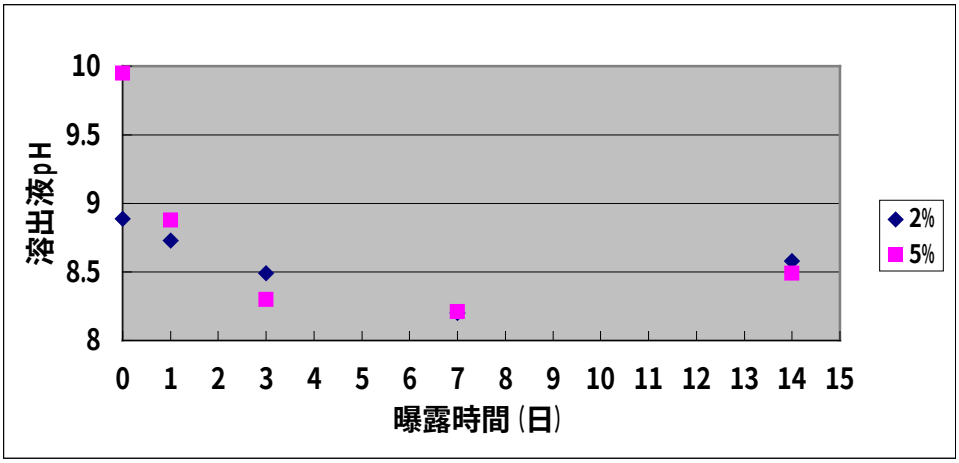

図１　溶出液のｐＨの変化

この結果、曝露後 7 日目での pH が最も低くなっていることから、静置日数を 7 日間とした。また、混練り物のセメント添加率は、2%と 5%との間にほとんど差がないことから、炭酸ガス強制曝露試験に供する試料には、条件がより厳しいと考えられる 2%を選択した。

（２）　炭酸ガス強制曝露試験

1）対象試料

前項（３．２）の溶出試験に用いた焼却灰 6 試料のすべてを対象とした。

2）試料の調製

調製の手順と条件は、前項（３．２）と同じ方法で行った。

3）測定項目及び測定方法

予備試験と同一の測定項目と測定方法で行った。

4）炭酸ガス曝露の手順

供試試料を 120g に変更した以外は、予備試験と同じ方法で行った。

5）溶出試験の条件

予備試験と同一の条件で行った。

３．４　排ガス等試験

焼却施設における有害物質の挙動を探ることを目的として、3 事業所の排ガス処理設備の異なる焼却炉 6 施設について、排ガス、焼却灰及びスクラバー排水中に含まれる有害物質を測定した。

（１）　対象施設

対象施設を次の表５に掲げた。

表５　対象施設一覧

事業所	対象炉	集じん設備
新河岸処理場	新2号炉	セラミックフィルター
	4号	サイクロン＋電気集じん器
葛西処理場	5号	バグフィルター
	4号	サイクロン＋電気集じん器
東部スラッジプラント	2号	バグフィルター
	1号	サイクロン＋電気集じん器

（２）　試料の採取

試料の採取は、同一事業所の焼却炉２炉について、同じ日に行った。

1）排ガス

試料の採取に先立って、排ガス量、排ガス組成等の測定を行った。ばいじん試料は等速吸引で１㎥以上のガスを吸引した。排ガス中の総水銀については、ばいじん中ではなく大部分がガス状水銀であると想定し、このための試料を０．５Ｌ／分の定速で１時間吸引して採取した。測定、採取は白煙防止再加熱後の最終煙道又は煙突部とした。

2）焼却灰

試料は、各集じん設備の排出コンベア部、又は灰ホッパーシュート部で採取した。

サイクロン及び電気集じん器については原則として個別に採取し、集じん器の集じん効率設計値に基づいて、サイクロン：電気集じん器＝８５：１５の比率で混合して供試試料とした。

