

●新規Cr (VI) 処理剤 重金属処理剤TF-20の特性

南陽研究所 環境分野 環境化学グループ

阿山 義則
足田 英樹
中本 義行

1. はじめに

可燃性廃棄物を焼却する際に発生する飛灰には鉛等の有害な重金属が多く含まれており、これを埋め立て処分するためには、環境大臣が定める5つの方法（溶融固化、焼成、セメント固化、薬剤処理、酸抽出）のいずれかを行い、重金属が溶出しないようにする処理が必要である。5つの方法の中でも薬剤処理は、初期設備投資が安価であり、維持管理が比較的容易である等の利点から多くの施設で導入されている。薬剤処理で使用される薬剤は、ジチオカルバミン酸基を有するキレート剤が主流であり、特に2002年の厚生労働省通達¹⁾以降は耐熱性、耐酸性に優れるピペラジンジチオカルバミン酸塩²⁾が多く適用されており、当社もピペラジンジチオカルバミン酸塩からなる「重金属処理剤TS-275」³⁾、「重金属処理剤TS-300」を主力として事業展開している。

近年、ダイオキシン類の分解、焼却残渣の減容化による埋立処分場の延命化など優れた特徴を有する溶融処理が進んでいる。溶融処理では溶融飛灰、スラグが発生し、溶融飛灰中の重金属の含有量や溶出量は従来の飛灰に比べて非常に高い。特に従来の飛灰ではほとんど問題とならなかった6価クロム (Cr(VI)) の溶出が基準値を超える場合が増加傾向にある。

Cr(VI)は鉛等と異なり、アニオンとして安定に存在するため、従来のジチオカルバミン酸基を有するキレート剤では条件によっては不溶化処理が不十分となる場合があり、塩化第一鉄を主成分とした薬剤による処理が行われている。しかし、それらを使用した場合、薬剤が強酸性であることから、装置腐食が激しい。また、徐々に酸化され、沈殿物が生成し能力劣化、配管の詰り等の問題がある。

我々は、装置腐食の低減、沈殿物生成の抑制を目的とし、第一鉄塩の水溶液を中性付近で安定化する方法を探索した。その結果、従来に比べて、装置腐食性が低く、なおかつ、保存安定性・処理能力が優れる新規Cr(VI)処理剤として「重金属処理剤TF-20」を開発・上市するに至った。本稿では従来の塩化第一鉄を主成分とした薬剤と比較を交えながら「重金属処理剤

TF-20」の特性について紹介する。

2. 基礎物性

重金属処理剤TF-20の基礎物性を表1に示す。

pHが高い以外は従来の塩化第一鉄を主成分とした薬剤とほぼ同等の物性値を示し、従来品と同条件で使用することができる。

表1 基礎物性

	TF-20	従来品
主成分	塩化第一鉄	塩化第一鉄
pH	4~6	<1
比重	1.2~1.3	1.2~1.3
粘度 [mPa・s (25℃)]	<10	<10
結晶析出温度 [℃]	<-10	<-10

3. 金属腐食性

飛灰の重金属処理は飛灰に対して重金属処理剤及び水を添加し、混練機で混合するため、装置に対して低腐食性であることが求められている。金属腐食性は主に重金属処理剤のpHに依存することから、重金属処理剤TF-20は従来品と比較してpHが高く、低腐食性が期待される。

重金属処理剤TF-20に金属片 (SS400、SUS304) を浸漬させ、重量変化から腐食速度を求め、腐食性の評価を行った。表2に腐食速度、図1~4に評価後の各金属片の表面状態を示す。腐食速度としては従来品の1/10以下であり、各金属片の表面状態からも腐食が大幅に抑制されていることが分かる。重金属処理剤TF-20では装置腐食を大幅に低減できるといえる。

