

炭酸化処理による焼却主灰中の六価クロムの溶出と酸化還元電位の関係

高地 春菜 久保田 洋
繁泉 恒河

概 要

近年、最終処分場の残余容量不足を背景に、主要埋立物である焼却残渣について環境負荷がより小さい改質技術の開発が望まれている。焼却主灰の炭酸化処理は、pHの低下や鉛の溶出抑制による長期安定化への寄与が期待されるが、一方で、有害物質として規制される六価クロムの溶出促進が報告されており、その挙動には注意が必要である。

一般に比較的高い酸化還元電位において三価クロムは六価クロムに酸化される。そこで本研究では、酸化還元電位に注目し、炭酸化処理前後における焼却主灰の六価クロム溶出量と溶出液中の酸化還元電位の関係について調査を行った。炭酸化処理試験では、全国の一般廃棄物焼却施設から採取した6種の焼却主灰に、試験槽内でCO₂ガスを通気した。炭酸化処理により、全ての灰でpH低下と酸化還元電位上昇が確認された。また炭酸化の進行度に応じて溶出液の酸化還元電位および六価クロム溶出量は上昇した。ただし六価クロム溶出の増加量は灰の種類によって大きく異なっていた。また、炭酸化の進行が確認された5種の焼却主灰のうち、4種において炭酸化による酸化還元電位の上昇と六価クロムの溶出促進に相関関係が示唆された。

Relationship between Elution of Hexavalent Chromium and Oxidation-Reduction Potential in Carbonation of Bottom Ash

Abstract

In recent years, against the background of a shortage of remaining capacity at final disposal sites, it is desired to develop a reforming technology which has a smaller environmental load for incineration residue, which is the main landfill material. Carbonation of incinerated bottom ash is expected to contribute to long-term stabilization by lowering pH and reducing the elution of Pb, but conversely, elution of Cr(VI), which is regulated as a harmful substance, has been reported and requires careful attention.

Therefore, in this study, Cr(III) is oxidized to Cr(VI) at a relatively high ORP, so the relationship between the elution amount of Cr(VI) and the ORP in the eluate was investigated. In the test, 6 types of incinerated bottom ash (DR-1, DR-2, WR-1, WR-2, WR-3, WN-1) collected from general waste incineration facilities nationwide were subjected to carbonation by CO₂ gas. A decrease in pH and an increase in ORP through carbonation were confirmed in all the ashes. The ORP and Cr(VI) elution of the eluate increased with the progress of carbonation. However, the increase trend of amount of Cr(VI) elution differed greatly depending on the ash species. In addition, among the 5 types of incineration bottom ash in which the progress of carbonation was confirmed, it was suggested in 4 types that the increase of ORP due to carbonation and the promotion of Cr(VI) elution were correlated.

キーワード: 焼却主灰、炭酸化
六価クロム、酸化還元電位

§1. はじめに

1.1 背景および目的

近年、最終処分場の残余容量不足への危惧から、処分量の大部分をしめる焼却残渣のリサイクル技術が注目を集めている。従来の焼成や熔融といった技術に比べて、より環境負荷の小さい改質技術が渴望される中で、二酸化炭素(CO₂)通気による炭酸化処理は、pHの低下や鉛(Pb)の溶出抑制が確認されており、焼却主灰からの有害物質溶出リスクを長期的に抑え、安定した状態にすることが期待される。また、炭酸化処理によって焼却主灰の安定化を促進することで、土木資材としての利活用が望まれる。一方で、炭酸化処理により溶出が促進される元素の中には、有害物質として規制される六価クロム(Cr(VI))が含まれており、その挙動には注意が必要と言える。

セメント水和物や焼却主灰内の鉱物構造に取り込まれたCr(VI)の炭酸化による溶出メカニズムについては、これまでも様々な報告がなされている。

N. Albaら²⁾は、炭酸化によるpHの低下およびケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)の重合により、C-S-Hに吸着されていたCr等の金属イオンが溶け出すためとしている。

