

有機性廃棄物との混合埋立における廃棄物中六価

クロムの還元に関する実験的検討 第1報

Experimental studies on the influences of coexisting organic putrefactive wastes to the reduction of hexavalent chromium contained in solid wastes landfilled. Part 1

早川 亮太* 内藤 美雄* 中田 清志*

Ryota Hayakawa, Yoshio Naito and Kiyoshi Nakata

1 実験の目的

六価クロムを含有する固形廃棄物を土壤内に埋立てる場合、水質汚濁に関連して考慮すべき点を要約すると、

① 六価クロムが土壤中で水に溶出するかどうか

② 溶出した六価クロムが、さらに還元されるか否かの2段となる。①の点に関しては、すでに早川ら(1977a)が六価クロムの溶出性に影響を及ぼす水質要因について検討したが、本報(第1報および第2報)においては②の点を明らかにしようとするものである。

一般に溶出した六価クロム、すなわちクロム酸イオンは、土壤中であっていつまでも安定状態とは限らず、還元性の条件下におかれれば漸次三価のクロムにまで還元される。たとえば還元作用をもつ薬品として硫酸第一鉄(緑ばん)を散布し、強制的に還元することは応急措置として往々とられる手段であるが、かならずしも化学薬品を用いなくても、ごみあるいは汚でいとといった嫌気性の発酵を起しやすい有機物によっても同じ目的は果されるはずであり、もし果されるとしたら、実際的な問題として産業廃棄物と有機性廃棄物との混合埋立によるメリットが、六価クロムに関するかぎりは期待できることを意味するものである。

この実験は、六価クロム含有廃棄物として2種類を選び、これを有機性廃棄物としてのごみ、あるいは下水汚での層中に挟みこんで水分と温度を適度に与えた場合、経時的に六価クロムがどの程度還元されていくかを検討したものであるが、これを内容別に次の二つに分け、①を第1報、②を第2報で述べることにする。

① 六価クロム含有廃棄物自体からの六価クロムの溶出性が、時間経過にともないどの程度減少するか

② 系全体に存在する浸出液中の六価クロム濃度が、時間経過にともないどの程度減少するか

①は「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」で定義づけるところの「有害な」産業廃棄物が混合埋立処分を行うことによって無害化の方向へ進みうるかどうか、を問題としているが、この場合の無害化、すなわち六価クロム溶出の減少は、廃棄物そのものがたんに水で洗われた形で六価クロムが溶脱する現象をさすのではなく、あくまで周囲をとり巻く腐敗性の有機物の還元作用、すなわち廃棄物と有機物との界面において相互の拡散・浸透の結果生じる還元反応の生起を意味するものである。したがって実験の手法はこの主旨にそって、廃棄物と有機物とを湿潤状態、すなわち流動水を一切含まない固一固系を保つように工夫した。

②は固形廃棄物の浸出液中に溶出した六価クロムが、共存する有機物の影響を受けてどの程度に還元されるかを中心に検討した。すなわち第1報が廃棄物の有害性の変化を対象としているのに対し、②を扱った第2報では浸出液中の六価クロムの消長に重点をおいている。

2 実験方法

2-1 概要

六価クロム含有廃棄物としては、クロム鉱さいあるいはばいじんを、また腐敗性有機物としては下水汚であるいは都市ごみ(合成試料)を用い、小ポット中で前者をそれぞれ後者のいずれかの層中にはさみ込み、水分を飽和させたのち38°Cの恒温槽中に置く。まったく同一構成のポットを7個ずつ調製し、所定の期間経過ごとに1個ずつとり出し、クロム鉱さいあるいはばいじんを所定の方法で溶出試験にかけ、六価クロムに関する経時的

* 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

変化を求めた。

2-2 実験に用いた試料

(1) 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化学工場(株) 埋立地より採取	46,000	15,000
ばいじん	I自動車川崎工場内ごみ 焼却施設集じん機ダスト	1,200	4.7

