

14) リサイクル建設資材の化学的安全性の検証

松本 尚己 今村 修

はじめに

近年、循環型社会形成のために様々な取り組みが成されているところであり、その中でも低環境負荷型の再生製品の利用拡大は重要であると考えられている。本県においても、熔融スラグや焼却灰などの廃棄物をリサイクル建設資材の原料となる再生材料として有効利用するため、県グリーン購入推進方針の中で基準等を定め、リサイクル建設資材の利用促進を図っているところである。

しかしながら、廃棄物に由来する再生製品の利用の際には、有害物質に起因する環境安全性が懸念材料として指摘され¹⁾、環境への負荷が極力少なくなるよう安全性について十分な確認を行う必要がある。

今回、熔融スラグや焼却灰などのリサイクル材料となる予定の廃棄物について、県グリーン購入推進方針に定める基準とは別の視点で、溶出試験等を行い安全性について検証を行ったので報告する。

実験方法

1 試料

県内の廃棄物処分業者等から提供されたリサイクル材料となる予定の廃棄物5種類(表1)。

表1 試料一覧

試料名	廃棄物の種類
A	鉄鋼スラグ
B	産業廃棄物熔融スラグ
C	一般廃棄物熔融スラグ
D	スラッジアッシュ
E	石炭灰(ボトムアッシュ)

これらの廃棄物を2mmメッシュの篩にかけて、直径2mm未満のものを試料とした。なお、試料Dのみ粉体、それ以外の試料は石様の形状であった。

2 含有試験

試料約2gを秤量し、200mlテフロンビーカーに入れ、逆王水15mlを加え、時計皿でふたをし、ホットプレート上で200℃、約1時間半加熱分解した。放冷後、ろ紙No.5Bでろ過し、100mlにメスアップし、検

水とした。

3 溶出試験法

(1) 環境庁告示第46号法に基づく溶出試験

土壤汚染に係る環境基準について(平成3年環境庁告示第46号法、以後「環告46号法」と略す)に準じて行った。

各1000mlポリエチレン製の容器に試料50gと蒸留水500mlを入れ、水平振とう機で200rpm、振とう幅4cm、6時間振とう後、0.45μmのメンブランフィルターでろ過したものを検水とした。

(2) 酸性域再溶出試験

酢酸緩衝液を使い個々の試料の持つ有効pH領域以外の酸性域での溶出量を把握するために行った²⁾。

環告46号法による溶出試験後の残渣とろ過に使用したメンブランフィルターを、1000mlポリエチレン製の容器に入れ、pH4.0に調整した酢酸緩衝液を加え、環告46号法と同一条件で6時間振とう後、0.45μmのメンブランフィルターでろ過したものを、酸性域再溶出試験の検水とした。

(3) 2段バッチ溶出試験(EU prEN12457-3)

2段バッチ溶出試験とは、溶媒(L)と試料(S)の比(L/S比)=2のバッチ試験後、L/S=8のバッチ試験を連続して行う試験法で、それぞれ初期及び長期段階での溶出挙動を把握できる試験法とされている³⁾。今回、ユーロ圏内で採用されている2段バッチ溶出試験(EU prEN12457-3)に準じて実施した⁴⁾。

蒸留水を溶媒として500mlポリエチレン製の容器に試料50gと蒸留水100mlを入れ、水平振とう機で200rpm、振とう幅4cm、6時間振とう後、0.45μmのメンブランフィルターでろ過したものを、溶媒(L)と試料(S)の比(L/S)=2の検水とした。ろ過後の残渣とろ過に使用したメンブランフィルターを1000mlポリエチレン製の容器に入れ蒸留水400mlを入れ同一条件で18時間振とう後、0.45μmのメンブランフィルターでろ過したものを、L/S=2~10の検水とした。

