

有害廃棄物の溶融・焼結処理による安定無害化（第2報）

Deactivation of Hazardous Industrial Wastes by Treating in Fusion Welding and Sintering (Part2)

小林 進 小野 雄策 稲村 江里

要 旨

有害物質を含むめっき汚泥を、安定無害化して処分するための方法として溶融・焼結による固化法がある。これらの処理によって生成する固化体が処分された場合、降雨等の水系への接触により有害物質等が溶出してくるかどうかを、液性を違えた溶出試験と浸漬実験を行って調べ、安定無害化の効果について検討した。その結果、アーク炉溶融処理した場合の Cr^{6+} を除き（アルカリ性に溶出し易い）、他はすべて酸性溶液に高く溶出した。安定無害化の効果はアーク炉溶融で最も大きく、次いでマイクロ波溶融、焼結の順であった。しかし、アーク炉溶融は大気汚染等の二次公害の問題があり（前報）、溶融・焼結処理による安定無害化法には未だ解決されなければならない問題があることが分かった。

1 はじめに

排水処理で用いられる活性汚泥法の余剰汚泥や浮遊粒子状物質の分離などにより、排水処理過程からは多種多様な汚泥が大量に発生し、さらに製造工程からの廃棄物等としても数多くの汚泥が生じている。

これら汚泥には有害物質を含むものも多く、不適正処理処分による土壌汚染や水系汚染の問題は深刻である。

有害物質を含む汚泥やそれを処理したものは、環境庁告示による「検定方法」¹⁾（以後、公定法と呼ぶ）で検定され、総理府令による判定基準²⁾に合格した場合には埋立等の処分が可能となるが、不合格のものは中間処理を行って安定無害化するか遮断型埋立地に処分することになる。

廃棄物を埋立て処分する場合の、判定基準に定められている有害物質としてはHg・Cd・Pb・有機リン化合物・6価クロム（ Cr^{6+} ）・As・シアン・PCBがあり、蒸留水で6時間振とう抽出することにより、水に溶け出す有害物質の濃度を測定して埋立ての可否を判定する。

有害汚泥の中間処理方法としてはコンクリート固型

化が一般的であり、セメント水和物による金属イオンの吸着や、置換によるコンクリート固化体への固着を利用したものである。しかし、処理場の立地難などにより廃棄物の減量化が重要な問題となっている現在、コンクリートの増量分だけ不利となり、また汚泥中のPb・Cdなどの溶出は防げるが、 Cr^{6+} やシアンの固着が困難であり、さらに有機物含有量の多い汚泥では、圧縮強度が極端に悪くなったり、経年変化による固型物の崩壊など問題が多いことは広く知られている。

そのため、減量化と、有害重金属の安定無害化とを考慮した中間処理方法として、溶融や焼結による固型化が試みられている。

その他に、中間処理方法としては廃プラスチック類を溶融して汚泥と混合し、汚泥中の有害物質が溶出しないようにする方法もあるが、まだ十分に確立された方法とはいえず一般的でない。また、重金属の含まれる汚泥から有価金属を製錬工場などで回収する、いわゆる「山元還元」方式もあるが、利用できる汚泥は限定される。

そこで、現実に実用化の可能性が高い溶融・焼結による固化についてその有用性を調査した。処理による物質収支や重金属の動向については前に報告した³⁾ので、

今回は固化生成物の安定無害化の程度、特に金属等の溶出性について調査したので報告する。

2 実験方法

2.1 実験試料

実験の試料は、めっき業や表面処理業の工場が協同で排水処理を行っている工業団地から採取しためっき汚泥と、その汚泥をマイクロ波溶融・アーク炉溶融・焼結して得た各固化体の4種類である。

なお、溶融・焼結は、各メーカーに依頼して処理してもらった。

2.2 試料の調整

埋立などに際し、処理生成物が破碎によって微粉化することを想定し、有姿のまま採取した試料を、めのりの粉碎器で100メッシュ以下に砕き、実験に供した。

2.3 溶出試験及び浸漬実験

溶出試験は公定法による実験条件を準用して行った。また、浸漬実験は、1 l の三角フラスコに試料を

50g~90g入れ、溶媒をその10倍量加え、軽く振って室温下で静置した。浸漬してから、3時間後、1日後、2日後、4日後、8日後、16日後、1ヶ月後、3ヶ月後、6ヶ月後、1年後の計10回浸漬液の上澄を傾斜法により取り出して分析に供した。

溶出試験、浸漬実験ともpH4、pH6、pH8の3種類の溶媒について検討した。pH4溶液は酢酸アンモニウム1ml/lに酢酸を加えてpH4に調整したものを、pH6溶液は蒸留水をそのまま使用した。pH8溶液は、酢酸ナトリウム1ml/lに酢酸を加えてpH8に調整したものをを用いた。

2.4 分析方法

分析は環境庁告示による方法¹⁾やJIS-K0102²⁾等の方法によった。

3 めっき汚泥

めっき汚泥の化学組成と溶出試験結果を表1に示した。なお、汚泥の乾燥処理などにより、性状が変化するために溶出性が異ってくる場合があるので、pH6の公定法による溶出試験は、生汚泥とその汚泥を乾燥

表1 めっき汚泥の化学組成と溶出試験結果

(溶出量の単位は、pH・EC以外はmg/l)

項目	含有量 (mg/kg)		pH4 溶出		pH6 溶出 (公定法)				pH8 溶出	
	生汚泥	乾燥汚泥	溶出量	溶出率(%)	生汚泥		乾燥汚泥		溶出量	溶出率(%)
					溶出量	溶出率(%)	溶出量	溶出率(%)		
含水率(%)	84.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
pH	—	—	4.1	—	8.9	—	8.3	—	7.8	—
EC(μS/cm)	—	—	37000	—	600	—	2700	—	47000	—
T-Hg	0.00	0.10	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00
Cd	1.8	12	0.000	0.00	0.000	0.00	0.000	0.00	0.006	3.3
Pb	72	470	0.00	0.00	0.01	0.14	0.01	0.02	0.01	0.14
Cr ⁶⁺	—	—	0.00	0.00	0.00	0.0	1.0	0.02	0.00	0.00
As	2	13	0.01	5.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
T-CN	170	1100	0.00	0.00	0.00	0.00	1.4	1.3	0.05	0.29
Fe	4000	26000	290	73	0.03	0.01	1.1	0.04	0.08	0.02
Mn	160	1000	16	100	0.08	0.50	0.08	0.08	0.36	2.3
Cu	2200	15000	190	86	0.05	0.02	0.17	0.01	0.16	0.07
Zn	33000	220000	2600	79	0.17	0.01	0.11	0.001	3.0	0.09
Ni	2700	18000	270	100	0.32	0.12	0.32	0.02	0.33	0.12
T-Cr	9200	61000	920	100	0.00	0.00	1.0	0.02	0.21	0.02
Ca	890	5900	89	100	30	34	32	5.4	88	99
Mg	560	3700	56	100	16	29	1.5	0.41	19	34
Na	1100	7600	110	100	97	88	470	62	—	—
K	34	220	3.4	100	1.9	56	13	59	—	—

したものについて行った。

3・1 めっき汚泥の性状

めっき汚泥は、Zn>Cr>Fe>Ni>Cuを%オーダーで含有する汚泥であり、その他にも多種類の金属を含んでいる。このように多種類の金属を多量に含むものは、この汚泥が各種めっき業などの総合排水処理施設から採取されたものであることを示している。

有害物質としてはシアンの含有量が高く、次いでPb、As、Cd、Hgの順に含まれており、有機物を除けばすべての有害物質を含む汚泥であった。

3・2 めっき汚泥の溶出試験

有害物質の溶出は、酸性で行った生汚泥からはAsが、中性ではPb、乾燥汚泥からはPb・Cr⁶⁺・シアンが、アルカリ性ではCd・Pb・シアンがみられた。特に、乾燥処理した汚泥の公定法による溶出試験では、シアンは埋立判定基準を超えて溶出し、またCr⁶⁺の溶出も極めて高くなった。溶出しているCrのほとんどは6価となっていることも注目される。

一般に、有害項目の溶出は、シアンとCr⁶⁺は中性による乾燥汚泥からの溶出が極めて高いが、生汚泥について比較すると、シアンはアルカリ側になるにつれて溶出性が高まるようであり、またCr⁶⁺は溶出されず、Pbは中性>アルカリ性>酸性の溶出性を示し、Cdはアルカリ性で、Asは酸性でしか溶出しなかった。特

に、Crを大量に含む汚泥であるにもかかわらず、生汚泥からのCr⁶⁺の溶出がなかったことは注目される。

有害項目以外の金属の溶出試験では、ほとんどが、酸性>アルカリ性>中性の順に溶出し易い傾向にあり、酸性では100%溶出してしまうものが多かった。他方、中性、アルカリ性の溶出試験では、中性でのNa・K・Ca・Mg、アルカリ性でのCa・Mgを除けば、溶出率が非常に小さく、特に含有量が高いZn・Cr・Fe・Cu・Niなどが極めて少ししか溶出しないことは興味深い。なお、アルカリ性の溶出溶媒にNa塩を使用したために、Naの分析ができなかった。

3・3 めっき汚泥の浸漬による溶出濃度の変化

めっき汚泥の浸漬実験による溶出変動について、図1に示した。

中性で浸漬した場合のpH値はアルカリ側に少し傾くがほぼ一定の、またECは徐々に減少するが最後の方で少し高くなるような溶出変動を示した。

酸性の浸漬による溶出液濃度の変化は一般にL字型・山型を示し、早い時期に溶出される傾向にあるが、As・シアン・Cdでは遅くなって溶出することが認められた。また、溶出濃度が高いために、非常にきれいなパターン変化を示している。

