

重金属溶出防止処理飛灰中のキレート消失に関する検討

富田弘樹 ・ 久保倉宏一

福岡市保健環境研究所廃棄物試験研究センター

Examination on Chelate Disappearance and Heavy Metal Leaching in Fly Ash Treated by Dithiocarbamate Agents

Hiroki TOMITA and Koichi KUBOKURA

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処理飛灰中のキレート定量方法として、酸分解による二硫化炭素発生法とジエチルアミン溶液吸収ー比色法を組み合わせた定量法の検討を行った。その結果、キレート剤を検量線として用いることで、飛灰に対するキレートの添加回収試験で回収率が平均 75%以上で、相対標準偏差も小さい良好な結果が得られ、飛灰中のキレート定量に有効な方法であることが分かった。この方法を用いて、福岡市内 2 清掃工場のキレート処理飛灰について、キレート濃度の分析と鉛溶出試験を経日的実施し、両者の関係を調べた。その結果、保存日数経過と共にキレート濃度が減少し、100 日後には当初濃度の約 1/2~1/3 に減少していることが分かった。キレート濃度の減少が大きな処理飛灰では、当初鉛の溶出が見られなかったが、90 日で鉛の埋立判定基準 0.3 mg/L を超えるまで溶出濃度が増加し、飛灰中キレート濃度と鉛の溶出の関連が考えられた。

Key Words : キレート剤 chelating agent, 飛灰 fly ash, 埋立場 landfill site, 二硫化炭素 carbon disulfide, 重金属 heavy metals, 溶出試験 leaching test

1 はじめに

福岡市東部地区にある A 清掃工場及び B 清掃工場は、集じん装置としてバグフィルタを設置しており、飛灰を除去すると同時に塩化水素や硫黄酸化物を除去の目的で消石灰の吹き込みを行っている。そのため、両工場から排出される飛灰には塩化カルシウムや未反応の消石灰が多量に含まれており、その飛灰を処理している C 埋立場浸出水のカルシウム濃度を高くする原因となっており、カルシウムスケールによる浸出水集排水管等の閉塞の可能性が危惧された。

そこで、平成 16 年 9 月から C 埋立場内に飛灰専用埋立区画を設け、ジチオカルバミン酸系キレート処理飛灰（以下、処理飛灰）を別埋立開始したが、平成 18 年 3 月頃から浸出水の pH が上昇し、鉛等の重金属類が高濃度に検出

された。このため、平成 18 年 6 月に雨水が専用埋立区画へ浸透するのを防ぐため、専用埋立区画に覆土を行ったところ、当該区画からの浸出水がほとんど無くなり、特に問題となる事はなく現在に至っている。しかし、キレート処理飛灰については、数ヶ月経過すると重金属が再溶出するという報告^{1~5)}もあるが、その原因については明確には判明していない。また、再溶出機構解明には、飛灰中のキレート定量が必要であると考えられるが、これまでのところ確立されていない。そこで、処理飛灰のキレート定量方法の開発を行い、保存試験による処理飛灰中キレート濃度を経日的に検討したところ、若干の知見を得られたので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

福岡市の2清掃工場より処理飛灰を混練装置直後で採取して、保存試験試料として用いた。工場での加水・キレート添加処理された飛灰は、放置すると5～10cmの大きさのまま非常に硬く固化する。そこで、保管試験の試料としての均一化のため、混練装置後で採取した処理飛灰はビニール袋中で大きな塊を砕きながら十分に混合し、5mmフルイを通過したものを用いた。2清掃工場は、いずれも焼却能力一炉300t/日以上以上のストーカ式全連続炉であり、排ガス処理は乾式（消石灰吹き込み後ろ過集じん処理）である。

