

## 24 年間保管した薬剤処理飛灰からの重金属の溶出挙動

(正) 水谷聡<sup>1)</sup>, ○ (学) 正木祥太<sup>1)</sup>, (正) 貫上佳則<sup>1)</sup>, (正) 酒井伸一<sup>2)</sup>

1) 大阪市立大学 2) 京都大学

## 1. 背景と目的

わが国では、ばいじんの処理方法として薬剤処理が広く用いられているが長期的な安定化効果は分かっていない。本研究では、薬剤処理飛灰の長期的な安定化の状態を把握する為に、24年前に採取した飛灰とそれを無機系の薬剤とキレート薬剤とでそれぞれ安定化処理した薬剤処理物に対して昭和48年環境庁告示第13号で定められる溶出試験（以下、環告13号法）とpH依存性試験を行い、過去の試験結果と比較した。

## 2. 実験試料

本研究で用いた試料は24年前に採取され、国内の複数の薬剤メーカーによってそれぞれ不溶化処理されて溶出挙動を検討されていたものである<sup>1)</sup>。その試料の一部がビニール袋に入れられて、直射日光の当たらない倉庫内に保管されており、今回、その試料に対して実験を行った。実験試料は、未処理の焼却飛灰の名称をS1, S2, S3, および、その各飛灰を3種類の薬剤（無機系薬剤B, キレート薬剤G, キレート薬剤H）で処理した処理物であり、飛灰名と薬剤の記号を組み合わせでS1・Bのように記述している。次に本研究で行った王水を用いた加熱分解による試料中の金属含有量を表1に示す。

表1 全含有量 (mg/kg)

飛灰	排ガス処理	Ca	Pb	Cd
S1	乾式	192,000	1,696	122
S2	半乾式	371,300	1,850	190
S3	湿式	137,000	4,680	265

## 3. 実験方法

環告13号法とpH依存性試験を行った。環告13号法は、250mLのポリ容器に試料10 gと蒸留水100mLを加えて、振とう幅4～5 cm, 200回/分で6時間振とうした。振とう後、3000 rpmで20分間、遠心分離を行った後、上澄み部分のpHを測定した。得られた上澄み液を24年前に合わせて孔径1.0 μmのガラス繊維濾紙（ADVANTEC GA100）を用いて吸引濾過した。濾液に濃硝酸を滴下してpHを2.0以下に調整した後、ICP発光分光分析装置（SHIMADZU ナノテクノロジー製 VISTA-MPX）で検液中の金属濃度を分析した。なお、24年前は試料50 g, 蒸留水500 mLで行ったほか、濾紙の型番と分析測定装置の名称は不明である。

pH依存性試験については、250mLのポリ容器に処理飛灰10 gと100 mLの蒸留水、pH調整のために硝酸もしくは水酸化ナトリウムを加え、L/S=10にして混合し振とう幅4～5 cm, 200回/分で6時間振とうした。振とう後、3000 rpmで20分間遠心分離を行い、上澄み部分のpHを測定した。得られた上澄み液を孔径0.45 μmのメンブランフィルター（ADVANTEC A100A047A）で吸引濾過した濾液を検液とした。以上を並行して8バッチ行い、硝酸または水酸化ナトリウムの添加量を調整することで、溶媒のpHが4～12の8段階の試料を作成した。ろ液のうち目的pHに達したものについて濃硝酸を滴下してpH2.0以下に調整し、同じくICP-OESで検液中の金属濃度を分析した。なお、24年前は振とう中にHNO<sub>3</sub>もしくはNaOHの滴下を継続しながらpHを一定に保ち続ける連続調整式を行ったとのことであるが、正確な液固比が確認できなかった。また濾紙の型番と分析測定装置の名称も不明である。

