

全クロムを対象とした集じん灰の迅速溶出試験法の検討

【水環境室】

政井 咲更美、盛山 哲郎、成岡 朋弘*1

1 はじめに

廃棄物の有害金属分析方法として「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（以下「環告13号法」という）が規定されている。環告13号法は、試料と水を重量体積比10%の割合で混合し、かつその混合液が500mLとなるようにし、6時間の振とう操作を行った後、3000G、20分間遠心分離を行って過剰操作後の溶液を検液とする手法である。その後、作成した検液について分析対象項目に応じた処理を行い、分析装置を用いて定量値を得る。一方、環告13号法による試料の測定は定量結果が出るまでに数日かかるため、リサイクル製品製造現場での原材料受入検査や製品の安全性検査、廃棄物埋立処分場での受入検査といった、迅速性が求められる場面での適用は困難である。既報⁽¹⁾では、焼却灰の全クロムの簡易溶出法として、10分間の振とうまたは超音波ホモジナイザーによる溶出量変化について検討されている。そこでは、10分間の振とうと環告13号法（10分間の溶出試験による溶出濃度/環告13号法による溶出濃度の比）が良好な相関を示したとされているが、試料によっては4割程度と十分な定量値が得られない場合があることを報告⁽¹⁾している。また、黒田ら（2009）は解体コンクリートを対象に2019年改正前の環境庁告示46号試験による溶出試験を行った結果、液固比を大きくとるほど、単位質量当りの六価クロム溶出量が大きくなる傾向を示したと報告している⁽²⁾。しかし、3時間より短い時間で溶出量の検討は行われていない。また、これらの報告では集じん灰について検討が行われていない⁽¹⁾⁽²⁾。そこで、本研究では、一般廃棄物焼却施設から発生した集じん灰を対象とし、振とう形式及び液固比の操作により短時間での全クロムの溶出量変化について検討した。

2 実験方法

2.1 振とう時間の検討

振とう時間の違いによる溶出量変化について、検討を行った。あわせて、取り扱いを容易にするため、検液の少量化についても検討した。使用した試料は複

数の日でサンプリングされた集じん灰を均一に混合したもの（以下「検体」という）を使用した。容器は容量が250mLのボトル（直径61.4mm、高さ124.5mm）を用いた。振とう機は宮本理研工業株式会社製（型式：MW-GS）を使用した。遠心分離機は久保田商事株式会社製（型式：5911）を使用した。ボトルに10gの検体、100mL超純水を入れたものについて、振とう時間を0分、5分、10分、30分、60分、120分、360分と変化させたものを作成した。その後3000G、20分間遠心分離を行い、孔径が1 μ mのメンブレンフィルターで吸引ろ過したものを溶出液とし、pHを測定した。残った溶出液については、硝酸1mL添加し、検液とした。

また、対照として環告13号法に基づき溶出液を作成し、pHを測定した。残った溶出液については、硝酸を5mL添加し検液とした。

検液はJIS K 0102-3 24.2で定める手法により全クロムを定量し、各溶液の定量値を比較した。

2.2 マグネチックスターラーによる攪拌の検討

調査地での前処理や検液の作成を行うことを念頭に置き、マグネチックスターラーの攪拌速度による溶出量変化について検討した。また、スターラーバーの形状の違いによる溶出量の変化を検討した。マグネチックスターラーはアズワン株式会社製（型式：LSH-6D）を使用した。試料として検体を使用し、容器は2.1と同様のボトルを用いた。Fig.1にスターラーバーの形状について示す。円柱型（4cm）又は三角柱型（3.5cm）のものを使用した。ボトルに10gの検体、100mL超純水を入れ、マグネチックスターラーの回転数を200rpm、500rpm、1000rpm、1500rpmと条件を変化させたものについて10分間攪拌を行った後、3000G、20

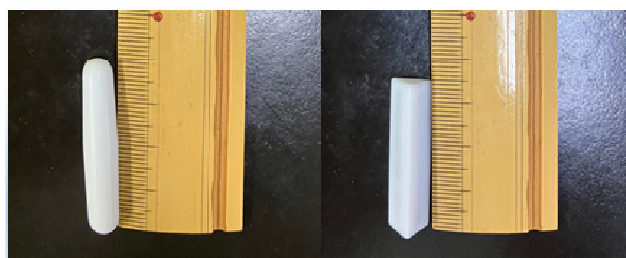


Fig.1 スターラーバーの形状、左：円柱型、右：三角柱型

*1 現 鳥取県生活環境部循環型社会推進課

分間遠心分離をしたものをろ過し、溶出液とし、pHを測定した。残った溶出液は硝酸を1mL添加し、検液とした。検液は、JIS K 0102-3 24.2で定める手法により全クロムを定量した。

