

紫外線照射による一般廃棄物焼却残渣中の鉛不溶化効果に寄与する触媒の同定

福岡大学工学部 学生会員 隈本祥多

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 藤森 崇

1. はじめに 一般廃棄物焼却残渣には高濃度の重金属が含有されているため、最終処分場に埋立処理されるのが一般的である。しかしながら近年、最終処分場が逼迫している社会情勢を鑑み、これら焼却残渣中の重金属の安定化(不溶化)及び無害化を図り、有効利用を行う研究が行なわれている¹⁾。焼却残渣を安定化させる手法にはエージング処理、キレート処理などの様々な方法があるが、安全性、経済性等において課題も残されており、より良い安定化処理及び資源化処理方法の開発が求められている²⁾。そのような中、本研究ではこれまでに一般廃棄物焼却主灰(以後、焼却主灰)や一般廃棄物焼却飛灰(以後、焼却飛灰)に紫外線を照射させることにより重金属(特に鉛)の溶出濃度の低減化が可能であることを明らかにしており、そのメカニズムは光触媒反応によるものであると考えている³⁾。本報告では鉛を不溶化させる触媒を同定する一連のアプローチについて報告する。

2. 実験概要 先述したように、本研究の不溶化のメカニズムは光触媒反応であると考えている。光触媒とは光が当たると触媒となる物質であり、他の物質の反応を促進させるが、自らは変化しないといった特徴を持つ⁴⁾。図-1に光触媒による不溶化効果のイメージを示す。図に示したように光触媒反応とは光(紫外線)のエネルギーを受けることにより、触媒と成り得る金属酸化物半導体の内部で励起電子と正孔が酸化還元反応を起こすことをいう⁵⁾。本研究では触媒が溶出濃度に与える影響について検討した。図-2に本実験で用いた紫外線照射装置を示す。この装置はセル内を任意のガス雰囲気下に置換することが可能であり、セル内に満遍なく紫外線を照射することが可能といった特徴を有している。なお、実験にはセル内を窒素で置換し、ピーク波長352nmを効率的に照射する紫外線ランプを用いて照射実験を行っている。

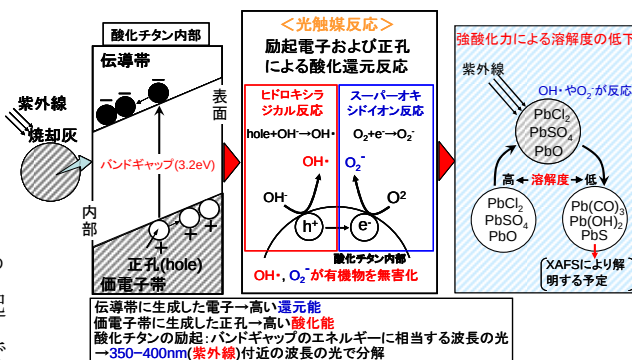


図-1 光触媒反応の不溶化効果のイメージ

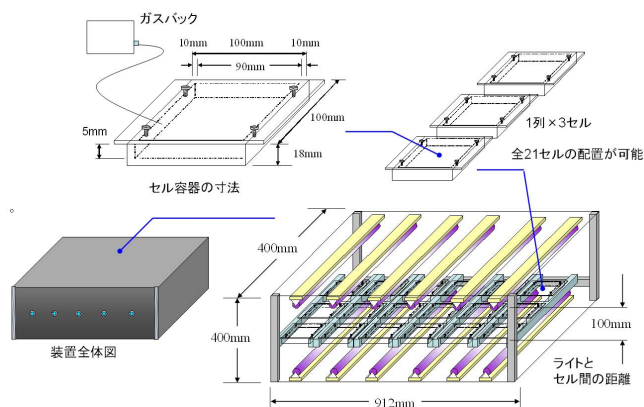


図-2 気体封入型紫外線照射装置

2-1 鉛を不溶化させる触媒の同定 表-1に触媒と成り得る主な半導体のバンドギャップエネルギー⁴⁾、表-2に本実験に用いた焼却飛灰及び熔融飛灰の化学組成を示す。表-1、表-2から焼却飛灰中には酸化チタン(TiO₂)や酸化亜鉛(ZnO)などの光触媒になり得る物質が複数種含まれていることが分かる。本実験では触媒を同定するため、最も触媒になりやすいとされる酸化チタン(アナタース型)を含有していない熔融飛灰を用いた比較実