(2) 有機性廃棄物

六価クロムに対する還元力を期待する場合、有機性廃棄物としては生物学的に易分解性であること、すなわち腐敗しやすいことが条件となるが、さらに現実に発生量が膨大で、大量に埋立処分が行われている廃棄物として、本実験では下水汚でいおよび一般都市ごみを選定した。下水汚では当初K下水処理場の汚でいケーキを用意したが、脱水前に塩化第二鉄および消石灰の添加が行われているため腐敗しにくく、実験条件に適当でないことがわかったため、さらにY市下水処理場より無薬注の遠心脱水ケーキの提供を受け、以後の実験に用いた。また、一般都市ごみについては、季節、地域、あるいは生活様式の相違によりごみ質は大幅に異なるが、日本環境衛生センターが行った昭和50年4月から1か年にわたる本州各都市の都市ごみ性状調査(76試料)の結果にもとづき、平均的な模擬試料を調製することとした。すなわちこの調査の集計結果によると、ごみ質の平均値は、乾物比で紙・布類46.2%、木・竹・ワラ類5.6%、ちゅう芥類18.6%、合成樹脂類12.7%、不燃雑芥類10.7%、その他雑物6.1%であり、また生ごみ中の水分は56%となっている。そこで川崎市内のある古紙再生工場より離解古紙(パルプ)の提供を求め、これを紙・布類に代表させ、また鋸屑により木・竹・ワラ類を、魚粉・乾燥白菜・小麦ふすまの混合物によりちゅう芥類を、川砂により合成樹脂類、不燃雑芥類、その他雑物等生物分解を受

けぬものをそれぞれ代表させることとし、表1に示す乾物比に従ってこれらを混用し、一般都市ごみのモデルとなるようにした。ただしこれらを均等に混合することは

困難であるため(とくにパルプが困難)、後述するように、実験にあたっては各成分を層状に配置させることとした。

2-3 実験方法

クロム鉱さい、ばいじんおよび下水汚でい、合成ごみのいずれも乾燥重量40gに相当する量をそれぞれ有容の状態ではかりとる。ついで、内径95mm、高さ50mmのポリスチロール製円筒容器(以下ポットという)内に以上のクロム鉱さいあるいはばいじんをそれぞれ、下水汚でいあるいは合成ごみの層中に1枚のガーゼを境にしてサンドイッチ状に層積する(Fig. 1)。このうち、合成ごみについては、完全に均等混合することがむずかしいので、六価クロム含有廃棄物との接触の条件を一定にする必要上、各ポットともFig. 1に示すように層状にその構成物質を置くこととした。また同時に、六価クロム含有

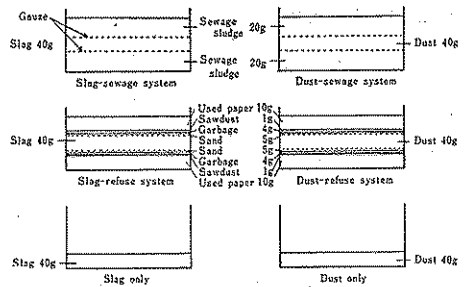


Fig. 1 Six different experimental conditions

表 1 実験に用いた有機性廃棄物

廃棄物名	摘 要
下水汚でい	Y市下水処理場濃縮汚でい脱水ケーキ (水分 76.8%)
合成ごみ	古紙 50%* 鋸屑 5% 合成ちゅう芥 20% 川砂 25% 魚粉:乾燥白菜:小麦ふすま=1:1:1 (混合物の水分 58.3%)

* 乾燥重量比

廃棄物単独の（有機性廃棄物を共存させない）ポットを対照として設けた。

ついで、各ポットに水を飽和状態になるまで加えたのち、38°Cの飽湿の恒温槽内にポットごと放置し、所定の期間ごとにとり出して、六価クロム含有廃棄物を境界のガーゼを剝離して分離し、これについて環境庁告示13号に定める溶出試験を行った。

