

(60) pH依存性試験に供した一般廃棄物焼却飛灰の鉛の化学形態変化と溶出性

高橋 史武^{1*}・叶 琢磨²・島岡 隆行¹

¹九州大学大学院 工学研究院 環境都市部門 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744)

²パシフィックコンサルタンツ株式会社 (〒541-0052 大阪市中央区安土町2-3-13)

* E-mail: f-takahashi@doc.kyushu-u.ac.jp

一般廃棄物焼却飛灰中の鉛について、その化学形態変化と溶出性の関係に検討した。飛灰中の鉛の化学形態を逐次抽出法で調べると共に、pH依存性試験で溶出しなかった残渣中の鉛についても化合形態を逐次抽出法によって調べた。難溶解性とされる有機物態や酸化物態の鉛も溶解し、比較的溶解性が高い炭酸塩態の鉛がアルカリ条件では溶出試験前より増加する傾向が見られた。重金属の溶解は化学形態変化と同時に相互作用的に進む複雑な現象であると言える。本手法をキレート処理した飛灰に適用したところ、溶出試験の間にキレートと鉛の結合力が弱くなる傾向が示唆された。

Key Words : Fly ash, Lead, pH-dependent test, Sequential extraction, Leaching

1. 背景

一般廃棄物焼却飛灰 (以下、飛灰とする) に代表される有害性重金属 (鉛、亜鉛、クロムなど) を高濃度に含有している廃棄物は、重金属の物理的不溶化 (セメント固化や溶融処理など) や化学的不溶化 (キレート処理や無機系薬剤処理など) を施された後に埋立処分されている。物理的不溶化では重金属をセメントやガラス組織内に物理的に封閉することで不溶化しており、化学的不溶化では重金属の化学形態を難溶性のものへ転化させることで不溶化を図っている。化学的不溶化の場合、その不溶化効果、特に長期間での不溶化効果は難溶解性の化学形態の安定性に大きく依存する。例えばキレート処理で重金属を難溶解性の形態へ変化させた場合、キレート錯体が長期間に渡って安定に維持され続けることが必要不可欠である。しかしSakanakura^{1,2)} は、キレート処理して不溶化した鉛が再溶出しえることを報告しており、その溶出は鉛-キレート錯体の化学的分解に起因していることを示唆している。これより化学的不溶化処理の場合、難溶解性への形態変化だけでなく、形態変化後の安定性も必要な検討点と捉えるべきである。難溶解性の形態にある重金属が比較的溶解性の高い形態へ変化し、最終的に溶出へ至る可能性を鑑みると、重金属の溶出挙動は、

重金属の化学形態の安定性ないしはその形態変化に着目しながら注意深く検討されるべき課題である。

飛灰中の重金属の化学形態に着目した既往の研究例としては、高岡ら³⁾ の報告が代表的である。高岡ら³⁾ は、Tessier⁴⁾ によって土壌試料を対象に提案されている逐次抽出試験を改良し、化学形態を「水溶態」「イオン交換態 (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」に分類している。そして、改良した逐次抽出法によって飛灰中の亜鉛、鉛、銅、カドミウムの化学形態を推定することを試みている。飛灰によってばらつきは大きいですが、例えば鉛の場合、酸化物態が最も多い存在形態であったと報告している。本研究同様に重金属の溶出挙動と化学形態の関係性に着目した先行研究として、欧陽ら⁵⁾ は飛灰中の重金属の溶出ポテンシャルと化学形態を比較した結果を報告している。Availability試験 (ただし2段階ではなく、pHを4.0に固定した一回の抽出試験) では一部の形態の重金属を溶出しきれず、溶出ポテンシャルを過小評価する可能性があるとしている。

欧陽ら⁵⁾ と同様に、重金属、特に飛灰中の鉛の化学形態とその溶出性の関係を明らかにすることが本研究の目的である。ただし本研究では、上記の関係に与えるpHの影響を考慮する。重金属の溶出挙動はpHに大きな影響を

受けるが、化学形態もpHと酸化還元電位に大きな影響を受けるからである。そこで具体的には、飛灰を酸性からアルカリまでの条件で溶出試験（pH依存性試験）に供し、溶出試験後に溶け残った残渣中の鉛の化学形態を調べる。そして、各化学形態の鉛が溶出試験によってどの程度形態変化し、そして溶出したのかを検討する。併せてキレート処理された飛灰を対象に同様の手法を適用し、キレートと鉛の結合力に着目して、その結合力が溶出試験の間にどのように変化するのか検討を行う。

