

都市ごみ処理飛灰のキレート剤による重金属溶出抑制機構の解明 Insolubilizing Mechanisms of Heavy Metals Leaching from Fly Ash Using Chelating Agent

原田 浩希^a, 高岡 昌輝^b, 濱 利雄^a, 森脇 栄輔^a
Hiroki Harada^a, Masaki Takaoka^b, Toshio Hama^a, Eisuke Moriwaki^a

^a 日立造船株式会社, ^b 京都大学
^a Hitachi Zosen Corporation, ^b Kyoto University

都市ごみ処理飛灰に液体キレート剤と水を添加して混練して規定の溶出操作を行ったスラリーと、鉛含有の標準溶液にキレート剤を添加した試料を調製し、それぞれのろ過後のろ液と残渣中の鉛の形態を XAFS により測定した。その結果、実飛灰あるいは標準溶液中の鉛はキレート剤と結合した形態に変化するが、両者のろ別特性は異なることがわかった。これは実飛灰中の共存物、粒子などが影響している可能性が考えられた。

キーワード： 都市ごみ処理飛灰、溶出抑制、液体キレート剤、溶出試験

背景と研究目的：

都市ごみ処理施設において発生する焼却飛灰あるいは熔融飛灰（以下、飛灰）を埋立処分する際には、特別管理廃棄物として飛散防止や溶出抑制等のしかるべき措置を施すことが義務付けられており、特に重金属の溶出については、各自治体で法定の溶出試験による溶出濃度が基準値以下であることが定められている。このような中で、現在、多くの都市ごみ処理施設では、飛灰に液体キレート剤を一定量の水と共に添加して混練する手法が採られている。

液体キレート剤は、原理的には自身もつ官能基が飛灰中重金属イオンを化学結合（キレート結合）によって捕捉し、環境中に溶出させない効果を持つことが認知されており、また液体キレート剤と重金属の結合状態についても複数の報告の中で確認されている[1][2][3]。しかしながら実際には、重金属の溶出の有無を決定するのは先述の溶出試験であって、埋立に供する処理灰にある重量体積比で水を加えて一定時間振盪させたスラリーを目開きが 1 μ m のろ紙を用いてろ過した後、重金属がろ紙上に残留するか、またはろ液側に移行するかによって溶出の有無が決定される。すなわち、重金属を捕捉した液体キレート剤のろ紙のすり抜けの有無に関する検討がなければ、飛灰中重金属の結合状態と、溶出試験の可否をつなぐメカニズムが明確にならない。

そこで本研究では、液体キレート剤による重金属の溶出抑制のメカニズムを、特に溶出試験における諸操作の観点から検討を行った。具体的には、液体キレート剤の溶出抑制効果が明確に発現しやすい Pb に着目し、実飛灰の処理物のスラリーまたは標準溶液を対象としたろ過操作における鉛の形態を XAFS により測定した。

実験方法：

<標準試料>

試料 P：Pb を 500mg/L 含有する標準溶液の pH を 12 に調整したもの

試料 Q：試料 P に対し、ピペラジン系キレート剤（分子量 314、有効成分濃度 35%）を Pb 量に対して十分な量（4.5mL/1L、2.5 当量相当）を添加し、目開き 1 μ m のメンブレンフィルターによってろ過した際のろ紙上に残留したろ物

試料 A：試料 Q を作製する際にろ過した際のろ液

<実飛灰試料>

試料 B：供試灰に添加比約 30%の水と 2%のキレート剤（いずれも供試灰に対する重量比）を添加して混練したもの

試料 C：試料 B を環境省（旧環境庁）告示第 13 号準抛の溶出試験に供した際のろ液（Pb 濃度は 20mg/L）

表 1 供試灰の代表的組成

Na	9.3	K	4.5
Mg	1.2	Ca	18
Al	3.3	Fe	1.2
Si	6.6	Cu	0.30
S	2.3	Zn	0.91
Cl	21	Pb	0.22

(wt%)

