

# 有機性廃棄物との混合理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

Experimental studies on influences of coexisting organic putrefactive wastes to the reduction of hexavalent chromium contained in solid wastes landfilled. Part 2

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

固形廃棄物から浸出した六価クロムが、共存する有機性廃棄物の還元力によってどの程度還元されるかを実験的に確かめようとするのが第2報のねらいであるが、この主旨についてはすでに第1報(早川ら1977b)において述べたとおりである。

## 2 実験方法

### 2-1 概要

第1報と同じく、六価クロム含有廃棄物としてクロム鉍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いあるいは都市ごみ(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む。ポットの下部が常に湛水しているように条件設定したのち、20°Cの恒温室に置き、所定の期間ごとにポット上部より水をそそぎ入れ、ポット下部の採水口より流出水を採水して、六価クロム濃度等の時間的変化を調べた。

### 2-2 実験に用いた試料

- (1) 六価クロム含有廃棄物  
クロム鉍さいおよびばいじん
- (2) 有機性廃棄物

下水汚でいおよび合成ごみ

いずれも第1報(早川ら, 1977b)と同じ

### 2-3 実験方法

クロム鉍さい、ばいじんおよび下水汚でい、合成ごみについて、それぞれ、表1に示す乾燥重量に相当する量を有姿のままはかりとる。ついで、ポット(ポリエチレ

表1 ポットの種類とその内容

記号	六価クロム含有 廃棄物	有機性廃棄物	川砂
A-S-1	クロム鉍さい 400g	下水汚でい 200g	—
A-S-2	クロム鉍さい 400g	下水汚でい 100g	200g
A-R-1	クロム鉍さい 400g	合成ごみ 200g	—
A-R-2	クロム鉍さい 400g	合成ごみ 100g	200g
B-S-1	ばいじん 400g	下水汚でい 200g	—
B-S-2	ばいじん 400g	下水汚でい 100g	200g
B-R-1	ばいじん 400g	合成ごみ 200g	—
B-R-2	ばいじん 400g	合成ごみ 100g	200g
A-C	クロム鉍さい 400g	—	500g
B-C	ばいじん 400g	—	500g

(重量表示はすべて乾燥重量)

A: クロム鉍さい B: ばいじん S: 下水汚でい  
R: 合成ごみ C: 対 照

ンビン2lの肩より上部をとり去ったもので、実験期間中つねに下部が湛水した状態となるように、あらかじめ六価クロム含有廃棄物層の下部に当る部位に採水コックを設けたもの(内に、以上のクロム鉍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採取量の半量ずつの上下2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, -1, -2)。これと同時に六価クロム含有廃棄物と川砂だけで構成したポットを対照として設けた(Fig. 1, -c)。

つぎに、ポット内の水分を飽和状態にするため、ポットの上部より徐々に水を加えるが、各ポットともそれぞれ水分飽和に要する水量が異なるため、あらかじめ採水コックを開けておき、流出液約500mlが得られた時点で水の添加を止めることとした。

ついで、各ポットの採水コックを閉め、乾燥を防ぐためフタ付のプラスチック製格納箱に密閉し、20°Cの恒温室に放置する。所定の期間ごとに水を各ポットの上部

\* 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

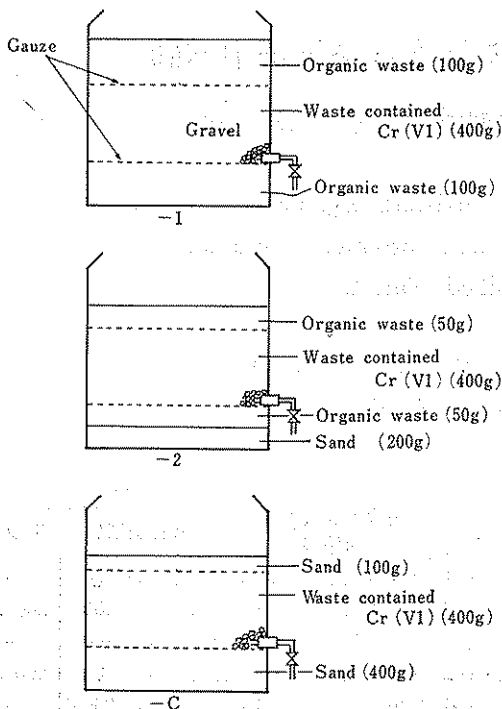


Fig. 1 Three different experimental conditions (weights: dry base)

