

廃棄物中の六価クロムの溶出性に及ぼす 水質の影響に関する実験的検討

Experimental studies on the influences of water quality
to solubilization of hexavalent chromium from
solid wastes landfilled

早川 亮太* 成毛 精一* 中田 清志*

Ryota Hayakawa, Seiichi Naruke and Kiyoshi Nakata

1 実験の目的

固形廃棄物中の六価クロム化合物には、水に不溶性(難溶性)のものと水溶性のものがあるが、現行の「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」に定める処分基準は、埋立にせよ、海洋投入にせよ、すべて水溶性のもののみを対象としている。しかしながら埋立処分の判定基準に関して定められている検定方法によると、廃棄物の粒度範囲、溶媒比、振とう条件では、水溶性の六価クロムであってもかならずしも全部が溶出してくるとはかぎらず、たとえば粒度を微細にしたり、溶媒の割合を大きくしたり、振とう時間を長くしたりすることによって、検定方法通りに行う場合よりも余計に溶出してくる可能性がある。一方、不溶性の六価クロム(顔料など)にしても、検定方法で定める純水に対しては溶けないものでも、溶媒中になんらかの溶質が存在すれば、その影響を受けることによって溶け出しやすくなる場合もありうる。

埋立処分後において、廃棄物に直接接触する土壌や水の性状は、種々のファクターに支配され、位置的にも時間的にも変動が大きいのが一般的であるが、有害物質の溶出性に対して影響を与える因子にどのようなものがあるかの概要を把握しておくことは、埋立処分地の選定、埋立方法、埋立後の管理方法等を考慮するにあたり、基礎的な問題としてきわめて重要である。

以上の見地から、六価クロムを含む実際の固形廃棄物を土壌中に埋立てた場合を想定したときの種々の溶出条件、とくに溶媒の水質と溶出性との関連について実験的検討を行った。

2 実験方法

2-1 概要

六価クロムを含有する固形廃棄物としてクロム鉱さいならびに焼却施設よりえた集じん器ダストを用い、このおのおのについて pH を調整した純水(環境庁告示第13号)のほか、天然水として地下水3種類、海水1種類、土壌通水を想定しての土壌の抽出液2種類、金属とキレート化合物をつくりやすい有機酸の溶液2種類、腐植(フミン酸)を含む水、および硫酸酸性の水の計11種類の溶媒を用いて6時間および48時間連続振とうを行い、六価クロムの溶出性について比較検討を行った。

2-2 実験用廃棄物試料

使用した六価クロム含有廃棄物のおのおのの起源、ならびに総クロム含有量および六価クロム含有量を示すと表1のとおりである。

(1) クロム鉱さい

クロム鉱さいは、クロム鉄鉱よりクロム酸、重クロム酸塩類等を製造するさい生じる残滓で、通常鉍石粉末に石灰、炭酸ソーダ等のアルカリ剤を混合し、溶融して製造する関係上、鉍さい中には Ca, Mg, Al, Fe, Si 等が多量に含まれるのが普通で、このほかに、回収しきれなかった Cr(VI) あるいは未酸化の Cr(III) が若干含まれている。

X線回折の結果、Fig. 1のようなチャートが得られたが、これにより、 CaCO_3 (Calcite), MgO , Fe_2O_3 , SiO_2 (d), CaMgAlFeO_6 等が確認されるほか、六価クロム化合物としては $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, 三価クロム化合物としては $\text{Ca}_4\text{Cr}_4\text{O}_{11}$ 等に該当すると思われるピークが存在するが、このほかの化合物形態については同定が困難であった。

* 日本環境衛生センター公害部水質産業廃棄物課
Water Pollution and Industrial Wastes Laboratory,
Department of Environmental Pollution,
Japan Environmental Sanitation Center

表 1 実験に用いた六価クロム含有廃棄物

試料名	起 源	総クロム含有量 ppm	水溶性六価クロム含有量 ppm
クロム鉱さい	千葉県市川市N化学工業(株)埋立地より採取	46,000	15,000
ばいじん	I自動車(株)川崎工場内ごみ焼却施設集じん機ダスト	1,200	4.7