表-1 主な半導体のバンドギャップ(単位: eV)⁴⁾

シリコン	Si	1.1	酸化チタン(ルチル)	TiO ₂	3
ガリウムヒ素	GaAs	1.4	酸化チタン(アナタース)	TiO ₂	3.2
セレン化カドミウム	CdSe	1.7	チタン酸ストロチウム	SrTiO ₃	3.2
酸化鉄	Fe ₂ O ₃	2.2	酸化亜鉛	ZnO	3.2
硫化カドミウム	CdS	2.4	タンタル酸カリウム	KTaO ₃	3.5
酸化タングステン	WO ₃	2.7	酸化スズ	SnO ₂	3.6

表-3 飛灰に触媒を置換した場合の実験条件

試料	触媒	触媒置換率(%)	置換条件	紫外線波長	L/S	1回のサンプル数	照射日数	pH	振とう時間
飛灰	酸化チタン	10	N ₂	UVA	50	3	3, 7, 14, 28, 42, 56	12	1
	酸化亜鉛	50							

験を行うとともに、酸化チタンや酸化チタンと同じバンドギャップエネルギー(3.2eV)を持つ酸化亜鉛を焼却飛灰に添加させ、不溶化効果の比較を行った。

表-2 焼却飛灰及び熔融飛灰の化学組成

分析対象	焼却飛灰(%)	熔融飛灰(%)
SiO ₂	22.3	0.5
CaO	19.4	24.1
Al ₂ O ₃	16.5	0.6
MgO	1.8	0.6
MgO	3.8	0.2
Na ₂ O	6.2	13.1
K ₂ O	5.6	8.9
ZnO	0.6	1.9
TiO ₂	0.7	0.1未満
Cu ₂ O	0.1未満	0.7
ZrO ₂	0.1未満	0.1未満
PbO	0.1未満	0.4

2-2 実験手順 図-2 に示す 1 つのセル内に試料(焼却飛灰または溶融飛灰)3g を薄く敷き装置に設置する。その後、表-3 に示す条件において所定の日数照射した後に試料を取り出し、鉛が溶出しやすいアルカリ環境下に溶媒を調整し、1 時間振とうする。その後、ろ過を行って検体を作製し、ICP プラズマ発光分析装置を用いて鉛を定量した。ここで、表中の触媒置換率とは焼却飛灰の乾燥重量に対し、金属酸化物半導体(酸化チタンまたは酸化亜鉛)を 10%及び 50%置換させることを意味している。

3. 実験結果及び考察 表-4 に各照射実験結果における最終 pH を示す。最終 pH は全て高アルカリ環境下にあり、炭酸化による鉛の溶出濃度の低下は起こりにくい状況であることが分かる。図-3 に焼却飛灰を用いた照射実験結果を示す。紫外線を照射することにより酸化チタンを含有する焼却飛灰では、照射日数とともに鉛の溶出濃度が低下していることが分かる。これに対し、図-4 に示すように、酸化チタンを含有していない溶融飛灰においては、照射日数の増加にも関わらず、鉛の溶出濃度の低下は見られず一定した値を示している。このことから酸化チタンを含有しているか否かが溶出濃度の低下に大きく関わっているのではないかと推測でき、酸化チタンが不溶化効果に与える影響は大きいと考えられる。次に、図-5 に焼却飛灰に酸化チタンを 10%及び 50%置換させて行った実験結果を、図-6 には焼却飛灰に酸化亜鉛を置換させて行った実験結果を示す。なお置換率が異なると液固比も異なるため溶出濃度に差が生じる。そのためここでは、溶出濃度の低下率に着目して比較するため、両者をそれぞれ初期値(照射 0 日)の溶出濃度で正規化した結果を示している。酸化チタンについて見ると、いずれの置換率においても照射日数の増加に伴い、鉛の溶出濃度は低下することが分かる。さらにその低下率は置換率が高くなるほど顕著であることが分かる。一方、酸化亜鉛について見ると、いずれの置換率においても照射日数の増加に伴う鉛の溶出濃度の低下は見られないことが分かる。このことから、酸化亜鉛に比べ酸化チタンの方が触媒として不溶化効果に与える影響が大きいと考えられる。