2. 実験方法

(1) 実験試料

A市の清掃工場（焼却能力：250トン/日・炉）の排ガス処理装置（バグフィルタ）で捕集された飛灰をサンプリングした。キレート処理済みのものと未処理の飛灰2種類である。0.5 mmメッシュのふるいを通過させて十分に混合し、試料を均一化させた。

(2) 元素の分析方法

測定対象元素は鉛とした。溶出試験（pH依存性試験および逐次抽出試験）より得られた検液は塩素濃度が高いため、JIS K0102に準拠して溶媒抽出を行い、塩素を予め除去した。硝酸を用いて試料を酸分解した後、定量化し、ICP-OES（SII Co., SPSS500）によって鉛濃度を測定した。

(3) pH依存性試験

pH2.0、4.0、7.0、9.5、12に固定し、液固比10（飛灰試料10 g、純水100 ml）で6時間飛灰試料を溶出させた。pH調整は1Mまたは5M硝酸、1M酸化ナトリウム溶液で行った。pH調整に要した薬液量は3.9～20.1 mlのため、液固比は最終的に最大で12.0まで増加していることをここに注記する。溶出試験後の溶液は0.45 μmメッシュのメンブレンフィルターでろ過し、溶液中の鉛濃度を測定した。また、フィルター上の不溶残渣も回収し、凍結乾燥後に逐次抽出試験に供した。

(4) 逐次抽出試験

高岡ら³⁾が提案している手法に準拠して実施した。よって、飛灰中の鉛を「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（以後、有機物態と称する）」「残留物態」の計6形態に分類した。

抽出プロセスを図-1に示すとともに、抽出方法を以下に詳述する。

A) 水溶態

高岡ら³⁾はカラムに試料を充填し、液固比10となるまで純水を流通させて試料を得ている。本研究ではバッチ式の溶出試験と同様に、液固比10となるように純水に試料を加え、6時間振とうさせた。その後、0.45 μmメッシュのメンブレンフィルターでろ過し、分析試料を得た。ろ過残渣試料は純水で洗浄せずに-20℃、20Pa以下の条件で凍結乾燥し、酢酸アンモニウム抽出態の抽出へ供した。

B) 酢酸アンモニウム抽出態

水溶態抽出でのろ過残渣を液固比10となるように1 mol/L酢酸アンモニウム溶液に加え、6時間振とうさせた。ろ過後のろ液を分析試料とし、ろ過残渣試料は洗浄せずに凍結乾燥して炭酸塩態の抽出へ供した。

C) 炭酸塩態

酢酸アンモニウム抽出態でのろ過残渣を液固比8.0となるように1 mol/L酢酸アンモニウム溶液に加え、さらに酢酸を適量加えてpHを5.0に保った。5時間の振とう後に遠心分離し、ろ過後に得たろ液を分析試料とした。ろ過残渣試料は洗浄せずに凍結乾燥し、酸化物態の抽出へ供した。

D) 酸化物態

炭酸塩態抽出での沈殿試料を液固比10となるように0.2 mol/L塩酸ヒドロキシルアミンに加え、85℃で6時間振とうさせた。その後に遠心分離し、ろ過後のろ液を分析試料とした。ろ過残渣試料は洗浄せずに凍結乾燥し、有機物態の抽出へ供した。

E) 有機物態

酸化物態抽出での沈殿試料を液固比で5.0となるよう

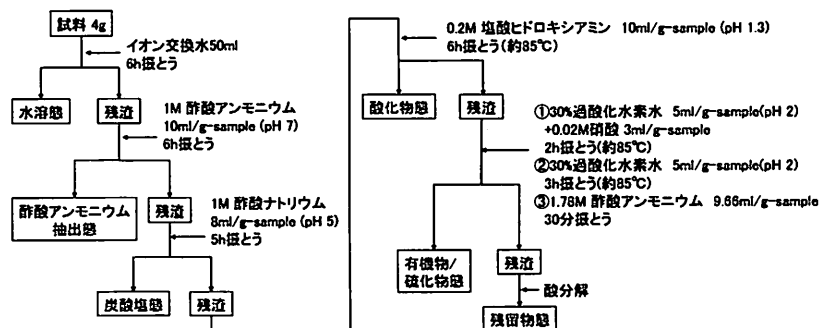


図-1 逐次抽出試験法のフロー

に30%過酸化水素水へ加えた。このとき、pHが2となるように0.02 mol/L硝酸を同時に適量加えた。85℃で2時間振とうさせ、0.02 mol/L硝酸でpHを2.0に調整した30%過酸化水素水へ液固比3.0となるように加えた。85℃で3時間振とう後に冷却し、体積で硝酸を11.1%含む1.78 mol/L酢酸アンモニウム溶液を液固比で9.66となるように加えた。その後室温で30分振とうし、遠心分離後にろ過したろ液を分析試料とした。ろ過残渣試料は洗浄せずに105℃で加熱乾燥し、残留物態の抽出へ供した。