一方、橋本ら³⁾は、CrはC-S-Hには吸着されず、モノサルフェート水和物に吸着されるとしている。これはクロム酸イオン(CrO₄²⁻)が硫酸イオン(SO₄²⁻)と類似の構造、大きさを持つためである。実際に、黒田ら⁴⁾は、モノサルフェート水和物やエトリンガイトといったアルミネートカルシウム水和物に固定されていたCr(VI)が、炭酸化による水和物の分解により溶出してくる可能性について述べている。

T. V. Gervenら⁵⁾は、沈殿や吸着の過程において、炭酸イオンと他のオキソアニオンが競合するため、Crが溶出する可能性を示している。

一方で、Cr(VI)の溶出については、三価クロム(Cr(III))がCr(VI)に酸化された可能性についても検証が必要である。

酸化還元反応を観察するにあたっては、対象溶液と電極の電位差を測定することで、電子の授受を予想する手法がある。このとき測定する電位は、酸化還元電位(ORP)と呼ばれ、溶液の酸化性、あるいは還元性を示す指標として水処理などの分野で用いられている。

ここでCrについて、ORPが高い状態ではCr(III)がCr(VI)に酸化される⁶⁾ことから、炭酸化によるCr(VI)溶出にもORPの寄与が考えられる。ORP変化に伴うCrの酸化還元反応について、兵頭ら⁷⁾は水素曝気によってORPを調整した蒸留水をセメントの練り混ぜに用いて溶出試験を行い、練り混ぜ水のORPの低下に応じてCr(VI)の溶出量が低下したことを報告しているが、Cr(VI)の増加につ

いてはまだ知見が少ない。

そこで、本研究ではORPに着目し、6種類の一般廃棄物焼却主灰の炭酸化におけるCr(VI)溶出量と溶出液中のORPの関係を明らかにするため、調査を行った。

§2. ORPとCr(VI)に関する知見の整理

2.1 ORPとEh

ORPについて、測定した電位は使用する電極との電位差を表しているため、別の電極を使用して測った値と比較することはできない。よって、基準となる標準水素電極(SHE)での測定値であるEhを使用するのが望ましい。しかし、SHEは取り扱いが難しいため、一般には電位の再現性や精度に優れた銀-塩化銀電極(Ag/AgCl電極)が広く使用されている⁸⁾。

内部液に3.33mol/LのKClを用いたAg/AgCl電極のSHEに対する電位は25°Cで206mVであり⁹⁾、これに温度依存性を加味して、以下の式(1)でAg/AgCl電極での電位測定値E(mV)をEh(mV)に変換できる¹⁰⁾。

$$Eh = E + 206 - 0.7(t - 25) \quad (1)$$

(1)式においてtは溶液の水温(°C)であり、t=0~60°Cの範囲で適用可能である。

2.2 EhとpHの関係

Eh(mV)は酸化還元反応におけるネルンストの式を用いることで、以下の式(2)のように表現できる¹¹⁾。

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \quad (2)$$

E₀: その系における標準酸化還元電位 (mV)

R: 気体定数 (8314C・mV/mol/K)

T: 絶対温度 (K)

n: 反応にあずかる電子の数

F: ファラデー定数 (96485C/mol)

[Ox]: 水中物質の酸化型活量

[Red]: 水中物質の還元型活量

[H⁺]: 水素イオン濃度 (mol/L)

このように式(2)には[H⁺]の項を含み、25°Cにおいては以下のように式は書き換えられる。

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} - 59pH \quad (3)$$

式(3)より、EhとpHの間には、pHの上昇に伴い、Ehは低下するような線形の相関関係があることが分かる。

2.3 Eh-pH図による化学種の把握

pHとEhの値による化学組成の変化に関しては、しばしば

pH-Eh図の作成によって議論される。図1にCrのpH-Eh図の一例を示す¹²⁾。図1に表されるように、Ehの上昇に伴い、CrはCr(III)からCr(VI)に酸化されることが示されている。

また、竹野¹³⁾は種々の熱力学データベースを使用し、Crを含む84種の元素に関して、データベースごとのEh-pH図を作製している。これらのpH-Eh図の詳細な境界値は、参照する文献やデータベースによって変化しうものとなっており、pH-Eh図は化学種把握の参考資料の一つとして使用される。

