

宮 崎 大 学 大 学 院  
博 士 学 位 論 文

廃棄物から合成したリン酸アルミニウムを用いた  
都市ごみ焼却飛灰中の鉛の不溶化に関する研究

2 0 1 3 年 9 月

宮崎大学大学院農学工学総合研究科  
資源環境科学専攻

貝 掛 勝 也



## 目次

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 第1章 序論.....                           | 1  |
| 1.1 ごみ焼却の必要性と処理工程.....                | 1  |
| 1.2 中間処理の特徴.....                      | 1  |
| 1.3 飛灰.....                           | 4  |
| 1.4 重金属不溶化剤.....                      | 5  |
| 1.5 重金属不溶化剤の合成原料.....                 | 6  |
| 1.6 本研究の目的と構成.....                    | 7  |
| 【引用文献】 .....                          | 9  |
| 第2章 既往研究.....                         | 11 |
| 2.1 リン酸水溶液を用いた熔融飛灰の重金属溶出抑制.....       | 11 |
| 2.2 リン酸水溶液を用いた飛灰の不溶化.....             | 11 |
| 2.3 リン酸による都市ごみ焼却飛灰の鉛の不溶化.....         | 12 |
| 2.4 市販のリン酸系重金属不溶化剤を用いた鉛の不溶化.....      | 13 |
| 2.5 アルミニウム化合物を添加した焼却飛灰の重金属類溶出抑制.....  | 14 |
| 2.6 アルミニウムを主成分とする薬剤による鉛の不溶化.....      | 15 |
| 2.7 リン酸アルミニウムを吸着剤として用いた水溶液からの鉛除去..... | 15 |
| 2.8 既往研究のまとめ.....                     | 16 |
| 【引用文献】 .....                          | 18 |
| 第3章 廃棄物からのリン酸アルミニウムの製造と鉛不溶化性能の評価..... | 19 |
| 3.1 緒言.....                           | 19 |
| 3.2 実験.....                           | 20 |
| 3.2.1 リン酸アルミニウムの合成原料および焼却飛灰.....      | 20 |

|       |                          |    |
|-------|--------------------------|----|
| 3.2.2 | リン酸アルミニウム合成実験.....       | 22 |
| 3.2.3 | ろ過性評価方法.....             | 22 |
| 3.2.4 | 沈降実験.....                | 23 |
| 3.2.5 | 不溶化物作成方法と溶出試験.....       | 23 |
| 3.2.6 | 分析方法.....                | 24 |
| 3.3   | 結果と考察.....               | 24 |
| 3.3.1 | ろ過性評価.....               | 24 |
| 3.3.2 | 合成 pH と沈降速度との関係.....     | 25 |
| 3.3.3 | 合成条件評価.....              | 31 |
| 3.3.4 | 鶏ふん焼却灰基準のリン回収率.....      | 31 |
| 3.3.5 | 合成物の同定.....              | 39 |
| 3.3.6 | 鉛不溶化効果.....              | 42 |
| 3.4   | 結語.....                  | 47 |
|       | 【引用文献】 .....             | 49 |
|       |                          |    |
| 第4章   | リン酸アルミニウムの鉛不溶化メカニズム..... | 50 |
| 4.1   | 緒言.....                  | 50 |
| 4.2   | 実験.....                  | 51 |
| 4.2.1 | 実験に用いた不溶化剤および飛灰試料.....   | 51 |
| 4.2.2 | 不溶化処理物の作成と溶出試験.....      | 53 |
| 4.2.3 | 溶出液 pH に及ぼす要因分析.....     | 53 |
| 4.2.4 | 難溶性鉛化合物の推定.....          | 55 |
| 4.2.5 | WAP による飛灰処理物の安定性 .....   | 57 |
| 4.2.6 | 分析方法.....                | 57 |
| 4.3   | 結果と考察.....               | 57 |
| 4.3.1 | 飛灰中の鉛に対する不溶化剤の添加効果.....  | 57 |

|                |                              |    |
|----------------|------------------------------|----|
| 4.3.2          | 飛灰の処理における生成化合物の推定.....       | 59 |
| 4.3.3          | 溶出液の pH に影響する要因.....         | 61 |
| 4.3.4          | 難溶性鉛化合物の推定.....              | 67 |
| 4.3.5          | 酸性条件下における鉛の溶出挙動.....         | 72 |
| 4.4            | 結語.....                      | 73 |
|                | <b>【引用文献】</b> .....          | 74 |
|                |                              |    |
| 第5章            | 不溶化処理物の pH 変化に伴う鉛溶出挙動.....   | 76 |
| 5.1            | 緒言.....                      | 76 |
| 5.2            | 実験.....                      | 78 |
| 5.2.1          | 低 pH 溶出試験方法.....             | 78 |
| 5.2.2          | pH 依存性試験方法 .....             | 79 |
| 5.2.3          | pH 依存性試験後残渣中の難溶性化合物の同定 ..... | 79 |
| 5.3            | 結果と考察.....                   | 79 |
| 5.3.1          | 低 pH 溶出試験.....               | 79 |
| 5.3.2          | pH 依存性試験 .....               | 81 |
| 5.3.3          | pH 依存性試験後残渣中の難溶性化合物の確認 ..... | 83 |
| 5.4            | 結語.....                      | 86 |
|                | <b>【引用文献】</b> .....          | 88 |
|                |                              |    |
| 第6章            | 総括.....                      | 89 |
| 6.1            | 本研究における成果.....               | 89 |
|                |                              |    |
| 公表論文.....      |                              | 92 |
| 本研究に関する論文..... |                              | 92 |
| その他の論文.....    |                              | 92 |

|                     |    |
|---------------------|----|
| 学会等における口頭発表論文等..... | 92 |
| 謝辞.....             | 94 |

## 第1章 序論

### 1.1 ごみ焼却の必要性と処理工程

我々が日々排出しているごみは、都市ごみ焼却場(図1-1)において焼却処理され、減量化、無臭化、無害化といった衛生処理の目的が達成される。生ごみを焼却し、灰になった場合、その容積は1/10から1/20程度に減容化されることから、埋立地の寿命を延命化できる。高温で焼却されることは臭気成分の熱分解が起こり無臭化される他、感染性物質等の有害有機物も高温で熱分解されるため、伝染病予防の観点、環境汚染の防止の観点から、焼却処理は優れた衛生処理である。

一方で、焼却処理により焼却灰が発生する。焼却灰は主灰と飛灰に大別され、電気集塵じん装置、バグフィルター、マルチサイクロンのような、ばいじん除去装置により大気中に排出されることなく捕集されるものが飛灰である。捕集された飛灰は鉛のような有害重金属を含有する<sup>1)</sup>ことから、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」(廃棄物処理法)により直接埋立処分することが禁止されている。同法では焼却飛灰を特別管理一般廃棄物に指定しており、飛灰による直接汚染や二次被害を防ぐ目的から、安全な形に処理(中間処理)した上で埋立処分を行うことを規定している。この中間処理には、セメント固化、薬剤処理、酸抽出、熔融処理、および、焼成処理の5つの処理方法があり、いずれかの処理方法で中間処理を施し埋立基準を満たした後に、埋立処分することが義務付けられている<sup>2-4)</sup>。飛灰は、適切に中間処理を行うことで、その他の一般廃棄物となり、管理型埋立を行うことが可能となる。

### 1.2 中間処理の特徴

セメント固化は経済性、操作性に優れた手法であり、有害物質をセメントの水和反応によって強固に封じ込め固定するが、セメントの種類を選択、養生方法、重金属溶出防止薬剤の添加等の詳細な検討の必要性も指摘されている<sup>5)</sup>。また、セメントは高アルカリ性であることから、難溶性の重金属の水酸化物を生成させ固化体中に有害

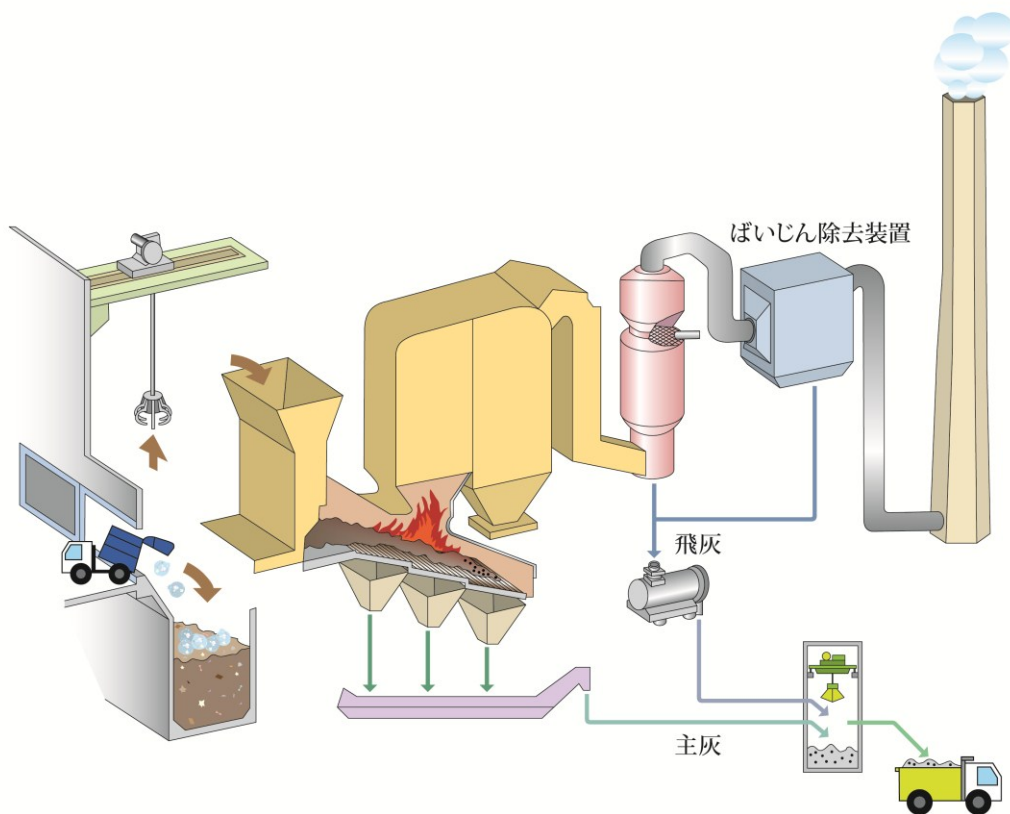


図 1-1 ごみ焼却場概略図



重金属を固定させるが、酸性化した場合を想定すると重金属溶出の懸念がある。セメント固化体の最終処分場における重金属の溶解に関する研究では、低 pH 水と接触した場合にカドミウムや鉛が溶出することが報告されている。効果的な溶出防止策として、埋立物の上にセメント固化物を埋立てることで、低 pH 水との接触を防ぐことができ重金属の溶出抑制が可能となる。さらに炭酸化による鉛の不溶化も同時に進行し鉛を不溶化できる<sup>6)</sup>。

熔融処理や焼成処理されたものは、重金属の溶出がほとんどなく、埋立基準を満足し、飛灰をさらに減容化できる。特に 1300～1400℃程度の高温で行う熔融処理では、有機物は熱分解し、無機物は熔融しガラス質のスラグとなり重金属を強固に封じ込める。スラグは重金属溶出の懸念もないことから建設材料等に有効利用されている。焼成処理は飛灰に粘土等を混合しペレット状にしたものを、熔融処理よりも低い 1000～1100℃程度の温度で加熱し、有機物の分解と重金属の揮発により飛灰の無害化を行う。焼成処理後の焼成物は粉碎加工され建設資材への利用や、ブロック状の形成品としての利用が検討されている。しかしながら、焼成物は大量に発生することから、焼成物を大量に処理可能なセメント原料としての利用が有効である。セメントの原料は石灰石、粘土、けい石、鉄等であるが、石灰石、粘土、けい石の代替として焼成物を用いたものがエコセメントの製造に有効利用されている。一方で、熔融処理や焼成処理には熱エネルギーを必要とし、設備の建設や燃料費等のランニングコストが高価になる点が課題である<sup>7)</sup>。

酸処理は飛灰に塩酸または硫酸等の酸を加え重金属を抽出させ、抽出させた水溶液に薬剤を注入し、水酸化物や硫化物として重金属を不溶化させるものであるが、酸を用いることから設備や機器の腐食の問題があり、薬剤の取り扱いに配慮する必要がある。

薬剤処理は、飛灰に重金属不溶化剤を添加し加水混練することで有害重金属の不溶化を行う簡便な飛灰処理方法である。その重金属不溶化剤には有機系のキレート剤あるいは無機系の薬剤が用いられる。キレート剤は無機系重金属不溶化剤に比べ薬剤価

格が高価であるものの、少量の添加量で不溶化処理が完結することから多くの自治体焼却場で使用されている。しかしながら、キレート剤は埋立処分後に分解することも報告されており、不溶化した重金属の溶出の懸念が指摘されている<sup>8)</sup>。無機系重金属不溶化剤はキレート剤のような分解の懸念も少なく、また安価である。一方で、キレート剤に比べると鉛不溶化性能が低いことから薬剤添加量が多くなり埋立処分量が増加し、埋立地の延命の観点からはキレート剤に劣るといえる<sup>9)</sup>。

中間処理であるセメント固化、熔融処理、焼成処理、酸処理、薬剤処理の中で、薬剤処理は全体の約4割を占めており最も多く採用されている中間処理である<sup>10)</sup>。その理由としては、熔融や焼成処理のように大型の設備の必要もなく、捕集された飛灰に薬剤を添加し混練機により混合することで鉛の溶出が抑制されるという処理の簡便さが挙げられる。

### 1.3 飛灰

特別管理一般廃棄物に指定されているばいじん（飛灰）は、一日当たりの処理能力が5トン以上のごみ焼却施設のうち、集じん施設で集められたばいじんを焼却灰（主灰）と分離して排出し、貯留することができる灰出し設備および貯留設備が設けられている焼却施設から排出されるものを飛灰と定義している。具体的には図1-1に示したばいじん除去装置（電気集じん器、バグフィルター、機械式集じん器、湿式集じん装置）により捕集された粉体である。飛灰中には、高温の焼却炉内で気化した低沸点物質が排ガス温度の低下とともに凝集し含まれる。焼却炉の運転温度範囲である750～950℃において飽和蒸気圧を持つ物質は、Cd, CdCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, As, Zn, ZnCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, Hg等があり、昇華したこれらの物質は温度の低下と共に凝固し、粒径が1μmオーダーの小さな微粒子となる。微粒子となった重金属類は、排ガスとともに移動し、ばいじん除去装置で捕集され飛灰中に含有される<sup>2)</sup>。中でも鉛は飛灰中に含まれる量が他の有害重金属に比べ多く、人体に悪影響を及ぼし、高いpH領域ではテトラヒドロキソ鉛酸イオン（[Pb(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>）を形成し溶解する性質があることから注意を要する。ごみ焼

却場では酸性排ガス浄化の目的で、ばいじん除去装置前の煙道に消石灰等が吹き込まれ排ガスを中和している。ごみの焼却により発生した塩化水素ガスや亜硫酸ガスは消石灰等と反応するが、飛灰中には中和反応に使用されなかった未反応の消石灰が含まれることから、飛灰のpHは高アルカリ性を示す。よって、飛灰中の鉛は溶出しやすい環境下に存在しており、鉛の溶出抑制は重要な課題である。

#### 1.4 重金属不溶化剤

無機系重金属不溶化剤の中で、リン酸系の不溶化剤はリン酸水溶液やリン酸ナトリウムのようなリン酸塩として市販されている。リン酸系の不溶化剤を用いた鉛の不溶化は、鉛ヒドロキシアパタイト ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) や鉛クロロアパタイト ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) のような化学的に安定な難溶性の化合物を生成することが特徴であり、それらの溶解度積 (Ksp) は鉛ヒドロキシアパタイトが  $1.0 \times 10^{-76.80}$ 、鉛クロロアパタイトが  $1.0 \times 10^{-84.40}$  であり、極めて溶解しにくい化合物となる<sup>11)</sup>。

次に、アルミニウム化合物を用いた不溶化<sup>12)</sup>では、飛灰中の未反応消石灰とアルミニウム成分が反応しフリーデル氏塩 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) を生成することでアルカリ性の消石灰が消費されることから、溶出液の pH 低下が起こり鉛の溶出が抑制される。前項で述べたように、高アルカリ領域では鉛は溶解するが、pH を高アルカリから弱アルカリにシフトさせることで、鉛の溶解濃度を低下させることができることから、溶出液の弱アルカリ側への pH シフトは鉛の不溶化に極めて有効である。

リン酸とアルミニウムの両方を含む物質には、リン酸成分による難溶性鉛化合物の形成による鉛の溶出抑制効果と、アルミニウム成分による溶出液の pH の高アルカリから弱アルカリへの pH シフト効果による鉛の溶出抑制効果の、相乗効果が期待できる。そこで、リン酸成分およびアルミニウム成分の両方を有するリン酸アルミニウム ( $\text{AlPO}_4$ ) に着目し、新規な無機系重金属不溶化剤としての利用を検討した。

## 1.5 重金属不溶化剤の合成原料

本論文の重金属不溶化剤の製造にあたっては、アルミニウム、リン酸を含有する原料を必要とする。しかしながら、特にリンは窒素・カリウムと並んで食糧生産には欠かせない肥料元素のひとつである。リン肥料の原料であるリン鉱石は、食糧生産により 50~100 年の内にリン鉱石が枯渇することが報告されている<sup>13)</sup>。よってリン鉱石を原料に重金属不溶化剤の製造を行うことは、調達面、価格面から困難と考えられ、未利用リン資源の利用が求められる。アルミニウムについては、硫酸アルミニウムや塩化アルミニウム等の工業用原料を用いることが考えられるが、さらに安価に製造するためには未利用のアルミニウム源の調達が望まれる。

リン酸を含有する廃棄物として、鶏ふん焼却灰に着目した。養鶏業が集中している地域では大量の鶏ふんが発生するため、鶏ふんを焼却して熱回収を行っており、焼却後に焼却残渣として発生したものが鶏ふん焼却灰である。鶏ふん焼却灰はリン酸含有量が 20~30%程度であり、リンをリン鉱石とほぼ同等程度含有していることから、主な用途はリン肥料として利用されている。しかしながら、畜産業が盛んな地域においては、既にリンの過剰施肥が問題となっていることから、肥料用途以外に鶏ふん焼却灰の利用検討として工業原料化などへ応用も必要であると指摘されている<sup>14)</sup>。そこで、工業原料への変換を目的に行った鶏ふん焼却灰からのリン回収の研究では<sup>15)</sup>、鶏ふん焼却灰から酸によりリン酸成分を溶出させてリン溶出液を調製した後、そのリン溶出液に所定の pH を保つようにアルカリを加えることで、純度の高いリン酸水素カルシウム ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を取り出す手法を見出している。このようにリン酸化合物を取り出せるほどリンを含有している鶏ふん焼却灰を、重金属不溶化剤の合成原料として選択する。さらに、リン酸含有率の高いリン酸源として、液晶製造プロセスにおいて電子基板のエッチング工程から排出される液晶工場排水 (廃リン酸) もリン酸源として用いる。フラットパネルディスプレイの配線にはアルミニウムが使用されており、エッチング処理によりアルミニウムの配線パターンを形成させる。エッチング液としてリン酸を主成分とする混酸が用いられ、エッチング処理後には、この混酸は廃リン

酸となり，本研究ではその有効利用が望まれている<sup>16)</sup>。廃リン酸のリン酸含有量は，鶏ふん焼却灰のおよそ2～3倍でありリン酸源として魅力的な未利用資源といえる。

一方のアルミニウムを含有する未利用資源としては，アルミニウムの押出加工工場において用いられるダイスの洗浄液に着目した。金属アルミニウムを押出加工した後のダイスには，アルミニウムが付着しており，高温の苛性ソーダ液に浸漬することで，ダイスに付着したアルミニウムを除去し，再び押出加工工程に利用される。繰り返し洗浄作業が行われた後のダイス洗浄液は，高アルカリ性のアルミニウム含有廃液として産業廃棄物として処理されていることから<sup>17)</sup>，このアルミニウム含有アルカリ廃液をアルミニウム源として選択する。

## 1.6 本研究の目的と構成

本研究の目的は，未利用資源である廃棄物からリン酸アルミニウムを作成し，廃棄物から作成したリン酸アルミニウムが，飛灰からの鉛溶出抑制剤として利用可能性を評価することである。そのために，廃棄物からのリン酸アルミニウムの作成方法を詳細に検討する。また，作成したリン酸アルミニウムを用いて飛灰を処理し，リン酸アルミニウムによる鉛溶出抑制効果を評価する。さらに鉛溶出抑制メカニズムについても検討する。そして，リン酸アルミニウムによって処理された飛灰処理物を埋立処分された場合を想定して長期的な視点からの溶出抑制効果について考察を加える。

本論文の構成は以下の通りである。

第2章では，既往研究として飛灰の不溶化処理に関する中でも，リン酸化合物で処理した研究および，アルミニウム化合物で処理した研究例を示すことで，それらの有効性について考察する。リン酸成分とアルミニウム成分の両方を併せもつリン酸アルミニウムを重金属不溶化剤として用いた研究について既往研究の有無を確認する。

第3章では，鶏ふん焼却灰ならびに廃リン酸を用いたリン酸アルミニウムの合成条

件について検討し、合成時の固液分離特性や、飛灰に対する鉛不溶化効果から、最適な合成条件を決定する。廃棄物を合成の原料とする場合、鶏ふん焼却灰と廃リン酸のどちらがリン酸アルミニウムの原料に適しているか考察する。

第4章では、リン酸源として廃リン酸を用いて合成したリン酸アルミニウムの、より詳細な鉛不溶化効果を検討する。アルカリ条件下におけるリン酸アルミニウムの溶解や、飛灰中成分とリン酸アルミニウムとの化合物の生成確認により、pH低下に関与する要因の検討を行う。実飛灰中の鉛含有量が低いことから、不溶化処理した飛灰中の鉛化合物を同定することは困難であるため、試薬を用いた単純系において、鉛不溶化物を生成させ、XRD測定することで難溶性化合物の推定を試みる。

第5章では、リン酸アルミニウムによって中間処理された処理物が埋立処分場に埋め立てられ、酸性雨にさらされることを想定して、pHを変化させた溶出試験を行う。pH変化に対する鉛溶出濃度との関係からリン酸アルミニウムの添加効果を検討する。さらに、各pHにおける溶出試験後の残渣のXRD測定により、長期安定性に寄与する化合物を明らかにすることで、リン酸アルミニウムの添加効果を評価する。

第6章では、本研究の成果として、各章の概要と得られた結論をまとめ、本論文の工学的意義について総括する。

## 【引用文献】

- 1) 長谷川信夫：都市ごみ焼却飛灰中の鉛と埋立処分地での浸出特性に関する研究，  
廃棄物学会論文誌，Vol. 6， No. 4， pp. 149-156（1995）
- 2) 平岡正勝，酒井伸一：ごみ焼却飛灰の性状と処理技術の展望，廃棄物学会誌，Vol. 5，  
No. 1， pp. 3-17（1994）
- 3) 安藤茂，小林陽一：特別管理一般廃棄物であるばいじんの適正処理について，廃  
棄物学会誌，Vol. 5， No. 1， pp. 18-31（1994）
- 4) タクマ環境技術研究会編：ごみ焼却技術 絵とき基本用語 改訂 3 版，オーム社，  
（2011）
- 5) 島岡隆行，花嶋正孝：セメント固化による安定化飛灰の埋立処理特性，廃棄物学  
会誌，Vol. 5， No. 1， pp. 32-45（1994）
- 6) 土手裕，丸山俊朗：粉碎処理したセメント固化体からの重金属の溶解に関する研  
究，廃棄物学会論文誌，Vol. 9， No. 5， pp. 188-197（1998）
- 7) 谷川昇：新処理技術の展開，廃棄物学会誌，Vol. 9， No. 7， pp. 470-486（1998）
- 8) 肴倉宏史，田中信壽，松藤敏彦：キレート処理した一般廃棄物焼却飛灰からの鉛  
の再溶出挙動に関する研究，廃棄物学会論文誌，Vol. 16， No. 3， pp. 214-222（2005）
- 9) 内田正信，為，田一雄，樋口壯太郎，西尾宗馬，濱崎義浩，柚木恭志，楠田哲也：  
キレート処理飛灰が埋立管理に与える影響（その3），第 23 回廃棄物資源循環学  
会研究発表会講演論文集，pp. 491-492（2012）
- 10) 樋口壯太郎：これからの焼却灰処理と最終処分場，月間廃棄物，8 月号，pp. 5-8  
（2012）
- 11) Sukandar, Padmi T., Tanaka M., Aoyama I., Chemical stabilization of medical  
waste fly ash using chelating agent and phosphates : Heavy metals and  
ecotoxicity evaluation : Waste Management 29, pp. 2065-2070（2009）
- 12) 富田裕也，吉田久嗣，角森道人，麻生博文，貝掛勝也：水酸化アルミニウムまた  
は活性白土によるごみ焼却飛灰からの鉛の溶出抑制，無機マテリアル学会第 125

回学術講演会講演要旨集, pp. 22-23 (2012)

- 13) Cordell D., Drangert J., White S. : The story of phosphorus: Global food security and food for thought, *Global Environ. Change*, 19, pp. 292-305 (2009)
- 14) 関戸知雄, 土手裕, 井上雄三 : 畜産廃棄物の適正資源化量決定のための窒素・リンのフロー解析, *廃棄物学会論文誌*, Vol. 18, No. 6, pp. 382-391 (2007)
- 15) Kaikake K., Sekito T., Dote Y. : Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash, *Waste Management*, 29, pp. 1084-1088 (2009)
- 16) 大竹久夫 : リン資源の回収と有効活用, *サイエンス&テクノロジー*, pp. 214-223 (2009)
- 17) (社) 日本アルミニウム協会 : 産業廃棄物・有価発生物の状況調査 (2005)  
[http://www.aluminum.or.jp/environment/pdf/01\\_2\\_shangyou.pdf](http://www.aluminum.or.jp/environment/pdf/01_2_shangyou.pdf) (閲覧日 2010年8月15日)