F) 残留物態

有機物態抽出での沈殿試料0.5 gを濃塩酸7.5 ml、濃硝酸2.5 mlの混合液に加え、150℃で加熱振とうした。ケイ素らしき白色沈殿物が認められる場合は適宜、フッ酸を加えて加熱した。冷却後に遠心分離し、ろ過後のろ液を分析試料とした。

(5) 化学形態組成の比較

キレート未処理および処理済の飛灰を対象に逐次抽出試験を行い、鉛の化学形態組成を分析した。次に飛灰試料（キレート未処理、処理済）をpH依存性試験に供した。溶出せずに残った残渣を対象に逐次抽出試験を行い、不溶性残渣の化学形態組成を分析した。pH依存性試験前後の化学形態組成データを比較し、あるpH条件での溶出試験によって鉛の化学形態がどのように変化し、溶解した鉛との関連性が認められるか検討した。pH依存性試験前後のデータを比較する際、飛灰中の鉛の化学形態を総和したものは、pH依存性試験で溶解した鉛と不溶性残渣中の鉛の各化学形態の総和に理論上は等しくなる。しかし

現実には実験誤差のために、総和が等しくなることはなかった。この場合、残留物態の分析が最も測定誤差が大きいと考え、残留物態の鉛量を調整することで総和が等しくなるように調整した。溶出試験前の各化学形態の鉛総量を基準にすると、総和の誤差は0.47～44%の範囲にあった。各試料の誤差は図-2に示す。

3. 結果と考察

(1) キレート未処理の飛灰における形態変化

キレート未処理の飛灰中の鉛の化学形態組成を図-2に示す。また、pH2.0、4.0、7.0、9.5、12で溶出試験を行ったあとに溶出せずに残った残渣中の化学形態組成も併せて図-2に示す。なお、pH依存性試験で溶出した鉛については溶解態として、図-2に記載した。

溶出試験前の飛灰試料（以後、原灰とする）において、鉛は主に酸化物態として存在し、全体量の約44.5%を占めた。残留物態（27.3%）、炭酸塩態（18.6%）、有機物態（8.6%）がそれに続く。水溶態および酢酸アンモニウム抽出態で存在する鉛はそれぞれ全体量の約0.45～0.52%に留まり、無視できる程度であった。高岡ら³⁾も酸化物態の鉛が主な形態であり、全体の31～57%を占めると報告していることから、本研究の値と良い一致を得た。

溶出試験におけるpHが2～4と酸性条件である場合、13～31%の鉛が溶出した（＝溶解態）反面、中性からアルカリ条件にかけては0～1.4%程度しか溶出していない。溶出試験で溶出しなかった不溶性鉛の化学形態に着目すると、どのpHにおいても酸化物態、炭酸塩態、および残留物態が主なものであった。逐次抽出試験は水溶態→酢酸アンモニウム抽出態→炭酸塩態→酸化物態→有機物態→残留物態の順で抽出するので、溶解のしやすさもこの順序に従うと予想される。しかし酸性条件においても炭酸塩態の鉛は全体の10%以上の割合で残留しており、pH2.0では炭酸塩態よりも酸化物態や有機物態の鉛の方が溶出試験前と比べて大きく減少している。これは、炭酸塩態の鉛がまず溶出し、それが溶出し切ってから酸化物態や有機物態の鉛が溶出するシナリオを否定している。「溶解性が高いと考えられる水溶態、酢酸アンモニウム抽出態、炭酸塩態の鉛が主に溶出し、比較的難溶解性の酸化物態や有機物態の鉛は溶出せず、その形態のままである」、鉛の溶出挙動はこのような単純なシナリオでは説明できないのである。実際は各形態の鉛とも直接溶解するか、他の形態へ変化するなど、同時かつ相互作用的な複雑な反応が生じていると示唆される。