4. まとめ 1) 酸化チタンを含有する焼却飛灰は、紫外線照射に伴い鉛の不溶化効果が得られ、酸化チタンを含有しない溶融飛灰では、鉛の不溶化効果は得られない。2) 酸化チタンを焼却飛灰中に置換させることにより鉛の溶出濃度の低下が見られ、その低下率は酸化チタンの置換率が高いほど顕著である。以上の結果から、紫外線照射による一般廃棄物焼却残渣中の鉛の不溶化効果には酸化チタンが触媒として作用している可能性が高いと考えられる。

参考文献 1) 山本ら:飛灰の液体キレー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, pp892-894, 2000. 2) 清水ら:炭酸ガス中和処理による焼却灰からの重金属溶出抑制に関する研究,第 10 回廃棄物学会研究発表会論文集, pp.497-499, 1999. 3) 例えば吉田ら:紫外線照射による一般廃棄物焼却飛灰中の鉛の不溶化とその化学形態変化,第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp.391-392, 2010. 4) 佐藤しんり,図解雑学光触媒,ナツメ社,2004. 5) 吉田隆,最新光触媒技術,エヌ・ティー・エス,2000.

表-4 各実験結果における最終 pH

照射日数 (日)	pH					
	溶融 飛灰	焼却 飛灰	飛灰+TiO ₂		飛灰+ZnO	
			触媒置換率(%)		触媒置換率(%)	
			10	50	10	50
0	12.45	12.32	12.38	12.26	12.43	12.34
3	12.42	12.28	12.20	12.33	12.46	12.47
7	12.45	12.13	12.37	12.38	12.34	12.30
14	12.41	12.26	—	—	—	—
28	12.38	12.14	12.37	12.17	12.44	12.43
42	12.49	12.14	—	—	12.33	12.25
56	12.68	12.01	12.33	12.23	—	—

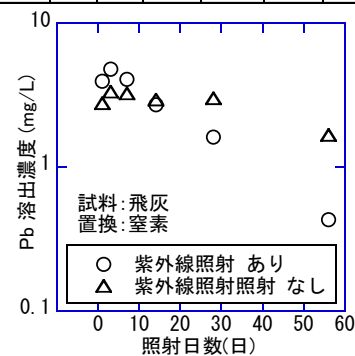


図-3 焼却飛灰を用いた照射実験結果

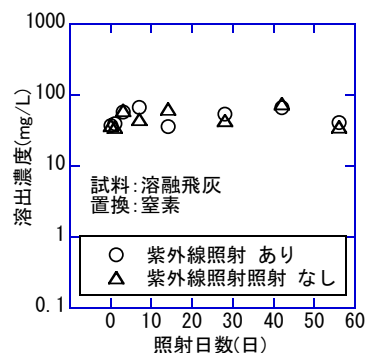


図-4 溶融飛灰を用いた照射実験結果

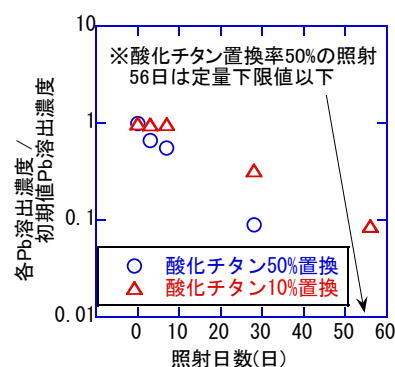


図-5 酸化チタンを用いた低減効果

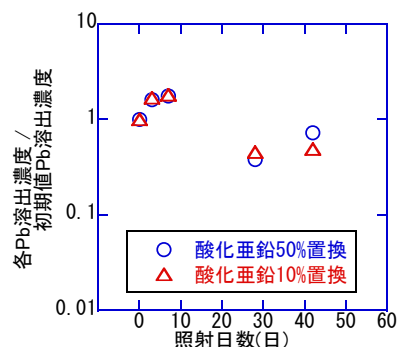


図-6 酸化亜鉛を用いた低減効果