

多硫化物薬剤の焼却灰重金属固定化剤としての応用

○ (正) 渡辺信久、(正) 孫軼斐、(正) 石川宗孝
大阪工業大学

1. はじめに

焼却で発生する灰から溶出する重金属類を固定化する技術は、すでに、中和凝集沈澱や薬剤の添加による方法など、さまざまな方法が存在している。しかしいずれの方法も、行き着くところは、「風化(weathering) = 天然で重金属類が存在している安定な形態に戻す」ということであって、その意味から、空気中の二酸化炭素による炭酸化(carbonation)が「理にかなった方法」とであると言える。すなわち、「しばらく放置しておけば、自然に固まる」現象を利用する¹⁾わけである。

この炭酸化を利用するにあたって、大別して、2つの方向性が考えられる。1つは、「炭酸化を促進させる」方向²⁾³⁾であり、他方は「炭酸化が十分に進行するまで待つ」方向⁴⁾である。前者は排ガスの吹き込みなど装置や設備の改変がしばしば必要となる。その点、後者は消極的のようではあるが、従来の設備で実現可能であると考えられる。

一方、現在多用されているキレート薬剤は長期安定性が十分ではないとの報告もある⁵⁾。すなわち、キレート薬剤処理によって溶出試験にパスしたはずの焼却残渣に、再度溶出試験を課すと、有害判定になるという問題である。メカニズム的には、キレートの有機物の構造が分解してしまうというもの⁵⁾であって、このことから、長期的には炭酸化が支持される。

しかし、全て放っておけばよいというものではなく、灰と接触した水に溶出した重金属類を、溶出抑制せねばならない。とくに、溶出挙動がやかかいとされているものが半金属類(metalloids)である Pb と、熱処理によって生成する Cr(VI)である。キレート薬剤は、原理的に Cr(VI)を捕捉せず、何らかの還元剤⁶⁾を用いて、Cr(III)の形で沈澱させる必要がある。

以上のことから、重金属固定化薬剤の役割は次のように要約できる。1) 即効性のある重金属類の溶出抑制; 2) 還元性を持つ; 3) 炭酸化などの風化プロセスにスムーズに移行させることである。

重金属の溶出抑制と還元性を併せ持つ薬剤としては、硫化物イオンを発生する物質が有望である。コスト面でも、キレート薬剤より有利である。にもかかわらず、これまで、硫化ナトリウム(Na₂S)などがあまり普及してこなかった理由は、有毒な硫化水素(H₂S)ガスの発生が懸念されたためと考えられる。H₂Sガスの発生が僅少で、硫化物イオンを供給する薬剤として、多硫化物(polysulfide)薬剤がある。多硫化物は、高温高压下で形成される硫黄原子が繋がった状態のイオン⁷⁾であり、 $Sn^{2-} \rightarrow Sn^{-1} + S^{2-}$ の緩慢な反応によって重金属固定化効果が期待できる。

ここでは、H₂Sガスの発生と重金属溶出抑制効果の2点について、著者らが作成した多硫化物薬剤、市販のNaHS水溶液について調べた結果を報告する。なお、これらの硫化物イオン発生薬剤を用いたPb溶出抑制物の長期安定性に関しては、他報⁸⁾で述べる。

【連絡先】 〒 535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1 大阪工業大学 環境工学科 渡辺信久

Tel : 06-6954-4407 FAX : 06-6954-4051 e-mail : watanabe@env.oit.ac.jp

【キーワード】 多硫化物、キレート、硫化水素、飛灰、重金属

2. 実験

2.1 試料

用いた薬剤の一覧を表1に示す。多硫化物薬剤は、25 mL の精製水、粉末硫黄 S 3 g と水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 7.5 g を耐圧試験管に封入し、加熱溶解させて合成したものである。NaHS は、工業的に使用されている水溶液である。

表1 多硫化物薬剤及びNaHS薬剤

	多硫化物薬剤	NaHS
密度	1.10 g/mL	1.12 g/mL
S 分濃度	0.104 gS/mL	0.0992 gS/mL
H ₂ S 発生ポテンシャル(pH 9)	0.062%	9.8%
H ₂ S 発生ポテンシャル(pH 7)	16.6%	97.0%

