

焼却飛灰に含まれる重金属の固定化処理

長野 伸泰, 斎藤 隆之, 高野 明富, 富田 恵一, 若杉 郷臣, 高橋 徹, 堀川 弘善

Stabilizing Treatment of Heavy Metals in Fly Ash from Incineration Plant

Nobuhiro NAGANO, Takayuki SAITOH, Aketomi TAKANO, Motoomi WAKASUGI
Keiichi TOMITA, Touru TAKAHASHI, Hiroyosi HORIKAWA

抄 録

焼却処理施設から排出される飛灰に含まれる重金属元素を不溶化するため、硫化物として沈殿処理する方法について検討した。硫化物の最適沈殿条件を把握するため、塩化カドミウム水溶液に硫黄化合物を添加し種々の条件下で硫化物化処理を行った。チオ硫酸ナトリウムを用いて硫化物化処理した場合の沈殿生成物である硫化カドミウムは、処理条件の違いにより、粒子径や結晶子サイズが変化した。チオ硫酸ナトリウムの添加量、処理温度および時間が増大するほど、硫化カドミウムの粒子径や結晶子サイズが成長する傾向が見られた。一方、硫化ナトリウムを用いて処理した場合、沈殿生成した硫化カドミウムの粒子径および結晶子サイズは小さく、処理条件を変えても粒子径や結晶子サイズの成長は認められない。これは、沈殿反応が前者では均一沈殿反応であるのに対し、後者では通常の沈殿反応であることに起因すると思われる。この結果をもとに、カドミウム含有量4,000 mg/kgの焼却飛灰にチオ硫酸ナトリウムを10倍量（カドミウムに対するモル比）添加し、100℃、24時間硫化物化処理したところ、飛灰中の総カドミウムの98%を、また、可溶性カドミウムに対しては97%を、pH 4程度の酸性環境下でも溶出しない安定な形態として固定化することができた。

キーワード：硫化物化処理, 固定化処理, 飛灰, アベイラビリティ試験, 重金属

Abstract

In order to stabilize the heavy metals in the fly ash from incineration plants, the method of precipitating as sulfide was examined. Sulfurization processing of cadmium was performed by adding sulfur compound to the cadmium chloride aqueous solution. As for the cadmium sulfide formed by the reaction of the cadmium ion and sodium thiosulfate, the particle diameter and crystal size changed due to the condition of sulfurization processing. The particle diameter and crystal size grew with the increase of processing temperature and time, and with the adding of sodium thiosulfate. On the other hand, the particle diameter and crystal size of the cadmium sulfide formed by the reaction of the cadmium ion and sodium sulfide were small. Under the various conditions with this sulfurization process, there was no recognizable change in growth of the particle diameter and crystal size. The former reaction is homogeneous precipitating reaction and the latter is usual precipitating reaction. Based on those results, sulfurization processing of the fly ash containing the soluble cadmium was performed. The cadmium in the fly ash which was processed by sulfurization using sodium thiosulfate is stabilized in the very stable state.

KEY-WORDS : sulfurization processing, stabilizing Treatment, fly ash availability test, heavy metal

事業分：経常試験

課題名：産業廃棄物の重金属溶出性の評価技術

1. はじめに

年間4億トン以上（平成9年度）排出される産業廃棄物の中には、可溶性重金属元素を基準以上含み地下水など周辺環境を汚染する懸念のあるものも発生している。一方、産業廃棄物最終処分場の残余年数は3年程度といわれており、特に、有害廃棄物から汚染物質が周辺へ拡散するのをコンクリート隔壁で遮蔽する方式の遮断処分場の受入れ容量は大幅に減少していることから、廃棄物に含まれる可溶性重金属を不溶化処理し、管理型処分場に最終処分しても長期的に安定な処理物とする技術の開発が望まれている。

本報告は、特別管理産業廃棄物に規定される可溶性重金属含有焼却飛灰を対象に、硫化物化処理により重金属を固定化処理するとともに、処理飛灰について重金属の溶出試験や最大溶出可能量を求めるためのアベイラビリティ試験を行い、その不溶化処理効果を評価したものである。

