

気体置換条件に着目した紫外線照射を用いた鉛不溶化効果の検討

福岡大学大学院 学生会員 ○吉田 英史

福岡大学 工学部 正会員 佐藤 研一 藤川 拓朗

(独)国立環境研究所 正会員 肴倉 宏史

1. はじめに 清掃工場から排出される一般廃棄物焼却残渣（焼却主灰や焼却飛灰）は、高濃度の重金属を含有しているため、キレート処理等を行い処分場で埋立処理されている¹⁾。また近年、スラグのJIS化により焼却残渣を熔融処理し、天然資源に変わる代替材として利用が進められている。しかしながら、これらの処理はいずれもエネルギーコストの負担が大きいのが実情であり、コストを低減した不溶化処理および無害化処理方法の開発が強く求められている。このような中、本研究ではこれまで焼却主灰に紫外線を照射させることで重金属（特に鉛）の不溶化を図る技術開発を行っている²⁾⁴⁾。この技術は、処分場の早期安定化、さらには焼却・熔融等エネルギーコストを削減した天然資源の代替材として有効利用することに寄与できるものと捉えている。

表-1 化学組成

試料名	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	TiO ₂	Cu ₂ O	ZrO ₃	PbO
焼却飛灰	22.3	19.4	16.5	1.8	3.8	6.2	5.6	0.6	0.7	0.1未満	0.1未満	0.1未満

※単位は(%)

いる。これら不溶化のメカニズムを解明するために実験的検討を行った結果、本不溶化メカニズムは光触媒反応と考えられる知見を得た。特にここではセル内の気体の置換条件と試料の影響に着目し、光触媒反応のメカニズム解明に至るまでの検討及び実験結果について報告する。

2. 実験概要 実験に使用した試料は、清掃工場から排出される一般廃棄物焼却飛灰(以下飛灰)である。表-1に使用した飛灰の化学組成を示す。TiO₂と同様に触媒となりうる例えばPbO、ZnO、Fe₂O₃やCu₂Oなどの金属酸化物半導体を含有していることが分かる。排出された焼却残渣の鉛の形態は、図-2に示すような溶解度の高い塩化物(PbCl₂)及び硫酸塩(PbSO₄)あるいは酸化物(PbO または PbO₂)で存在している。ここで紫外線を照射することにより焼却残渣中の金属酸化物半導体が触媒となり、ヒドロキシラジカルやスーパーオキシドイオンを発生させる。その際、Pbは強酸化力により溶解度の低い水酸化物(Pb(OH)₂)あるいは酸化物(PbO または PbO₂)へと形態変化しているものと考えている。本研究では、図-3に示す装置を用い、飛灰を酸素雰囲気下と窒素雰囲気下の置換条件の下で紫外線照射実験を行った。

表-2に実験条件を示す。

2-1. 置換条件の違いによる影響 光触媒反応には、窒素をドーブ(添加)することで、可視光線を吸収できるようになり、電子を励起させるために必要なバンドギャップエネルギーが小さくなるという性質を持っている⁵⁾⁶⁾。このことから、置換条件の違いによる影響を見るために装置内のセルを酸素雰囲気と窒素雰囲気とにそれぞれ置換し、照射実験を行なった。

2-2. 実験手順 試料の設置方法は、紫外線照射装置内のセルに飛灰を3g投入し密閉した後、350nm以上の波長で紫外線照射を行う。所定の日数照射後、セルから試料を取り出しL/S50となるようpH12に調整した溶媒を加え1時間振とうし、ろ過を経て検液を作製した。なお、溶媒のpHを12とした理由は、Pbの溶出しやすい条件下で行うためである。セルの気体置換方法としては、写真-1に示すようにキーワード 紫外線、鉛、焼却飛灰、溶出試験、不溶化