表2に各種溶出試験の溶出条件をまとめた。

表2 溶出条件一覧

試験名称	環告46号法	酸性域溶出	2段バッチ法 L/S=2	2段バッチ法 L/S=2~10
試験粒径	<2mm			
溶媒	蒸留水	酢酸緩衝液	蒸留水	蒸留水
pH	6.0	4.0	6.0	6.0
試料量(g)	50	-	50	-
溶媒量(mL)	500		100	400
液固比(L/S)	10		2	8
溶出時間	6hr			18hr
固液分離方法	0.45 μ mメンブランフィルター濾過			

(4) 乾湿繰り返し溶出試験

リサイクル建設資材は、主に路盤材等に利用され、環境中において雨水や日光の影響を受けることも多い。これらの環境中での乾湿暴露について再現し、溶出量の変化について検証した。

環告46号法による溶出試験後の残渣、ろ過に使用したメンブランフィルター及び残差の乾燥に使用したろ紙No.5Bを併せて、室温又は60℃の乾燥機にて、18～90時間乾燥させ、その後、環告46号法による溶出試験を行い、それぞれ溶出液を0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過し、そのろ液を検水とした。

なお、溶出残差の乾燥は、大判ろ紙No.5Bでろ過し、室温乾燥の場合はそのまま放置し、60℃乾燥の場合は、30分程水切りした後、乾燥機に入れ乾燥させた。

実験では、毎日溶出試験(18時間の乾燥時間を経て環告46号法溶出試験の繰り返し)、一日おきに溶出試験(42時間の乾燥時間を経て溶出試験の繰り返し)、約4日間の乾燥時間を経ての溶出試験の乾湿の頻度を変えた3パターンの乾湿繰り返し溶出試験を行った。

4 セメント固化および成型体溶出試験

各試料20g、ポルトランドセメント(家庭化学工業製)20g、精製水適量を、添加・混合し、50mlのポリプロピレン製遠心チューブに入れ、25日間養生させ成型体試料とした。なお、成型にあたり、特に圧力は加えていない。

成型体溶出試験は、JIS法に定めるK0058-1を参考に、次の方法により行った。

1000mlのガラス製ピーカーに500mlの精製水を入れ、成型体試料をポリプロピレン製メッシュ袋に入れ、成型体試料が十分精製水に浸る位置で、ピーカーの上部に固定し、35mmの攪拌子を入れ、6時間攪拌した。攪拌後、0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過したものを、成型体溶出試験の検水とした。

5 分析法

pH、ECについては堀場社製コンパクトメーター、重金属についてはAgilent社製ICP-MS(7500ce)及び島津社製フレイムレス原子吸光装置(AA-6800)・水素化物発生装置(HVG-1)、イオン成分についてはDionex社製DX-500により測定した。

結果及び考察

(1) 含有試験及び溶出試験結果

(1)-1 溶出液のpHについて

各試料の溶出液pHを表3に示す。

表3 各試験におけるpHの変化

試料名	環告46号法	酸性域 溶出試験	2段バッチ溶出試験	
			L/S=2	L/S=2~10
A	11.0	4.4	11.1	11.0
B	9.0	4.2	8.5	8.5
C	9.2	4.3	8.8	9.4
D	12.1	5.3	11.9	12.0
E	9.5	4.0	9.2	9.5

各試料とも(酸性域再溶出試験以外では)アルカリ性を示しており、廃棄物に含まれるカルシウムやナトリウムなどの塩基性酸化物が加水分解され、アルカリ成分が溶出したことにより、アルカリ側に移行したものと考えられた。

また、2段バッチ溶出試験の結果から、廃棄物自体がアルカリ側にpH緩衝能を有していることも分かった。また、試料Dは酢酸緩衝液でpH4.0に固定しているにもかかわらず、pHが5.3に移行しており、他に比べpH緩衝能が強いと思われた。

(1)-2 重金属の溶出量

各試料の含有量及び各種溶出試験法の結果を表4に示す。

含有量では、試料Bの鉛(Pb)において基準超過がみられた。また、環告46号法での溶出量を見ると、試料Dでフッ素(F)の超過が見られたが、他4検体は基準を満たす結果であった。