3）スクラバー排水

洗煙設備循環水のオーバーフロー水、又は循環水を、バルブ又は排水ピットから１Ｌずつ３回採取し、混合して試料とした。

4）測定項目及び測定方法

対象試料ごとに、次の表６に示した項目について、記載の方法で測定した。

表６　排ガス等試験の測定項目と測定方法

対　象	測　定　項　目		測　定　方　法	定量下限
排ガス	排ガス量	排ガス流速	ピトー管法	±0.1m/s
		排ガス温度	熱電対法	±1℃
	排ガス組成	酸素	オルザット法	±0.1%
		二酸化炭素		
		一酸化炭素		
		窒素		
	ばいじん中の含有量	ばいじん量	捕集－円筒ろ紙－重量法	0.001g/$m^3{}_N$
		セレン	酸分解－水素化物発生原子吸光法	0.001mg/$m^3{}_N$
		ひ素	酸分解－水素化物発生原子吸光法	0.001mg/$m^3{}_N$
		六価クロム	水抽出－比色法	0. 01mg/$m^3{}_N$
	ガス状水銀		KMnO4 吸収－還元気化ＡＡ法	0.002mg/$m^3{}_N$
焼却灰	含有量	セレン	酸分解－水素化物発生原子吸光法	0.1mg/kg
		ひ素	酸分解－水素化物発生原子吸光法	0.1mg/kg
		総水銀	酸分解－還元気化原子吸光法	0.01mg/kg
		六価クロム	水抽出－比色法	0.5mg/kg
スクラバー排水	含有量	セレン	酸分解－水素化物発生原子吸光法	0.002mg/L
		ひ素	酸分解－水素化物発生原子吸光法	0.005mg/L
		総水銀	酸分解－還元気化原子吸光法	0.001mg/L
		六価クロム	水抽出－比色法	0.05mg/L

４．調査結果

４．１　含有量試験

焼却灰の含有量試験結果を表７に示す。

表７　焼却灰の含有量試験結果

対象施設		記号	有害物質含有濃度					
			セレン	ひ素	総水銀	六価クロム	塩素	含水率
			mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	%
新河岸	新２号	A1	11.0	24	0.33	<0.1	<0.01	0.0
葛西	５号	A2	7.5	33	0.62	<0.1	0.26	0.2
東プラ	２号	A3	6.9	34	0.62	<0.1	0.32	0.0
新河岸	４号	B1	2.2	24	0.02	<0.1	<0.01	0.0
葛西	４号	B2	1.9	40	0.01	<0.1	<0.01	0.0
東プラ	１号	B3	1.4	24	0.03	1.1	<0.01	0.0
高炉セメント			1.4	8	<0.01	5.7	0.07	0.4
定量下限			0.1	0.1	0.01	0.1	0.01	0.1

表７より、集じん器の入口温度が低い新設の集じん設備（A1～A3）から採取した試料で

は、従来の集じん設備から採取した試料（B1～B3）に比べて、有害物質のうちセレンでは4～5 倍、総水銀では 15～60 倍高い濃度で焼却灰に含まれていた。六価クロムと塩素については、集じん設備の間で差は認められず、処理区における地域特性等の要因により差が生じているものと考えられた。

４．２　溶出試験

セメント添加率と溶出セレン濃度の関係を図２に、同じく溶出ひ素濃度との関係を図３と図４に示す。ただし、比較はセメント添加調製１日後の試料で行った。

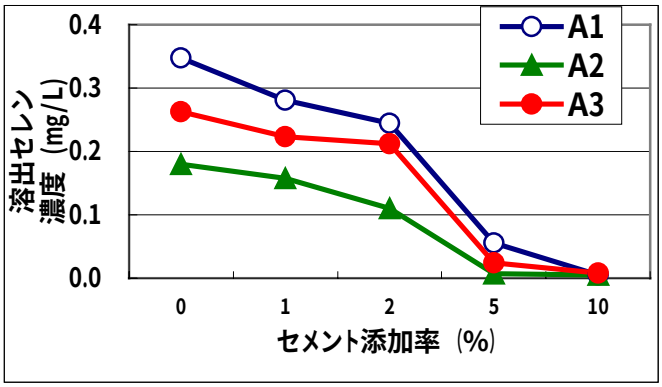

図２　A 群試料における溶出セレン濃度

図２より、セレン含有量の多い A 群の試料においても、5%以上のセメント添加率で、無添加時の 1/10 以下に溶出を抑制できた。

ひ素については、A 群と B 群の試料の間で含有量に目立った差がない。ただし、セメント無添加の試料で比較すると、東部スラッジプラント２号炉（A3）の試料からの溶出濃度が際立って高く、従来の傾向を示していた（図３、４）。

