

紫外線照射による鉛不溶化効果に及ぼす酸素・窒素置換の影響

福岡大学 工学部

福岡大学 工学部

(独) 国立環境研究所

学生会員 吉田英史

正会員 佐藤研一 藤川拓朗

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溶融処理し、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。そのような中、本研究ではこれまでに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⁾。これまでの研究成果を図-1、図-2に示す。紫外線の照射に伴いPbの溶出濃度が低下していることが分かる。これら不溶化のメカニズムを解明するためにこれまで実験的検討を行ってきた。その結果、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。本報告では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。

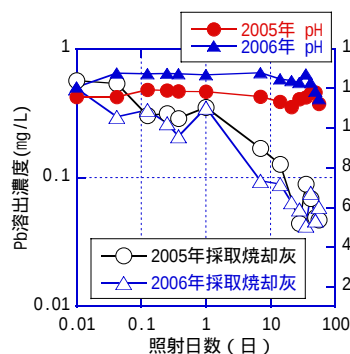


図-1 赤・紫外線照射装置による研究成果

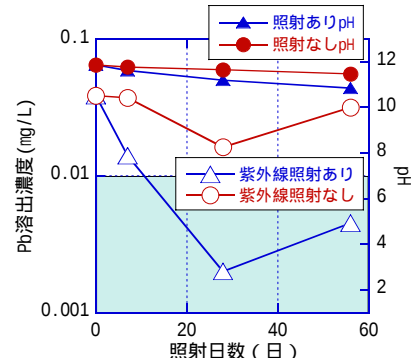


図-2 小型紫外線照射装置による研究成果

表-1 溶出条件

試料	L/S	振とう時間	設定pH
主灰A	10	6	12
主灰B			
飛灰	50	1	

表-2 照射条件

試料	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
主灰A	乾灰	酸素	UVA	3	1
主灰B		窒素			3
飛灰		窒素			7
					14
					28
					42
					56

2. 実験概要 本研究で捉える光触媒反応による不溶化イメージを図-3に示す。排出された焼却灰の鉛の形態は、溶解度の高い塩化物(PbCl_2)及び硫酸塩(PbSO_4)あるいは酸化物(PbO または PbO_2)で存在しており、紫外線を照射することで焼却灰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。

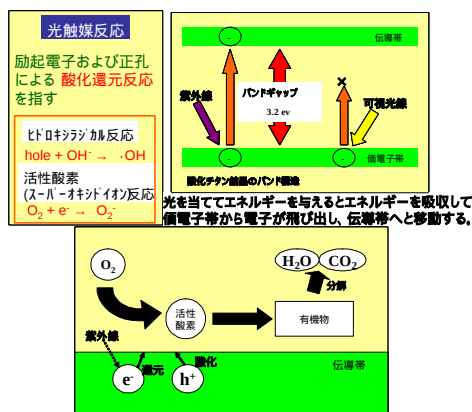


図-3 光触媒反応による不溶化イメージ

その強酸化力により溶解度の低い水酸化物($\text{Pb}(\text{OH})_2$)あるいは酸化物(PbO または PbO_2)へと形態変化しているものと考えられる。本研究では、焼却主灰及び飛灰に2種類の焼却残渣を用いて酸素雰囲気下と窒素雰囲気下の置換条件の下で紫外線を照射できる新しい装置(図-5)を用いて照射実験を行った。表-1は溶出条件、表-2は照射条件を示している。

2-1 置換条件の違いによる影響

光触媒反応には、窒素をドープすることで、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⁾。図-4に窒素ドープのイメージを示す。このことから、置