より500mlずつ加え、そのまま24時間放置したのち、採水コックを開けて流出液をうる。流出液はろ紙5種Cでろ過したのち、六価クロム、全クロム等の分析を行った。

### 3 実験結果

各ポット流出液の水質の経時変化を、クロム鉱さいについては表2およびFig. 2に、ばいじんについては表3およびFig. 3に示す。

クロム鉱さいについては、表2およびFig. 2に示す0時点では、それ以降の操作条件と異なり水添加後24時間の放置時間を置かなかったため、各ポット内の水分がまだ充分安定した状態にあるとはいえないが、その流出液を見ると、有機性廃棄物を共存させたポットの方が、共存させない対照ポットにくらべてかえって六価クロム濃度が高いという傾向が明らかに認められる。このうち、下水汚でいを共存させたポットでは、2週間後に対照区を下まわるが、合成ごみ共存ポットは、9~13週間後まで対照区よりも高い。また実験の初期にはA-S-1およびA-R-1というともに有機性廃棄物の配合が多いポットの方が、それぞれ有機性廃棄物が半量しか存在しないA-S-2およびA-R-2よりも流出液中の六価クロム濃度がかえって高く、5~9週間後でようやく下まわるといふ傾向が認められている。

これらの結果から見て、本実験の条件においては、当初に目的とした有機性廃棄物による六価クロムに対する還元作用とは別個に、逆の作用である、有機性廃棄物による六価クロムの溶出促進効果が働いていることが示唆される。すなわち、六価クロムに対する還元反応が充分進んでいない実験の初期においては、未還元六価クロムに対する溶出促進作用が優先し、その結果として流出液中六価クロム濃度を増加させているのではないかと考えられる。

そこで、有機性廃棄物のクロム鉱さいに対する六価クロム溶出作用を確認するため、さらに下記のような補足の実験を行った。

### 4 クロム鉱さいに関する補足実験

#### 4-1 実験方法

下水汚でいおよび合成ごみをそれぞれ有姿重量に対して5倍量の水とともに6時間振とうし、ついで遠心分離(3,000rpm, 20分間)によりその上澄水を分離する。ここで得た各浸出液およびこれを数段階に希釈した液をおのおの溶媒として用い、同時に水を対照として、環境庁告示第13号に定める方法に従い、溶出試験を行った。

#### 4-2 実験結果

結果を表4に示す。下水汚でい浸出液あるいは合成ごみ浸出液の濃度が高いほど、クロム鉱さい中の六価クロムの溶出を促進することが明らかとなった。

### 5 結果にもとづく考察

上記の補足実験で明らかとなった六価クロムの溶出促進作用を考慮すると、0時点では、有機性廃棄物を共存させたポットにおいては六価クロムの還元反応はまだほとんど進んでいないため、有機性廃棄物により六価クロム溶出の作用が強く影響していると見ることができ、0時点以降の流出液については、六価クロムの還元にもなる流出抑制効果が強く働いてくる。ことに、下水汚でいを共存させたポットにそれが著しく、2ないし5週間後の流出液で六価クロム濃度が急激に減少し、その後漸減しながら、21週間後の流出液では六価クロム濃度がA-S-1で2.2mg/l、A-S-2で24mg/lまで低下している。しかし、約10週間後までA-S-1が、その下水汚でい半量区であるA-S-2よりも流出液中六価クロム濃度が高いことから、その間にも溶出促進作用が働いていることがうかがわれる。合成ごみについても傾向は同様であるが、その還元能が下水汚でいに比べて低いため、六価クロム溶出促進効果により流出液中六価クロム濃度が対照区を上まわる期間が、実験開始後9ないし13週間後