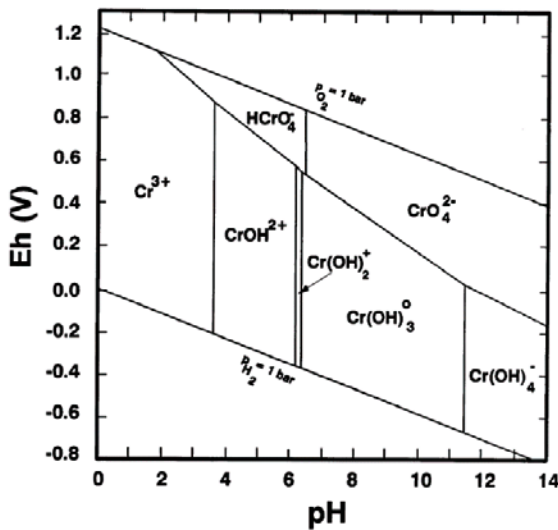


図1 Crに関するpH-Eh図(C. D. Palmerら¹²⁾)

ここで、焼却主灰の溶出液におけるpHは水和反応による水酸化カルシウムの生成によってアルカリ性を示すことが多く、炭酸化処理を通してそのpHは低下することが想定される。

本研究では炭酸化処理を施した焼却主灰のpH、ORP、Cr(VI)を測定することで、炭酸化におけるEhとCr(VI)溶出量の関係について、図1のpH-Eh図を参考に考察した。

§3. 試験方法

3.1 サンプル

全国の一般廃棄物焼却施設から採取した6種の焼却主灰(DR-1、DR-2、WR-1、WR-2、WR-3、WN-1)を用いて試験を実施した。ここで、試料名中のDは乾灰を、Wは湿灰を示す。また、Rは焼却対象ごみに破碎可燃残渣を含み、Nは含まないことを示している。

3.2 炭酸化処理

上記の6種の試料に対し、円筒型の透明塩化ビニール製カラム(φ104×400mm)を用いて、CO₂通気による炭酸化試験

を行った。カラムには、焼却主灰を有姿重量2.9kgとなるように充填後、バルブ付面積式流量計による流量調整を行った液化CO₂ガスを、下部より上向流で6時間通気した。ここで、乾灰は加水して用いた。また、DR-2のみ排ガス由来の濃度99.5%精製CO₂を使用した。表1、図2にはそれぞれ試験条件の詳細および試験装置図を示す。

表1 カラム試験条件

充填重量 (kg)	充填高さ (cm)	充填密度 (g/cm ³)	通気量 (gCO ₂ /kg)	処理時間 (hr)
2.9	28~41	0.9~1.2	60	6

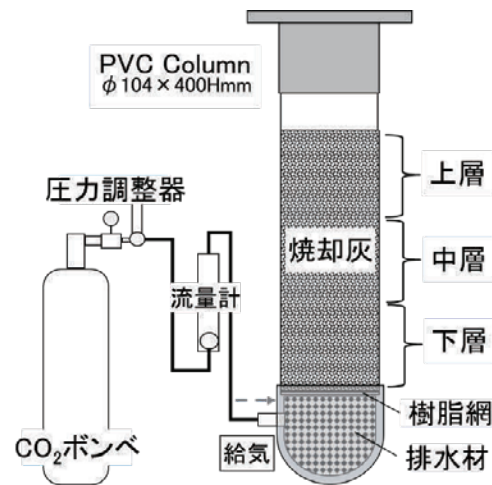


図2 カラム試験装置図

炭酸化処理試験終了後、カラム内の炭酸化処理済みの焼却灰を垂直方向に3等分し、それぞれ上層、中層、下層として分析試料を作成した。処理前後の焼却主灰について、昭和48年環境庁告示13号(平成25年改訂)に準拠した溶出試験を行った。

3.3 分析方法

使用した試料に関して、炭酸化処理前の含水率、熱しゃく減量および各種元素の含有量を測定した。含有量については、平成15年環境省告示19号に準拠した含有量試験にてPbおよびCr(VI)、散乱FP法にて全Cr(T-Cr)およびCaを分析した。