中性では、非常に早い時期に溶出するL字型の溶出濃度変化をとるものが多い。しかし、Mn・Ca・Mg・Zn・Niの溶出は遅くなって始まるようであった。

表2 めっき汚泥の浸漬による全溶出量とその溶出率

項目	pH 4 浸 漬		pH 6 浸 漬		pH 8 浸 漬	
	溶出量(mg/l)	溶出率 (%)	溶出量(mg/l)	溶出率 (%)	溶出量(mg/l)	溶出率 (%)
Cr ⁶⁺	1 0	0 11	0 00	0 00	0 01	0 001
Cd	0.13	72	0 005	2.5	0.04	21
Pb	-5 1	72	0 02	0.28	0 06	0.76
As	0 14	70	0 00	0 00	0.00	0 00
T-CN	0 26	1 5	0 45	2 6	0 72	4.2
Fe	330	82	1 5	0 39	1 4	0 34
Mn	11	70	1 5	9 3	4.0	25
Cu	180	81	0 77	0 35	2 8	1 3
Zn	2500	74	13	0.39	49	1 5
Ni	270	100	1.1	0 42	1.1	0.42
T-Cr	920	100	2.8	0 30	3.4	0.37
Ca	89	100	81	91	89	100
Mg	52	94	24	43	32	56
Na	110	100	100	92	—	—
K	3.3	96	3 4	100	3 3	100

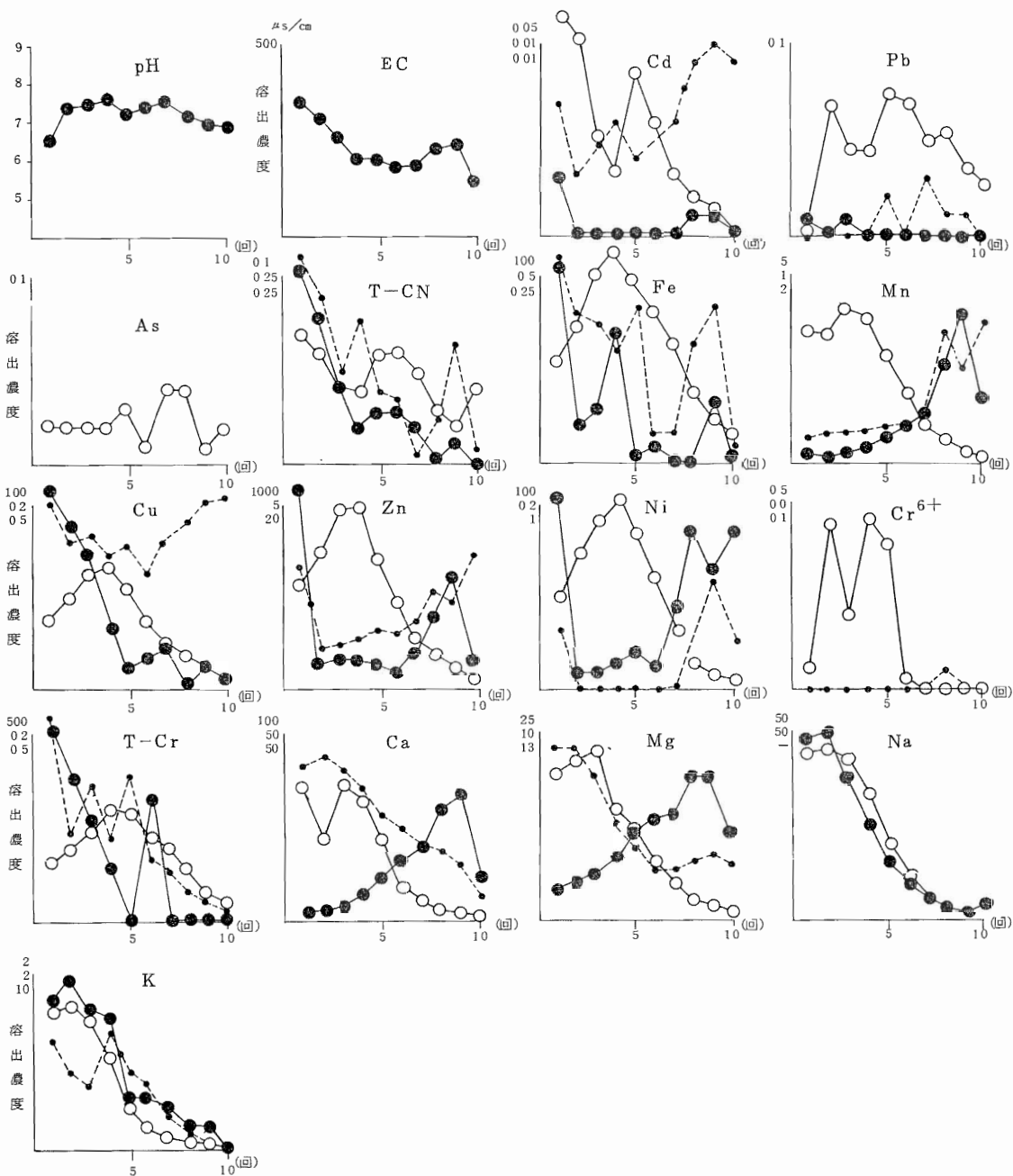


図1 めっき汚泥の浸漬による溶出濃度の経時変化
 (—○— pH 4, —●— pH 6, - - - - pH 8; 溶出濃度の数字は上からpH 4, pH 6, pH 8のフルスケールを示す。pH・EC以外はmg/L)

アルカリ性で浸漬した場合はMg・CaだけがL字型のパターンとなり、他のほとんどのものは逆L字型の溶出のパターンを示し、溶出する時期が遅いことを表わしている。

3.4 めっき汚泥の浸漬による溶出

めっき汚泥の浸漬による全溶出量とその溶出率を表2に示す。

酸性の溶液に浸漬した場合、含有している有害金属等はHgを除きすべて溶出し、特に、Cd・Pb・Asの約70%が溶出する。中性ではCd・Pb・CNが、アルカリ性ではCd・Pb・Cr⁶⁺・シアンが溶出した。また、溶出率は酸性>アルカリ性>中性であったが、シアンだけがpH8>pH6>pH4とアルカリ側で溶け出し易いことが分かった。さらに、Asは酸性の場合にのみ溶出した。溶出濃度の違いを別にすると、液性の違いによるシアンとAsの溶出性は溶出試験結果と一致するものであった。

浸漬実験での有害項目以外の金属は、酸性による浸漬の場合、Mnの溶出率が低くなったことを除けば、溶出試験とほぼ同様な結果を得た。また、中性でもほとんど同じような溶出率を示し、アルカリ性の場合もほぼ同じとみなしうる結果であった。

また、液性の違いによる溶出し易さを比べた場合、Fe・Kを除き酸性>アルカリ性>中性の順に溶出しやすいことが認められ、溶出試験の結果と合致するも

のであった。

以上のように、溶出試験と浸漬実験との結果は、有害項目では一致しなかったが、その他の金属の場合には良く一致することから、有害項目以外の金属溶出による環境への影響を知るためには溶出試験は有効で、特にpH4の溶出溶媒により完全に把握できることが分かった。

4 マイクロ波溶融

マイクロ波溶融の概要は次のとおりである。³⁾

乾燥汚泥を溶融炉に入れ、マイクロ波発生装置（マグネトロン仕様；大型装置：915MHz、実験室用小型装置：2450MHz）から、導波管を通してマイクロ波を導入する。これにより、乾燥汚泥は分子間摩擦によって自己発熱し、溶融点まで昇温してゆく。溶融面を覆っている汚泥は順次溶融され、レトルトの羽口から流出する。なお、めっき汚泥は溶融しにくい添加物を混入しておき、最初に添加物を溶融させ、この溶融物でめっき汚泥を溶融させる。これにより重金属は溶融物の中にとりこまれ、安定無害化した固化物となる。また重量減少率が30.8%と、減量化の効果も大きい。

4.1 マイクロ波溶融固化物の性状

マイクロ波溶融固化物の化学組成と溶出試験の結果を表3に示した。

表3 めっき汚泥マイクロ波溶融生成物の化学組成と溶出試験結果 (溶出量はpH・ECを除きmg/L)

項目	含有量(mg/kg)	pH4 溶出		pH6 溶出 (公定法)		pH8 溶出	
		溶出量	溶出率(%)	溶出量	溶出率(%)	溶出量	溶出率(%)
pH	—	4.2	—	9.0	—	8.1	—
EC (μS/cm)	—	41000	—	—	—	49000	—
Cd	1.1	0.003	2.7	0.000	0.0	0.000	0.00
Pb	380	0.54	1.4	0.30	0.79	0.04	0.11
Cr ⁶⁺	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	6	0.02	3.3	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	250000	680	2.7	0.93	0.004	0.15	0.001
Mn	780	24	31	0.00	0.00	0.11	0.14
Cu	8900	99	11	0.52	0.06	2.3	0.26
Zn	66000	1900	29	2.5	0.04	2.0	0.03
Ni	6200	200	32	0.22	0.04	2.9	0.47
T-Cr	34000	6.0	0.18	0.60	0.02	0.01	0.00
Ca	61000	1600	26	1.1	0.02	3.6	0.06
Mg	11000	270	25	0.62	0.06	1.0	0.09

めっき汚泥のマイクロ波溶融における物質収支と重金属の動向については前に報告した³⁾。その大略は、汚泥に含まれるCdはそのほとんどが、またNi・Pb・Asでは約60%が固化物中に取り込まれないで系外へ排出されること、Ca・Fe・Mgは元のめっき汚泥よりも含有量が増えたのは添加物からのものであること等である。

固化物は $Fe \gg Zn > Ca > Cr > Mg$ が、この順に%オーダーで含まれるものである。また、有害項目としては $Pb > As > Cd$ が含まれている。

4・2 溶出試験

有害項目では、いずれの場合にもPbの溶出がみられ、 $pH 4 > pH 6 \gg pH 8$ と酸性になる程、溶け出し易い。さらに、元の汚泥より溶出性が高まるような傾向を示しており、Pbはマイクロ波溶融処理により、むしろ溶出し易くなるのが分かる。また、Cdは元の汚泥の溶出試験ではpH 8で溶出したが、マイクロ波溶融処理によりpH 4で溶出するようになり、処理により酸性溶液に溶ける化合物に変化したことをうかがわせる。Asは原汚泥と同じくpH 4で溶出した。しかし、いずれの場合も、埋立判定基準を超えて溶出するものはなかった。