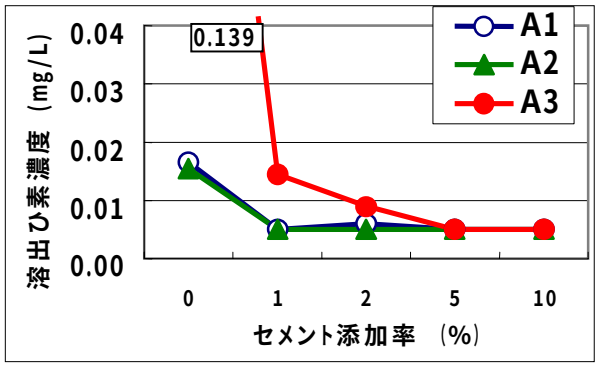

図３　A 群試料における溶出ひ素濃度

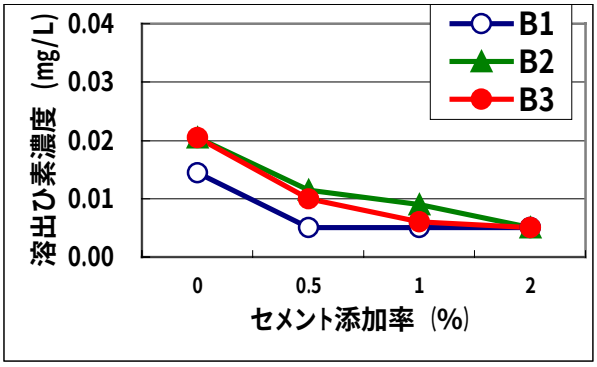

図４　B 群試料における溶出ひ素濃度

しかし、いずれの試料においてもセメントの添加で、極めて低いレベルに溶出が抑制されていることがわかる。

総水銀については、含有量に係わらず溶出が抑制されており、セメント添加がなくとも溶出しなかった。

六価クロムについては、ほとんど溶出が認められないが、セメント添加率が 5%以上の試料で、調整日と１日目の３試料から 0.05～0.10mg/L の溶出が確認された。前項の含有量試

験の結果（表７）によれば、六価クロムは焼却灰中にほとんど存在しておらず、一方で添加されるセメントには比較的高い濃度で含有されている。このことから、混練り調製直後の試料からの溶出は、セメントに由来する六価クロムが原因であり、時間の経過と共にセメント自体の固化反応によって、溶出が抑制されているものと考えられる。

図５にセメント 10%添加時の pH の変化を示した。

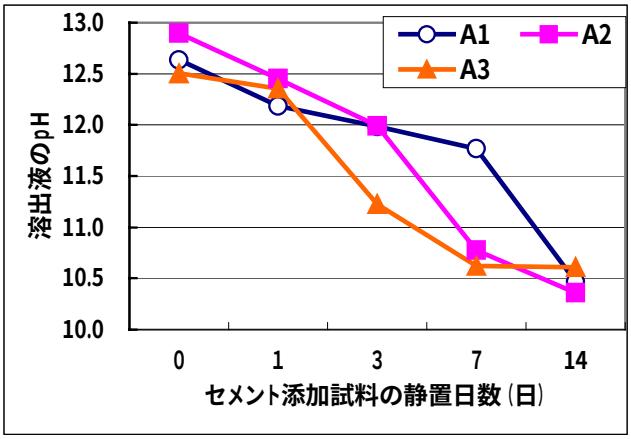

図５　セメント 10%添加時におけるｐＨの経時変化

供試した試料のうち、セメント添加率の最も高い試料（10%添加）においても pH の低下が生じている。試験期間の 14 日間では安定したとはみなせないが、最終的にはｐＨ７前後で安定するものと推測される。溶出液の pH の低下は、大気中の炭酸ガスの作用により、セメント及び焼却灰中のアルカリ成分が中和されることが原因と考えられる。