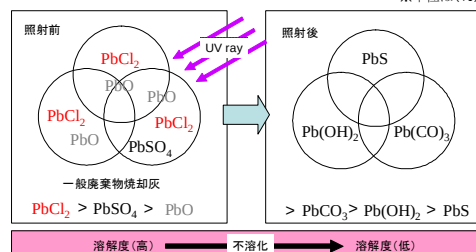


図-2 鉛の溶解度変化の考え方

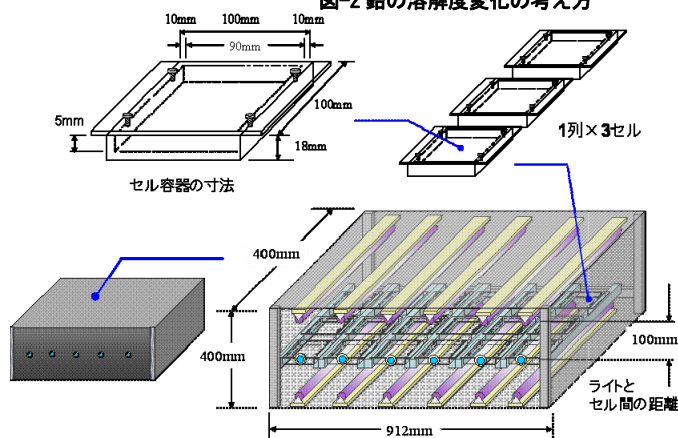


図-3 気体密封型紫外線照射装置



写真-1 ガスバックとセル

セルにチューブを取り付け、ガスバックに各々の気体を注入し密封させてセル内に送るようにした。Pbの不溶化効果の確認には、ICP プラズマ発光分析装置を用いて Pb の溶出濃度の変化に着目した。

3. 実験結果及び考察 図-3～図-5 に照射日数に伴う飛灰の pH

と Eh の関係を示す。いずれの条件においても pH については照射日数に関わらず一定して高いアルカリ性 (pH12～13) を呈していることから、本不溶化技術は炭酸化による不溶化効果でないことが分かる。また、

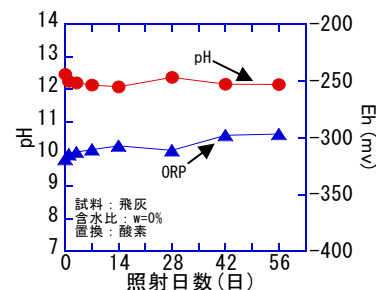


図-3 絶乾状態 (w=0%)・酸素置換 (飛灰)・pH と ORP の関係

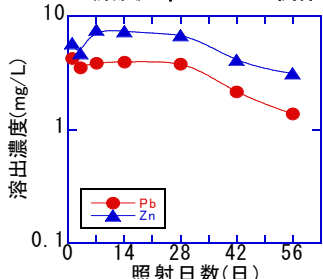


図-6 絶乾状態 (w=0%)・酸素置換 (飛灰)

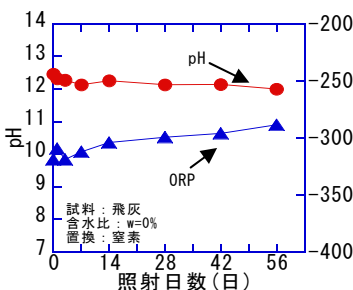


図-4 絶乾状態 (w=0%)・窒素置換 (飛灰)・pH と ORP の関係

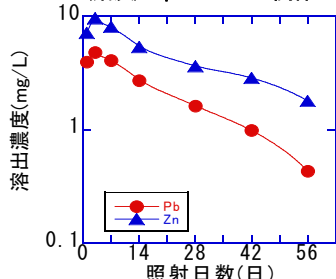


図-7 絶乾状態 (w=0%)・窒素置換 (飛灰)