溶出試験で得られた検液について、電極法にてpHおよびORPを測定した。ORP電極は前章で述べた3.33mol/LのKClを内部液とするAg/AgCl電極であり、式(1)によって実測値から換算したEhを用いた。また、イオンクロマトグラフ法によってCaおよびCl、ICP質量分析法によってPb、T-Cr、ジフェニルカルバジド吸光法によってCr(VI)を分析した。

さらに、処理前後の焼却主灰について全炭素量(TC)を熱触媒酸化法によって測定した。

§4. 試験結果

4.1 供試試料の性状

カラム試験に用いた6種の供試焼却主灰の含水率、熱しやく減量、各物質の含有量、環境庁告示13号試験による溶出液のpH、EC、Ehおよび各物質の溶出量を表2に示す。

表2より、含水率は乾灰で0.00～0.23%、湿灰で26～33%であり、熱しやく減量は、乾灰で0.00%、湿灰で2.1～5.5%であった。

また、含有量について、PbはDR-1が最も高く、670mg/kgであった。Cr(VI)はWR-1が最も高く28mg/kgであり、DR-2、WR-2、WR-3、WN-1については定量下限値である5mg/kgを下回っていた。一方T-Crについてはサンプル間での差は小さく、0.047～0.11mass%であった。

溶出液について、pHは12.1～12.9のアルカリ性を示した。Ehはすべての試料で正の値となっており、170～200mVであった。CaおよびClは、それぞれWR-3で最も高く、900mg/L、1200mg/Lであった。Cr(VI)はDR-1、WR-1で最も高く0.06mg/Lであった。また、WR-2およびWN-1では定量下限値である0.02mg/Lを下回っていた。

4.2 カラム試験結果

図3、4、5に炭酸化処理前後における焼却主灰のTC、溶出液中のCr(VI)濃度およびT-Cr濃度を示す。ここで炭酸化後の値は上層、中層、下層の平均値を用いており、エラーバーは標準偏差を示している。図3から、6種の試料すべて

において、試験後にTCが上昇しており、通気したCO₂ガスと主灰中の水酸化カルシウムが反応して炭酸カルシウムが形成され、炭酸化反応が進行したことが示唆された。

また、図4から炭酸化後の焼却主灰ではWR-3を除いてCr(VI)の溶出量が増加する傾向が見られたが、その増加量は灰の種類によって大きく異なっていた。特にWR-1では未処理の約21倍と増加傾向が顕著であった。一方で、WN-1については、未処理の溶出量は定量下限である0.02mg/Lを下回っており、炭酸化後においても溶出量は各層の平均値で0.017mg/Lと小さかった。WR-3に関しては、表2に示すように含水率は26%と他の灰と比べても高くはなかったが、カラム試験実施時には、灰表面上に水分が多く認められており、灰粒子間が湿潤状態であったと考えられる。ここで、WR-3の溶出液中のCa濃度は、表2より900mg/Lと6種の中でも最も高く、灰粒子の表面水中に多量の水酸化カルシウムが含まれていた可能性が考えられる。そのため、WR-3で

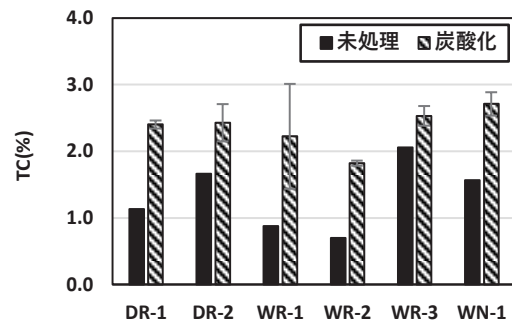


図3 炭酸化処理によるTCの変化

表2 焼却灰の性状

サンプル名称		DR-1	DR-2	WR-1	WR-2	WR-3	WN-1	
試料状態		乾灰	乾灰	湿灰	湿灰	湿灰	湿灰	
試料写真								
含水率	%	0.00	0.23	33	28	26	26	
熱しやく減量	%	0.00	0.00	5.2	4.1	2.1	5.5	
含有量	Pb	mg/kg	670	200	600	270	380	340
	Cr(VI)	mg/kg	7	<5	28	<5	<5	<5
	T-Cr	mass%	0.11	0.075	0.071	0.062	0.047	0.070
	Ca	mass%	28.5	21.1	25.5	19.3	26.7	29.2
溶出液	pH		12.6	12.9	12.7	12.1	12.7	12.2
	EC	S/m	1.3	1.3	1.0	0.42	1.2	0.38
	Eh	mV	170	170	180	190	190	200
	Ca	mg/L	400	760	590	72	900	26
	Cl	mg/L	630	560	190	290	1200	300
	Pb	mg/L	25	4.0	0.74	0.073	1.2	0.21
	Cr(VI)	mg/L	0.06	0.02	0.06	<0.02	0.02	<0.02
	T-Cr	mg/L	0.029	0.018	0.077	0.015	0.028	0.014