## 4. 結果と考察

## 4.1 蒸留水への溶出濃度の変化

環告13号法での溶出液のpHと、PbとCdの溶出濃度を24年前と今回を比較する形で表2に示す。全ての飛灰および処理物でpHの低下がみられた。保管していたビニール袋が破れていたり、密閉容器が劣化していたりしていたことが確認されたため、空気中のCO<sub>2</sub>によって中和されたのではないかと考えられた。

金属の溶出濃度は、未処理の飛灰では

表2 環告13号法の結果の比較（左：24年前、右：今回）

試料	S1		S1-B		S1-G		S1-H	
pH	12.6	11.7	9.9	8.8	12.7	10.2	11.1	9.8
Pb	17.5	ND	ND	ND	0.27	ND	ND	ND
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
試料	S2		S2-B		S2-G		S2-H	
pH	12.5	9.3	11.4	7.8	12.5	12.3	12.9	12.4
Pb	26.8	ND	ND	ND	0.24	0.55	0.12	ND
Cd	ND	0.29	ND	0.08	ND	ND	ND	ND
試料	S3		S3-B		S3-G		S3-H	
pH	9.9	6.9	10.1	8.1	9.9	8.2	10.1	8.6
Pb	4.70	3.34	ND	ND	0.21	ND	ND	ND
Cd	17.8	14.6	ND	0.58	0.03	1.63	0.02	0.60

単位：pHは単位なし、CdとPbはmg/L

【連絡先】〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138 大阪市立大学大学院工学研究科

水谷聡 Tel : 06-6605-2727 e-mail : miz@eng.osaka-cu.ac.jp

【キーワード】焼却飛灰、キレート薬剤、無機系薬剤、pH 依存性試験

Pbはいずれも溶出濃度が低下していたが、CdはS2では増加していた。また処理物を見ると、Pbの溶出濃度は1試料（S2-G）を除いて低下していたが、Cdは増加している試料が多く、特に飛灰S3を処理した処理物では、いずれも埋立判定基準（0.3 mg/L）を超える溶出が見られた。

## 4.2 pH 依存性曲線の変化

pH依存性試験によって得られた溶出液のpHと溶出濃度の関係を比較して図1に示す。S1-GとS3の処理物については24年前のデータが確認できなかったため、ここではS1-BとS1-H、S2-BとS2-Hの結果のみを示している。またS1-BとS1-Hについては24年前のデータ<sup>2)</sup>は処理物からの溶出量(mg/kg)で表示していたため、今回の試験結果の溶出濃度(mg/L)を溶出量(mg/kg)に換算して表示した。一方S2-B、S2-Hについては、3.2で述べたように24年前のpH依存性試験でのpH調整剤を含めた正確な液固比が不明で、値が溶出濃度(mg/L)のみで表記されていたため、合わせて濃度で表示した。図中の破線は埋立基準地に該当する。

いずれもアルカリ条件下での安定化効果はほぼ維持されていた。S1については、無機系薬剤(S1-B)ではPb、Cdともに一部でやや高濃度の溶出が見られたものの、ほぼ同じ程度の溶出濃度を示した。一方、キレート剤(S1-H)は、Pbは酸性側でやや高く、またCdはpH7～4の中性から酸性側で