一般にほとんどの金属は、酸性側で溶出量が大きくなる⁵⁾ことが知られている。今回の試料は、アルカリ側に有効pH領域(pH緩衝能)を持っていることから、カドミウム(Cd)等の陽性元素の溶出性については著しく低下することが予想され、実際の環境中におかれた場合に溶出する量よりも少なく見積られる可能性がある。酸性域再溶出試験においては、すべての試料で

土壌環境基準を超過する項目がみられ、ヒ素(As)及びPbにおいて溶出量が增大する傾向が見られた。また、Cdについても、試料B及び試料Dにおいて環境基準を上回る溶出が確認された。

2段バッチ溶出試験において、スラグ類はほとんどの測定項目において、初期溶出が大きい傾向が見られた。しかし逆に、試料Cでフッ素(F)において、試料Dでは環境基準にはないアルミニウム(Al)において、長期(後期)溶出が増大する結果であった。

環告46号法以外の試験結果から、有効pH領域以外

のpHでの溶出量の変化や水との接触機会の変化で溶出量が変化することを把握でき、試料のもつ溶出ポテンシャルを知る上でも、環告46号法による試験結果を補完する形でも有効と思われる。

特に2段バッチ試験の結果からは、初期溶出の大きい試料については、よく洗浄処理を施し利用することにより安全に利用できること、逆に後期溶出の大きいリサイクル材料の利用にあつては、リスク管理の徹底や水との接触機会を減らす方向での利用ということも提案できる。

表4 各試験法による重金属等の溶出量

試料 A(鉄鋼スラグ)										
	F	B	T-Cr	Cr(VI)	Cu	As	Se	Cd	Pb	
含有量(mg/kg)	—	360	260	—	440	3.9	0.30	1.1	46	
環告46号法(mg/ℓ)	0.29	0.22	0.002	<0.02	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	
酸性域溶出試験(mg/ℓ)	—	1.7	0.095	—	<0.001	0.007	<0.001	<0.001	0.41	
2段溶出 L/S=2(mg/ℓ)	0.86	0.65	0.004	—	0.001	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	
2段溶出 L/S=2~10(mg/ℓ)	0.23	0.27	0.002	—	0.001	0.003	0.001	<0.001	<0.001	
試料 B(産業廃棄物溶融スラグ)										
	F	B	T-Cr	Cr(VI)	Cu	As	Se	Cd	Pb	
含有量(mg/kg)	—	740	320	—	14000	4.1	0.50	3.8	4000	
環告46号法(mg/ℓ)	<0.05	0.02	<0.001	<0.02	0.006	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
酸性域溶出試験(mg/ℓ)	—	1.0	0.576	—	51	0.047	<0.001	0.020	18	
2段溶出 L/S=2(mg/ℓ)	<0.05	0.12	<0.001	—	0.009	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	
2段溶出 L/S=2~10(mg/ℓ)	<0.05	0.03	<0.001	—	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
試料 C(一般廃棄物溶融スラグ)										
	F	B	T-Cr	Cr(VI)	Cu	As	Se	Cd	Pb	
含有量(mg/kg)	—	370	660	—	3200	2.0	0.47	0.55	120	
環告46号法(mg/ℓ)	0.11	0.06	<0.001	<0.02	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
酸性域溶出試験(mg/ℓ)	—	<0.01	1.8	—	18	0.011	<0.001	<0.001	3.6	
2段溶出 L/S=2(mg/ℓ)	<0.05	0.22	0.001	—	0.002	0.002	0.008	<0.001	<0.001	
2段溶出 L/S=2~10(mg/ℓ)	0.07	0.05	0.001	—	0.009	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	
試料 D(スラジアッシュ)										
	F	B	T-Cr	Cr(VI)	Cu	As	Se	Cd	Pb	
含有量(mg/kg)	—	230	48	—	350	2.1	0.30	1.6	29	
環告46号法(mg/ℓ)	4.9	<0.01	<0.001	<0.02	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
酸性域溶出試験(mg/ℓ)	—	<0.01	0.20	—	0.90	0.008	<0.001	0.025	0.032	
2段溶出 L/S=2(mg/ℓ)	4.2	<0.01	0.003	—	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
2段溶出 L/S=2~10(mg/ℓ)	2.2	<0.01	0.009	—	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	
試料 E(石炭灰(ボトムアッシュ))										
	F	B	T-Cr	Cr(VI)	Cu	As	Se	Cd	Pb	
含有量(mg/kg)	—	600	3.7	—	1.6	1.1	0.27	6.9	2.7	
環告46号法(mg/ℓ)	<0.05	0.02	<0.001	<0.02	0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	
酸性域溶出試験(mg/ℓ)	—	<0.01	<0.001	—	<0.001	0.013	<0.001	<0.001	<0.001	
2段溶出 L/S=2(mg/ℓ)	0.11	0.10	0.001	—	0.007	0.010	0.003	<0.001	<0.001	
2段溶出 L/S=2~10(mg/ℓ)	<0.05	<0.01	0.001	—	0.002	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	
※参考 土壌環境基準										
	F	B	T-Cr	Cr(VI)	Cu	As	Se	Cd	Pb	
土壌含有基準(mg/kg)	4000	4000	—	250	—	150	150	150	150	
土壌溶出量基準(mg/ℓ)	0.8	1.0	—	0.05	—	0.01	0.01	0.01	0.01	

