

キレート処理飛灰溶出液中に残存するジチオカルバミン酸塩の簡易定量法

福岡市環境局廃棄物試験研究センター ○久保倉 宏一
富田 弘樹
木村 哲久
吉武 和人

1. はじめに

集じん装置で捕集された飛灰からの重金属溶出防止の処理方法として、ジチオカルバミン酸基を有する液体キレート剤を添加する薬剤処理が広く用いられている。この添加割合は一般に2～5%の範囲で使用されることが多いが、過剰に添加されると溶出試験を行なった場合にキレート剤が溶出液中に溶解し、液中の重金属が不溶性キレートとなり沈殿することが考えられる。このような場合、埋立処分基準のための重金属固定効果が正しく判定できず埋立処分上問題になる可能性があるため、溶出液中の未反応キレート剤の定量が必要となってくる。また、飛灰中の過剰のキレート剤は埋立てられた後は浸出水中にそのまま流れ出するか、あるいは未反応キレート剤のまま分解されるので、高額なキレート剤費用を考慮すると飛灰中の残存キレート剤を低下することは経費削減の面から意義がある。

著者らは、ジチオカルバミン酸系キレート剤が銅と強く反応し、かつ安定な有色キレートを生成することを利用して、環告 13 号飛灰溶出液に硫酸銅溶液を加える簡易な残存キレート剤定性・定量法の有効性の検討を行なうとともに、市内工場の実処理飛灰中の残存キレート濃度測定を行なった。また、生飛灰へのキレート剤添加机上試験により、溶出液中キレート残存量と溶出鉛濃度との関連に興味ある知見を得たのでその概要を報告する。

2. 比色定量法の試験方法

比色定量法の検討には、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム3水和物(DDTC-Na)と薬剤メーカー提供のジエチルアミン系キレート剤(DEA)およびピペラジン系キレート剤(PIP)の3種類を用いた。両キレート剤ともカリウム塩の水溶液で販売されることが多く、DEAは有効成分50-55%、水分50-45%であり、PIPは有効成分40-45%、水分60-55%である。工場における飛灰処理において水分量は考慮されないため、以後の試験にも販売されているキレート剤を原液として用いた。

発色試験は、DDTC-Na(無水物として)の1%およびDEA、PIPの2%水溶液を原液とし、この原液を100倍希釈したものを50mL比色管に1～20mLをとり蒸留水を加えて35mLとした。その後、0.04%硫酸銅溶液4mL(Cu^{2+} 約6 μmol)を加えて栓をしてゆっくりと混合し、速やかに450nmの吸光度を測定した。この結果を図1に示すが、吸光度0.05～0.8の範囲で良好な直線性($R^2=0.996$ 以上)が得られたので、これを検量線としてキレート剤の定量が出来ることが分かった。検量線に用いたDDTC-Naは最大で1.5mg/tubeであるがこれは9 μmol で、添加する銅の1/2mol以下の量である。

銅キレート化合物は水に不溶であるが、低濃度領域では混合を穏やかに行なえば直ちに沈殿を生ずることとはなく吸光度を測定するのに支障はなかった。

DEAは、DDTC-Kの45-50%の水溶液であるので、分子量や含有量を考慮するとDDTC-Naの検量線と同程度であったので、標準物質としてDDTC-Naを使用することも可能である。また、DEAとPIPの検量線には大きな差異はなかった。

