

清掃工場飛灰のキレート処理に対する活性炭の影響

今井啓太* 久保倉宏一* 吉武和人*
Keita IMAI Kouichi KUBOKURA Kazuo YOSHITAKE

1. はじめに

清掃工場の飛灰は、重金属溶出防止のためキレート処理した後に埋立処分されることが主流となっているが、近年この処理飛灰からの鉛の再溶出事例が報告されている^{1)~3)}。その原因について種々の調査研究が行われているが、まだ解明されていない。福岡市では、清掃工場のキレート処理飛灰の専用埋立区画を設けて処分を行っていたところ、その区画の浸出水より10mg/lを超える鉛の溶出が起こった。原因解明のため鉛の溶出した区画のボーリング調査を行ったところ、特定の工場の飛灰の埋立割合が高く、その飛灰には活性炭が含まれていることが分かった。そこで著者は、活性炭が飛灰のキレート処理に与える影響を机上試験で検討したところ、興味ある知見を得たので報告する。

2. 試験方法

試験に使用した飛灰は、原因と考えられた工場と同一の燃焼方式(ストーカ炉)で活性炭吹き込みを行っていない別の工場の未処理飛灰を用いた。この飛灰には、バグフィルタで吹き込まれている消石灰(Ca(OH)₂)と助剤(珪藻土)が含まれている。キレートは鉛が溶出した飛灰処理に使用していたジエチルアミン系キレート剤(有効成分50~52%、水分50~48%)と同等級を用い、水分量を考慮せず原液として用いた。粉末活性炭は、鉛の溶出が見られた飛灰処理に使用していたものと同一品を使用した。この活性炭は石炭を原料として製造され、粒度45μm以下の割合が90%以上のものであった。

活性炭の影響は図1に示すとおり、キレート処理前



図1 飛灰のキレート処理に対する活性炭の影響調査の実験概要

※実験1は溶出液ⅠとⅡの比較、実験2は溶出液ⅡとⅢの比較、実験3は活性炭添加②の添加量を変化させた溶出液Ⅱの結果を活性炭添加量別に比較

に混合する場合とキレート処理後に添加する場合の両方で検討を行った。各実験の詳細は下記のとおりである。

【実験1 活性炭混合飛灰の溶出試験】

活性炭混合の有無における飛灰のキレート処理効果の比較を以下の試験で検討した。未処理飛灰と活性炭混合飛灰(未処理飛灰にあらかじめ活性炭を3%の割合で添加し十分に混合)をそれぞれチャック付きポリエチレン袋に300g分取し、飛灰重量比の30%の水分と表1に示す添加率のキレートを加え、袋の外から指で均一になるように混合して調整した。その後20℃の暗室で24時間養生し、環境庁告示13号溶出試験を行い、溶出液のpH、電気伝導率、ICP-MSによる銅・亜鉛・鉛濃度、比色法による未反応キレート濃度⁴⁾の測定を行った。

未反応キレート濃度の測定手順は次の通りである。

- 1) 溶出液の適量(最大35ml)を50mlの共栓比色管にとり蒸留水を加えて35mlとする。
- 2) 0.4%硫酸銅溶液を0.4ml加えてゆっくりと混

表1 異なるキレート添加率における活性炭混合飛灰の溶出試験結果

検体名	添加率(%)		溶出試験結果					未反応キレート(mg/l)
	キレート	活性炭	pH	電気伝導率(S/m)	Cu(mg/l)	Zn(mg/l)	Pb(mg/l)	
①	0	0	12.3	5.30	0.1	16	51	-
②	0	3	12.3	5.12	0.1	14	44	-
③	1	0	12.3	5.10	<0.1	13	17	24
④	2	0	12.3	5.02	<0.1	12	0.07	340
⑤	2	3	12.3	5.13	<0.1	14	23	<5.0
⑥	3	0	12.3	5.03	<0.1	11	0.01	840
⑦	3	3	12.3	5.07	<0.1	14	2.9	46
⑧	4	0	12.3	5.06	<0.1	11	0.01	1,400
⑨	4	3	12.3	5.08	<0.1	14	0.23	180
⑩	5	3	12.3	5.09	<0.1	14	0.02	800