※イタリック部分は、試験法に関係なく土壌環境基準を超過していることを示す

表5 乾湿繰り返し溶出試験

試料名	(mg/l)							
	B	T-Cr	Cr(VI)	As	Se	Cd	Pb	
A	乾燥前	0.38	0.005	<0.02	<0.001	0.001	<0.001	0.007
	乾燥後	0.58	0.004	<0.02	0.004	<0.001	<0.001	<0.001
B	乾燥前	0.14	<0.001	<0.02	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	乾燥後	0.06	0.001	<0.02	<0.001	<0.001	<0.001	0.037
C	乾燥前	0.17	0.002	<0.02	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
	乾燥後	0.06	0.001	<0.02	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
D	乾燥前	0.25	0.002	<0.02	<0.001	<0.001	<0.001	0.002
	乾燥後	0.10	0.15	0.12	<0.001	0.002	<0.001	<0.001
E	乾燥前	0.17	<0.001	<0.02	0.002	<0.001	<0.001	0.001
	乾燥後	0.08	0.001	<0.02	0.002	<0.001	<0.001	<0.001

※乾燥前…環告46号法による溶出試験の結果

乾燥後…環告46号法による溶出試験後、90時間、60℃で乾燥させた後、環告46号法にて再度溶出試験を行った結果

※イタリック部分は乾燥後、溶出量が増加していることを示す

(1)-3 乾湿繰り返し溶出試験

90時間、60℃乾燥後の乾湿繰り返し溶出試験の結果を表5に示す。

試料BにおいてはPbが、試料Dにおいては六価クロム(Cr(VI))が、極端に溶出量が増加し、土壤環境基準を超過する結果となった。他の試料についても、項目によっては乾燥後に溶出量が増加した。