本試験法の検出下限は、吸光度0.05を最小検出量として、DDTC-Naとして0.003g/L、DEA、PIPとして0.01g/Lとした。

また、飛灰溶出液を20～30mlのビーカーにとり、約

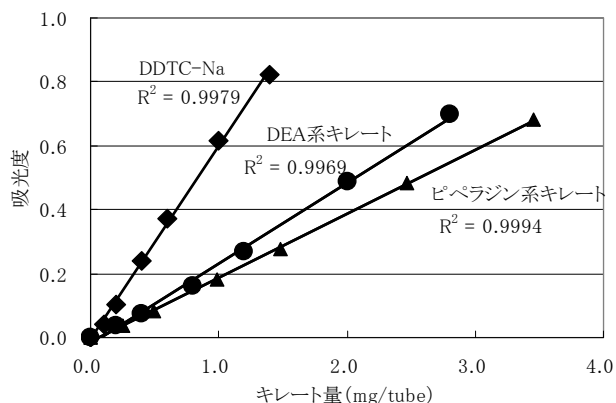


図1 DDTC-Naとキレート剤の銅発色物の検量線

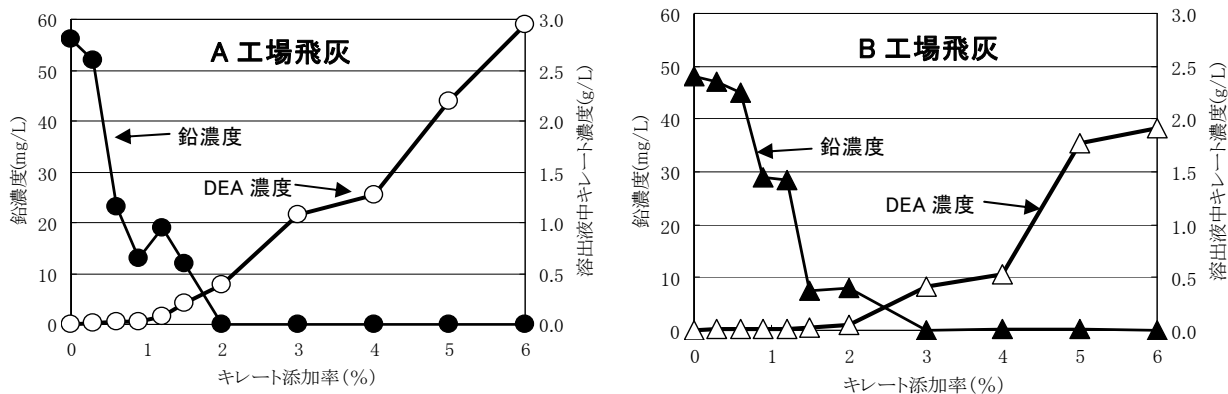


図2 消石灰飛灰への DEA キレート添加割合の違いによる溶出液中 DEA と鉛濃度の変化

キレート剤添加率は生飛灰に対する割合とし、ポリエチレンビニール袋中で生飛灰に対して30%の蒸留水に溶解したものを添加し十分混合して、一晚養生後に溶出を行なった。溶出液のpHはキレート剤の添加率に影響を受けず各飛灰毎に一定であり、それぞれ、バグ灰のA、B工場がともにpH12.3、また、EP灰のC、D工場がそれぞれpH10.1、pH10.5であり、両者のpHには約2の差があった。

DEAおよび重金属濃度については、C、D工場のEP灰の場合は添加率6%の範囲で、溶出液中のDEA濃度が0.1g/L以下、鉛濃度も0.1mg/L以下であった。溶出液中のDEA濃度から判断すると、添加したキレートのほぼ100%が不溶性金属キレートとなっていると考えられる。また、添加率0%の時でも、溶出液中の鉛濃度が0.1mg/L未満であるとともに銅・亜鉛も検出下限以下であり、表には示していないカドミウム、クロムも溶出基準を満足していたので、現行キレート添加率を大幅に削減することが可能であると考えられた。

一方、バグ灰のA、B工場の場合、DEA濃度と鉛濃度をキレート添加率に対してプロットすると図2のとおりとなり、明らかにDEAと鉛濃度の間に逆比例の関係が認められた。すなわち、キレート添加率が低い場合は、溶出液中残存キレート濃度は0.1g/L以下であり、鉛が高濃度で溶出しているが、キレート添加率を増やしていくと残存キレート濃度が上昇し、それに伴って鉛濃度が低下して埋立基準を満足する濃度となっている。今回の試験において溶出液中の鉛濃度が埋立基準0.3mg/Lを満足したのは、A、B両工場の飛灰とも溶出液中のDEA濃度が0.4g/L程度まで上昇した時であった。このことから、埋立基準判定に溶出液中残存キレート濃度が影響を与えていると考えられる。

一般にジチオカルバミン酸基を有するキレート剤と鉛の化合物の溶解度は非常に低いため鉛キレートは溶出しないとされているが、今回の結果では溶出液のpHが12以上と高い場合に鉛が埋立基準超過レベルで溶解する事例が見られた。同じ液中で銅は全く溶出が見られないので銅キレートの溶解度は、pH12でも十分に低く、逆に亜鉛キレートは溶解度が更に高いと考えられる。このように金属キレートの溶解度が金属でかなり異なることが考えられるので、今後、高pH下での鉛キレートの溶解性については更に検討が必要であると思われる。

5. まとめ

1. 飛灰溶出液中に残存するジチオカルバミン酸系キレート剤の定量法を検討したところ、硫酸銅を発色剤とする比色法により定量が可能であることが分かった。
2. 本法を用いて処理済飛灰の実態調査を工場で行なったところ、EP灰では環告13号溶出液中の残存キレート濃度は、ほとんどの場合こん跡レベル(0.01g/L)であった。
3. バグ灰の場合、溶出液中の残存キレート濃度は0.2-2.0g/LとEP灰の10倍以上の濃度であり、残存キレート量は添加量の10~60%に相当した。
4. 未処理灰に対する添加試験によりEP灰の場合、キレート添加量0%でも溶出基準を満足するとともに、添加率6%まで残存キレート濃度は0.1g/L以下であり、重金属も検出されなかった。
5. バグ灰の場合は、残存キレート濃度の上昇に伴い鉛濃度が減少し、残存濃度が0.4g/Lを超えると埋立基準を満足する鉛濃度になり、溶出液中での残存キレートの影響が考えられた。