## 第2章 既往研究

### 2.1 リン酸水溶液を用いた溶融飛灰の重金属溶出抑制

古川ら<sup>1)</sup>は、ごみ焼却残渣の溶融施設から排出される溶融飛灰中の重金属の不溶化を行うためにリン酸を用いた処理方法について検討した。溶融飛灰は通常の飛灰に比べ鉛の含有量が多く、KCl や NaCl のような塩類も多く含まれ、重金属の溶出抑制の難しい飛灰である。この研究では、適用例の少ない溶融飛灰に対して、水溶液のリン酸を用いて不溶化処理を行い、重金属の溶出挙動と、不溶化処理後の処理飛灰中の生成化合物を調査することを目的とした。溶融飛灰にリン酸水溶液を添加し、混練りしたリン酸処理飛灰について、環境庁告示 13 号法試験、アベイラビリティ試験による実験結果より、原灰と比べ重金属の溶出が抑制されたことを確認している。特に二価の重金属に対する溶出量の減少は顕著であり、最も過酷な溶出条件であるアベイラビリティ試験において、リン酸処理飛灰の鉛、カドミウム、亜鉛および銅の溶出量は、原灰からの溶出量に比べ 60%以上減少し、中でも鉛の減少率は 98~99%と高かった。また XRD 測定により、リン酸処理飛灰中の鉛の不溶化化合物として化学的に安定な鉱物である  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  (クロロピロモルファイト) を同定している。この研究では、鉛の含有量の高い溶融飛灰を用い、可溶性の化合物が溶出液に移行したアベイラビリティ試験後の残渣を XRD 測定したことで、難溶性の化合物が検出され、鉛のリン酸化合物の同定に至ったものと考えられる。

### 2.2 リン酸水溶液を用いた飛灰の不溶化

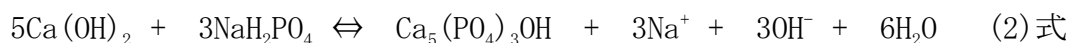
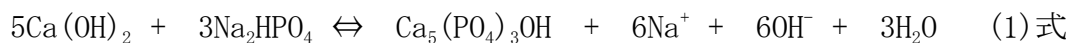
T. T. Eighmy ら<sup>2)</sup>は、消石灰を用いた乾式法でバグフィルターにより捕集された飛灰を液体のリン酸によって処理し、重金属の不溶化メカニズムについて報告した。1kg の飛灰に対して 1.2mol のリン酸を加え不溶化を施した。不溶化に関わる鉛の化合物の同定は、XRPD, XPS, STEM-XRM, SIMS 等の分析手法により行った。不溶化処理物の溶出後残渣の XRPD の測定結果より、鉛の化合物は  $Pb_4O(PO_4)_2$ ,  $Pb_5(PO_4)_3OH$ ,

$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ,  $\beta\text{-Pb}_9(\text{PO}_4)_6$  といったリン鉱物を同定した。XPS の結果より、リン酸処理した不溶化物の溶出後残渣中には高い割合でリン酸化合物が残存しており、これらの化合物による鉛の不溶化が pH4 のアベイラビリティ試験において鉛が溶解しない要因となることを示唆している。XPS により確認された鉛の化合物は  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  であった。STEM-XRM 測定では、種々の元素について含有率を考察した結果、凝集の度合いや結晶の塊などによって試料が均一ではないことから、化学組成や Ca:P 比を求めることは困難であった。しかしながら、リンはすべての処理試料および溶出後残渣試料に存在が確認されたことから、リン酸イオンがナノスケールレベルで粒子と反応して反応物を作ることができることを示している。SIMS による試料の深さ方向に対する  $^{31}\text{P}/^{40}\text{Ca}$  と  $^{208}\text{Pb}/^{40}\text{Ca}$  の結果から、溶出によりカルシウムが減少した一方で、鉛はカルシウムと再沈殿し、 $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{CO}_3$  の沈殿となることを示した。よって鉛は粒子の表面に優先的に吸着するというものではなく、吸着よりも沈殿が鉛の不溶化機構として考えられることを示唆した。アベイラビリティ試験において、鉛の溶出の減少率は 99% であり、鉛の不溶化にリン酸処理が有効であることを述べ、その不溶化の化合物として  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  であることを示した。

### 2.3 リン酸による都市ごみ焼却飛灰の鉛の不溶化

D. Geysen ら<sup>3)</sup>は、可溶性リン酸化合物を用いた都市ごみ焼却飛灰の不溶化を、セメント固化と比較した。4種類の灰に対してリン酸水素ナトリウムおよびセメントで固定化したものは鉛および亜鉛の溶出量の減少を確認した。pH 依存性試験から、埋立基準以下の鉛溶出濃度であった pH 範囲は、セメントを用いた場合では pH6 から 11 の間であったのに対して、リン酸成分を加え不溶化した灰では、pH2.5 から 11 となり、鉛の溶出を抑えられる pH 範囲が大幅に広がった。また、pH11 以上ではリン酸のみが鉛の溶出を抑制することが可能であった。さらに、可溶性のリン酸として  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の 3種類のリン酸化合物を用いて、飛灰の鉛の不溶化を行ったところ、どのリン酸化合物も鉛の溶出抑制効果が認められた。しかしながら溶出液の pH に関

しては、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  および  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  において上昇する傾向が見られた。飛灰中の消石灰がリン酸化合物と反応することで(1)式および(2)式のような反応によって  $\text{NaOH}$  が生成することで pH が上昇したことを示している。



鉛のリン酸化合物の同定に関しては、XRD 分析により検討したものの、鉱物の特定には至らなかった。そこで、Minteq によってモデリングにより計算を行い、 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  や  $\text{PbClOH}$  のような化合物として不溶化していることを示している。

この研究のまとめでは、不溶化処理にリン酸を用いるかの判断は処理コストに関係していると指摘している。リン酸はセメントの 2~3 倍の薬剤コストがかかることが問題として挙げられ、不溶化性能が高くても薬剤コストが高くては実際の現場では使用されないことを指摘している。鉛の不溶化の性能向上と、製造コストの低減の同時達成が求められているといえる。

## 2.4 市販のリン酸系重金属不溶化剤を用いた鉛の不溶化

Sukander ら<sup>4)</sup>は、重金属不溶化剤として市販されている 3 種の薬剤を用い、飛灰からの鉛溶出抑制を評価した。市販のリン酸系鉛不溶化薬剤として栗田工業社製のアッシュナイト R303 (正リン酸)、および、アッシュナイト R201 (アルカリ性リン酸塩)を加えて、比較としてジチオカルバミン系のキレート剤であるアッシュナイト S803 を用い、飛灰中の鉛の不溶化を行った。3 種の薬剤ともに 2%以上の添加率で埋立基準値を満足し、その中でも 2%添加時における鉛の溶出量は、アッシュナイト R201 による処理が最も少なかった。その理由として、アッシュナイト R201 はリン酸成分を含有し、pH が 9.3 から 10.3 のアルカリ性の水溶液であることから、 $K_{sp}$  が  $1.0 \times 10^{-76.80}$  で化学的に安定的な鉛ヒドロキシアパタイト ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) の沈殿を形成するためであると指摘している。一方、pH が 1.0 から 2.0 であるリン酸水溶液のアッシュナイト R303 による処理では、 $K_{sp}$  が  $1.0 \times 10^{-84.40}$  である難溶性リン酸化合物の鉛クロロアパ

タイト ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) として鉛を不溶化させることを報告している。鉛ヒドロキシアパタイトおよび鉛クロロアパタイトは自然界に存在する鉛鉱物の中で、最も安定的な化合物であることを紹介し、リン酸成分を含有する重金属不溶化剤には優れた鉛溶出抑制効果があることを報告している。

## 2.5 アルミニウム化合物を添加した焼却飛灰の重金属類溶出抑制

鉛の不溶化に用いる無機系薬剤として、リン酸以外の薬剤を用いて検討したものが柿本ら<sup>5)</sup>の研究である。実験に用いたシュレッターダストの焼却灰および飛灰は溶出試験の結果、鉛が埋立基準値を超える溶出濃度を示し、そのままでは管理型処分場に廃棄処分できないものであった。柿本らはシュレッターダストの焼却灰および飛灰に対して、埋立許容基準値を満足する溶出制御を目的とし、セメントを添加したもの、および、セメントを10%添加したものに、キレート剤、無機系の薬剤を混合し重金属の溶出抑制を行った。無機系の薬剤としては硫酸第一鉄、硫化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸カリウム、水ガラスを用いた。実験は環境庁告示13号法およびアベイラビリティ試験による溶出試験を行った。その結果、シュレッターダスト焼却灰と飛灰に対してセメントを10または20wt%配合し混練りして固化させた場合、および、セメント10wt%に硫酸第一鉄、硫化ナトリウムを併用して処理した場合でも、鉛イオンの埋立許容基準値の0.3mg/L以下に抑止することができなかった。さらに、クロムやカドミウムの溶出も認められた。そこで、セメントを10wt%添加したものに、炭酸ナトリウムと硫酸アルミニウムもしくは炭酸ナトリウムと水酸化アルミニウム、炭酸ナトリウムと炭酸カリウム、炭酸ナトリウムと水ガラスを併用して混練りし固化させることにより、鉛のみならずクロムやカドミウムの溶出が埋立許容基準値以下となり、有害重金属の溶出抑制が可能であることを述べている。溶出効果の要因として、炭酸塩の化合物生成を想定しているが、アベイラビリティ試験による溶出では、溶出濃度が顕著に増大しないことから、炭酸塩類の生成のみであるとは断言できず、今後の検討課題としている。

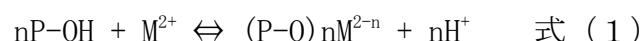
## 2.6 アルミニウムを主成分とする薬剤による鉛の不溶化

Wu-Jang Huang らは<sup>6)</sup>, 都市ごみ焼却飛灰の新たな不溶化薬剤として, 灰のアルカリ性を低下させる効果と, 鉛の溶出を低減させる効果を有する colloidal aluminate oxide (CAO) を用い, 鉛の溶出抑制について研究した。TCLP 試験において, 市販の重金属不溶化剤としてリン酸系の MF-103, 水ガラス系の BTS-03, ポリエチレンイミン系の POCAT とを比較したところ, 鉛の不溶化性能は CAO が最も高く, 鉛以外の亜鉛, 銅, カドミウム, 水銀に対しても CAO は不溶化性能を示した。薬剤を添加したアルカリ水溶液の pH 変化を考察するために, MF-103, BTS-03, CAO をそれぞれ水酸化ナトリウム水溶液に加えた後, 経時変化を考察した実験では, 投入混合後 100 分経過しても MF-103 および BTS-03 は投入直後の pH である pH12, pH12.5 をそれぞれ維持した。一方で CAO は投入直後の pH が 12.4 であったが, 30 分後には 12.3, 60 分後には 12.2, 100 分後には 12.1 までシフトした。これは, CAO が飛灰の pH を低 pH 側にシフトさせることができることを示唆している。この CAO による不溶化のメカニズムに関して考察するために, pH12 の条件下で 1000ppm の鉛標準液 50ml に, CAO を溶解させた水溶液を加え沈殿物を生成させた。乾燥後の沈殿物は FT-IR および XRD により,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , CAO, および沈殿物の対比を行っている。その結果,  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Pb}(\text{OH})_2$  の化合物形成により鉛の不溶化が行われていると報告している。本研究より, 水酸化アルミニウムを主体とする不溶化剤には, pH を下げる効果があること, および, 水酸化鉛と反応し沈殿物を生じることが明らかとなった。沈殿生成実験では鉛の水溶液と CAO を用いていることから, 実際の飛灰を用いた場合にはさらに別の沈殿物を生じる可能性が考えられる。

## 2.7 リン酸アルミニウムを吸着剤として用いた水溶液からの鉛除去

A. Naeem らは<sup>7)</sup>, 鉛に対して高い吸着選択性を有するリン酸アルミニウムを用いて, 水溶液からの鉛の除去に関して報告している。硝酸アルミニウムとリン酸三ナトリウ

ムを原料に、合成 pH を 4 に保ち 40°C で 1 時間反応させリン酸アルミニウムを合成した。各金属イオンの水溶液 50ml に対して合成したリン酸アルミニウムを 0.2g 加え吸着実験を行った。吸着選択性を調べた結果、鉛>亜鉛>ニッケル>コバルトの順の選択性となり、鉛に対して高い吸着選択性を有することを確認した。鉛の濃度と温度が上昇するに従いプロトンを放出し、pH が低下する実験結果が得られたことから、鉛の吸着は、式 (1) のような反応で、リン酸アルミニウム表面のプロトンと鉛の交換によるものであることを示した。



また、鉛吸着後の残渣の FTIR 測定により、鉛の吸着量の増加に伴って、 $1040\text{cm}^{-1}$  および  $550\text{cm}^{-1}$  の P-O 伸縮振動のピークが減少したことから、リン酸アルミニウムの表面に鉛が吸着したことを示した。

この研究では、pH4~9 の水溶液からの鉛の吸着を行い、リン酸アルミニウムが鉛に対して高い吸着性能を有することを示し、鉛除去のための水処理剤としてリン酸アルミニウムが有効であることを示した。

## 2.8 既往研究のまとめ

都市ごみ焼却灰中の鉛の不溶化のための無機系重金属不溶化剤として多くの種類があるが、その中でもリン酸系、アルミニウム系について検討したところ、リン酸系の重金属不溶化剤では鉛と反応し、難溶性の鉛クロロアパタイト  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を形成することで鉛を不溶化していることが示された。一方のアルミニウム系では、水酸化アルミニウムや硫酸アルミニウムを用いた場合、鉛の溶出を抑制できることが確認され、溶出抑制にアルミニウムが効果的であることがわかった。水酸化アルミニウムを主体とする不溶化剤には、pH を下げる効果があること、および、試薬を用いた単純系からの実験により、水酸化アルミニウム中に鉛を取り込み沈殿する反応機構が示されているものの、種々の化合物を含有している飛灰中に含まれる鉛に対するアルミニウムとの作用機構の解明はされていない。

リン酸アルミニウムは中性付近での水溶液からの鉛除去のための吸着剤としての利用可能性はあるものの、高アルカリ性である飛灰に対してリン酸アルミニウムを応用した報告はない。

リン酸、アルミニウムによる、飛灰中の鉛の溶出抑制には、リン酸による難溶性化合物の生成と、アルミニウムによる溶出 pH の低下効果が主に作用していることが考えられる。本学位論文で重金属不溶化剤として用いるリン酸アルミニウム ( $\text{AlPO}_4$ ) は、まさにこのアルミニウム成分とリン酸成分を併せ持つ化合物であり、鉛不溶化に作用する、リン酸成分と鉛の難溶性化合物の形成、および、溶出液の pH 低下効果のふたつの特徴を同時に発揮できるものと期待される。よって、リン酸アルミニウムを新規に合成し、重金属不溶化剤として、鉛に対する不溶化性能に関する検討と、鉛の不溶化メカニズムの解明に関する研究を行った。

## 【引用文献】

- 1) 古川清治, 内保顕, 内田敏仁, 伊藤一郎, 吉田恒行, 上林史朗, 阿部清一, 古角雅行 : リン酸処理した溶融飛灰の重金属の溶出挙動と処理灰中の生成物, 廃棄物学会論文誌, Vol.10, No.5, pp.276-283 (1999)
- 2) Eighmy T., Crannell B., Butler L., Cartledge F., Emery E., Oblas D., Krzanowski J., Eusden J., Shaw E., Francis C. : Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate, Environ. Sci. Technol., 31, pp.3330-3338 (1997)
- 3) Geysena D., Imbrechtsa K., Vandecasteelea C., Jaspersb M., Wautersb G. : Immobilization of lead and zinc in scrubber residues from MSW combustion using soluble phosphates, Waste Management, 24, pp.471-481(2004)
- 4) Sukandar, Padmi T., Tanaka M., Aoyama I., Chemical stabilization of medical waste fly ash using chelating agent and phosphates : Heavy metals and ecotoxicity evaluation : Waste Management, 29, pp.2065-2070 (2009)
- 5) 柿本幸司, 中野靖子, 加藤安彦 : 薬剤添加によるシュレッダーダスト焼却灰・飛灰の重金属類溶出抑制に関する検討, 廃棄物学会論文誌, Vol.13, No.1, pp.41-45 (2002)
- 6) Wu-Jang Huang, Jui-Shih Lo : Synthesis and efficiency of a new chemical fixation agent for stabilizing MSWI fly ash, J. Hazard. Mater., B112, pp.79-86 (2004)
- 7) Naeem A., Mustafa S., Rehana N., Dilara B., Murtaza S. : Selective removal of  $Pb^{2+}$  by  $AlPO_4$ , Environ. Technol., Vol.24, pp.779-785 (2003)



## 第3章 廃棄物からのリン酸アルミニウムの製造と鉛不溶化性能の評価

### 3.1 緒言

無機系重金属不溶化剤を用いた都市ごみ焼却飛灰の不溶化に関する研究では、前章で述べたリン酸化合物やアルミニウム化合物を用いた報告がある。そこで、リン酸成分ならびにアルミニウム成分から成る、試薬のリン酸アルミニウムを用いた予備的な検討を行ったところ、結晶質のリン酸アルミニウムを用いた場合では、鉛不溶化効果がほとんど発現しないことを確認した<sup>1)</sup>。よって、強アルカリ性である飛灰に作用させるリン酸アルミニウムは、強アルカリ条件下で溶解しやすい非晶質のリン酸アルミニウムを合成する必要があると考えた<sup>2)</sup>。非晶質のリン酸アルミニウムの合成方法としては、アルミニウムの EDTA 錯体と過酸化水素水をリン酸水素ナトリウム水溶液に加え、高温で pH を制御して球状粒子を得る合成法が報告されている<sup>3)</sup>。重金属不溶化剤としての利用を想定した場合、アルミニウムおよびリン酸源以外の薬剤を必要とする合成方法、あるいは反応温度制御を必要とする合成方法は、原料コストの増加や、製造設備の複雑化を招き現実的な合成方法ではない。よって、低コストで簡便な合成方法が求められる。さらに、結晶質でない非晶質なリン酸アルミニウムはコロイド状あるいはスラリー状となるため、ろ過分離に時間を要することが問題点として挙げられることから、容易に固液分離が可能なリン酸アルミニウムの合成方法が求められる。

以上の観点から、本章では、アルミニウム成分とリン酸成分を有するリン酸アルミニウムの合成について詳細に述べる。まず、合成原料は、限りある資源を有効利用するために、工業原料に依存せず、未利用の廃棄物を原料に用いることに着目した。リン酸成分を含む廃棄物として鶏ふん焼却灰と廃リン酸、および、アルミニウム成分を含有する廃棄物としてアルミニウム加工工場から排出されるアルミニウム廃液を選択した。これら廃棄物から合成するリン酸アルミニウムは、非晶質のものであることに加えて、製造の工程において作業効率の向上の観点から、固液分離性能の良いリン酸アルミニウムを作成できるような合成方法について詳細に検討した。合成した非晶

質のリン酸アルミニウムは飛灰中の鉛の不溶化剤として用い、鉛不溶化性能を評価し、新規な無機系重金属不溶化剤としての利用可能性について検討した。

## 3.2 実験

### 3.2.1 リン酸アルミニウムの合成原料および焼却飛灰

合成原料に用いた鶏ふん焼却灰は、商用の鶏ふん発電ボイラー施設より提供を受けた焼却灰（南国興産株式会社製，宮崎県）を採用した。年間 10 万トンの鶏ふんを焼却することができる流動床形式の発電ボイラー施設であり，年間 1 万トンの鶏ふん焼却灰が発生している。実験に用いた鶏ふん焼却灰中元素含有量を表 3-1 に示した。鶏ふん焼却灰中にはリンがおよそ 8.7%含まれ，下水汚泥焼却灰とほぼ同等のリン含有量であり，低品位のリン鉱石（10%）に匹敵するリン含有量を有する。また，鶏ふん焼却灰は生体由来であるため，下水汚泥焼却灰と比べ，重金属含有量も少ないことから，リンのリサイクル資源として有望である。廃リン酸は液晶製造プロセスにおけるエッチング工程から排出された，リン酸（65%），硝酸（8%），酢酸（2%）で構成されるリン酸を主成分とする混酸を用いた。アルミニウム液は，アルミニウム加工工場の廃液（比重 1.27）を想定し，アルミニウムを 5%含有し 15%水酸化ナトリウム濃度になるよう，水酸化アルミニウム（和光純薬工業試薬特級）を，水酸化ナトリウム水溶液に入れ，95℃で加熱攪拌しながら溶解した。室温まで放冷後ろ過し，模擬アルミニウム廃液を調製した。これをアルミニウム液と呼ぶ。

鉛溶出試験に用いた飛灰は，焼却能力 150t/24h の全連式ストーカ炉，乾式排ガス処理を行っている都市ごみ焼却場の，バグフィルター集塵飛灰を用いた。化学組成を表 3-2 に示す。飛灰の化学組成は波長分散型蛍光 X 線装置 (PANalytical 社製 Axios) を用いて測定した。乾式排ガス処理に消石灰を使用していることから CaO が 29%と高く，また鉛を酸化鉛 (PbO) 換算でおよそ 0.2%含有している飛灰であった。

表 3-1 鶏ふん焼却灰および下水汚泥焼却灰の元素含有量 (mg/kg)

| 元素 | 鶏ふん焼却灰 <sup>a)</sup> | 下水汚泥焼却灰 <sup>b)</sup> |
|----|----------------------|-----------------------|
| Al | 3,200                | 68,600                |
| Ca | 210,000              | 90,300                |
| Cu | 310                  | 2,510                 |
| Fe | 4,580                | 63,500                |
| K  | 158,000              | 19,000                |
| Mg | 40,300               | 23,000                |
| Na | 21,600               | 8,600                 |
| P  | 87,200               | 88,800                |
| Pb | <50 <sup>c)</sup>    | 315                   |
| Zn | 1,480                | 6,460                 |

<sup>a)</sup> 3 試料の平均値

<sup>b)</sup> 文献 4 中の下水汚泥焼却灰の平均値

<sup>c)</sup> 定量限界値未満

表 3-2 飛灰の化学組成 (%)

| ig. loss | CaO  | Cl   | SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZnO | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | PbO |
|----------|------|------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|-------------------------------|------------------|-----|
| 8.5      | 29.0 | 26.0 | 13.0             | 9.8               | 5.5              | 3.9             | 1.6                            | 1.0 | 0.5                            | 0.5 | 0.3                           | 0.3              | 0.2 |

### 3.2.2 リン酸アルミニウム合成実験

リン酸アルミニウムはリン酸を含有する酸性溶液と、アルミニウムを含有するアルカリ水溶液の中和反応により合成した。リン酸源として鶏ふん焼却灰を用いる場合は、鶏ふん焼却灰中のリンを溶出させるために酸による溶出を行い、溶出条件の詳細な検討を行った。リン溶出に用いる酸には、カルシウム成分を硫酸カルシウム(セッコウ)として除去できる硫酸を選択した。鶏ふん焼却灰に対して所定の液固比(L/S)と、溶出pHが1となるように蒸留水と濃硫酸を加え、マグネチックスターラーで1時間攪拌後、ろ紙(5B種, ADVANTEC社製)で吸引ろ過を行った。得られたこのろ液をリン溶出液、および、溶出時のpHを溶出pHと呼ぶ。リン溶出液のL/Sは5, 4, 3とし、比較のため、L/S=5では溶出pHを1.5としたリン溶出液も作成した。廃リン酸を用いる場合は、廃リン酸に対して4倍量の蒸留水で希釈した後、硫酸を加え酸性度を調整し、廃リン酸水溶液を調製した。

リン溶出液あるいは廃リン酸水溶液200mLをビーカーに取り、マグネチックスターラーで攪拌しながら、所定のpHとなるようにアルミニウム液を滴下し、その後室温で沈殿の収量が一定となる1時間で反応させた後、反応液のpHを測定した。ろ紙(1種, ADVANTEC社製)を用いて吸引ろ過し、105°Cで24時間乾燥させ白色粉体を得た。これを合成リン酸アルミニウムと呼ぶ。リン酸アルミニウムを合成する際のpHを合成pHと呼び、鶏ふん焼却灰を用いたリン溶出液からの合成pHは3, 4, 5, 6を検討した。また廃リン酸水溶液を用いた場合はpH3で合成した。

### 3.2.3 ろ過性評価方法

鶏ふん焼却灰を原料に、異なるpHで合成したリン酸アルミニウムのろ過性を検討するために吸光度を用いた濁度による評価を行った。リン溶出L/S=5, 溶出pH1, 合成pH3, 4, 5, 6に調整したろ過前の合成リン酸アルミニウム溶液を0.5mL取り、蒸留水50mLと共にスクリー管瓶に入れ、よく混合した。30分静置後、上澄みを1cmセルにとり、吸光光度計(HITACHI U-1800)を用い660nmの吸光度を測定してこれを

濁度とした。また、ろ過により回収した合成物の乾燥重量をリン溶出液量と添加アルミニウム溶液量の合計量で除して反応溶液中の固形物濃度を求めた。さらに、スクリー管瓶中の溶液の固形物濃度は、反応液を 101 倍に希釈していることから、固形物濃度を希釈倍率で補正して求めた。これを補正濃度と呼ぶ。濁度を補正濃度で除して補正したものを補正濁度と定義した。

ろ過は、反応液を、ろ紙（1 種、ADVANTEC 社製）と直径 110mm のブフナー漏斗を用いて吸引ろ過し、ろ過時間を測定した。ろ過時間はろ過開始から固形物に液体がなくなるまでとした。吸引圧力はろ過中 0.06MPa でほぼ一定であった。また、ろ過時間を固形物重量で除して表したものを相対ろ過時間とした。

### 3.2.4 沈降実験

鶏ふん焼却灰を原料に、異なる pH で合成したリン酸アルミニウムの沈降性と、合成 pH との関係を検討するために沈降実験を行った。実験は、スターラーで均一に攪拌した状態で、ホールピペットで測り取った合成液 25ml を、100ml のメスシリンダーに投入し、蒸留水 75ml を加えゴム栓で密栓し、上下に十分に振とうして懸濁液を分散させた。メスシリンダーを静置した後、時間毎に固液界面の高さを測定した。沈降速度は「沈降曲線の初期接線の傾き＝沈降速度（cm/分）」と定義し沈降速度を定量化し、合成 pH と沈降速度の関係を考察した。

### 3.2.5 不溶化物作成方法と溶出試験

作成したリン酸アルミニウムを用いて飛灰の鉛不溶化試験を行った。鉛の不溶化試験に用いた合成リン酸アルミニウムは、リン溶出 L/S=5、溶出 pH1 のリン溶出液に、合成 pH3, 4, 5 になるようアルミニウム液を加え作成したもの（試料名：合成 pH3, 合成 pH4, 合成 pH5）、および廃リン酸から合成したリン酸アルミニウム（試料名：WAP）を用いた。飛灰 40g に所定量の合成リン酸アルミニウムを加え、均一混合した後、混合物に対して 46%の蒸留水をビュレットにより加え、ヘラを用いて混練し、直径約