2. 実験方法

2.1. 飛灰試料および試薬

試験に用いた焼却灰は産業廃棄物焼却処理施設の集塵装置で捕集された飛灰で、塩化ナトリウム・石膏・硫酸ナトリウムカリウム等の化合物を主成分とする粒径1~80 μ mの微粉末試料である（図1，2）。この飛灰には4,000mg/kg程度の

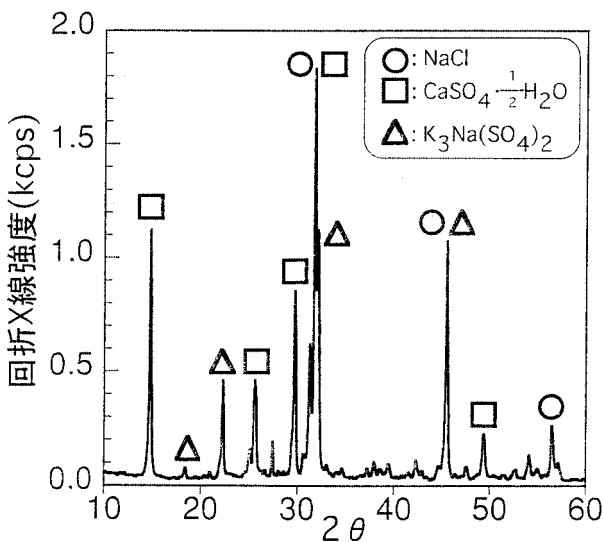


図1 焼却飛灰のX線回折チャート

カドミウムが水に溶けやすい化合物として含まれており、管理型処分場への埋立可能なカドミウム溶出量判定基準値0.3mg/lを大きく上回る240mg/lの値を示した。飛灰の化学組成および環境庁告示第13号による溶出試験結果を表1，2に示す。

また、カドミウム水溶液を用いた硫化物化処理試験には、カドミウム水溶液に塩化カドミウム： $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ （和光純薬工業(株)製，特級）を、溶解カドミウムの硫化物化処理薬剤としてチオ硫酸ナトリウム： $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ （キシダ化学(株)製，特級）および硫化ナトリウム： $Na_2S \cdot 9H_2O$ （関東化学(株)製，特級）を用いた。

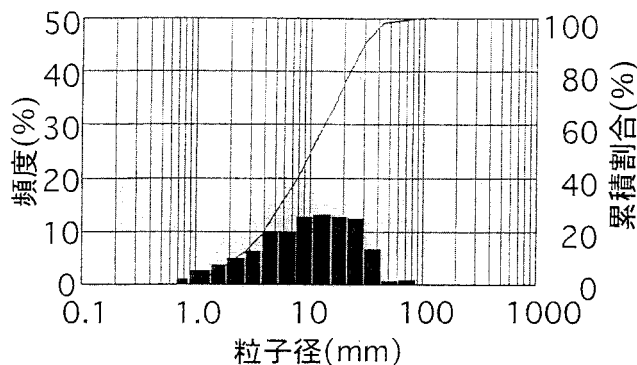


図2 焼却飛灰の粒度分布

表1 焼却飛灰の化学組成

元素含有量(wt.%)	O	Na	S	Cl	Ca	K	C
	40	14	13	9.9	9.5	8	4.2
元素含有量(wt.%)	P	Si	Cd	Zn	Mg	Fe	
	0.68	0.46	0.40	0.30	0.17	0.15	

表2 焼却飛灰の溶出試験結果

元素	溶出量(mg/l)	分析方法
Na	9400	半定量分析値 (ICP-MS)
K	4000	
Mg	650	
Ca	290	
Si	6	
Cd	240	定量分析値 (ICP-AES)
Zn	6	
Cu	1	

2.2. カドミウム水溶液の硫化物化処理試験

可溶性のカドミウムを難溶性塩である硫化カドミウムとして沈殿・固定化処理する条件を把握するため、塩化カドミウム水溶液(0.0395M)を用い、チオ硫酸ナトリウム添加による硫化物化処理試験を行った。チオ硫酸ナトリウムの添加量は、塩化カドミウム1モルに対して1，2，5，10モルとした。合計液量が100mlとなるよう計量混合し、200mlコニカルビーカーに入れ、ホットスターラーで攪拌しながら加温し硫化物化処理を行った。処理温度および時間は95℃で3，6時間，100℃で5，10，24時間とした。