2.2 S 分濃度

薬剤水溶液 30 μL を、20 mg の 5C ろ紙にしみ込ませ、これを、酸素気流中 800°C で燃焼させ、ガスを 3% H_2O_2 水溶液 10 mL \times 2段 で吸収させる。吸収液に $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 約 0.5g を加え、しばらく放置した後、2 枚重ねた GA100 フィルターを通過させ、重量法で生成した BaSO_4 を調べた。

2.3 H₂Sガス発生ポテンシャル

ガスバブラーの出口に H₂S 用検知管(硫化水素 4H, ガステック)を接続し、10 mL の pH 緩衝液(pH 7 もしくは pH 9)を入れる。薬剤水溶液 2 もしくは 20 μL を添加し、100 mL/min のヘリウムガスを通じて、H₂S 発生量を調べた。5 分間通気を行い、「薬剤に含まれる S 量の何%が H₂S としてパーズされたか」を求め、H₂S 発生ポテンシャルとした。

2.4 Pb溶出抑制性能

全連続ストーカ式都市ごみ焼却炉のバグフィルタで捕集した二種類の飛灰: Fly ash-S と Fly ash-C を用いて実験を行った。50 mL 容の PP 製ふた付き遠沈管に、飛灰 0.8 g、精製水 40 mL および薬剤を、0, 20, 100 および 200 μL 添加し、5 分間ほど振り混ぜ、遠心分離の後に、上澄み液中の Pb 濃度を計測した。セメント固化などによって、高い pH にさらされた場合の溶出性を調べるために、1M NaOH 5 mL を添加した系についても同様に実験した。

3 結果及び考察

3.1 性状

密度は、 CaS_n , HS-が溶解しているため、ともに、1.1 であった。S 分濃度は、多硫化物薬剤では 0.104 gS/mL、NaHS では 0.0992 gS/mL であり、同等であった。

H₂S 発生ポテンシャルは、pH 9 では、NaHS では 9.8% であったが、多硫化物薬剤では 0.062% と僅少であった。pH 7 では、5 分間の通気(気液体積比: 500 mL / 10 mL = 50)で NaHS のほぼ全量が H₂S として、パーズされた。一方、多硫化物薬剤では 16.6% と、相当量が多硫化物状態で水中に残留することがわかった。また、pH 7 の実験では、薬剤が白濁し、 $\text{S}_n^{2-} \rightarrow \text{S} + \text{S}_{n-1}^{2-}$ の反応によって、S が析出していることがわかった。

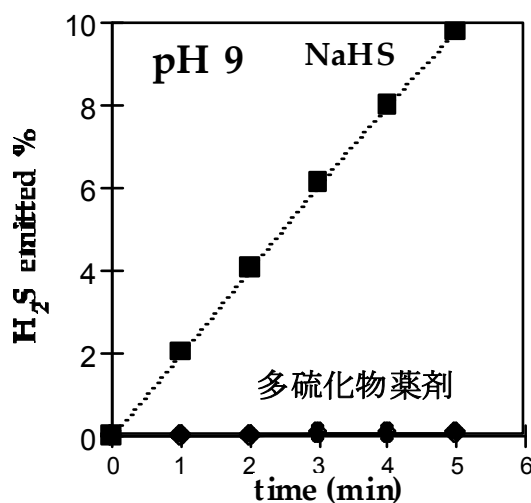


図1 硫化水素発生実験の結果

3.2 Pb溶出抑制性能

実験の結果を表 2 に示す。薬剤の添加量を増加すれば、溶存 Pb の濃度が下がっていく様子が見られ、また、pH が 13 以上 (Pb(OH)₃⁻が主要溶存化学種となる) であっても、薬剤による溶出抑制効果がみられた。しかし他報で詳述するが、溶存 Pb の経時変化は複雑で、この後、急激に濃度が低下したあと、徐々に濃度が上昇し、再度低下する。その観察と、熱力学的考察から、冒頭に述べた炭酸化へのスムーズな移行のための低コスト薬剤としての位置づけが適当であると考えたのである。