は、炭酸化によって、灰の表面上に炭酸カルシウムの被膜が形成されやすく、灰内部の炭酸化が不十分となった可能性が考えられた。

図5においても同様に、WR-3以外の試料について、炭酸化によって溶出量が増加する傾向が認められ、T-Crの溶出量はWR-1で最も大きかった。

次に、主灰の炭酸化処理前後のTC変化量に対するpH変化およびEh変化、Cr(VI)変化量との関係を調べた。ここで、値はそれぞれ炭酸化処理前後での差分を用いた。図6

にTC変化量とpH変化の関係、図7にTC変化量とEh変化の関係、図8にTC変化量とCr(VI)変化量の関係を示す。

この結果、TCの増加によって、pHは低下する傾向にあり、Ehは増加する傾向にあった。これは、式(3)より理論上pHとEhは負の線形相関を持つため、炭酸化によるpHの低下に応じてEhが変化したものと考えられる。また、Cr(VI)について、TCの増加によるCr(VI)変化量は灰種ごとに異なっていた。また最もCr(VI)溶出濃度が高いWR-1の上層、中層、下層については(図6、7、8、9)、上層で採取した試料

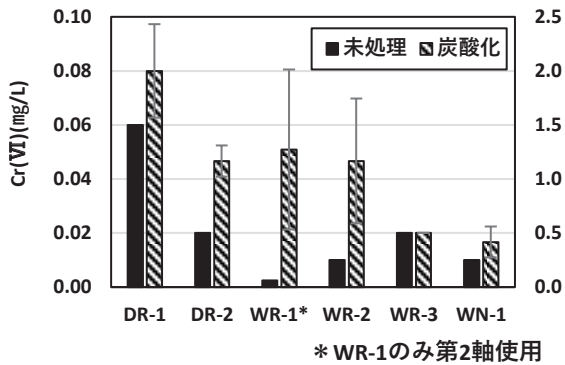


図4 炭酸化処理による溶出液中Cr(VI)濃度の変化

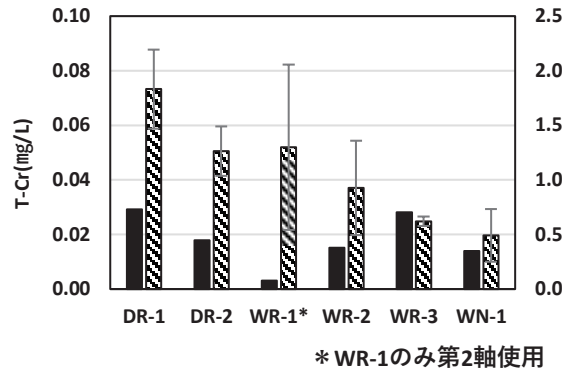


図5 炭酸化処理による溶出液中T-Cr濃度の変化

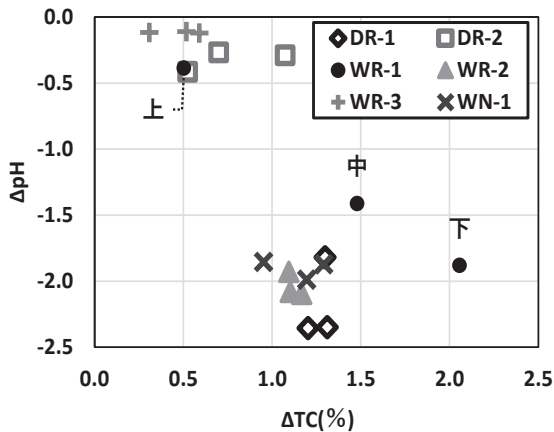


図6 炭酸化処理前後のpH

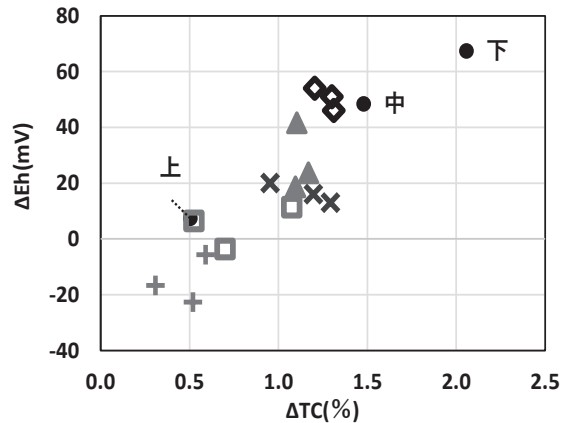
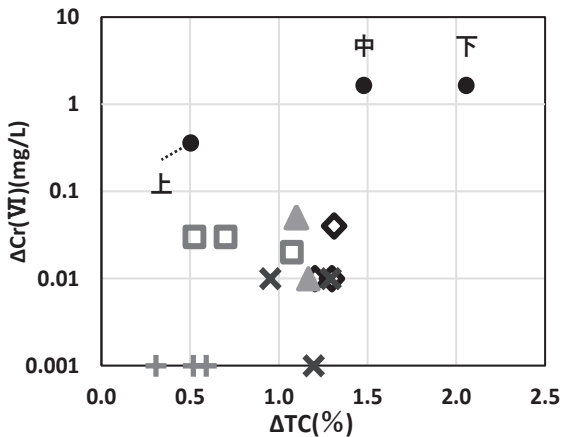