また、硫化ナトリウムを用いた硫化物化処理試験も行い、処理薬剤についての比較検討を行った。

硫化物化処理後の溶液を静置し、上澄み液を孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過し、ろ過のカドミウム濃度をプラズマ発光分光分析装置にて測定し、カドミウムの固定化効果を調べた。

硫化物化処理により生じた沈殿であるろ過残渣については、電子顕微鏡による硫化カドミウム粒子の形態観察、粉末X線回折法による化合物同定および硫化カドミウムの結晶構造に関する解析を行った。なお、ろ過残渣には硫化カドミウム、イオウ、塩化ナトリウムが認められたので(図3)、ろ過残渣中のイオウや塩化ナトリウムを蒸留水やアセントで溶解後、固液分離して除去した。

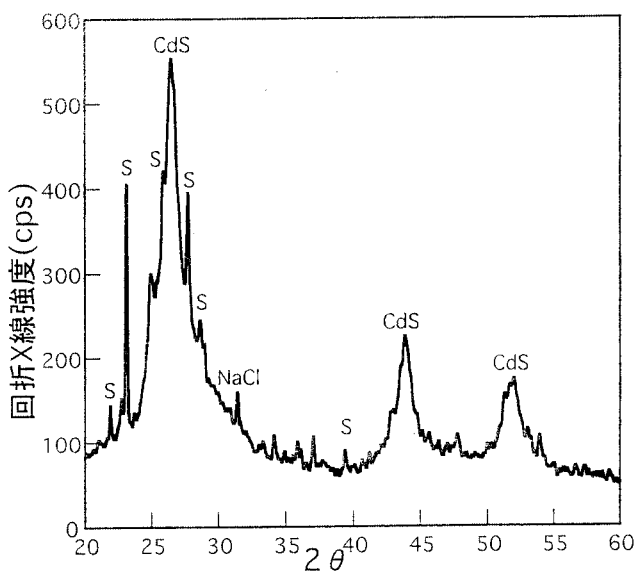


図3 チオ硫酸ナトリウムによる硫化物化処理沈殿物のX線回折チャート

2.3. カドミウム含有焼却飛灰の硫化物化処理試験

焼却飛灰の硫化物化処理試験は、カドミウム水溶液の処理同様、チオ硫酸ナトリウムと硫化ナトリウムを用いた。添加量は、飛灰に含有するカドミウム1モルに対して5,10モルとした。飛灰10g、総液量が100mlとなるよう計量混合し、300mlコニカルビーカーに入れ、ホットスターラーで攪拌しながら加温し硫化物化処理を行った。処理温度および時間は100℃で、10および24時間とした。

硫化物化処理飛灰については、我が国の公定法である環境庁告示第13号溶出試験を行い、硫化物化処理による重金属の固定化効果を評価した。

2.4. アベイラビリティ試験

処理飛灰についてアベイラビリティ試験を行い、カドミウム最大溶出可能量を測定した。最大溶出可能量は、最終処分場に埋立てられた廃棄物が粉化し酸性の溶媒に長期間曝されるなど

極めて過酷な環境下に長期間にわたり曝された場合に溶出する可能性のある重金属等の総重量割合を示す値である¹⁾。

3. 結果と考察

3.1. カドミウム水溶液の硫化物化処理試験結果

カドミウム濃度4,000mg/lの塩化カドミウム水溶液にチオ硫酸ナトリウムを添加し、所定時間加熱攪拌して硫化物化処理した。硫化物化処理開始後10~20分で、溶液中に淡黄色の沈殿が目視され、処理時間の経過と共に沈殿の色が淡黄~濃黄~橙~暗橙色へと変化し、沈殿生成量も増加する。

各条件下で処理した溶液の溶解カドミウム濃度を図4に示す。塩化カドミウムに対してチオ硫酸ナトリウムをモル比で1~2倍添加してもカドミウム濃度が半分になる程度で大きな固定化効果は認められなかったが、5倍量添加すると溶液のカドミウム濃度が4,000mg/lから5mg/l、10倍量添加すると3~0.2mg/lまで低下し、良好な固定化効果が認められた。10倍添加・100℃加熱の処理条件下では、5時間で3.0mg/l、10時間で1.2mg/l、24時間で0.2mg/lと処理時間が長くなるほどカドミウム濃度が低下する傾向がみられる。

