

紫外線照射を用いた模擬汚染土壌中の鉛不溶化効果の検討

福岡大学大学院 学生会員 隈本祥多 須本祥太
 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 本研究ではこれまでに一般廃棄物焼却主灰や一般廃棄物焼却飛灰に紫外線を照射させ、光触媒反応によって重金属(特に鉛)の溶出濃度を低減出来ることを明らかにしている。その中で、焼却飛灰にもともと含まれている金属酸化物半導体(特に TiO₂)が不溶化効果に大きく寄与していることが分かっている¹⁾。本研究ではこの不溶化技術を鉛汚染土壌の新たな浄化技術へと展開させることを目的としており、本報告では、汚染土壌(模擬的に鉛で汚染させたもの)に TiO₂ を混入させ、紫外線照射した実験結果について報告する。

2. 実験概要 図-1 に光触媒反応による不溶化効果のイメージを示す。ここで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²⁾。また、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 TiO₂ 等の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³⁾。写真-1 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であるといった特徴を有している。なお、実験には中性化を防ぐために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(TOSHIBA FL10BLB)を用いて照射実験を行っている。

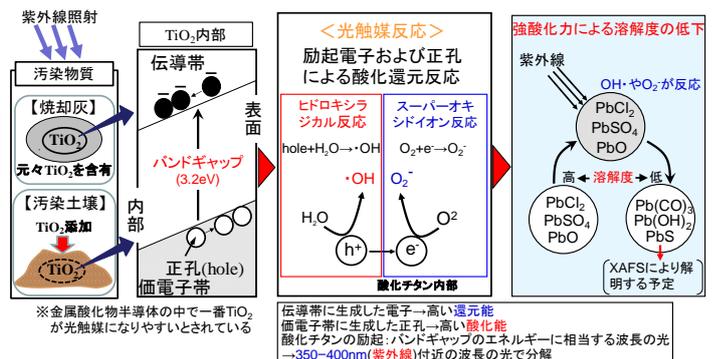


図-1 光触媒反応による不溶化イメージ図

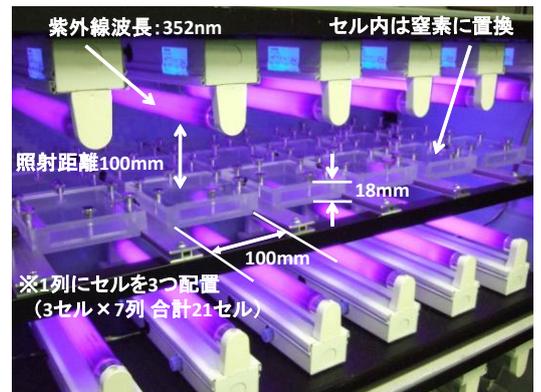


写真-1 気体封入型紫外線照射装置

2-1 TiO₂ の不溶化促進効果の検討 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²⁾、表-2 に本実験に用いた焼却飛灰の化学組成を示す。表-1、表-2 から焼却飛灰中には TiO₂ や酸化亜鉛(以後、ZnO)などの光触媒になり得る金属酸化物半導体が複数種含まれていることが分かる。本実験では TiO₂ による促進効果を把握すべく、

表-1 主な半導体のバンドギャップ(単位:eV)

| 半導体 | バンドギャップ (eV) | 化合物 | 半導体 | バンドギャップ (eV) |
|-----------|--------------|--------------|--------------------|--------------|
| シリコン | 1.1 | 酸化チタン(ルチル) | TiO ₂ | 3 |
| ガリウムヒ素 | 1.4 | 酸化チタン(アナターズ) | TiO ₂ | 3.2 |
| セレン化カドミウム | 1.7 | チタン酸ストロチウム | SrTiO ₂ | 3.2 |
| 酸化鉄 | 2.2 | 酸化亜鉛 | ZnO | 3.2 |
| 硫化カドミウム | 2.4 | タンタル酸カリウム | KTaO ₃ | 3.5 |
| 酸化タングステン | 2.7 | 酸化スズ | SnO ₂ | 3.6 |