４．３　溶出試験２（炭酸ガス強制曝露試験）

曝露後７日の溶出試験結果からは、総水銀と六価クロムに溶出は認められなかった。

溶出試験１と２の結果を比較するため、変化の認められたセレン、ひ素、pH について次の表８にまとめた。また、セレンとひ素については図６及び図７にも示す。

表８　炭酸ガス曝露の有無による溶出試験結果の比較

対象試料		セレン（mg/L）		ひ素（mg/L）		pH	
		曝露無し	曝露有り	曝露無し	曝露有り	曝露無し	曝露有り
新河岸２号	A1	0.233	0.242	0.006	0.050	10.1	8.3
葛西５号	A2	0.051	0.158	0.006	0.055	10.1	8.4
東プラ２号	A3	0.142	0.165	0.008	0.050	10.1	8.5
新河岸４号	B1	0.057	0.048	＜0.005	0.061	10.1	8.5
葛西４号	B2	0.026	0.044	＜0.005	0.064	10.3	8.4
東プラ１号	B3	0.046	0.058	＜0.005	0.043	10.4	8.7

試験条件：　セメント添加率　2%静置（曝露）期間　７日

図６から、セレンでは葛西５号炉（A2）で約３倍に溶出濃度が上昇している。これ以外の試料では、10%前後の溶出濃度の上昇が見られるのみで、これらについては溶出抑制効果が若干低下した程度であると判断される（埋め立て判定基準 0.3mg/L）。

注）　実際の混練りケーキでは、ミキシングプラントにおいてすべての焼却炉からの焼却灰が混合されることで、含有量が低い濃度で平準化されていることもあり、埋め立て判定基準を超過したことはない。

図７から、ひ素ではどの試料についても埋め立て判定基準（0.3mg/L）を満足しているものの、炭酸ガスに曝露していない試料に比べて 10 倍近く溶出濃度が上昇しており、溶出抑制効果に大幅な低下が生じていることがわかる。