3 実験結果

実験に先だち、クロム鉍さいおよびばいじんの環境庁告示法による溶出試験を行った結果は表2のとおりであり、これをそれぞれの初期溶出濃度とした。

表2 六価クロム含有廃棄物溶出液の性状

項 目	廃棄物名	
	クロム鉍さい	ばいじん
外 観	黄色透明	無色透明
臭 気	微石コウ臭	痕 跡
pH	11.9	9.9
六価クロム mg/l	200	0.50
全クロム mg/l	200	0.50

各ポット、各放置期間ごとの、これらについての溶出試験結果を表3に示す。このうち、とくに六価クロムの溶出濃度の経日変化をクロム鉍さいおよびばいじんのそれぞれについてFig. 2, Fig. 3に示した。

4 結果にもとづく考察

4-1 クロム鉍さいについて

表3の実験結果に示されるように、下水汚でい、合成ごみとも、クロム鉍さい中の六価クロムをよく還元している。とくに下水汚でいについてその効果が著しく、クロム鉍さいの初期溶出濃度200mg/lに対して21週間後には2mg/l以下と六価クロムの溶出を99%以上減少させている。合成ごみによる効果についても、初期濃度200mg/lに対し21週間後で約80mg/lと60%程度減少させているが、下水汚でいにくらべるとその効果は多少低い。なお対照のクロム鉍さい単独のポットにおいては、いくぶんばらつくが、経時的な変化はとくにみとめられない。

下水汚でい、合成ごみとも、本実験の38±1°Cという条件では生分解（腐敗）の進行は速やかであり、ポット内容物の外観および溶出液の臭気を日々チェックしたところでは、実験開始後2週間以内に最大となるが、以後、日を経るに従い腐敗の進行はゆるやかとなり、さらに約9週間後にはこれらの有機物は安定化しているのが

みとめられる。これにともない六価クロムに対する還元作用も徐々に低下していく傾向が見られる。

クロム鉍さい中の六価クロムの下水汚でい、合成ごみによる還元反応については、Fig. 2から、擬一次反応であることが、推測される。すなわち

$$-\ln \frac{a-x}{a} = K_1 t \dots \dots (1)$$

ここに、

a: 初期濃度

x: 反応した六価クロムの量

K₁: 速度恒数

そこで表3の放置時間tとこれに対する六価クロムの濃度(a-x)とから、tと $-\ln \frac{a-x}{a}$ との関係をプロットするとFig. 4のとおりとなる。

下水汚でいによる還元反応については、ほぼ10週間までの反応が擬一次反応とみなすことができる。この初期反応においてはFig. 4から

$$K_1 = 0.081 \text{ (1/日)}$$

また(1)式から半減期τは

$$\tau = \frac{1}{K_1} (\ln 2)$$

$$\therefore \tau = 8.6 \text{ (日)}$$

この初期反応の期間は六価クロムの還元反応が盛んな時期であり、また有機物の生分解が盛んな期間ともほぼ一致する。一方、合成ごみについては、Fig. 4に見られるごとく $t - \ln \frac{a-x}{a}$ プロットが直線性でなく、K値を求められない。単純に初期濃度の50%となるまでの期間をFig. 2から求めると、約60日となることから、下水汚でいの8.6日にくらべて還元能が低いことがわかる。

4-2 ばいじんについて

ばいじんについては、六価クロムの初期溶出濃度が0.50mg/lと低いこともあり、下水汚でいおよび合成ごみのいずれとともにポットに埋込んだ場合にも、2週間後においてすでに溶出試験の結果が六価クロム不検出(<0.04mg/l)となっている。なお、ばいじん単独の対照区においても六価クロム溶出がしだいに減少していく傾向が見られるが、これは、水を飽和させたことにより、ばいじん自体に含まれる還元性物質の影響が若干強化される結果、六価クロムが還元されていくのではないかと考えられる。

なお、有機性廃棄物とともにポットに埋込んだばいじんについて溶出試験を行うと、溶出液が混濁してしまい、実験操作上ろ過が困難なため遠心分離によって固液分離を行ったが、ばいじんのごとく比較的比重の軽い成分を含むものについては分離がむずかしい。表4に見られるように、有機性廃棄物と共存させたばいじんの溶