3mm の粒状にした後、袋に入れ、焼却場の実態を想定して 24 時間養生後、1 日風乾し処理物を作成した。比較のために市販の試薬リン酸アルミニウム (和光純薬工業社製) を用いて同様に処理物を作成し、溶出試験に供した。溶出試験は環境庁告示第 13 号法に準じて、ポリ瓶に、作成した処理物 50g と、その 10 倍量の蒸留水を加え、室温で 6 時間振とうさせ溶出させた。ただし、 $0.45\ \mu\text{m}$  のメンブランフィルターで液をろ過し、測定液を得た。測定は 3 回行い、3 回の平均値を測定値とした。

### 3.2.6 分析方法

合成リン酸アルミニウム、試薬リン酸アルミニウム、鶏ふん焼却灰、飛灰の含有量分析の固体試料前処理方法は、各々の 0.2g を量り取り、蒸留水 50ml、濃硝酸 5ml、過塩素酸 2ml を加え加熱した液を、室温まで放冷後 GF/B のガラス繊維ろ紙を用いてろ過し前処理液を得た。リン溶出液、アルミニウム液、リン酸アルミニウム合成時のろ液、酸分解液はシーケンシャル形プラズマ誘導発光分析装置 (SHIMADZU, ICP-8100) を用いて P, Al, Ca, Na, K, Mg, Fe, Zn, Cu を分析した。ただし、溶出試験で得られた溶出液中の鉛濃度はフレイムレス吸光光度計 (HITACH, Z-2000) により分析した。粉体の分析は X 線粉末回折装置 (Rigaku, RINT-2000) で行った。試薬のリン酸アルミニウムおよび合成した化合物は非晶質でありハローピークを示し化合物の同定ができないことから、合成物を  $800^{\circ}\text{C}$  で 1 時間焼成し結晶化させたものを用いた。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 ろ過性評価

鶏ふん焼却灰からリンを溶出させたリン溶出液 (L/S=5, 溶出 pH1) をリン源に、合成 pH をそれぞれ、3, 4, 5, 6 (実測値は 2.71, 3.82, 4.76, 6.05) で合成した場合の、反応液の補正濁度と相対ろ過時間との関係を図 3-1 に示す。相対ろ過時間は、補正濁度の増加と共に増加し、特に補正濁度 0.473 から 0.485 の間で大きく増加した。実際のろ過のしやすさから相対ろ過時間は 0.15 (分/g) 以下が望ましく、相対ろ過

時間 0.15 (分/g) 以下を満足する補正濁度はおよそ 0.47((-)/(g/L)) 以下であった。また、実際のプロセス制御の指標としては合成 pH を用いるので、この補正濁度 0.47((-)/(g/L)) 以下を満足する合成 pH を求めるために、合成 pH と補正濁度の関係を調べた (図 3-2)。合成 pH の上昇に伴い、補正濁度も増加する傾向がみられ、本実験条件の場合、合成 pH を概ね 5 以下に制御することで、補正濁度 0.47((-)/(g/L)) 以下にすることができ、ろ過性の良好なリン酸アルミニウムを合成できた。この結果より、廃リン酸を原料とした合成では pH3 で合成を行い、固液分離の容易なリン酸アルミニウムを作製した。

### 3.3.2 合成 pH と沈降速度との関係

沈降実験における、懸濁部と上澄部の界面の経時的な変化を測定した沈降曲線を図 3-3 に示す。合成物の沈降の速さは pH=3.01 で合成したものが速く、次いで pH=5.52, pH=6.69 の順となった。合成 pH と補正沈降速度との関係を図 3-4 に示す。合成 pH が低くなるに伴って、補正沈降速度が速くなる傾向が確認された。以下にストークスの式を示す。

$$v = \frac{\gamma_s - \gamma_w}{18\eta} d^2 g \quad (\text{ストークスの式})$$

ここで、 $v$  : 粒子の沈降速度 (m/s),  $d$  : 粒子径 (m),  $g$  : 重力加速度 ( $\text{m/s}^2$ ),  $\gamma_s$  : 粒子の密度 ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\gamma_w$  : 溶媒の密度 ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\eta$  : 溶媒の粘性 ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) である。本実験条件は、粒子が相互に凝集する性質を持たないような、懸濁液の濃度が薄い条件であり、粒子の密度、溶媒の密度、溶媒の粘性は一定と仮定できることから、ストークスの式より、沈降速度は粒子径の二乗に比例して速くなる<sup>5, 6)</sup>。よって、合成時の pH が低い条件で合成した場合、合成 pH が高い条件に比べ、粒子の大きな合成物が合成されたため、ろ過性に優れたリン酸アルミニウムの合成が可能となったものと考えられた。

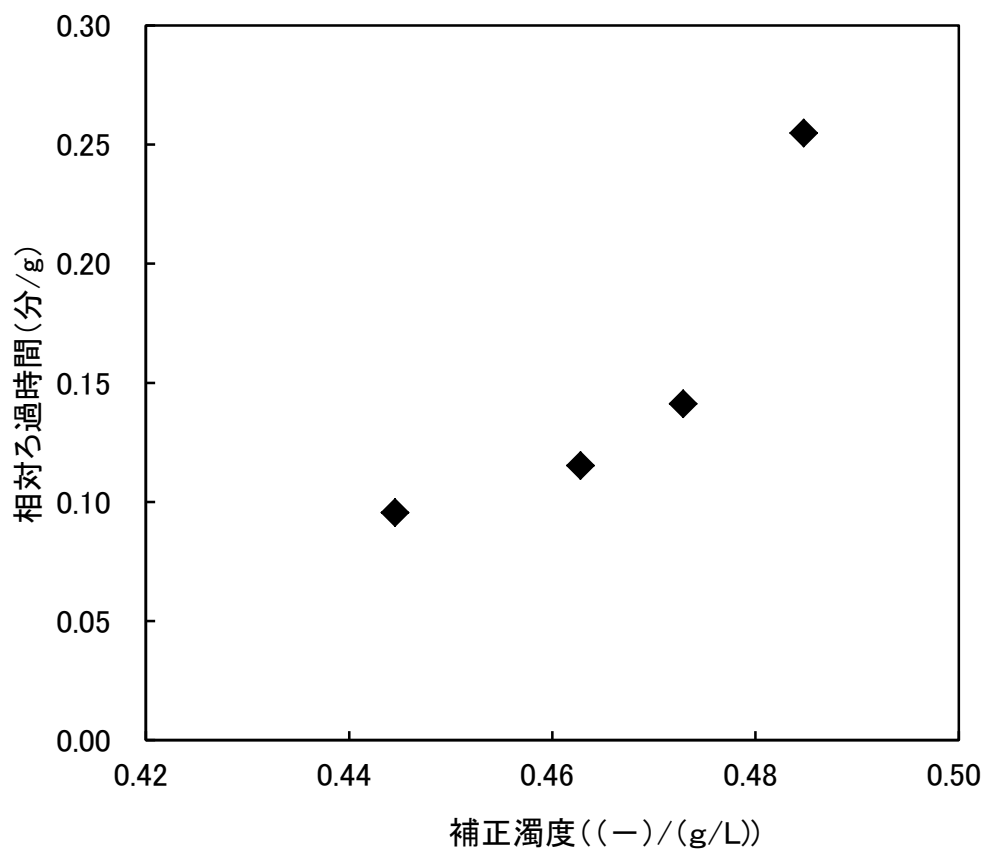


図 3-1 鶏ふん焼却灰を原料に合成したリン酸アルミニウムの補正濁度と相対ろ過時間との関係



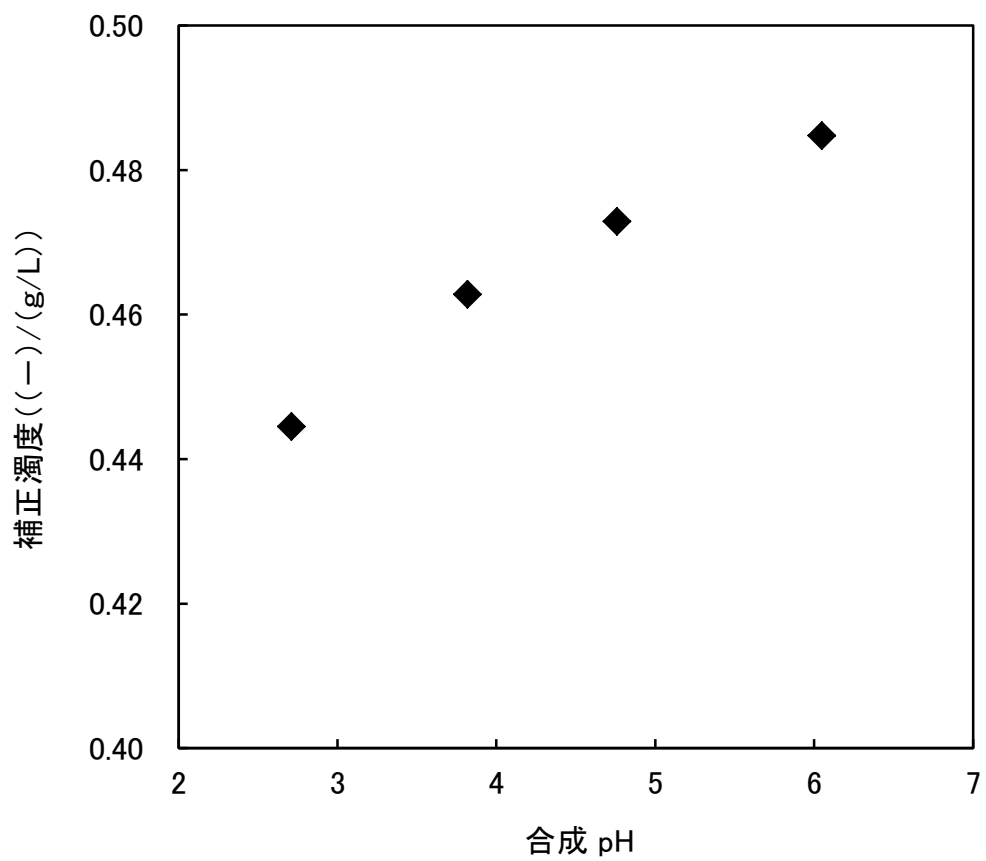


図 3-2 合成 pH が補正濁度に及ぼす影響 (鶏ふん焼却灰を原料)

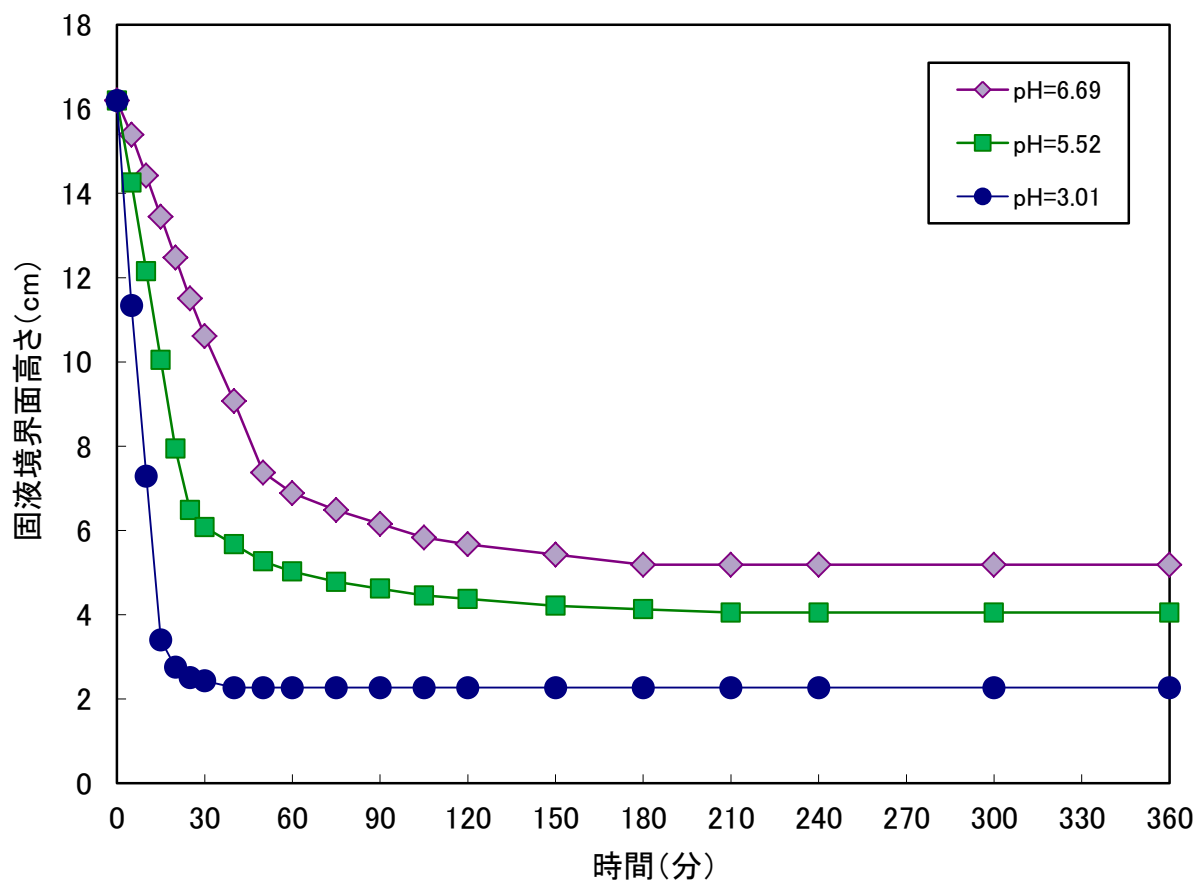


図 3-3 沈降曲線

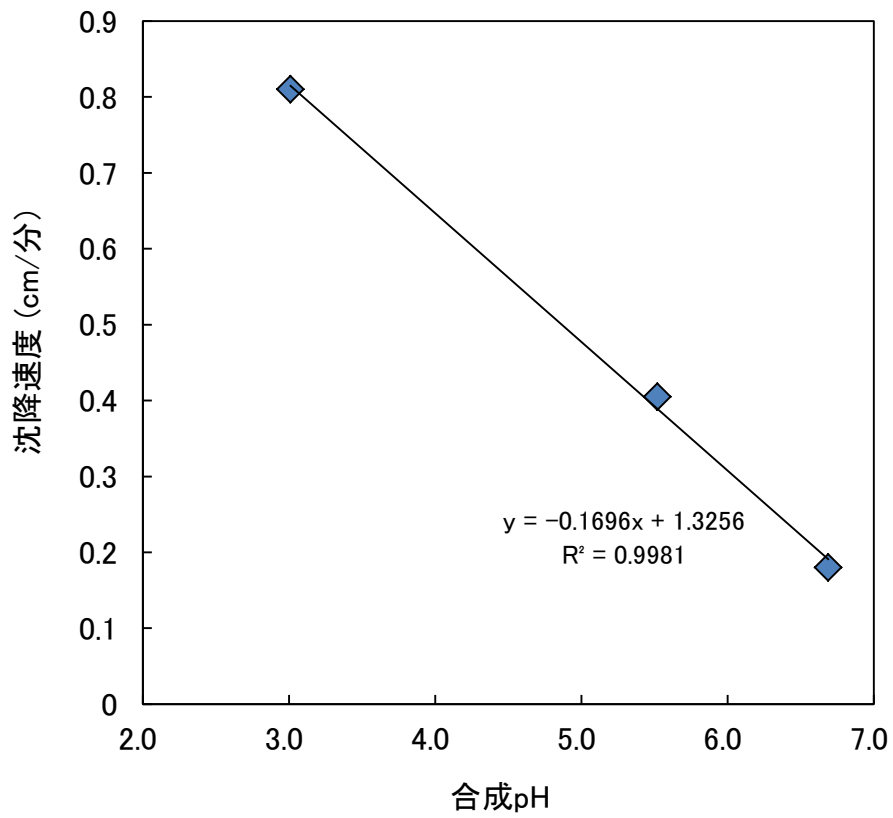


図 3-4 合成 pH と沈降速度との関係

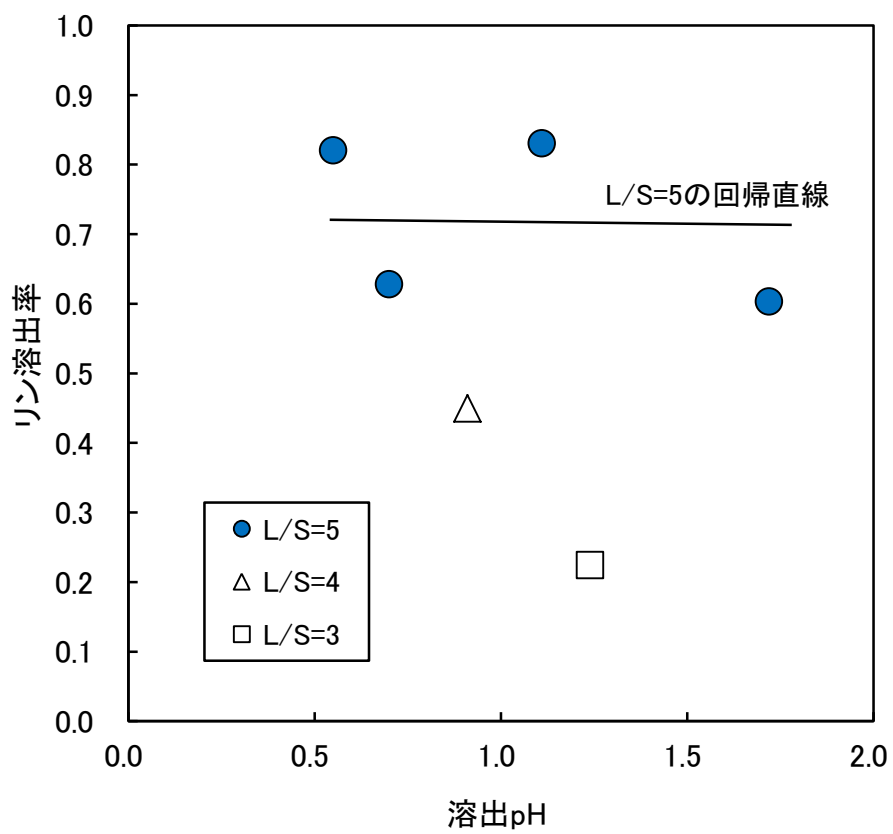


図 3-5 各溶出 pH における鶏ふん焼却灰からのリン溶出率

### 3.3.3 合成条件評価

鶏ふん焼却灰を原料に用いる場合、リン酸成分を多く溶出させることが重要であることから、リン溶出率について検討した。鶏ふん焼却灰を硫酸で処理した場合の溶出 pH とリン溶出率の関係を図 3-5 に示す。L/S=4, 3 において目標の溶出 pH を 1 に調整したが、最終的な溶出 pH は 0.91 および 1.24 となった。L/S=5 については、溶出 pH の影響を調べるため目標 pH を 0.5 から 1.5 の範囲で調整した。図中の直線は L/S=5 における溶出 pH と溶出率の回帰直線である。溶出 pH が 1 付近 ( $1.0 \pm 0.3$ ) において、L/S の違いによるリン溶出率を見ると、L/S=4, 3 の場合リン溶出率は 0.5 を下回る低い溶出率となった一方で、L/S=5 の場合では 0.6 以上のリン溶出率が得られ、L/S が大きくなるに伴いリン溶出率も上昇した。リン溶出率が 0.6 以上を示した L/S=5 において、溶出 pH 範囲を 0.5 から 1.5 程度に変化させた場合、リン溶出率に変動はあるものの、L/S=4, 3 の場合のようにリン溶出率が 0.5 を下回ることはなく、0.6 以上のリン溶出率を維持した。よって、溶出 pH 範囲が 0.5 から 1.5 程度の強酸性領域において、リン溶出率の向上に与える影響は、率溶出 pH よりも L/S の寄与が大きいことが示された。

### 3.3.4 鶏ふん焼却灰基準のリン回収率

図 3-6 にリン溶出液中のリンを 100 とした時の合成リン酸アルミニウムとしての合成 pH とリン回収率の関係を示す。なお、回収率が 1.0 を越えるデータがあるが、これは測定誤差である。合成 pH が高くなるにつれてリン回収率が増加した。溶出 pH の低い条件(溶出 pH 0.70, 0.91)では、いずれの合成 pH においてもリンはほぼ回収できたが、溶出 pH の高い条件(溶出 pH 1.24, 1.72)の場合ではリン回収率は低かった。この理由として、合成の際、アルミニウム含有アルカリ溶液で pH を調整しているため、溶出 pH が異なれば、添加されるアルミニウムの量が異なることから、溶出 pH が高い場合リンに対して供給されるアルミニウムが不足していることが予想された。これを確認するために、反応に用いた溶液中のリンとアルミニウムのモル比(A1/P)の関係を求め

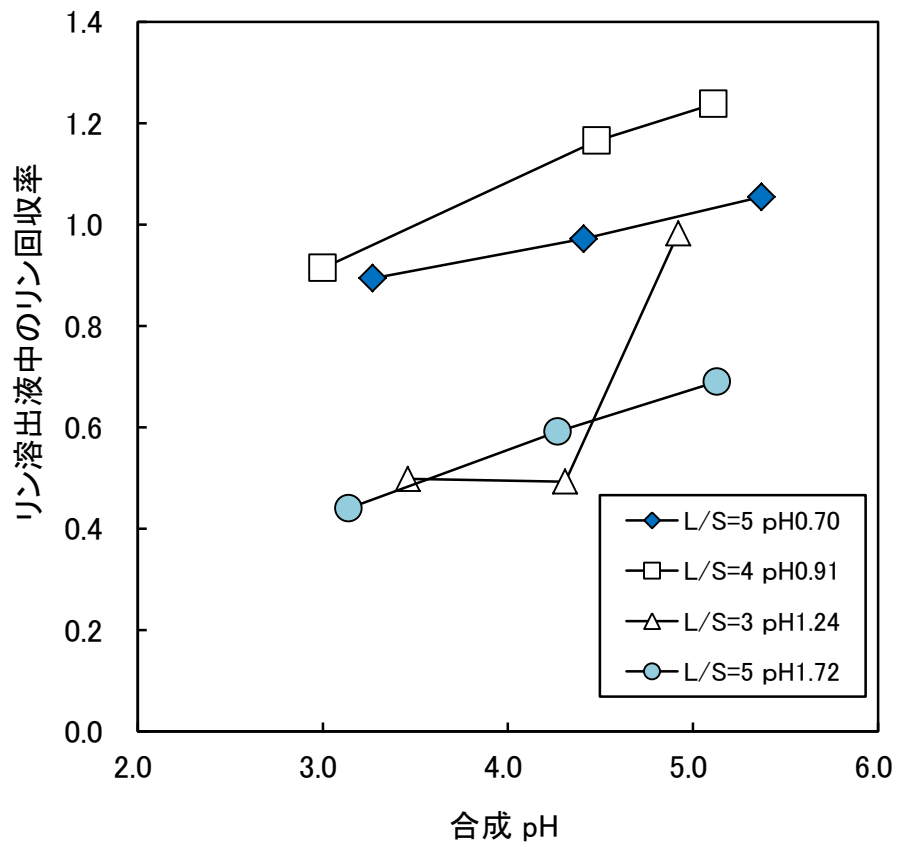


図 3-6 各合成 pH におけるリン溶出液からのリン回収率

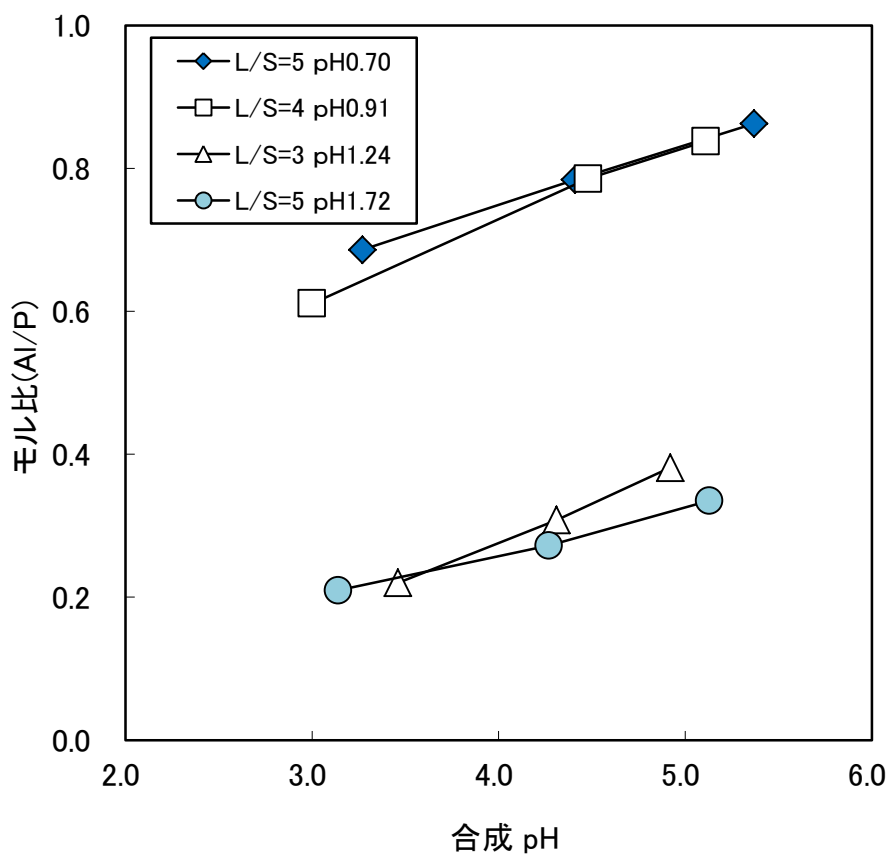


図 3-7 リン溶出液を用いた合成 pH と反応液中の Al/P との関係

た (図 3-7)。どのリン溶出液においても、合成 pH の増加、すなわちアルミニウム添加量の増加とともに Al/P は増加するが、溶出 pH の高い条件 (溶出 pH 1.24, 1.72) では Al/P が 0.4 以下となり、リンに対してアルミニウムが不足していた一方で、溶出 pH の低い条件 (溶出 pH 0.70, 0.91) では、Al/P が 0.6 以上であった。すなわち溶出 pH の高い条件では、酸が少ないために、反応に十分なアルミニウムが供給される前に所定の合成 pH に達してしまっただけのため、リンの回収率が低かったと言えた。それに対して溶出 pH が低い条件では、所定の合成 pH に調整するためにより多くのアルミニウム溶液を加えることができ、反応に十分なアルミニウムが供給されリン回収率が高くなった。図 3-6 より、Al/P が 0.6 以上でリン溶出液からのリン回収率が 90% 以上であることから、適切なリン溶出には Al/P は 0.6 以上が必要であることが示された。また、焼却灰からのリン溶出率の観点からは L/S は高い方が好ましいが、L/S=5 であっても pH が高いと前述のように反応に十分なアルミニウムが供給されないことから、L/S が高く、pH が低いリン溶出条件が最適である。