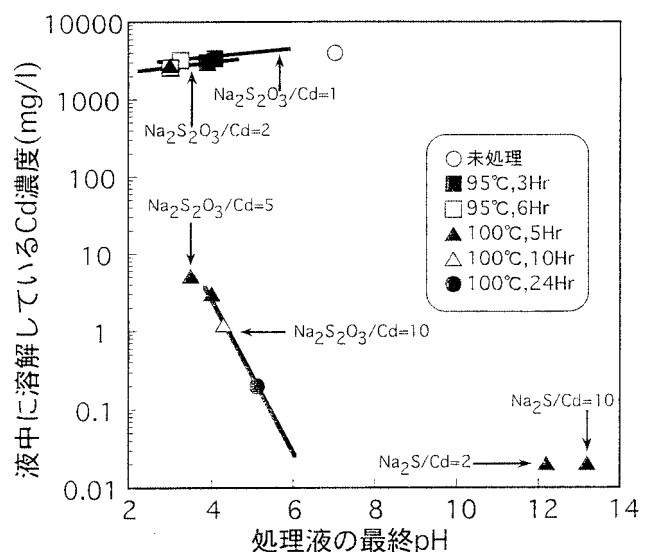
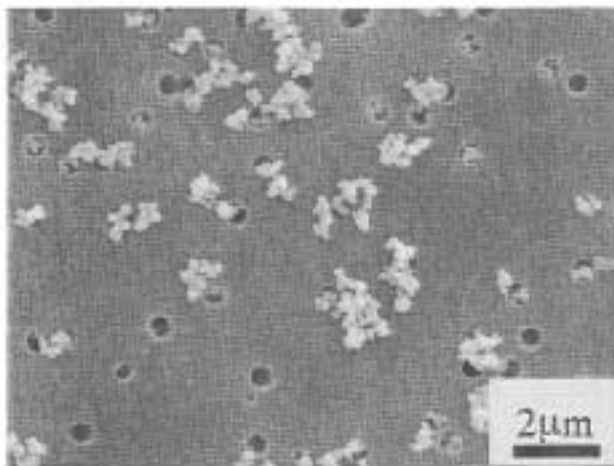
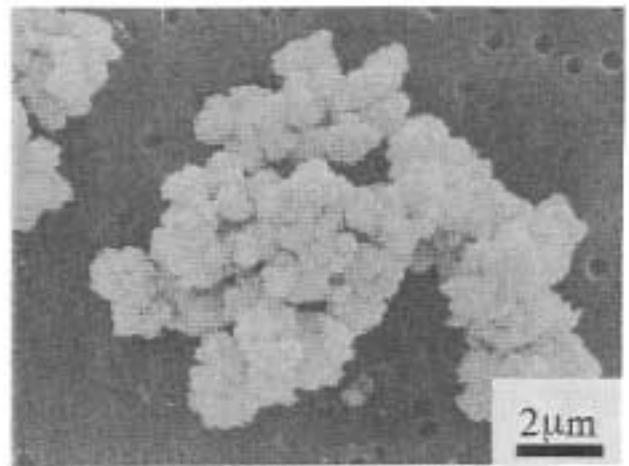


図4 CdCl₂溶液の硫化物化試験結果

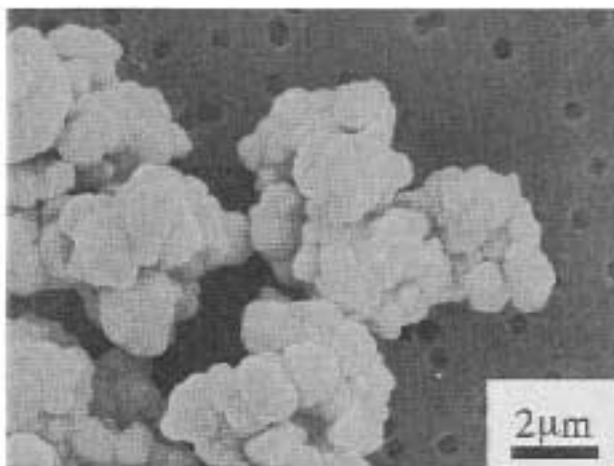
また、硫化ナトリウムを用いて硫化物化処理した場合には、硫化ナトリウムを添加すると瞬時に硫化カドミウムの沈殿が生じる。この沈殿は、加熱処理条件下では時間と共に黄色~橙色へと変化する。処理液中の溶解カドミウム濃度は低下するが、処理液の最終pHが12~13まで上昇し高いアルカリ性を示した。