溶出試験前後での、各形態の鉛の増減量を溶出試験の

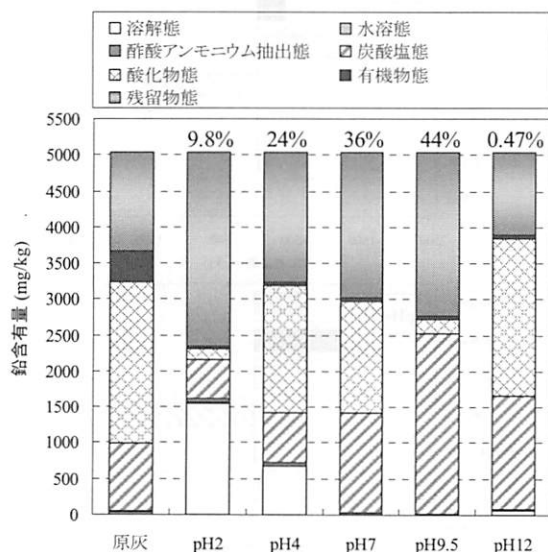


図-2 原灰および不溶残渣中の鉛の化学形態組成（溶解した鉛を含む）と鉛総量の誤差

pH条件ごとに示す(図-3)。pH条件に拠らず酸化形態と有機形態の鉛は溶出試験後に減少しており、他の形態へ変化したか直接溶解したことが強く示唆される。炭酸塩態は中性からアルカリ性条件で増加しており、他の形態(酸化形態や有機形態)から炭酸塩態へ溶出試験の間に形態変化していることが強く示唆される。

(2) 形態変化の定量的予測

溶出試験における各化学形態の鉛の変化量は図3~7に示すとおりであるが、各形態の鉛からどの程度溶解し、どの程度他の形態へ変化したかを定量的に評価することは非常に難しい。高岡ら³⁾は鉛試薬を逐次抽出試験に供して、鉛化合物がどの形態で抽出されるか確認している。これより、高岡ら³⁾の報告をもとに各形態のモデル鉛化合物として、「水溶態: $PbCl_2$ 」「酢酸アンモニウム抽出態: PbO 」「炭酸塩態: $PbCO_3$ 」「酸化形態: PbO_2 」「有機形態: PbS 」「残留物態: $Pb_3(PO_4)_2$ 」と仮定し、形態変化および溶解に伴ってギブスエネルギーが系全体で最も減少するケースを探索すれば、各形態の鉛がどの程度溶解し、他の形態へ変化するか予測することが出来る。ただしこの手法においては、1) 各形態のモデル鉛化合物の妥当性、2) 残留物態の変化量の信頼性、の2点に大きな検討の余地があることをここに注記する。参考として、pH2および4.0の場合を図-4および図-5に示す。アルカリ条件においては、水溶態、酢酸アンモニウム抽出態、酸化形態が溶出試験において溶解し、有機形態と残留物態の一部が炭酸塩態へと変化すると予測された。酸性条件においては、水溶態、炭酸塩態および有機形態が溶解し、酸化形態の一部が残留物態へ変化すると予測された。この予測が正しいと仮定した場合、例えば鉛がリン酸化や硫化などによって不溶化され、残留物態や有機形態という(見かけ上は)難溶解性の形態になっていたとしても、アルカリ条件で水と接触する環境にあったならば、それらが炭酸塩態へと形態変化していくことを意味している。炭酸塩態の鉛は酸性条件で溶出するため、酸性雨や微生物代謝由来の有機酸によって周囲のpHが低下すれば、鉛が再溶出する可能性が示唆される。

前述したとおり本考察は検討の余地が大きい仮定に拠っていることを鑑みねばならないが、不溶化処理した後に生じる化学形態変化に着目して、鉛や他の重金属の不溶化メカニズムを再検討する余地はあると考えられる。

(3) 地球化学的熱力学平衡計算と実験値の比較

地球化学的熱力学平衡計算ソフトであるLeach XSを用い、飛灰中の鉛を対象にあるpH条件における溶出濃度とそのときの固相中で優先する鉛化合物を計算した。結果を図-6および図-7に示す。各pH条件における鉛の溶出濃