表 2 クロム鉱さいおよび有機性廃棄物充填ポット流出液の性状

ポット記号	流出液の性状							
	経過日数 項目	0時点	14日後 (2週間後)	35日後 (5週間後)	63日後 (9週間後)	91日後 (13週間後)	119日後 (17週間後)	147日後 (21週間後)
A-S-1	流出液量 ml	540	480	500	480	470	460	480
	外 観	黄色透明	黄色透明	黄色極微濁	黄色極微濁	黄色混濁	微灰黄白濁	微黄色極微濁
	臭 気	強腐敗臭	腐敗臭	腐敗臭	腐敗臭	腐敗臭	腐敗臭	微腐敗臭
	pH	8.5	8.9	8.5	8.3	8.4	8.4	8.2
	六価クロム mg/l	510	190	59	33	49	3.0	2.2
	全クロム mg/l	510	190	59	33	49	3.2	2.2
A-S-2	流出液量 ml	520	570	510	490	490	470	500
	外 観	黄色透明	黄色透明	黄色透明	黄色極微濁	黄色極微濁	淡黄色極微濁	淡黄色透明
	臭 気	強腐敗臭	腐敗臭	腐敗臭	腐敗臭	腐敗臭	微腐敗臭	微腐敗臭
	pH	8.9	9.3	9.3	9.4	9.7	9.9	9.9
	六価クロム mg/l	700	50	39	31	27	22	24
	全クロム mg/l	700	51	39	31	27	24	24
A-R-1	流出液量 ml	520	520	490	500	470	480	480
	外 観	黄褐色透明	黄褐色透明	黄褐色極微濁	黄色極微濁	黄色微混濁	黄色微混濁	黄色微混濁
	臭 気	腐敗臭	堆肥様腐敗臭	堆肥様腐敗臭	堆肥様腐敗臭	堆肥様腐敗臭	堆肥様腐敗臭	堆肥様微腐敗臭
	pH	7.3	9.0	8.9	8.9	7.7	7.9	7.7
	六価クロム mg/l	880	350	250	170	86	84	44
	全クロム mg/l	880	360	250	170	86	84	44
A-R-2	流出液量 ml	480	520	500	480	500	450	480
	外 観	黄褐色透明	黄褐色透明	黄褐色極微濁	黄色極微濁	黄色極微濁	黄色極微濁	黄色極微濁
	臭 気	腐敗臭	堆肥様腐敗臭	堆肥様微腐敗臭	堆肥様微腐敗臭	堆肥様微腐敗臭	痕 跡	痕 跡
	pH	7.0	8.7	8.6	8.6	8.1	8.2	7.7
	六価クロム mg/l	430	320	270	220	190	120	71
	全クロム mg/l	430	330	270	220	190	120	71
A-C	流出液量 ml	520	490	500	480	480	460	490
	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	黄色透明
	臭 気	痕 跡	痕 跡	な し	な し	な し	な し	な し
	pH	8.9	8.9	8.7	8.2	8.1	8.1	8.0
	六価クロム mg/l	170	240	240	200	140	180	170
	全クロム mg/l	170	240	240	200	140	180	170

までも続いている。表5およびFig. 4に表2の結果にもとづく各放置期間ごとの積算総流出六価クロム量を示すが、A-S-1およびA-S-2について21週間後までの積算値に対する2週間後までの積算値の割合を見ると、それぞれ、83.9%および84.7%を占め、下水汚でい共存区については初期の六価クロム流出量が、その総流出量の大部分を占めていることがわかる。