ところで、汚泥を熱処理した場合には常に Cr^{6+} の生成の問題が生じるが、マイクロ波溶融固化物からは、Crの含有量が高いにもかかわらず溶出することはない、この点での処理の効果は非常に高いことが認められる。

有害項目以外での溶出は、pH 4での溶出試験でMn・Zn・Ni・Ca・Mgが約30%の溶出率を示したが、いずれの場合も溶出率は極めて小さく、溶出試験の結果からみた処理の効果は、非常に大きいことが分かる。

他方、マイクロ波溶融固化物の溶出性をみると、ほとんどがpH 4の酸性側での溶出が極めて高くなっている。特に、PbとCdは元の汚泥ではアルカリ側で溶出しやすくなっていたが、処理により酸性側で溶出するようになった。

液性ごとの溶出性の違いをみると、 $Fe \cdot Zn \cdot Cr \cdot Mg \cdot Pb$ は $pH 4 \gg pH 6 > pH 8$ と酸性になる程、溶け出し易いことを示し、 $Mn \cdot Cu \cdot Ni \cdot Ca$ は $pH 4 \gg pH 8 > pH 6$ とpH 6付近で最小となり、それよりもpHが大きくても小さくても溶出しやすいが、CdとAsは酸性で溶出させた場合にしか溶け出さなかった。

4・3 マイクロ波溶融固化物の浸漬による溶出濃度変化

マイクロ波溶融固化物の浸漬実験による溶出濃度の変化について図2に示した。

蒸留水に浸漬した場合の溶出液のpH値の変動は、大体アルカリ側にあるが変動巾は大きい。また、ECは逆L字型の溶出変動パターンをとり、全体的な溶出濃度は浸漬日数が経過する程、高くなる傾向を示している。

酸性溶液に浸漬した場合は山型又は逆L字型の変動パターンをとるものがほとんどであり、反応は遅いことが分かる。表面洗浄により流出するものは、反応により溶出してくるものに比べ濃度が非常に小さいために区別できなくなり、L字型のパターンを示すものがないことの理由となっていると考えられる。

他方、中性溶液の浸漬では、表面洗浄により溶出するものがほとんどのためL字型の溶出変動パターンを示すものが多いが、CaとMgは後で反応して溶出してくることを示しており、またAs・Na・Kも後になって溶出してくることを示す逆L字型のパターンを表した。

アルカリ性の場合、ほとんどが逆L字型の溶出変動となっており、非常に遅い時期になって溶出することを示している。

4・4 マイクロ波溶融固化物の浸漬による全溶出量とその溶出率

浸漬により溶け出してきた全溶出量とその溶出率について表4に示した。

固化物の浸漬により、酸性溶液には固化物中に含まれる有害物質のすべてが溶出した。特に、固化物の溶出試験で不検出であった Cr^{6+} の溶出がみられたこと、 Cr^{6+} とPbは埋立判定基準を超えて溶出したこと、及びAsの溶出率が溶出試験に比べて10倍も高くなったことなどが目についた。また、溶出試験ではPbは酸性側になるほど溶出し易い傾向を示したが、浸漬実験では、 $pH 4 \gg pH 8 > pH 6$ と酸性、次いでアルカリ性に溶出しやすい。

中性溶液の浸漬ではAsとPbが、アルカリ性では $Cr^{6+} \cdot As \cdot Cd \cdot Pb$ が溶出した。中性でのAsとアルカリ性での $Cr^{6+} \cdot As \cdot Cd$ は溶出試験では溶出しなかったものである。

有害項目以外のものでは溶出率が小さく、また溶出

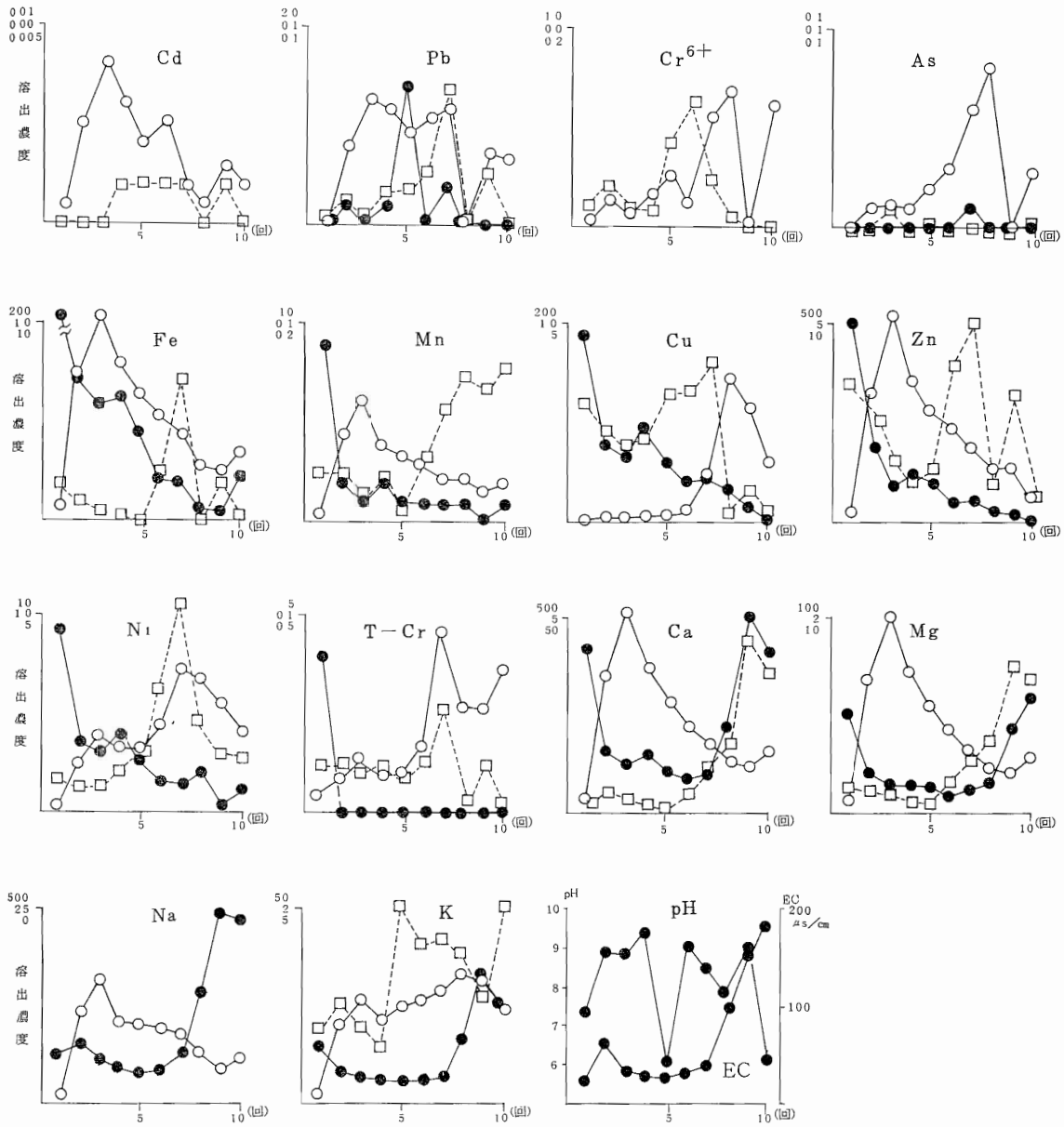


図2 めっき汚泥マイクロ波溶融生成物の浸漬による溶出濃度の経時変化
 (—○— pH 4, —●— pH 6, ---□--- pH 8; 溶出濃度の数字は上からpH 4, pH 6, pH 8の
 フルスケールを示す。pH・EC以外はmg/L)

表4 めっき汚泥マイクロ波溶融生成物の浸漬による全溶出量とその溶出率

項目	pH4 浸漬		pH6 浸漬		pH8 浸漬	
	溶出量(mg/l)	溶出率(%)	溶出量(mg/l)	溶出率(%)	溶出量(mg/l)	溶出率(%)
Cd	0.02	18	0.000	0.00	0.004	3.2
Pb	5.0	13	0.11	0.28	0.15	0.38
Cr ⁶⁺	2.0	0.06	0.00	0.00	0.23	0.01
As	0.18	30	0.01	1.7	0.01	1.7
Fe	560	2.3	4.1	0.02	14	0.05
Mn	16	20	0.13	0.17	0.49	0.62
Cu	240	27	1.7	0.19	13	1.4
Zn	1240	19	8.8	0.13	36	0.55
Ni	240	26	1.7	0.19	11	1.2
T-Cr	12	0.35	0.08	0.002	0.71	0.02
Ca	1300	21	14	0.23	85	1.4
Mg	240	22	3.3	0.30	19	1.7

試験の場合と大きな相違はなかった。したがって、これら項目については、溶出試験結果から浸漬実験結果を予測しうるものと考えられ、環境への影響を知る方法として溶出試験を用いることは可能のようである。しかし、その場合は、pH4による溶出試験を行った方が影響をより良く把握できると思われるが、有害項目については予測しがたいことに注意する必要がある。

浸漬溶液の液性の違いによる溶出率をみると、すべての項目で酸性>アルカリ性>中性の順に溶け出し易いことを示している。

マイクロ波溶融処理の効果を、固化物と原汚泥との浸漬実験から検討してみると、酸性の場合には原汚泥からは約70%も溶出したCd・Pb・Asが、それぞれ18, 13, 30%と低くなり、またCr⁶⁺も溶出率が減少することから安定無害化の効果はあると考えられる。しかし、PbとCr⁶⁺では埋立判定基準値を超えて溶出していることから、これらの溶出をおさえるような工夫が必要である。その他の金属では処理の効果が極めて良好に認められた。

中性の場合には、Cdの溶出がなくなり、Pbは同程度であったが、処理によりAsはかえって溶出し易くなった。他は良好な効果が認められ、特にMn・Ca・Mgで効果が大きいことが分かった。

アルカリ性で浸漬したものでは、Cdに効果が認められたが、Cr⁶⁺とAsは処理によりかえって溶出率が高くなり、これらには処理の効果がなかった。他は効果があり、Mn・Caに顕著であった。