合せ発色させる。

3) 速やかに450nmの吸光度を測定し、検量線より濃度を求める。

ジエチルアミン系キレート剤を標準とした検量線は図2に示すとおりで、吸光度0.03~0.8の範囲で良好な直線性(R²=0.9996以上)が得られ、定量下限は5.0mg/lとした。

【実験2 溶出時活性炭添加試験】

実験1のように活性炭を混合してキレート処理するのではなく、溶出試験直前に添加することで、溶出試験時に限定した活性炭の影響を確認する試験(以下、溶出時活性炭添加試験と表記する)を行った。検体は活性炭を混合していない表1のキレート処理飛灰(検体名③、④、⑥、⑧)を用いて、溶出試験直前に活性炭3%を添加して環境庁告示13号溶出試験を行い、実験1と同様に銅、亜鉛、鉛及び未反応キレート濃度の測定を行った。

【実験3 活性炭添加率の違いによる

溶出時活性炭添加試験】

実験2は、活性炭の添加量を3%と固定した溶出試験であったため、活性炭添加率を変えて溶出時活性炭添加試験を行い活性炭の影響を検討した。使用検体は、活性炭を混合していないキレート添加率3%処理飛灰(表1:検体名⑥)を用い、溶出試験直前に活性炭を3、6、9%の割合で添加して環境庁告示13号溶出試験を行い、銅、亜鉛、鉛及び未反応キレート濃度の測定を行った。

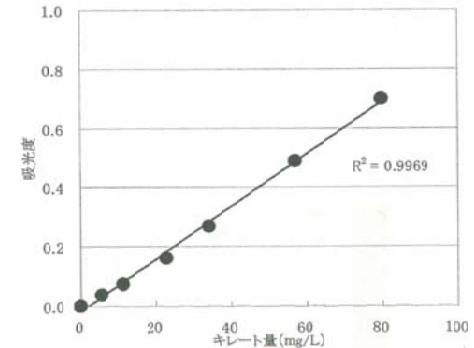


図2 ジエチルアミン系キレート剤の銅発色物の検量線

3. 結果

実験1の溶出試験の結果を表1に示す。各溶出液のpHは12.3、電気伝導率は5.02~5.30S/mであり、活性炭の混合による差はほとんど見られなかった。銅は、検体①、②のキレートを添加していない飛灰から0.1mg/l溶出したが、キレートを添加した飛灰は全て0.1mg/l以下であった。亜鉛は、11~16mg/l溶出し、同一キレート添加率において活性炭混合飛灰の溶出濃度が10~20%高かった。鉛は、活性炭未混合飛灰ではキレート添加率を2%以上にすれば埋立基準(0.3mg/l以下)を満足していたが、活性炭混合飛灰ではキレート添加率3%で2.9mg/l、4%で0.23mg/lとなり、埋立基準を満足するためには4%以上のキレート添加が必要であった。また、活性炭混合飛灰の未反応キレート濃度は、

*福岡市環境局廃棄物試験研究センター

同一キレート添加率において各々1/6以下に減少しており、活性炭が未反応キレートを吸着したために鉛が溶出したと考えられた。

実験2の溶出時活性炭添加による溶出試験結果を表2に示す。溶出時に活性炭を添加すると、鉛が0.3mg/l以下に抑制されていたキレート添加率2~4%の

表2 溶出時活性炭添加による溶出試験結果

キレート	活性炭	溶出試験結果(mg/l)			
		Cu	Zn	Pb	未反応キレート
0	0	0.2	14	50	-
1	0	<0.1	10	18	20
	3	<0.1	11	31	<5.0
2	0	<0.1	7.7	0.11	290
	3	<0.1	9.4	12	<5.0
3	0	<0.1	6.3	0.03	770
	3	<0.1	8.0	3.8	<5.0
4	0	<0.1	6.0	0.02	1,400
	3	<0.1	6.9	0.58	29