一方、合成ごみについては積算流出六価クロム量の増加は9週間前後から対照区よりも遅くなるが、それ以前の六価クロム流出量が多いため、21週間後までの総流出六価クロム量は対照よりも多くなっている。しかしながら、積算六価クロム流出量の増加傾向および、第1報で示されたクロム鉱さい中六価クロム濃度15,000mg/kgから、ポットに充填したクロム鉱さい400g中には6,000

表 3 ばいじんおよび有機性廃棄物充填ポット流出液の性状

ポット記号	流出液の性状							
	経過日数 項目	0時点	14日後 (2週間後)	35日後 (5週間後)	63日後 (9週間後)	91日後 (13週間後)	119日後 (17週間後)	147日後 (21週間後)
B-S-1	流出液量 ml	520	500	500	500	500	480	480
	外 観	無色透明	灰白濁	灰白濁	微灰白濁	微灰白濁	微灰白濁	極微灰白濁
	臭 気	強腐敗臭	強腐敗臭	強腐敗臭	腐敗臭	腐敗臭	腐敗臭	微腐敗臭
	pH	7.3	7.5	7.6	7.8	8.0	8.0	7.9
	六価クロム mg/l	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
	全クロム mg/l	<0.04	0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
B-S-2	流出液量 ml	520	500	500	500	490	470	490
	外 観	微黄色透明	灰白濁	灰白濁	微灰白濁	微灰白濁	極微灰白濁	極微灰白濁
	臭 気	強腐敗臭	強腐敗臭	強腐敗臭	腐敗臭	微腐敗臭	微腐敗臭	微腐敗臭
	pH	7.4	7.8	7.7	7.8	8.2	7.9	7.7
	六価クロム mg/l	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
	全クロム mg/l	<0.04	0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
B-R-1	流出液量 ml	520	440	510	490	510	510	500
	外 観	濃黄褐色透明	濃黄褐色混濁	黄褐色混濁	灰黄褐色混濁	灰黄褐色混濁	灰黄褐色混濁	灰黄褐色混濁
	臭 気	腐敗臭	強腐敗臭	強腐敗臭	腐敗臭	腐敗臭	腐敗臭	腐敗臭
	pH	6.2	6.7	7.0	6.7	6.8	7.3	7.4
	六価クロム mg/l	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
	全クロム mg/l	<0.04	0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
B-R-2	流出液量 ml	520	500	500	500	510	480	470
	外 観	黄褐色透明	黄褐色混濁	黄褐色混濁	微灰褐色混濁	微灰褐色混濁	微灰褐色混濁	微灰褐色混濁
	臭 気	腐敗臭	強腐敗臭	強腐敗臭	腐敗臭	微腐敗臭	微腐敗臭	微腐敗臭
	pH	7.2	6.7	6.8	7.1	7.6	7.6	7.8
	六価クロム mg/l	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
	全クロム mg/l	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
B-C	流出液量 ml	520	510	510	480	480	470	490
	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	無色透明
	臭 気	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	pH	8.7	8.7	8.5	7.7	7.8	8.0	7.7
	六価クロム mg/l	0.42	0.32	0.05	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
	全クロム mg/l	0.42	0.32	0.05	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04

mg 以上の六価クロムが当初に存在することを考え合わせると、より長期の放置期間を置いた場合には A-R-1 および A-R-2 ともその積算六価クロム流出量が対照区のを下まわることになるであろうと思われる。

なお、ばいじんについては、下水汚水あるいは合成ごみを共存させたポットとも、0 時点の流出液においてすでに六価クロムは不検出であった。一方、有機性廃棄物を共存させない対照区については、5 週間後の流出液

まで六価クロムが検出されるが、それ以後の流出液では不検出となっている。環境庁告示13号に定める溶出試験の値0.50mg/l から見て、ポット内ばいじん400g 中には2 mg 以上の六価クロムが存在すると考えられるが、5 週間後までの総流出六価クロム量は0.41mg であり、それ以後の流出液において検出限界値(0.04mg/l)未満の濃度で出ている可能性もあるが、おそらく第1報(早川ら, 1977b)と同様、ばいじん自身に含まれる還元性物

