

処理集じん灰からの鉛溶出と 未反応ジチオカルバミン酸系キレート剤との関係

久保倉宏一・富田弘樹・木村哲久・吉武和人

福岡市保健環境研究所廃棄物試験研究センター

Influence of Chelating Agents Exiting in Leachates on Lead Release from Fly Ash Treated by Dithiocarbamate Agents

Koichi KUBOKURA, Hiroki TOMITA, Yoshihisa KIMURA and Kazuto YOSHITAKE

Waste Research Center, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

ジチオカルバミン酸系キレート剤が銅イオンと非常に強く反応し褐色錯体を生成することを利用して、環告 13 号集じん灰溶出液に硫酸銅溶液を加えるだけの簡易法による残存キレート剤の定性・定量の有効性の検討を行なった。この方法によりキレート処理集じん灰溶出液中の未反応ジチオカルバミン酸系キレート剤の定量を行なったところ、電気集じん灰溶出液ではほとんど 0.01g/L 以下と低いレベルであったが、反対にろ過式集じん灰溶出液では 0.2-2.0g/L と高濃度であり、溶出液中のキレート残存量は添加量の 10~60% に相当した。

未処理集じん灰のキレート処理机上試験により、電気集じん灰ではキレート添加量 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、重金属捕集に利用されていた。ろ過式集じん灰の場合は、キレート添加量増加につれて残存濃度が上昇し同時に鉛濃度が減少した。残存濃度が 0.4g/L 以上で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、鉛溶出に溶出液中のキレート剤濃度が関連していることが分かった。更に、キレート処理ろ過式集じん灰の溶出試験を液固比を変化させて行なったところ、液固比 10 では鉛濃度が埋立基準以下であるものが、より高い液固比で埋立基準を超える濃度となった。以上のことより、溶出液中のキレート剤濃度と鉛濃度に関連があることが確認された。

Key Words: 集じん灰 fly ash, ろ過式集じん bag filter, 電気集じん electric precipitate, キレート剤 chelating agents, 溶出試験 leaching test

1 はじめに

集じん装置で捕集された集じん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^{1), 2)}。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、液中で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、埋立処分上問題になる可能性があるので、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、集じん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集じん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、かつ安定な褐色錯体を生成することを利用し

表 1 残存キレート濃度測定を行なった工場の概要と結果

	A工場	B工場	C工場	D工場
焼却炉型式	連続ストーカー炉	連続ストーカー炉	連続ストーカー炉	連続ストーカー炉
焼却能力	300t/炉×3 炉	300t/炉×3 炉	300t/炉×2 炉	250t/炉×3 炉
排ガス処理方法	消石灰 +ろ過式集じん	消石灰+活性炭 +ろ過式集じん	電気式集じん +湿式ガス洗	電気式集じん +湿式ガス洗
キレート添加率	3%	3.1%	2.1%	2%
残存キレート濃度	1.2-2.0g/L	0.2-0.5g/L	<0.01-0.05 g/L	<0.01

て、環告 13 号集じん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、市内工場の実処理集じん灰中の残存キレート濃度測定を行なった。また、未処理集じん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報告する。

2 実験方法

2.1 試料

福岡市の4焼却工場より薬剤処理前の集じん灰と薬剤処理後の集じん灰を採取して試料として用いた。表1に工場の概要を示す。いずれも焼却能力一炉250t/d以上のストーカー式全連続炉である。排ガス処理は、2工場が湿式（電気集じん処理後ガス洗浄処理）、2工場が乾式（消石灰吹き込み後ろ過式集じん処理）である。

2.2 試薬及びキレート剤

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（DDTC-Na）

2水和物，原子吸光分析用(和光純薬)

ジエチルアミン系キレート剤（DEA）

市内工場にて使用されているものを使用した

主成分：ジエチルジチオカルバミン酸カリウム45%

ピペラジン系キレート剤（PIP）

市内工場にて使用されているものを使用した

主成分：ジカリウム・ピペラジン-1,4-ジカルボジチオアート45%

2.3 薬剤添加方法

ポリエチレン袋に50 gの集じん灰をとり、必要量キレート剤を含む水溶液15mL（水分30%）を加えて袋を揉みながら、大きな塊ができないように十分混合を行なった。キレート剤の添加割合は集じん灰に対して、6%まで変化させて添加試験を行ない、室温で24時間養生し溶出試験を行なった。

