

キレート処理飛灰中の重金属の安定性に関する研究

福岡大学 (学) ○松田貴 (正) 鈴木慎也 立藤綾子 松藤康司

1. はじめに

1991 年の廃棄物処理法の改正により薬剤処理、セメント固化及び溶解等の焼却飛灰の無害化処理が義務付けられた。これら処理方法の中でキレート剤を用いた薬剤処理は、重金属の不溶化効果が高く、処理工程が簡単であることから、採用割合(我が国の焼却施設数の 70%)が高い。しかし、この処理を行った後、一定期間放置すると、Pb が溶出することが報告²⁾されており、キレート機能の安定性が疑問視されている。そこで、著者らは、埋立基準を満足した飛灰と焼却主灰を重量比 3:7 で埋立模型槽(嫌気性槽、準好気性槽)に充填後、浸出水の Pb 濃度を定期的に調査した³⁾。その結果、充填後 3 ヶ月目以降に準好気性槽の浸出水の Pb 濃度が排水基準 0.1mg/L 前後を 1 年以上示した(図-1)。

肴倉ら(2005)は、酸素の存在下で 1 週間放置されたキレート処理飛灰から Pb が埋立基準を超えて溶出すると報告³⁾しており、酸素の存在がキレート機能を低減させる可能性が示唆された。そこで、本研究では、Pb の溶出がキレートの安定性に起因するのかを明らかにするために、キレート処理飛灰を大気、O₂ 及び CO₂ 暴露下で 1 週間放置した後、溶出試験を行い、重金属の溶出濃度及び溶出液の性状の変化を調査した。

2. 実験試料及び実験方法

実験試料は、ピペラジン系のキレート剤で処理された飛灰である。この飛灰 100g をガス発生瓶(容量 500mL)に計り取り、大気、100%O₂ 及び 100%CO₂ をそれぞれ 100mL/min で 10 分間吹き込み、ガス発生瓶中の気相部を各ガスで置換した後、密閉し、室温で 1 週間放置した(図-2)。1 週間放置後、飛灰を環境庁告示 13 号溶出試験に供し、溶出液の pH、ORP、重金属濃度、未反応キレート剤濃度及び陽・陰イオン濃度を計測した。実験は各条件 5 連で行った。

3. 実験結果

表-1 に溶出試験結果の平均値、図-3 に重金属の初期濃度から暴露後の変化量及び図-4 に重金属の溶出の影響要因の初期値に対する比率を示す。まず、重金属濃度についてみると、O₂ 暴露において Pb、Zn 及び Cr 濃度の上昇が見られ、それらの濃度は初期濃度の 2 倍以上の値であった。特に、Pb 濃度は 1.68mg/L で、埋立基準の 5 倍以上の濃度であった。一方、大気及び CO₂ 暴露下では、O₂ 暴露と同様に Cr 濃度が初期濃度の約 8 倍の濃度上昇したものの、Pb 濃度は実験開始前の濃度、Zn 濃度は検出限界値以下であり、O₂ 暴露と異なる傾向を示した(表-1、図-3)。Pb と Zn は両性金属であることから、O₂ 暴露においてはこれら金属の溶出に pH 及び ORP が影響していると考えられる。

そこで、pH、ORP 及び各種イオン濃度の増減比について見ると、O₂ 暴露において pH、未反応キレート剤濃度及び Ca²⁺濃度は CO₂ 暴露及び大気暴露に比べて高く、ORP 及び SO₄²⁻濃度は低かった。久保倉ら(2008)は飛灰の溶出試験において未反応キレート剤濃度が 400mg/L 以上残存している場合、Pb の溶出は起き難いと報告⁴⁾しているが、未反応キレート剤濃度が高い方が Pb の溶出が起きていることから、未反応キレート剤が Pb

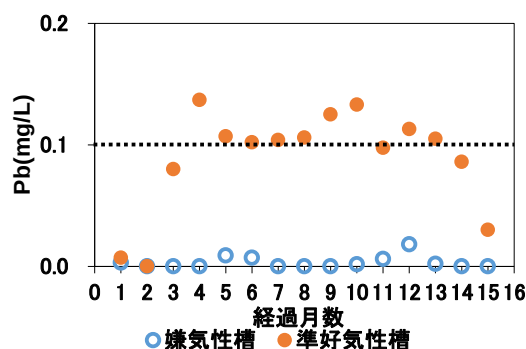


図-1 埋立模擬実験槽の Pb の流出挙動

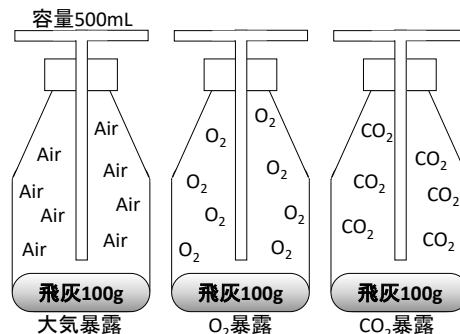


図-2 暴露実験状況

の溶出の影響要因ではないと考えられる。O₂ 暴露において特異的に変化している項目のうち、初期値と大きく異なる値を示した項目は ORP であった。また、O₂ と CO₂ 両方を含有する大気暴露の場合、pH が強アルカリ性である点と ORP が低下した点において O₂ 暴露と、Ca 濃度及び未反応キレート剤濃度が低下した点において CO₂ 暴露と同じ傾向であることから、大気及び CO₂ 暴露では、Ca の不溶化が Pb の溶出を抑制しているのではないかと考えられる。また、一般に有機金属は還元状態で金属が有機体から脱離することが知られていることから、O₂ 暴露によって、生成された金属酸化物が溶出試験において水溶化する際に発生した水素によって有機金属キレートが還元され、Pb が脱離していること、大気暴露では脱離した Pb が CO₂ と反応し、不溶化したのではないかと考えられる。