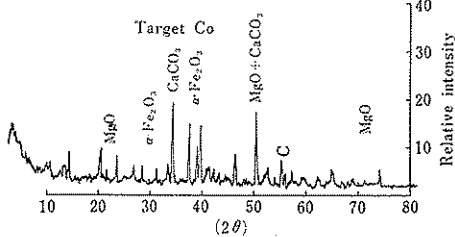


Fig. 1 X-Ray diffraction scan of chromate slag

なおベースの形状から、結晶性ががいて良好であることがわかる。

別に行った化学分析の結果では、表1に掲げたCr 46,000ppmのほか、Fe 89,000ppm、Mn 980ppm、Pb 49ppmが検出された。

なお表1に掲げた水溶性六価クロムの含有量を測定するにあたり、クロム鉱さい粉末の一定量に対し、溶媒である水を種々割合に加えて振り混ぜたとき、溶出してくる六価クロムの絶対量がどのように変るかを検討した。すなわち、めう乳鉢で粉碎した鉱さい粉末(32メッシュ以下)1に対し、水を10, 100, 1,000, 10,000, 100,000の割合に加え、6時間振とうし、溶液中の六価クロム濃度を測り、これから鉱さいと水の配合比率と六価クロム溶出量との関係を求めた。

その結果は表2のとおりで、加える水の割合が多いほど六価クロムの溶出が増加している。溶出液中の濃度より換算して試料中の水溶性の六価クロム濃度を求めた。

試料と水との割合(希釈倍数)と六価クロム溶出量お

表 2 クロム鉱さいの溶出試験における水の割合と六価クロム溶出量およびpH値との関係

水の添加割合 [鉱さい(g):水(ml)]	溶出液中 Cr(VI) 濃度 ml/l	Cr(VI) 溶出量 μg/クロム鉱さい 1g	溶出液 pH
1:1	960	960	11.2
1:10	280	2,800	11.5
1:100	63	6,300	11.7
1:1,000	11	11,200	10.8
1:10,000	1.4	14,200	9.7
1:100,000	0.15	14,800	7.9

よびpH値の関係をFig.2に示した。これによると、クロム鉱さいの一定量に対して水の割合を種々変化させると、溶出してくる六価クロム量(絶対量)は水の添加割合が大きいかほど高いが、約15,000μg/クロム鉱さい1gでほとんど水平になるので、この値をクロム鉱さいの水溶性六価クロム含有量とみなした。なおpH値は希釈倍数が大きくなるにしたがい低くなっているため、上記の現象にはpHの効果も関与していると考えられる。

(2) ばいじん

このばいじんは、工場内のあらゆる個所から排出されるごみ、すなわち紙、廃油、廃プラスチック、ウエス、廃塗料、ゴム類などを対象とする焼却施設(能力13.5トン/日)の集じん機(マルチサイクロン)において採取したもので、灰黒色、微粉末状(32メッシュ以下)で、

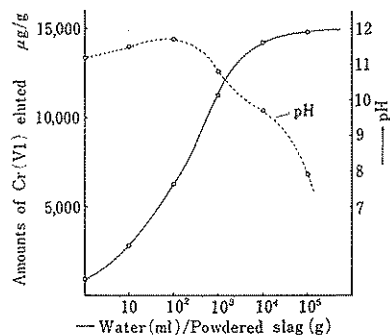


Fig. 2 Influence of the amount of water and pH to the elution of Cr(VI) from slag

表 3 ばいじんの蛍光X線分析値¹⁾

ppm		ppm	
Mg	20,000 (2%)	Fe	15,000 (1.5%)
Al	80,000 (8%)	Co	3
Si	320,000 (32%)	Ni	80
S	7,000	Cu	260
Cl	8,000	Zn	3,700
K	12,000 (1.2%)	Hg	<40
Ca	6,000	Pb	1,000
Ti	25,000	Sr	100
V	ND(多くても100程度)	Cd	22
Cr	460	他に, Ba, Sn, Zr など1,000	
Mn	600		

表 4 実験に用いた溶媒

No.	溶 媒 名	摘 要	pH	導電率 μS/cm	Cl ⁻ mg/l	TOC mg/l	IC mg/l	総硬度 mg/l
1	純 水	蒸留水	5.9					
2	含炭酸地下水	横浜市港北区民家井戸水	7.7	320	19	7	44	72
3	含セッコウ地下水	神奈川県湯河原温泉源水	7.7	1,550	25	9		1,100
4	含炭酸フミン酸地下水	横浜市港北区公衆浴場用井戸水	8.2	850	14	33	130	88
5	火山灰土壌抽出液	横浜市鶴見区赤土200gに水1lを通過させたもの	7.4	60	12	.7	8	34
6	沖積土壌抽出液	千葉県印旛郡黒土200gに水1lを通過させたもの	7.5	140	13	20	27	87
7	海 水	神奈川県観音崎沖合5.9マイル(浦賀水道)で採取	8.0	28,800	19,000	7	29	7,300
8	クエン酸ナトリウム溶液	試薬クエン酸ナトリウム(和光・特級)2%水溶液	8.0					
9	酢酸ナトリウム溶液	試薬酢酸ナトリウム(和光・特級)2%水溶液	7.5					
10	フミン酸溶液	試薬フミン酸(和光)0.01%(鉱さい)0.005%(ばいじん)水溶液	7.0			38	<5	
11	酸性水	硫酸を用いてpH2にしたもの	2.0					