5 アーク炉溶融

アーク炉溶融の概要は次のとおりである。³⁾

通常の单相式アーク炉の中にベースメタルとして鉄を入れた黒鉛ルツボをおく。電極(アーク棒)の先端からアークを飛ばし、アーク熱によりベースメタルを溶融し、その中に乾燥汚泥を投入して溶融させた後、冷却する。汚泥によっては生成するスラグ(溶融処理時の生成残渣)の固化対策上、塩基度(CaO/SiO₂)が1以下になるようにSiO₂を添加したり、また還元雰囲気強化してメタル化を促進するためにカーボン粉を混入する場合もある。

当実験では、汚泥を溶融する際、ベースメタルのみを用いたものを実験(A)、ベースメタルに添加物(SiO₂およびカーボン)を加えたものを実験(B)とした。

5.1 アーク炉溶融固化物の性状

アーク炉溶融固化物の実験(A)〔以下、(A)とする〕の化学組成と溶出試験の結果を表5に、実験(B)〔以下、(B)とする〕の結果を表6にあげる。

マイクロ波溶融における物質収支と重金属の動向については前に報告したが、溶融物の9~15%がスラグに、また7~9%がメタルとして生成するが、メタル成分は埋立処分よりも、有効な再利用を考えるべきものであるため、今回はスラグについてのみ検討した。

前報の結果では、アーク炉溶融処理ではCr・Ni・Cuや低沸点重属類のZn・Pb・Cdはアークの高温で揮散して、ダスト等として系外へ排出されることが分

表5 めっき汚泥アーク炉溶融（A）生成物の化学組成と溶出試験結果（溶出量の単位は、pH・EC以外はmg/l）

項目	含有量(mg/kg)	pH4 溶出		pH6 溶出（公定法）		pH8 溶出	
		溶出量	溶出率(%)	溶出量	溶出率(%)	溶出量	溶出率(%)
pH	—	4.1	—	7.2	—	7.3	—
EC (μS/cm)	—	38000	—	—	—	50000	—
Pb	59	0.02	0.34	0.10	1.7	0.01	0.17
Cr ⁶⁺	—	0.07	0.001	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	46000	710	15	0.83	0.02	0.15	0.003
Mn	4100	1.4	0.34	0.10	0.02	0.11	0.03
Cu	4400	42	9.5	0.26	0.06	2.3	0.52
Zn	7600	85	11	0.41	0.05	2.0	0.26
Ni	2500	53	21	0.00	0.00	2.9	1.2
T-Cr	78000	2.8	0.04	2.0	0.03	0.01	0.00
Ca	32000	13	0.41	0.26	0.01	3.6	0.11
Mg	13000	8.8	0.68	0.58	0.05	1.0	0.08

表6 めっき汚泥アーク炉溶融（B）生成物の化学組成と溶出試験結果（溶出量の単位は、pH・EC以外はmg/l）

項目	含有量(mg/kg)	pH4 溶出		pH6 溶出（公定法）		pH8 溶出	
		溶出量	溶出率(%)	溶出量	溶出率(%)	溶出量	溶出率(%)
pH	—	4.1	—	8.0	—	7.2	—
EC (μS/cm)	—	38000	—	—	—	50000	—
Pb	74	0.04	0.54	0.11	1.5	0.02	0.27
Cr ⁶⁺	—	0.02	0.001	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	74000	150	2.0	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	4200	7.7	1.8	0.06	0.01	2.1	0.50
Cu	4000	27	6.8	0.00	0.00	1.2	0.30
Zn	810	35	43	0.11	0.14	1.4	1.7
Ni	400	6.3	16	0.00	0.00	0.00	0.00
T-Cr	23000	17	0.74	0.34	0.02	0.00	0.00
Ca	56000	59	1.1	3.6	0.06	8.1	0.14
Mg	20000	21	1.1	1.4	0.07	1.7	0.09

かった。したがって、この処理方法は大气汚染等の二次公害の問題をはらんでおり、排出される金属の処置については、本方法は大きな問題をかかえている。

生成したスラグ中には、Cr・Fe・Ca・Mgが%オーダーで含まれている。カーボンを混入し、還元雰囲気中で溶融した(B)での生成スラグは、(A)に比べてCa・Fe・Mgが多く、他方、Ni・Cr・Znは少なかった。また、有害項目として含まれるものはPbしかなかったが（他は系外へ排出されたものと考えられる）、Crを多量に含んでいるためにCr⁶⁺の生成の可能性がある。

5・2 溶出試験

アーク炉溶融固化物(B)では、有害物質の溶出はPbとCr⁶⁺にみられ、Pbはすべてで溶出したが、Cr⁶⁺は酸性による溶出試験の時のみ溶出した。(B)でも同様な結果が得られたが、ただPbの場合には溶出液の液性の違いにより、(A)ではpH6 > pH8 > pH4、(B)ではpH6 > pH4 > pH8のような結果となった。

溶出液pHの違いによる溶出試験では、Pbを除くすべてで酸性溶液に良く溶出することを示した。酸性側になるほど溶出が高まるものとしては、(A)ではFe・Mn・Crがあり、また(B)ではCrがあった。Cr⁶⁺は(A)、(B)

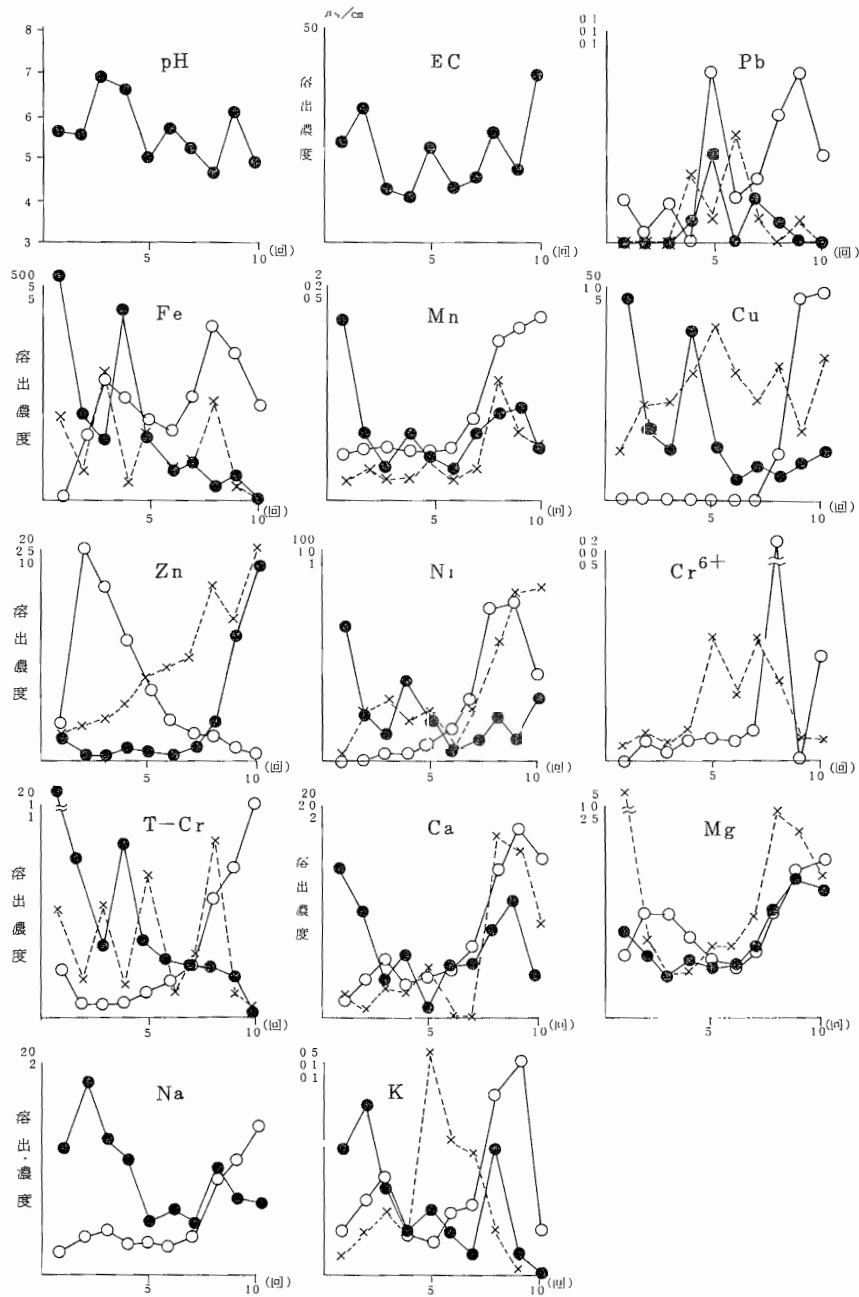


図3 アーク炉溶融(A)生成物の浸漬による溶出濃度の変化

(—○— pH4, —●— pH6, ---×--- pH8; 溶出濃度の数字は上からpH4, pH6, pH8のフルスケールを示す。pH・EC以外はmg/L)