次に、鶏ふん焼却灰中のリンを基準とした合成物への合成 pH とリンの回収率の関係を図 3-8 に示す。合成 pH の増加と共にリン回収率も増加した。最も高いリンの回収条件は、L/S=5、溶出 pH 0.70 の溶出条件であり、リン回収率はおよそ 60% であった。次いで、L/S=4、溶出 pH 0.91 の溶出条件の場合が高かった。この二つの溶出条件の差は、図 3-5、図 3-6 より、リン溶出液からのリン回収率よりも、焼却灰からのリン溶出率の影響であることが分かる。これら以外のリン溶出条件では、焼却灰からのリン溶出率が低い、あるいはリン溶出液からのリン回収率が低いため、焼却灰基準のリン回収率が低くなった。

合成物中のリン、アルミニウムの含有量を図 3-9 および図 3-10 に示す。合成物中のリンおよびアルミニウム含有量はそれぞれ、110,000~160,000 mg/kg、66,000~120,000mg/kg の範囲にあり、合成 pH の上昇と共に減少する傾向が見られた。リン酸アルミニウム以外に不純物が生成するためと考えられる。合成物中の Al/P を図 3-11 に示す。L/S=5、溶出 pH 0.70、ならびに、L/S=4、溶出 pH 0.91 から合成したものは、



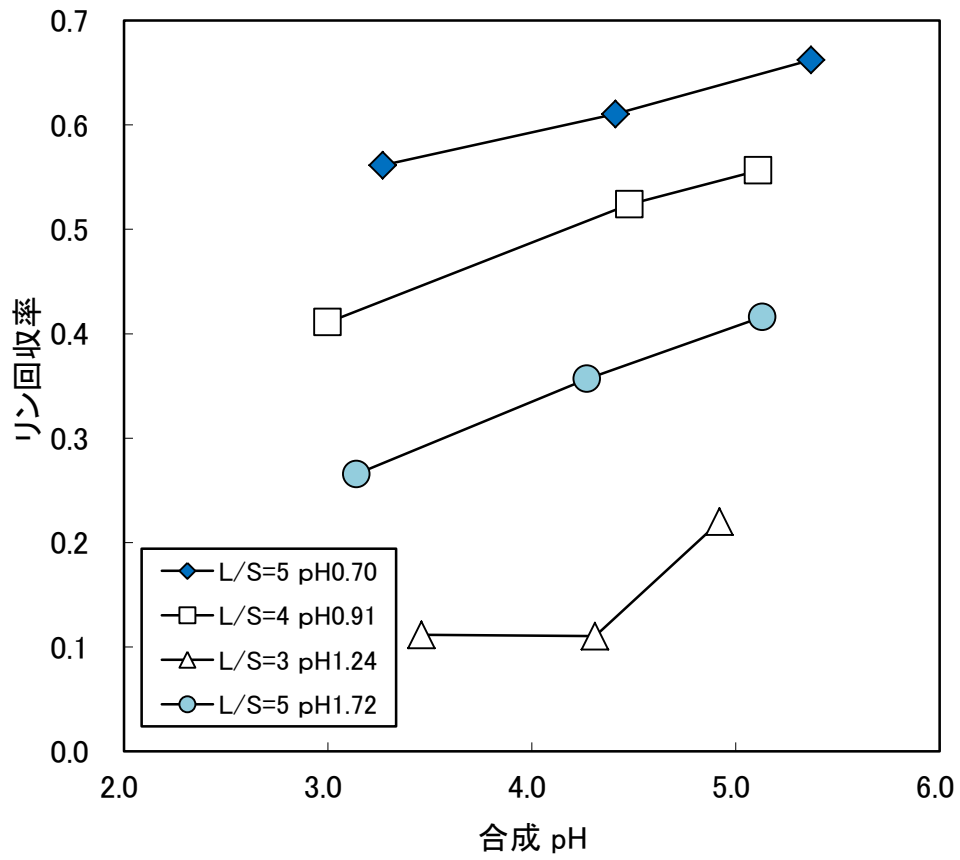


図 3-8 鶏ふん焼却灰からのリン回収率

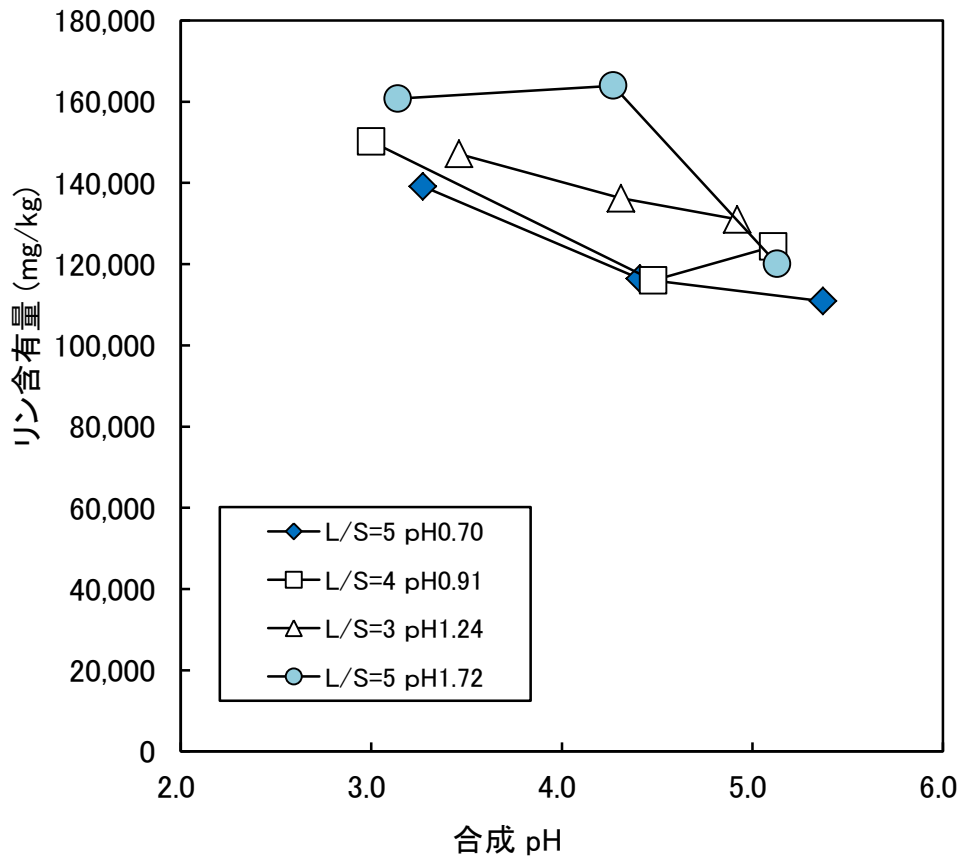


図 3-9 リン溶出液を原料に合成した化合物中のリン含有量

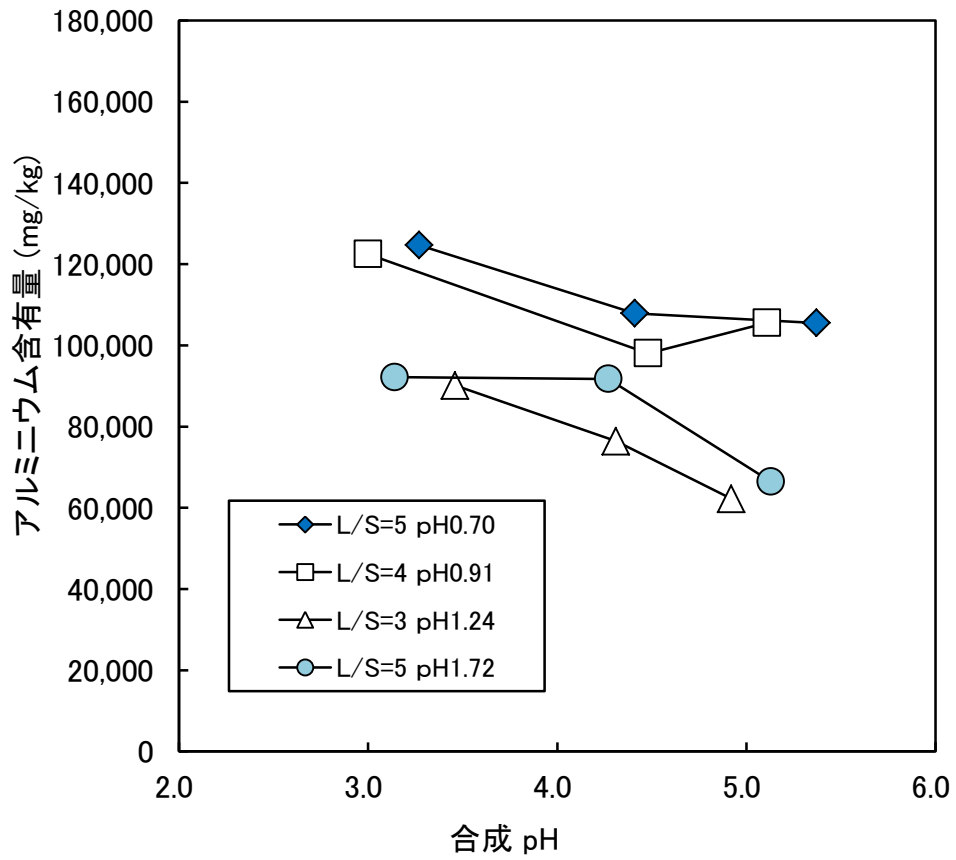


図 3-10 リン溶出液を原料に合成した化合物中のアルミニウム含有量

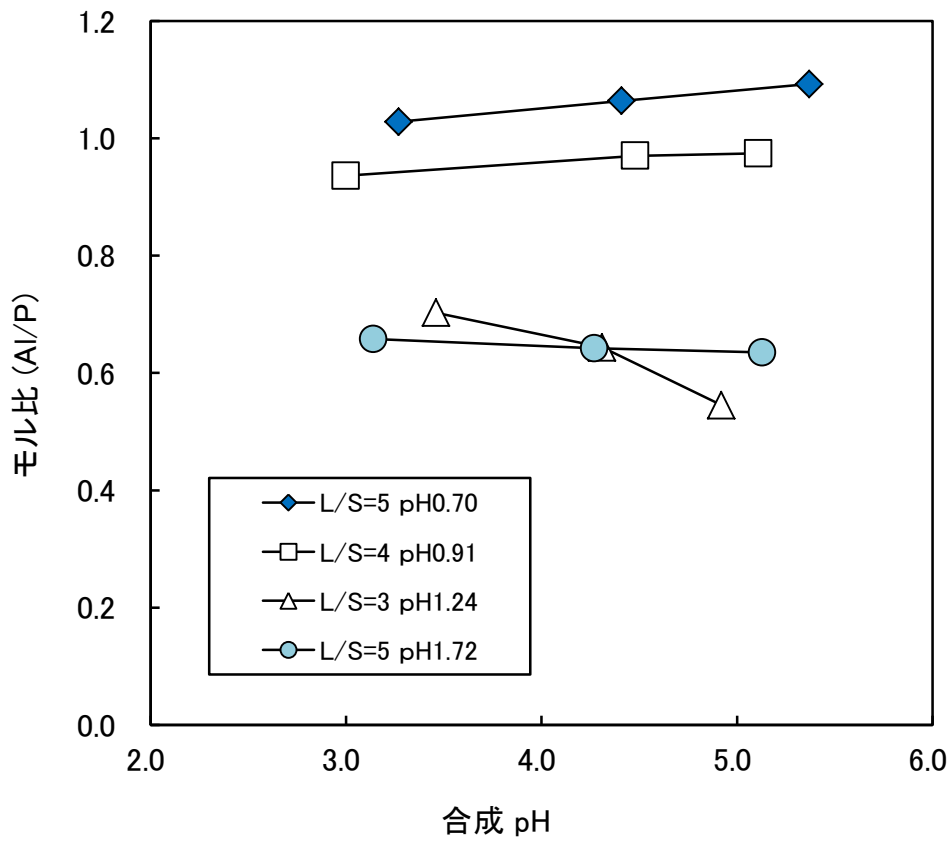


図 3-11 リン溶出液を原料に合成した化合物の P に対する Al のモル比

その合成 pH(3~5)によらずリンとアルミニウムのモル比がほぼ 1 対 1 であり、リン酸アルミニウムが生成しているものと考えられる。3.3.4 で述べるように XRD 分析からその生成を確認した。リン酸アルミニウムを合成するためには、溶出 pH が 1 であり、L/S=4, L/S=5 であるような、溶出 pH が低く L/S が高いリン溶出液が適していた。

廃リン酸の場合、溶出作業を経ることなく、その溶液の pH は 1 以下であり、リン酸濃度も鶏ふん焼却灰のおよそ 4 倍程度と高いことから、リン酸アルミニウムの合成原料として最適な廃棄物由来のリン酸源であるといえる。

### 3.3.5 合成物の同定

図 3-12 に L/S=5, 溶出 pH 1 のリン溶出液を用い、合成 pH3, 4, 5 で合成したリン酸アルミニウムと廃リン酸から合成したリン酸アルミニウム (WAP) および、比較のため、試薬のリン酸アルミニウムの XRD 分析の結果を示す。いずれの試料においてリン酸アルミニウムのピークを確認した。また、鶏ふん焼却灰由来および廃リン酸由来のリン酸アルミニウムでは不純物のピークも確認され、鶏ふん焼却灰由来のリン酸アルミニウムでは合成 pH の増加とともに不純物のピークがリン酸アルミニウムのピークよりも大きくなり、合成 pH の増加に伴い不純物の含有量が増加することが示された。WAP は、鶏ふん焼却灰由来のリン酸アルミニウムに比べて不純物のピークは少なく、リン酸アルミニウムのピークが主であった。

表 3-3 にそれぞれの化合物の成分組成を示す。鶏ふん焼却灰由来のリン酸アルミニウムでは、合成 pH の増加とともに Ca, K, Mg, Na が増加しており、アルカリ金属・アルカリ土類金属が不純物として含有されていた。WAP および試薬のリン酸アルミニウムは Na の含有量も高かった。試薬に不純物としてリン酸ナトリウムを含むと記載されていることから、Na はリン酸ナトリウムとして存在していると考えられる。Al と P のモル比がリン酸アルミニウムの組成比である 1 に非常に近いこと、またリンおよびアルミニウム以外の元素含有量が少ないことから、リン酸アルミニウムが合成物に含まれる主要な物質であると推測される。

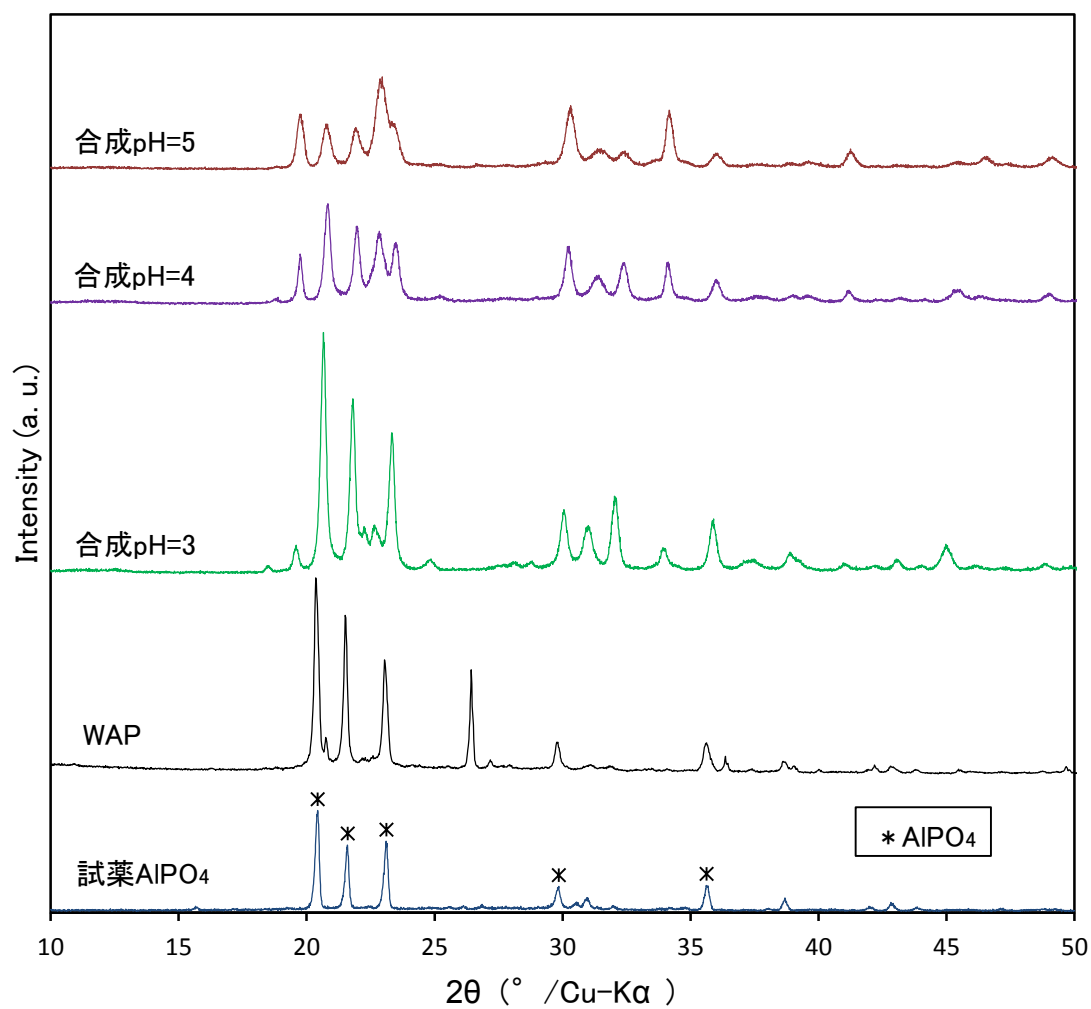


図 3-12 鶏ふん焼却灰および廃リン酸から合成したリン酸アルミニウムと試薬のリン酸アルミニウムの X 線回折の比較

表 3-3 合成した化合物と試薬のリン酸アルミニウムの元素含有量 (mg/kg)

| 名称    | 合成 pH3  | 合成 pH4  | 合成 pH5  | WAP     | AlPO <sub>4</sub>    |
|-------|---------|---------|---------|---------|----------------------|
| リン酸源  | 鶏ふん焼却灰  | 鶏ふん焼却灰  | 鶏ふん焼却灰  | 廃リン酸    | 試薬 AlPO <sub>4</sub> |
| 合成 pH | 3.0     | 4.0     | 5.0     | 3.0     | -                    |
| Al    | 125,000 | 108,000 | 106,000 | 158,000 | 137,000              |
| Ca    | 902     | 1,890   | 3,050   | <50     | 726                  |
| Cu    | 227     | 514     | 476     | <50     | <50                  |
| Fe    | 8,460   | 6,410   | 5,780   | 83      | 68                   |
| K     | 78,700  | 87,500  | 90,000  | 224     | 205                  |
| Mg    | 9,730   | 15,900  | 22,000  | <50     | <50                  |
| Na    | 25,000  | 38,800  | 46,900  | 69,100  | 84,500               |
| P     | 139,000 | 116,000 | 111,000 | 153,000 | 193,000              |
| Pb    | <50     | <50     | <50     | <50     | <50                  |
| Zn    | 1,100   | 2,170   | 1,970   | <50     | 1,750                |

### 3.3.6 鉛不溶化効果

表 3-3 に示した 5 つの化合物を重金属不溶化剤として用い、飛灰中の鉛を不溶化させ、環境庁告示第 13 号法に従って不溶化物の溶出試験を行った溶出液 pH の結果を図 3-13 に示す。重金属不溶化剤（薬剤）の添加率の増加に伴い、溶出 pH は低下した。飛灰のみの pH13.4 から、鶏ふん焼却灰由来の合成リン酸アルミニウム添加の場合 pH12 まで、市販リン酸アルミニウムの場合は pH10.7 まで減少した。廃リン酸由来の WAP では添加率 0% で pH12.3 であったが、10.9 まで低下した。アルミニウムとアルカリ性である消石灰が反応し、高 pH から低 pH 側に飛灰の pH が変化することが、両性金属である鉛を不溶化させる理由のひとつと考えられる。

図 3-14 に薬剤添加率と溶出液の鉛濃度の関係を示す。飛灰のみの鉛溶出濃度は 44.4mg/L であり、添加率の増加に伴い溶出濃度が低下した。添加率 20% では不溶化物からの鉛溶出濃度は合成 pH5 が最も低く、pH4, 3 の順番で高くなった。添加率 20% のときの鉛溶出濃度は合成 pH5 と合成 pH4 がそれぞれ 0.26, 0.27mg/L となり、埋立基準 0.3mg/L 以下を満足した。また、市販リン酸アルミニウムは、添加率 15% で 0.001mg/L 以下となり、鶏ふん焼却灰を原料に合成したリン酸アルミニウムより少ない添加率で鉛溶出基準を満足し、鉛不溶化性能が高かった。廃リン酸由来の WAP は市販リン酸アルミニウムとほぼ同等の高い鉛溶出抑制効果を示した。埋立基準を満たした添加率は、合成 pH5 と合成 pH4 が 20% の添加率、WAP と市販リン酸アルミニウムは 15% の添加率となった。WAP は合成 pH5 と合成 pH4 に比べ 5% も低い添加率で埋立基準を満足することから、埋立処分量の軽減に寄与できるものと考えられる。

表 3-3 に示すように、それぞれのリン酸アルミニウムはリン含有量が異なることから、飛灰あたりのリン添加率と鉛溶出濃度との関係を検討した。結果を図 3-15 に示す。飛灰あたりのリン添加率で比較すると、合成物も市販品も約 2% のリン添加率で鉛溶出基準値を満足した。合成 pH5 で合成したリン酸アルミニウムはリン添加率あたりの鉛溶出量が市販品よりも少なく、鶏ふん焼却灰を原料としたリン酸アルミニウムが市販のリン酸アルミニウム試薬と遜色のない鉛不溶化効果を有することが確認さ