蛍光X線分析法により金属を分析した結果は、表3に示すとおりで、SiがSiO₂として69%含まれるほかAl, Mg, Fe等が多い。

なおばいじん中の水溶性六価クロムは、ばいじんが微細な粒子であるため粉碎操作はあえて行わずに含有量を算出した。

2-3 溶 媒

実験に使用した溶媒について、pH、導電率、塩素イオン、全有機炭素(TOC)、無機炭素(IC)、総硬度を測定した結果を表4に示す。

2-4 溶出試験の条件

溶出試験の操作条件は「産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法」(48. 2. 17 環境庁告示第13号, 49. 2.

27同第22号, 49. 9. 30同第65号, 51. 2. 27同第2号)に従い、各試料1(g)に対して各溶媒10(ml)ずつを加え、所定の条件でおのおの6時間連続振とうを行った。また別にまったく同一のシリーズをつくり、これについては48時間連続振とうを行った。いずれも振とう後、GFP(1μ)を用いてろ過し、ろ液について六価クロムの濃度を測定した。

2-5 分析方法

上記溶出液中の六価クロムの定量は、JIS K0102, 51. 2. 1に定めるジフェニルカルバジド法(吸光光度法)を用いた。ただし、ばいじんをクエン酸ナトリウム溶液で振とうした溶出液のみについては、鉄による妨害が認められたため、硫酸酸性下で、トリ-n-オクチルアミン・酢

表 5 クロム鉱さいおよびばいじんの各溶媒に対する溶出試験結果

No.	溶 媒 名	溶出時間 hr	クロム鉱さい		ばい じ ん		備 考
			pH	Cr(VI)mg/l	pH	Cr(VI)mg/l	
1	純 水	6	11.4	200	9.2	0.46	
		48	11.8	220	9.4	0.52	
2	含炭酸地下水	6	11.1	200	8.6	0.37	
		48	11.5	260	9.3	0.51	
3	含セッコウ地下水	6	10.8	260	9.3	0.34	
		48	11.2	300	9.5	0.45	
4	含炭酸フミン酸地下水	6	11.1	280	8.4	0.41	
		48	11.7	320	8.6	0.57	
5	火山灰土壌抽出液	6	11.3	180	9.2	0.42	
		48	11.8	220	9.2	0.52	
6	沖積土壌抽出液	6	10.9	190	9.0	0.42	
		48	11.7	230	9.4	0.51	
7	海 水	6	8.9	510	8.7	0.50	
		48	9.3	590	8.9	0.58	
8	クエン酸ナトリウム溶液	6	12.1	420	10.7	*0.53	*トリ-n-オクチルア ミン抽出原子吸光法
		48	12.7	580	11.3	*0.55	
9	酢酸ナトリウム溶液	6	11.5	220	9.4	0.62	
		48	11.9	230	9.4	0.67	
10	フ ミ ン 酸 溶 液	6	11.3	180	9.1	0.42	
		48	11.8	220	9.1	0.46	
11	酸 性 水	6	11.2	200	9.0	0.41	
		48	11.4	240	9.2	0.47	

酸-n-ブチルを用いて六価クロムを分離抽出したのち、原子吸光光度法により定量を行った。

3 結 果

実験結果を表5に示す。

4 結果にもとづく考察

表5の結果のうち、No. 1すなわち純水を用い6時間振とうした時のデータが環境庁告示の方法にもとづく数値であり、これを基準として他の数値を検討してみる。

はじめに溶出液のpHであるが、クロム鉱さいについては純水を用いたときのpHが11.4(6時間)であるのに対し、この値と大きく離れているのはNo. 7(海水)の8.9とNo. 8(クエン酸ナトリウム溶液)の12.1である。前者は、海水それ自身がもつ緩衝作用(海水のpHは8.0)が強く作用しているためと考えられ、後者はおそらくクエン酸が金属と錯体を形成しようとする傾向が