乾燥後に溶出量が増加した項目が多かった試料Dについて、乾燥条件などを変え、再度、乾湿繰り返し溶出試験を行った。

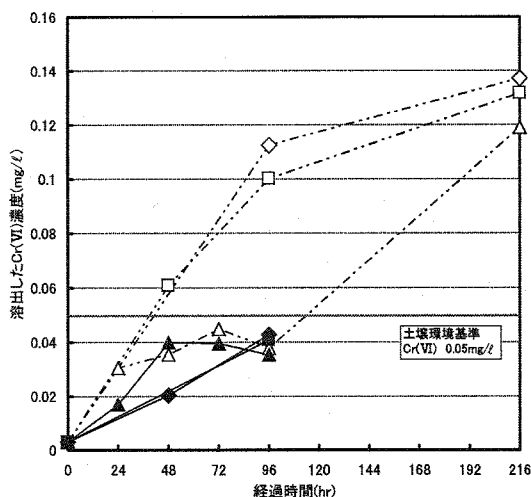


図1 乾湿繰り返し溶出試験におけるCr(VI)の溶出量

(▲・■・◆は室温乾燥, △・□・◇は60℃乾燥)

図1に乾湿繰り返し溶出試験におけるCr(VI)の溶出量の変化を示す。

図中、▲・△は毎日溶出試験(18時間の乾燥時間を経て溶出試験)を、■・□は一日おきに溶出試験(42時間の乾燥時間を経て溶出試験)を、◆・◇は約4日間の乾燥時間を経て溶出したCr(VI)量を示している。

室温条件での乾燥では、試料自体が水分を含んだ泥状であり、表面的にも乾燥することはなかった。土壤環境基準である0.05mg/Lを超えてはいないものの、明らかに環告46号法より溶出量の増加が見られた。

また、60℃にて乾燥させたものでは、乾燥時間が長くなればなるほど、Cr(VI)の溶出量が増加し、土壤環境基準も大きく超過した。図中△で示した毎日乾湿繰り返し試験(60℃)を行ったサンプルでは、毎日溶出を繰り返していた96時間目までは、室温で乾燥させたものと同様の挙動を示していた。その後、96~216時間の乾燥により、十分乾燥させた他の検体と同様の挙動を示した。一度濡れ、その後完全な乾燥状態におくことが、Cr(VI)の溶出量増大に大きく影響していることが分かった。

図2に、乾湿繰り返し溶出試験におけるpHとCr(VI)とT-Crの比率の変化を示す。

pHにあつては、乾燥時間と共に、室温・60℃乾燥ともに減少した。T-Crに占めるCr(VI)の割合は、経過時間が0~48時間までは減少したが、48~72時間での比率を底に増加した。

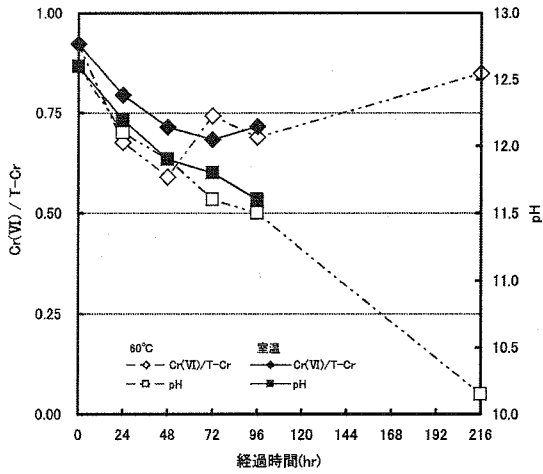


図2 乾湿繰り返し溶出試験における pHとCr(VI)/T-Crの変化 (■・◆は室温乾燥, □・◇は60°C乾燥)

図4に、25°C中でのクロム化合物の電位E-pH図を示す。クロムの化学形態は、pH及び電位（若しくは酸化還元電位）に依存することが知られており、水環境中では、直線 (a)と (b)間の領域にある化学種として存在する。