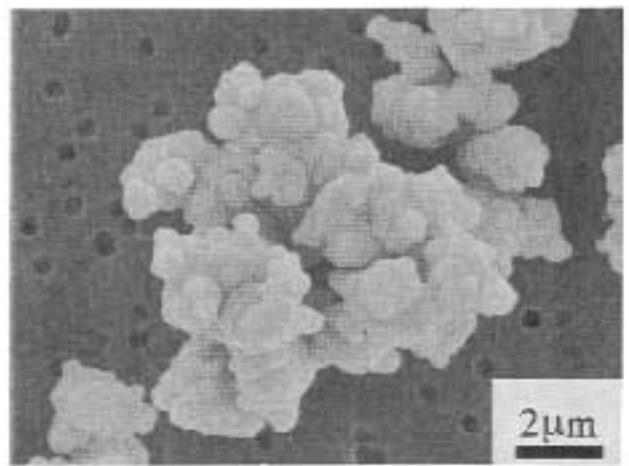
a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CdCl}_2 = 2/1$, 95°C , 6hr



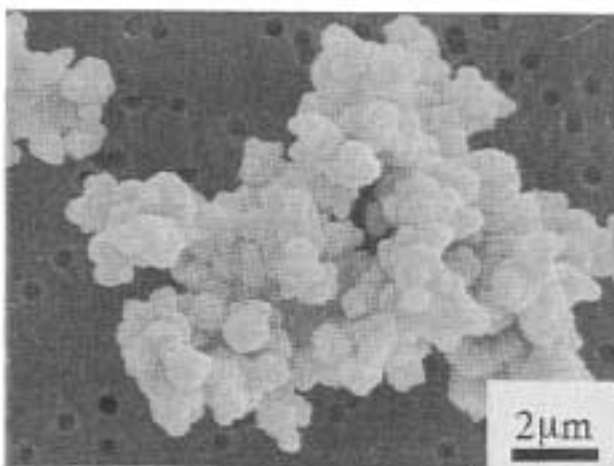
b $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CdCl}_2 = 2/1$, 100°C , 5hr



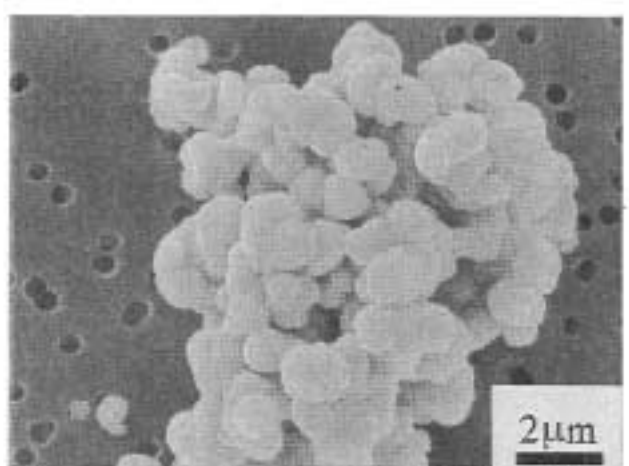
c $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CdCl}_2 = 5/1$, 100°C , 5hr



d $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CdCl}_2 = 10/1$, 100°C , 5hr



e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CdCl}_2 = 10/1$, 100°C , 10hr



f $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CdCl}_2 = 10/1$, 100°C , 24hr