TiO₂ 及び TiO₂ と同じバンドギャップエネルギー(3.2eV)を持つ ZnO を焼却飛灰に混入させ比較実験を行った。

2-2 模擬汚染土壌を用いた鉛不溶化効果の検討 本実験では模擬的に汚染土壌を作製し、紫外線照射実験を行った。

模擬汚染土壌の作製方法はカオリン粘土 10g に対して 100ppm の鉛標準液(硝酸鉛)を 11mL 添加し、100℃のホットプレートで 1 時間乾燥させた後に、すり鉢ですり潰し模擬汚染土壌を作製した。なお、模擬汚染土壌は検体作製後の鉛溶出濃度が 3ppm になるように調整し、含水比による不溶化効果の影響を把握するために含水比を変化させ検討を行っている。また、図-1 に示したように光触媒反応には TiO₂ といった金属酸化物半導体が必要であり、汚染土壌に TiO₂(アナターズ型)を混入させて紫外線を照射させることにより不溶化効果を得ることができると捉えている。

2-3 実験手順 1 つのセル内に試料(焼却飛灰または模擬汚染土壌)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、焼却飛灰は 1 時間振とうした後、ろ過を行う。一方、模擬汚染土壌は環境庁告示第 46 号法に従って溶出試験を行った。これら

表-2 化学組成

| 分析対象 | 焼却飛灰 (%) |
|--------------------------------|----------|
| SiO ₂ | 22.3 |
| CaO | 19.4 |
| Al ₂ O ₃ | 16.5 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.8 |
| MgO | 3.8 |
| Na ₂ O | 6.2 |
| K ₂ O | 5.6 |
| ZnO | 0.6 |
| TiO ₂ | 0.7 |
| Cu ₂ O | 0.1未満 |
| ZrO ₂ | 0.1未満 |
| PbO | 0.1未満 |

の方法で作製した検体を ICP プラズマ発光分析装置を用いて鉛を定量(J ISK 0120-54.3)した。ここで、表中の触媒置換率とは、試料の乾燥重量に対し、外割りで TiO₂ を置換することを

意味している。また、焼却飛灰および模擬汚染土壌において前処理方法が異なるのは焼却飛灰は溶出濃度の変化の把握を目的とし、模擬汚染土壌は溶出濃度を土壌環境基準値以下まで不溶化させることを目的としているためである。

3. 実験結果及び考察

3-1 TiO₂ の不溶化効果促進効果の検討 表-4 に各照射

実験における最終 pH を示す。焼却飛灰における最終 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-2 に焼却飛灰を用いた TiO₂ の低減効果、図-3 に焼却飛灰を用いた ZnO の低減効果を示す。なお、これらの結果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ものである。この結果から TiO₂ を置換させた場合、置換率が高くなるほど鉛の溶出濃度の低下は顕著であることが分かる。一方、ZnO について見ると、置換率 0% の場合と比較してみても、置換率の違いによる不溶化効果の成果は得られなかった。このことから、ZnO に比べ TiO₂ の方が触媒として不溶化効果に与える影響が大きいことが分かる。

3-2 模擬汚染土壌中の鉛不溶化効果の検討 図-4 に

w=0% の模擬汚染土壌を用いた照射実験結果を示す。模擬汚染土に紫外線を照射した場合、照射 3 日目以降、鉛の溶出濃度が著しく低下した。これは TiO₂ を汚染土壌に置換したことにより光触媒反応が促進され、汚染土壌中に存在していた硝酸鉛が溶解度の低い鉛化合物に形態変化したためであると考えられる。次に、図-5 に w=40% の模擬汚染土壌を用いた照射実験結果を示す。w=40% においても効果的な溶出濃度の低下が見られ、w=0% の場合と比較すると H₂O を加えたことにより、より短時間で不溶化に至り、土壌環境基準値である 0.01mg/L 以下まで低下した。これは H₂O を加えたことによりヒドロキシラジカル反応が促進したためであると考えられる²⁾。このように模擬汚染土壌においても鉛の溶出濃度の低下が見られた。鉛は pH に強く依存するとされ⁴⁾、模擬汚染土壌を用いた本実験においても pH の変化による影響が多少考えられるものの、w=40% における鉛の溶出濃度は照射日数の増加とともに明らかに低下傾向を示しており、光触媒反応の不溶化効果が現れていると考えられる。