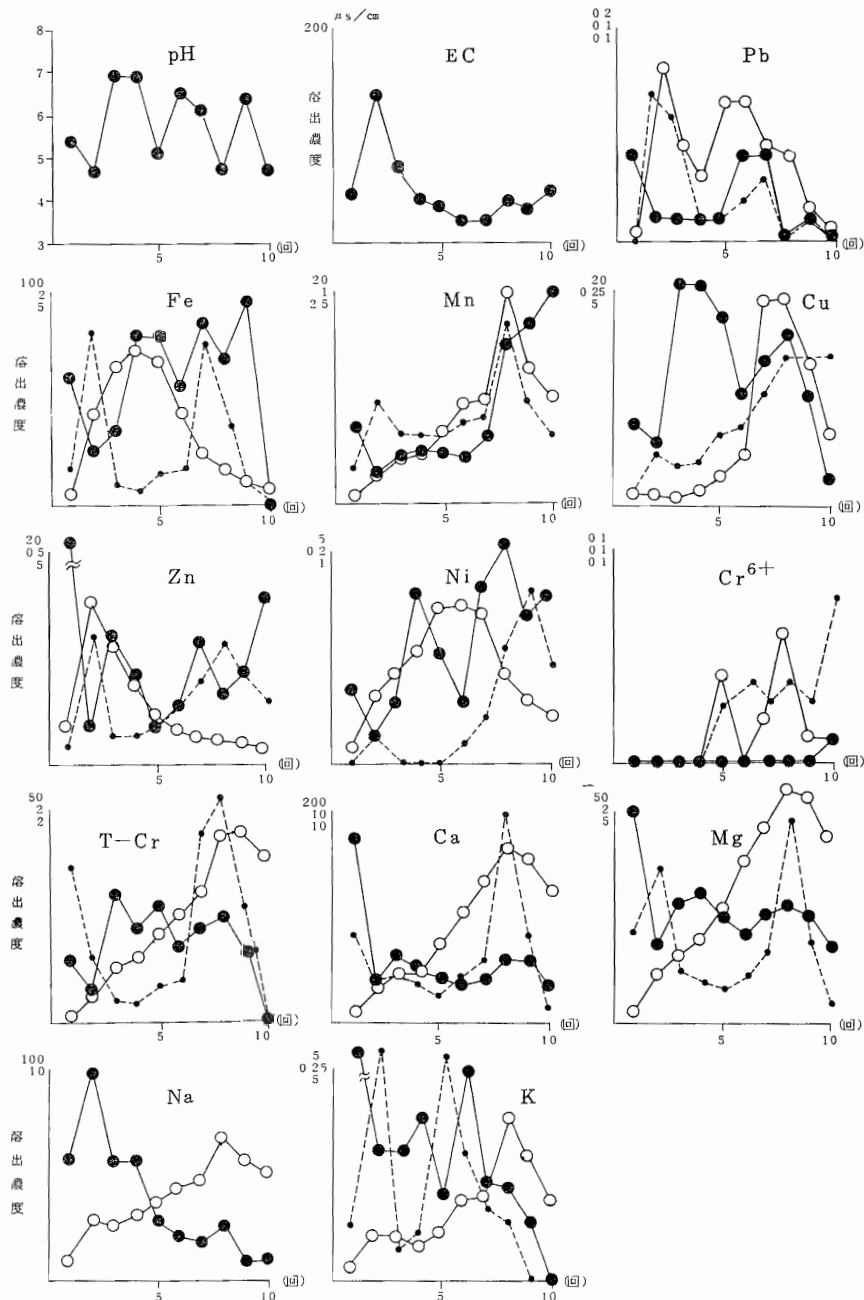


図4 アーク炉溶融(B)生成物の浸漬による溶出濃度の経時変化
 (—○— pH 4, —●— pH 6, - - - - pH 8 ; 溶出濃度の数字は上からpH 4, pH 6, pH 8のフルスケールを示す。pH・EC以外はmg/L)

とも酸性の溶出液にしか溶け出さず、(B)でのFe・Niも同様であった。他は、酸性>アルカリ性>中性の溶出性を示した。

めっき原汚泥の溶出試験結果と比べて、溶出試験からみた処理効果について考えてみると、(A)、(B)ともに処理により有害項目のPbとCr⁶⁺の溶出性が高まること分かる。有害項目以外の金属では、中性やアルカリ側の場合には原汚泥よりもわずかに溶出率が高まるものがあるが、一般には安定無害化されているとみなされる。

5・3 アーク炉溶融固化物の浸漬による溶出濃度の変化

固化物の浸漬による溶出濃度変化を(A)については図3に、(B)については図4に示した。

pH6で浸漬した場合のpH値の変化は(A)、(B)とも、ほぼ酸性側から中性にあった。また、ECの変動は、(A)では逆L字型を、(B)ではL字型に近い山型のパターンを示している。

固化物(A)の酸性浸漬では、Znだけが早く溶出してしまいが他は逆L字型のパターンとなり、溶出する時期は遅い。中性溶液ではNi・Fe・Cu・CrがU字型の、Zn・Pb・Mg・Na・Kは逆L字型の、Mn・CaはW字型の溶出変動となっており、これらどちらかという溶出時期は後になって溶出してくる傾向にある。アルカリ性の浸漬では、FeがL字型の早い時間で溶出してしまふことを除けば、一般には溶出が遅いことがうかがえる。

固化物(B)の浸漬の場合には、酸性ではZnがL字型を、Fe・Niが山型の溶出パターンを示すが、その他の多くは逆L字型となっている。中性溶液に浸漬した時

は、NaがL字型、その他のほとんどはW字型の溶出変動を示した。アルカリ性では、Cr・CaがU字型の、MnがW字型の溶出変化を示したが、他は逆L字型となった。

一般に、アーク炉溶融固化物を浸漬した場合、溶出してくる時期は遅いものと考えられる。

5・4 アーク炉溶融固化物の浸漬による全溶出量とその溶出率(表7, 8)

アーク炉溶融固化物中の有害金属は揮散して系外へ排出されるため、Pbしか含まれていないが、浸漬実験によりすべての場合に溶出することが認められた。溶出試験では中性の溶出液に良く溶け出してきたが、浸漬実験では酸性とアルカリ性の浸漬液に溶けてくるものが多くなり、pH4 > pH8 > pH6の溶出性を示した。

また、溶出試験では、Cr⁶⁺はpH4の溶出液で行った場合にしかみられなかったが、浸漬実験により(A)では酸性とアルカリ溶液に(pH8 > pH4)、(B)ではすべてに(pH8 > pH4 > pH6)溶出することが認められ、アルカリ側で溶出し易い傾向がある。

液性の違いによる溶出傾向をみると、(A)ではFe・Cr・Caが酸性になるほど溶出しやすくなり、またCr⁶⁺はアルカリ側で溶出しやすいことを除けば、他はpH4 > pH8 > pH6になることが分かり、(B)ではCr⁶⁺を除くすべての項目でpH4 > pH8 > pH6となることが認められた。

浸漬実験結果を環境へ溶出する量とみなして溶出試験により、環境への影響を予測できるかどうかを検討すると、これも有害項目ではむずかしいが、その他の項目についてはある程度、予測可能のようであり、特

表7 めっき汚泥アーク炉溶融(A)生成物の浸漬による全溶出量とその溶出率

項目	pH4 浸漬		pH6 浸漬		pH8 浸漬	
	溶出量(mg/l)	溶出率(%)	溶出量(mg/l)	溶出率(%)	溶出量(mg/l)	溶出率(%)
Pb	0.24	4.0	0.065	1.1	0.085	1.4
Cr ⁶⁺	0.39	0.005	0.00	0.00	0.65	0.01
Fe	1200	27	11	0.24	8.6	0.19
Mn	5.2	1.3	0.39	0.09	0.57	0.14
Cu	81	19	2.0	0.47	15	3.1
Zn	44	5.8	3.8	0.49	27	3.6
Ni	140	58	1.4	0.58	2.2	0.87
T-Cr	44	0.56	3.0	0.04	2.4	0.03
Ca	46	1.4	4.1	0.13	3.4	0.11
Mg	13	0.98	2.2	0.17	8.4	0.65

表8 めっき汚泥アーク炉溶融（B）生成物の浸漬による全溶出量とその溶出率

項目	pH4 浸漬		pH6 浸漬		pH8 浸漬	
	溶出量(mg/l)	溶出率(%)	溶出量(mg/l)	溶出率(%)	溶出量(mg/l)	溶出率(%)
Pb	0.42	5.6	0.12	1.6	0.16	2.1
Cr ⁶⁺	0.12	0.01	0.01	0.0004	0.17	0.01
Fe	180	2.4	6.9	0.09	9.1	0.12
Mn	46	11	2.6	0.63	5.7	1.4
Cu	38	9.4	0.83	0.21	12	2.9
Zn	27	33	2.2	2.7	9.1	11
Ni	12	30	0.67	1.7	1.4	3.6
T-Cr	140	6.0	4.0	0.17	5.8	0.25
Ca	490	8.8	18	0.31	18	0.33
Mg	180	8.9	5.9	0.30	11	0.56

にpH4による溶出試験が有効のようであった。

アーク炉溶融(A)処理による安定無害化の効果について固化物と原汚泥との溶出性の違いから検討してみると、pH4の浸漬液に溶け出してくる金属の全ては原汚泥よりも溶出率が極めて低くなっており、良く処理されたことを表わしている。しかし、Feの場合、固化物中の含有量が高いため、原汚泥より溶出率は低い、溶出量が高くなっており、これは酸性、アルカリ性の場合にもみられた。

他方、中性、アルカリ性への浸漬により固化物から溶け出す成分で、原汚泥より高い溶出率を示すものがかなり多くあり、中性ではPb・Cu・Zn・Niに、アルカリ性ではPb・Cr⁶⁺・Cu・Zn・Niにみられる。このように、中性、アルカリ性での浸漬により溶出してくる成分についての処理効果は少ないようであるが、酸性で浸漬した場合に比べて溶出量・溶出率とも極めて低いことが認められるため、処理の効果はあったものといえる。しかし、Cr⁶⁺はpH8でかなり溶け出すことが分かったため、アルカリ側にかたよった場合のCr⁶⁺の溶出には注意が必要である。

アーク炉溶融(B)の場合も、(A)の場合とほぼ同じような結果となっている。しかし、pH6ではPb・Cr⁶⁺・Zn・Niが、またpH8ではPb・Cr⁶⁺・Cu・Zn・Niが処理によりかえって溶出性が高まることを示しているが、pH4の浸漬に比べ、Pb・Cr⁶⁺を除けば溶出量、溶出率とも(A)の場合と同じく極端に低く、処理の効果はあったものとみなしうる。

カーボン等を添加して還元雰囲気で溶融処理した(B)と混入しない(A)との処理効果の違いをみると、Fe・Cu・Niで還元処理した効果が認められるが、その他

のものはむしろ溶出性を増しており、特にCr⁶⁺の生成を抑制するために還元雰囲気にしてはいるはずであるが、何ら効果は認められなかった。

6 焼結

焼結とは、粉末またはその成形体が、その融点以下の温度で互いに凝着して固体に変化する工程をいい、(1)長さ及び体積の収縮、(2)密度の増加と空孔率の減少、(3)連続した空孔から独立した球状の空孔への変化、(4)再結晶化と結晶の成長、などの形態的变化を起こす。