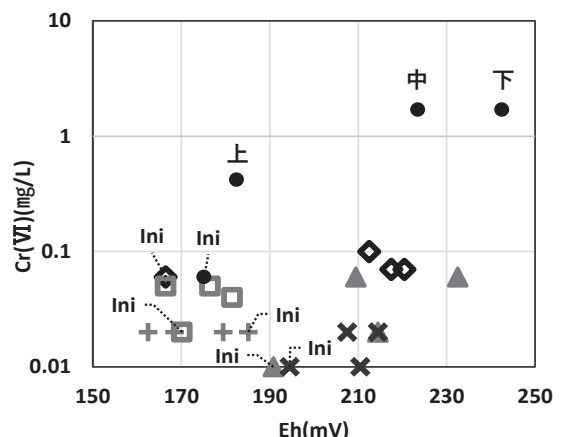


図7 炭酸化処理前後のEh



*ΔCr(VI)が0となるものは、0.001としてプロットした。

図8 炭酸化処理前後のCr(VI)



*Iniは未処理灰、その他は炭酸化後を示す。

図9 炭酸化処理前後のEhとCr(VI)

はTCの増加が小さく、炭酸化が中層および下層に比べて不十分であったと考えられ、Cr(VI)も上層で溶出濃度が低い。このことから炭酸化の進行度によりWR-1のCr(VI)の溶出量に変化したと考えられた。

図9に未処理灰および炭酸化後の灰について、溶出液におけるEhとCr(VI)濃度の関係を示した。また、表3には、図9における試料ごとのEhとCr(VI)の相関係数を示した。図9および表3より、灰種ごとにCr(VI)の溶出傾向は異なる結果となったが、炭酸化が不十分と考えられるWR-3以外では、DR-2を除く4種類の焼却主灰において、EhとCr(VI)溶出量には正の相関が見られた。また、WR-1の未処理灰および炭酸化灰の上層、中層、下層については、EhとCr(VI)の間には高い正の相関が見られた。

表4に炭酸化処理後の溶出液におけるpHおよびEhの平均値を示す。これらを図1のEh-pH図に照らし合わせた場合、未処理灰および炭酸化処理灰のいずれもCrO₄²⁻の領域に存在しており、炭酸化の影響でCr(III)がCr(VI)に酸化された可能性は低いと考えられる。本研究の事象は、炭酸化によるpH低下によって、Eh上昇とCr(VI)がそれぞれ生じた結果、相関関係として現れたのではないかと推察された。ただし酸化還元電位とCr(VI)の関係についてはさらなる知見の蓄積が必要である。