キレート剤は、メーカーから提供を受けたジエチルアミン系とピペラジン系薬剤を用いた。

2.2 保存試験方法

処理飛灰をビニール袋中で室温保管し、経日的に飛灰中全キレート濃度の測定を行なうとともに、溶出試験（環境庁告示13号）を行った。溶出液については、ICP発光分析法にて鉛、亜鉛、銅の重金属測定を、ジチオカルバミン酸塩の簡易定量法⁶⁾により溶出液中の未反応キレートを定量し、処理飛灰中の余剰キレート濃度を算出した。

2.3 飛灰中キレート測定法

飛灰中のキレートを硫酸分解し発生した二硫化炭素をジエチルアミン・硫酸銅吸収液で捕集する比色定量法で行なった。

装置の概略を図1に示し、以下定量手順を示す。

- ① 500mL 二口フラスコにキレート処理飛灰 100mg をイオン交換水約 5mL で洗い落とす。
- ② 第1吸収管（H₂S 除去用）に5%酢酸カドミウム溶液 50mL、2本の第2吸収管（CS₂ 吸収用）にCS₂ 吸収液 50mL を入れて蒸留装置に連結し、真空ポンプで 100mL/min で吸引する。

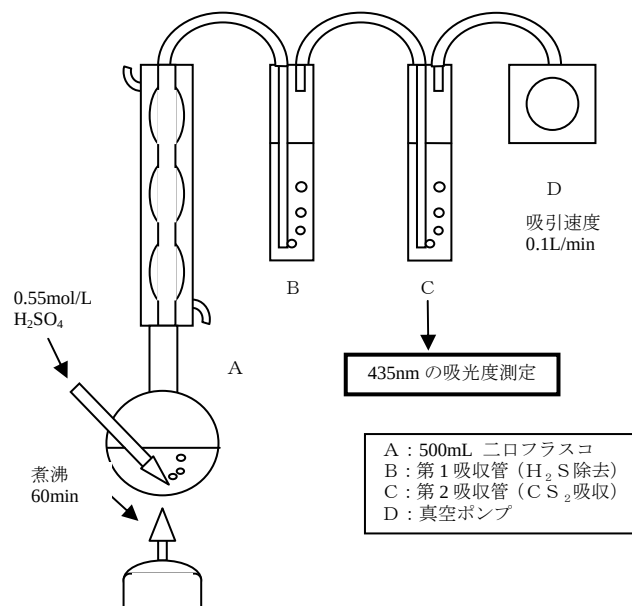


図1 キレート定量法の概略図

- ③ 湯浴中で 40～50 度に熱した 0.55mol/L 硫酸溶液を吸気孔から徐々に注入し、60 分間煮沸して分解反応を完全に行う。

- ④ 反応終了後、第2吸収管の 435nm の吸光度を測定し、同様にキレート剤を使用して作成した検量線によりキレート濃度を求める。

3 結果及び考察

3.1 キレート測定法

キレートの定量方法は確立されてないため、「ジチオカーバメート剤の分析方法（農薬公定検査法）」と「排ガス中の二硫化炭素分析方法（JIS K0091）」を組み合わせた。本法の原理は、キレートに酸を加え煮沸して CS₂ を発生させた後、吸収管中でジエチルアミンとの反応によりジエチルジチオカルバミン酸が生成され、さらに銅イオンと反応して橙黄色キレートを生じることにある。

最初に、ジエチルジチオカルバミン酸 Na（以下 DDTC-Na）、ジエチルアミン系キレート（以下 DEA）及びピペラジン系キレート（以下 PIP）を工場未処理飛灰に 2～4% 添加したものを作成して、回収率の検討を行った。ここで、酸分解して発生する CS₂ の定量は JIS に記載されている銅標準液による方法で行った。また、CS₂ 量からの回収率の計算は、キレート剤の含有率（DEA=52%、PIP=40%）と DDTC-Na、DEA、PIP の分子量をもとに以下の式で行った。