2.4 溶出試験

環境庁告示13号に基づき、薬剤処理前の集じん灰、または処理養生後の集じん灰20 gを500mLフタ付きポリエチレンビンにとり、蒸留水200mLを加えて6時間反復振とうを行なった。その後、1μmグラスファイバーろ紙（ADVANTEC GS25）でろ過して、以後の試験に用いた。

2.5 キレート剤比色定量法

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。0.04%硫酸銅溶液4mLを加えて栓をしてゆっくりと混合し、速やかに450nmの吸光度を測定する。

別にキレート剤の200mg/L溶液を50mL比色管に1～20mLをとり蒸留水を加えて35mLとし、同様に操作し検量線を作成して、試料中のキレート剤濃度を求める。

3 結果及び考察

3.1 キレート剤比色定量法

比色定量法の検討には、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）を用いた。多くの場合、両キレート剤ともカリウム塩の水溶液で販売流通していることが多く、溶解度の違いにより、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。工場における集じん灰処理においてキレート剤水分量は考慮されないもので、本報においても販売されているキレート剤を100%として用いた。

キレート剤0～4mg/tubeにおける検量線を図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。本試験法の検出下限は、吸光度0.05を最小検出量として、DEA、PIPとして0.01g/Lとした。

また、DEAキレート剤の有効成分が同じジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（DDTC-Na）を用いた検量線も作成したが、1.5mg/tubeの範囲でキレート剤と同様良好な直線性を示した。これら銅キレート化合物は水に不溶であるが、吸光度1.0以下の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はなく吸光度を測定するのに支障はなかった。

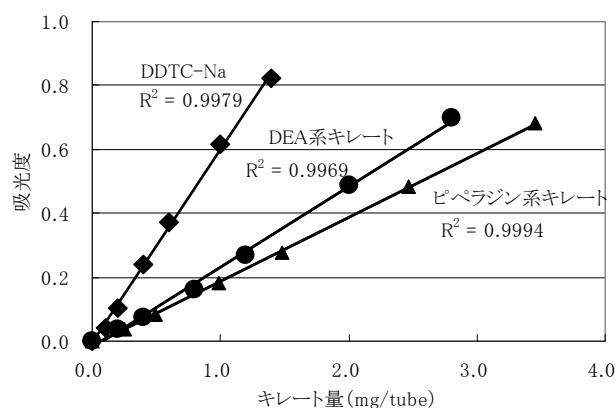


図1 DDTC-Naとキレート剤の銅発色物の検量線

DEA検量線とDDTA-Na検量線について、同一吸光度で重量を比較するとDEA/DDTC-Na $\approx$ 2.46である。実験に使用したDEAの製品安全データシート（MSDS）からその主成分はジエチルジチオカルバミン酸のカリウム塩で、含有率は約50%である。これをもとに2種類の検量線での同一吸光度の物質重量を当量数で比較すると、DEA/DDTC-Na $\approx$ 1.09となる。従って、DEA系キレート剤の定量には、含有量と塩が分かれば、DDTC-Naを検量線として使用することも可能であると考えられる。

同様のことを、分子内に2つのジチオカルバミン酸基をもつPIPについても検討すると、重量比3.16が当量比1.34となり当量比1から大きなズレがあった。これは、DEAとPIPにおいて銅イオンと反応するジチオカルバミン酸基は同じであるので同じ波長に吸収を持つが、他の分子構造がことなるのでモル吸光度が異なるためであると考えられる。

また、溶出液中キレート剤の測定において、工場で使用されているキレート種類が不明の際は、発色液に酢酸ブチルまたはメチルイソブチルケトンなどを加えて激しく振って褐色錯体が溶媒層に抽出されればDEAであり、溶媒層に抽出されないものはPIPであると判別できる。

3.2 処理集じん灰の溶出液中キレート剤濃度

3.1定量法を用いて、表1に示す福岡市の4工場における重金属固定処理済集じん灰の環告13号溶出液中の残存キレート量を測定し、その結果を同じ表1に示した。

C,D工場の電気集じん処理灰（EP灰）の溶出液中には、キレートがほとんど0.01g/L以下であり、最大でも0.05g/Lであり、溶出液中にキレートが溶出していないことが分かった。一方、A,B工場の消石灰+ろ過式集じん処理灰（バグ灰）では溶出液中キレート濃度が高濃度（0.2-2.0g/L）に検出され、EP灰の場合と状況が大きく異なった。

