

MgCl₂ を用いた飛灰中の鉛不溶化に関する研究

土手 裕^{a)}・関戸 知雄^{b)}

Insolubilization of Lead in Incineration Fly Ash Using Magnesium Chloride

Yutaka DOTE, Tomoo SEKITO

Abstract

The purpose of this study was to clarify the leaching behavior and chemical form of lead in incinerated fly ash that was insolubilized with magnesium chloride, and to evaluate the difference in suppression of leaching from fly ash treated with magnesium chloride or existing insolubilizers, chelate and cement. For this purpose, sequential extraction tests were performed on the fly ash treated with magnesium chloride. In addition, pH-dependent tests were conducted on fly ash treated with magnesium chloride or existing insolubilizers. The leaching concentration of lead was decreased with the addition of magnesium. The leaching concentration of lead from fly ash treated with a magnesium addition rate of 1.0 mol/kg or more could meet the Japanese landfill standard of lead. The pH of leachate was decreased with the addition of magnesium. The reason for this decrease of pH could be that hydroxide ion was consumed by the reaction of magnesium ion with hydroxide ion to form magnesium hydroxide precipitate. Chlorine in magnesium chloride did not affect the insolubilization of lead in fly ash by the addition of magnesium chloride. The suppressive effect of magnesium treatment on lead leaching in case of decrease in pH was similar to that of chelate treatment, but inferior to that of cement treatment. It would be said that the mechanism of insolubilization of lead in fly ash treated with magnesium chloride was carbonation of lead in the curing and drying steps, in addition to the decrease of lead solubility due to decrease in pH by the addition of magnesium.

Keywords: Lead, Fly ash, Magnesium, Stabilization

1. はじめに

一般廃棄物の焼却処理によって発生する焼却飛灰は鉛などの有害性重金属を含んでおり¹⁾、埋立処理を行う前に中間処理を施すことが義務付けられている²⁾。現在は中間処理の中でもキレート剤を用いた処理が主流となっている。しかし、ピペラジン系キレート剤処理では処理飛灰由来の高濃度の COD の溶出が報告されており²⁾、浸出水中の COD 濃度の上昇は浸出水処理に支障を来す恐れがある³⁾。また、カラム実験においてジチオカルバミン酸系キレート剤処理では処理飛灰からの鉛再溶出が報告されている⁴⁾。そのため、キレート剤に代わる不溶化剤の開発が求められる。

飛灰中の鉛不溶化として塩化マグネシウム六水和物 (MgCl₂·6H₂O) を 0.5 mol/kg 以上加えることで、鉛溶出基準を満たすことが報告されている⁵⁾。一方、酸化マグネシウムは土壤中の鉛不溶化に用いられており、その不溶化メカニズムは酸化マグネシウムの溶解により生じたマグネシウムイオンとのイオン交換によって鉛イオンが脱着し、酸

化マグネシウムの溶解による大幅な pH の増加により、脱着した鉛の大部分が炭酸塩 (おそらく Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) に変換されることが示された⁷⁾。これに対して、飛灰はもともとの pH が高いことから、中性の塩である塩化マグネシウムを用いた鉛の不溶化についても、酸化マグネシウムによる不溶化と同じメカニズムで不溶化した可能性がある。

そこで本研究では、塩化マグネシウムにより鉛を不溶化した飛灰の鉛溶出挙動および鉛の化学形態の変化について明らかにするとともに、塩化マグネシウムと既存の不溶化剤との pH 低下に対する溶出抑制効果の違いを評価することを目的とした。鉛の化学形態を明らかにするために、処理飛灰の逐次抽出試験を行った。さらに、pH 低下に対する溶出抑制効果を比較するために MgCl₂ 処理飛灰と既存の不溶化剤を用いた処理飛灰に対して pH 依存性試験を行った。

2. 実験方法

2.1 用いた飛灰

実験には、宮崎県の A 市の一般廃棄物焼却場から採取したごみ焼却飛灰を使用した。この施設では排ガス処理に活性炭と消石灰を使用している。採取した飛灰は排ガス処理

a) 土木環境工学プログラム教授

b) 土木環境工学プログラム准教

後で不溶化処理前の飛灰である。

2.2 不溶化物作成方法

2.2.1 Mg 添加効果実験に用いた試料

不溶化物の作成条件は、飛灰に対する Mg の添加率を 0 ~ 1.4 mol/kg とした。不溶化物の作成方法は、飛灰 50g に所定量の $MgCl_2$ 六水和物を加え、混練り機 (Whip Mix、VPM2) で 1 回混練りした。次に蒸留水を 22.5ml 加え、混練り機で 2 回混練りし、養生容器 (アズワン、ディスボカップ、ブロー成型、500ml、ポリプロピレン) に全量移し、ラップで蓋をして室温で 1 日養生した。不溶化物作成は繰り返し 3 回行い、養生終了後の試料を溶出試験と含水率測定に用いた。含水率に関しては、不溶化物 15g を 105°C で 2 日間乾燥させることで測定した。