4. まとめ 1) TiO₂ を焼却飛灰に置換すると効果的な溶出濃度の低下が見られ、置換率が高いほど低下率は顕著であった。

2) 紫外線照射による鉛不溶化手法は、鉛汚染土壌の浄化技術にも展開が可能であると考えられる。

謝辞 本研究は、「平成 23 年度 福岡大学白石学術研究基金事業」の一環で行ったものであり、ここに記して関係者各位に謝意を表します。

参考文献 1) 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。2) 佐藤しんり，図解雑学光触媒，ナツメ社，2004。3) 吉田隆，最新光触媒技術，エヌ・ディー・エス，2000。4) 辻本ら：最終処分場から採取したキレート処理融飛灰中の重金属の長期安定性の評価，廃棄物資源循環学会論文誌，Vol.21，No.2，pp.86-93，2010。

表-3 実験条件

| 試料 | 含水比(%) | 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 |
|------|---------|-------------------------|----------|----------------|-------|-----|----------|--------------------------|---------|-------|
| 焼却飛灰 | 0 | TiO ₂ ZnO | 10 50 | N ₂ | UVA | 50 | 3 | 3, 7, 14, 28, 42, 56 | 12 | 1 |
| 汚染土壌 | 0 40 | TiO ₂ | 10 | N ₂ | UVA | 10 | 2 | 3, 7, 14, 28, 42 3, 7 | 5.8~6.3 | 6 |

表-4 各実験結果における最終 pH

| 照射日数(日) | pH | | | | | | |
|---------|----------|----------|------------------|----------|--------|--------|------|
| | 焼却飛灰 | | TiO ₂ | | 模擬汚染土壌 | | |
| | 触媒置換率(%) | 触媒置換率(%) | 触媒置換率(%) | 触媒置換率(%) | 含水比(%) | 含水比(%) | |
| 0 | 12.32 | 12.38 | 12.26 | 12.43 | 12.34 | 4.00 | 4.08 |
| 3 | 12.28 | 12.20 | 12.33 | 12.46 | 12.47 | 5.90 | 5.12 |
| 7 | 12.13 | 12.37 | 12.38 | 12.34 | 12.30 | 4.93 | 5.19 |
| 28 | 12.14 | 12.37 | 12.17 | 12.44 | 12.43 | 6.40 | — |
| 42 | 12.14 | 12.30 | 12.23 | 12.33 | 12.25 | 5.00 | — |
| 56 | 12.01 | 12.33 | 12.33 | 12.28 | 12.23 | — | — |

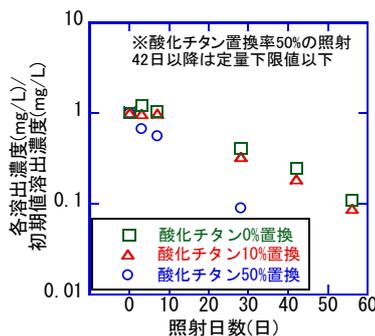


図-2 酸化チタンの低減効果

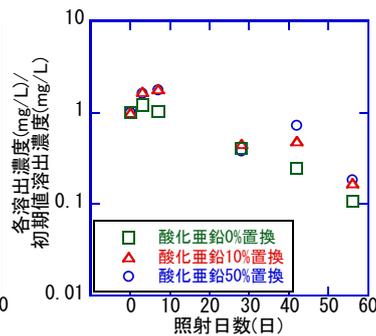


図-3 酸化亜鉛の低減効果

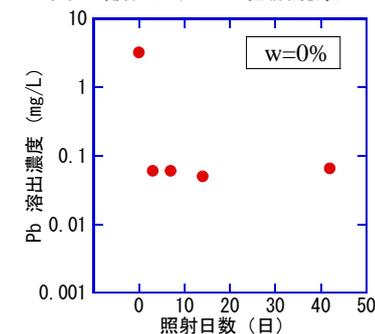


図-4 模擬汚染土壌を用いた照射実験結果(w=0%)

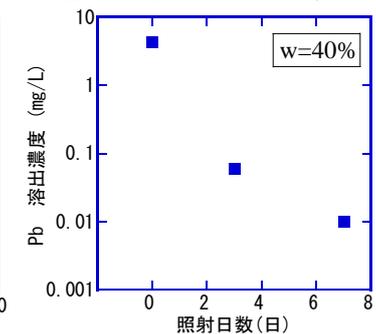


図-5 模擬汚染土壌を用いた照射実験結果(w=40%)