$$\begin{aligned} & \frac{\text{検量線から求めたCS}_2(\text{mg}) \times \frac{148.27}{76.14}}{\text{検体量}(\text{mg}) \times \frac{148.27}{225.3}} \times 100 \dots \text{DDTC-Naを添加した検体の回収率}(\%) \\ & \frac{\text{検量線から求めたCS}_2(\text{mg}) \times \frac{148.27}{76.14}}{\text{検体量}(\text{mg}) \times 0.52 \times \frac{187.37}{225.3}} \times 100 \dots \text{DEAを添加した検体の回収率}(\%) \\ & \frac{\text{検量線から求めたCS}_2(\text{mg}) \times \frac{236.4}{76.14 \times 2}}{\text{検体量}(\text{mg}) \times 0.4 \times \frac{236.4}{314.6}} \times 100 \dots \text{PIPを添加した検体の回収率}(\%) \end{aligned}$$

その結果を表1に示すが、平均回収率が 55～63% とやや悪く、特に PIP では相対標準偏差が 10% を超えていた。

回収率が低い原因として、発生した CS₂ が全て吸収管で吸収できていないことが考えられたが、吸収管を2本としても変化はなく1本のみで十分吸収できていることが分かった。このため、酸によるキレート剤の分解では CS₂ のみが生成するのではなく、他の副生成物が生じていることが考えられた。

以上の結果から、銅標準液によりキレート定量を行なうのではなく、キレート剤である DEA 及び PIP を処理飛灰と同様に操作を行い、それぞれのキレートに対応した検量線を作成した。再度回収率を検討した結果を表2に示す。

表 1 銅標準液検量線とした場合の回収率

添加 キレート	検体量 (mg)	回収率 (%)	平均回収率 (%)	標準偏差	相対標準偏差 (%)
DDTC-Na	1.0	59.8	55.8	5.1	9.1
		45.9			
	1.5	53.3			
		52.7			
	2.0	62.0			
		53.0			
	2.5	60.8			
		57.9			
		57.2			
		70.7			
DEA	2.0	59.2	63.0	4.7	7.5
		64.4			
	4.0	60.7			
		60.1			
PIP		67.9	58.0	7.2	12.4
		48.8			
	2.0	54.0			
		60.7			
	4.0	58.7			

この検量線による平均回収率は 75%を超え、相対標準偏差も小さく、良好な結果であったため、処理飛灰中のキレート定量に有効な方法であることがわかった。

以後の処理飛灰保管試験にはこの方法を用いた。

3.2 処理飛灰中のキレート濃度経日変化

A 清掃工場処理飛灰 (3.1%DEA 処理, 水分添加率 30%) 及び B 清掃工場処理飛灰 (3%PIP 処理, セメント 5%, 水分添加率 35%) を密封容器に入れて室温で保管し定期的に試験を行った結果を表 3 に示す。

表 2 キレート剤を検量線とした回収率

添加 キレート	検体量 (mg)	回収率 (%)	平均回収率 (%)	標準偏差	相対標準偏差 (%)
DEA	2.0	87.4	87.1	4.8	5.5
		79.0			
		88.7			
	4.0	88.4			
		91.8			
PIP	2.0	82.9	77.6	5.4	6.9
		72.2			
		77.7			
	4.0	72.2			
		83.0			

処理飛灰中の全キレート濃度は、両者とも多少変動があるものの、経過日数と共に濃度が低くなる傾向が見られた。A 清掃工場処理飛灰は、処理日の濃度が 2.40%で、99 日後には 0.86%と約 64%減少していた。B 清掃工場処理飛灰は、処理日の濃度が 1.73%で、99 日後には 0.99%と約 43%減少していた。

溶出試験では両工場とも処理灰採取当日・翌日の試験で鉛の基準を十分満足し埋立処分に問題はなかった。経日変化を見ると A 清掃工場処理飛灰の鉛濃度は、日数と共に増加し、91 日後には 0.51mg/L と 0.3 mg/L の埋立基準を超過した。一方、B 清掃工場処理飛灰の保管試験では溶出試験の鉛濃度は、最高でも 0.05mg/kg と全期間で埋立基準を満足していた。