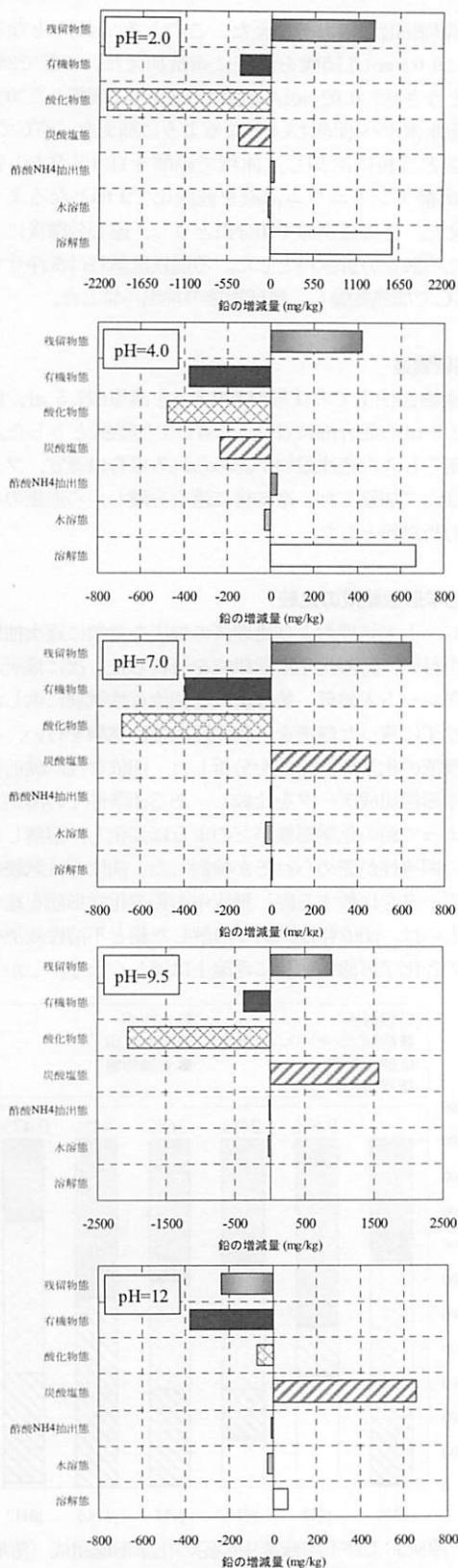


図-3 溶出試験における各化学形態の鉛の変化量

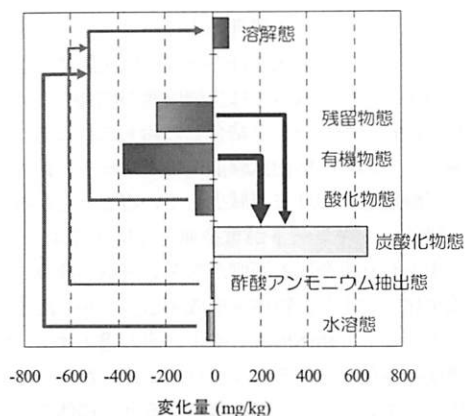


図-4 溶出試験における各化学形態の鉛の変化予測
(キレート未処理飛灰：pH=12)

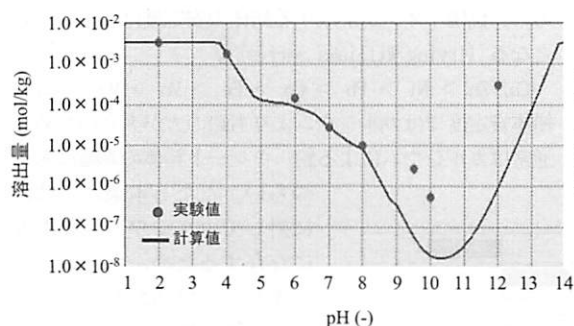


図-6 Leach XS による各 pH 条件での鉛溶出濃度

度はある程度良く再現出来ており（図-6），例えば pH4.0 の酸性条件では，鉛の溶出濃度は $Pb_3(PO_4)_2$ の溶解度に支配されると予測された。しかし pH4.0 で溶出試験した場合の不溶性鉛の化学形態は図-2 の通りであり，炭酸塩態と酸化物態（および残留物態）が主になっている。 $Pb_3(PO_4)_2$ は溶解度が極めて小さいことから，純粋な $Pb_3(PO_4)_2$ 試薬を逐次抽出試験に供しても炭酸塩態と酸化物態で主に抽出されるとは考えづらい。地球化学的熱力学平衡計算では，せいぜい幾つかの鉱物の溶解度によって重金属の溶出濃度は支配されると導かれる。しかし逐次抽出試験の結果とシミュレーション結果との齟齬は，飛灰中の重金属挙動が単純に溶解度支配だけで説明がつくものではないことを示唆している。