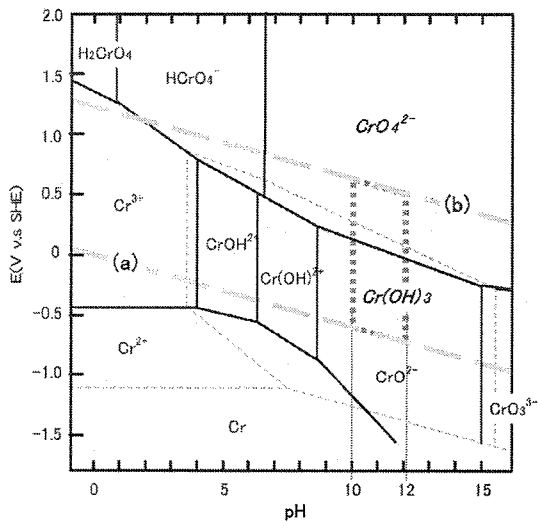


図3 クロム化合物の電位E-pH図⁶⁾
 — : 溶存化学種どうしの境界
 - - - : 固相どうし、固相/イオンの境界
 (a): H₂/H₂O, (b): H₂O/O₂の境界

一般的にpHが下がれば、Cr(III)の比率が上がり、Cr(VI)/T-Crの比は小さくなる傾向にあるが、今回、乾燥が長くなるに従って、pHは低下したものの、Cr(VI)/T-Crは、一度は下がり、その後上昇したこと

から、電位はプラス方向に移行したものと予想され、酸化状態つまり、検体の乾燥状態がCr(VI)の溶出量増加に影響していることが言える。

図4及び5に示すように、Crと同じ遷移金属VI族金属であるモリブデン(Mo)、タングステン(W)やメタロイドであるセレン(Se)、アンチモン(Sb)でも、Cr等と同様の傾向が見られた。

このように酸化条件で価数の変化するCr, Se等については、乾湿繰り返し試験による溶出量の把握も必要と考えられる。

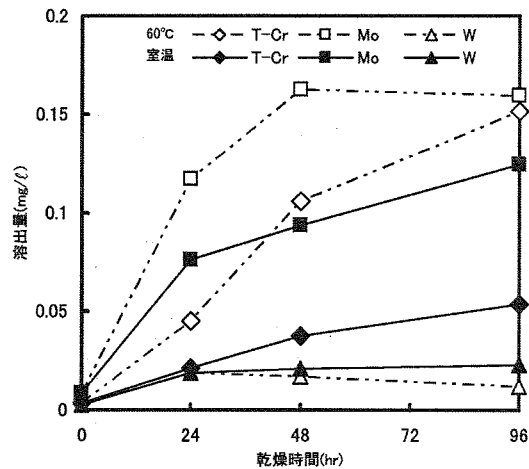


図4 試料Dにおける乾湿繰り返し溶出試験におけるT-Cr, Mo, Wの溶出挙動 (▲・■・◆は室温乾燥, △・□・◇は60°C乾燥)

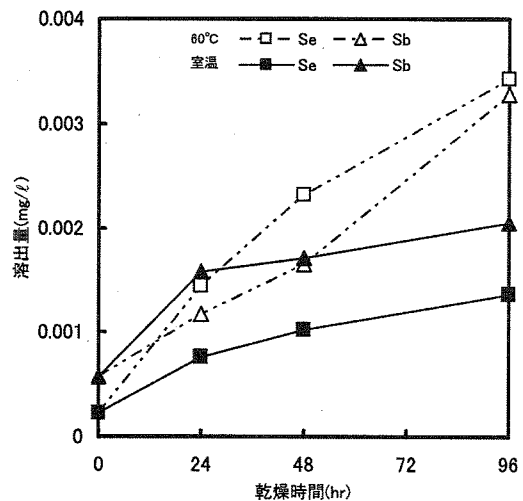


図5 試料Dにおける乾湿繰り返し溶出試験におけるSe, Sbの溶出挙動 (▲・■・◆は室温乾燥, △・□・◇は60°C乾燥)

