

## VII-48

## キレート処理集じん灰充填カラムからの鉛溶出挙動に関する研究

北海道大学工学研究科 学 肴倉 宏史 井上 真智子  
正 松藤 敏彦 正 田中 信壽

1. はじめに 都市ごみ焼却炉で発生する集じん灰は熔融固化法、セメント固化法、薬剤処理法、酸抽出法もしくは排ガス中和法のいずれかで無害化処理した後に埋立処分すること、ならびに処理物の無害化の判定には環境庁告示 13 号法溶出試験（以下、溶出試験）を適用することが法律で定められている。しかしながらバッチ振とうによる溶出試験は実際の埋立処分状況の再現に限界があることから、薬剤処理を行った処理灰についてカラム通水実験を行い、Pb に注目して溶出挙動の検討を行った。

## 2. 実験方法 薬剤処理として以下の 2 通りの方法について検討した。

・一液処理：重金属固定剤のみで安定化させる。

・二液処理：重金属固定剤と pH 調整剤を加える。集じん灰から溶出しやすく問題とされている Pb は、溶出液の pH を下げることによって炭酸塩または水酸化物として沈殿すると考えられており（図 4 の溶解度曲線を参照のこと）、この効果を利用する。

1) 試料：A 市内 3 清掃工場（K, S および H）から採取した 3 種の集じん灰を試料とした。焼却炉はいずれも 1 炉 300t/d 規模のストーク式で消石灰吹き込みによる乾式処理を行っている。表 1 に王水分解抽出—原子吸光法による各集じん灰の金属含有量を示す。重金属固定剤：液体有機系キレート剤 A（以下、キレート）を用いた。キレート原液の性状は pH>14.0、密度 1.2g/cm<sup>3</sup>、および TOC（全有機炭素濃度）180g/L であった。pH 調整剤：硫酸バンドを用いた。原液の性状は pH 2.1、密度 1.3g/cm<sup>3</sup>、および硫酸イオン濃度 290g/L であった。

2) 薬剤添加量を決定するための溶出試験：3 工場の試料に対し、一液処理についてはキレート量を変化させて、二液処理についてはキレート量を 0.5%（集じん灰に対する重量比）に固定し硫酸バンドの量を変えて、Pb の埋立判定基準（0.3mg/L）を満足する必要最低限の薬剤添加量を求めた。二液処理のキレート添加量は A 市で実際に行われている処理条件と同じ量とした。はじめに小型ミキサーを用い、所定の量の水および硫酸バンド（二液処理のみ）を合計 35%前後になるように加え 1 分間混練り後、キレートを添加して 2 分間混練を行った。これを 2 日間養生後、溶出試験を行った。溶出試験は液固比 10L/kg、振とう時間 6 時間、振とう回数 200 回/分、ろ過は 1μm グラスファイバーフィルタで行うことが定められている。以上より決定した処理条件および溶出試験結果を表 2 に示す。「水混練り」とは比較のため、水のみで混練りした灰である。

3) カラム通水実験：表 2 に示した 9 種の処理灰を内径 50mm のカラムに 200g ずつ充填した。散水は、カラム上部から蒸留水を毎回 100mL ずつホールピペットを用い、4 日間隔（実験開始～7 回目までは 7 日間隔）で行った。下部から採取した浸出水は 0.45μm メンブランフィルタでろ過後、分析を行った。測定項目は pH、TOC、IC、Cl<sup>-</sup> 等の陰イオン濃度、Pb 等の重金属濃度およびカラム重量とした。またカラムの上下端は常に大気解放とした。

3. 実験結果 実験結果を図 1～3 に示す。横軸は累積通水量であり、2L は充填試料に対して溶出試験と同じ液固比 10L/kg に相当する水量である。pH 変化（図 1）についてみると、実験開始直後はすべての処理灰カラムでいったん低下したが、通水量 500～600mL 以降で、K5 を除き、再上昇または横這いに推移した。K5 については第一回目サンプル（通水量 100mL）で pH12.8 であったが通水量 2L では 10.6 まで低下した。それ以外の水混練り灰および一液処理灰カラムでは pH は 11.5～12.9、二液処理灰カラムでは 8.5～10.8 の範囲にあった。