表2 腐食速度

	SS400 [mm/Y]	SUS304 [mm/Y]
TF-20	0.2~0.4	<0.01
従来品	3.5	1.5

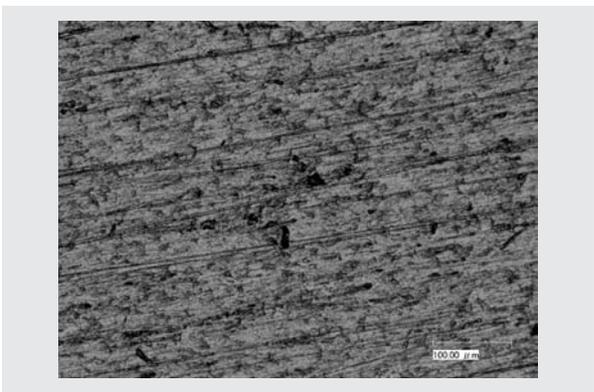


図1 TF-20に浸漬後のSS400の表面状態

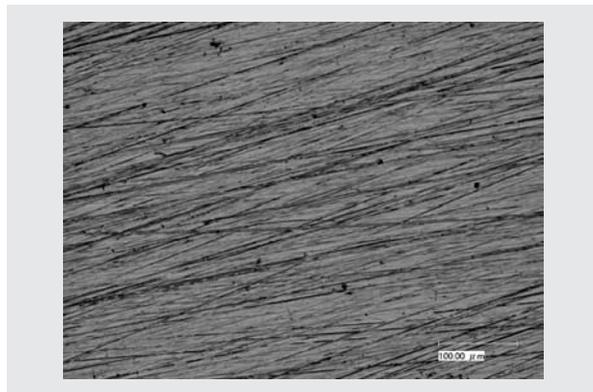


図3 TF-20に浸漬後のSUS304の表面状態

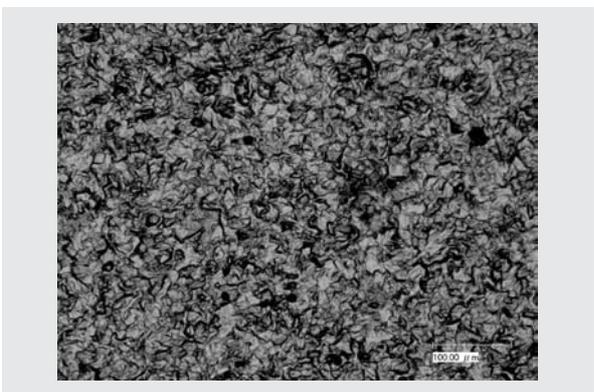


図2 従来品に浸漬後のSS400の表面状態

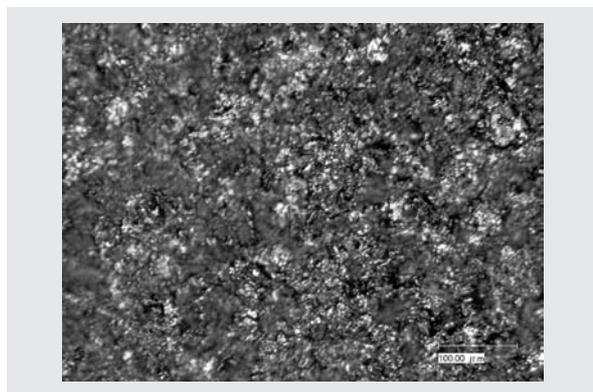


図4 従来品に浸漬後のSUS304の表面状態

4. 保存安定性

[1] 沈殿物生成及び成分濃度変化

重金属処理剤はタンクに貯蔵し、使用時に混練機へ送液することから保存時に配管詰りの原因となる沈殿物の生成がないことが要求される。重金属処理剤TF-20の3ヶ月開放保存した際に生成する沈殿物の生成量及び重金属処理剤TF-20中の成分濃度変化を表3に示す。重金属処理剤TF-20は長期保存した場合においても沈殿物を生成せず、高い保存安定性を有しており、使用時における配管の詰りを防止することができる。また、成分濃度も変化せず、安定な処理を行うことができる。

表3 沈殿物生成量及び成分濃度変化

	沈殿物生成量* [wt%]	濃度変化** [%]
製造直後	0	100
1ヶ月後	0	100
2ヶ月後	0	100
3ヶ月後	0	100

*薬剤に対する沈殿物生成量の重量比

**製造直後の成分濃度を100%とした場合の変化

[2] pH変化

重金属処理剤TF-20は初期物性では従来品と比較して高いpHを示しており、低腐食性といえるが、実際の処理では薬剤は貯蔵タンクに貯蔵し、必要時に使用する。そこで、保存時におけるpH変化を調べた。結果を図5に示す。1ヶ月間の保存の結果、密閉保存ではpHはほとんど変化せず、開放保存においても僅かに低下する程度であり、従来品に比べて高いpHを維持している。在庫中並びに使用期間中においても高い

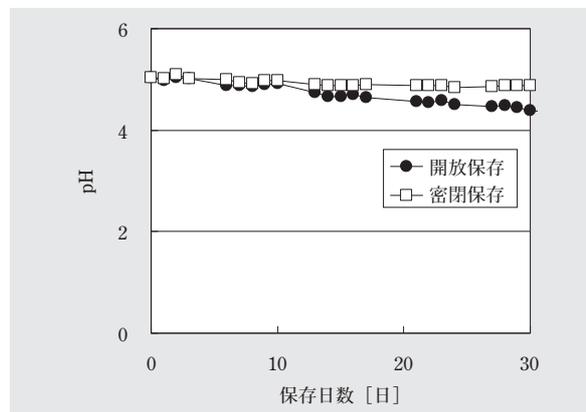


図5 TF-20の保存中pH変化

保存安定性を有しており、低腐食性を維持することが可能である。

5. 処理特性及び処理物の安定性

[1] Cr(VI)溶出飛灰

重金属処理剤TF-20の処理特性の一例を、近年増加しつつあるガス化溶融炉飛灰（飛灰組成を表4に示した）を用いたテーブルテスト結果を表5に示す。溶出試験は環境庁告示13号試験⁴⁾に準じて行った。