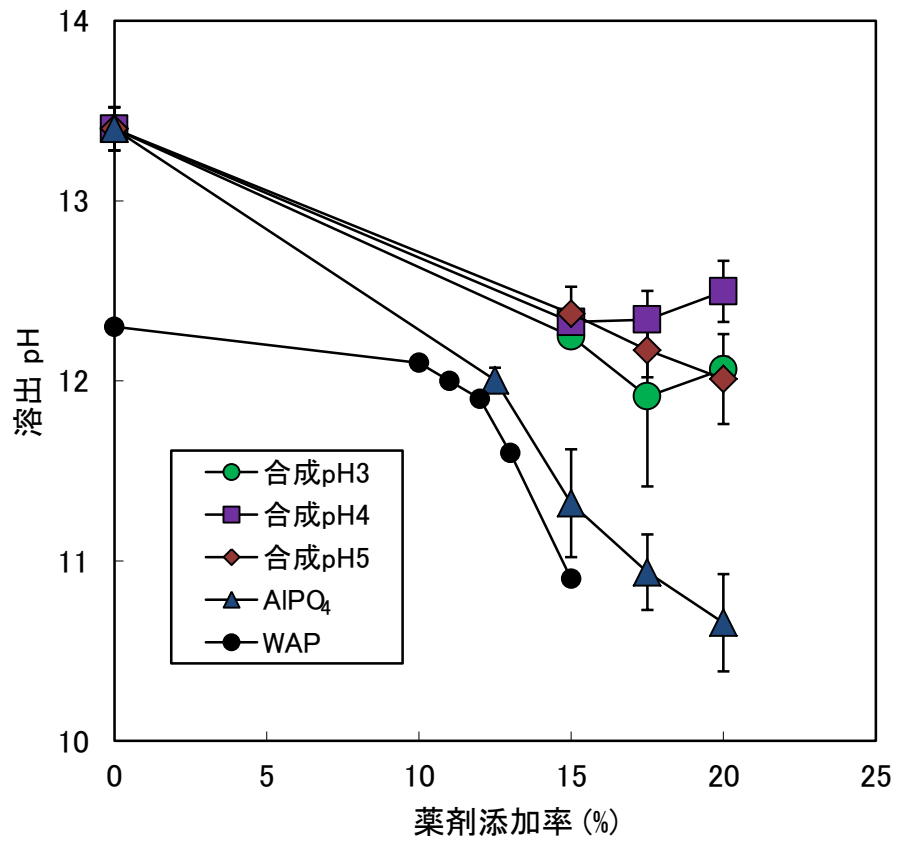


図 3-13 薬剤添加率と溶出 pH との関係

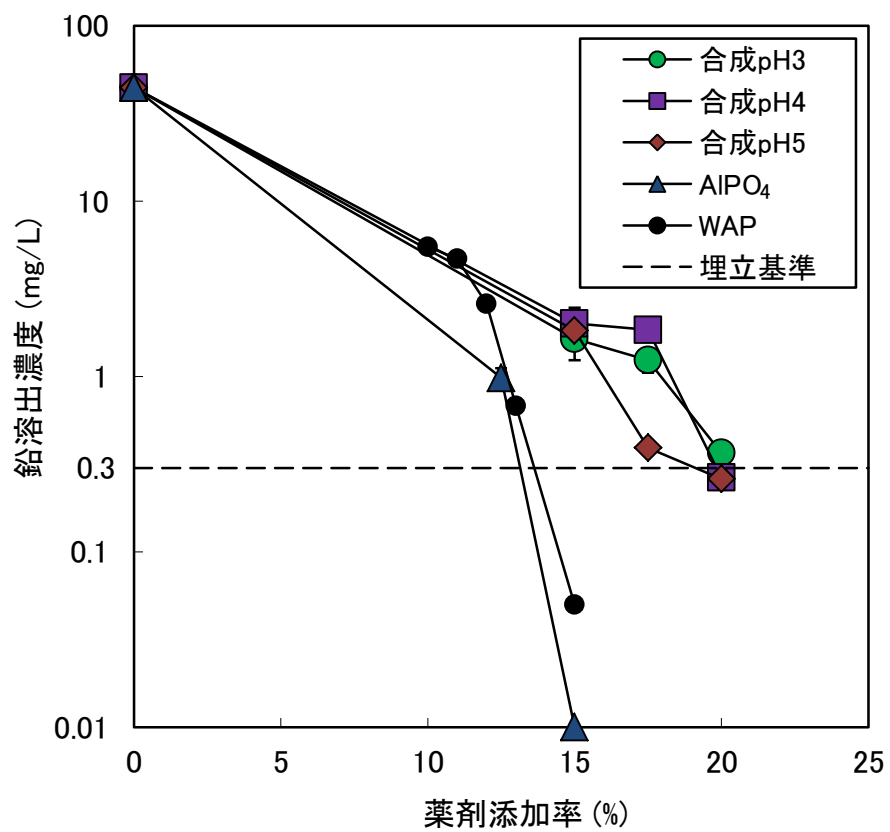


図 3-14 薬剤添加率と鉛溶出濃度との関係

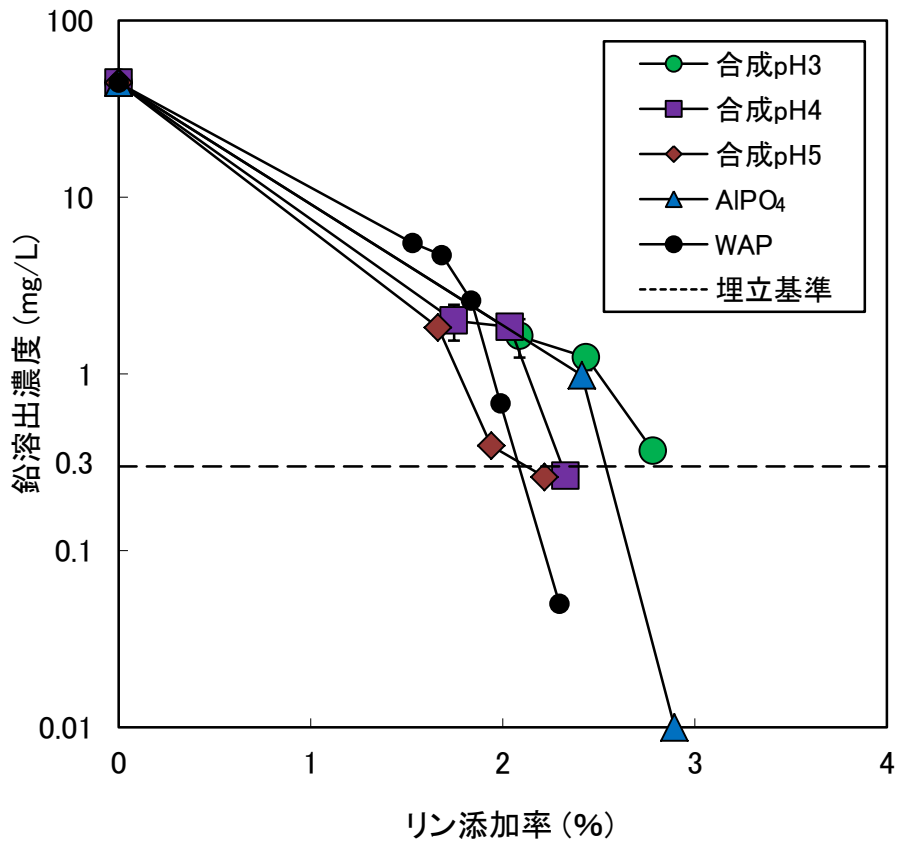


図 3-15 リン添加率と鉛溶出濃度

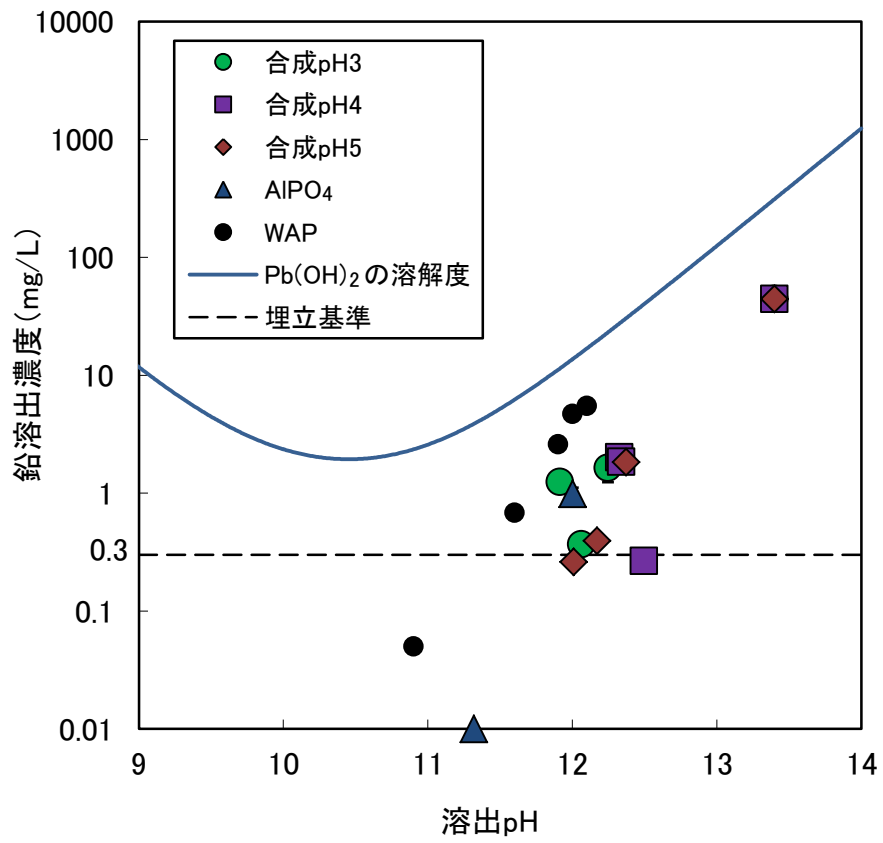


図 3-16 溶出 pH と鉛溶出濃度

れた。このことから、不純物を含まないような合成方法や洗浄により合成物中のリン含有量を増加させることができれば、鉛の不溶化性能を高めることが可能になると考えられる。鉛不溶化性能の向上は添加量を少なくできることから最終埋立処分量を軽減できるため望ましい。

さらに、溶出 pH と鉛溶出濃度との関係を検討した。結果を図 3-16 に示す。図中には、鉛の逐次安定度定数と  $K_{sp}$  値より算出した鉛の溶解度曲線を示した<sup>7)</sup>。薬剤無添加の飛灰の pH は 13.4 であったが、薬剤を添加したことで pH が低下し、溶解性の鉛が溶解度の低い  $Pb(OH)_2$  へ変化したことで、鉛溶出濃度が減少したものと考えられる。溶解度曲線において、pH12 では 14mg/L、pH11 では 3mg/L の鉛溶出濃度があることから、pH 低下だけでは埋立溶出基準 0.3mg/L を満足することは難しいと考えられる。鉛の溶解曲線より鉛溶出量が下回っている理由として、アルミニウムの pH 低減の効果に加え、リン酸イオンが鉛と反応し不溶性の化合物を形成したため、鉛溶出濃度を鉛の溶解度以下に減少させたと考えられる。合成 pH5 と合成 pH4 のリン酸アルミニウムでは、pH12.0 および pH12.5 において埋立溶出基準を満足しており、リン酸成分が存在することで、鉛の溶出をさらに抑制していることが推察される。

### 3.4 結語

廃棄物由来原料を用いたリン酸アルミニウムの合成方法の検討として、硫酸で処理した鶏ふん焼却灰から得られたリン溶出液および廃リン酸をリン酸源として、アルミニウム液との中和反応によりリン酸アルミニウムを合成した。最適な合成条件の検討と、飛灰中の鉛に対する不溶化剤としての利用可能性について評価することを目的に実験を行った。その結果、以下の結論を得た。

- ① ろ過性の良いリン酸アルミニウムは、合成時の pH を 5 以下で合成することで得られることが明らかとなり、その要因は、pH が低い条件で合成すると、合成物の粒子径が大きくなることが考えられた。

- ② 鶏ふん焼却灰を原料に、リン回収率の高いリン酸アルミニウムを合成するためのリン溶出液の調製条件は、リンと反応するアルミニウムを十分量添加できる L/S=5、溶出 pH1 であることが望ましい。
- ③ 合成 pH が高くなると焼却灰基準のリン回収率は増加するが、合成物中のリンおよびアルミニウムの含有量は若干減少した。リン溶出 L/S=5、溶出 pH1 以下の条件では、鶏ふん焼却灰からのリン回収率は 56%～66%であった。含有量の範囲はリンで 11,000～14,000mg/kg、アルミニウムで 11,000～13,000mg/kg であった。
- ④ L/S=5、溶出 pH1 のリン溶出液から得た合成リン酸アルミニウムと市販リン酸アルミニウム双方に鉛不溶化効果が認められ、合成リン酸アルミニウム（合成 pH3, 4）は 20%の添加率、市販リン酸アルミニウムは 12.5%の添加率で、鉛の埋立溶出基準値の 0.3mg/L 以下を満足した。また、リン基準の添加率で比較すると、合成リン酸アルミニウムは市販リン酸アルミニウムと同程度の鉛溶出抑制能を有していた。
- ⑤ 廃リン酸液は、鶏ふん焼却灰からのリン溶出液と比較して、溶液の pH が低く、アルミニウム液をより多く投入することができ、リンをより多く回収することが可能となる。リン酸含有量も多く、カルシウムなどの不純物の含有もほとんどないことから、純度の高いリン酸アルミニウムを合成でき、鉛の不溶化性能も市販のリン酸アルミニウムとほぼ同じ性能を示した。

以上より、廃棄物由来原料から、ろ過性に優れたリン酸アルミニウムを簡便に合成できる条件を明らかとした。鉛の溶出試験結果から、合成したリン酸アルミニウムは飛灰の鉛不溶化剤として十分に利用できることが示され、中でも廃リン酸由来のリン酸アルミニウムは純度も高く鉛の不溶化性能も高いことが示された。純度の高いリン酸アルミニウムは少ない添加量で鉛溶出を抑制できることから、最終埋立処分量の軽減も期待できる。

## 【引用文献】

- 1) 貝掛勝也, 角森道人, 中尾拓矢, 関戸知雄, 土手裕: 廃棄物から作成したリン酸アルミニウムを用いた焼却飛灰の鉛固定化处理, 第20回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp.170-171 (2009)
- 2) 粉体工学会編: 粉体工学叢書 第5巻 粉体粒子の組成制御による機能付与, 日刊工業新聞社, pp.81-82 (2008)
- 3) Kawamura K., Shibuya K., Okuwaki A.: Morphology of aluminum phosphate by the Al-EDTA mediated particle formation in aqueous solutions at high temperatures, Mater. Res. Bull., 42, pp.256-264 (2007)
- 4) 大下和徹, 岩下真理, 高岡昌輝, 武田信生: 下水汚泥焼却灰からの湿式リン抽出方法の体系化, 環境工学研究論文集, 第40巻, pp.395-404 (2003)
- 5) Motoi T., Ohira Y., Obata E.: Measurement of the floating particle size distribution by a buoyancy weighing-bar method, Powder Technology, 201, 283-288 (2010)
- 6) Le Roux P. J.: Grains in motion: A review, Sedimentary Geology, 178, pp.285-313 (2005)
- 7) R. A. ディー Jr, L. A. アンダーウッド共著, 鳥居泰男, 康智三共訳, 定量分析化学, 培風館 (1994)

## 第4章 リン酸アルミニウムの鉛不溶化メカニズム

### 4.1 緒言

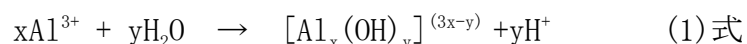
前章において、リン酸アルミニウムには鉛の溶出を抑制する効果を有することを明らかにし、飛灰に対する重金属不溶化剤としての利用可能性を示した<sup>1)</sup>。

2章での調査から、リン酸を主成分とする無機系薬剤を用い飛灰の不溶化処理を行った場合、処理物中にアパタイト化合物の生成が報告されている。アパタイト化合物はカルシウムと鉛のイオン交換により鉛アパタイト ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) を生成することが知られている他、水酸基が塩素に置き換わったクロロアパタイトは、鉛クロロアパタイト ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) としてさらに化学的に安定な鉱物を形成し鉛を不溶化することが報告されている。一方のアルミニウム成分に関しても、硫酸アルミニウムや、水酸化アルミニウムを用い鉛の溶出が抑制された報告がされている。このようにリン酸成分およびアルミニウム成分を含むそれぞれの重金属不溶化剤のメカニズムは検討されているものの、リン酸成分およびアルミニウム成分の両方を有するリン酸アルミニウムによる鉛溶出抑制メカニズムについての詳細な検討は報告されていない。

本章では、リン酸成分含有量の多い廃リン酸液をリン酸源として合成した不純物の少ないリン酸アルミニウム (WAP) を用い、リン酸アルミニウムの鉛不溶化のメカニズムの解明を目的に実験を行った。アルミニウム成分およびリン酸成分の効果を考察するため、リン酸アルミニウムおよび、水酸化アルミニウムを主成分とする無機系重金属不溶化剤 (CAH) を用い検討した。リン酸アルミニウムは合成品と比較するため市販のリン酸アルミニウムも用いた。

両性金属である鉛は、強アルカリから弱アルカリ領域に pH をシフトさせることでその溶出を抑制できることから<sup>2, 3)</sup>、溶出液の pH 低下は鉛の溶出を抑制する要因のひとつである。鉛の不溶化に関与する pH の低下をもたらす要因としてフリーデル氏塩やアパタイト系化合物の生成、および、リン酸アルミニウムの溶解<sup>4-6)</sup> により生成するアルミニウム成分の水酸化物錯体形成<sup>7)</sup> ( (1) 式) について検討した。





また、溶解したリン酸と鉛との化合物生成についても検討し、リン酸アルミニウムによる鉛不溶化のメカニズムを検討した。

加えて、WAP を用いた飛灰処理物の酸性条件における鉛の溶出量の低下を確認し、不溶化処理の効果を確認した。

## 4.2 実験

### 4.2.1 実験に用いた不溶化剤および飛灰試料

リン酸アルミニウムの合成には、液晶製造プロセスにおけるエッチング工程から排出された、リン酸 (65%)、硝酸 (8%)、酢酸 (2%) で構成される混酸を、4 倍量の蒸留水で希釈した後、硫酸を加え酸性度を調整し、廃リン酸水溶液を調製した。

アルミニウム源として、3.2.1 項で用いたアルミニウム加工工場から排出されるアルミニウム含有アルカリ廃液を想定したアルミニウム液を用いた。

酸性水溶液である廃リン酸水溶液の所定量をビーカーに取り、マグネチックスターラーで攪拌しながら、pH が 3 になるまでアルミニウム液を加え、さらに室温で 1 時間攪拌を継続した。攪拌終了後吸引ろ過を行い、得られた生成物を 105°C で 6 時間乾燥させ、廃リン酸水溶液を原料とした WAP を得た。また、比較用不溶化剤として市販のリン酸アルミニウム (CAP と表記) および、水酸化アルミニウムを主成分とする重金属不溶化剤 (CAH と表記) を用いた。3 種類の不溶化剤中に含まれる各元素の含有量を表 4-1 に示す。WAP と CAP を比べると、Al 含有量はほぼ同等であるが、P 含有量は WAP が少なかった。また、不純物としての Na は WAP と CAP に多く、S は WAP と CAH に多く存在した。CAH は WAP、CAP よりも Al が多く含まれていた。

鉛溶出試験に用いた飛灰は、3.2.1 項で示した乾式排ガス処理を行っている都市ごみ焼却場のバグフィルター集塵飛灰を用いた。表 3-2 に示す飛灰の化学組成より、乾式排ガス処理に消石灰を使用していることから CaO が 29% と高く、また鉛を酸化鉛

表 4-1 実験に用いた重金属不溶化剤の元素含有量 (mg/kg)

| 元素 | WAP     | CAP     | CAH     |
|----|---------|---------|---------|
| Al | 158,000 | 162,000 | 277,000 |
| P  | 153,000 | 195,000 | 558     |
| Ca | <50     | 500     | 679     |
| Mg | <50     | <50     | 1,720   |
| Na | 69,100  | 75,600  | 2,830   |
| K  | 224     | 222     | 277     |
| Fe | 83      | 76      | 1,270   |
| Cu | <50     | <50     | 171     |
| Pb | <50     | <50     | <50     |
| Zn | <50     | <50     | 174     |
| Cl | 124     | 150     | 417     |
| S  | 32,500  | 4,220   | 33,800  |

(PbO) 換算で 0.2%含有している飛灰であった。

#### 4.2.2 不溶化処理物の作成と溶出試験

3種の不溶化剤による鉛不溶化効果の確認試験は、飛灰 50g に添加率に対応した所定量の WAP (5, 5.5, 6, 6.5, 7.5g), CAP (1.25, 2.5, 3.75, 5, 7.5g) または CAH (5, 6.25, 7.5, 8.75g) を加えて均一混合した後、混合物に対して 45%の蒸留水を加え、バキュームパワーミキサー (ウィップミックス社製 VPM2) を用いて混練し、直径約 3mm の粒状に造粒した。造粒物を袋に入れ密封し 24 時間養生後、1 日風乾させ処理物を作成した。作成した処理物を用いて、環境庁告示第 13 号法に準じて鉛の溶出試験を行った。

飛灰に重金属不溶化剤と水を加えて混練した処理物に含まれる難溶性化合物の同定のための試料の作製は、飛灰重量に対して 18%の重金属不溶化剤を加え、上述の方法で処理物を作成した。風乾後、乳鉢で粉碎した試料 5g をブフナーろうと上のろ紙 (5B 種 ADVANTEC 社製) に広げ、ろ紙上の試料が浸るまで蒸留水を加えた後、吸引ろ過を行い処理物の洗浄を繰り返した。この洗浄は可溶性塩の除去を目的とし、ろ液の電気伝導度が直前のろ液と比較して 10%以下の減少率となるところまで、1 回の溶出操作当たり 500ml の蒸留水で洗浄操作を繰り返した。洗浄後の処理物を 105°C で 1 日乾燥し粉碎した後、粉末 X 線回折装置 (PANalytical 社製 X' PartProMRD) を用いて構成化合物を同定した。

#### 4.2.3 溶出液 pH に及ぼす要因分析

アルカリ条件下における、リン酸アルミニウムの溶解が pH 変化に及ぼす影響を調べるために、1mol/l の NaOH 水溶液で pH を 12.5 に調整したアルカリ水溶液 (以下アルカリ水溶液と表記) 100ml に WAP を所定量加え、振とう機により 1 時間振とうさせた後、溶液の pH, アルミニウムおよびリン溶出濃度を測定した。

WAP および  $Al(OH)_3$  を用いた飛灰処理における化合物生成が、溶出液の pH に与える

表 4-2 試薬の混合条件 (NaCl 添加系)

| 試料<br>No. | Ca(OH) <sub>2</sub><br>(g) | Al(OH) <sub>3</sub><br>(g) | WAP<br>(g) | NaCl<br>(g) | Ca : Al : Cl<br>モル比 |   |   | 蒸留水<br>(g) |
|-----------|----------------------------|----------------------------|------------|-------------|---------------------|---|---|------------|
| 0         | 19.98                      | 14.04                      | -          | 0.00        | 3                   | 2 | 0 | 32         |
| 1         | 19.98                      | 14.04                      | -          | 5.27        | 3                   | 2 | 1 | 35         |
| 2         | 19.98                      | 14.04                      | -          | 10.53       | 3                   | 2 | 2 | 37         |
| 3         | 19.98                      | 14.04                      | -          | 15.80       | 3                   | 2 | 3 | 37         |
| 4         | 19.98                      | -                          | 28.44      | 5.27        | 3                   | 2 | 1 | 57         |
| 5         | 19.98                      | -                          | 28.44      | 10.53       | 3                   | 2 | 2 | 58         |
| 6         | 19.98                      | -                          | 28.44      | 15.80       | 3                   | 2 | 3 | 58         |

表 4-3 試薬の混合条件 (CaCl<sub>2</sub> 添加系)

| 試料<br>No. | Ca(OH) <sub>2</sub><br>(g) | WAP<br>(g) | CaCl <sub>2</sub><br>(g) | Ca : Al : Cl<br>モル比 |   |     | 蒸留水<br>(g) |
|-----------|----------------------------|------------|--------------------------|---------------------|---|-----|------------|
| 1         | 19.98                      | 28.44      | 5.00                     | 3.5                 | 2 | 1   | 32         |
| 2         | 19.98                      | 28.44      | 7.49                     | 3.75                | 2 | 1.5 | 32         |
| 3         | 19.98                      | 28.44      | 9.99                     | 4                   | 2 | 2   | 31         |
| 4         | 19.98                      | 28.44      | 12.49                    | 4.25                | 2 | 2.5 | 31         |
| 5         | 19.98                      | 28.44      | 14.99                    | 4.5                 | 2 | 3   | 31.5       |
| 6         | 19.98                      | 28.44      | 17.48                    | 4.75                | 2 | 3.5 | 31.5       |

影響について考察するため、飛灰に含まれる化合物を想定し、Ca 源として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、Cl 源として  $\text{NaCl}$  を用いた試薬による混練実験を行った。各試料の配合を表 4-2 に示す。試料に蒸留水を加えて混練した処理物を 1 日養生後、風乾させ処理物を作成した。処理物 15 g に 150ml の蒸留水を加え 1 時間攪拌した後、吸引ろ過を行い、ろ液の pH を測定した。洗浄後の処理物は室温で 1 日乾燥させた後粉碎し、粉末 X 線回折により処理物中の生成化合物の確認を行った。なお、いずれの配合でも  $\text{CaO}:\text{Al}$  (mol 比) は 3:2 で固定し、Cl の割合のみを変化させた。

WAP を用いた混練物中に生成する化合物が、溶出液の pH に及ぼす影響を考察するために、表 4-3 に示す混合条件で、所定量の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と WAP に、異なる量の  $\text{CaCl}_2$  を加えて混練実験を行った。それぞれの混練物中の化合物は XRD により同定した。混練物は前述と同様の溶出試験を行い、溶出液の pH を測定した。

#### 4.2.4 難溶性鉛化合物の推定

飛灰中の鉛含有率は少ないため、XRD による化合物の同定が困難である。そこで、リン酸成分と鉛の難溶性化合物の生成を確認するため、液-液系によるモデル試験を行い、得られた沈殿物の XRD 測定を行った。アルカリ条件下での難溶性鉛化合物の同定を目的に、WAP を溶解させた pH12.5 の  $\text{NaOH}$  水溶液 (A 液) と、 $\text{PbCl}_2$  を溶解させた pH12.5 の  $\text{NaOH}$  水溶液 (B 液)、 $\text{PbCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  を溶解させた pH12.5 の  $\text{NaOH}$  水溶液 (C 液)、 $\text{PbCl}_2$  と  $\text{CaCl}_2$  を溶解させた pH12.5 の  $\text{NaOH}$  水溶液 (D 液)、および  $\text{CaCl}_2$  を溶解させた pH12.5 の  $\text{NaOH}$  水溶液 (E 液) を各々調製した。その後、A 液に B 液を加えて得られた生成沈殿物 (P-Pb 系)、A 液に C 液を加えて得られた生成沈殿物 (P-Pb-Cl 系)、A 液に D 液を加えて得られた生成沈殿物 (P-Pb-Cl-Ca 系) と、A 液に E 液を加えた Pb の存在しない系で得られた生成沈殿物 (P-Cl-Ca 系) 各々について XRD による化合物同定を行った。混合時の P/Pb mol 比は 10 に設定した。各溶液の組成および混合量を表 4-3 に示す。液の混合から 3 時間経過した後、生じた沈殿物をろ過し、 $105^\circ\text{C}$  で 1 日乾燥させたものを測定した。

表 4-3 各液の組成と混合条件

|     | 混合前の溶液の濃度 |      |     |    | 混合条件   |           |              |           |
|-----|-----------|------|-----|----|--------|-----------|--------------|-----------|
|     | (mmol/L)  |      |     |    | (ml)   |           |              |           |
|     | P         | Pb   | Cl  | Ca | P-Pb 系 | P-Pb-Cl 系 | P-Pb-Cl-Ca 系 | P-Cl-Ca 系 |
| A 液 | 190       | -    | -   | -  | 70.3   | 29.7      | 43.8         | 25.9      |
| B 液 | -         | 1.5  | -   | -  | 800    | -         | -            | -         |
| C 液 | -         | 0.65 | 250 | -  | -      | 800       | -            | -         |
| D 液 | -         | 0.81 | 280 | 60 | -      | -         | 600          | -         |
| E 液 | -         | -    | 280 | 70 | -      | -         | -            | 600       |

#### 4.2.5 WAP による飛灰処理物の安定性

WAPを用いて処理した飛灰処理物が、埋立処分後に酸性雨にさらされることを想定し、pH3, 4, 5における鉛の溶出挙動を、WAPを加えない飛灰処理物と比較した。飛灰100gに対してWAPを18g加えて均一混合した後、混合重量に対して45%の蒸留水を加えて混練し、密閉下1日養生後、1日風乾させた。WAPを加えない飛灰処理物は、飛灰100gに対して45%の蒸留水を加えて混練して同様に風乾させた。さらに、風乾終了後反応を止めるために105°Cで1日乾燥した。乾燥試料を乳鉢で粉碎し0.5mm以下とした。pH依存性試験は、L/S=10となるように蒸留水を加えた後、1mol/Lの硝酸を滴定液として、pH自動滴定機を用いてpHを所定の値に保ちながら2時間攪拌した。攪拌終了後、0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過し、ろ液中の鉛濃度を測定した。

#### 4.2.6 分析方法

各不溶化剤および溶出試験後残渣の含有量分析は、試料0.2gをコニカルビーカーに量り取り、蒸留水50ml、濃硝酸5ml、過塩素酸2mlを加えてホットプレートで加熱した液を室温まで放冷後、GF/Bのガラス繊維ろ紙を用いてろ過し、含有量分析の前処理液を得た。繰り返し回数は3回であり、主成分であるAlとPの変動係数は1%以下の精度であった。各実験で得られた試料液はICP発光分光分析装置（島津製作所社製ICP-8100）を用いてP、Al等の各元素の濃度を測定した。なお、溶出試験で得られた溶出液中の鉛濃度はフレイムレス原子吸光光度計（HITACH, Z-2000）により測定した。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 飛灰中の鉛に対する不溶化剤の添加効果

飛灰重量に対する不溶化剤の添加率の鉛溶出濃度および溶出液pHへの影響を図4-1に示す。WAPを10%添加した場合、飛灰中に含有される鉛に対して加えたリンのモル比は51倍、15%添加では76倍であり、鉛に対して十分なリン添加量であると考えられた。添加率の増加とともに鉛溶出濃度および溶出液のpHは低下する傾向が確