キレート剤を集じん灰に対して3%で添加した場合溶出液中での最大濃度は3g/Lであるので、AおよびB工場の場合、添加したキレートの約10～50%が未反応で溶出液中に溶解しており、キレート剤の過剰添加が考えられた。また、溶出液中に高濃度のキレート剤が溶出していれば、環告13号溶出試験中に重金属が溶出したとしても、溶出液中の高濃度キレート剤と反応して沈殿除去されと考えられ、キレート剤による適正な集じん灰の重金属溶出防止処理の判定が行なわれないことが考えられる。

3.3 キレート剤添加・溶出試験

4工場の未処理集じん灰にDEAキレート剤を0～6%の範

表2 DEAの添加量に対する残存キレート濃度と重金属濃度測定結果

工場	項目	キレート添加量(%)										
		0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	2	3	4	5	6
A工場	DEA(g/L)	—	0.01	0.02	0.03	0.07	0.21	0.39	1.1	1.3	2.2	2.9
	Pb(mg/L)	56	52	23	13	19	12	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1
	Cu(mg/L)	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Zn(mg/L)	5.0	1.1	6.1	5.5	3.8	5.5	3.4	5.0	5.7	5.6	3.3
B工場	DEA(g/L)	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.05	0.41	0.53	1.8	1.9
	Pb(mg/L)	48	47	45	29	22	7.5	8.1	<0.1	0.2	0.1	<0.1
	Cu(mg/L)	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Zn(mg/L)	1.4	2.4	4.5	1.1	5.0	4.5	4.6	2.4	2.7	2.4	3.4
C工場	DEA(g/L)	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.02
	Pb(mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Cu(mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Zn(mg/L)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
D工場	DEA(g/L)	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.06	0.10
	Pb(mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
	Cu(mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Zn(mg/L)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

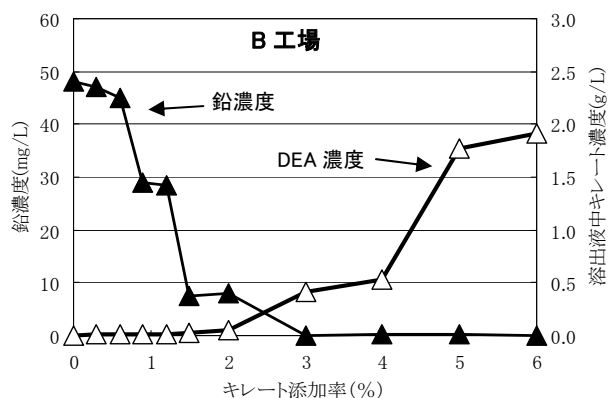
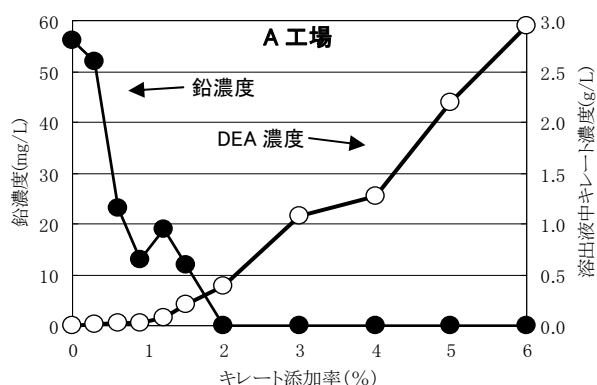


図2 消石灰集じん灰への DEA キレート添加割合の違いによる溶出液中 DEA と鉛濃度の変化

囲で添加し重金属処理し24時間養生後、環告13号に従って溶出を行った。溶出液のpHはキレート剤の添加率に影響を受けず各集じん灰毎に一定であり、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。これはバグ灰で使用されている消石灰に起因するものと考えられる。

溶出液中の残存キレート量と鉛・銅・亜鉛の濃度の測定結果を表2に示す。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。現在は、両工場では集じん灰処理をキレート添加率2%にて行なっているが、0.5%以下に削減しても溶出基準を満足することが可能であり、経費を削減する可能性が考えられた。

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、鉛が20mg/Lを超える高濃度で溶出しており、この時溶出液中残存キレート濃度は0.1g/L以下である。キレート添加率を増やしていくと溶出液中の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