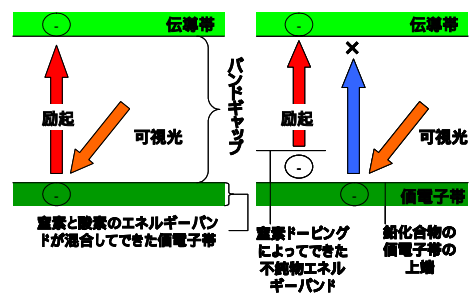


図-4 窒素ドープのイメージ

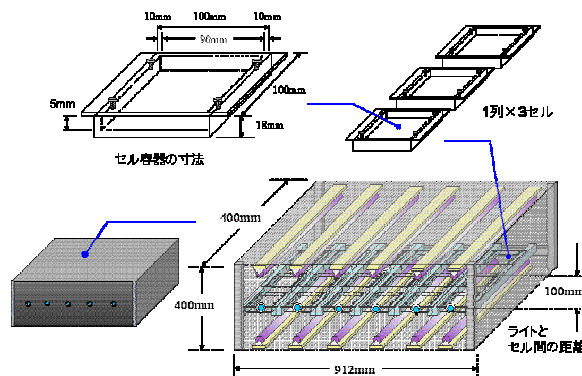


図-5 気体密封型紫外線照射装置

換条件の違いによる影響を見るため図-5 に示す装置を用いてセル内を酸素雰囲気と窒素雰囲気それぞれに置き換え、照射実験を行なった。

2-2 実験手順 試料の設置方法は、図-5 に示す紫外線照射装置を用い、1つのセル内に2mm以下の焼却灰を15g、飛灰を3gそれぞれ投入し密閉した後、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焼却主灰はL/S10、飛灰はL/S50となるようpH12に調整した溶媒を加え6時間振とうし、ろ過、遠心分離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。置換方法としては、セルにチューブを取り付け、ガスバックに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、環告46号法を用いてPbの溶出濃度の変化に着目し分析にはICPプラズマ発光分析装置を使用した。

3. 実験結果及び考察(置換条件の違いによる影響) 図-5～図-7に照射日数に伴う焼却残渣中のPbの溶出濃度とpH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-5は飛灰を酸素雰囲気中で照射、図-6は飛灰を窒素雰囲気中で照射させた結果を示している。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明らかである。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の溶出濃度が漸次低下しているのが分かる。さらに、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焼却残渣の埋立基準値である0.3mg/l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、窒素ドープ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。上述したように、酸化チタン等の酸素が存在している箇所に窒素をドープさせることで光触媒反応を促進出来ることが明らかにされており、焼却灰においても、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いる⁴⁾ことから、これらに窒素をドープさせることで、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り光触媒反応を促進させたものと考えられる。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溶に関係なく不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緩やかに起こったものと捉えている。

図-7に焼却主灰を用いた酸素雰囲気下での照射実験結果を示す。分析結果に多少のばらつきがあるものの、照射日数の増加に伴い鉛の溶出濃度は低下傾向にあることが分かる。今後、飛灰と同様に窒素雰囲気下での照射実験を行なっていく予定である。

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、光触媒反応による不溶化効果と考えられる。なお、触媒となる金属酸化物半導体の特定と短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 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，4，51，2001.

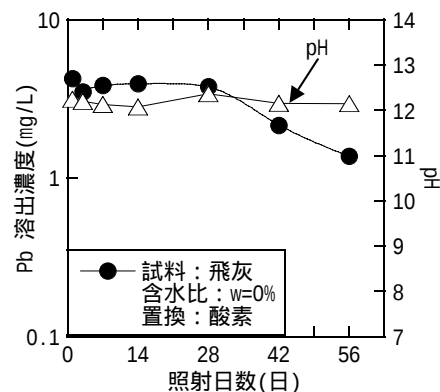


図-5 絶乾状態 (w=0%)・酸素置換 (飛灰)

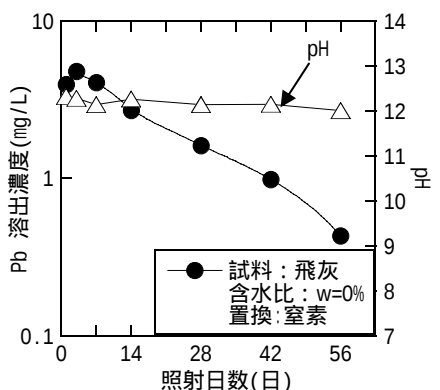


図-6 絶乾状態 (w=0%)・窒素置換 (飛灰)

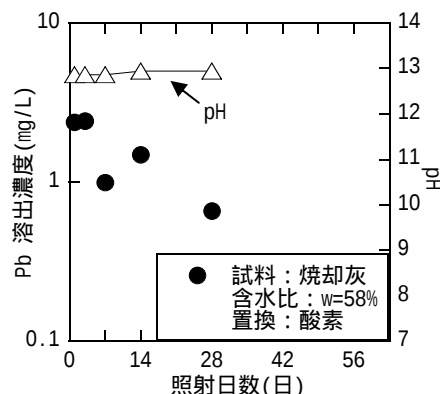


図-7 含水状態 (w=58%)・酸素置換 (焼却主灰)