A 清掃工場処理飛灰の余剰キレート濃度は、処理日の濃度が 0.63%で、100 日後には 0.08%と約 87%減少していた。

表 3 処理飛灰中のキレート濃度と溶出試験による重金属濃度・余剰キレート剤濃度の経日変化

経過 日数	A 清掃工場処理飛灰					B 清掃工場処理飛灰				
	飛灰中 DEA 濃度 (%)	溶出試験				飛灰中 PIP 濃度 (%)	溶出試験			
		鉛	亜鉛	銅	余剰 DEA 濃度 (%)		鉛	亜鉛	銅	余剰 PIP 濃度 (%)
0	2.40	0.01	4.1	<0.01	0.63	1.73	0.01	6.4	<0.01	0.81
1	—	0.01	3.9	<0.01	0.50	—	<0.01	5.1	0.01	0.62
2	2.05	<0.01	4.5	<0.01	0.40	1.33	0.02	4.5	0.03	0.58
9	1.87	0.02	3.6	<0.01	0.33	1.78	0.02	1.4	<0.01	0.53
22	1.59	0.03	3.0	<0.01	0.30	1.50	0.05	0.75	0.01	0.38
32	1.30	0.04	2.7	<0.01	0.24	1.18	0.03	0.37	<0.01	0.40
42	1.21	0.07	2.2	<0.01	—	1.28	0.04	0.27	0.01	—
53	1.39	0.09	2.1	<0.01	0.15	1.11	0.02	0.20	0.06	0.27
63	1.03	0.15	2.0	0.02	0.15	1.24	0.02	0.18	<0.01	0.26
71	1.10	0.17	1.1	<0.01	—	1.32	0.01	0.07	<0.01	—
81	0.98	0.20	1.0	<0.01	0.10	1.03	0.01	0.07	<0.01	0.25
91	—	0.51	1.7	<0.01	0.08	—	0.01	0.10	<0.01	0.28
100	0.86	1.7	2.1	<0.01	0.08	0.99	0.02	0.19	<0.01	0.27
148	—	4.4	2.0	<0.01	0.04	—	0.01	0.07	<0.01	0.21

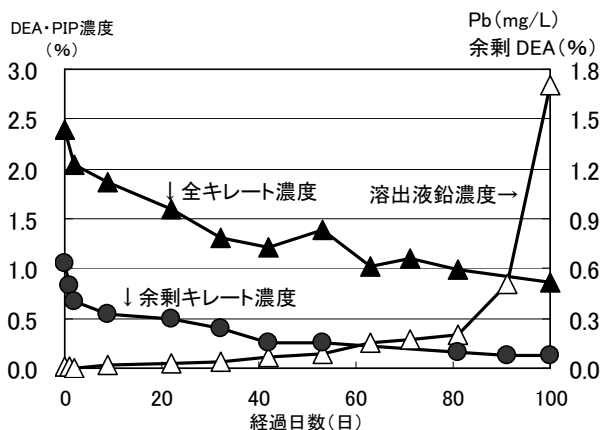


図2 A工場処理飛灰保存日数とキレート濃度変化

B 清掃工場処理飛灰余剰キレート濃度は、処理日の濃度が0.81%で、100日後には0.27%と約67%減少していた。

飛灰中のキレート濃度と溶出液鉛濃度の経日変化を図2に示す。キレート濃度変化は、両処理飛灰とも同ような挙動を示していたが、鉛溶出濃度はA 清掃工場処理飛灰が徐々に上昇するのに比べて、B 清掃工場処理飛灰は終始低濃度であった。