2.3 液固比操作による溶出量の検討

検体量を操作し、水100mL中に溶出する検体1g当りの全クロム溶出量（以下「1gあたり溶出量」という）の変化について検討した。なお、1g当り溶出量は式(1)により求めた。

$$E = C \times A / (M \times 100) \quad (1)$$

ここで、

E : 100mL中1g当り溶出量 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}/\text{g}$ (検体))

A : 溶媒量 (mL)

C : 検液定量値 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

M : 検体量 (g)

試料として検体を使用し、容器は250mLボトルを用いた。スターラーバーの形状は円柱型(4cm)のものを使用した。超純水100mLに対し、検体量を1g、2.5g、5g、10g、20g(液固比として100、40、20、5)にしたものを作成し、500rpmで10分間攪拌を行った後、20分間3000Gで遠心分離をしたものをろ過し、溶出液とし、pHを測定した。残った溶出液は硝酸を1mL添加し、検液とした。検液はJIS K 0102-3 24.2で定める手法により全クロムを定量した。

3. 結果及び考察

3.1 振とう時間の検討

Fig. 2に振とう時間の変化による溶出量変化について示す。破線部は環告13号法による溶出試験を行った際の全クロム定量値を示す。環告13号法による

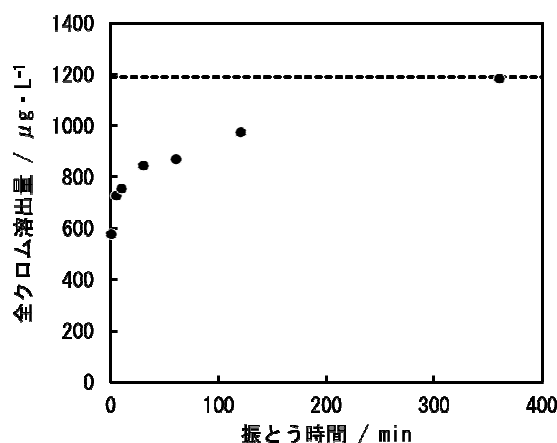


Fig. 2 振とう時間の変化による全クロム溶出量変化
定量値は $1191 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ に対し、250mLのボトルで6時

間振とうによる溶出操作を行った際の定量値は $1185 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。集じん灰は溶媒や検体量を減らした場合でも同様の結果が得られる程度に性状が均一であると考えられた。また、振とう時間の増加に伴い、全クロム溶出量は増加する傾向が見られた。pHについては、pH12.56からpH12.68とほぼ一定であり、振とう時間にほとんど依存しないことが分かった。これは検体中の水酸化カルシウムが速やかに溶解したためであると考えられた。

3.2 マグネチックスターラーによる攪拌の検討

Fig. 3に円柱型及び三角柱型のマグネチックスターラーを用いた場合の、回転数による溶出量の変化について示す。なお、破線部は環告13号法による溶出試験を行った際の全クロム定量値 ($1191 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)を示す。全クロム溶出量は回転数の変化に依存せず、一定の溶出量を示すことが分かり環告13号法の定量値と比較し、約6割と低値を示した。このことから、マグネチックスターラーによる短時間の前処理では、十分に溶出しないことが考えられた。スターラーバーの形状についても全クロム溶出量への影響はほとんどないことが分かった。これは、スターラーバーの形状の変化で期待される、検体粒子の細分化にほとんど寄与しなかったためと考えられた。pHについては、pH12.43からpH12.53とほぼ一定であり、回転数に依存しないことが分かった。

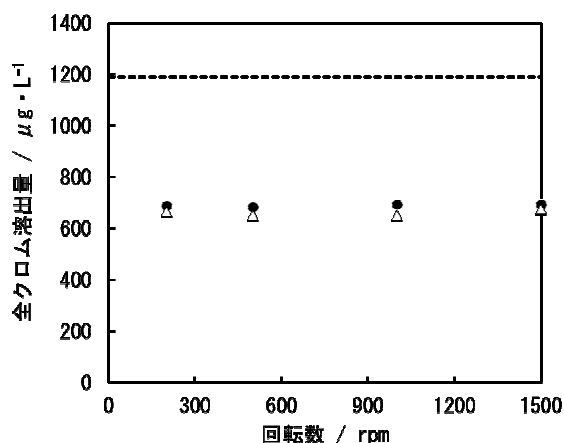


Fig. 3 回転数による全クロム溶出量の変化

●: 円柱型、△三角柱型

3.3 液固比操作による溶出量の検討

Fig. 4に1g当り溶出量について示す。Fig. 4の破線部は環告13号法で行った定量値を1g当り溶出量に変換した値 ($119.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (\text{g 検体})^{-1}$) である。1g当り溶出量については、液固比を増加させるにつれて、値が増加する傾向が見られた。液固比100の時点で、環告13号法で行った定量値の定量値を1g当り溶出量に変換した値より高い定量値となることを確認した。