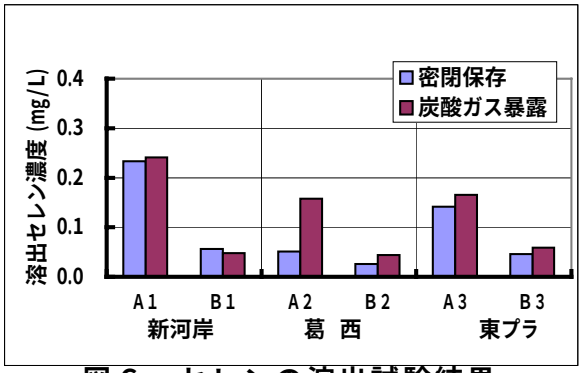

図６　セレンの溶出試験結果

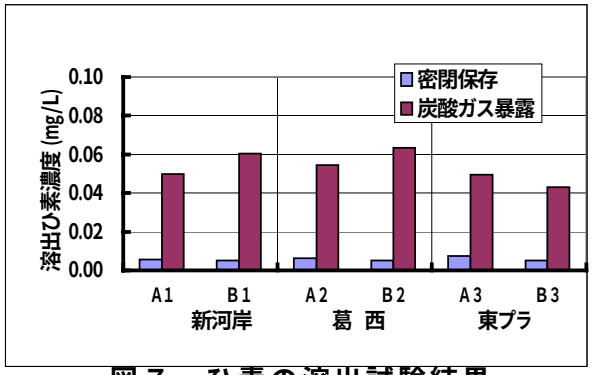

図７　ひ素の溶出試験結果

４．４　排ガス等試験

排ガス、焼却灰、スクラバー排水中の有害物質濃度の分析結果を表９に示す。

表９　排ガス等試験における有害物質濃度

対象試料	対象施設		施設記号	有害物質濃度			
				セレン	ひ素	総水銀	六価クロム
排ガス mg/m³N	新河岸	新２号	A１	<0.001	<0.001	<0.002	<0.001
	葛西	５号	A２	<0.001	<0.001	0.009	<0.001
	東プラ	２号	A３	<0.001	<0.001	0.013	<0.001
	新河岸	４号	B１	<0.001	<0.001	0.020	<0.001
	葛西	４号	B２	<0.001	<0.001	0.024	<0.001
	東プラ	１号	B３	<0.001	<0.001	0.010	<0.001
	定量下限			0.001	0.001	0.002	0.001
焼却灰 mg/kg	新河岸	新２号	A１	9.3	20	0.14	<0.5
	葛西	５号	A２	8.0	26	0.81	<0.5
	東プラ	２号	A３	4.5	22	0.64	1.8
	新河岸	４号	B１	2.4	21	<0.01	<0.5
	葛西	４号	B２	1.2	38	0.01	<0.5
	東プラ	１号	B３	2.2	21	0.03	2.9
	定量下限			0.1	0.1	0.01	0.5
スクラバー排水 mg/L	新河岸	新２号	A１	0.002	<0.005	0.007	<0.05
	葛西	５号	A２	0.024	0.017	0.031	<0.05
	東プラ	２号	A３	0.002	<0.005	<0.001	<0.05
	新河岸	４号	B１	0.009	<0.005	0.002	<0.05
	葛西	４号	B２	0.015	0.014	<0.001	<0.05
	東プラ	１号	B３	<0.002	<0.005	0.001	<0.05
	定量下限			0.002	0.005	0.001	0.05

表９より、汚泥焼却炉における有害物質の挙動は、有害物質ごと、施設ごとで異なっていることがわかった。

セレンの主たる排出先は、焼却灰とスクラバー排水であり、新設の集じん設備を持つ焼却炉では焼却灰に、従来の集じん設備を持つ焼却炉ではスクラバー排水に移行する傾向が見られた。排ガスからは検出されなかった。

ひ素では、集じん設備の新旧を問わず焼却灰が主たる排出先であり、排ガスからは検出されなかった。

総水銀については、新設の集じん設備を有する焼却炉では、焼却灰とスクラバー排水中に、従来の集じん設備の焼却炉では、排ガス中に排出される傾向が高かった。

六価クロムは、東プラの１号炉及び２号炉の焼却灰の試料以外からは検出されなかった。

対象試料ごとの有害物質の挙動は以下のとおりであった。

排ガス中からは、蒸気圧の高い水銀が 5 施設で検出されたが、蒸気圧の低いセレン、ひ素、及び六価クロムは検出されなかった。スクラバー処理の効果によるものと考えられる。

焼却灰では、いずれの施設でもセレンとひ素の濃度が高かった。新設の集じん設備を有する施設では、セレンと総水銀の濃度が、従来の集じん設備を持つ施設に比べて高かった。

スクラバー排水については施設間でばらつきがあり、特に葛西処理場の５号炉では、総水銀の濃度が他の焼却炉と比較して極めて高かった。

5　まとめ

本調査では、汚泥焼却灰のセメント混練り物について、4 種の有害物質（セレン、ひ素、総水銀及び六価クロム）の溶出を抑制するために、含有量試験、溶出試験、炭酸ガス強制曝露試験及び汚泥焼却炉の排ガス等試験を行い、以下の知見を得た。

(1) 焼却灰含有量試験では、集じん器の入り口温度が低い、新設の集じん設備から採取した試料において、従来の集じん設備に比べてセレンでは 4～5 倍、総水銀では 15～60 倍高い濃度が検出された。六価クロムと塩素については、集じん設備の間で差は認められず、処理区における地域特性等の要因により差が生じているものと考えられた。このことから、焼却灰中の有害物質の含有量は焼却施設の特性だけでなく、処理場への流入水や生成する汚泥の特性についても考慮し、議論する必要があると考えられた。

(2) 溶出試験では、セメントの添加率及び静置時間の違いに係わらず、総水銀と六価クロムについてはほとんど溶出が認められなかった。一方、セレンでは 5%、ひ素では 2%のセメント添加で、セメント無添加時の 1/10 程度まで溶出を抑制できた。溶出液の pH は、静置時間の経過に伴い低下する傾向にあったが、これは、セメント混練り物が大気中の炭酸ガスの作用で中性化するためと考えられた。

(3) 炭酸ガスの強制曝露試験では、セレンとひ素に変化が見られた。この両者は、非曝露の試料と比較して溶出濃度の増加が認められ、特にひ素では 10 倍前後にまで達した。セメント混練り物の溶出抑制効果の安定性を確認するには、長い時間が必要となるが、今回行った炭酸ガスの強制曝露試験を改良していけば、中性化の加速試験として、長期の安定性を推測するための有効な手法となる可能性がある。

(4) 排ガス等試験では、汚泥焼却炉における有害物質の挙動は、有害物質ごと、施設ごとで異なっていることがわかった。