

都市ごみ焼却飛灰中の重金属の化学形態および溶出の pH 依存性に関する基礎研究

九州大学大学院工学府 学生会員 ○叶 琢磨
九州大学大学院工学研究院 正会員 高橋 文武
" フェロー会員 島岡 隆行

1. はじめに

廃棄物の焼却や溶融により発生する飛灰には、有害性重金属が高濃度に含有されている。これらの飛灰は「廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行規則」により特別管理廃棄物に指定されており、同法律において指定された中間処理による不溶化処理が義務付けられている。しかし、法律において規定されている中間処理技術であるにも関わらず、中間処理された飛灰から重金属が基準値以上の濃度で溶出した事例が報告されている¹⁾。これらの事実を踏まえ、飛灰の不溶化処理において、より確実な処理技術の開発と確立が必要である。

本研究では、飛灰からの重金属の溶出挙動を決定づける重金属の化合形態と pH の影響に着目した。重金属の溶出挙動は、重金属の化合形態と pH に相互的かつ密接に関与しているため、両者の影響を同時に把握することは、重金属の溶出挙動の理解に不可欠である。そこで、pH 依存性試験と逐次抽出法を併用することで、重金属の溶出挙動に及ぼす重金属の化合形態と pH の影響を検討することにした。

2. 実験概要

2-1 試料：S 清掃工場(ストーカ炉, 250t/日 × 3 炉)のバグフィルタで捕集され、都市ごみ焼却飛灰の不溶化処理施設(キレート処理, 2 軸混練機)においてキレート処理前後の飛灰 2 種類(原灰と処理灰)を採取し、実験に供した。2 種類の飛灰中の重金属含有量を表 1 に示す。

2-2 pH 依存性試験：2 種類の飛灰と純水を 1:10 (=L/S 10) で混合したものを微量滴定装置により、1M HNO₃ および 1M NaOH の溶液を用いて所定の pH に固定しながらスターラで 6h 攪拌を行った。その後、0.45μm のメンブレンフィルターを用いてろ過し、そのろ液を検液とした。検液は ICP-AES (島津製作所, ICPS-7000) により Zn, Cd, Pb および Cu の濃度測定を行った。

2-3 逐次抽出法：図 1 に示す Tessier らの提案した逐次抽出法の変法²⁾に準拠し、各元素の水溶態、酢酸アンモニウム抽出態、炭酸塩態、酸化物態、有機物/硫化物態、残留物態を求めた。実験には原灰、処理灰および pH 依存性試験における pH4, 7 および 12 のろ過残渣を試料として用いた。

3. 結果および考察

3-1 pH 依存性試験における各重金属類の溶出挙動の確認：Zn, Cd, Pb および Cu の pH 依存性試験の結果を図 2 に示す。Zn および Pb は両性金属であり、その溶出特性を良く示す結果が得られ、pH10 付近を境に酸性側およびアルカリ側において溶出量が増加する傾向が認められた。処理灰に関しては、Pb はいずれの pH においても原灰より溶出量が低減される結果となった。Zn は概ね処理灰での溶出量が低減されているものの、pH12 では処理灰の溶出量が大きくなる結果となった。次に Cd は陽性の元素であり、実験結果もその特徴を顕著に表す結果が得られ、pH が 10 より大きいアルカリ側では微量な溶出に対し、pH が 10 より小さくなると溶出量が増加する傾向が認められた。Pb と同様にいずれの pH においても処理灰の溶出量が低減されていた。Cu は両性元素であるが、実験結果は異なる結果を示した。原灰は、pH の増加に伴い溶出量が減少する傾向を示した。アルカリ域において、より細かく pH を設定し測定することが必要である。処理灰に関しては、pH と溶出量との間に関連性が確認されなかった。しかし、Pb および Cd と同様にいずれの pH においても処理灰の溶出量が低減されていた。

3-2 逐次抽出法における Cd の化合形態の把握：原灰、処理灰および pH 依存性試験 (pH4, 7 および 12) の残渣試料中の Cd の存在形態別割合を図 3 に示す。縦軸は Cd の水溶態、酢酸アンモニウム抽出態、炭酸塩態、酸化物態、有機物/硫化物態および残留物態の抽出量を 100% としたときの各形態の抽出割合を表している。また、残渣試料については、pH 依存性試験での溶出量を含め 100% としたときの各形態の抽出割合を表している。まず、原灰の結果について見てみると、

