

飛灰中に存在する重金属の抽出に関する一考察

九州大学 学生会員
正会員
フェロー会員

○村上 考輝
高橋 史武
島岡 隆行

1. はじめに

一般廃棄物を焼却処分する過程で発生する飛灰には、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確立された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、飛灰に含まれる重金属の化学形態と溶出挙動を明らかにすることを目標に、本稿では飛灰中の重金属分析における抽出処理の不確実性について検討をおこなった。

2. 実験概要

2-1 試料 清掃工場内（ストーカ炉、250 t/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、原灰を実験に供した。

2-2 酸抽出による全分解 原灰 5g に硝酸 15ml を加え 200ml まで超純水で定容し時計皿を乗せ、定期的にかき混ぜつつ 3 時間加熱する。次に塩酸を 6ml 加え、時計皿を乗せさらに 15 時間加熱する。その後、時計皿をはずし液量が 100ml 以下になるまで減らしたところで過酸化水素水を 10ml 加え加熱する。液量が十分に減ったところで自然ろ過し 100ml に定容した。

2-3 逐次抽出法 図 1 に示すように 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、有機物態、残留物態を求めた。実験には原灰を試料として用いた。

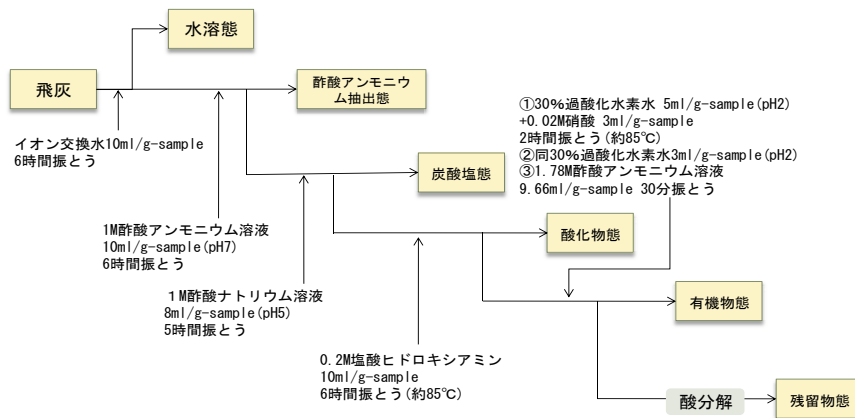


図 1 逐次抽出のフローチャート

表 1 CV(変動係数)

Cd	0.51	Cr	0.20
Cu	0.79	Fe	0.50
Mn	0.11	Mo	0.04
Pb	0.44	Sb	0.13
		Zn	0.49

3. 実験結果および考察

酸抽出を行い飛灰中の 9 元素 (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, Sb, Zn) について ICP-OES (SII ナノテクノロジー, SPS-5510)

により濃度測定を行った。サンプル数は 8 であり、元素ごとに平均と標準偏差をもとめ図 2 に表した。個々のデータの値が大きい（平均値が大きい）ものが標準偏差の値が大きくなる可能性が高いため CV（変動係数）を求め表 1 に示す。結果として標準偏差、変動係数が大きく、その抽出された濃度の信頼性欠けると判断されるものもあらわれた。そこで次に、実験に慣れた者と慣れていない者とでランダムに分けた各 3 サンプルを酸抽出し重金属含有量の違いを確かめることとした。その結果を図 3 に示す。1~3 が慣れていない者、4~6 が慣れた者のおこなった結果である。この実験の前提条件として、同試料をランダムに分けて用いたため試料の不均一性はないものと考えることができる。

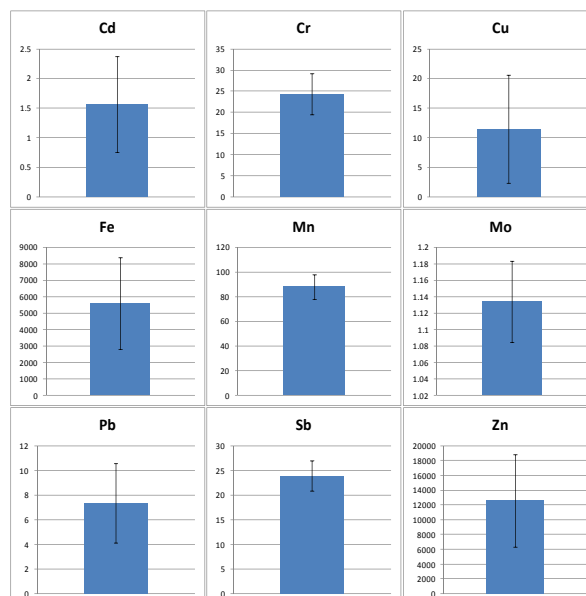


図 2 各元素の濃度平均と標準偏差(単位:mg/kg)

