

フェライトスラッジからの重金属の溶出特性

東洋紡総合研究所 正会員 ○日下都
 広島大学工学部 正会員 小松登志子

1.はじめに

重金属廃液処理に広く用いられるフェライト化処理法の汚泥であるフェライトスラッジは高濃度に重金属を含有する。これまでフェライトスラッジは、水中では極めて安定で重金属を溶出しにくく有害性はないとされてきたが、長期的な環境中でのフェライトスラッジからの溶出量は把握されていない。本研究では、さまざま溶出試験によりスラッジからの重金属溶出に関わる要素を検討し、フェライトスラッジの有害性を評価した。

2. 実験

2.1 実験試料

フェライト化処理法を採用する 2 つの大学のフェライトスラッジを用いた。対象とした金属含有量を表 1 に示す。溶出試験にあたっては、いずれのフェライトスラッジも溶出試験規定の粒径に碎いて試料とした。

溶出液の重金属分析には、ICP 発光分光分析装置、原子吸光分光光度計を用いた。

2.2 実験方法

環境庁告示第 13 号

試料 20g と蒸留水 200ml の液固比(液体 ml/試料 g)を 10 にしたものをポリエチレン容器に入れ、6 時間平行振とう後 pH を測定し、孔径 1 μ m のガラスフィルターでろ過し、これを検液とした。

pH 依存性試験

試料 20g と蒸留水 200ml(液固比=10)にしたものをビーカーに入れ、pH が 4~12 の範囲でほぼ 2 刻みになるように pH を維持した。攪拌にはジャーテスタ(回転速度 80rpm)を用いて 6 時間攪拌した。目標の pH を維持するため適宜、HNO₃ または NaOH を添加した。攪拌終了後、孔径 0.45 μ m メンブランフィルターでろ過したろ液を検液とした。

アベイラビリティ試験

試料 8g と蒸留水 400ml(液固比=50)にし、ジャーテスタ(回転速度 80rpm)で攪拌し 3 時間 pH7 $\pm$ 0.5 を維持した。pH を維持するために 1N HNO₃ を適宜加えた。その後 0.45 μ m メンブランフィルターでろ過し、ろ液を検液とした。ろ過したろ紙上およびジャーテスタに付いている残渣を蒸留水 400ml で元のビーカーの中に洗い流し、続いて(液固比=50, 全体=100) 適宜 1N HNO₃ を加えながら pH4 $\pm$ 0.05 で 3 時間同様に攪拌した。攪拌終了後、0.45 μ m メンブランフィルターでろ過し、ろ液を検液とした。添加した全ての硝酸の量を測定した。また、pH を 7、4 に維持するのに要した硝酸の量からフェライトスラッジの酸中和容量(試料 1g 当たりの酸の当量; ANC)を求め、それぞれ ANC7(pH7 までの ANC)、ANC 4(pH4 までの ANC)とした。

液固比を変えた 2 段階バッチ試験¹⁾

フェライトスラッジは、弱アルカリ性の廃棄物で、周囲の酸性的状況下では容易にスラッジ自体の pH を下げると考えられるため、酸性域での長期的溶出量を予測するための実験を行った。方法は、環告 13 号法を終えたろ紙上の残渣に対し、pH4 に調整した CO₂ 飽和溶液を 450ml 加え(液固比=90、全体=100)、6 時間の振とうバッチ試験を行った。振とう後、溶出液の pH を測定し、0.45 μ m メンブランフィルターでろ過したろ液を検液とした。

表1 各スラッジの金属含有量(mg/kg)

	As	Pb	Cd	Se	Cr
Aスラッジ	0.30	2.92	0.005	2.22	0.09
Bスラッジ	13.7	9.16	0.06	1.37	1.15
	Fe	Cu	Mn	Zn	
Aスラッジ	416	0.33	6.18	1.39	
Bスラッジ	347	7.25	18.5	0.40	

3.結果と考察

環境庁告示第 13 号

環告 13 号法（以下、告示法）による試験結果では、埋立て基準に指定された元素の As,Pb,Se,Cd,Cr のいずれも不検出で、告示法によればフェライトスラッジは有害性はなくそのまま投棄が可能と判定される。

pH 依存性試験

目標 pH を維持するために添加した補正 HNO₃, NaOH 当量を図 1 に示す。これによりフェライトスラッジは、酸・アルカリに対し中和力を持ち、周囲の雰囲気をも弱アルカリ性にする事が分かる。添加量が増えるほどスラッジは不安定な状態になると予測されたが、溶出試験の結果は元素により pH 依存性は異なっていた。As,Pb,Se は、どの pH においても不検出だった。一方、Mn,Cu,Cd の溶出量は弱酸性域で増大した。(図 2) Fe,Zn,Cr について pH 依存性は見られなかった。