2.2.2 Cl 添加効果実験に用いた試料

不溶化物の作成条件は、飛灰に対する Cl の添加率を 0 ~ 2.4 mol/kg とした。不溶化物の作成方法は、飛灰 50g に所定量の NaCl を加え、Mg 添加効果実験と同じ方法で不溶化した。不溶化物作成は繰り返し 3 回行い、養生終了後の試料を溶出試験に用いた。

2.2.3 逐次抽出試験に用いた試料

不溶化物の作成条件は、飛灰に対する Mg の添加率を 0 および 1 mol/kg とした。不溶化物の作成方法は Mg 添加効果実験と同じ方法で不溶化した。不溶化物作成は繰り返し 1 回行い、養生終了後の試料を逐次抽出試験に用いた。

2.2.4 pH 依存性試験に用いた試料

不溶化物の作成条件は、飛灰重量に対して Mg の添加率を 0 および 1 mol/kg、飛灰重量に対してセメントの添加率を 35%、キレート剤 (アッシュナイト S803、栗田工業株式会社) の添加率を 1.1% (mL/g で計算) とした。不溶化物の作成方法は、飛灰 50g に所定量の $MgCl_2$ 六水和物、セメント、キレート剤をそれぞれ加え、Mg 添加効果実験と同じ方法で不溶化した。不溶化物作成は繰り返し 1 回行い、乾燥させた後粉碎したものを溶出試験と pH 依存性試験に用いた。

2.3 試験方法

2.3.1 溶出試験

飛灰と安定化物の溶出試験は環境庁告示 13 号試験に準拠した。ただし溶出試験に用いる試料重量は、飛灰の場合 50g、安定化物の場合 20g とした。L/S を 10 とし、200rpm で 6 時間振とう後に 5 分ほど静置した。その後、上澄み液を 0.45 μ m のメンブレンフィルターを用いてろ過し、分析用試料を得た。これを繰り返し 3 回行った。

2.3.2 含有量試験

試料 1.0g をコニカルビーカーに取り、蒸留水 50ml、濃

硝酸 5ml と 30% の過酸化水素水 0.1ml を加えた。その後、時計皿で蓋をし、240°C で 5 分煮沸した。冷却した後、GFB のガラスろ紙で吸引ろ過し、ろ液を蒸留水で 100ml にメスアップし保存した。これを繰り返し 3 回行った。

2.3.2 pH 依存性試験

pH 依存性試験には、飛灰と Mg 添加率 0 および 1 mol/kg、セメント添加率 35%、キレート添加率 1.1% の安定化物を用いた。セメントおよびキレート添加率は、埋立基準を満足する最小の添加率を予備実験で決定した。pH を 3、5、7、9、11 で一定に保ちながら溶出操作を行った。試料 10g に蒸留水 100 mL を添加し、滴定装置 (Metrohm) と 6M 硝酸を用いて所定の pH (3、5、7、9、11) を保ちながら 2 時間攪拌した。0.45 μ m のメンブレンフィルターを用いてろ過し、分析用試料を得た。pH を調整せずに 2 時間攪拌した場合も行った。

2.3.3 逐次抽出試験

逐次抽出試験には、飛灰と Mg 添加率 0 および 1 mol/kg の安定化物を用いた。逐次抽出は国立環境研究所の方法⁷⁾を用いた。逐次抽出は全 5 画分 (Fr1~Fr5) とし、Fr1 から順に①水溶性画分 (水可溶態)、② 1M 酢酸アンモニウム抽出画分 (イオン交換態)、③ 1M 酢酸ナトリウム抽出画分 (炭酸塩態)、④ 0.2M 塩化ヒドロキシルアミン抽出画分 (鉄-マンガン結合態)、⑤ 残渣分とした。

Fr1 は 500mL 遠心管に試料 10g をとり、蒸留水 100mL を入れて 200rpm で 6 時間室温で振とうした後、5000G で 10 分遠心分離した。上澄み水を 100mL ポリ瓶に入れ pH を測定し、0.45 μ m のメンブレンフィルターを用いて原子吸光用に 50ml、Cl 分析用に 25ml ろ過し、原子吸光用の試料には 0.25ml の濃硝酸を加え、分析用試料を得た。遠心分離残渣が残っている遠心管に蒸留水 100mL を入れて 5000G で 10 分遠心分離した後上澄みを捨てた。残渣が入った遠心管にラップを上から軽くかぶせ、105°C で一晩乾燥させた後、乾燥重量を測定した。

Fr2 は Fr1 と同じ方法で行った。ただし、試料は Fr1 を一晩乾燥させて遠心管に残った残渣を用いた。また、溶媒は 1M 酢酸アンモニウム溶液を用いた。

Fr3 は Fr1 と同じ方法で行った。ただし、溶媒は酢酸で pH を 5 に調整した 1M 酢酸ナトリウム溶液を用いた。溶媒を加えて蓋をし、手で軽く振とうした後蓋を開けてガス抜きを行い、再度蓋をし、75°C の恒温振とう器を用いて 140rpm で 6 時間振とうした。

Fr4 は Fr1 と同じ方法で行った。ただし、溶媒は体積で酢酸を 25% 含む 0.2M 塩化ヒドロキシルアミン溶液を用いた。

Fr5 は Fr4 終了後の試料をさらに 1 日乾燥させてから乾燥重量を測定した後、残渣を粉碎して含有量試験を行った。

2.4 分析方法

表 1. 飛灰性状まとめ.