図5 チオ硫酸ナトリウムを用いて生成した硫化カドミウムの走査型電子顕微鏡写真

3.2. 硫化物化処理により生成した硫化カドミウムの性状

硫化物化処理により沈殿生成した硫化カドミウム粒子を走査型電子顕微鏡により観察した。

チオ硫酸ナトリウムを用いて生成した硫化カドミウムの電子顕微鏡写真を図5に示す。塩化カドミウムに対するチオ硫酸ナトリウム添加量の影響については、(チオ硫酸ナトリウム/塩化カドミウム)モル比2では微細な硫化カドミウムの凝集体である(図5 b)のに対し、モル比が5, 10の場合は表面が平滑な1~2 μm径の硫化カドミウム粒子(図5 c, d)として観察される。加熱処理温度も硫化カドミウム粒子の形態に大きな影響を及ぼす。95℃処理では硫化カドミウム粒子の凝集は全くみられない(図5 a)が、100℃処理では粒径1~2 μmの凝集体を形成している(図5 b)。また、添加モル比10倍、加熱温度100℃で、5,10,24時間処理物を比較したところ、処理時間の短いものよりも24時間処理物が粒成長しているようにみられる(図5 d, e, f)。

一方、硫化ナトリウムを用いて、添加モル比10倍、加熱温度100℃で5時間硫化物化処理して生成した硫化カドミウムは、図6に示すように0.1 μm以下の極めて微細な粒子である。添加モル比、加熱処理温度および時間を変えても、得られる硫化カドミウム粒子の形状はほとんど変化が見られなかった。

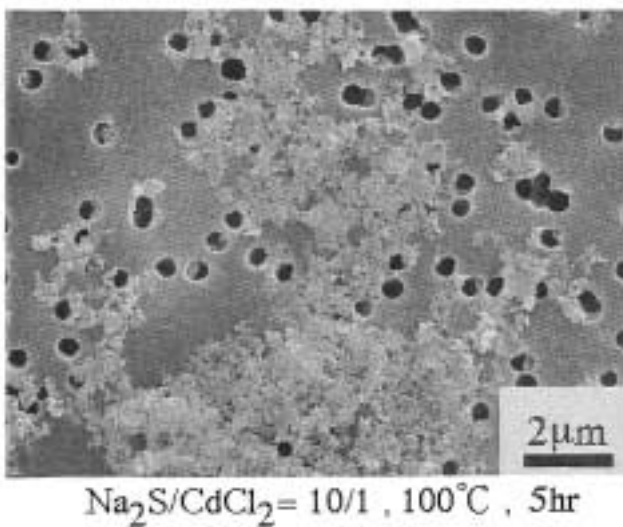
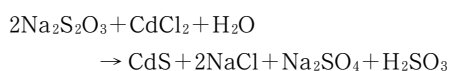


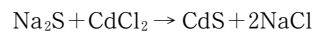
図6 硫化ナトリウムを用いて生成した硫化カドミウムの走査型電子顕微鏡写真

二種類の硫化物化処理薬剤を用いた際に生成した硫化カドミウムの粒子形態の差異は、硫化カドミウムの沈殿反応の違いによると考えられる。チオ硫酸ナトリウムを用いた場合には、チオ硫酸ナトリウムの分解が反応律速となる均一沈殿反応



として進むため、カドミウムが硫化物として析出を終えるまで析出条件は大きく変化しない。すなわち、初期に沈殿生成

した硫化カドミウムを核として成長するように析出が生じる。しかし、硫化ナトリウム溶液を添加した場合には、次式に示すように、硫化物イオンがカドミウムイオンと直接反応するため、添加と同時に硫化カドミウムの黄色い沈殿が生じる。



この反応は極めて速やかに進行するので、反応速度の緩やかなチオ硫酸ナトリウムによる硫化カドミウムの沈殿のような粒成長は生じない。

次に、硫化物化処理条件が、硫化カドミウムの結晶子サイズ等結晶構造に与える影響を調べるため、粉末X線回析法により結晶面の回析線半価幅等、ラインプロファイルの検討を行った。図7, 8に示すように、塩化カドミウムに対するチオ硫酸ナトリウムの添加モル比が大きくなるほど、また、処理薬剤として硫化ナトリウムを用いた場合よりもチオ硫酸ナ