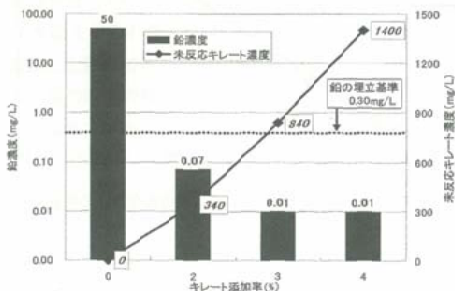


図3 活性炭未混合飛灰のキレート添加率の違いによる鉛と未反応キレート濃度の関係

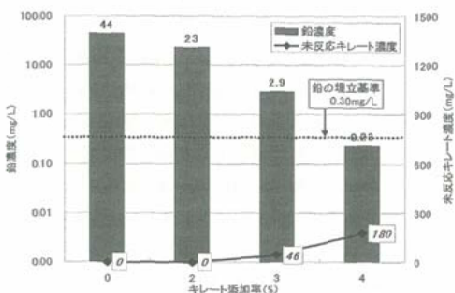


図4 活性炭3%混合飛灰のキレート添加率の違いによる鉛と未反応キレート濃度の関係

飛灰から埋立基準を超える鉛が溶出し、特にキレート添加率2%の飛灰からの鉛の溶出量は0.11mg/lから12mg/lになり、100倍以上の増加が見られた。未反応キレート濃度も大幅に減少しており、キレート添加率2、3%の飛灰は、260、770mg/lから5.0mg/l未満に、キレート添加率4%の飛灰は1,400mg/lから29mg/lになっていた。

次に、実験1の活性炭未混合飛灰、実験1の活性炭3%混合飛灰、実験2の溶出時活性炭3%添加飛灰のキレート添加率の違いによる鉛、未反応キレート濃度の関係を図3~図5に示す。

活性炭未混合飛灰は図3に示すようにキレート添加率2%以上で鉛の溶出量が埋立基準以下に抑えられており、未反応キレート濃度はキレート添加率に応じて増加する傾向が見られた。これに対して、活性炭を含む飛灰は図4、図5に示すように鉛の溶出量が増加しており、未反応キレート濃度は全て大幅に減少していた。また、鉛の溶出濃度に若干の違いは見られるが、活性炭を最初から混合した場合(図4)と後から添加した場合(図5)のどちらも鉛と未反応キレート濃度の関係は同じような挙動を呈しており、活性炭は飛灰と混合する時期に関係なく未反応キレートを吸着し鉛の溶出を進行させる作用があると考えられた。

実験3の活性炭添加率の違いによる溶出時活性炭添加試験の結果を表3に示す。鉛の溶出濃度は、活性炭添加率3%で3.9mg/l、6%で11mg/l、9%で15mg/lとなり、活性炭添加率の増加に伴い増加した。未反応キレート濃度は、活性炭を添加した全ての溶出液で5.0

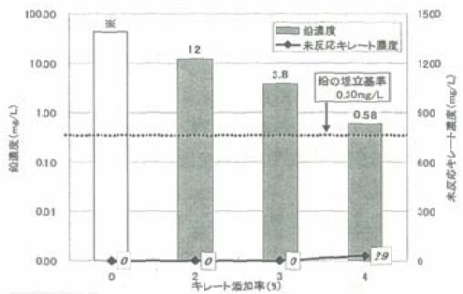


図5 溶出時活性炭3%添加飛灰のキレート添加率の違いによる鉛と未反応キレート濃度の関係

※キレート添加率0%における溶出時活性炭添加試験を行わなかったが、比較参考のため活性炭3%混合飛灰における結果を示した。

表3 活性炭添加率の違いによる溶出時活性炭添加試験結果

キレート添加率(%)	溶出時活性炭添加率(%)	溶出試験結果(mg/l)			
		Cu	Zn	Pb	未反応キレート
0	0	0.2	14	48	-
3	0	<0.1	4.6	0.05	700
	3	<0.1	5.7	3.9	<5.0
	6	<0.1	6.7	11	<5.0
	9	<0.1	7.3	15	<5.0