	溶出濃度 (mg/L)		含有量 (mg/kg)		溶出率 (%)
	平均	変動係数 (%)	平均	変動係数 (%)	
pH	12.30	0.1	-	-	-
EC (S/m)	5.50	0.9	-	-	-
Pb	17.2	6.7	1,050	4.3	16.3
Na	3,850	0.8	42,800	1.9	90.0
K	4,520	1.9	50,500	1.6	89.4
Ca	8,700	2.1	219,000	1.5	39.8
Mg	0.046	18	8,390	1.6	0.005
Cl	18,900	0.1	-	-	-

Na、K、Ca、Mg、Pb についてはフレーム原子吸光 (HITACHI、Z-2000) を用いて測定した。また、Pb 濃度が低い一部の試料の Pb についてはフレームレス分析法 (HITACHI、Z-2000) により分析した。Cl についてはイオンクロマトグラフ (日本ダイオネクス (株) 製 ICS-1100、カラム AS4A-SC、溶離液 Na₂CO₃1.8mmol/L/NaHCO₃1.7mmol/L) を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 用いた飛灰性状

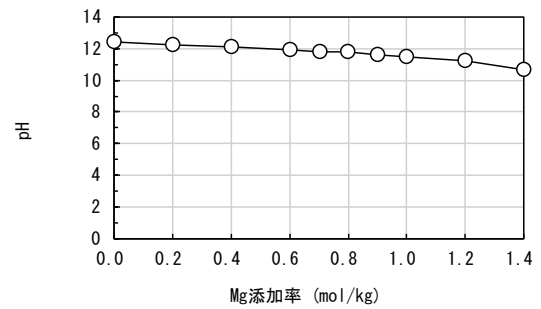
本研究で使用した飛灰性状を表 1 に示す。Pb の含有量については 1,050mg/kg であり、これは既往の研究⁵⁾で報告されている値の 1.2 倍程度であった。また、Na、K、Ca、Mg の含有量は報告されている値の 0.7~1.4 倍の範囲であり、既往の研究の飛灰含有量と同程度であった。全ての元素で変動係数は 5% 以下であり、含有量試験の再現性は良かった。

飛灰溶出液の pH は 12.30 と高い値を示した。Pb の溶出濃度は 17.2mg/L であり、埋立溶出基準の 57 倍の値を示した。この濃度は既往の研究⁵⁾と比較すると、約 6mg/L 程度高い値となっていた。Na、K、Ca、Cl の溶出濃度は報告されている値の 1.1~1.6 倍の範囲であった。Mg については既往の研究^{1)、5)}と同様に 0.1 mg/L 未満であった。Pb 以外の溶出濃度は、既往の研究と同程度であった。溶出濃度が極端に低い Mg を除く全ての元素で変動係数は 10% 以下であり、溶出試験の再現性は良かった。

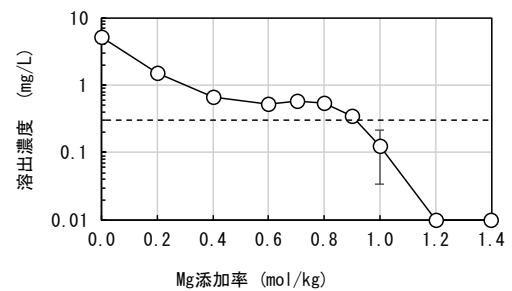
溶出率について Mg は 0.005% と極めて小さく、飛灰に含まれるほとんどが溶出しなかった。Na、K が約 90% と他の元素と比べてとても大きい値となった。

3.2 Mg 添加効果実験の結果

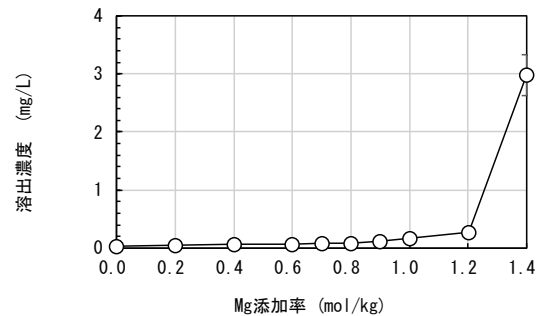
図 1 に Mg 添加率と pH、各元素の溶出濃度の関係を示す。プロットは平均値を、エラーバーは標準偏差を示す。pH (図 1-a) は、Mg 添加率の増加に伴い、pH は約 12.4 から 10.7 まで直線的に減少した。Mg 添加率の増加に伴い pH が減少した理由は、Mg²⁺ と OH⁻ が反応し、Mg(OH)₂ 沈澱が生成し、OH⁻ が消費されたためだと考えられた。