この結果より、一人ずつの溶出量にばらつきがみられることが確認された。さらに実験に慣れた者と慣れていない者との溶出量にも大きな差が出ていることも確認された。ここで、あらかじめおこなっていた予備実験よりリチウムの飛灰中の含有量が少ないことを確認している。そこで、この酸抽出をおこなう際にリチウムを加えておき飛灰中に存在する重金属の回収率がどれほどであるのか測定した。慣れていない者のおこなった分の回収率は15.7%であり、実験に慣れた者がおこなった分の結果は68.3%であった。酸抽出が不十分であることが回収率より示された。酸抽出回収率が少なかった原因として、今回酸抽出に用いた試料の量が多すぎたためにうまく抽出をおこなうことができなかったのでは考えられる。次に、原灰を用いて逐次抽出法をおこなった結果と回収率68.3%であった酸抽出による結果を0.683で割り補正をかけた結果を比較した。その比較を図4に示す。1~2が逐次抽出法の結果、3が酸抽出の結果であり、ほとんどの元素で近い値を得られることができた。逐次抽出法は図1にも示してある通り6段階に分けて様々な溶媒を用いて抽出作業をおこなっている。そのため1回の抽出でうまく溶出されなかった重金属をその後の段階で抽出できたことが要因であると考えられる。よって、補正をかけた酸抽出の結果と逐次抽出の結果が近い値になったことはこれが飛灰中の重金属の含有量に近い値であることを示していると考えられる。溶出量に大幅な違いのある元素としてCu、Pbは逐次抽出法の方が酸抽出よりも大きい値を示し、例えばPbでは硫酸鉛として沈澱しているPbを酸抽出では抽出しきれなかったことが原因と考えられる。反対にSbでは酸抽出のほうが逐次抽出よりも大きな値を示した。これは逐次抽出法ではSbの抽出に問題があると考えられ今後の検討が必要である。これらの結果から、逐次抽出法が酸抽出と比較して飛灰に含まれる重金属の有効な抽出手段であるということが確認され、またリチウムのような含有量の少ない元素を用いての回収率を確認することの有用性が確認された。今後はこれらから、逐次抽出法を複数回おこなうことでより正確な重金属の含有量を把握することと、逐次抽出法を用い原灰と処理灰の溶出挙動を調べることで、飛灰からの重金属の化学形態による溶出特性に関する実験・考察を進める予定である。

4. まとめ

飛灰に含まれる有害重金属の含有量とその溶出特性を把握するために酸抽出と逐次抽出をおこなうことで適当な手段を検討したことによって以下の知見を得た。(1)酸抽出による全分解は多くの元素において変動係数が大きくなる結果となった。(2)試料の不均一性という原因を排除した場合であっても、酸抽出による全分解ではデータのばらつきや溶出量の不十分なデータが得られる結果となり、用いる試料の量などの条件の検討により十分な酸抽出条件を良く選び出す必要がある。(3)酸抽出による全分解と比較することで、飛灰中の重金属を十分に抽出する手段として逐次抽出法が有効なことが確認された。

<参考文献>

- 1) 肴倉ら：有機物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

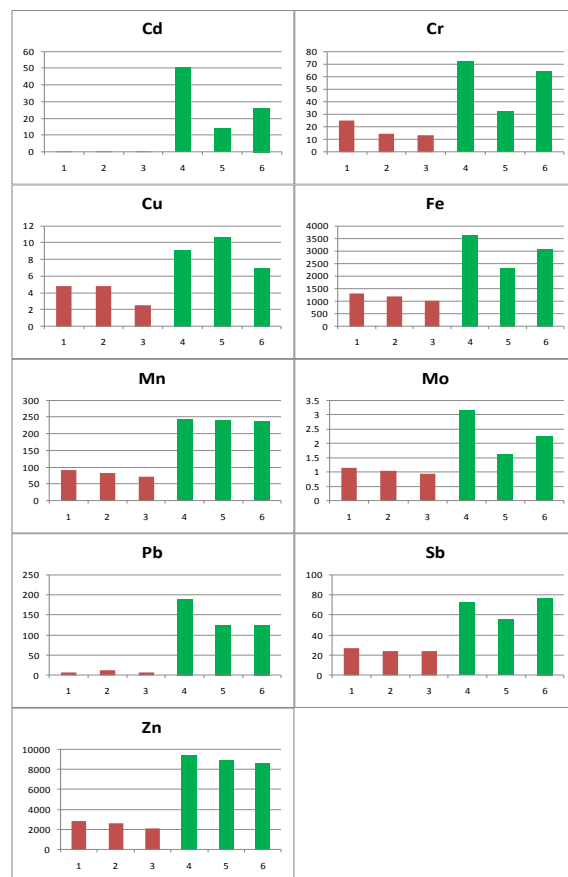
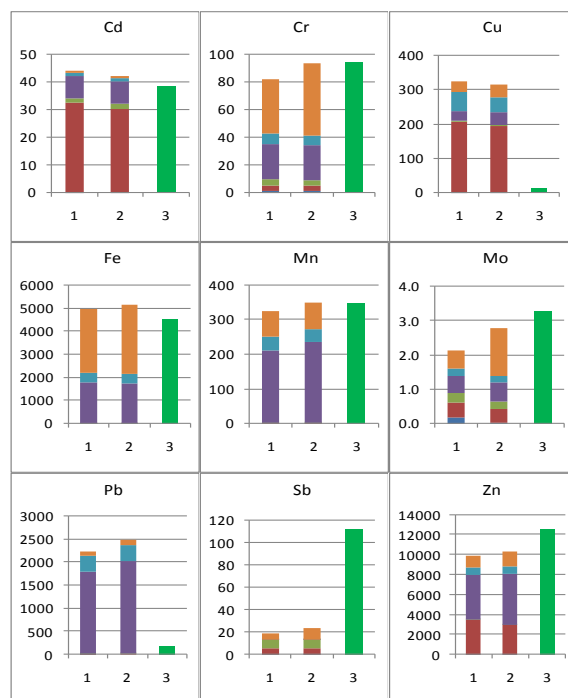


図3 実験者による比較(単位:mg/kg)



■水溶態 ■酢酸アンモニウム抽出態 ■炭酸塩態
■酸化物質 ■有機物態 ■残留物質 ■全分解

図4 逐次抽出法との比較(単位:mg/kg)