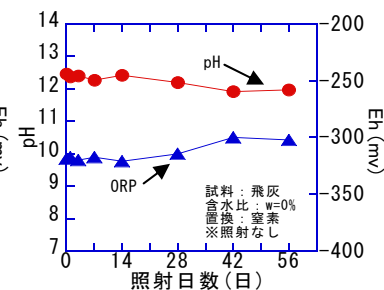


図-5 絶乾状態 (w=0%)・窒素置換 (飛灰)・pH と ORP の関係※照射なし

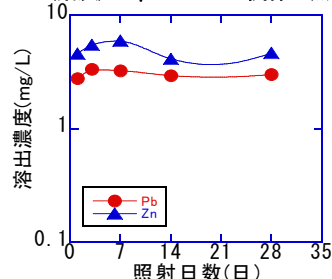


図-8 絶乾状態 (w=0%)・窒素置換 (飛灰)※照射なし

Eh についても pH 同様に変化していないことがわかる。図-6～図-8 に Pb, Zn の溶出濃度の関係を示す(プロットは 3 サンプルの平均値を示している)。図-6 は飛灰を酸素雰囲気中で照射、図-7 は飛灰を窒素雰囲気中で照射させた結果を示している。酸素雰囲気下においては、照射 28 日を経過するあたりから鉛、亜鉛の溶出濃度が漸次低下しているのが分かる。一方、窒素雰囲気下においては、照射 3 日以降から照射日数の増加に伴い鉛、亜鉛の溶出濃度は酸素雰囲気下と比べ顕著に低下していることが分かる。照射 56 日においては、キレート剤等の薬剤を使わずとも鉛においては初期溶出濃度から約 1/10 倍まで低減できる結果を得た。窒素雰囲気下でこのように顕著な溶出濃度の低下が見られた理由は、窒素ドーピングによりバンドギャップエネルギーが小さくなったことに起因していると考えられる。光触媒反応を促進させたものは、飛灰中には触媒となる酸化チタンおよび同程度のバンドギャップエネルギーを有する金属酸化物半導体が含まれており、窒素をドーピングさせることによって、電子を励起させるために必要なバンドギャップエネルギーが小さくなったことが原因と考えられる。酸素雰囲気下においても緩やかな溶出濃度の低下が見られたのは、これまでの研究においても置換条件の有無に関係なく不溶化効果が得られていることを踏まえ、紫外線を照射させることにより光触媒反応が起こったものと捉えている。図-8 に紫外線照射効果を把握するために飛灰を窒素雰囲気下で置換し、紫外線を照射させなかった結果を示す。図-7 の条件と比べてみても多少のばらつきはあるものの、鉛の溶出濃度は照射日数を重ねても初期溶出濃度とほぼ同じ値を示していることがわかる。このことから、飛灰中の鉛の不溶化には、紫外線照射が必要不可欠であり、窒素ドーピングを行うことで不溶化効果を促進させることが判明した。以上の結果より、本不溶化効果は光触媒反応による効果と考えられる。

4. まとめ 紫外線照射による焼却残渣中の鉛の不溶化メカニズムは、酸素雰囲気下と比べ窒素雰囲気下で顕著な溶出濃度の低下が得られたことから、光触媒反応によるものと考えられる。なお、触媒となる金属酸化物半導体の特定、短い時間で不溶化を図る技術の開発には、今後更なる検討が必要である。

参考文献 参考文献 1) 山本ら：飛灰の液体キレート剤による鉛安定化機構，第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集，pp.892-894，2000。2) 溝田ら：光エネルギーを用いた一般廃棄物焼却灰の安定化技術に関する研究，第7回環境地盤工学シンポジウム発表論文集，pp.53-58，2007。3) 藤川ら：紫外線照射による一般廃棄物焼却灰の重金属不溶化技術の開発，第43回地盤工学研究発表会講演概要集，pp.2008。4) 藤川ら：紫外線照射による一般廃棄物焼却灰に含有される鉛の不溶化メカニズムの検討，第20回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集，pp.359-360，2009。5) 佐藤しんり：図解雑学光触媒，ナツメ社，2004。6) 例えば 酒谷ら：可視光応答型酸化チタン光触媒の開発，会報光触媒，第7回シンポジウム：光触媒反応の最近の展開，pp.106-107，2000。

表-2 実験条件

試料	L/S	振とう時間	設定pH	含水状態	置換条件	紫外線波長	1回のサンプル数	照射日数
飛灰	50	6	12	乾灰	酸素 窒素	UVA	3	1 3 7 14 28 42 56