強いため、試料中に存在する金属の水酸化物(あるいは炭酸塩)の平衡がずれてOH⁻が遊離したことによって、pHの上昇をきたしたものと思われる。ばいじんについては、純水に対する溶出液のpH9.2との差が大きい例は、やはり海水とクエン酸ナトリウム溶液にみられ、前者が低く(8.7)、後者が高い(10.7)。このほかNo. 4の含炭酸・フミン酸地下水についても、pH8.4と低い。なおNo. 11の酸性水(pH2.0)は、その1/10量の廃棄物と混合しただけでただちに廃棄物のpHに支配され、結果的には蒸留水と混ぜた場合と異なることがわかる。

つぎに6時間振とうと48時間振とう時のpHを比較すると、ほとんどの例が後者が高く、0.2~0.8の上昇がみられる。この両条件の間の差は後述の六価クロム濃度についてもみられるところで、これから察するところ使用した2種類の試料に関しては、6時間振とうでは十分に

硬度
mg/l

72

,100

88

34

87

300

号)

加え、

また

ては

FP

濃度

51.

)を

液で

認め

・酢

平衡に達していないか、あるいは時間経過とともに廃棄物になんらかの性状変化が生じたためと思われる。

つぎに溶出液中六価クロムの濃度であるが、これも溶媒の種類によって、告示法のデータと差異のあるものがある。廃棄物試料のばらつきのために生じたと思われるものを除き、明らかに溶媒の差による効果が見られているものとしては、クロム鉱さいについては海水、クエン酸ナトリウム溶液、含セッコウ地下水(No. 3)、含炭酸・フミン酸地下水、ばいじんについては海水、クエン酸ナトリウム溶液、酢酸ナトリウム溶液(pH 9)をあげることができる。ことにクロム鉱さいの告示法による200mg/lという数値に対し、海水の510mg/l、クエン酸ナトリウム溶液の420mg/lという結果は、顕著な差といえる。

六価クロムの溶出が、溶媒の差によって往々異なる傾向を示すのは溶出機構に与る溶媒の役割の相違であるが、これを便宜上二つの形式に分けてみると、第一は廃棄物中の六価クロム化合物の存在形態が溶媒の添加によってなんらかの化学的変化を生じて、その結果解離が増すとか、溶解度がより高い化合物に変るといった形であり、もう一つは、もともと六価クロムそのものは比較的溶けやすい形で存在しているが、これが他の不溶性物質と緊密に結合しており一種のカプセル構造を形成しているとみなした場合、溶媒添加によってこれらの不溶性物質が溶解し、構造の一部が崩壊する結果、六価クロムが溶離しやすくなるという形式であるが、今回使用した廃棄物試料は、成因としてはどちらも一たん高温に加熱されたものが冷却固化して生じたものであるから、たとえ機械的に粉碎しても構造的には後者のような微細な顆粒を想定することができる。

海水は、クロム鉱さいに対しても、ばいじんに対しても六価クロムの溶出を顕著に増加させているが、これは海水に含まれる高濃度の塩素イオンによる影響であることは疑いない。その機構としては上述のパターン、すなわちこれらの廃棄物中でクロム酸の難溶性塩(たとえば

鉛塩)を形成している金属が塩素イオンとクロロ錯体を形成する傾向が強い結果、クロム酸イオンの解離が増加することもありうるし、また六価クロムのマトリックスとしての金属(主として鉄)あるいはその酸化物が、塩素イオンによって腐食等の崩壊現象を起し、六価クロムが遊離してくることもありうるであろう。前者の形式はクロム酸鉛(黄色顔料)のごとき難溶性六価クロムを主体とする廃棄物、たとえば塗装場排水汚でい、廃塗料などに海水を作用させた場合に顕著に表われるが、鉛以外にも海水によって六価クロムの溶出が増加する金属は種々あり、これらを表6にまとめた。

なお同様の実験に関する報告例の一、二をあげてみると、

別所ら²⁾はクロム酸バリウム(BaCrO₄としてスラッジ成分の28.4%)を含み、かつ総クロム134mg/g dryのスラッジについて、塩素イオン14,000ppmの海水を、淡水/海水比1~10の割合に調製して溶出実験を行ったところ、海水の割合が増すにつれて六価クロムの溶出量が直線的に増加したと報告している。また村上ら³⁾は、3種類の、総クロムとして10,000~30,000ppmを含む(その他にCu, Zn, Niをそれぞれ数%含有)めっき汚でいに対し、溶媒を一定量加えて、一定期間放置してその溶液中の各金属についての変化について実験しているが、それによるとCu, Zn, Niは溶媒を海水とした場合に溶出量が増加したが、2種のスラッジでの六価クロムは溶出の増加がみられなかったと報告している。