表 3 六価クロム含有廃棄物溶出試験結果

ポットの構成		溶 出 試 験 結 果						
六価クロム含有廃棄物	有機性廃棄物	項 目	放 置 期 間					
			14日間 (2週間)	35日間 (5週間)	63日間 (9週間)	91日間 (13週間)	119日間 (17週間)	147日間 (21週間)
クロム鉱さい	下水汚でい	外 観	黄色透明	黄色微混濁	微黄色微混濁	微黄色微混濁	微黄色微混濁	微黄色微混濁
		臭 気	腐敗臭	微腐敗臭	痕 跡	痕 跡	痕 跡	痕 跡
		pH	9.7	9.1	9.0	9.0	8.9	8.8
		六価クロム mg/l	63	12	2.3	2.3	1.3	1.9
		全クロム mg/l	63	13	5.6	2.3	2.0	1.9
	合成ごみ	外 観	黄色透明	黄色透明	黄色透明	黄色極微濁	黄色透明	黄色透明
		臭 気	堆肥様腐敗臭	堆肥様微腐敗臭	痕 跡	痕 跡	痕 跡	痕 跡
		pH	9.8	10.0	10.1	10.1	10.1	9.4
		六価クロム mg/l	130	110	100	55	110	78
	全クロム mg/l	130	110	100	55	110	78	
な し	外 観	黄色透明	黄色透明	黄色透明	黄色透明	黄色透明	黄色透明	
	臭 気	微石コウ臭	微石コウ臭	微石コウ臭	微石コウ臭	微石コウ臭	微石コウ臭	
	pH	11.9	12.2	12.1	12.1	12.1	11.5	
	六価クロム mg/l	190	220	200	220	170	210	
	全クロム mg/l	190	220	200	220	170	210	
ばいじん	下水汚でい	外 観	黒色混濁	黒色混濁	黒色混濁	黒色混濁	黒色混濁	黒色混濁
		臭 気	腐敗臭	微腐敗臭	痕 跡	痕 跡	痕 跡	痕 跡
		pH	8.8	8.7	8.2	7.8	7.7	7.5
		六価クロム mg/l	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
		全クロム mg/l	0.12	0.25	0.13	0.12	0.12	0.04
	合成ごみ	外 観	黒色混濁	黒色混濁	黒色混濁	黒色混濁	黒色混濁	黒色混濁
		臭 気	堆肥様弱腐敗臭	微腐敗臭	痕 跡	痕 跡	痕 跡	痕 跡
		pH	8.4	8.8	8.4	8.0	8.2	8.0
		六価クロム mg/l	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
	全クロム mg/l	0.12	0.63	0.29	0.16	0.06	0.08	
な し	外 観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	
	臭 気	痕 跡	痕 跡	痕 跡	な し	な し	な し	
	pH	9.5	8.4	8.7	8.5	8.6	8.5	
	六価クロム mg/l	0.29	0.18	0.16	0.12	0.12	0.12	
	全クロム mg/l	0.30	0.18	0.16	0.12	0.14	0.12	

出液で各期間にわたり0.06~0.63mg/lの全クロムが検出されているが、これは上記遠心分離で落ちきれなかった微粒子に由来するものであろう。

5 ま と め

本実験は、はじめに述べた主旨にそい、六価クロム含有廃棄物としてクロム鉱さいあるいはばいじんを用い、

これに有機性廃棄物として下水汚でいあるいは、都市ごみを想定して調製した合成ごみを共存させた場合、六価クロム含有廃棄物から溶出する六価クロムの濃度が減少するかどうか、いいかえれば還元されるかどうかの効果をみた。