[2] 複合汚染飛灰

Cr(VI)と水銀が基準値以上に溶出する複合汚染飛灰（飛灰組成を表6に示した）を重金属処理剤TF-20と重金属処理剤TS-300を併用し、処理した結果を

表4 飛灰組成

エネルギー分散型蛍光X線分析 [原子重量%]

Ca	9.7	Al	8.6	Mn	0.05
K	9.2	Fe	1.4	Pb	0.19
Na	9.7	Zn	0.64	T-Cr	650*
Mg	0.75	Cu	0.40	Cr(VI)	190*

*底質調査方法⁵⁾より測定 [mg/kg]

表5 溶出試験結果

TF-20添加率 [wt%]	Cr(VI) [mg/L]	加湿水 [wt%]
0	7.9	0
5	1.2	20
7	0.2	18
10	<0.1	15
溶出基準値	1.5	

表6 飛灰組成

エネルギー分散型蛍光X線分析 [原子重量%]

Ca	14.8	Al	5.0	Mn	0.10
K	7.4	Fe	1.5	Pb	0.57
Na	6.6	Zn	1.7	T-Cr	550*
Mg	1.5	Cu	0.29	Cr(VI)	53*
T-Hg	15*				

*底質調査方法⁵⁾より測定 [mg/kg]

表7に示す。

[3] 処理物の安定性

重金属処理剤TF-20を用いて処理した飛灰（表5のTF-20=10wt%添加飛灰）を用いて、長期的な再溶出の指標となるアベイラビリティ試験⁶⁾を行った結果を表8に示す。アベイラビリティ試験においてもCr(VI)の溶出は確認されず、重金属処理剤TF-20で処理したCr(VI)は長期的にも再溶出の可能性が低いことが期待される。

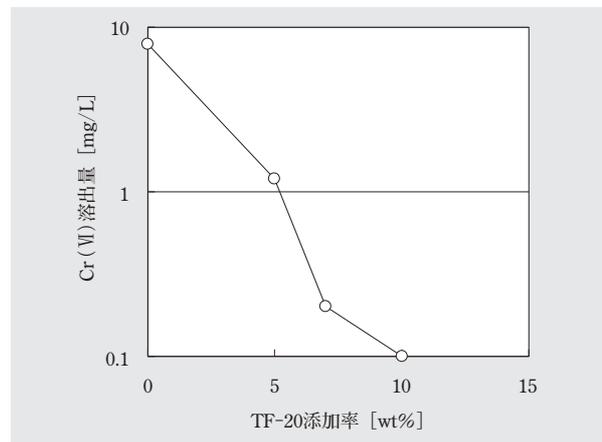


図6 TF-20添加量テスト（溶出試験）結果

表7 溶出試験結果

TS-300添加率 [wt%]	TF-20添加率 [wt%]	Cr(VI) [mg/L]	Hg [mg/L]	加湿水 [wt%]
0	0	4.3	0.032	0
1	3	1.4	<0.0005	16
	5	0.5	<0.0005	14
	7	0.3	<0.0005	12
溶出基準値		1.5	0.005	

表8 アベイラビリティ試験結果

Cr(VI)含有量 [mg/kg]	Cr(VI)溶出濃度 [mg/L]	Cr(VI)アベイラビリティ [mg/kg]
190	<0.1	<10

6. ま と め

本稿では新規Cr(VI)処理剤として開発した「重金属処理剤TF-20」の特性について紹介した。重金属処理剤TF-20は従来の塩化第一鉄水溶液を使用した処理に比べて、低腐食性、保存安定性に優れ、さらに処理能力、処理物の長期安定性の面でも優れる。

また、飛灰処理用工業キレート剤として主流であるピペラジン系キレート剤とも併用可能である。

今後、重金属処理剤TF-20が多方面で利用され、環境負荷低減に貢献できることを期待している。

参考文献

- 1) 基安化発第0218001号 (平成14年2月18日)
- 2) 特許第3391173号
- 3) 鈴木紳正、榊孝、東ソー研究・技術報告、48、55 (2004)
- 4) 環境庁告示第13号 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」 (昭和48年2月17日)
- 5) 底質調査方法 (昭和63年環水管第127号)
- 6) NEN 7341. Determination of leaching characteristics of inorganic components from granular waste materials. NNI, Delft (Netherlands) . Formerly NVN 2508 (1993) .