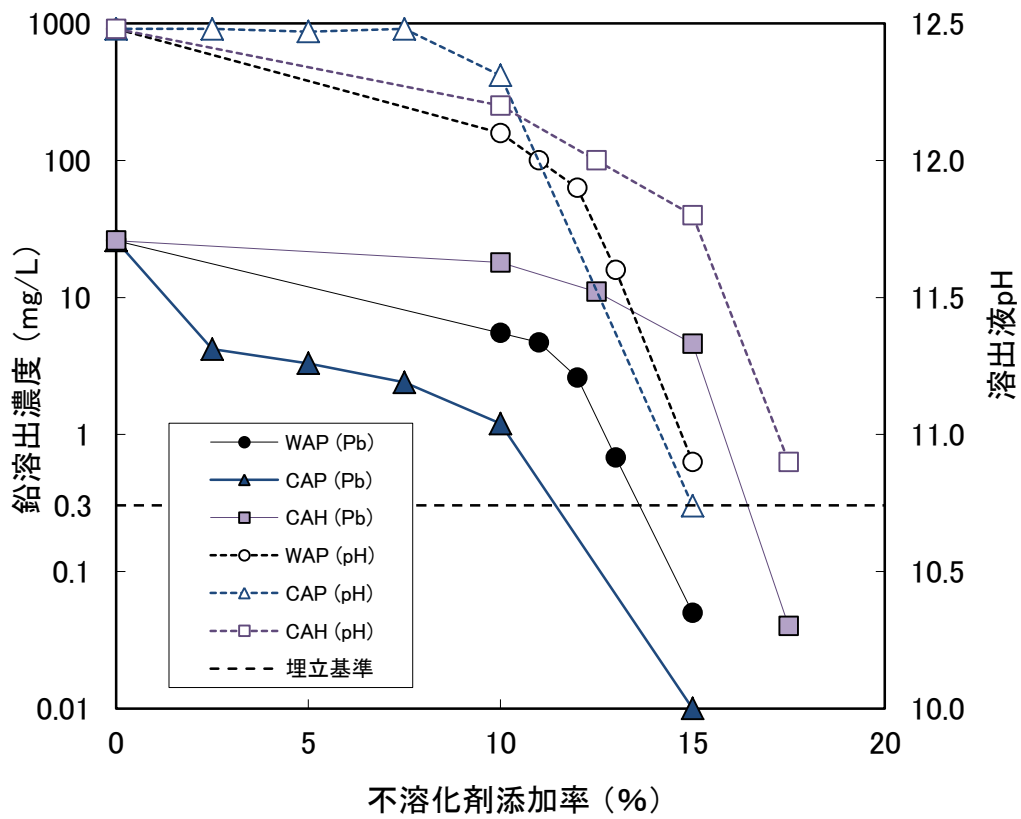


図 4-1 不溶化剤添加率と鉛溶出濃度および溶出液 pH との関係



認められた。同一添加率で評価するため、不溶化剤添加率 15%における鉛の溶出濃度および溶出液の pH を不溶化剤ごとに比較すると、鉛溶出濃度は CAP が 0.01mg/L, WAP が 0.05mg/L となり、埋立基準値以下となった一方で、CAH は 4.6mg/L であり埋立基準を満足できなかった。溶出液の pH は CAP が 10.7, WAP が 10.9 となり、pH11 を下回った一方で、CAH は 11.8 にとどまり、同一添加率では CAP と WAP が CAH よりも pH を低下させる効果が高かった。不溶化剤添加率 15%における WAP, CAP および CAH の添加重量中のアルミニウム量の比較を行うと、WAP が 0.8mmol/100g-ash, CAP が 0.8mmol/100g-ash, および CAH では 1.4mmol/100g-ash となり、リン酸成分を有する WAP と CAP は、CAH に比べて少ないアルミニウム量で鉛の溶出を抑制する傾向が見られた。

これまでの報告にあるようにリン酸による鉛の不溶化が知られており、リン酸成分を有する WAP においても、アルミニウム成分だけでなくリン酸成分による鉛溶出抑制への寄与が示された。埋立基準を満たした添加率は CAH が 17.5%, WAP が 15%であり、埋立処分量の軽減の観点から、WAP は処分量を少なくでき、埋立処分場の延命化に寄与できるため好ましいといえる。

#### 4.3.2 飛灰の処理における生成化合物の推定

WAP を用いた飛灰処理物中に生成する難溶性化合物を確認するために、飛灰重量に対して 18%の WAP を加え不溶化させた処理物の水洗前後の XRD 測定結果を図 4-2 に示す。洗浄前の飛灰処理物中には、NaCl, KCl のような易溶性の塩類と、フリーデル氏塩のピーク ( $2\theta = 11.2^\circ$ ) が確認された。

未洗浄の処理物中には含有量が多くて結晶性の高い NaCl および KCl のピークが大きいことから、含有量の少ない化合物もしくは結晶性の低い化合物は相対的に小さくなり確認することが困難である。そこで、鉛化合物の同定には至らなかったものの、洗浄後の残渣を測定することで NaCl や KCl のピークが消失し、難溶性のアパタイト系化合物の存在を確認できた。フリーデル氏塩のピークも消失したが、これは、フリ

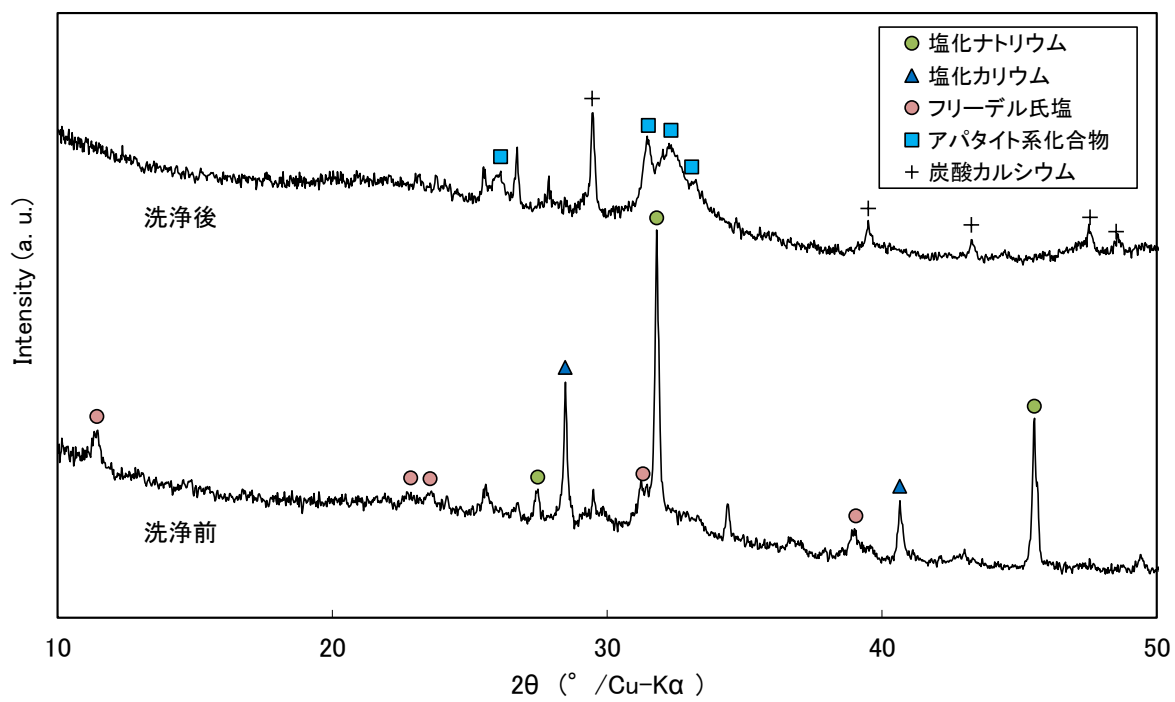


図 4-2 WAP で処理した飛灰処理物の水洗前後の X 線回折図

ーデル氏塩はアルカリ条件下では安定であるが、蒸留水で繰り返された洗浄により溶解した<sup>8)</sup>ためと考えられた。

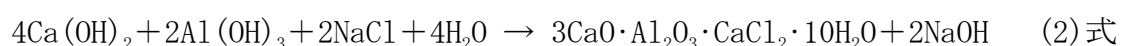
#### 4.3.3 溶出液の pH に影響する要因

飛灰溶出液を想定した pH12.5 のアルカリ水溶液に WAP を溶解させた場合の WAP 添加量と溶液中 pH の結果を図 4-3 に示す。WAP をアルカリ水溶液に加えると WAP は溶解し、アルミニウムおよびリンの溶解濃度が増加した。WAP を 0.34g 添加時の化学組成から求めたアルミニウム溶解濃度は 0.020mol/l と算出され、実験値とほぼ一致したことから添加した WAP は全量溶解したことが確認された。WAP を 0.68 g 添加した時点でのアルミニウムとリンの溶解濃度はそれぞれ 0.0242mol/l および 0.0246mol/l となり WAP の飽和溶液となっていた。溶解に伴って pH は、アルカリ領域において高アルカリである 12.5 から弱アルカリ側の 10.4 までシフトした。この pH 低下の要因は、溶解したアルミニウムが  $Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-$  の反応により  $OH^-$  を消費したことで pH が低下したものと推察される。さらに WAP 添加量を 1.7g まで増加させた場合、pH は 10.2 にとどまり大きな pH 低下は見られなかったものの、溶液中のアルミニウムとリンの溶解濃度は、それぞれ 0.0131mol/l および 0.0203mol/l となり、リンの溶解濃度はほとんど変化しなかった一方で、アルミニウムの溶解濃度は半分程度まで減少した。この溶液中のアルミニウム濃度の減少は、高アルカリ領域で WAP の溶解により生じたアルミニウム成分が、 $[Al(OH)_4]^-$  (アルミン酸イオン) を形成することで pH 低下が起こり、この pH 低下によって  $Al(OH)_3$  の沈殿物を生じたことが原因であると推測される。沈殿として生じた  $Al(OH)_3$  は非晶質である<sup>9)</sup>ことから XRD による同定には至らなかったが、D. A. Georgantas らの報告<sup>10)</sup>によると、pH11 以上で固体の水酸化アルミニウムは溶解し、 $[Al(OH)_4]^-$  として存在し、pH10.5 以下で水酸化アルミニウムの沈殿物が生じることが示されており、本実験と一致する。WAP は高い pH で溶解し、溶解したアルミニウム成分により pH 低下が起こることが確認されたことから、高アルカリ性である飛灰に WAP を添加し処理することで、高アルカリから弱アルカリへ溶出液の pH を

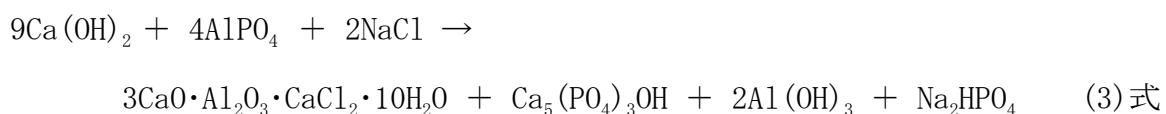
シフトさせる効果があることが示された。酒井らの報告<sup>11)</sup>によると、両性金属である鉛は、pH12程度の強アルカリ側で顕著な溶出を示し、pH9~10で溶出量が最小となる、pHと鉛溶出量との関係を示している。したがって、WAPによる飛灰処理により溶出液のpHが10程度となることは、鉛の溶出濃度が小さくなり、鉛の溶出抑制に有利に働くことが示された。

図4-2より飛灰処理物中にフリーデル氏塩およびアパタイト系化合物が確認されたことから、それら化合物の生成が溶出液pHに及ぼす影響を考察するため、試薬を用いた単純系によるモデル実験を行った。図4-4にCa(OH)<sub>2</sub>-Al(OH)<sub>3</sub>-NaCl系の処理物のX線回折図を示す。いずれのCl/Alでもフリーデル氏塩の生成が認められた。

次に、Ca(OH)<sub>2</sub>-WAP-NaCl系の処理物のX線回折図を図4-5に示す。Cl/Al=0.5においてはアパタイト系化合物のピークが確認された。NaCl添加量が高いCl/Al=1.5ではアパタイト系化合物に加えフリーデル氏塩のピークも確認された。NaCl添加系である本モデル実験におけるCl/Al mol比と溶出液pHとの関係を図4-6に示す。Al(OH)<sub>3</sub>を添加したものは、フリーデル氏塩が形成されているにもかかわらず(図4-4)、pHの上昇が認められたことから、次の(2)式のような反応によりNaOHが生成し、pHが上昇したものと考えられる。



その一方で、WAPを添加した場合ではpHの低下が認められた。これはアパタイト系化合物の生成によるpH低下<sup>12)</sup>に加え、リン酸成分が存在することで、(2)式で生成するNaOHを、(3)式に示すように中和したものと考えられる。



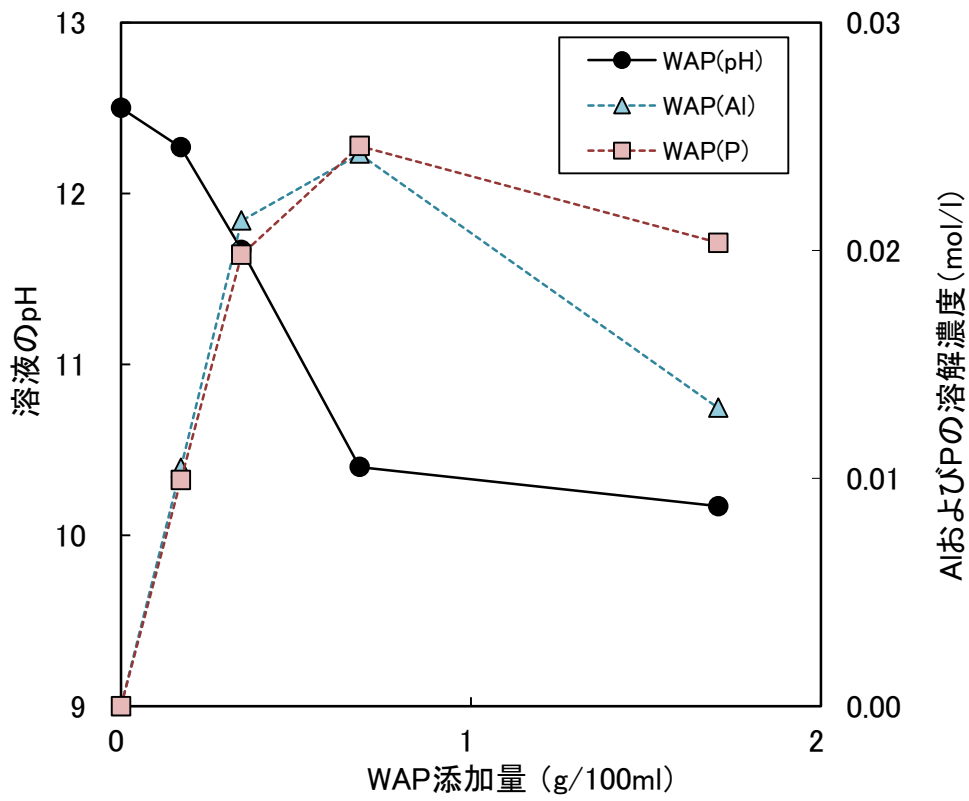


図 4-3 WAP 添加量に対する溶液の pH および Al と P の溶解濃度の関係

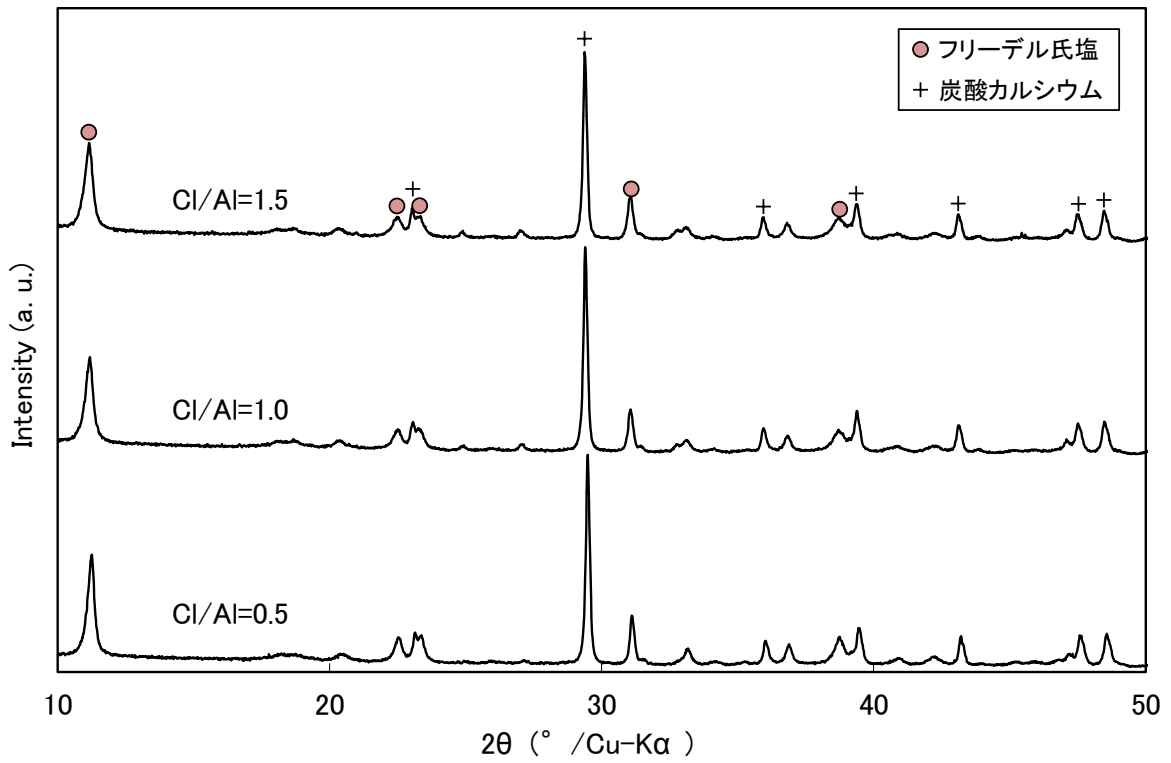


図 4-4  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}(\text{OH})_3\text{-NaCl}$  系での処理物の X 線回折図

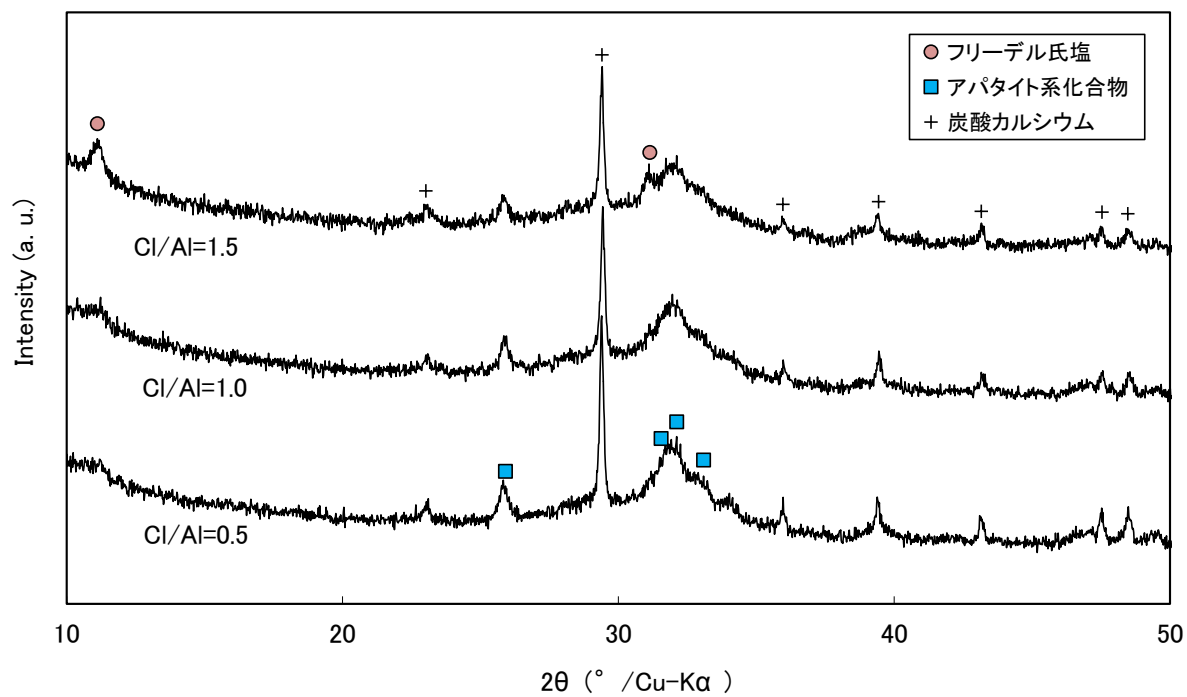


図 4-5  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -WAP-NaCl 系での処理物の X 線回折図

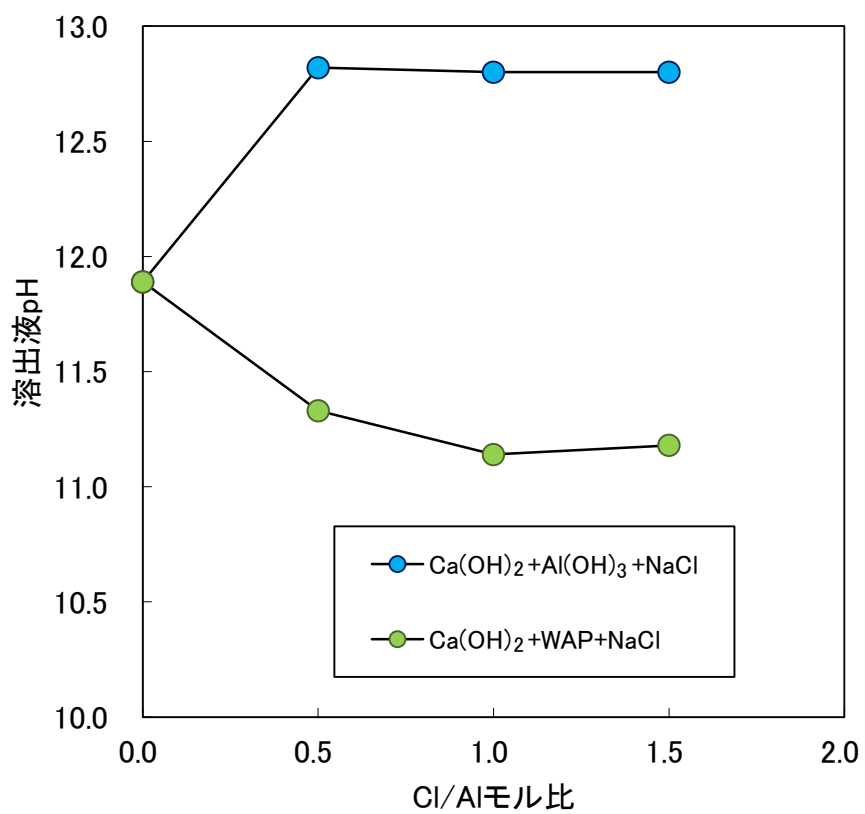
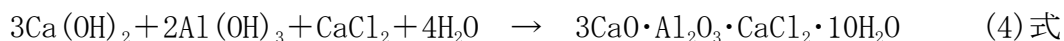


図 4-6 Cl/Al モル比と溶出液 pH との関係 (NaCl 添加系)



予備実験として  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{CaCl}_2$  に  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を添加した実験では、フリーデル氏塩の生成<sup>13)</sup>と pH の低下を確認した。これは(4)式によるものである。



NaCl を用いた本実験系においては、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  を添加した場合、式(2)で示したようにフリーデル氏塩を生成する一方で NaOH を生成することから、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  では pH を低下させることは困難であることが確認された。アルカリを生じるような条件においては、リン酸成分を有する WAP を用いることで pH を低下させることが可能であることが確認され、リン酸成分を有する WAP が pH 低下に有利に作用することが示された。

フリーデル氏塩の生成の溶出液 pH への影響を調べるため、図 4-4 の X 線回折ピーク強度を調べたところ、Cl 添加量が増加してもフリーデル氏塩のピーク強度にほとんど変化が見られなかった。これは  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の添加量を同量に設定したため、NaCl 添加量を変化させたにも関わらず、生成するフリーデル氏塩量は変わらない実験条件であったためと考えられる<sup>14)</sup>。そこで、NaCl に替えて  $\text{CaCl}_2$  を用い Ca の添加量を変化させた  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -WAP- $\text{CaCl}_2$  系の混練物を作成し、XRD 測定を行った結果を図 4-7 に示す。

混練物中には、フリーデル氏塩とアパタイト系化合物が確認された。Cl の添加量が増加するに伴い、フリーデル氏塩の生成が増加する（ピーク強度が強くなる）傾向が確認された。回折角  $11.2^\circ$  のフリーデル氏塩のピーク強度と、溶出液の pH との関係を図 4-8 に示す。図より、フリーデル氏塩のピーク強度の増加に従い、溶出液の pH が低下する傾向が確認された。よって、アルカリ性である消石灰が消費されフリーデル氏塩を生成することで、溶出液の pH が低 pH 側にシフトすると考えられた。

#### 4.3.4 難溶性鉛化合物の推定

溶解したリン酸が飛灰中の鉛と難溶性の鉛化合物を形成している可能性を検討し

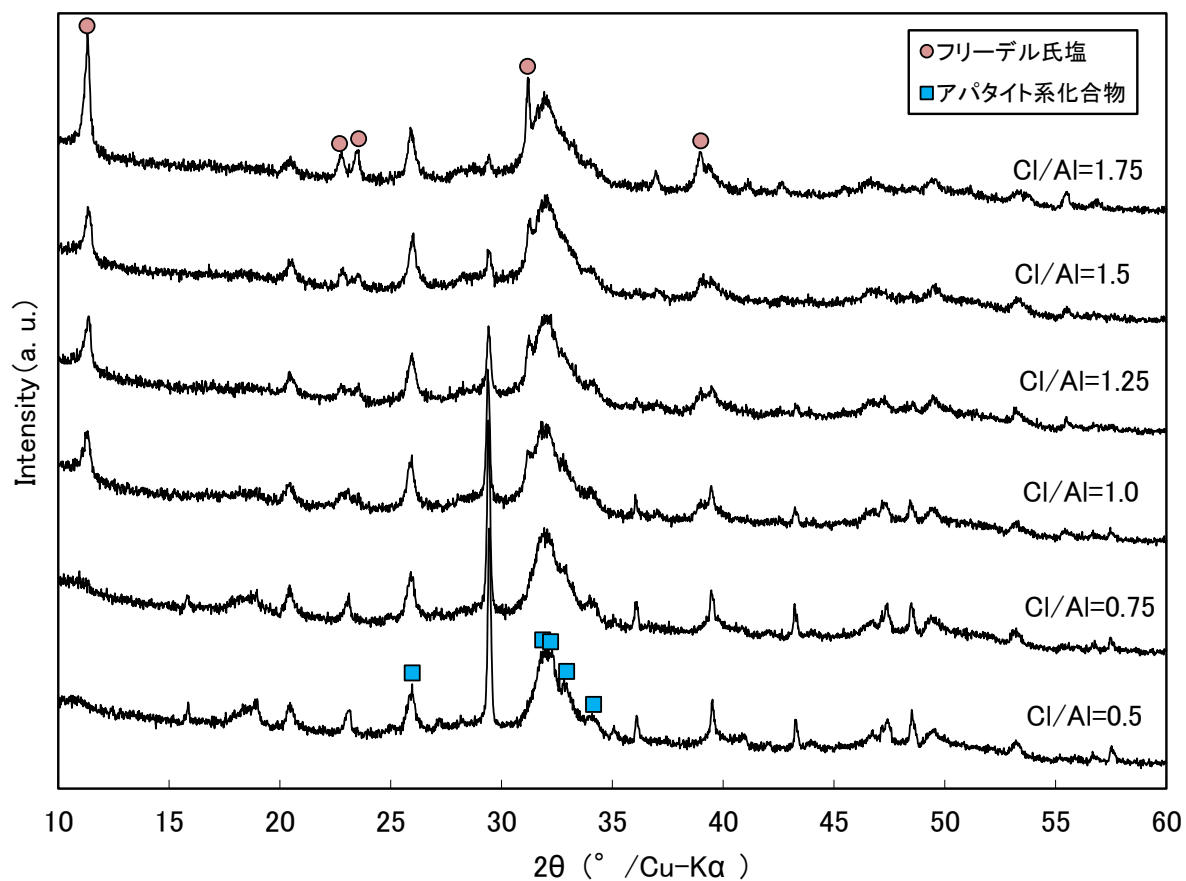


図 4-7  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-WAP-CaCl}_2$ 系の混練物の X 線回折図