飛灰に添加されたキレートは、金属と結合したキレートと結合していない余剰キレートに分けられるが、余剰キレートは水溶性であるので溶出液中に溶解してくる。溶出は液固比10の条件で行なわれるので、溶出液中のDEAとPIP濃度から処理飛灰中の余剰キレートに換算したものを表3に示した。全キレート濃度、余剰キレート濃度および鉛溶出濃度の経日変化を、A、B工場別に図3、4に示す。全キレート濃度は、両処理飛灰とも同ような減少挙動を示していたが、余剰キレート濃度はA 清掃工場が経過日数と共に0.1%以下まで減少するのに比べて、B 清掃工場の余剰キレート濃度は53日まで減少した後、0.3%程度の一定濃度で推移していた。溶出試験で鉛が検出される原因として、この余剰キレート濃度減少の影響が大きいと考えられる。余剰キレートは、空気中の炭酸ガスや飛灰中のカルシウムと反応し減少するが、両処理飛灰の減少率の違いは、DEAとPIPという種類による違いが出た可能性も考えられる。

本来、飛灰中の重金属類とキレートが結合したキレート錯体は結合力が強く、pHが4以上であれば分解しないといわれるため、十分な添加量のキレートがあれば重金属類の溶出はありえないと考えられる。しかし、混練りが上手くいかない等の理由により、処理飛灰中に未反応の重金属類や未反応キレートが存在すると、未反応キレートが多量にある処理直後では、溶出試験中に未反応の重金属類と結合し、重金属類の溶出を防ぐ事が出来るが、日数の経過により未反応キレートが分解されると重金属類の溶出が起

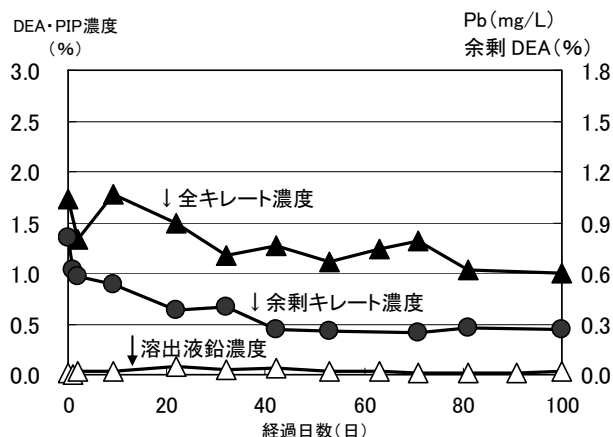


図3 B工場処理飛灰保存日数とキレート濃度変化

こる可能性が考えられる。しかし、本試験では、処理灰を現場で採取後も試験室内で十分攪拌混合を行い粒径も揃えているため、局所的な不均一さが原因とは考えにくい。処理飛灰中の金属と結合したキレートや余剰のキレートが、何らかの原因で分解したため鉛が溶出してきたと考えられるが、その原因については今回明らかにはできなかった。

2 清掃工場の飛灰処理工程の違いとして、集じん機前の活性炭吹き込み工程の有無、加熱脱塩素化装置及びセメント処理工程の有無等が挙げられ、活性炭やセメントがキレート剤に与える影響も考えていかねばならない。今後は、これら条件を考慮しながら保存試験でのキレート濃度分析や溶出試験等を行い、鉛溶出の原因を究明していく必要があると思われる。

文献

- 1) 結城修他：ごみ焼却施設から排出されるばいじんの薬剤処理物の長期安定性について、都市清掃, 50, 134-137, 1997
- 2) 宮脇健太郎他：飛灰処理物の埋立特性に関する基礎的研究（その2）、第19回全国都市清掃研究発表会講演論文集, 229-231, 1998
- 3) 上石英文他：飛灰キレート処理物の安定性について、第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 791-793, 1998
- 4) 肴倉宏史他：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、第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 512-514, 1999
- 5) 荻野慎也他：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, 286-288, 2003
- 6) 久保倉宏一他：キレート剤処理飛灰溶出液に残存するジチオカルバミン酸塩の簡易定量法、第29回全国都市清掃研究・事例発表会講演論文集, 245-247, 2008