よって、集じん灰については、液固比を大きくすることで、短時間でも全クロム定量値が環告 13 号法と同等あるいは安全側に評価できると考えられた。また、pH については液固比に依存せず、pH12.28 から pH12.58 とおおむね一定であった。

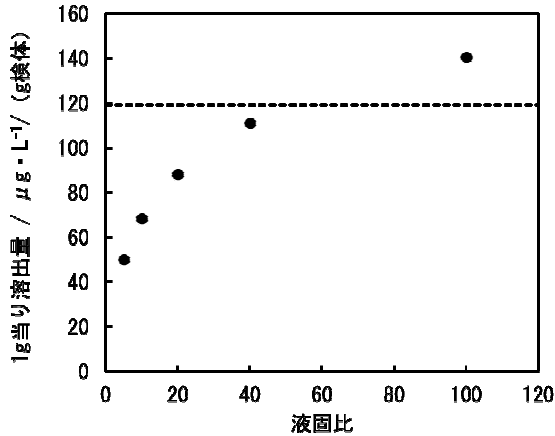


Fig. 4 検体 1g 当りの全クロム溶出量

Fig. 5 に液固比の変化による電気伝導率の変化を示す。液固比が 5 の時、 $7.74\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ であるのに対し、液固比を 100 とした際は $1.32\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ となり、液固比が上昇するにつれて電気伝導率の値は減少傾向が見られた。これは、検体量の少ない溶出液については検体中のイオンの総量が少なくなるため、電気伝導率が減少したと考えられた。そのため易溶性のイオンの総量が減少し、溶出可能なクロムが溶解しやすくなったと考えられた。

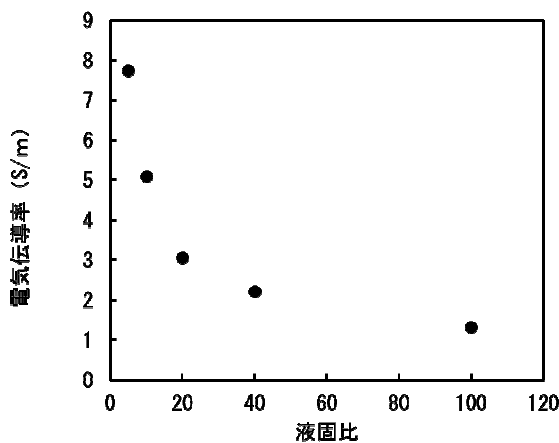


Fig. 5 液固比の変化による電気伝導率の変化

4 まとめ・課題

集じん灰溶出液について、10 分間の振とうの検討及びマグネチックスターラーによる攪拌の検討では、定量値が環告 13 号法で 溶出試験を行った際の定量値と比較し、6 割程度となった。液固比を操作し、検

体 1g 当りの全クロム溶出量を算出すると、1g 当り溶出量は増大する傾向があることが明らかとなった。このことから集じん灰の全クロム溶出量については、液固比を大きくとることで、10 分間の攪拌操作でも環告 13 号法と同程度あるいは高い値となることが確認され、全クロムを対象とした集じん灰の溶出試験は迅速化できる可能性が示唆された。電気伝導率と全クロム溶出量の因果関係について直接検証することはできていないが、液固比を大きくとり、検体量を少なくすることで、検体中に含まれる易溶性のイオンの総量が減少し、クロムが溶解しやすくなったと考えられた。しかしながら、複数の集じん灰試料や他の廃棄物試料等、溶出特性の異なる試料についての検討が不十分であることから、今後の課題とする。

5 参考文献

- (1) 門木秀幸, 有田雅一: 超音波抽出による廃棄物の迅速溶出試験法の検討, 鳥取県衛生環境研究所報, 第 56 号, 15-18 (2015)
- (2) 黒田康弘, 輿石直幸: 解体コンクリートからの六価クロム溶出に関する研究, 日本建築学会構造系論文集, 第 74 巻, 第 646 号, 2155-2161 (2009)