有害金属等の不溶化は、二価金属と、三価金属の酸化化合物とが化学的に安定なスピネル化合物を作ることにより達成されるが、生成反応を阻害するCaやNaの影響を抑えるために助剤を添加する場合が多い。

今回の実験に供しためっき汚泥の焼結は、依頼したメーカーからの報告によると次のように行われている。

生汚泥5kgに対し助剤1kgを加えて手で混練後、乾燥機で乾燥(90℃、1日間)して試料を調合する。これを30cm角のシャモット質の鞆(蓋なし)に充填してから電気炉に入れ、約8時間で1200℃になるように温度を上げ、1200℃で1時間保持して焼成させた後、冷却する。焼結固化物は半溶融物に近い状態であったが、鞆からは用意に剥離される。その重量は約1.4kgであり、約73%の減量化が認められた。

6.1 焼結固化物の性状

焼結固化物の化学組成と溶出試験結果を表9に示した。

焼結固化物中にはZn>Cr>Feが%オーダーで含有

表9 めっき汚泥焼結処理物の化学組成と溶出試験結果 (溶出量の単位は、pH・ECを除きmg/l)

項目	含有量(mg/kg)	pH4 溶出		pH6 溶出(公定法)		pH8 溶出	
		溶出量	溶出率(%)	溶出量	溶出率(%)	溶出量	溶出率(%)
pH	—	4.1	—	8.8	—	7.4	—
EC(μS/cm)	—	38000	—	44	—	50000	—
Cd	1.9	0.011	5.8	0.000	0.00	0.002	1.1
Pb	1.9	0.10	5.3	0.05	2.6	0.03	1.6
Cr ⁶⁺	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	5	0.26	52	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	19000	1.0	0.05	0.57	0.03	0.00	0.00
Mn	530	13	25	0.03	0.06	0.09	0.17
Cu	2000	46	23	0.89	0.45	0.50	0.25
Zn	71000	770	11	3.2	0.05	4.2	0.06
Ni	8100	22	2.7	0.60	0.07	0.22	0.03
T-Cr	28000	0.18	0.01	1.4	0.05	0.00	0.00
Ca	2700	270	100	2.5	0.93	3.1	1.1
Mg	5400	230	43	3.2	0.59	2.1	0.39
Na	6200	8.6	1.4	6.1	0.98	—	—
K	270	1.2	4.4	0.17	0.63	—	—

されており、またCd・Pb・Asの有害金属も含んでいる。原汚泥との金属含有量の違いから、Pbが焼結過程で揮散するものと考えられ、その他にはCu・Crの揮散がみられるが、一般に金属の揮散はあまり著しくないようにみえる。

6.2 溶出試験

めっき汚泥の焼結固化物について溶出試験を行った結果、処理により有害項目は安定無害化されるよりもむしろ溶出し易くなるような傾向にあった。特に、Cdは、原汚泥の溶出試験ではアルカリ側でしか溶出しなかったが、焼結処理により酸性側で高く溶出するようになる。また、Pbの場合はいずれの溶出試験によっても原汚泥より溶出率が高くなっており、液性の違いによる溶出し易さも原汚泥とは逆に酸性になるほど溶出し易いものとなっている。さらに、Asは酸性による溶出試験でしか溶出しないことは原汚泥と同じだが、処理により溶出率が10倍も高くなっている。

したがって、これら有害項目については処理の効果が認められない結果となった。

他方、その他の金属では原汚泥の酸性での溶出試験で極めて高く溶出したものが処理によりほとんど溶け出さなくなり、また液性の違いによる溶け出し易さも、Crを除きすべて酸性の溶出試験で溶出するものが他

と比べると極端に高くなっている。したがって、有害金属以外の金属の焼結処理による安定無害化の効果は、溶出試験からみた場合には高いといえる。

液性のちがいによる溶出性の違いは、焼結固化物の場合は酸性側になるにつれて溶出し易い傾向を示しているが、CdとMnでは酸性>アルカリ性>中性となった。

6.3 めっき汚泥の焼結固化物の浸漬による溶出濃度の変化

焼結固化物を浸漬した場合の溶出濃度の変化曲線を図5に示した。

蒸留水に浸漬した場合の溶出液pH値は、浸漬時間の経過につれて酸性側に移行するが、徐々にまた中性に戻る変化を示した。また、ECはあまり大きな変動がなく推移するものであった。

酸性の浸漬液に溶出してくる成分は、ほとんどが山型の溶出濃度の変化パターンをとり、わずかにFeとCrが逆L字型のパターンとなった。中性の場合は、L字型の濃度変化をとるものが多いが、Mgは山型、Caは逆L字型、FeとNaはU字型のパターンで変化した。アルカリ性で浸漬した場合には山型の溶出変化を示すものが多いが、KはL字型、NiとCuは逆L字型、NaはU字型を示した。

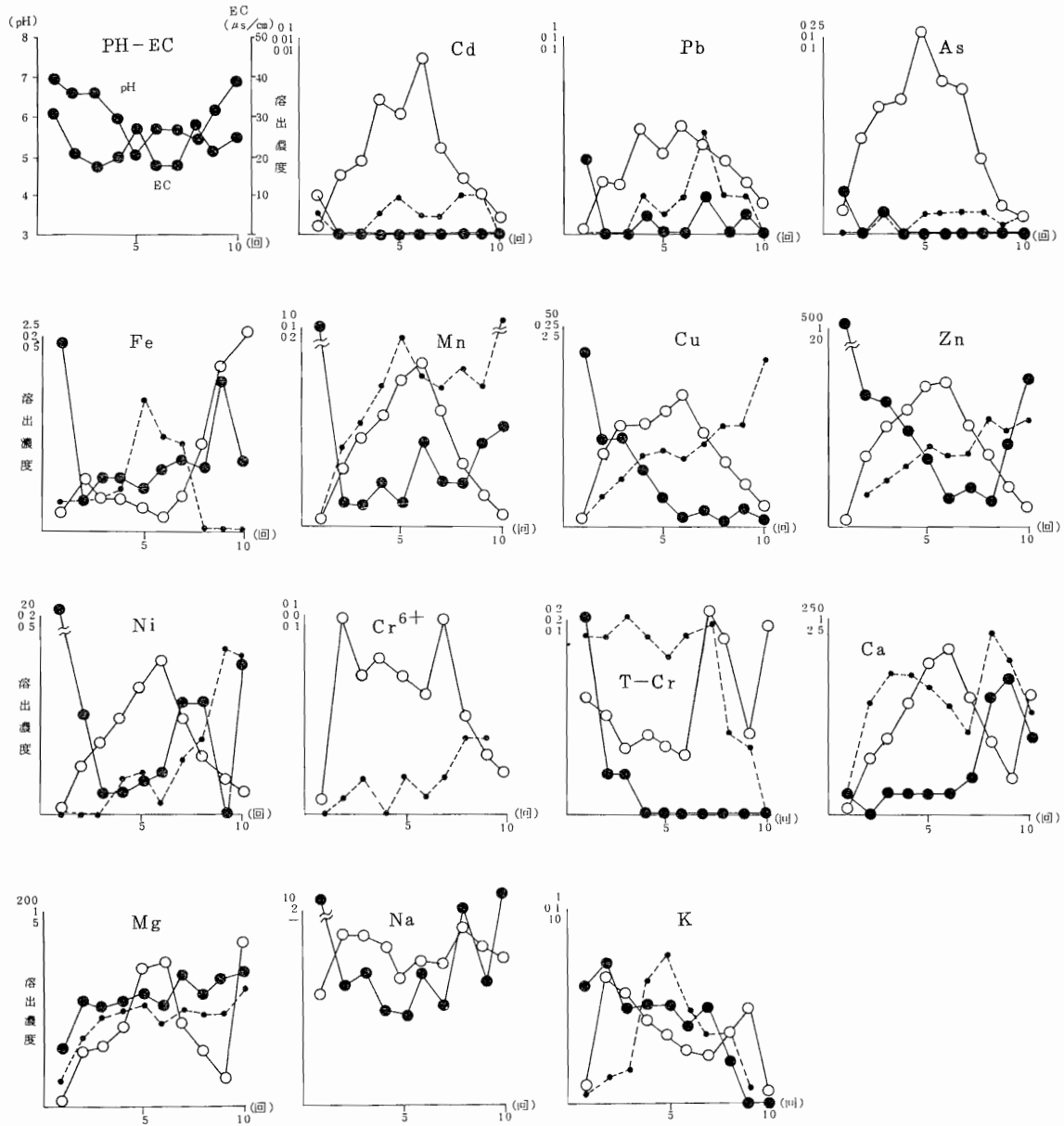


図5 焼結処理生成物の浸漬による溶融濃度の経時変化

(—○— pH 4, —●— pH 6, - - - - pH 8; 溶出濃度の数字は上からpH 4, pH 6, pH 8のフルスケールを示す。pH・EC以外はmg/L)

一般に、焼結固化物の浸漬による溶出は早い時期に起こるように見える。

6・4 焼結固化物の浸漬による全溶出量とその溶出率（表10）

焼結固化物を浸漬した場合、酸性の浸漬液には固化物に含まれる有害金属がすべて溶出した。大量に含まれるCrの溶出率は非常に小さかったが、Cd・Pb・Asは100%溶出してることが分かった。中性、アルカリ性の浸漬液にも溶出はしてくるものの、酸性の場