表 1 飛灰中の重金属含有量

(単位: mg/kg)				
fly ash	Zn	Cd	Pb	Cu
原灰	20866	197	4914	1088
処理灰	18331	182	3885	915

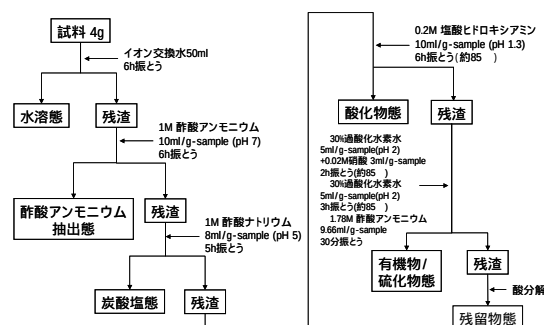


図 1 逐次抽出法のフローチャート

水溶態はほとんど抽出されず, 酢酸アンモニウム抽出態として約 82% が抽出された。Cd は主に酢酸アンモニウム抽出態で抽出され, 炭酸塩態と酸化物態を合わせると約 90% 以上が抽出された。有機物態および残留物態はほとんど抽出されず, 高岡らの結果³⁾と一致する。以上から原灰中 Cd の大部分は溶出されやすい化合形態で存在していることが示唆された。一方, 処理灰は, 酢酸アンモニウム抽出態において約 44% と最も多く抽出された。しかし, 環境中での移動性が低く⁴⁾比較的溶解しにくい酸化物態, 有機物態および残留物態の 3 形態で全体の約 45% を占めていた。これは, キレート剤が錯体を形成し Cd が不溶化した⁴⁾ことが原因の一つだと考えられる。酸化物態が大きく増加した原因についてはさらなる検討が必要だと思われる。図 3 より, 原灰は pH4 において, 約 90% の Cd が溶出した。原灰で多く抽出された酢酸アンモニウム抽出態は, pH4 の条件で大部分が溶出していることが示唆された。しかし, 原灰の pH4 の残渣試料中から酢酸アンモニウム抽出態が微量ながら抽出されているため, 酢酸アンモニウム抽出態の全量は溶出していないと考えられる。これに対して処理灰では約 25% の Cd が溶出し, 炭酸塩態の抽出割合のみ原灰に比べて増加しており, pH 依存性試験の間に Cd が形態変化していることが示唆された。また pH7 および pH12 の pH 条件では, pH 依存性試験での溶出量の変化に伴い Cd の各化合形態の占める割合が変化したことが確認された。今後は()原灰および処理灰の全抽出量と各 pH 条件での溶出量と残渣試料の全抽出量の総和を合わせる, () pH 依存性試験の間に起こる重金属の形態変化を考慮することで, 各化合形態の変化量を定量的に把握することを考えている。これにより pH 依存性試験による様々な pH での重金属の溶出量を各化合形態別に分類する。これにより, あらゆる pH 条件において重金属の溶解しやすい化合形態および溶解しにくい化合形態を定量的に把握することを目指す。この成果を基に飛灰の不溶化処理への考察を行うと共に, 新たな不溶化処理への戦略を立てることが出来ると考えている。

4. まとめ

都市ごみ焼却飛灰 2 種に対して, pH 依存性試験および逐次抽出法を併用することで以下の知見を得た。

(1)pH 依存性試験の結果, Zn および Pb は両性金属の特徴を良く表し, Cd は陽性元素の特徴を良く表す結果となった。また, キレート処理により, 概ね処理灰の重金属の溶出量が低減することが確認された。(2)逐次抽出法により原灰, 処理灰および pH 依存性試験による pH4, 7 および 12 でのろ過残渣試料の Cd の存在形態別割合を求めた。その結果, 原灰中の Cd は非常に溶出されやすい化合形態で存在しているが, キレート処理により溶出しにくい化合形態に形態変化したことが示唆された。また, 全体の抽出量のマスバランスと pH 依存性試験の間に起こる重金属の化合形態の変化に考慮することで, 様々な pH での重金属の溶出量を各化合形態別に分類することが出来ると考えられる。