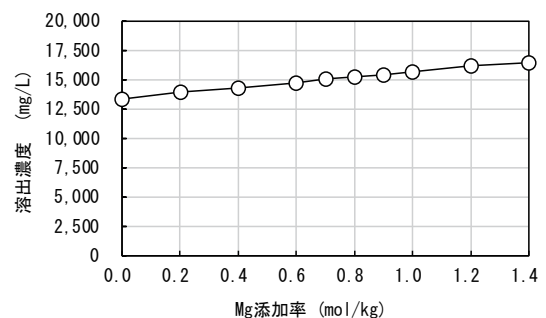
a) pH



b) Pb 溶出濃度 (点線は埋立基準)



c) Mg 溶出濃度



d) Cl 溶出濃度

図 1. Mg 添加率と pH、各元素溶出濃度の関係.

Pb の溶出濃度 (図 1-b) は、Mg 添加率 0mol/kg で 5.2 mg/L であったが、Mg 添加率の増加に伴い、Pb の溶出濃度は減少した。Mg 添加率 1.0mol/kg 以上で埋立基準を満足することが分かった。また、Mg 添加率 0mol/kg の溶出濃度は

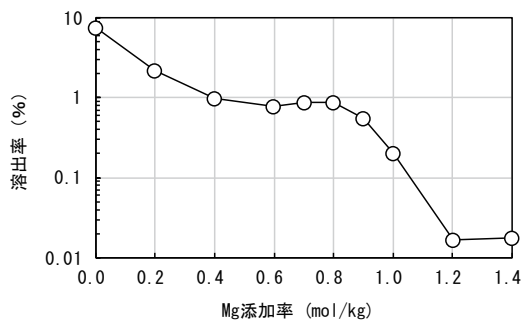
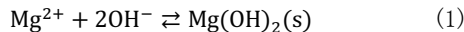


図2. Mg 添加率と Pb 溶出率の関係.

飛灰の約 30%しか溶出しなかった(表 1)。この Pb 溶出濃度の低下の理由として、Shimaoka ら⁶⁾が報告しているように養生している間に大気中の炭酸ガスを吸収し、飛灰中の Pb が炭酸塩化したことが考えられた。また、Mg 添加率の増加による Pb 溶出濃度の低下は、MgCl₂ 六水和物添加による希釈効果の可能性も考えられたが、Pb の溶出率を図 2 に示すが、溶出率が一定ではなく溶出濃度と同様の挙動を示していた。このことから、MgCl₂ 六水和物の添加による Pb 溶出濃度の低下は、希釈効果ではなく何らかの不溶化反応によるものであると考えられた。

Mg の溶出濃度(図 1-c)は、Mg 添加率 0mol/kg で溶出濃度が 0.03mg/L であったが、Mg 添加率の増加に伴い、Mg の溶出濃度は増加し、添加率 1.4mol/kg で 3mg/L となった。Mg 添加率の増加に伴い Mg 溶出濃度が増加した理由は、Mg 添加率の増加に伴う pH の低下により式(1)の平衡が左にずれたため Mg²⁺の濃度が増加したためだと考えられた。

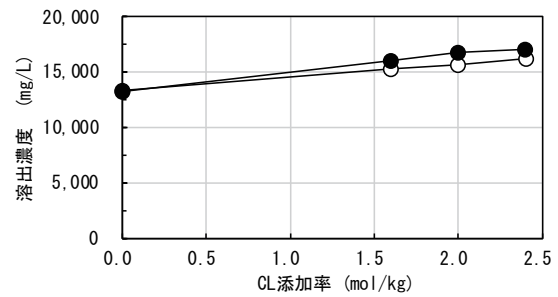


Cl 溶出濃度(図 1-d)は、Mg 添加率 0mol/kg で溶出濃度が 13,400mg/L であったが、Mg 添加率の増加に伴い Cl の溶出濃度は直線的に増加し、添加率 1.4mol/kg で 16,500 mg/L となり、添加率 0mol/kg から約 3000mg/L 増加した。0mol/kg での塩素濃度が高いことと、増加量が低いことから脱塩処理の負荷増加について影響は少ないと考えられた。