mg/l未満となり、活性炭を添加しない条件で検出された700mg/lの未反応キレートは全て活性炭に吸着されたと考えられる。

活性炭を添加することにより溶出量が増加した鉛は、キレート鉛化合物からの解離・溶解した鉛もしくはキレートと反応していない水溶性鉛の2つが考えられる。実験1の表1に示す検体①と②の飛灰の鉛の溶出量を比較すると、キレートを含まない条件下では、活性炭による鉛の溶出量の増加は見られていない。このことから溶出液中の水溶性鉛の濃度は活性炭によって増加することはないと考えられる。しかし、実験3の溶出時活性炭添加試験で活性炭添加率を増加させることにより鉛の溶出量が増加していることから、活性炭によりキレート鉛化合物が解離したと考えざるを得ない。

キレートと鉛は図6に示す平衡状態で存在しており、キレート鉛化合物は不溶性であり解離しにくい。反応はほとんど右側に進むとされている。しかし、飛灰溶出液はpHが12を超えるアルカリ性でありカルシウム濃度も高いため、溶出液中のキレートと鉛は平衡定数で考えられている状態より左側に反応が進み易く、キレート鉛濃度が増加するため、活性炭添加量が多いほど解離した未反応キレートを吸着して、鉛の溶出量が増加したと考えられる。これに加えて、活性炭が未反応キレート吸着することにより図6の平衡反応が更に左側に進

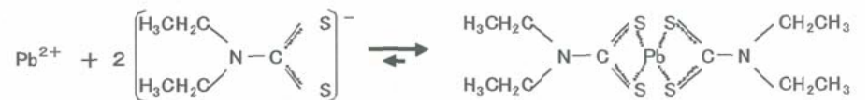


図6 鉛とキレートの平衡反応式

み、鉛が溶出し易くなったことも考えられる。

本報の実験結果より、活性炭は未反応キレートを吸着し、キレート処理飛灰から鉛を溶出させることが分かった。しかし、活性炭は製品によって吸着能が異なり、またキレート剤もジエチルアミン系とピペラジン系で吸着特性が異なることが考えられるため、今後は種々の活性炭やキレートをを用いて机上試験を行い、活性炭混合飛灰に適したキレート剤に関する検討が必要と考えられる。

4. まとめ

1. 飛灰に活性炭が含まれると未反応キレートを吸着して鉛が溶出しやすくなり、鉛の埋立基準に適合するために必要なキレート添加量が増加した。
2. 溶出基準を満足するキレート処理飛灰に溶出試験直前に活性炭を添加すると、鉛が埋立基準の0.3mg/l以上溶出することがあり、活性炭は混合する時期に関係なく鉛溶出の促進効果があることがわかった。
3. 溶出時活性炭添加試験において活性炭添加量を増加したところ、鉛の溶出量が増加した。
4. 溶出時活性炭添加試験において鉛が溶出した要因は、キレート鉛化合物の解離が進んだことによると考えられた。

参考文献

- 1) 上石英文他：飛灰キレート処理物の安定性について、廃棄物学会研究発表会講演論文集、791-793、1998
- 2) 斎倉宏史他：キレート処理集じん灰中重金属挙動に対する養生方法の影響、廃棄物学会研究発表会講演論文集、512-514、1999
- 3) 斎倉宏史他：キレート処理した一般廃棄物焼却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
- 4) 久保宏一他：キレート剤処理飛灰溶出液に残存するジエチルアミン酸塩の簡易定量法、福岡市保健環境研究所報、33、136-141、2008