表10 めっき汚泥焼結処理物の浸漬による全溶出量とその溶出率

項目	pH4 浸漬		pH6 浸漬		pH8 浸漬	
	溶出量(mg/l)	溶出率(%)	溶出量(mg/l)	溶出率(%)	溶出量(mg/l)	溶出率(%)
Cd	0.19	100	0.002	1.1	0.007	3.4
Pb	1.8	93	0.08	4.2	0.09	4.5
Cr ⁶⁺	0.31	0.01	0.00	0.00	0.11	0.004
As	0.50	100	0.03	6	0.05	9
Fe	5.4	0.28	0.49	0.03	0.70	0.04
Mn	21	39	0.30	0.56	2.8	5.2
Cu	96	48	0.33	0.16	6.0	3.0
Zn	1100	15	3.0	0.04	41	0.57
Ni	38	4.7	1.2	0.15	0.92	0.11
T-Cr	0.69	0.02	0.22	0.01	0.39	0.01
Ca	270	100	1.5	0.54	8.2	3.0
Mg	510	94	3.1	0.58	13	2.4
Na	42	6.8	14	2.2	—	—
K	1.9	7.2	0.21	0.78	17	63

合に比べて極端に少ないことから、焼結処理したものに含まれる有害金属は酸性溶液に溶け易い化合物になっているものと思われる。

さらに、溶出試験結果からはこれら有害金属の溶出性を予測することは極めて難しく、溶出試験により環境影響を考える場合には大きな問題であることを示している。

他方、有害項目以外の金属も酸性浸漬液に溶出するものが多いが、中性、アルカリ性の溶液に浸漬した場合と比べ、Ca・Mg・Cu・Mnの場合を除けば、さして大きな相違はみられなかった。また、溶出試験の結果と比べても、わずかに溶出性が高まっているものが多いが、十分に予測可能なことを示しており、特に酸性溶液による溶出試験が環境への影響を良く示すものと考えられる。

処理する前の汚泥と焼結固化物との浸漬実験結果を比べて、安定無害化の効果について調べてみると、酸性溶液に浸漬した場合にはCr⁶⁺を除きすべて処理することにより溶出性が高まっており、それも100%近く溶出することが分かった。中性とアルカリ性溶液に浸漬した場合はCdとCr⁶⁺について効果が認められるものの、PbとAsには処理の効果が認められなかった。また、焼結固化物の液性の違いによる溶出のし易さは、酸性>アルカリ性>中性の順になっており、溶出試験の場合と同様、焼結固化物中の有害金属は酸性溶液に極端に溶け易くなって存在していることを示している。

他方、有害金属以外のもの場合は、アルカリ溶液に溶け出すCuを除けば、すべてで処理の効果が認められ、酸性浸漬液の場合のFe・Ni・Cr・Na・Kと中性、アルカリ性溶液のCaで、特に著しい効果がみられた。

7 考 察

有害物質を多く含むめっき汚泥の安定無害化方法として、熔融・焼結による固化処理について検討した。有害汚泥が安定無害化したことを知る手段としては、公定法による溶出試験がある。廃棄物を最終処分した場合、汚泥に含まれる有害物質等が降雨等により環境中へどの程度に溶出するのかを実験的に予知しようとする目的で行われるもので、埋立処分の場合は汚泥-水系において、有害物質が水へ溶け出す濃度を測定することにより安定無害化していることを判断し、埋立の可否を決定している。

しかしながら、実際の埋立処分場では、有機性あるいは無機性の廃棄物を区別せずに処分する場合がほとんどであり、有機物の腐敗によって生じる低級脂肪酸などにより廃棄物と接触する水系は酸性に相当傾くことが知られている。そのため、酸性の溶出液で溶出試験を行う多くの試みがなされ、蒸留水による公定法では溶出濃度は極めて低いが、溶出液pH値を4として溶出試験を行った場合には、PbO₂・MnO₂・HgS・CdS等を除いてほとんどの金属が高濃度に溶出する

等、種々検討されている。⁶⁾

また、海水を溶出液として溶出試験した場合でも、公定法に比べて海水の方へ多く溶出することが知られており、このことは電解質を含む水と接触することにより汚泥中の有害物質等が溶出し易くなることを示しており、蒸留水を用いて溶出させる公定法は現実的でないとしている。

このように、現在の公定法により廃棄物の安定無害化を判断して埋立又は海洋投入処分等を行うことには問題があることは明白で、特に産業廃棄物は金属成分を%オーダーで含んでおり、溶出の条件によっては容易に溶け出すことが知られており、公定法によってのみ廃棄物の有害性の有無を判定することは非常に危険であるといえる。

そこで、溶融・焼結処理により生成した固化体の安定無害化をみるため、公定法による溶出試験のみでなく、自然界で生じる可能性のあるpH4の可酷な条件でも溶出試験と浸漬実験を行い、さらに海洋投入処分などをも考えてpH8のアルカリ性でも溶出試験と浸漬実験を行った。

溶融・焼結により生じた固化体を1年間浸漬することにより溶出した各成分の溶出率（全溶出量/含有量の重量%）と6時間振とう法による溶出試験との溶出率を比べ、今までに述べた溶出試験の問題について検討してみた。

有害成分についてみた場合、めっき汚泥ではCd・Pb・Cr⁶⁺は酸性条件による溶出試験では溶出しなかったが、酸性の浸漬液には極端に高く溶出した。特に、Cd・Pb・Asは約70%もの高い溶出率を示し、Pbの溶出量は埋立判定基準値を越えるものであった。また、Cr⁶⁺の溶出量も基準に近いものであった。Cr⁶⁺の場合は溶出率が小さいがCrの含有量が多いため濃度的には高くなったためであり、このようにめっき汚泥はCrの含有量が高いためCr⁶⁺の溶出の危険性が常にある。このような浸漬実験結果は溶出試験では予想できない。

めっき汚泥の有害成分は酸性の浸漬液に極めて高濃度に溶出することが分かったが、ただシアンだけはアルカリ性になるにしたがい溶出しやすいことを示した。大山ら⁷⁾によれば、めっき汚泥をアルカリ性にしたとき溶出してくるシアンは、フリーのシアンでなく金属との錯体であり、その金属は主としてFe・Cu・Niで、Znはシアンとは錯体を形成しないと述べている。また、汚泥中のシアンがどのような形態となって含ま

れるかは汚泥中の金属含有量だけでなく排水処理の過程における操作法によっても左右されるが、鉄の含有量が多い場合はシアンはすべて鉄錯体となるが、少ない場合は大部分が鉄錯体となる場合と他の金属錯体になる場合とがあるとしている。今回実験しためっき汚泥はFe・Cu・Niとも%オーダーで多量に含むものであったが、浸漬実験結果からこのことをうかがい知る事は困難である。いずれにしても、このシアン金属錯体は中性、酸性であまり溶出しませんがアルカリ性になると溶出してくることを考えれば、本実験によるシアンの溶出も金属錯体として溶出していることにはまちがいが無いものと考えられる。

マイクロ波溶融した固化体の浸漬によっても、有害成分は酸性溶液に非常に高く溶出することが分かる。特に、溶出試験では不検出であったCr⁶⁺が基準値を超えて酸性の浸漬液中に溶け出し、またPbでも基準値を超えて溶出している。

アーク炉溶融でも、溶融方法の違いに関係なく、溶出試験で蒸留水によく溶出したPbは浸漬したときは酸性に多く溶出しており、また酸性の溶出試験で溶出しやすいCr⁶⁺は、浸漬実験ではアルカリ性溶液に良く溶け出すようになった。

焼結処理した場合には、浸漬実験によるCd・Pb・Asは溶出試験と同じく酸性溶液に良く溶出したが、溶出率は約100%となり、溶出試験では不検出であったCr⁶⁺も検出した。

以上のことから、めっき汚泥及びその溶融・焼結固化体の安定無害化を溶出試験からだけで判断することは非常に危険であることが分かり、石井らが述べているような、酢酸緩衝液を用いたpH4溶出法と含有量測定との併用とか、平岡らが提案している公定法と含有量試験の併用、又は土屋らの電解質を含む溶液による長時間溶出による溶出期待値を求める方法などの検討や、さらには環境への影響を知る他のもっと良い手法を考える必要がある。

他方、有害項目以外の金属は、溶出試験と浸漬実験との結果がほぼ一致することから、浸漬実験による溶出量を廃棄物から環境へ与える影響と考えれば、溶出試験結果から予知することは十分に可能である。ただし、酸性溶液に極めて高濃度に溶出することから、環境への影響を考えるためにはpH4による溶出試験を行う必要がある。

これらのことから、有害物質を含む廃棄物の安定無害化及び環境影響などについて知るためには、現在の

公定法だけでは不十分であり、少なくともpH4の酸性緩衝液を用いた溶出試験を行う必要があることが分かった。特に有害項目の場合には、酸性緩衝液を用いても溶出試験から浸漬実験結果を知ることはむずかしいため、含有量試験を行う必要性を強く感じた。ただ、汚泥の種類と含まれている有害物質の溶出との関係については未だ知見が極めて少なく、廃棄物が実際に自然界におかれた場合の溶出に関するデータの集積が重要な課題となる。

ところで、めっき汚泥の乾燥物の溶出試験では(公定法)生汚泥に比べ Cr^{6+} とシアンが高濃度に溶出してくることが分かった。

重金属類を含むコロイド状の汚泥は濃縮・脱水がむずかしい場合が多く、pH調整、高分子凝集剤添加、冷凍融解などの前処理や乾燥処理を行う。乾燥処理による Cr^{6+} の溶出は中井らにより詳細に検討されている。

すなわち、自然乾燥した汚泥の Cr^{6+} 溶出量と含水率とは関係があり、含水率の減少とともに溶出量が增大する。また、乾燥方法によっても溶出量が変化し、熱風乾燥>室温乾燥>真空乾燥の順に溶出量が多くなると報告している。

真空乾燥物が室温乾燥物に比べて著しく溶出量が少ないことから、空気との接触による水酸化クロムの酸化によると推定しており、特に、100℃付近での乾燥で Cr^{6+} の生成が促進されると述べている。

今回のめっき汚泥の乾燥も常法どおり105℃で乾燥したものであり、中井らの結果と良く一致するものであった。

さらに中井らは次のように Cr^{6+} の生成について推定している。一般に水酸化物は難溶性であり、理論的にはその溶出量は溶解度積で決まる。しかし、水酸化クロムの場合には溶解度積の他に空気との接触による酸化も溶出量に影響する。すなわち、水酸化クロムは常温の空気中においても酸化されて三酸化クロムやクロム酸カルシウムが生成して Cr^{6+} となり、これは水に著しく可溶のため溶出してくると考えており、水酸化クロムの酸化機構は不明だが、汚泥中の陰イオンなどで酸化が促進されるのではないかと考えている。