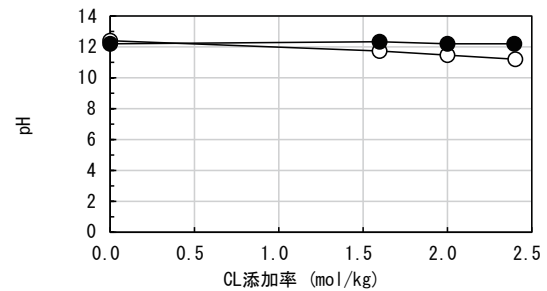
3.3 Cl 添加効果実験の結果

今回の研究では不溶化剤として MgCl₂ 六水和物を用いたため、Pb 不溶化に対して Mg の影響の他に Cl の影響が考えられた。そのため、MgCl₂ 六水和物の代わりに NaCl を用いて Cl の影響を検討した。図 3 に Cl 添加率と pH、溶出濃度の関係を示す。プロットは平均値を、エラーバーは標準偏差を示す。比較のため、Mg 添加実験の結果もプロットしている。Cl の溶出濃度(図 3-a)は、Mg 添加実験と概ね同じ濃度であった。pH(図 3-b)は、Cl 添加率の増加に伴う変化はほとんどなく、Mg 添加実験で見られた pH の低下は見られず、pH 12.3 程度を保持した。

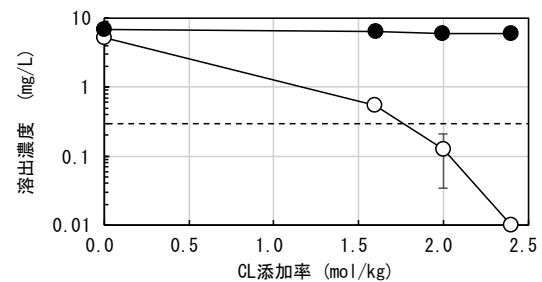
Pb の溶出濃度(図 3-c)は、Cl 添加率 0mol/kg で溶出濃度が 6.8mg/L で、Mg 添加率 0mol/kg とほぼ同じ濃度であ



a) Cl 溶出濃度



b) pH



c) Pb 溶出濃度 (点線は埋立基準)

図3. Cl 添加率と pH、各元素溶出濃度の関係 (○: MgCl₂ 添加, ●: NaCl 添加) .

った。NaClを加えても Pb 溶出濃度は変化せず平均 6.3mg/L で一定であった。以上より、NaCl 添加により Cl 濃度を増加させても Pb 溶出濃度の減少が見られなかったことから、Mg 添加条件で Pb 溶出濃度が減少した原因は Cl ではないことが分かった。

3.4 pH 依存性試験の結果

図 4 に pH と Pb、Mg の溶出率の関係を示す。ただし、飛灰、Mg 添加率 0mol/kg、1mol/kg、セメント、キレート剤で処理した試料をそれぞれ FA、Mg0、Mg1、Ce、Ch とした。Mg1 の pH 未調整での pH は 11.2 であった。また、Mg1 を除く全ての試料において pH 未調整での pH が 12.5 程度であった。pH 未調整での FA、Mg0 の Pb 溶出濃度は、それぞれ 23.3mg/L、1.55mg/L であり、Mg 添加実験結果と比較すると FA は 1.4 倍に増加し、Mg0 は 0.3 倍まで減少した。Mg0 は安定化物作成後の乾燥工程中に炭酸塩化したことで不

溶化したと考えられる。Mg1、Ce の Pb 溶出濃度は、それぞれ 0.01mg/L、0.09mg/L であり、埋立基準を満たした。Ch の Pb 溶出濃度は 0.61mg/L であり、予備実験では埋立基準を満足したが、pH 依存性試験では埋立基準を満足しなかった。

Pb 溶出率について、FA と Mg0 は pH 未調整でそれぞれ 23.2%、1.55% から pH の低下に伴い溶出率は低下し、pH9 でどちらも 0.01% であった。pH7 以下では pH の低下に伴い溶出率が増加し、pH3 でそれぞれ 41.6%、63.0% であった。Mg1 について、pH 未調整で Pb 溶出率は 0.01% であったが、pH が低下しても pH9 まで溶出率の変化はほとんどなく、0.01% 程度であった。pH7 以下では pH の低下に伴い Pb 溶出率は増加し、pH3 で 52.7% であった。Ce について、pH 未調整で Pb 溶出率は 0.09% であったが、pH11 で 0.01% に減少した。pH11 から pH7 まで溶出率の変化はほとんどなく、pH5 以下では pH の低下に伴い溶出率が増加し、pH3 で 27.5% であった。Ch について、pH 未調整で Pb 溶出率は 0.06% であったが、pH11 で 0.01% に減少した。pH9 でも溶出率はほとんど変化せず、pH7 以下では pH の低下に伴い溶出率が増加し、pH3 で 42.8% であった。