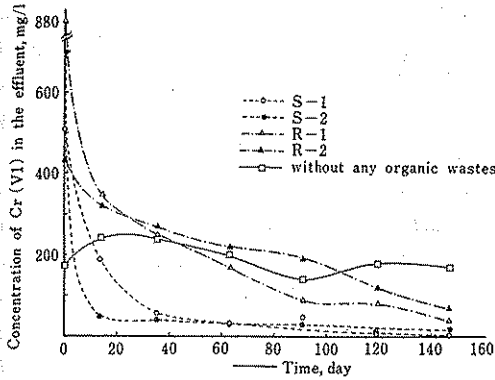


Fig. 2 Change of concentration of Cr(VI) in the effluent from the chromate-slag put into sewage sludge (S) or refuse (R)

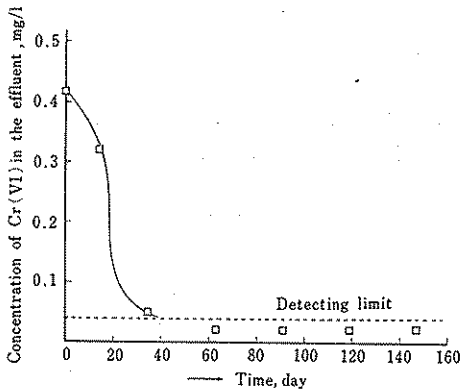


Fig. 3 Change of concentration of Cr(VI) in the effluent from the chromate-slag

表 4 有機性浸出液による六価クロム溶出促進効果 (試料クロム鉱さい)

溶 媒 名		溶出液中六価クロム濃度 (mg/l)	
下水汚 でい 浸出液	原 液	640	$\bar{x}=640$
		630	
	2 倍希釈液	650	$\bar{x}=470$
		480	
		460	
	10倍希釈液	460	$\bar{x}=270$
270			
260			
合成 こみ 浸出液	原 液	270	$\bar{x}=270$
		270	
		280	
	2 倍希釈液	250	$\bar{x}=250$
		260	
		250	
	10倍希釈液	210	$\bar{x}=210$
		200	
		210	
純 水	220	$\bar{x}=220$	
	210		
	220		
	220		

( $\bar{x}$  は平均値)

表 5 クロム鉱さい充填ポットからの総流出六価クロム量(積算値)

放置期間 ポット記号	0 時点	14 日後 (2 週後)	35 日後 (5 週後)	63 日後 (9 週後)	91 日後 (13 週後)	119 日後 (17 週後)	147 日後 (21 週後)
A-S-1	280 (63.3)	371 (83.9)	401 (90.7)	417 (94.3)	440 (99.5)	441 (99.8)	442mg (100)%
A-S-2	360 (78.4)	389 (84.7)	409 (89.1)	424 (92.4)	437 (95.2)	447 (97.4)	459mg (100)%
A-R-1	460 (48.6)	640 (67.6)	760 (80.3)	845 (89.3)	885 (93.5)	925 (97.7)	946mg (100)%
A-R-2	210 (25.8)	380 (46.7)	520 (63.9)	630 (77.4)	725 (89.1)	779 (95.7)	813mg (100)%
A-C	88 (13.4)	208 (31.7)	328 (50.0)	424 (64.6)	491 (74.8)	574 (87.4)	657mg (100)%

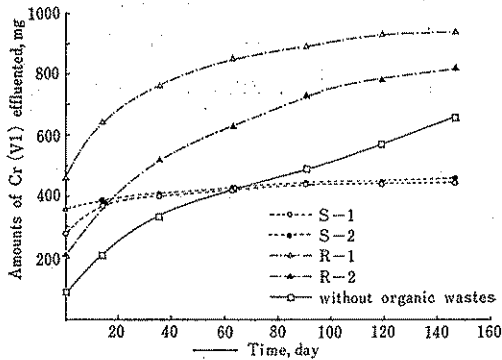


Fig. 4 The amounts of Cr (VI) effluented from the chromate-slag put into sewage sludge (S) or refuse (R)