(4) キレート処理した飛灰における形態変化

キレート未処理およびキレート処理した飛灰中の鉛の化学形態組成割合を図-8 に示す。キレート未処理と処理済の飛灰では鉛含有量がそれぞれ 5036 mg-Pb/kg，3232 mg/kg と異なるため，組成割合で比較することとした。キレート処理によって炭酸塩態（と残留物態）が減少して，酸化物態が増加している。これは，主に炭酸塩態の鉛がキレートと反応して結合し，この鉛-キレート錯体が

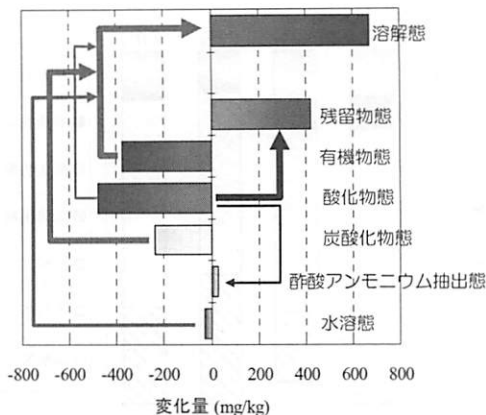


図-5 溶出試験における各化学形態の鉛の変化予測
(キレート未処理飛灰：pH=4.0)

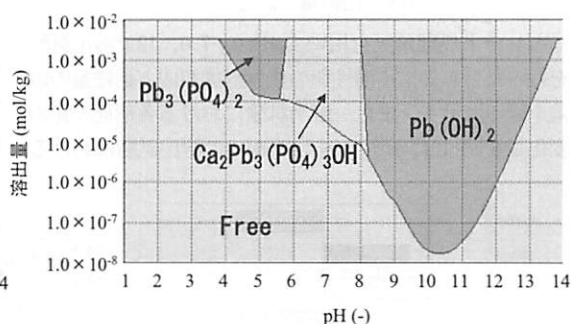


図-7 Leach XS による各 pH 条件での鉛の存在形態

が逐次抽出法では見かけ上，主に酸化物態に分類されることを示している。鉛-キレート錯体の結合力が酸化物態とほぼ同程度であるとも言換えることが出来，逐次抽出法によってキレートと鉛（や他の重金属）の結合力を半定量的に評価できることを意味している。キレート処理前後で有機物態や残留物態の割合は増加しておらず，このキレート剤は，有機物態や残留物態へ分類されるほどの結合力を有してはいない。

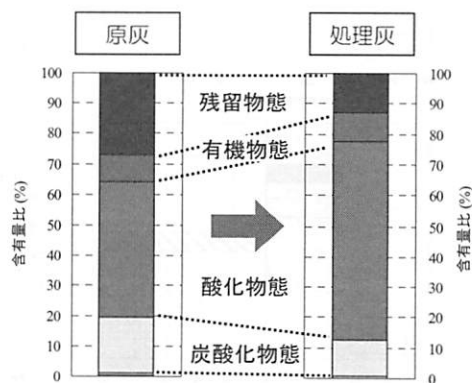


図-8 キレート未処理および処理飛灰の鉛の化学形態組成割合

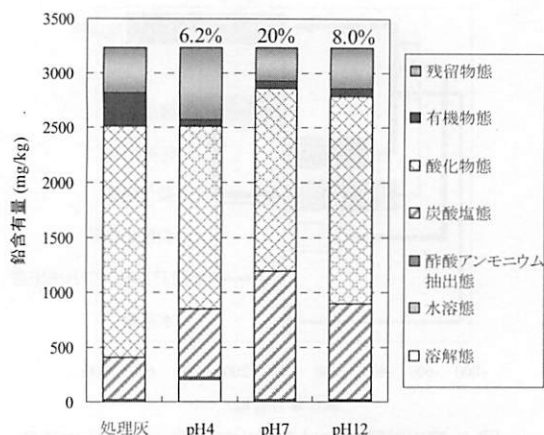


図-9 キレート処理飛灰および溶出試験での不溶性鉛の化学形態組成と鉛総量の誤差

キレート処理飛灰を用いてpH4.0、7.0、12で溶出試験を行ったときの、不溶性鉛の化学形態組成と鉛総量の誤差を図-9に示す。また、溶出試験における各形態の鉛の変化量を図-10に示す。例えばpH4.0の溶出試験における