表3 Eh-Cr(VI)図の相関係数

	DR-1	DR-2	WR-1	WR-2	WR-3	WN-1
相関係数	0.47	0.09	0.97	0.70	-	0.57

表4 炭酸化処理後の溶出液pHとEh

	DR-1	DR-2	WR-1	WR-2	WR-3	WN-1
pH	10.4	12.6	11.1	10.1	12.6-	10.3
Eh(mV)	215	173	231	217	169	209

§5. まとめ

本報告では、焼却灰の炭酸化による安定化処理に関して、Cr(VI)溶出量およびEhについて以下の知見を得た。

- i. 6種の供試焼却主灰において、CO₂通気による炭酸化処理の進行に応じて溶出液の酸化還元電位は上昇した。
- ii. 炭酸化処理による六価クロム溶出の増加量は採取した灰ごとによって大きく異なった。
- iii. 同一試料において、炭酸化の進行度に応じてCr(VI)の溶出量が増加する可能性が示唆された。

- iv. 6種の供試焼却主灰のうち4種において、炭酸化処理における酸化還元電位と六価クロムの溶出量の変化には正の相関が示唆された。

謝辞 研究の一部は環境省の環境研究総合推進費(JPMEERF20183004)の支援により実施されました。関係各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) M. Fernandez Bertos, S.J.R. Simons, C.D. Hills, P.J. Carey: A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂, *Journal of Hazardous Materials*, B112, pp.193-205, 2004.
- 2) N. Alba, E. Vázquez, S. Gassó, J.M. Baldasano: Stabilization/solidification of MSW incineration residues from facilities with different air pollution control systems. Durability of matrices versus carbonation, *Waste Management*, Vol.21, pp.313-323, 2001.
- 3) 橋本敦美、伊藤靖、佐藤道生、羽原俊祐: 合成したセメント水和生成物による微量元素(六価クロム、ヒ素、セレン、ホウ素、フッ素およびアルミニウム)の固定化について、セメント・コンクリート論文集、Vol.66 No.1, pp.71-78, 2012.
- 4) 黒田泰弘、興石直幸: セメントコンクリートからの六価クロム溶出に及ぼす各種要因の影響、日本建築学会構造系論文集、Vol.75 No.650, pp.715-722, 2010.
- 5) T. V. Gerven, E. Van Keer, S. Aricx, M. Jaspers, G. Wauters, C. Vandecasteele: Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling, *Waste Management*, Vol.25, pp.291-300, 2005.
- 6) 篠原隆明、橋本正憲: 六価クロム不溶化処理土壌からのCr(VI)の生成・溶出について、土壤環境センター技術ニュース、No.11, pp. 57-62, 2006.
- 7) 兵頭正浩、緒方英彦、佐藤周之、野中資博: 練混ぜ水の酸化還元電位がセメントから溶出する六価クロムに及ぼす影響、セメント・コンクリート論文集、Vol.67 No.1, pp.25-30, 2013.
- 8) 大坂武男: はじめての電気化学計測—まず測定してみよう 電位測定(参照電極・水溶液系)、電気化学および工業物理化学、Vol.68 No.7, pp.610-614, 2000.
- 9) 正村克身: 参照電極、防食技術、Vol.35 No.7, pp. 422-423, 1986.
- 10) 株式会社堀場製作所: pHメータ F-52/F-53/F-54/F-55 取扱説明書
- 11) 武藤暢夫、金甲守: 酸化還元電位値に影響を及ぼす要因に関する実験的検討、水質汚濁研究、Vol.9 No.10, pp. 661-667, 1986.
- 12) Carl D. Palmer, Paul R. Wittbrodt: Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 92, pp. 25-40, 1991.
- 13) 竹野直人: Eh-pH図アトラス 熱力学データベースの相互比較、地質調査総合センター研究資料、No.419, pp. 79-81, 2005.

ひとこと

まだ不明な点も多い六価クロムですが、今回のような酸化還元電位のみではなく、様々な視点から溶出のメカニズムについて考えていきたいと思えます。



高地 春菜