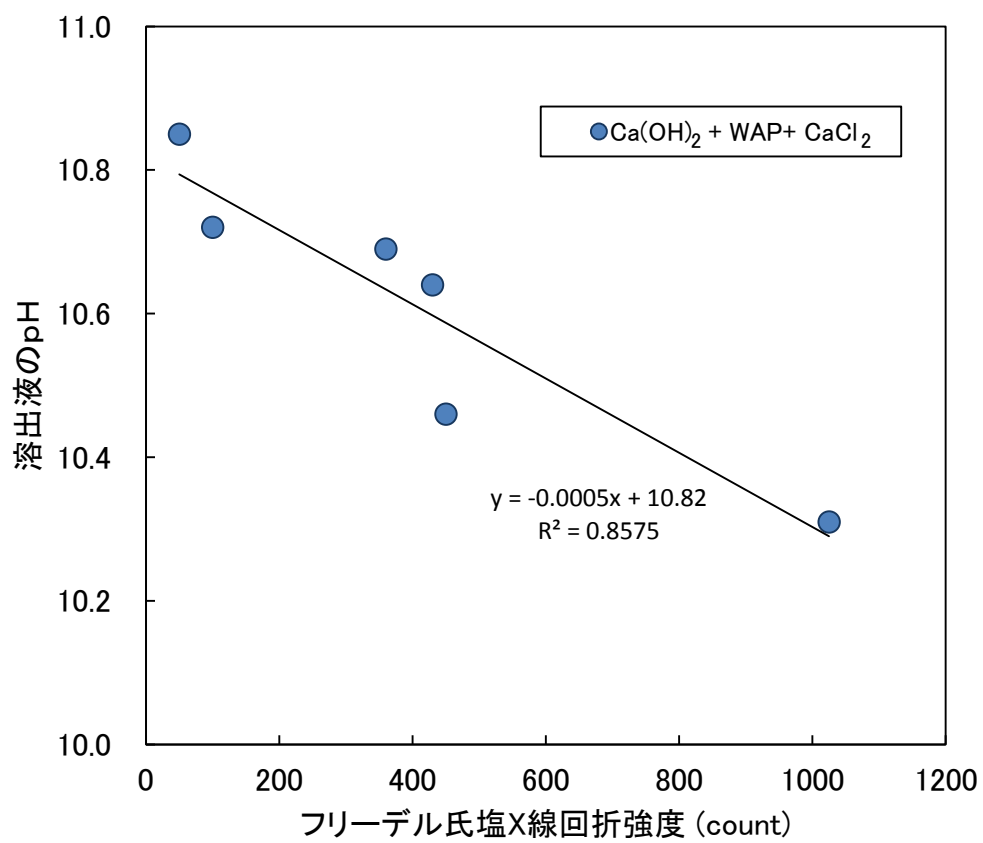


図 4-8 フリーデル氏塩 X 線回折強度と溶出液の pH との関係

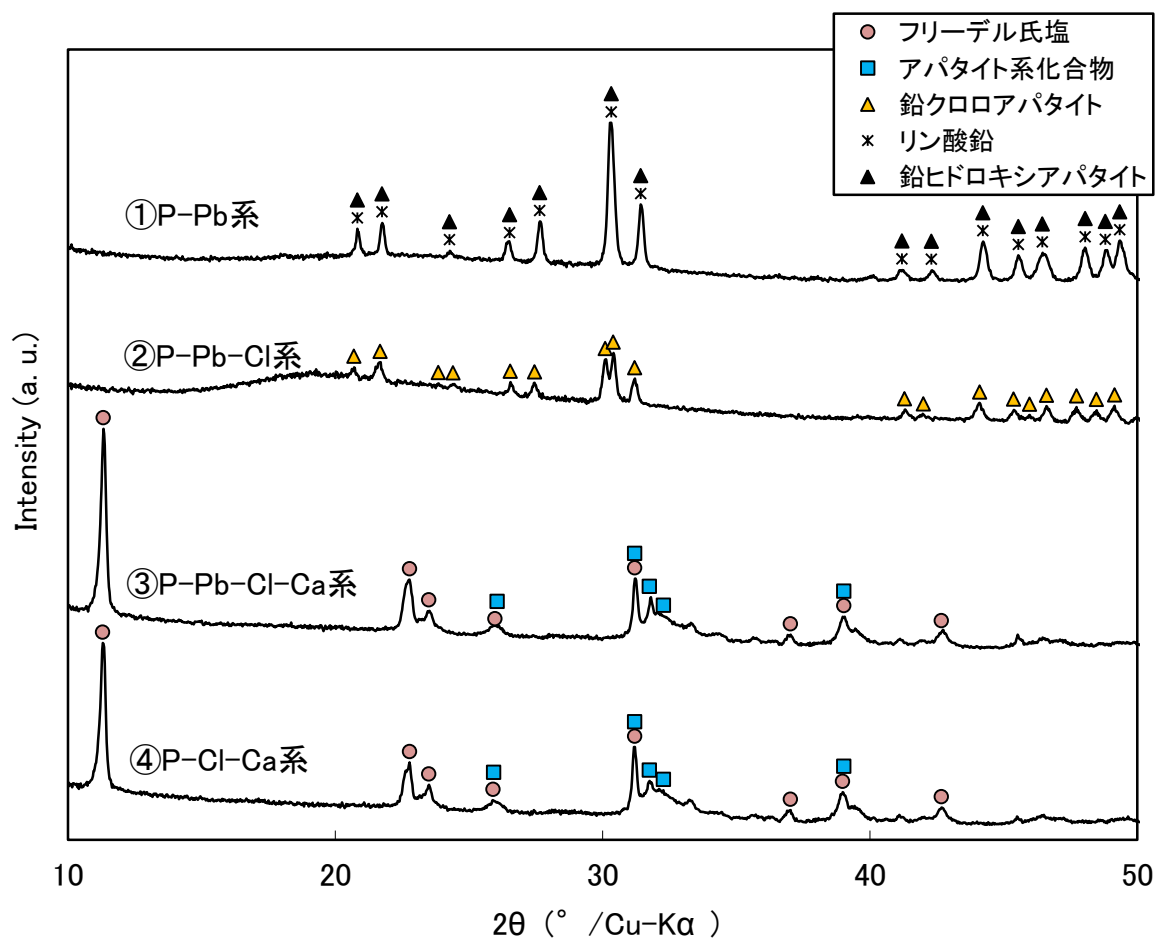


図 4-9 液-液系から生成した難溶性化合物の X 線回折図

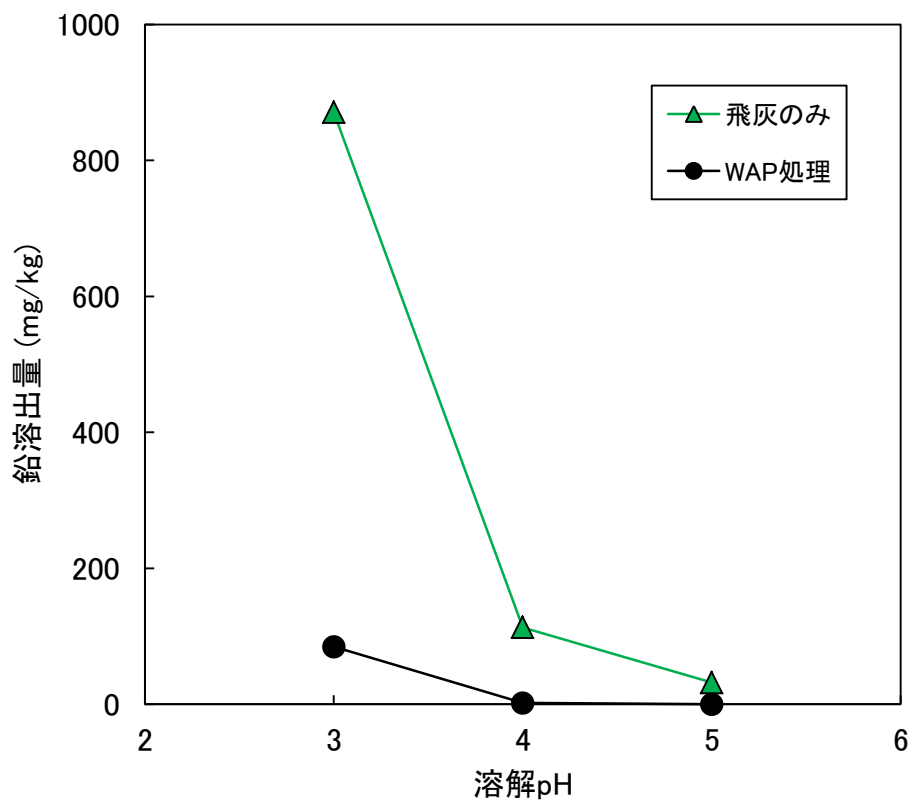


図 4-10 酸性条件下における鉛溶出量の比較

た結果を図 4-9 に示す。まず、P-Pb 系での沈殿生成物中には、リン酸鉛 ( $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ) または鉛ヒドロキシアパタイト ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) が同定されたものの、二つの物質のどちらであるかは区別がつかなかった。P-Pb-Cl 系からは明確に鉛クロロアパタイト ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) のピークが同定された。Ca を加えた P-Pb-Cl-Ca 系および P-Cl-Ca 系においては、ほぼ同じ回折パターンを示し、フリーデル氏塩およびアパタイト系化合物が認められたものの、鉛化合物の同定には至らなかった。これは、鉛含有量が 2.4% と低いことや、結晶性が低いことから X 線回折では検出できなかったことが原因と考えられる。

以上より、飛灰を想定した Ca が多く含まれる系においてはアパタイト系化合物が生成することが示された。ヒドロキシアパタイトはカルシウムと鉛がイオン交換して溶解度の低い鉛ヒドロキシアパタイトを生成することが文献<sup>15, 16)</sup>より示されている。また、溶融飛灰をリン酸で処理した研究<sup>17)</sup>では鉛クロロアパタイトの生成を示していることから、WAP を用いて飛灰を処理する本研究の場合においても同様に、鉛のアパタイト化合物として鉛を不溶化しているものと考えられるが、今後、鉛アパタイトの生成の確認はカルシウム濃度を変化させた実験系で確認する必要があると考えられる。

#### 4.3.5 酸性条件下における鉛の溶出挙動

不溶化の効果を確認するために、酸性条件下における鉛の溶出量の比較を図 4-10 に示す。飛灰のみを混練した処理物の鉛溶出量は、pH3 で 871mg/kg, pH4 で 113mg/kg, pH5 では 31.9mg/kg となり、pH の低下とともに多くの鉛が溶出した。一方、WAP を添加し不溶化処理した処理物では、pH3 で 84.7mg/kg, pH4 で 1.91mg/kg, pH5 では 0.04mg/kg の鉛溶出量となり、WAP を加えない場合に比べて、酸性条件にもかかわらず鉛の溶出量を 1/10 程度に抑制できることが確認された。WAP による飛灰中の鉛の不溶化は、酸性雨にさらされることを想定した低 pH 条件下においても、高い鉛溶出抑制効果を有することが確認された。

#### 4.4 結語

廃リン酸液を原料に合成したWAPを飛灰の重金属不溶化剤として用いたときの鉛溶出抑制効果の確認と、鉛不溶化メカニズムの解明を目的に実験を行った。その結果、以下の知見を得た。

- ① 廃リン酸由来のWAPはCAPとほぼ同等の鉛溶出抑制効果が認められた。
- ② WAPを用いた飛灰処理物中に、フリーデル氏塩、およびアパタイト系化合物の生成を確認し、これらの生成が鉛の不溶化に寄与していると考えられ、生成する鉛化合物はリン酸鉛や鉛のアパタイト系化合物として、鉛を不溶化していることが推察された。
- ③ 溶出液のpHシフトをもたらす原因は、アパタイト系化合物およびフリーデル氏塩の生成による消石灰の消費、WAPの溶解に伴うアルミニウムの水酸化物錯体の形成、および、リン酸成分による中和であることが確認された。特にフリーデル氏塩の生成量と溶出液のpHの関係を定量的に示すことができた。
- ④ WAPによる飛灰処理物は、酸性条件下においても鉛の溶出を抑制する効果が高いことが確認された。

WAPによる鉛の溶出抑制メカニズムは、高アルカリ領域で未反応消石灰が消費され低pH側へのpHシフトが起きること、ならびに、リン酸と鉛の難溶性化合物を生成することで、鉛の溶出を抑制している。

以上より、pH低下効果を有し、鉛の難溶性リン酸塩化合物を形成できるWAPは、飛灰中の鉛不溶化に効果的な無機系重金属不溶化剤として利用が期待できるものと考えられる。

## 【引用文献】

- 1) 貝掛勝也, 角森道人, 土手裕, 関戸知雄: 廃棄物を原料とした重金属固定剤の合成と鉛安定化性能, 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol. 22, No. 6, pp. 344-353 (2011)
- 2) 水谷聡, 酒井伸一, 高月紘: 一般廃棄物焼却飛灰からの金属溶出挙動 -pHとイオン強度の影響-, 第5回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 395-397 (1994)
- 3) 酒井伸一, 水谷聡, 岸田拓郎, 高月紘: 溶出試験方法としてのアベイラビリティ試験とpH依存性試験の検討, 第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 747-749 (1995)
- 4) 加藤文隆, 高岡昌輝, 大下和徹, 武田信生: 下水処理システムからのリン回収技術の現状と展望, 土木学会論文集 G, Vol. 63, No. 4, pp. 413-424 (2007)
- 5) 高橋泰弘: 下水汚泥焼却灰のアルカリ溶出特性, 廃棄物学会論文誌, Vol. 15, No. 6, pp. 491-499 (2004)
- 6) 高橋泰弘: 下水汚泥焼却灰からのリンとアルミニウムの資源回収, 水環境学会誌, Vol. 27, No. 3, pp. 181-187 (2004)
- 7) Charles F. Baes, Jr. : The Hydrolysis of Cations, KRIEGER PUBLISHING COMPANY, pp. 112-123 (1976)
- 8) 江藤次郎, 津留真哉, 崎田省吾, 張瑞娜, 島岡隆行: 一般廃棄物焼却残渣埋立地における不溶性塩素の挙動と生成メカニズム, 廃棄物学会論文誌, Vol. 19, No. 2, pp. 131-140 (2008)
- 9) 佐藤太一: 水酸化アルミニウムとアルミナについて, 鉱物学雑誌, 第19巻, 第1号, pp. 21-41 (1989)
- 10) Georgantas D., Grigoropoulou H. : Orthophosphate and metaphosphate ion removal from aqueous solution using alum and aluminum hydroxide : J. Colloid Interface Sci., 315, pp. 70-79 (2007)
- 11) 酒井伸一, 水谷聡, 高月紘, 岸田拓郎: 廃棄物の溶出試験に関する研究 -アベイラビリティ試験と pH 依存性試験-, 廃棄物学会論文誌, Vol. 6, No. 6, pp. 225-234



(1995)

- 12) 門間英毅, 金澤孝文 :  $\alpha$ -燐酸カルシウムの水和, 窯業協会誌, Vol. 84, No. 968, pp. 209-213 (1976)
- 13) 竹本智典, 江藤次郎, 成岡朋弘, 島岡隆行: 都市ごみ焼却灰中の不溶性塩素の消長メカニズムに関する基礎的研究, 廃棄物学会論文誌, Vol. 19, No. 5, pp. 293-302 (2008)
- 14) Paul B., James B. : The system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  at  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  and the mechanisms of chloride binding in concrete : Cement and concrete research, 34, pp. 1549-1553 (2004)
- 15) 島岡隆行, 於久弘治, 宮脇健太郎, 花嶋正孝, 堀好弘, 松本克美, 古川清治, 内田敏仁 : 廃棄物埋立地における薬剤処理飛灰の有害重金属安定性に関する研究, 廃棄物学会論文誌, Vol. 9, No. 6, pp. 264-273 (1998)
- 16) Ma Q., Traina S., Logan T. : In Situ Lead Immobilization by Apatite : Environ. Sci. Technol., 27, pp. 1803-1810 (1993)
- 17) 古川清治, 内保顕, 内田敏仁, 伊藤一郎, 吉田恒行, 上林史朗, 阿部清一, 古角雅行 : リン酸処理した熔融飛灰の重金属の溶出挙動と処理灰中の生成物, 廃棄物学会論文誌, Vol. 10, No. 5, pp. 276-283 (1999)

## 第5章 不溶化処理物のpH変化に伴う鉛溶出挙動

### 5.1 緒言

無機系重金属不溶化剤を用い薬剤処理され不溶化した飛灰は、不溶化処理物として管理型の最終埋立処分場に埋立てられる。管理型処分場は、有害物質が公共水域に流出することを防ぐ目的で、底部、側面を遮水シートで覆い、浸出水を集水して無害化できる汚水処理設備を備えている。処分場は将来にわたって、気候変動にさらされることから、低温-高温、乾燥-湿潤などの外部環境の変化があっても、不溶化処理物の分解や、分解に伴う有害物質の溶出が起こってはならない。長い年月が経過してからも重金属の溶出はなく安全性が保証されることが期待されていることから、埋立地における不溶化処理物の変化や、重金属の挙動に関する研究が行われている。

廃棄物埋立地層内における重金属の溶出性の評価を行った研究<sup>1)</sup>では、金属の溶出にはpH依存性があり、pHの低下に伴って溶出量が増加するが、実際に埋立地からの溶出量は少ない。その理由として、重金属は水酸化物や炭酸塩の生成による難溶化、焼却灰表面での錯体形成による焼却灰との結合やカルシウムとの共沈などにより溶出が抑制されると報告している。埋立地において、重金属は各種化合物として沈殿することによって流出が防がれており、現状の埋立工法や埋立物の質に関わりなく、埋立地が置かれている環境では重金属流出は起こり難いと結論付けられている。

最終処分場に埋立てられたキレート処理溶融飛灰の長期安定性に関する研究<sup>2)</sup>では、埋立後に金属キレート化合物が分解した可能性が高いことを確認している。その一方で、鉛の溶出濃度および処分場浸出水の実測値は極めて低く、pH14の条件でも鉛の溶出率は低く、キレート化合物から分解した鉛は強アルカリ性でも溶出しにくい化学形態となっていることを報告している。

キレート処理飛灰からの鉛など重金属再溶出の可能性とその要因の解明を試みた研究<sup>3)</sup>では、乾燥化と空気接触を防止した密閉容器に窒素ガスを充填し養生した灰からの鉛溶出濃度は0.1mg/L以下を保ったが、それ以外の条件では鉛が再溶出し、養生

開始から7日後に埋立判定基準0.3mg/Lを超過することを確認している。キレート処理は即効性に優れるが、適切な条件(湿潤条件とともに酸素との接触を避ける)を維持しないと鉛が再溶出する懸念があることを報告している。

埋立処分された薬剤処理飛灰の有害重金属不溶化に対する安定性を確認するため、飛灰とともに焼却灰や不燃性破碎ごみを充填した嫌気性埋立構造の大型埋立模型槽を用い、約2年間にわたり処理飛灰の安定性を検討した研究<sup>4)</sup>では、キレート剤ならびにリン酸を主成分とする薬剤で処理した不溶化処理物を用い比較検討している。環告13号試験では鉛の溶出は認められず、その時の溶出液のpHは8.1から11.7であったが、2年を経過した場合のpHは中性付近となっており、酸性化の進行による鉛の溶出が懸念されたことからpH依存性試験を行っている。その結果、pH4の酸性条件では、薬剤を加えない飛灰からの鉛は110から170mg/kg溶出した。一方で、薬剤処理したものは25mg/kg以下の鉛溶出量となっており、薬剤処理によって安定して有害重金属を捕捉していることを確認している。

実際の気象条件下において都市ごみ焼却灰充填層からの浸出水の水量水質の変化に関する研究<sup>5)</sup>では、1年間の屋外カラム実験により実際の降雨条件と内部における溶出とを考慮した水量・水質タンクモデルを構成し検討している。中でも、浸出水のpHは実験開始当初は10前後のアルカリ性を示したものの、約1か月後には中性まで低下し、その後もほぼpH=7~8で一定であることを報告している。よって、最終埋立処分場の地層内は、中性付近までpHが低下することを想定しておかねばならない。

以上のように、埋立処分場からの鉛の溶出は、薬剤処理の場合、キレート剤ではその分解の可能性もあるものの、埋立地内部での化学反応等によって溶出しない状態となっていることが想定された。これまでのところ排水基準値を超えて鉛が検出される例はなく、環境汚染が起こることは考えられ難い。薬剤処理により不溶化したものは鉛の溶出がないものと考えられるが、本研究では、新たにリン酸アルミニウムを合成し、無機系重金属不溶化剤としての利用を想定していることから、埋立処分後の鉛の溶出に関する検討を行うことは、長期的な安全性を保証する上でも重要な事象である。

そこで、本章ではリン酸アルミニウムを用いた飛灰不溶化処理物を用いて、埋立処分後の安定性を検証するため、不溶化処理後の最終処分場の環境を模して、酸性雨にさらされることを想定した試験を行うことで、長期的な視点からリン酸アルミニウムによる不溶化が有効であるか検証し、無機系重金属不溶化剤としてのリン酸アルミニウムの利用可能性を検討した。

## 5.2 実験

### 5.2.1 低 pH 溶出試験方法

鉛不溶化処理後の不溶化処理物が酸性雨にさらされた場合を想定し、リン酸アルミニウムを用いて不溶化処理した飛灰不溶化処理物を、pH4 の酸性条件下での鉛の溶出を検討するため、鶏ふん焼却灰から合成したリン酸アルミニウムおよび試薬のリン酸アルミニウムを用い飛灰を不溶化処理し、鉛の溶出試験を行った。合成原料に用いた鶏ふん焼却灰は、第3章で用いた鶏ふん発電ボイラー施設より提供を受けた焼却灰を用いた（鶏ふん焼却灰中元素含有量は表 3-1 を参照）。鉛溶出試験に用いた飛灰は、第3章で用いたストーカ炉の都市ごみ焼却場バグフィルター集塵飛灰を用いた（化学組成を表 3-2 を参照）。リン酸アルミニウムの合成は第3章の手法で行い、L/S=5、溶出 pH1 のリン溶出液から pH5 で合成した。合成したリン酸アルミニウムおよび試薬リン酸アルミニウムを添加率 20% で飛灰に混合した。混合物に対して 46% の蒸留水を加え混練し、直径約 3mm の粒状にした後、袋に入れ、焼却場の実態を想定して 24 時間養生後、1 日風乾し不溶化処理物を作成した。対照として、リン酸アルミニウムを加えず飛灰のみを水で混練した試料も作成した。作成した試料は、それぞれ 8g を 500ml のビーカーに量り取り、蒸留水 400ml を加え、pH4 になるように自動滴定機 (Metrohm GPT Titrino) により、1 mol/L の硝酸を用いて pH を 6 時間一定に保った後、溶液を 0.45  $\mu$ m のメンブレンフィルターとシリンジを用いてろ過し、ろ液中の鉛濃度を測定した。

### 5.2.2 pH 依存性試験方法

飛灰不溶化処理物作成に用いた飛灰は、第3章で用いた飛灰を用いた（化学組成を表3-2を参照）。pH依存性試験では、廃リン酸を原料として合成したリン酸アルミニウム（WAP）による処理物のpH依存性を確認した。飛灰100gに対してWAPを18g加え均一混合した後、蒸留水53mL（混合物重量に対して45%）を加えて混練し、密閉下1日養生後、さらに1日風乾させた飛灰不溶化処理物を用いた。比較のため、重金属固定剤を加えない飛灰のみを混練した処理物は、飛灰100gに対して45%の蒸留水を加えて混練し同様に風乾させた。さらに、風乾終了後反応を止めるために105℃で1日乾燥し、乾燥試料を乳鉢で粉砕し0.5mm以下としたものをpH依存性試験に供した。溶出試験は、L/S=10となるように蒸留水を加えた後、1mol/Lの硝酸あるいは水酸化ナトリウムを滴定液として、pH自動滴定機を用いてpHを所定の値に保ちながら2時間攪拌した。攪拌終了後、0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過したろ液を検液とした。pH溶出試験の範囲は、酸性雨を想定したpH=4よりもさらに低い酸性のpH=3から、消石灰の溶出pHを想定したpH=13の範囲に設定した。

### 5.2.3 pH 依存性試験後残渣中の難溶性化合物の同定

pH依存性試験に供した不溶化処理物の溶出試験後残渣中に含まれる難溶性化合物の特定、および、pH変化に伴う不溶化処理物中の化合物の変化を考察するため、X線回折による結晶性化合物の同定を行った。5.2.2項でpH依存性試験に供した後の残渣を105℃で6時間乾燥させた後、X線粉末回折装置(Rigaku RINT-2000)を用い測定した。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 低pH溶出試験