質により還元されるのであろうと思われる。

### 6 ま と め

この実験は溶解性の六価クロムを多量含むクロム鉱さい (Cr (VI) 15,000ppm) と、それほどには含まないばいじん (4.7ppm) とを、下水汚でいあるいは合成ごみといった腐敗性が高い有機性廃棄物と共存させた各試験区に対し、間けつ的に水を加え、24時間ずつ灌水させたさい、浸出液中の六価クロムがどの程度に減少していくかをみたものであるが、まずばいじんについては0時点、すなわち仕込みと同時に灌水させた24時間後において、すでに六価クロムが不検出であった。

これに対しクロム鉱さいについては、六価クロムの絶対量が多いことが幸いし、その消長のパターンを明らかにすることができた。すなわち初期に六価クロム550ppmであった下水汚での試験区においては、91日目にその約9%の49ppm、147日後には2.2ppmにまで減少している。合成ごみの試験区においても同様に減少しているが、いまの下水汚での例と配合比が同一の試験区の成績をみると、初期に880ppm、91日目に86ppm、147日目に44ppmとやや還元力に差がみられ、これらについてはFig. 2のカーブをみると一そうはつきりする。

Fig. 2においてさらに注目すべきことは、コントロール、すなわちクロム鉱さいのみの試験区、すなわち腐敗性有機物を共存していない試験区については、0時点における六価クロムの溶出が170ppmと、他の有機物を含む試験区のいずれよりもすくないという事実である。この一見矛盾した点を明らかにするため、別にバッチテストにより腐敗性有機物の浸出液を溶媒として、6時間振とうによる溶出試験を行ってみた結果、腐敗性有機物の添加割合が多いほど六価クロムの溶出が多い傾向がみと

められたことから、これらの有機物には、初期の状態において六価クロムの溶出をむしろ促進する効果が存在すると考えざるをえない。しかるにその後腐敗の進行にともない還元効果が出現すると、急激に六価クロムは減少をたどり、コントロールを下廻る結果となってくる。初期において六価クロム溶出を増加させる原因としては、別実験でみた有機酸による溶出促進の効果と軌を同じくするものとみなされるが、有機酸にかぎらずいろいろの錯化剤の存在によるものであろう。実際に混合埋立処分を行うにあたっては、有機性の廃棄物が過剰に存在するかぎり、最終的には六価クロムは還元されるが(鉱さい塊の中心部に存在するような六価クロムは別として)、この実験で観察したような溶出をプラスにするような因子が同時に存在しうる、という事実に対しては留意する必要がある。

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) 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, 日環セ所報, No. 4: 60~65, 1977a.
- 2) 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1報, 日環セ所報, No. 4: 66~70, 1977b.

### Summary

In this experiment the influences of coexisting organic putrefactive wastes to reduction of hexavalent chromium leached from landfilling solid wastes were studied.

Water was poured intermittently to the pots provided the chromate-holding slag or dust mixed with putrefactive sludge or refuse, and the water effluented from the bottom of each pot was analyzed. It was observed as the results that in the early stage of the process, the concentration of hexavalent chromium was rather high compared with blank, but it decreased gradually as elapsing time. On the supplemental experiments, it was observed the solubilization of chromate ion as well as the reduction was promoted remarkably by the presence of organic substances.

大  
ボリ  
試料  
り定  
る酸  
定網  
NAS  
出に  
れて  
を調  
ムエ  
て上  
値を  
ラー  
ばら

日  
ムエ  
設置  
11枚  
は風  
よび  
ん捕  
製、

ふ、  
合、  
\*