中のDEA濃度が0.4g/L程度まで上昇した時であった。この状態は埋立基準判定の溶出試験をキレート溶液中で行なっているのと同じであると考えられる。

DEA濃度を更に低いレベルで見えてみると、溶出液中のDEA濃度が0.1g/Lあるにもかかわらず、鉛濃度が10mg/L程度検出されて場合がバグ集じん灰の溶出液でみられた。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は不溶性であるため、鉛は溶出しなるとされており、集じん灰の処理のみでなく排水中の重金属除去にも広く使用されている。しかし、今回の鉛濃度の結果から考えると、ジチオカルバミン酸系キレートの金属固定効果が完全ではないと考えられるが、この原因の一つとしてpH12以上という高pHの影響が考えられる。一方、同じ溶出液中で銅は全く溶出が見られないので銅キレート化合物の溶解度は、pH12でも十分に低いと考えられる。また、亜鉛は溶出液中のキレート濃度に関係なく、1~6mg/L検出されているので、亜鉛キレート化合物の溶解度は更に高いと考えられる。この溶解度の大小は、これまで報告³⁾されているジチオカルバミン酸系キレートの金属との反応性(銅>鉛>亜鉛)と一致する。

3.4 異なる固液比での溶出試験

キレート剤によるバグ集じん灰の重金属溶出抑制は、キレート剤の添加割合よりも溶出液中のキレート剤濃度に関連があると考えられた。そこで、A, B工場においてキレート処理集じん灰を採取し、環告13号の固液比よりも大きな固液比(10, 20, 30, 50, 100倍)で溶出試験を行なった。溶出液について添加試験と同様に、DEA濃度と重金属

表3 DEA キレート処理バグ集じん灰の固液比を変化させた溶出試験結果

工場	A工場					B 工場				
固液比	10	20	30	50	100	10	20	30	50	100
DEA(g/L)	0.46	0.25	0.13	0.09	0.06	0.45	0.26	0.14	0.12	0.07
Pb(mg/L)	<0.05	<0.05	0.14	0.19	0.10	<0.05	<0.05	0.11	0.37	0.13
Cu(mg/L)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Zn(mg/L)	4.5	4.3	4.4	4.2	2.8	4.5	3.8	3.4	2.9	3.4

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両工場の集じん灰とも溶出液

濃度（鉛、銅、亜鉛）の測定を行いその結果を表3に示す。

溶出液中のDEA濃度は、環告13号溶出液ではそれぞれ0.46、0.45g/Lという高い値であるが、液固比増大とともに減少している。しかし、溶出液量を考慮した全DEA溶出量で比較すると、ほぼ一定の値である。このことから、溶出液中に溶解しているDEAは可溶性の余剰キレート剤であると考えることができる。

溶出液中の重金属濃度は、銅は全液固比において検出下限値以下であり、亜鉛は2～4mg/Lの一定濃度であり、表2のキレート添加量を変化させた試験と同じであることから、銅の溶出はキレートで抑制されているが、亜鉛の溶出は抑制されていないと考えられる。

一方、鉛は液固比の変化とともにその濃度が変動しており、DEA濃度と鉛濃度を溶出試験液固比に対してプロットすると図3のとおりとなる。この結果、液固比10（環告13号）溶出液では鉛濃度が0.1mg/L以下であっても、液固比が増大して溶出液中のDEA濃度が低下すると鉛濃度が次第に増加し、液固比50の時に鉛濃度が最大となり、液固比100では再び減少している。液固比50の時の鉛濃度は、A工場は0.2mg/Lと埋立基準以下であるが、B工場では0.4mg/Lと埋立基準を上回った濃度であるので、この場合でも、溶出液中のキレート剤DEA濃度が、溶出試験の鉛濃度に大きく影響を与えていることが分かる。

キレート剤による集じん灰の重金属溶出防止処理では、重金属とキレートの不溶性化合物は安定で、重金属と結合していない過剰に添加されたキレート剤は時間経過につれて分解するとメーカーの説明であるが、アルカリ塩を失ったキレートは不安定²⁾になることに起因すると思われる。従って、保存されたキレート処理集じん灰の溶出試験を行なうと、溶出液中のキレート剤濃度は時間経過に伴って当初よりも低くなり、そのため鉛の溶出が検出されることが考えられる。ここで鉛溶出が確認されるまでの期間は、重金属と結合していないキレート剤の量とその分解速度に依存する。