この結果から、既往の不溶化剤であるキレート処理と Mg 添加処理では pH 依存性の差は見られなかった。セメント処理では pH5 以下で溶出が見られたが、Mg 処理はそれよりも高い pH7 から溶出が見られた。以上より、pH 低下に対する溶出抑制効果について Mg 処理はキレート処理と同程度であったが、セメント処理よりは劣ることが分かった。また、pH11 以上では、pH の低下に伴い Pb 溶出率が低下することが図 4-a) から明らかである。よって、pH 未調整の Mg1 の pH が 11.2 であり、pH 未調整の Mg0 の pH が 12.4 であることから、pH 未調整で Mg1 の Pb 溶出濃度が埋立基準以下に低下した理由として Mg 添加による pH 低下も 1 つの要因であるといえた。

Mg 溶出率について、どの試料も pH 未調整で 0.02% 未満であったが、pH の低下に伴い溶出率は増加した。Mg1 について pH7 以下での Mg 溶出率が他の試料より高かった。その理由として、FA、Mg1 の pH3 での Mg 溶出率がそれぞれ 66%、100% であることから、飛灰中には pH3 で溶出しな Mg が 34% 含まれていたが、Mg1 では飛灰中の Mg に加え MgCl₂ 六水和物として加えた多くの Mg が低 pH で溶出しやすい Mg(OH)₂(s) として含まれているため、他の試料と比べて低 pH での溶出率が高くなったと考えられた。

3.5 逐次抽出試験の結果

表 2 に各画分の抽出溶液の pH を示す。ただし、飛灰、Mg 添加率 0 mol/kg、1 mol/kg の試料名をそれぞれ FA、Mg0、Mg1 とした。Fr1 では Mg0 と Mg1 の pH は FA の pH より低かったが、これは前述したとおり養生し乾燥させている間に大気中の炭酸ガスを吸収したことが考えられた。Fr2 では pH は FA が一番高く、Mg0、Mg1 の順で低かった。飛灰は元々のアルカリが高く大体 pH9 程度であった。Fr3

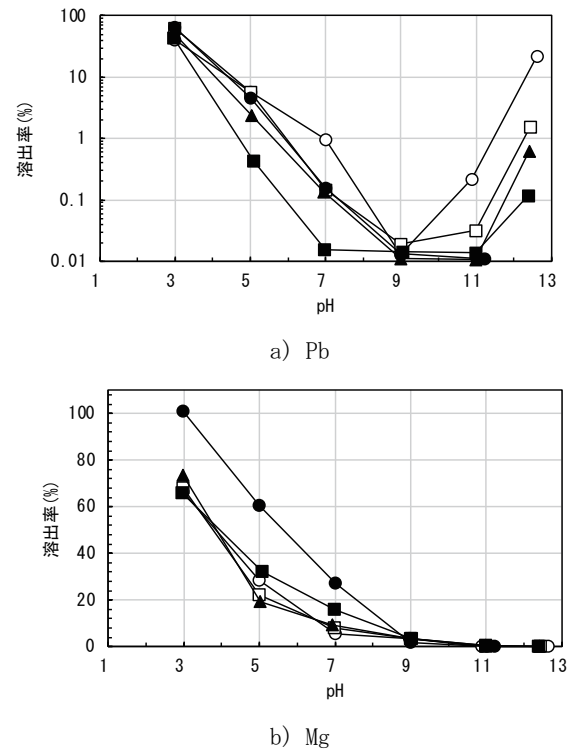


図 4. pH と各元素の溶出率の関係 (○:FA, □:Mg0, ●:Mg1, ■:Ce, ▲:Ch) .

表 2. 各画分の抽出溶液の pH.

	FA	Mg0	Mg1
Fr1	12.80	11.50	11.20
Fr2	9.36	9.27	8.85
Fr3	5.45	5.50	5.60
Fr4	2.92	3.00	2.98
Fr5	-	-	-

では溶媒を pH5 に調整していることと、飛灰のアルカリが高いことからどの試料でも 5.5 程度であった。Fr4 ではどの試料も pH3 程度で最も低かった。

図 5 に Pb、Mg の逐次抽出割合を示す。Pb について、FA の Fr1 について飛灰性状での溶出率と比較すると、Fr1 の溶出率は 25% で飛灰の溶出率 16% より 9 ポイント高かった。Fr3 までの溶出率は 54% 程度であり、Fr3 の pH が 5.5 であることから pH 依存性試験での pH5 での溶出率 5.7% と比べると遙かに大きい。よって、FA 中の Fr3 は pH5.5 で溶出する形態よりも Fr3 抽出溶媒により溶出する形態の Pb が多いといえた。Fr4 までの Pb 溶出率は 75% であり、Fr4 の pH が 3 であることから pH 依存性試験での pH3 の溶出率 42% と比べて 1.8 倍であり、Fr3 と同様に Pb が pH3 で溶出する形態の他に Fr4 の抽出溶媒で溶け出す化学形態で含まれていると考えられた。

Mg0 の場合、Mg 添加実験での Mg0 の Pb 溶出率が 7.5% であるのに対し、Fr1 の溶出率は 0.13% と大きく減少したが、これは安定化物作成後の乾燥工程でより炭酸塩化したことが考えられた。また、Mg0 の Fr3 は FA の 1.5 倍に増