表6 セメント固化成型体の乾湿繰り返し溶出試験

セメント成型体		(mg/l)						
		B	T-Cr	Cr(VI)	As	Se	Cd	Pb
A	乾燥前	0.12	0.004	0.004	0.002	<0.001	<0.001	<0.001
	乾燥後	0.03	0.009	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
B	乾燥前	0.03	0.004	0.004	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	乾燥後	0.02	0.005	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
C	乾燥前	0.04	0.003	0.004	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	乾燥後	0.02	0.004	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
D	乾燥前	0.04	0.005	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
	乾燥後	0.02	0.026	0.020	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
E	乾燥前	0.09	0.005	0.004	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	乾燥後	0.03	0.006	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
セメントのみ	乾燥前	0.04	0.003	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	乾燥後	0.02	0.004	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

※乾燥前…環告46号法による溶出試験の結果

乾燥後…環告46号法による溶出試験後、42時間、60°Cで乾燥させた後、環告46号法にて再度溶出試験を行った結果

※イタリック部分は乾燥後、溶出量が増加していることを示す

(2) セメント固化成型体溶出試験

有害物質の不溶化を目的に、セメントによる固化が広く行われている。前述の繰り返し溶出試験で、乾燥後の溶出量が極端に増加している結果を受け、セメント固化成型体についても、乾湿繰り返し溶出試験を行った。その結果を表6に示す。

ほとんどの試料、項目で土壤環境基準を満たしており、不溶化効果は概ね良好であったが、材料自体の傾向同様、乾燥後、試料DにおいてはCr(VI)の溶出量が増加していた。セメントの種類や劣化の進行したセメントによっては、Cr(VI)溶出量が増加することが考えられる^{7)~8)}ことから、セメント固化だけでは安全とは言いきれない部分もある。

ま と め

今回の試験により、廃棄物によっては、初期よりも長期で溶出量が増加するものや、乾燥・湿潤を繰り返すことで、溶出量が増加するものなどがあることが分かった。環境中では、酸性雨等によるpHの変化だけではなく、酸化還元電位(ORP)、温度、微生物反応等多くの要素に影響されることが予想され、土壤溶出試験(環告46号法)のほかに、安全性を高めるための方法を検討する必要があると考えられる。

廃棄物のリサイクルあつては、廃棄物によっては不溶化処理を行って使用するか、使用方法、使用する場

所を限定するなどの必要な措置を講じた上で、再利用とすることが望ましいと思われる。

セメント固化により、有害金属の不溶化に一定の効果があったが、1試料でCr(VI)の溶出が増加したこと、また、セメントは条件によっては、セメント自体からCr(VI)の溶出がある等の報告もあり、更なる不溶化技術の検討の必要性があると思われる。

今回の結果を見る上で注意しなければならないことは、リサイクル材料である廃棄物は、工場等で作られるいわゆる工業製品とは違い、ロット毎に成分や組成が異なる点にある。今回は偶然、危険な有害金属の溶出が多い廃棄物だったのかもしれないし、或いはその逆かもしれない。このことは、一回の試験により、安全性が確認された再生材料であっても、然りである。

この点を踏まえ、より安全により安心して利用できるリサイクル製品の普及に繋がるような研究を進めていきたい。

文 献

- 1) 大迫政浩, 肴倉宏史: 廃棄物学会誌, 17, 206(2006).
- 2) 田崎智宏, 浦野紘平: 廃棄物学会誌, 13, 79(2002).
- 3) 酒井伸一, 水谷聡, 高月紘: 廃棄物学会誌, 7, 383(1996).

- 4) 六車満由美, 藤田久雄: 香川県環境保健研究センター所報, 3, 175(2004).
- 5) 貴田晶子, 野馬幸生: 廃棄物学会誌, 7, 410(1996).
- 6) M.Pourbaix:"ATRAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS", p.256(1974),NACE CEBELCOR,Belgium).
- 7) 恒岡伸幸, 森啓年, 大野真希, 小橋秀俊: 土と基礎, 51, 41(2003).
- 8) 川口正人, 浅田素之, 堀田澄夫, 堀尾正鞠: 廃棄物学会誌, 15, 37(2004).