表 1 集じん灰試料の金属含有量

| 単位:mg/kg |        |        |        |
|----------|--------|--------|--------|
|          | K      | S      | H      |
| Ca       | 102000 | 130000 | 146000 |
| Al       | 86400  | 111000 | 107000 |
| Na       | 38200  | 41700  | 51300  |
| K        | 22400  | 22900  | 27700  |
| Zn       | 16600  | 19900  | 10600  |
| Mg       | 13200  | 14400  | 13600  |
| Fe       | 5770   | 10700  | 6230   |
| Pb       | 3660   | 4840   | 2300   |
| Cu       | 928    | 699    | 643    |
| Mn       | 408    | 547    | 377    |
| Cd       | 193    | 330    | 129    |
| Cr       | 65     | 95     | 82     |
| Ni       | 13     | 20     | 7      |

表 2 カラム充填灰の処理条件および溶出試験結果

|      |       | 処理条件         |              | 溶出試験結果 |              |
|------|-------|--------------|--------------|--------|--------------|
|      |       | キレート剤添加率 [%] | 硫酸バンド添加率 [%] | pH     | Pb濃度 [mg/L]* |
| 水混練り | K0    | 0            | 0            | 11.8   | 85.8         |
|      | S0    | 0            | 0            | 12.2   | 234          |
|      | H0    | 0            | 0            | 12.3   | 298          |
| 一液処理 | K5    | 5            | 0            | 12.2   | <0.002       |
|      | S5    | 5            | 0            | 12.2   | <0.002       |
|      | H3    | 3            | 0            | 12.3   | 0.088        |
| 二液処理 | KSB   | 0.5          | 25           | 10.0   | 0.005        |
|      | SSB** | 0.5          | 20           | 12.0   | 0.44         |
|      | HSB   | 0.5          | 55           | 9.8    | 0.12         |

\* Pb 埋立判定基準：0.3 mg/L

\*\* カラム実験ではキレート剤 0.5%＋硫酸バンド 25%を採用

キーワード：集じん灰、キレート処理、重金属

連絡先 〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目北海道大学工学研究科 廃棄物処理工学分野

TEL:011-706-6830, FAX:011-706-7890, E-mail:sakana@atmos-er.eng.hokudai.ac.jp

Pb 濃度変化（図2）についてみると、二液処理灰カラムでは最大でも 0.56mg/L (SSB) で通水量 500mL 以降は全て定量下限（0.002mg/L）以下となった。それに対し、一液処理灰カラムでは通水量 300~500mL で最大濃度（6.4~34.2mg/L）に達し、その後 K5 については低下したが、S5 および H3 については 1.0mg/L 以上の濃度で横這いに推移した。通水量 2L までの Pb 溶出量を合計し、Pb 含有量に対する割合（溶出率）を計算すると、水混練り灰カラムでは 8.6~15.5%、一液処理灰カラムでは 0.22~2.0%、二液処理灰カラムでは 0.01%以下であった。

TOC（図3）は、一液処理灰カラムでは通水量 400~600mL で最大濃度に達し K5,S5 および H3 でそれぞれ 470, 860 および 700mg/L であったが、その後徐々に低下した。それに対し、水混練り灰および二液処理灰カラムの TOC 濃度は常に低く、最大でも 25mg/L 以下であった。

**4. 考察** 図4に pH に対する実測 Pb 濃度および Pb 溶解度計算値の関係を示す。図の溶解度曲線は炭酸塩または水酸化物としての沈殿を考慮したもので、IC は無機炭素濃度を表す。また、通水量による変化の方向を矢印で示した。この図から、K5 は pH の低下による溶解度の低下に伴い、Pb 濃度も減少したことがわかる。しかしながら溶出試験においては埋立判定基準を満たした処理灰であるにもかかわらず、一液処理灰カラムでの Pb 濃度は常に高い値を維持した。また、二液処理灰カラムでの Pb は通水開始後溶解度に沿って低下し、定量下限以下に達した後は pH がやや再上昇したにもかかわらず検出されなかった。以上のことから、一液処理灰と二液処理灰、さらには溶出試験とカラム実験は、Pb 溶出のメカニズムがそれぞれ異なっていると考えられる。