<参考文献>

- 1) 斎倉ら: 有機溶媒抽出法によるキレート処理飛灰中重金属形態変化の解明, 第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.882-884, 2003
- 2) 高岡ら: 飛灰中重金属に対する逐次抽出法の確立, 第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.848-850, 2003
- 3) 高岡ら: 飛灰中カドミウムの逐次抽出法による化合形態の分析, 第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.804-806, 2006
- 4) 鈴木ら: キレート・セメント併用処理溶融飛灰からの重金属溶出特性, 環境科学会誌 18(6), pp.647-658, 2005

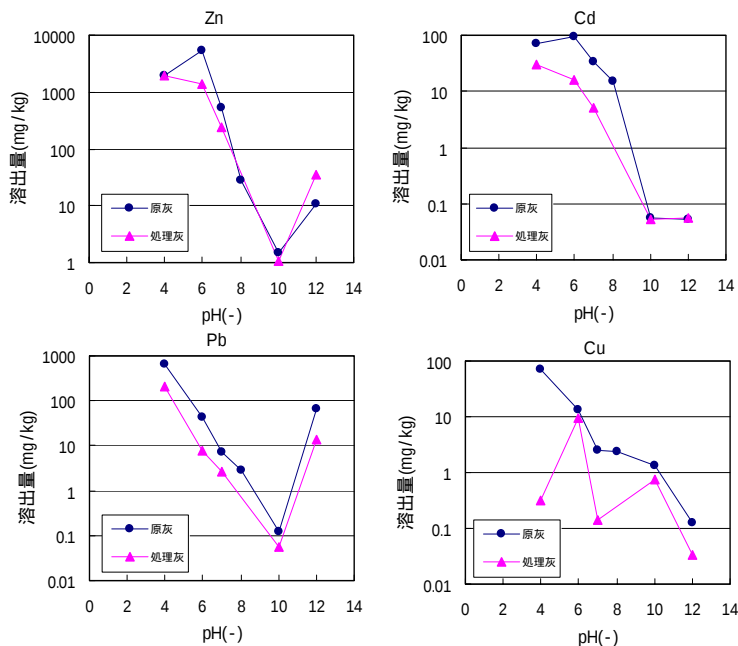


図 2 各重金属の pH 依存性試験結果

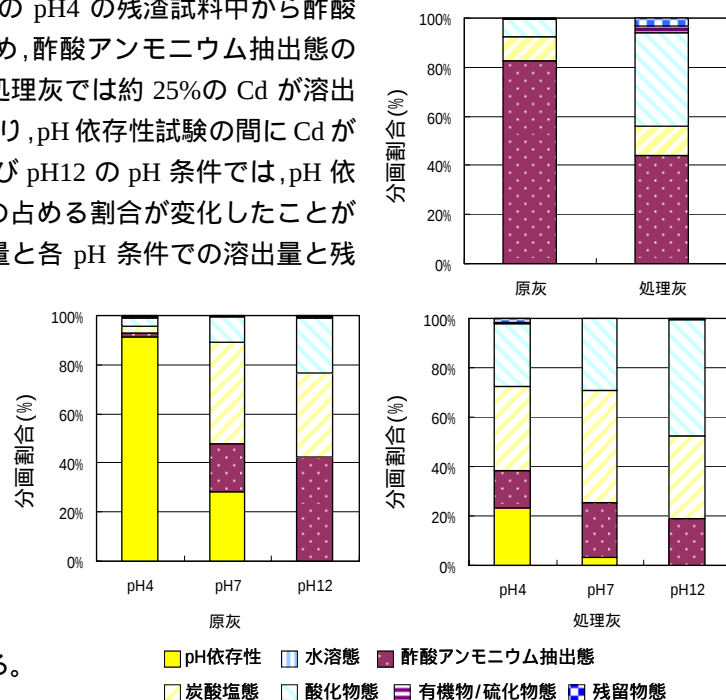


図 3 原灰, 処理灰および残渣性試料に対する Cd の逐次抽出結果