つぎにクエン酸塩あるいは酢酸塩の添加によって六価クロムの溶出が増加する傾向がみとめられるが、これもこれらの酸基が多くの金属と錯体形成を起しやすいためと解することができる。表7にクエン酸イオンおよび酢酸イオンとの金属錯体の各安定度定数を示す。

クエン酸イオン、酢酸イオンが六価クロムの溶出量を増加させることは別所ら²⁾もさきのスラッジについての実験で観察しており、また石井ら⁴⁾は酢酸でpH 4に調整した溶媒を用いて溶出実験を行うと、一般に金属の溶

表6 難溶性クロム酸塩の溶解度積と金属のクロム錯体の安定度定数²⁾

クロム酸塩	溶解度積	°C	該当する金属のクロム錯体の安定度定数 logK
Ag ₂ CrO ₄	[Ag] ² [CrO ₄]=1.2×10 ⁻¹²	15	3.04(β ₁), 5.04(β ₂), 5.04(β ₃),
〃	=4.1×10 ⁻¹²	25	5.30(β ₄)
Ba ₂ CrO ₄	[Ba] ² [CrO ₄]=1.6×10 ⁻¹⁰	18	
Cu CrO ₄	[Cu] [CrO ₄]=3.6×10 ⁻⁶	25	0.008(β ₁)
Hg ₂ CrO ₄	[Hg ₂] [CrO ₄]=1.6×10 ⁻⁹	—	
Pb CrO ₄	[Pb] [CrO ₄]=1.8×10 ⁻¹⁴	18	1.23(β ₁), 1.76(β ₂), 2.15(β ₃),
Sr CrO ₄	[Sr] [CrO ₄]=3.6×10 ⁻⁵	18(?)	1.58(β ₄), 1.3(β ₅)

表7 クエン酸および酢酸の金属錯体の安定度定数⁵⁾

金属	クエン酸イオンとの錯体の log K	金属	酢酸イオンとの錯体の log K
Ba	2.6	Ba	0.41
Ca	3.2	Ca	0.77
Cd	4.0	Cd	1.5
Co	4.8	Cu	1.8
Cu	5.2	Fe	3.2
Mg	3.3	Mg	0.82
Mn	3.7	Mn	0.61
Ni	5.1	Ni	1.0
Ra	2.4	Pb	2.1
Sr	2.8	Sr	0.44
Zn	4.7	Zn	1.0

出性が増加することを指摘している。

以上の実験は、埋立処分された廃棄物が実際にもっとも遭遇しやすいと思われる最低の条件数にとどめたが、海水、有機酸などの結果から判断するにすぎず、純水を用いる所定の溶出試験に適合した廃棄物であっても、埋立後に予想外に溶出してくることがありうるわけで、ことに有機酸は生活系廃棄物を埋立てるさいに出現する普遍的な成分であるため、混合埋立にあたり留意すべき事象と考えられる。

この実験的検討は、昭和51年度環境庁委託「有害重金属等埋立処分後の挙動調査」の一部をなすもので、御指導を仰いだ神戸大学喜田村正次教授をはじめとする検討会各位、ならびに種々御協力いただいた環境庁水質保全局企画課担当官に対し、厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) 「廃棄物中有害重金属等の溶出試験に関する研究報告書」(昭和49年度環境庁委託研究), 4, 日本環境衛生センター, 1975.
- 2) 化学便覧, 基礎編, 丸善.
- 3) 別所ふみ・伴野勝也・杉山博夫: 名古屋市公害研究所所報, No. 2: 95~98, 1973.
- 4) 村山 剛・貴田晶子・中井美代子・岡佐古義高:

広島県衛研・公害研究報告, No. 23, 1976.

5) 上野景平: 金属キレート.

6) 石井當次・井上善介・本田淳裕: 水処理技術, 17(3): 1~12, 1976.

Summary

For the leaching test of hazardous heavy metals in solid wastes to be landfilled, pure water as solvent is specified by national regulation. The solubilization of metals, however, is quite different according to kind of solvent.

In this work the effects of solvent on the solubilization of hexavalent chromium from the slag of chromate manufacturing and the dust collected in some incinerator were investigated. Eleven solvents, such as pure water, three kinds of underground water, seawater, extracts of two kinds of soil, acetate and citrate solution and sulfuric acidic water were tested.

It was observed from results that seawater and organic acids enhance somewhat the solubilization of hexavalent chromium. It was assumed, therefore, under actual conditions in landfill hexavalent chromium might likely be released into soil from the wastes, even if it obtained through the leaching test based on the regulation.