表2 Pb溶出抑制性能の実験結果

	アルカリ水溶液の添加無し						アルカリ水溶液を添加 a							
	薬剤なし	多硫化物薬剤 b			NaHS c			薬剤なし	多硫化物薬剤 b			NaHS c		
添加量 μL		20	100	200	20	100	200		20	100	200	20	100	200
Fly ash-S d														
Pb濃度 e	8.4	5.2	2.2	<0.1	5.1	2.1	0.3	36	3.9	0.1	0.1	3.9	0.1	0.1
pH	11.9	12	12.1	12.1	12	12.1	12.1	13.2	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
Fly ash -C f														
Pb濃度	15.8	3.3	0.1	<0.1	1.1	0.3	0.36	11.6	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1
pH	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	12.7	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2

実験方法: 飛灰 0.8 gを遠沈管にとり、蒸留水40 mLと薬剤もしくはアルカリ水溶液を加え、5分間振り混ぜ、遠心分離の後、上澄み液中のPb濃度を原子吸光光度法で測定する。

- a 1 M NaOH 5 mL を加えた。
- b 今回作成したもの
- c 市販されているもの。
- d バグフィルターで捕集された灰(施設S)
- e Pb濃度の単位は、mgPb/L
- f バグフィルターで捕集された灰(施設C)

謝辞

本研究の遂行に当たって、大阪工業大学 工学部 須藤佑介君、永江晶博君、西川徹君、竹田陽君には、多大なる尽力をいただきました。

- 1) Chimenos JM, Fernandez AI, Espiell F, Nadal R (2000) Short-term natural weathering of MSWI bottom ash. J Hazard Mater 79: 287-299
- 2) Bertos MF, Simons SJR, Hills CD, Carey PJ (2004) A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. J Hazard Mater. B112: 193-205
- 3) Pollettini A, Pomi R (2004) The leaching behavior of incinerator bottom ash as affected by accelerated aging. J Hazard Mater 113: 209-215
- 4) Chimenos JM, Fernandez AI, Miralles L, Seggara M, Espiell F (2003) Short-term natural weathering of MSWI bottom ash as a function of particle size. Waste Manag 23: 887-895
- 5) 肴倉宏史, 田中信寿, 松藤敏彦 (2005) キレート処理した一般廃棄物焼却飛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 16:214-222
- 6) 稲村准一, 池田太 (2005) 高機能型飛灰処理薬剤による重金属類の溶出抑制技術. 第 16 回廃棄物学会 研究発表会 896-898
- 7) Kamishny A Jr, Gofman A, Gun J, Rizkov D, Lev O (2004) Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25 °C: a new approach for the study of polysulfides' equilibria. Environ Sci Technol 38: 6633-6644
- 8) 孫 軼斐, 渡辺信久, 石川宗孝 (2008) 多硫化物重金属固定化薬剤による鉛溶出抑制の長期安定性について. 第 19 回 廃棄物学会 研究発表会

-
- 1)Chimenos JM, Fernandez AI, Espiell F, Nadal R (2000) Short-term natural weathering of MSWI bottom ash. J Hazard Mater 79: 287-299
 - 2)Bertos MF, Simons SJR, Hills CD, Carey PJ(2004) A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. J Hazard Mater. B112: 193-205
 - 3)Pollettini A,Pomi R (2004) The leaching behavior of incinerator bottom ash as affected by accelerated aging. J Hazard Mater 113: 209-215
 - 4)Chimenos JM, Fernandez AI, Miralles L, Seggara M, Espiell F(2003) Short-term natural weathering of MSWI bottom ash as a function of particle size. Waste Manag 23: 887-895
 - 5)肴倉宏史, 田中信寿, 松藤敏彦 (2005) キレート処理した一般廃棄物焼却飛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 16:214-222
 - 6)稲村准一, 池田太(2005)高機能型飛灰処理薬剤による重金属類の溶出抑制技術. 第16回廃棄物学会研究発表会 (2005Oct31-Nov 2, 仙台) 講演論文集 896-898
 - 7)Kamishny A Jr, Goifman A, Gun J, Rizkov D, Lev O(2004) Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at 25 oC: a new approach for the study of polysulfides' equilibria. Environ Sci Technol 38: 6633-6644
 - 8)孫 軼斐, 渡辺信久, 石川宗孝 (2008) 多硫化物重金属固定化薬剤による鉛溶出抑制の長期安定性について. 第19回 廃棄物学会研究発表会