現在、キレート処理集じん灰からの鉛の再溶出が問題⁴

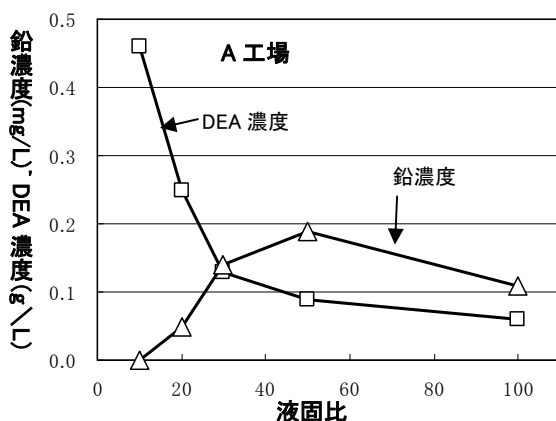


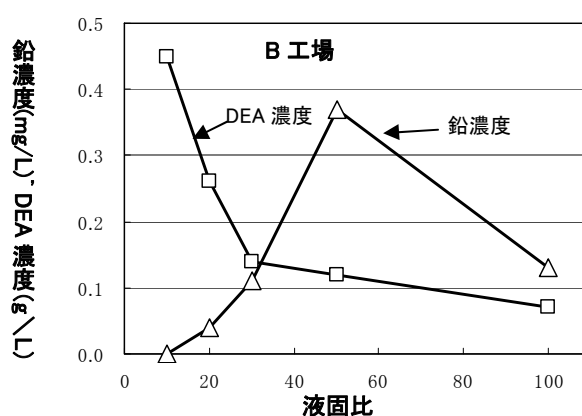
図3 キレート処理バグ集じん灰の液固比を変えた溶出試験の鉛濃度とDEA濃度の関係

⁻⁹⁾ となって各種検討がなされているが、その原因はいまだに明確になっていない。集じん灰中の未反応キレート剤の残存濃度と鉛溶出の関連は、鉛再溶出の一つの要因として考えられる。しかし、鉛溶出を把握する際に、集じん灰へのキレート添加で鉛溶出が抑えられていることに加えて、溶出操作中に不溶性キレートに変化して、ろ過溶出液の中に見かけ上鉛が検出されなかった可能性も否定できない。今後、過剰のキレート剤の影響を排除できる試験法の可能性を検討したいと考える。

重金属溶出防止処理において、ジチオカルバミン酸キレートと鉛の化合物の溶解度は、アルカリ性水溶液中でも鉛が検出されないほど低く不溶性とされている。しかし、本報のバグ集じん灰に対するキレート添加机上試験や液固比において、溶出液中にキレート剤と数mg/Lオーダーの鉛が共存している状態も見られた。バグ集じん灰には塩化カルシウムと同時に未反応消石灰が高濃度に含まれており、このため溶出液はカルシウム濃度が高くpHも12を越えていることが鉛溶出に影響を与えている可能性³⁾がある。このような状態でのジチオカルバミン酸キレート剤と鉛の化合物の安定性や溶解度を今後検討していくことが必要である。

4 まとめ

1. 集じん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集じん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0.2-2.0 g/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。
6. キレート処理バク集じん灰の溶出試験を液固比を変化させて行なったところ、鉛が10倍では検出されないものが、高い液固比で埋立基準を超えた。溶出液中のキレート剤濃度が、鉛溶出に溶出液中のキレート剤濃度が関連していることが確認された。

本研究の概要は、第29回全国都市清掃会議で口頭発表した。

文献

- 1) 石川禎昭：最先端要素技術と法規制の強化，日報，1995
- 2) 村田徳治：循環型社会の虚構と現実，月間廃棄物，2007(10)，78-83
- 3) かながわ廃棄物処理事業団：平成15年度調査研究事業報告書，2004
- 4) 上石英史他：飛灰キレート処理の安定性について，廃棄物学会研究発表会講演論文集，791-793，1998
- 5) 肴倉宏史他：ジチオカルバミン酸基を有するキレート剤による都市ごみ焼却炉集じん灰中重金属固定の影響因子，廃棄物学会論文誌，10（4），187-195，1999
- 6) 肴倉宏史他：キレート処理飛灰中鉛化合物の分解可能性に関する研究，廃棄物学会研究発表会講演論文集，853-855，2002
- 7) 高田光康他：キレート剤処理飛灰における鉛溶出量の経時変化，第24回全国都市清掃研究事例発表会講演論文集，289-288，2003
- 8) 肴倉宏史他：キレート処理した一般廃棄物焼却飛灰からの鉛の溶出挙動に関する研究，廃棄物学会論文誌，16（3），214-222，2005
- 9) 品川拓也他：飛灰からの鉛溶出挙動とキレート反応，第20回全国都市清掃研究事例発表会講演論文集，62-64，1999