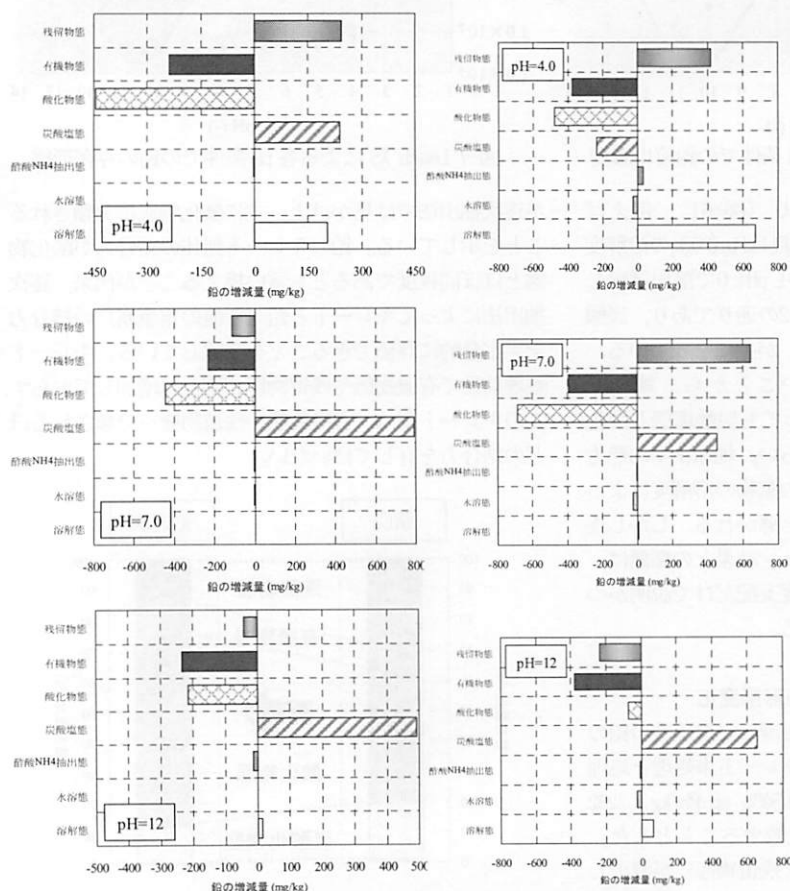
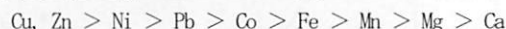


図-10 溶出試験における各化学形態の鉛の変化量
(左：キレート処理飛灰，右：未処理飛灰 (図-3再掲))

変化量でキレート未処理および処理した飛灰を比較してみると、キレート未処理の飛灰では炭酸塩態が減少している半面、処理飛灰では炭酸塩態が増加していた。酸化物態の鉛（キレートと結合した鉛もこれに含まれる）は減少しており、溶出試験前後でキレートと鉛の結合力が「炭酸塩態」程度まで減少していることを示唆している。一般的に、キレートが重金属と反応する場合、図-11に示すとおり重金属の両側からキレートが挟みこむことで、重金属と安定した錯体を形成する。しかし溶出試験の間にキレートと錯体形成しやすい他の陽イオン、例えば高濃度に存在しているカルシウムイオンが鉛-キレート錯体からキレートの一部を奪い取ると、錯体の片側が不安定化する。これが溶出試験の間に「炭酸塩態」程度までキレートと鉛の結合力が減少した原因であると考えられる。二価陽イオンが形成する錯体の安定度は以下の序列となる (Irving-Williams series)。



錯体安定度ではカルシウムよりも鉛の方が大きいので、通常はカルシウムによる鉛-キレート錯体の乖離は考え

づらい。ただし本条件では鉛に対してカルシウムが高濃度に存在するため、カルシウム-キレート錯体が形成する方向へ平衡が傾くと予想される。Loら⁶⁾は、鉛や亜鉛のEDTA錯体を鉄で置換して回収する手法を報告している。鉄は亜鉛や鉛よりも錯体安定度が小さいが、鉄を過剰にすることで鉄-キレート錯体の形成方向へ平衡を傾かせており、上記の考察の傍証となる。