図3で一液処理灰カラムのみ TOC が高濃度で流出しているが、キレート原液の TOC 濃度は 180g/L と極めて高濃度であること、および水混練り灰の溶出 TOC は 20mg/L 以下と非常に低いことから、キレートの流出が高 TOC の原因と考えられる。したがって、Pb を固定したはずのキレートが何らかの形で流出し続けているために Pb の流出も継続している可能性が考えられる。例えば、キレート-Pb 化合物の低分子化による流出、もしくはキレートと Pb の間の解離定数に従って Pb が徐々に溶出していることなどが考えられるため、キレートの安定性について詳しく検討を重ねる必要がある。一液処理灰カラムにおいて、キレート由来 TOC に対する通水量 2L までの TOC 溶出量の割合を計算したところ、30.4~39.8%に達していた。

## 5. まとめと課題

一液処理灰では継続して Pb の流出が見られたが、その原因は現在検討中である。二液処理では Pb 濃度は検出限界以下まで低下したことから、薬剤処理において pH 調整剤を用いることは有効であると言える。しかしながら、二液処理灰の Pb 溶出は pH に支配されていると考えられるため、酸性雨の影響を考慮し、溶媒を酸性に変更した実験を現在継続中である。

凡例  
(全ての図で共通)

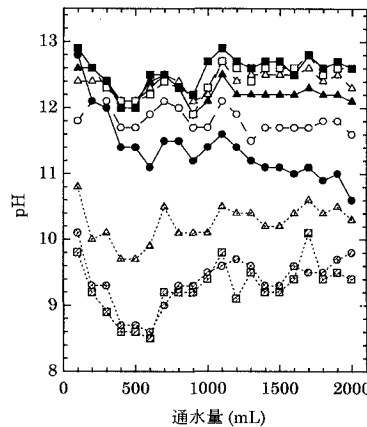


図1 浸出水の pH 変化

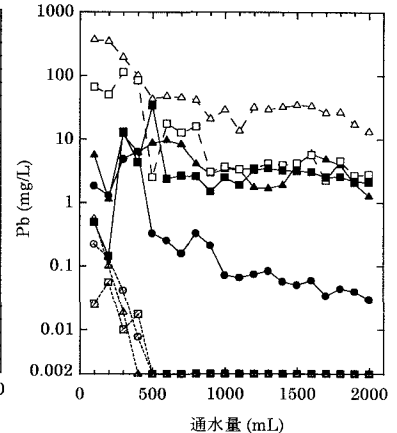


図2 浸出水の Pb 濃度変化

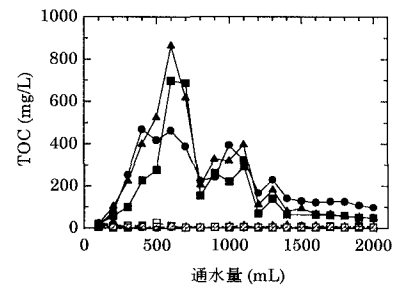


図3 浸出水の TOC 濃度変化

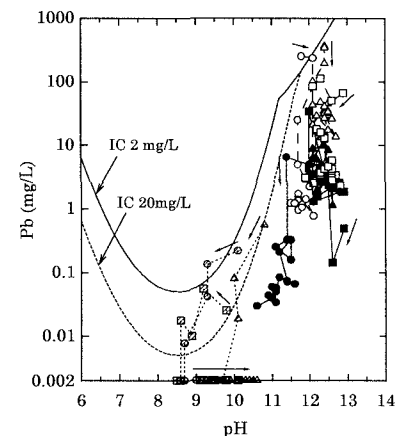


図4 pH と Pb 濃度の関係