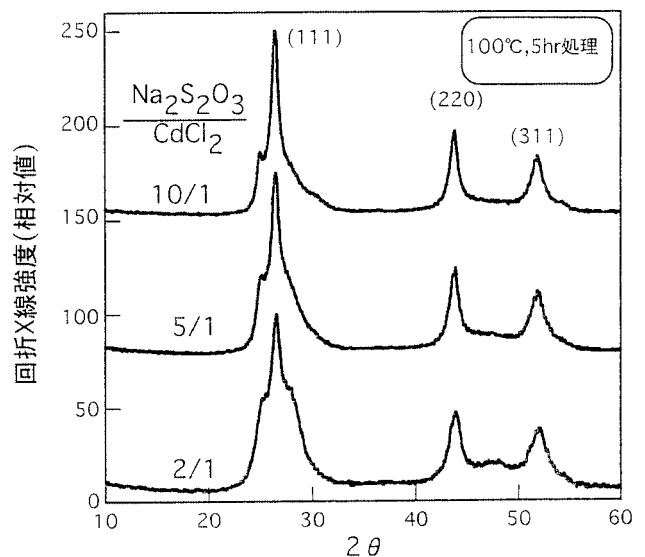


図7 硫化物化処理沈殿物のX線回析チャート

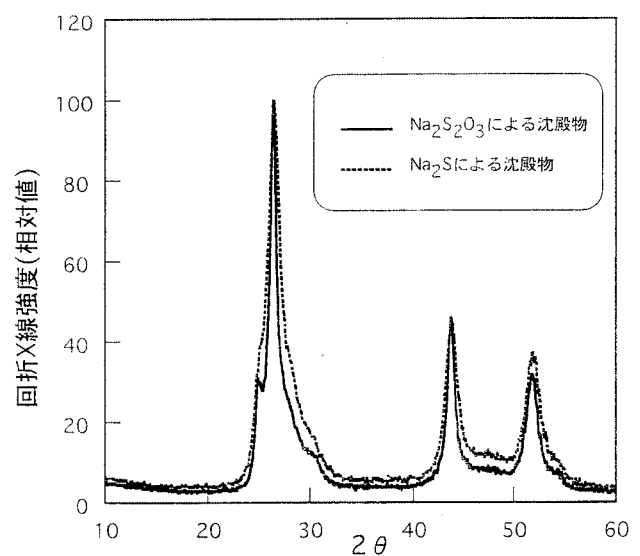


図8 硫化物化処理沈殿物のX線回析チャート

トリウムを用いたほうが、硫化カドミウムの各析線の半価幅が狭くなり、結晶子サイズが大きくなる傾向が見られる。

硫化カドミウムは黄色顔料として利用されていたことから発色性について研究されており、結晶子サイズが大きくなるほど橙色を呈することが知られている。チオ硫酸ナトリウムおよび硫化ナトリウムをそれぞれ用いて硫化物処理を同時に開始すると、初期は硫化ナトリウムによる沈殿物のほうが濃い黄色を呈しているが、処理時間が長くなるとチオ硫酸ナトリウムによる沈殿物のほうが濃い橙色を示した。このことから、チオ硫酸ナトリウムを用いて長時間加熱処理を行うことによって橙色を呈する結晶子サイズの大きい硫化カドミウム沈殿を生じさせることができたと考えられる。

3.3. 硫化物処理飛灰の溶出試験結果

未処理および硫化物処理飛灰の溶出試験結果を表3に示す。硫化物処理した飛灰は、全試料ともカドミウム溶出量判定基準値0.3mg/lを下回る値まで低下した。

これは、塩化カドミウム水溶液から硫化カドミウムが沈殿析出したように、焼却飛灰と水の混合物に処理薬剤を添加し加熱攪拌することによって、飛灰から溶出したカドミウムが硫化カドミウムとして沈殿析出したことによる。

なお、チオ硫酸ナトリウム処理飛灰の溶出液pHは7~8であったが、硫化ナトリウム処理飛灰ではpHが9以上を示すこと、また、チオ硫酸ナトリウムよりも硫化ナトリウムを用いて硫化物処理した場合のほうが硫化水素発生量が多くなる等の問題があった。