なお、実験条件は六価クロム含有廃棄物と有機性廃棄物とを乾燥重量比1:1とし、有機性廃棄物の生分解を促

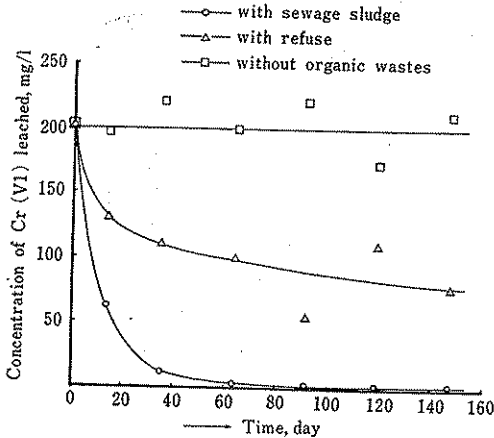


Fig. 2 Leaching of Cr (VI) from the chromate-slag put into organic wastes

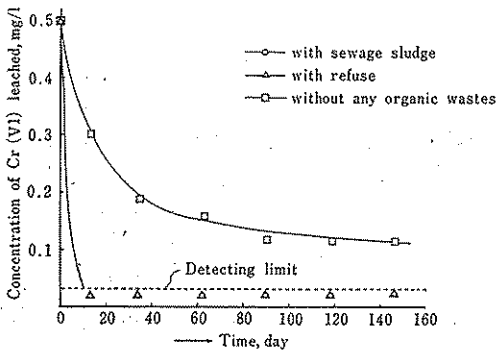


Fig. 3 Leaching of Cr (VI) from the incinerator-dust put into organic wastes

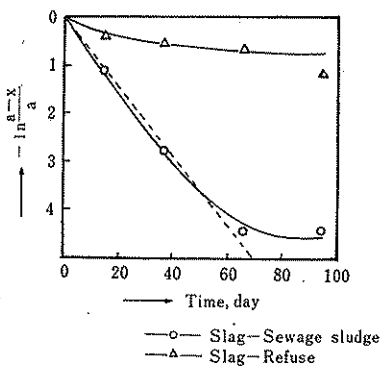


Fig. 4 Reduction of concentration of Cr (VI) in slag with organic wastes

進する目的で水分を飽和し、温度を 38°C に設定した。

実験の結果から、下水汚でい、合成ごみとともに六価クロムに対する還元能が明らかにみとめられるが、とくに下水汚でいについてそれが著しく、クロム鉱さいのように所定の溶出試験で初期に 200mg/l という高濃度の六価クロムが検出される廃棄物でも、有機物の共存によって生じる還元性の条件下においては、約 120 日で総理府令に定める判定基準前後の値にまで減少している。

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) 今込孝一郎, 二見寿之, 野村 寛, 中越武美, 馬場 寿, 宮川 隆, 谷口 渡, 鈴木 均: ごみ焼却処理施設に搬入されるごみ質に関する考察, 第 2 報, 日環七所報, No. 3: 41~48, 1976.
- 2) 早川亮太, 成毛精一, 中田清志: 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, 日環七所報, No. 4: 60~65, 1977a.
- 3) 早川亮太, 内藤美雄, 中田清志: 有機性廃棄物との混合埋立における廃棄物中六価クロムの還元に関する実験的検討, 第 2 報, 日環七所報, No. 4: 71~76, 1977c.

Summary

Hexavalent chromium is likely to change gradually into trivalent chromium by the reducing effect of putrefactive materials.

In this work, the reducing effects of municipal sewage sludge or refuse to hexavalent chromium contained in the slag of chromate manufacturing and the dust of some incinerator were studied. A layer of the slag or the dust, kept their water contents saturated, was held each between the sludge or the refuse in pot and these pots were kept in a incubator under 38°C. After definite time, the slag and the dust were taken out and the leaching tests of hexa- and trivalent chromium were carried out. A half of hexavalent chromium in the slag was reduced after 8.6 days in the sludge and 60 days in the refuse. It seemed that in the landfill of solid wastes contained hexavalent chromium, the disposal together with organic wastes, municipal sewage sludge or refuse, is effective for the reduction of hazardous chromate.