アベイラビリティ試験

As,Pb,Se,Cr の溶出は不検出で Mn,Cu は溶出量の増大が見られた。告示法では不検出だった Cd は、溶出が見られ 2 番目に溶出率が高かった。Fe の含有量は他の元素の 20 倍や 90000 倍近くに達しているが、ほとんど溶出しなかった。

液固比を変えた 2 段階バッチ試験

試料を蒸留水に入れた 10 分後の pH は 8 前後だったが、2 段階溶出試験後は 2 種類のスラッジともに 5 半ばに下がっていた。溶出量は、As,Pb,Se,Cr は不検出だった。Mn,Cu は他の元素に比較し溶出量が增大していた。Fe,Zn の溶出量は告示法に比較し減少しており、これらの元素は溶解度の影響でなく、可溶成分が溶解したものと思われる。Cd の溶出において、B スラッジの溶出量はわが国の Cd の埋立て判定基準値（液固比=10,0.3mg/l）を溶出量に換算した 3mg/kg 以上になっており、酸性域では溶出しやすくなるものと思われる。

A スラッジと B スラッジの溶出濃度と溶出量をそれぞれ、排水基準(mg/l)と土壤環境基準(mg/kg)と比較した。A スラッジにおいては、Cd が排水基準と土壤環境基準を超過していたが、L/S=100 で行ったことを考慮すれば超過分の量を危惧することはない。一方、B スラッジは Cu が土壤環境基準の 6 倍の溶出量になっており非有害と判定するのは難しい。

含有量と溶出量について

元素により溶出に関わる要素が異なり、A,B スラッジ間に含有量の差が見られたので含有量と溶出量との関係をアベイラビリティ試験結果と比較した結果、Mn において含有量の増加が溶出量の増加になるといった。だが、他の元素については明確でない。

4.結論

以上の実験結果より、環境庁告示 13 号による溶出試験結果で非有害とされるフェライトスラッジは、長期的に環境中におかれた場合に Cu や Cd において溶出量が增大する可能性もあり、その有害性は一概に言いえないということがわかった。

[参考文献] 1) 水谷 聡、酒井 伸一、高月 紘；粒子状廃棄物の酸中和容量を考慮した 2 段階のバッチ試験の試み、第 11 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 2000、pp1274-1276

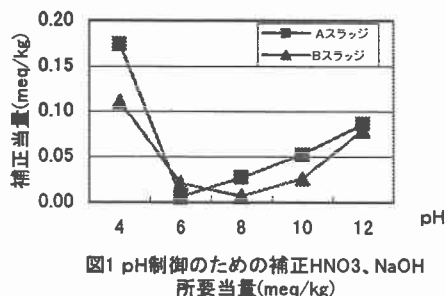


図1 pH制御のための補正HNO₃, NaOH 所要当量(meq/kg)

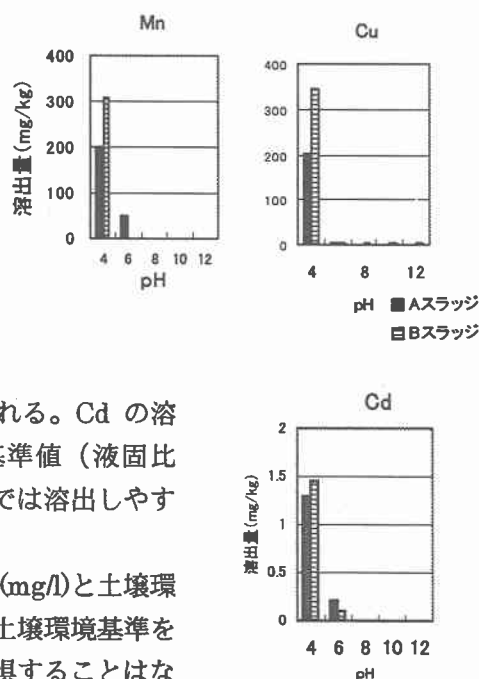


図2 pH 依存性試験結果