キレート処理した飛灰が高イオン強度の環境（例えば塩素イオン濃度が非常に高い状況）にあった場合、不溶化した重金属が再溶出する現象が知られている。鉛-キレート錯体からカルシウムイオンなどによって一部のキレートが奪われ、不安定化した片側から高濃度に存在する塩素イオンが鉛と錯体形成（例えば $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ ）することにより、鉛の再溶解（＝再溶出）が生じるメカニズムが考えられる。

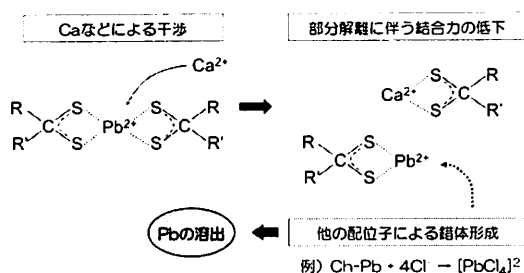


図-11 キレート-鉛錯体の解離および鉛の溶出メカニズム (推定)

5. 結論

一般廃棄物焼却飛灰をpH依存性試験に供し、不溶性鉛の化合形態を逐次抽出試験によって調べた。難溶解性とされる有機物態や酸化物態の鉛も溶解し、比較的溶解性が高い炭酸塩態の鉛がアルカリ条件では溶出試験前より増加する傾向が見られた。地球化学的熱力学平衡計算による結果と実験結果は異なり、この違いは重金属の溶解が化学形態変化と同時に相互作用的に進む複雑な現象であることを示唆している。本手法をキレート処理した飛灰に適用したところ、どのpH条件でも溶出試験前後で酸化物態が減少し、炭酸塩態が増加する傾向を示した。これはキレートと鉛の結合力が弱くなっていることを示唆している。

謝辞：本研究は文部科学省科学研究費補助金(21760419 および23681014)および深田地質研究所平成20年度研究助成(代表：高橋史武)の助成を受けて行われた。ここに深く謝意を表す。

参考文献

- 1) Sakunaka H.: Formation and durability of dithiocarbamic metals in stabilized air pollution control residue from municipal solid waste incineration and melting processes, *Environmental Science & Technology*, 41(5), 1717-1722 (2007)
- 2) 肴倉宏史, 田中信寿, 松藤敏彦: 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*, 16(3), 214-222 (2005)
- 3) 高岡昌輝, 蔵本康宏, 武田信生, 藤原健史: 逐次抽出法による飛灰中亜鉛、鉛、銅およびカドミウムの化学形態推定, *土木学会論文集*, No.685/VII-20, 79-90 (2001)
- 4) Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: Sequential extraction procedure for the seciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-850 (1979)
- 5) 欧陽通, 島貝真, 坂井るり子, 王寧, 尹頌子, 岩島清, 大迫政浩: 廃棄物中の有害金属類の溶出ポテンシャルに関する研究—逐次抽出法による溶出試験結果の評価—, *廃棄物学会論文誌*, 10(3), 142-151 (1999)
- 6) Lo, M. C. I., Zhang, W.: Study on Optimal Conditions for Recovery of EDTA from Soil Washing Effluents, *Journal of Environmental Engineering*, 131(11), 1507-1513 (2005)

(2011. 5. 30 受付)

Lead solubility and chemical conversions of lead species in insoluble residues of municipal solid waste incineration fly ash during pH-dependent leaching test

Furnitake TAKAHASHI¹, Takuma KANOU² and Takayuki SHIMAOKA¹

¹Faculty of Urban and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University

²Environment and Energy Division, Pacific Consultants, Co., LTD.

Chemical composition and chemical conversion of insoluble lead species of municipal solid waste incineration fly ash during pH-dependent leaching tests were investigated using sequential extraction method. Although most of organic lead species were dissolved or converted to other chemical forms after leaching test under any pH conditions, some amount of lead carbonate species and lead oxide species, which seems to be more soluble than organic lead species and residual lead species, were not dissolved. More amount of lead carbonate species was generated after leaching tests. This means that dissolution of lead species in fly ash is very complex phenomena. Although soluble lead species can likely be dissolved easily and hardly-soluble lead species are not dissolved, both soluble and hardly-soluble lead species can be converted to other chemical forms. These chemical conversions can change the leachability of original lead species. The combination of pH-dependent leaching test and sequential extraction method also indicated that the stability of lead-chelate agent complex can be weaker during leaching tests. This imply that immobilized lead by chelating agents can be potentially released to the environment owing to the unstabilization.