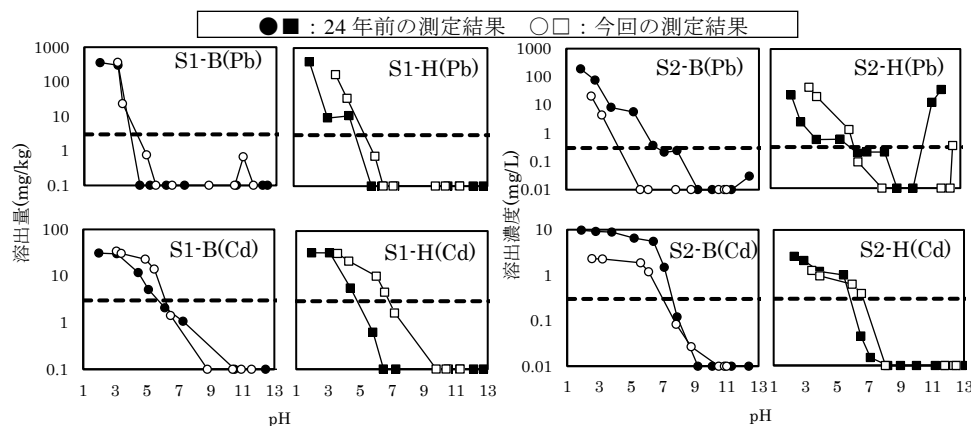


図1 pH 依存性試験の結果

高い溶出濃度が見られた。S2については、無機系薬剤(S2-B)では、PbはpH9～5の広い範囲で不検出となり、鉱物学的な安定化が進んでいることが示唆された。またCdについても酸性側で溶出濃度が低下していた、一方キレート剤(S2-H)はPbについては酸性側では溶出濃度が増加していたがアルカリ側ではかなり低下しており、中性～アルカリ性条件下での安定度は増していた。Cdについては、24年前と今回とで、ほとんど違いが見られなかった。

## 4.3 試料の酸中和容量(ANC)と滴定曲線の変化

酸中和容量(ANC: acid neutralizing capacity)とは、各試料が酸に接触したときのpHの緩衝能力であり、pH依存性試験の際に目標pHにするために添加した硝酸によるH<sup>+</sup>の当量(mol = eq)を、試料1 gあたりに算出した値(meq/g)である。このANCを横軸に、振とう後の最終的なpHを縦軸にとったpH滴定曲線を図2に示した。ANCが0 meq/gであるときのpHが環告13号法により得られたpHと等しい。S1の処理物についてはどちらの薬剤でも24年前とほぼ同じであった。一方S2の処理飛灰は、24年前にはかなり高い緩衝能力を示していたが、24年間で大きく低下していた。すなわち、S2については以前と比べて酸と接触したときにpHが低下しやすくなっていることを意味しており、pH依存性曲線はほぼ同じだったとしても、pHが下がった時の溶出挙動により注意が必要であると考えられる。

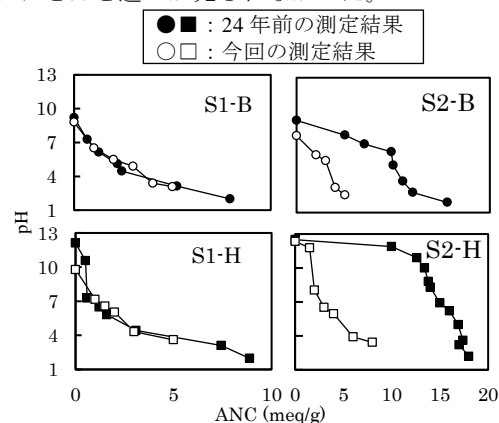


図2 処理飛灰の緩衝能力

## 5. 結論

本研究の主な結果を以下に列挙する。

- ・13号法では、いずれもpHの低下が見られた。また、Cdの溶出濃度が高くなった試料が散見された。
- ・PbとCdのpH依存性曲線は過去の試料と比較的よく似た傾向を示し、特にアルカリ側での安定化効果は維持されていた。無機系薬剤処理物では酸性側で安定化が進んでいる例が見られた。一方、キレート処理物の一部で、酸性側での溶出濃度が増加している例が見られた。
- ・ANCが非常に高かった処理物で、ANCが大きく低下している例が見られた。このことから、pHが低下した時の溶出挙動に注意する必要性が確認された。

【参考文献】1) 大阪湾広域臨海環境整備センター、平成6年度環境保全対策調査報告書、平成7年3月

2) Satoshi Mizutani, Hans A. van der Sloot, Shin-ichi Sakai, Evaluation of gas cleaning residues from MSWI with chemical agents. *Waste Management* 20 233-240 (2000)