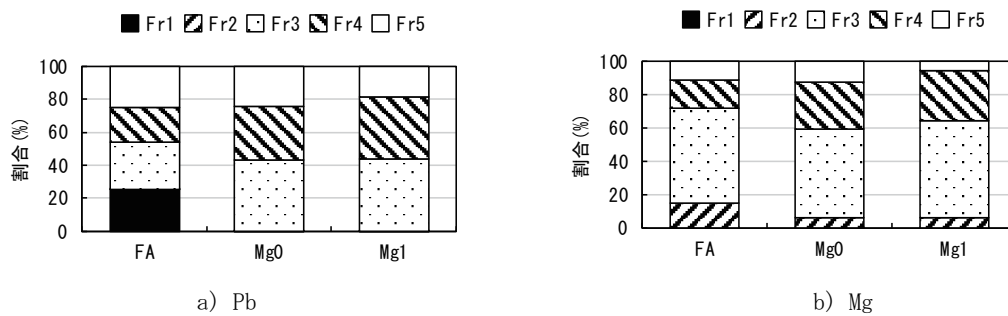


図5. 各元素の逐次抽出割合.

加していることから、3.2で述べた養生中の炭酸ガス吸収による水溶性画分の炭酸塩化が裏付けられた。また、Fr3までの溶出率は43%であり、Fr3のpHが5.5であることからpH依存性試験でのpH5での溶出率5.7%と比べると遙かに大きい。FAと同様にpH5で溶出する形態の他にFr3の抽出溶媒で溶け出す化学形態でPbが存在すると考えられた。Fr4の割合はFAと比べると1.6倍に増加しており、水溶性画分が炭酸塩だけでなく、鉄-マンガン結合態に変換されたことが確認できた。Fr4までのPb溶出率は75%であり、Fr4のpHが3であることからpH依存性試験でのpH3の溶出率63%と比べると12ポイント大きく、Fr3と同様にPbがpH3で溶出する形態の他にFr4の抽出溶媒で溶け出す化学形態で含まれていると考えられた。Fr5の割合は1ポイント程度しか差がなかった。

Mg1の場合、Mg0と比べFr1の抽出画分が0.2倍に減少し、 $MgCl_2$ 六水和物の添加による不溶化が確認できた。また、Mg0とMg1でFr3の値は同じであった。Fr3までの溶出率は44%であり、Fr3のpHが5.6であることからpH依存性試験でのpH5での溶出率4.7%と比べると遙かに大きい。FA、Mg0と同様にpH5で溶出する形態の他にFr3の抽出溶媒で溶け出す化学形態でPbが存在すると考えられた。Fr4の割合はMg0と比べると5ポイント増加しており、 $MgCl_2$ 六水和物の添加により鉄-マンガン結合態の割合が増加した。Fr4までのPb溶出率は82%であり、Fr4のpHが3であることからpH依存性試験でのpH3の溶出率65%と比べると17ポイント大きく、FA、Mg0と同様にPbがpH3で溶出する形態の他にFr4の抽出溶媒で溶け出す化学形態で含まれていると考えられた。Fr5の割合は、Mg0と比較すると6ポイント減少しており、 $MgCl_2$ 六水和物の添加により残渣画分が鉄-マンガン結合態に変換されたと考えられた。

飛灰中のPbの25%は水可溶態で存在していたが、Mg0では水可溶態のPbはほとんど存在せず、養生・乾燥工程での炭酸塩化により炭酸塩態が増加した。また、Mg1ではMg0と比べFr1、Fr3でほとんど変化がなかったことから、Mgを添加することのPbの化合物形態に対する影響は少なく、Mg0同様に養生・乾燥工程でのPbの炭酸塩化の影響が大きかった。そのため、逐次抽出によりMg添加によるPbの化合物形態の変化を明らかにするためには、炭酸を

吸収しない状況下で乾燥を行うなど実験方法の見直しが必要である。

Mgについて、FAのFr1について飛灰性状での溶出率と比較するとFr1の溶出率はほとんど変わらなかった。FAのFr3までのMg溶出率は72%程度であり、Fr3のpHが5.5であることからpH依存性試験でのpH5での溶出率28%と比べると2.6倍高い。FA中のFr3はpH5.5で溶出する形態よりもFr3抽出溶媒により溶出する形態のMgが多いといえた。Fr4までのMg溶出率は88%であり、Fr4のpHが3であることからpH依存性試験でのpH3の溶出率66%と比べると大きく、Fr3と同様にFA中のFr4はpH3で溶出する形態よりもFr4抽出溶媒により溶出する形態のMgが多いといえた。