以上、合計 5 検体に対して XAFS 測定を実施し、含有する鉛の化学形態を XAFS (Pb L₃ XANES スペクトル) によって比較した。

なお、供試灰の代表的組成を表 1 に示す。また、試料 C 中の Pb の XAFS 測定のため、その濃度を確保するためにキレート剤は不十分な量に設定した(試料 B 作製時に十分な量のキレート剤を添加すると溶出が抑えられ試料 C の測定が不可能となるため)。

実験結果および考察：

各スペクトルを右下図 1 に示す。スペクトル P を標準溶液中の鉛が溶けている形態とみなして「可溶態」とし、またスペクトル Q を Pb がキレートと結合した「不溶態」とし、Pb L₃ XANES スペクトルの立ち上がり点から約 100eV の領域において形態 P および Q を用いてパターンフィッティングを行った。この操作では、未知試料のスペクトル X が P と Q を用いて下式で表されるという仮定に基づき、右辺と左辺のスペクトルの差分の大きさ(面積値)が最小となる a(%) および b(%) を決定する。最終的な差分の大きさは左辺のスペクトル X の総面積に対する割合、すなわち類似度 R で表され、R 値が小さいほど類似度が高いことを意味する。解析結果を図に併せて示す。

$$X = a \times P + b \times Q \quad (a + b = 100, a, b \geq 0) \quad (式)$$

スペクトル A では、十分量のキレート剤を添加したにもかかわらず、ろ液中にキレート結合態 Q の存在が示唆され、キレート結合をした Pb がろ紙をすり抜けていると考えられた。一方供試灰では、キレート添加によってキレート結合態 Q が生成し、溶出試験およびろ過操作によって可溶態 P のみがろ紙を通過してろ液側に移行していることがわかった。またこの結果から、スペクトル B の解析結果において a の値が 8% であったことと、2% のキレート添加時の Pb 溶出率が以下の方法で約 9.1% と算出されることが符合した。

- ・ 供試灰重量：W [g]
- ・ 供試灰 Pb 濃度：0.22 [%] ※表より
- ・ 溶出試験時の水量：W × 10 [mL]
※環告 13 号試験に規定
- ・ ろ液中 Pb 濃度：20 [mg/L]
- ・ Pb 溶出率 = 20 / 220 × 100 = 9.1 [%]

すなわち、標準溶液において認められたキレート結合態 Q のろ紙のすり抜けは、実灰の試料の場合では認められず、ろ紙によって可溶態 P と不溶態 Q にろ別されることがわかった。

まとめ：

以上の実験および XAFS 測定から、キレート剤は飛灰中重金属とキレート結合を形成するが、溶出試験時のろ別特性は標準溶液と実飛灰では異なることがわかった。これは実飛灰の場合における飛灰粒子の共存の影響などが考えられるが、溶出抑制機構の解明には今後これらに関するさらなる検討を要する。

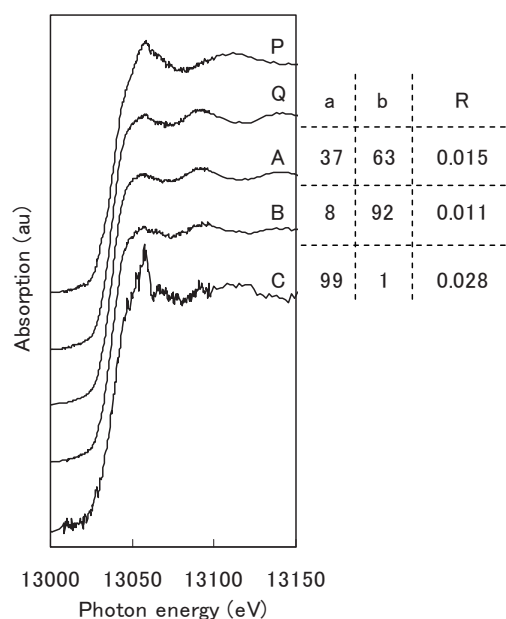


図 1 XANES スペクトルおよびフィッティング結果

参考文献：

- [1] 須藤雅弘ら、第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、435 (1995)
- [2] 古賀三紀子ら、第 18 回全国都市清掃研究発表会講演論文集、143 (1997)
- [3] 山本浩ら、第 6 回廃棄物学会研究発表会講演論文集、892 (2000)