表3 硫化物処理飛灰の溶出試験結果

処理薬剤	Cdに対する添加モル比	処理条件	Cd溶出量 (mg/l)	溶出液最終pH
処理飛灰	Na ₂ S ₂ O ₃ 10/1	100°C, 24hr	0.13	6.6
		100°C, 10hr	0.19	7.0
		100°C, 24hr	0.03	8.3
Na ₂ S 10/1	100°C, 24hr	0.02	9.5	
未処理飛灰			240	7.2

3.4. 硫化物処理飛灰のアベイラビリティ試験結果

未処理および硫化物処理飛灰のアベイラビリティ試験結果を表4に示す。未処理飛灰のカドミウム最大溶出可能量は2,510mg/kgであった。焼却飛灰には、4,000mg/kgのカドミウムが含まれていることから、未処理飛灰は含有カドミウムの63%が溶出する可能性を有していることが分かる。

硫化ナトリウムで硫化物処理した飛灰は処理時間に関わらず未処理飛灰の約1/10に抑制することができた。また、チオ硫酸ナトリウムでの処理については、24時間程度加熱攪拌処理することによってカドミウム最大溶出可能量を73mg/kgまで低下させることができた。すなわち、飛灰1kgに含ま

れるカドミウム量(4,000mg)の約98%を、pH4程度の酸性溶媒中でも溶出しない安定な形態で固定化することができた。

表4 硫化物処理飛灰の最大溶出可能量

処理薬剤	Cdに対する添加モル比	処理条件	pH7 Cd溶出量 (mg/kg)	pH4 Cd溶出量 (mg/kg)	Cd最大溶出可能量 (mg/kg)
処理飛灰	Na ₂ S ₂ O ₃ 10/1	100°C, 10hr	12	383	395
		100°C, 24hr	0	73	73
未処理飛灰	Na ₂ S 10/1	100°C, 10hr	5	173	178
		100°C, 24hr	5	165	170
未処理飛灰			1950	560	2510

4. まとめ

チオ硫酸ナトリウムや硫化ナトリウムを用いて焼却飛灰に含まれる可溶性カドミウムを硫化カドミウムとして沈殿固定化する方法について検討した。得られた結果を以下にまとめる。

①チオ硫酸ナトリウムによる硫化物処理において、カドミウムの不溶化処理を効果的に行うためには、チオ硫酸ナトリウムをカドミウムに対しモル比で10倍添加する必要がある。この反応はチオ硫酸ナトリウムの分解が律速となる比較的ゆっくりした均一沈殿反応で、処理時間の経過と共に硫化物化が進み、溶解カドミウム濃度が低下した。

②チオ硫酸ナトリウムの添加により沈殿生成した硫化カドミウムは加熱温度が高いほど粒子径が大きく、また、チオ硫酸ナトリウム添加量が高いほど結晶子サイズが大きくなる傾向がみられる。これは均一沈殿反応であるためカドミウムが硫化カドミウムとして析出を終えるまで析出条件が変わらないので、初期の析出物を核として沈殿析出が生じるためと考えられる。

③硫化ナトリウムで硫化物処理した場合は、カドミウムイオンと硫化物イオンが直接反応して、添加と同時に硫化カドミウムが沈殿するため、液中カドミウム濃度は添加後速やかに低下する。沈殿生成した硫化カドミウムは硫化ナトリウム添加量、加熱温度・時間等に関わらず、全ての処理条件下で0.1μm以下の微細な粒子形態で析出している。結晶子サイズはチオ硫酸ナトリウム処理による硫化カドミウムよりも小さい。

④硫化物処理飛灰は、チオ硫酸ナトリウム、硫化ナトリウムいずれの薬剤を用いても、カドミウム溶出量を基準値以下に抑制することができた。しかし、硫化ナトリウムを用いた場合、処理時に硫化水素の発生が多い、処理物がアルカリ性を示す等の問題が生じた。

⑤チオ硫酸ナトリウムを用いて硫化物処理することにより、飛灰中の全カドミウム量の98%を、pH4程度の酸性溶媒中でも溶出しない安定な形態のカドミウム化合物として固定化することができた。

引用文献

1) 酒井伸一・水谷 聡・高月紘・岸田拓郎：廃棄物学会論文誌, vol.6 No.6, pp225-234(1995)