Mg0の場合、Fr1についてMg添加実験での溶出率を比べて変化はなかった。FAと比較して、Fr1はほとんど変化しなかった。Fr2、Fr3ではそれぞれ8ポイント、4ポイント減少した。Fr3までの溶出率は60%であり、Fr3のpHが5.5であることからpH依存性試験でのpH5での溶出率22%と比べると大きい。FAと同様にpH5で溶出する形態の他にFr3の抽出溶媒で溶け出す化学形態でMgが存在すると考えられた。Fr4の割合はFAと比べると11ポイント増加しており、水溶性、炭酸塩態が鉄-マンガン結合態に変換されたことが確認できた。Fr4までのMg溶出率は83%であり、Fr4のpHが3であることからpH依存性試験でのpH3の溶出率68%と比べると大きく、FAと同様にMgがpH3で溶出する形態の他にFr4の抽出溶媒で溶け出す化学形態で含まれていると考えられた。Fr5の割合は1ポイント程度しか差がなかった。

Mg1の場合、Fr1についてMg添加実験での溶出率と比べて変化しなかった。Mg0と比較して、Fr2はほとんど変化しなかった。Fr3では5ポイント増加した。Fr3までの溶出率は65%であり、pH依存性試験でのpH5での溶出率と同程度であった。Fr4の割合はMg0と比べると2ポイント増加した。Fr4までのMg溶出率は94%であり、pH依存性試験でのpH3の溶出率と同程度であった。Fr5の割合はMg0と比較すると7ポイント減少した。

Mgが $MgCl_2$ 六水和物の添加により、炭酸塩態の割合が増加したことが確認できた。また、Fr4までに溶出したMgのほとんどがpHに依存して溶出する形態であることから、

3.4 で述べた MgCl₂ 六水和物として加えた Mg が低 pH で溶出しやすい Mg(OH)₂(s) として含まれていることが裏付けられた。また、Mg0 および Mg1 の Fr1 の Pb がどちらもわずかであったことから Mg のフラクシオン変化との関連は不明であった。

以上より、MgCl₂ 六水和物添加による Pb 不溶化メカニズムは、Mg 添加による pH の低下に加えて、養生・乾燥工程での Pb の炭酸塩化であると考えられた。

4. まとめ

本研究では、MgCl₂ 六水和物を用いて不溶化処理を行った焼却飛灰の Pb の溶出挙動、化学形態および既存の処理との pH 低下に対する溶出抑制効果の違いを検討した。得られた主な知見を以下に示す。

- (1) Mg 添加により Pb の溶出濃度は減少し、Mg 添加率 1.0mol/kg 以上で埋立基準を満足することができた。
- (2) Mg 添加により pH が低下した。これは Mg²⁺ と OH⁻ が反応して Mg(OH)₂ 沈澱が生成することで OH⁻ が消費されたためと考えられた。
- (3) MgCl₂ 六水和物添加による Pb 不溶化に Cl の影響はなかった。
- (4) pH 低下に対する溶出抑制効果について Mg 処理はキレート処理と同程度であったが、セメント処理に劣っていた。
- (5) MgCl₂ 六水和物添加による Pb 不溶化メカニズムは、Mg 添加による pH の低下に加えて、養生・乾燥工程であると考えられた。

今後の課題としては、窒素を充満させるなどして炭酸ガスを吸収しない状況下で乾燥を行った試料について逐次抽出試験を行い、MgCl₂ 六水和物添加による Pb の形態への影響を検討する必要がある

謝辞

本研究を進めるにあたり、社会環境システム工学科学士の石井紀樹君の協力を得た。

参考文献

- 1) 小口文子、下寄かえで、鹿角孝男、石原祐治：キレート処理一般廃棄物焼却飛灰からの重金属溶出状況とその要因の検討、全国環境研会誌、Vol. 37、No. 2、pp. 23-31、2012.
- 2) 為、田一雄、内田正信、樋口壯太郎：キレート剤に起因する浸出水中の難分解性物質の対策技術（その4）、第26回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集、pp. 449-450、2015.
- 3) 劉佳星、重松幹二、為田一雄、樋口壯太郎：無機リン系薬剤により灰の不溶化処理を行なった模擬埋立槽からの浸出水挙動、第31回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集、pp. 391-392、2020.
- 4) 内田正信、樋口壯太郎、為田一雄、宇雨霖：キレート処理飛灰を含む焼却残渣中の鉛の長期挙動、第28回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集、pp. 389-390、2017.
- 5) 竹本快：リン酸およびマグネシウムを用いた飛灰からの鉛溶出抑制におけるリン酸添加量削減に関する研究、宮崎大学社会環境システム工学科卒業論文、2020.
- 6) T. Suzuki, A. Nakamura, M. Niinae, H. Nakata, H. Fujii, and Y. Tasaka: Lead immobilization in artificially contaminated kaolinite using magnesium oxide-based materials: Immobilization mechanisms and long-term evaluation, Chemical Engineering Journal, Vol.232, pp.380-387, 2013.
- 7) (独)国立研究所：放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分(技術資料 第四版)、平成26年4月14日改訂版、pp. 32-47、2014.