4. まとめ

本研究を通して、以下のことが明らかになった。

- ① 1 週間の O₂ 暴露で、重金属不溶化処理された飛灰から Pb が溶出する。
- ② ①の要因として、O₂ 暴露により生成された金属酸化物の水溶化に伴い発生する水素が有機金属キレートを還元し、Pb の脱離が起きた可能性が高い。
- ③ 大気暴露でも、同じ現象が起きているものの、CO₂ が存在するため、溶出した Pb が炭酸塩中に補足された可能性が高い。

今後は、本実験で得られた②、③現象を確認する必要がある。

表-1 溶出試験結果(平均値)

項目	暴露前	大気暴露	O ₂ 暴露	CO ₂ 暴露
pH (-)	12.4	12.5 (12.3~12.7)	12.6 (12.5~12.8)	8.8 (8.0~9.5)
ORP (mV)	-80	-155 (-187~-141)	-166 (-196~-80)	-16 (-40~45)
Fe (mg/L)	N.D.	N.D.	0.01 (N.D.~0.02)	N.D.
Cu (mg/L)	N.D.	0.01 (N.D.~0.02)	0.03 (N.D.~0.04)	N.D.
Mn (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	0.02 (N.D.~0.06)
Zn (mg/L)	0.15	0.10 (N.D.~0.26)	0.21 (0.21~0.29)	N.D.
Cr (mg/L)	0.04	0.35 (0.31~0.41)	0.25 (0.21~0.30)	0.15 (0.11~0.21)
Cd (mg/L)	N.D.	N.D.	0.01 (N.D.~0.01)	N.D.
Pb (mg/L)	0.01	0.21 (N.D.~0.53)	1.68 (0.81~2.46)	N.D.
アルカリ度 (meq/L)	32	13 (13~22)	29 (27~29)	N.D.
Na (mg/L)	3018	1750 (528~3556)	2803 (2728~2896)	2573 (2360~2713)
K (mg/L)	3641	3721 (3321~4356)	3473 (3358~3599)	3054 (2872~3207)
Mg (mg/L)	1	1 (N.D.~1)	1 (N.D.~1)	34 (22~75)
Ca (mg/L)	2018	958 (533~1620)	1810 (1716~1896)	1203 (1075~1396)
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	778	813 (800~823)	760 (663~812)	1254 (1123~1464)
未反応キレート剤 (mg/L)	400	132 (60~300)	392 (300~420)	30 (30~30)

(最小値~最大値)を示す。

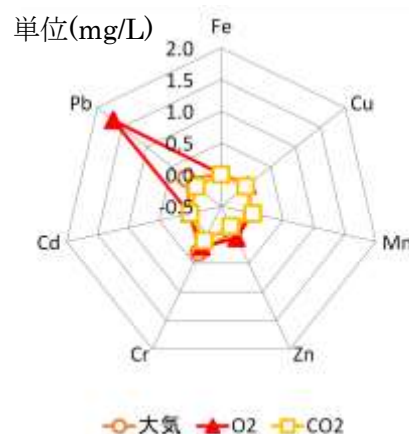


図-3 初期濃度からの変化量(重金属)

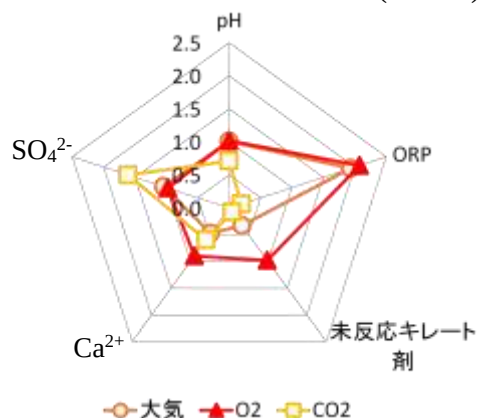


図-4 初期値に対する比率
(重金属の溶出の影響要因)

【参考文献】

- 1) 久保倉 宏一ら：キレート処理飛灰溶出液中に残存するジチオカルバミン酸塩の簡易測定法，第29回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集，pp285-288,2008.
- 2) 肴倉 宏史ら：キレート処理した一般廃棄物焼却飛灰からの鉛の再溶出挙動に関する研究，廃棄物学会論文誌，Vol.16,No.3,pp.214-222,2005
- 3) Takashi Matsuda: Stability of heavy metal capturing ability of chelate-treated fly ash in landfill sites, Proceeding of the 2017 Spring Conference of Special Symposium.