実際、当所で行った今までの調査でも、クロムめっきを行っている工場からの天日乾燥汚泥の溶出試験で高濃度のCrが溶出し、そのうち83%が Cr^{6+} として溶出(2400mg/l)した場合や、クロムめっき、銅めっきを行っている小規模工場から採取した検体からも Cr^{6+} が検出されたことがある。これらの工場では、汚泥排

出量が極めて少ないために、いずれも何年間もドラム缶やビニール袋などに保管していたものであった。

このように、乾燥処理や長期間保管などにより Cr^{6+} が溶出しやすくなることは、埋立処分した場合にも Cr^{6+} の溶出がおこる可能性を示しており、この件についてはさらに検討する必要性が大きいものと考えられる。

めっき汚泥とその処理固化体を浸漬した場合、溶出濃度の経時変動から一般的に次のことがいえる。低濃度でしか溶出せず、しかもL字型の溶出パターンを示すもは廃棄物表面に存在する成分が水により洗われて溶出する、いわゆるサーフェイスウォッシュ(表面洗浄)によると考えられ、これは蒸留水による浸漬に多くみられた。

他方、山型又は逆L字型の溶出濃度の変化パターンを示すものは酸性、アルカリ性の浸漬液に溶出してくるものに多くみられ、この場合は廃棄物と反応して溶出するようになるものと考えられる。

また、酸性浸漬液では溶出濃度が高いため、非常にきれいな変化パターンを描き、経時変動を良く把握できるが、溶出濃度の小さい中性、アルカリ性の場合にはバラツキが大きく、濃度変化は明確でない。

最後に、めっき汚泥の溶融・焼結処理による安定無害化の効果について検討したところ次のことが分かった。いずれの検体の場合も酸性溶液に極めて高濃度に溶出することから、酸性で溶出してくる各成分について、未処理のめっき汚泥と各固化体とを浸漬した場合の溶出率を比べて安定無害化の処理効果をみた。

マイクロ波溶融処理により、シアンは分解され、またHgは全て揮散して固化体には含まれない。Cdもほとんどが排ガス等として揮散した。処理により固化体にはCd・Pb・Asがとり込まれて含有しており、熱処理する際に問題となるCrも多量に含まれている。固化体からは未処理のめっき汚泥に比べて、すべて低い溶出率で溶け出しており、効果が認められた。特に有害項目以外の金属で顕著に表わされている。しかしながら、Pbと Cr^{6+} は埋立判定基準値を超えて溶出しており、溶出濃度の点では問題がある。

アーク炉溶融処理では、Hg・Cdはダスト等として系外に排出され、Asはメタル中へ移行したり排ガス中に揮散したりすることにより、またシアンは分解されてスラグ中には残留しなかった。Pbも大部分は系外に排出されてスラグ中に残るものは少ない。スラグ中に含まれる有害物質はPbとCrだけであった。

アーク炉溶融処理による安定無害化の効果は大きく、特に多量に含まれるCrからの Cr^{6+} の生成が少ないことが注目される。また、カーボンを混入し還元雰囲気で溶融した場合とそうでない場合との差はなく、むしろ添加物を混入しない方が効果が高いような結果となっている。しかしながら、アーク炉溶融処理は水系では安定無害化の効果が高いとは云っても、有害金属が高温で揮散、消失して大気汚染の原因になりかねない危険性がある。

焼結処理した固化体もマイクロ波処理と同じくHgとシアンは含まず、金属の揮散も少ないようであるが、Pbの含有量が低く、揮散するもののようにみえた。安定無害化の効果についてみると、含有するCd・Pb・ Cr^{6+} ・Asの有害項目のうち、 Cr^{6+} を除いたすべてで未処理のめっき汚泥よりも高い溶出率を示し（約100%）、これら有害成分の安定無害化効果は全くないことが分かった。また、有害項目以外ではCaとMgでは効果が認められなかったが、他の金属での効果はみられた。焼結処理の場合もPbが埋立判定基準を超えて溶出した。

焼結処理した場合にCdが酸性溶液に溶出することについては長屋らの報告があり、助剤として $Na_2Si_2O_7$ を用いたとき、焼成温度を940℃にしてもX線回析によるとCdOの回折線がみられ完全にガラス化していないことやCdO含量が少なくなりX線回析でガラス化したと認められた試料の溶出率は小さいこと、また溶出後残渣のX線回析図には結晶による回折線がみられないことから、ガラス化しないCdOと未確認であるが $Na_2O-CdO-SiO_2$ 系の結晶が酸性溶液に溶出するものと考えている。

またPbの場合、PbOがあると、 Pb_2O_3 が O^{2-} を強く分極するという特異性から一般にガラス化し易くその範囲も拡くと述べているが、今回の実験結果とは異なるようであった。めっき排水処理汚泥の場合、処理過程で中和剤として用いられる $Ca(OH)_2$ や $CaCO_3$ があると焼結してもガラス相中の重金属の含有限界を低下させるために、重金属の溶出率が明らかに増加することも報告されている。

しかしながら、 Cr_2O_3 の場合は酸性溶液に対してかなりの耐久性があることから、 Cr^{6+} の生成はガラス相に入らなかったというよりも焼成中にクロム酸塩を生成するためと推定しているが、今回の実験ではCrの含量が高いにもかかわらず溶出率は低く、 Cr^{6+} に対する安定無害化の効果が高くなっており、その他の金属で

効果が小さいことから、助剤の選定、焼結温度と時間等に未だ解決しなければならない問題があることを示している。

以上のことから、めっき汚泥の溶融・焼結処理による安定無害化の効果を見ると、大気汚染や水系汚染のような二次公害の問題があることが分かり、今後なお一層の調査研究が必要であることが示されている。

8 まとめ

有害物質を含むめっき汚泥を安定無害化する方法として溶融・焼結固化処理について検討した。今回は、処理生成物である固化体が自然環境におかれた際の、降雨などによる有害物質の溶出について調査した。

実験は、固化体と未処理汚泥について行い、一年間の浸漬による含有成分の溶出濃度の経時変化と溶出量を調べた。また現在、公定法として用いられている溶出試験が、実際に廃棄物から溶出する汚染物質が環境に与える影響を知るための実験室的な予知方法として適当であるかどうかについても検討してみた。

環境における水系の各種条件を考え、溶出溶媒にpH値が4, 6, 8の3種類を用いて液性の違いによる溶出傾向をみた。

浸漬実験の結果、アーク炉溶融固化体から溶出してくる Cr^{6+} （アルカリ性で溶出し易い）を除き、他はすべて酸性溶液に極めて高濃度に溶出することがわかった。そこで酸性溶液に浸漬して溶出する各成分の溶出率を未処理汚泥と処理物とで比較し、安定無害化の効果をもととすると、アーク炉溶融で最も良く処理効果が認められ、次いでマイクロ波溶融、焼結の順になることが分かった。特にマイクロ波溶融と焼結の場合は、有害項目での処理効果が小さく、マイクロ波溶融では溶出率は未処理汚泥よりも小さくなったが、溶出濃度はPbと Cr^{6+} で埋立判定基準値を超えて溶出し、また焼結の場合には、Cd・Pb・Asが未処理汚泥より溶出率が高くなり、ほぼ100%近くが溶出するものとなっており、Pbは埋立判定基準値を超えて溶出した。

他方、アーク炉溶融では有害項目についても効果が高いことが認められるが、これはPbと Cr^{6+} だけであり、他の有害物質は排ガス中へ揮散して系外へ排出されることを示しており、この場合には大気汚染などの二次公害の問題が大きいことが分かる。

このように、溶融・焼結固化処理は未だ解決されなければならない問題が多いことが判明したが、原理的にも減量化という点でも有用性は高いと考えられるた

め今後の研究に期待したい。

507~511 (1978)

浸漬による溶出量を廃棄物を埋立てた場合の環境に排出されるものと仮定して、これを溶出試験により予知できるかどうかを検討したところ、有害物質の場合には無理だが、その他の金属には有用であることが分かった。特に酸性緩衝液を用いた溶出試験により、これら金属の環境への影響を知ることは可能であると思われる。

浸漬による溶出濃度の経時変化は、酸性とアルカリ性の浸漬では廃棄物と反応して溶出濃度が高くなる時期は遅くなる傾向を示し、蒸留水の場合は表面洗浄による溶出のため早く溶出してくるようみえる。ただし、酸性浸漬の場合には溶出濃度が高いので、きれいな変化パターンを示すが、中性・アルカリ性では溶出濃度が小さいため、パターンのバラツキが大きく明確な変化パターンを表わすものは少なかった。

文 献

- 1) 産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法 (昭和48年2月, 環境庁告示第13号)
- 2) 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 (昭和48年2月, 総理府令第5号)
- 3) 小林進ら: メッキ汚泥に対する溶融・焼結固化処理の効果, 埼玉衛研所報, [15] 96~105 (1981)
- 4) 日本工業標準調査会編: 工場排水試験法 (JIS-K0102), (1974)
- 5) 平岡正勝, 武田信生: 重金属その他有害物質を含む汚泥の処理 (その1), 環境技術, 3, 409~419 (1974)
- 6) 石井宮次ら: 産業廃棄物溶出試験方法の検討, 水処理技術, 17, (3), 201~212 (1976)
- 7) 大山征也ら: メッキスラッジ中のシアンの形態と固化処理したときの溶出性, 水処理技術, 19, 349~355 (1978)
- 8) 土屋恭一ら: 産業廃棄物の性状調査と分析法に関する検討(2), 用水と廃水, 17, 1293~1300 (1975)
- 9) 中井章ら: クロム系スラッジおよびそのセメント固化体からの溶出に関する研究, 用水と廃水, 17, 1521~1526(1975)
- 10) 小林進ら: 埼玉県における産業廃棄物について(II), 埼玉衛研所報, [16] 158~164 (1982)
- 11) 長屋喜一ら: 重金属スラッジの処理に関する研究(1) ——ガラス化と化学耐久性の関係——, 水処理技術, 19,