鉛不溶化後に酸性雨にさらされることを想定し、酸性条件での鉛の溶出について、鶏ふん焼却灰を原料に合成したリン酸アルミニウムおよび、市販のリン酸アルミニウ

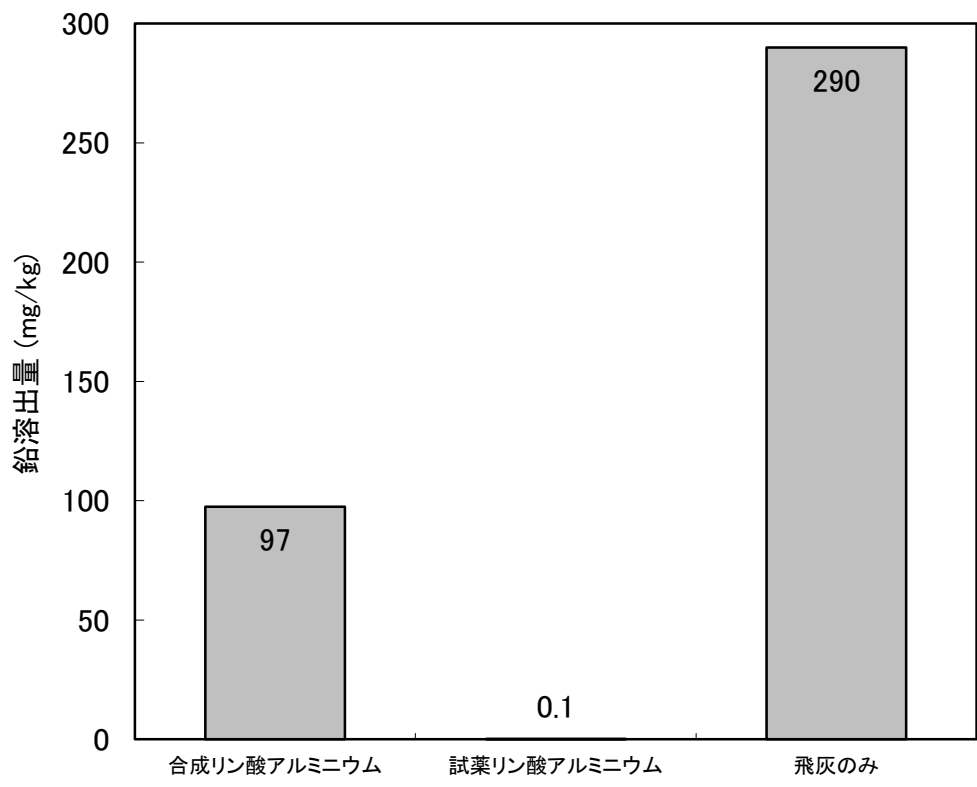


図 5-1 鉛溶出量の比較

ムと飛灰単独のものを比較した結果を図 5-1 に示した。飛灰のみを酸性状態にした場合の鉛溶出量は、290mg/kg であった。鶏ふん焼却灰を原料に合成したリン酸アルミニウムを用いた不溶化処理物を酸性状態にしたものは 97mg/kg の鉛溶出量となり、飛灰単独に比べ、酸性条件にも関わらず鉛溶出量を約 1/3 に抑えられることが確認された。また、市販のリン酸アルミニウムを用いた不溶化処理物からの、鉛の溶出量は定量限界 (0.1mg/kg) となり、ほとんど溶出しなかった。第 3 章の結果および表 3-2 の成分量の対比より、市販のリン酸アルミニウムはリンとアルミニウムの含有量が多いことから、重金属不溶化性能が高いと判断され、酸性条件下においても溶出抑制効果が高いものと考えられる。よって、市販品と同等のリンとアルミニウムの純度で不純物が少ないリン酸アルミニウムであれば、酸性条件においても効果的に鉛の溶出を抑制できるものと予想されることから、次の pH 依存性試験には、廃リン酸を原料に合成したリン酸アルミニウム (WAP) を用いた。

### 5.3.2 pH 依存性試験

pH を 3 から 13 の間で調整した水溶液に、飛灰不溶化処理物を溶解させた pH 依存性試験の結果を図 5-2 に示す。縦軸の溶出量は「溶出金属-mg/試料廃棄物-kg」という指標を用いて各溶出試験結果を比較検討しており、溶出量=含有量 (含有金属-mg/試料廃棄物-kg) × 溶出率 (溶出金属-mg/含有金属-mg) という廃棄物の含有量と溶出率を併せて考慮した指標である<sup>6)</sup>。

飛灰のみの場合には強アルカリ側および中性領域から酸性領域にかけて鉛が溶出する傾向がみられた。5.1 項で述べたように、最終埋立処分場では土壤雰囲気は中性になることが考えられるため、重金属不溶化剤を加えず未処理のまま埋立処理した場合は、鉛が溶出する可能性が考えられ、改めて薬剤処理による中間処理が必要であることを再確認することができた。

WAP で処理した不溶化処理物では薬剤処理しないものと比較して、広い pH 範囲において鉛の溶出を抑制できることが示された。特に、中性付近である pH=6~8 における

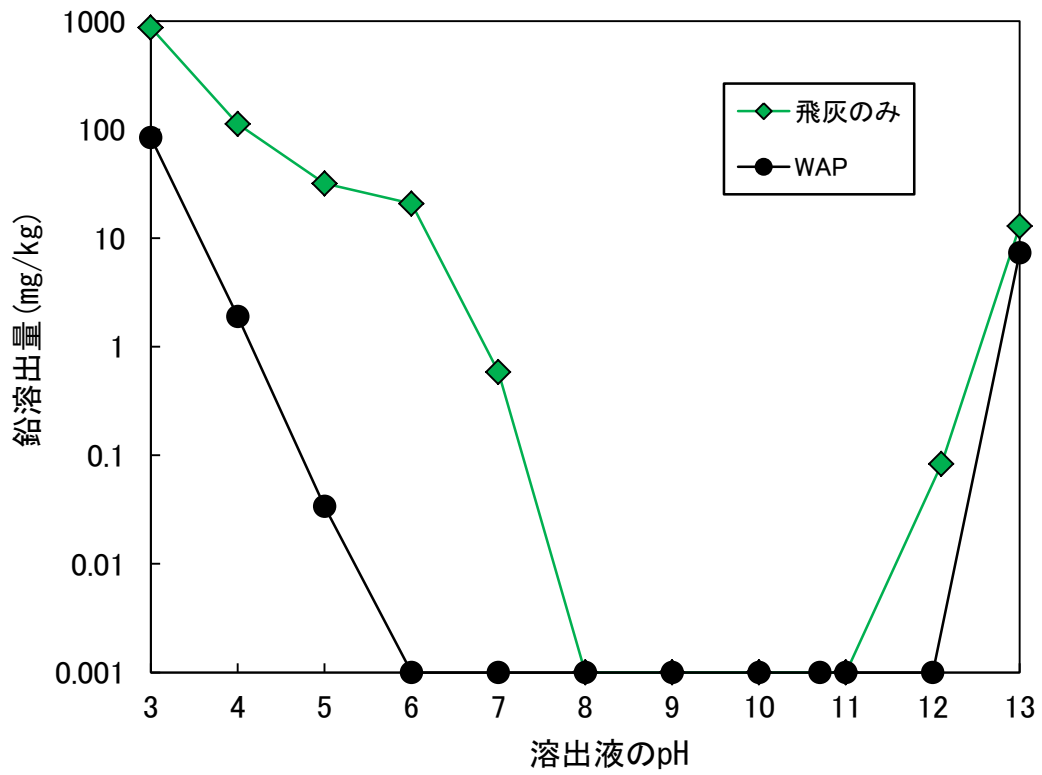


図 5-2 溶出液の pH と鉛溶出量



鉛の溶出は認められず、実際の埋立地における環境を想定しても、鉛の溶出の懸念はないものと考えられる。pH4 における鉛溶出濃度は 0.19mg/l となり埋立基準の 0.3mg/l を満足した。pH の低い酸性領域および高アルカリ条件においても、飛灰単独に比べ WAP で処理したものは、優れた鉛溶出抑制効果が示された。第 4 章で推察したように指摘したように、鉛の溶出抑制には、鉛の難溶性の化合物の形成が考えられることから、それらの難溶性化合物は低 pH 領域においても溶解せずに安定的に存在することが推察される。

よって次項では、pH 依存性試験に供した飛灰不溶化処理物残渣の X 線回折測定を行い、難溶性化合物の同定を行った。

### 5.3.3 pH 依存性試験後残渣中の難溶性化合物の確認

pH=3 から 13 の間で行った pH 依存性試験の残渣のうち、pH=13, 11, 9, 7, 5, 3 の残渣を調製し、6 種類の残渣の X 線回折を飛灰単独、および WAP の場合で比較した。

重金属不溶化剤を加えず、飛灰単独で混練した残渣の結果を図 5-3 に示す。特定された結晶性化合物は、無水セッコウ、石英、炭酸カルシウムであり、これらは飛灰中に含まれる結晶性の高い成分である。酸性となるに伴い炭酸カルシウムは溶解することからピークは消失した。酸性でも安定的に存在できる無水セッコウおよび石英だけが残渣中に存在するものと考えられる。また、アパタイト系化合物のピークは確認されなかった。

次に WAP を用いて不溶化処理した飛灰の不溶化処理物残渣の X 線回折結果を図 5-4 に示す。飛灰単独の場合と同様に無水セッコウや石英のピークを確認できたことに加え、アルミニウム成分とリン酸成分を含有する WAP 処理では、アルカリ性領域においてフリーデル氏塩 (●: 第 1 ピーク 11.2°), および、アパタイト系化合物 (□: 第 1 ピーク 32° 付近) の生成を確認した。これは第 4 章の飛灰を WAP で処理した処理物の XRD 結果と一致する。pH13 では、フリーデル氏塩、アパタイト系化合物が生成しているにも関わらず、鉛溶出濃度が高い理由は、鉛が溶解性の高い  $Pb(OH)_4^{-2}$  になっている

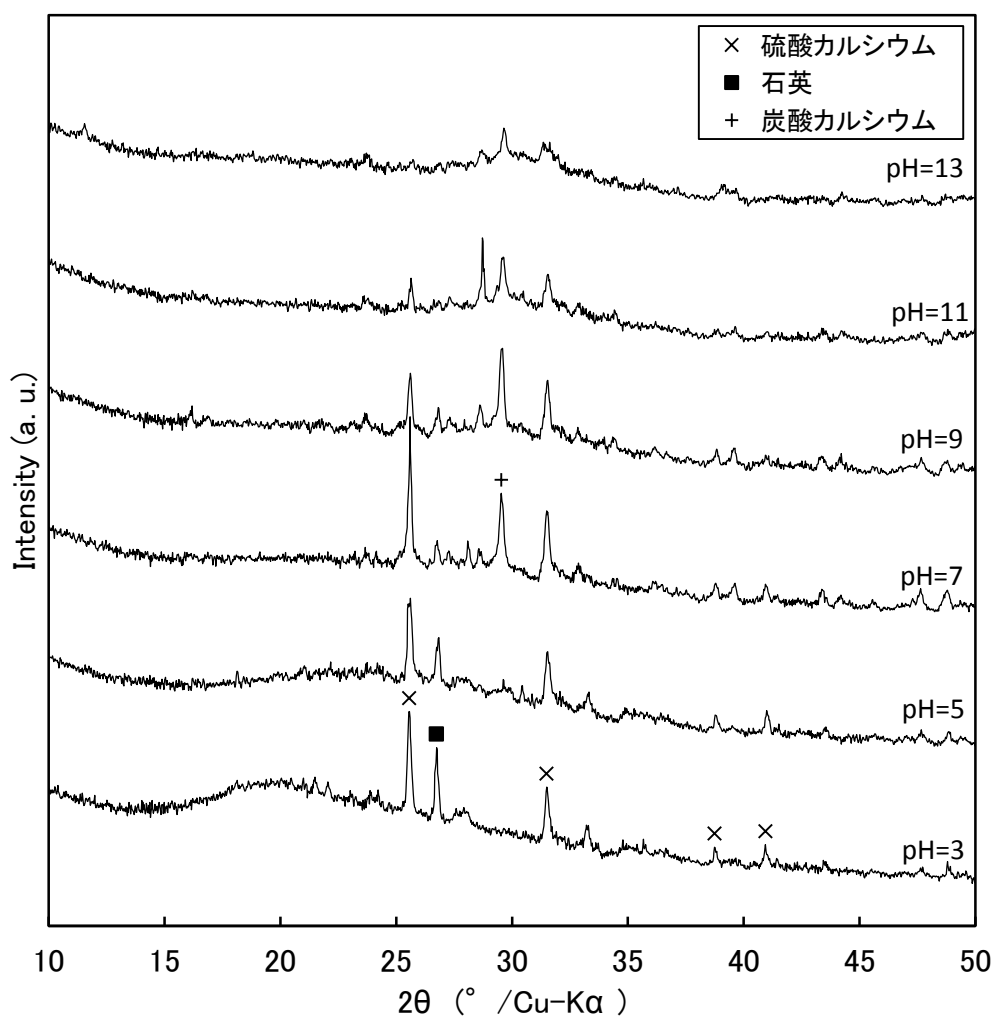


図 5-3 溶出試験残渣の XRD (飛灰のみ)

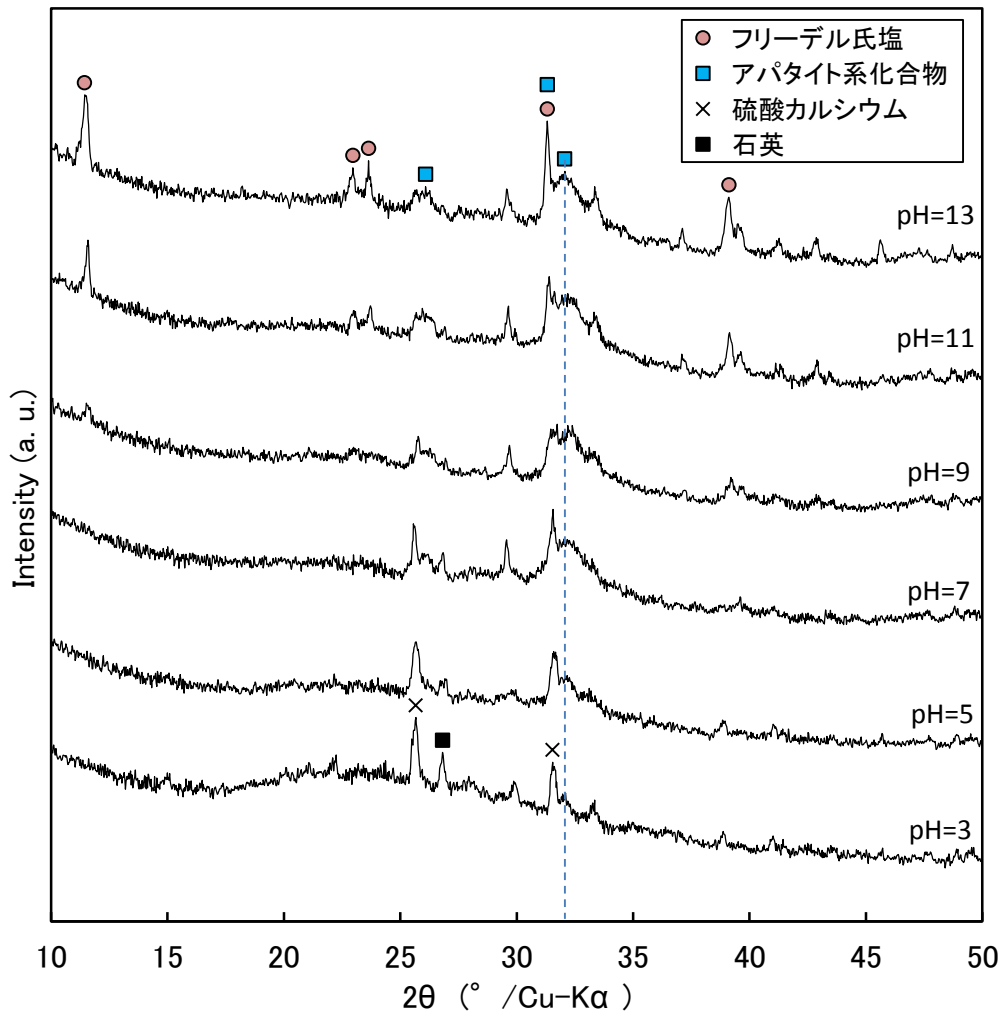


図 5-4 溶出試験残渣の XRD (WAP 処理)

るためと考えられる。フリーデル氏塩のピークは、溶液の pH が 7 以下では消失していた。一方で、アパタイト系化合物は pH=5 においてもピークが確認でき、さらに図 5-3 と比較して、ピークは小さいものの pH=3 においても 32° 付近にピークが存在しているものと判別できる。よって、WAP を用いて不溶化した不溶化処理物が酸性側においても鉛の溶出が抑制された理由は、リン酸成分による難溶性の鉛化合物の形成によるものと考えられる。pH が酸性になっても鉛の溶出が抑制された要因は、鉛の化合物の特定には至らなかったものの、酸性側においてもアパタイト系化合物の第 1 ピークが消失しなかったことから、第 4 章で考察したように、鉛クロロアパタイトによって鉛が不溶化しているものと示唆される。

#### 5.4 結語

リン酸アルミニウムを無機系重金属不溶化剤として用い、飛灰を不溶化処理させた不溶化処理物を、埋立地において酸性雨にさらされる条件を想定し、低 pH 溶出試験および pH 依存性試験を行い、不溶化処理物からの鉛の溶出挙動について評価した。その結果、以下の結論を得た。

- ① 低 pH 溶出試験より、リン酸アルミニウムで処理した不溶化処理物は、酸性条件でも鉛の溶出抑制効果があり、リン酸アルミニウムの純度が高いほど溶出抑制効果が高かった。
- ② pH 依存性試験より、薬剤処理を行わない飛灰単独の場合には、強アルカリ側および中性から酸性領域の広い pH 範囲において、鉛が多く溶出することが確認され、中間処理の必要性があることが確認された。
- ③ WAP で処理したものは、アルカリ性側、酸性側の広い領域において鉛の溶出が抑制できることが確認された。
- ④ pH 依存性試験後残渣の X 線回折結果より、飛灰単独で混練した残渣中には不溶化処理物は確認されず飛灰中に含まれる結晶性の難溶性物質のみが確認された。

- ⑤ WAP を用いた飛灰の不溶化処理物残渣中にはフリーデル氏塩および、アパタイト系化合物の生成を確認した。フリーデル氏塩は、溶液の pH=7 では消失したが、アパタイト系化合物は酸性側においてもピークを確認でき、酸性条件下でも安定的に存在することが考えられた。
- ⑥ 酸性側においても WAP による不溶化処理物の鉛の溶出が抑制された理由は、鉛の化合物の特定には至らなかったものの、pH が酸性となっても鉛が溶出抑制されたことと、アパタイト系化合物のピークが消失しなかったことから、鉛クロロアパタイトの生成によって鉛が不溶化しているものと示唆される。

以上より、リン酸アルミニウムにより不溶化を施した飛灰不溶化処理物を埋立地に埋立てた場合、埋立地の pH が中性付近となっても、また、酸性雨にさらされたとしても鉛の溶出の懸念はないものと想定され、新たな無機系重金属不溶化剤としてリン酸アルミニウムが安全に利用できることが示唆された。

## 【引用文献】

- 1) 黒川岳司, 小松登志子, 福島武彦: 廃棄物埋立地層内における重金属の溶出性の評価, 廃棄物学会論文誌, Vol. 12, No. 5, pp. 209-218 (2001)
- 2) 辻本浩子, 王寧, 肴倉宏史, 大迫政浩: 最終処分場から採取したキレート処理溶融飛灰中重金属の長期安定性の評価, 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol. 21, No. 2, pp. 86-93 (2010)
- 3) 肴倉宏史, 田中信壽, 松藤敏彦: キレート処理した一般廃棄物焼却飛灰からの鉛の再溶出挙動に関する研究, 廃棄物学会論文誌, Vol. 16, No. 3, pp. 214-222 (2005)
- 4) 島岡隆行, 於久弘治, 宮脇健太郎, 花嶋正孝, 堀好弘, 松本克美, 古川清治, 内田敏仁: 廃棄物埋立地における薬剤処理飛灰の有害重金属安定性に関する研究, 廃棄物学会論文誌, Vol. 9, No. 6, pp. 264-273 (1998)
- 5) 金谷健, 寺島泰: 実気象条件下における都市ごみ焼却灰充填層浸出水の水量水質変化 -屋外カラム実験および水量・水質タンクモデルによる検討-, 廃棄物学会論文誌, Vol. 6, No. 2, pp. 39-48 (1995)
- 6) 酒井伸一, 水谷聡, 高月紘, 岸田拓郎: 廃棄物の溶出試験に関する研究-アベイラビリティ試験と pH 依存性試験-, 廃棄物学会論文誌, Vol. 6, No. 6, pp. 225-234 (1995)

## 第6章 総括

### 6.1 本研究における成果

本研究は、未利用資源である廃棄物からリン酸アルミニウムを作成し、廃棄物から作成したリン酸アルミニウムが、飛灰からの鉛溶出抑制剤として利用可能性を評価することを目的として行った。以下に各章の概要と、得られた結論をまとめる。

第1章では、序論として、焼却処理により発生する飛灰の性状の特徴と、飛灰の不溶化処理の必要性を述べるとともに、種々の鉛の不溶化方法である中間処理法についてまとめた。リン酸アルミニウムに着目した理由と、本研究の目的を述べた。

第2章では、既往研究として、薬剤処理のうち、リン酸で処理した研究、および、アルミニウムで処理した研究例を示すことで、それらの有効性について考察した。加えて、リン酸アルミニウムが鉛除去のための水処理用途の吸着材として有効であることを示す一方で、高アルカリである飛灰への応用例がないことを指摘した。

第3章では、廃棄物から合成したリン酸アルミニウムの合成方法を明らかにした。まず、合成時の固液分離特性を検討した結果、ろ過性の良好なリン酸アルミニウムを得るためには、合成時の溶液のpHを5以下にすることが条件であることを明らかにした。鶏ふん焼却灰を用いる場合では、リンを溶出させるための条件として硫酸水溶液で、L/Sを大きく、pHを低くすることで鶏ふん焼却灰からのリン溶出率を高めることができることを確認した。鶏ふん焼却灰ならびに廃リン酸のどちらの廃棄物を原料にしても、リン酸アルミニウムを合成できることを示すとともに、リン酸含有率が高く、pHが低い溶液の廃リン酸は、リン溶出工程を経ることなく、残渣も発生しないことからリン酸アルミニウムの合成に最適な、リン含有廃棄物であることを示した。

加えて、鶏ふん焼却灰ならびに廃リン酸から合成したリン酸アルミニウムを用いて、

飛灰の鉛不溶化性能を確認した結果、鉛の不溶化性能を有することを確認し、鶏ふん焼却灰および廃リン酸という廃棄物から合成したリン酸アルミニウムに、飛灰の鉛の不溶化効果を有することを明らかにした。

第4章では、廃リン酸を原料に pH3 の条件で合成したリン酸アルミニウム (WAP) を用い、飛灰に対する鉛不溶化性能について詳細に検討した。WAP は市販のリン酸アルミニウムと同等の鉛不溶化性能を有することを確認し、廃棄物から合成しても鉛の不溶化には影響を、及ぼさないことを明らかにした。溶出液の pH が低下すると鉛溶出濃度も低下するという相関がみられたことから、溶出液の pH 低下に関与している要因を検討した。リン酸アルミニウムは飛灰処理物中で、アルミニウムの水酸化物錯体を形成することや、アパタイト化合物やフリーデル氏塩の形成、および、リン酸成分による中和効果によって低 pH 側への pH シフトが起こることを明らかにした。加えて、もうひとつのメカニズムとして、リン酸鉛や鉛クロロアパタイトのような難溶性の化合物を形成し鉛を安定化させていることを推察した。

第5章では、リン酸アルミニウムによる飛灰処理物が埋立処分場において酸性雨にさらされることを想定した pH 依存性試験を行い、低 pH にさらされても、鉛の溶出を抑制することを明らかにした。各 pH における鉛の溶出抑制の挙動を考察した結果、高 pH あるいは低 pH においてもリン酸アルミニウムで処理した処理物は、未処理の飛灰に比較して、鉛の溶出量を抑えられることを明らかにした。pH 依存性試験後の残渣の X 線回折を測定した結果、低 pH で処理した残渣中にアパタイト系化合物の存在を確認することができ、低 pH 条件においてもアパタイト化合物が溶解せずに残存していることが明らかとなった。よって、鉛はアパタイト化合物に取り込まれ不溶化していることが想定され、鉛の溶出を抑制していることを推察した。リン酸アルミニウムで処理した処理物を埋め立てた場合、長期的な視点から鉛の溶出の懸念はないものと考えられる。



本研究で、リン酸アルミニウムが、廃棄物から容易に合成でき、飛灰中の鉛の溶出抑制効果ならびに長期安定性に優れた、新規な無機系重金属不溶化剤として利用できることを明らかにした。この重金属不溶化剤は従来の無機系重金属不溶化剤よりも少ない量で鉛の埋立基準を満足することができることから、最終処分場の延命化に資するものである。さらに、本不溶化剤を用いることで、埋立処分された焼却飛灰からの鉛溶出を長期的に抑制することが可能であり、最終処分場の環境安全性の向上に大きく寄与するものと考えられる。

## 公表論文

### 本研究に関する論文

- 1) 貝掛勝也, 角森道人, 土手裕, 関戸知雄: 廃棄物を原料とした重金属固定剤の合成と鉛安定化性能, 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol. 22, No. 6, pp. 344-353 (2011)
- 2) 貝掛勝也, 関戸知雄, 角森道人, 土手裕: 廃リン酸から合成したリン酸アルミニウムによる飛灰中の鉛不溶化メカニズム, 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol. 24, No. 3, pp. 53-62 (2013)

### その他の論文

- 1) Kaikake K., Sekito T., Dote Y. : Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash, Waste Management, 29, pp. 1084-1088 (2009)

### 学会等における口頭発表論文等

1. 飛灰の鉛安定化性能を有するリン酸アルミニウムの鶏ふん焼却灰からの合成: 貝掛勝也, 角森道人, 土手裕, 関戸知雄, 第 21 回廃棄物資源循環学会研究発表会 (金沢市文化ホール), 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 Vol. 21, pp. 199-200 (2010)
2. 飛灰の鉛安定化性能を有するリン酸アルミニウムの鉛安定化機構: 貝掛勝也, 角森道人, 土手裕, 関戸知雄, 第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会 (東洋大学) 廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 Vol. 22, pp. 363-364 (2011)

3. リン酸アルミニウムで処理した飛灰安定化物中鉛の溶出挙動：貝掛勝也，角森道人，土手裕，関戸知雄，第23回廃棄物資源循環学会研究発表会（仙台国際センター），廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集 Vol. 23, pp. 455-456（2012）

## 謝辞

本研究は、宮崎大学大学院農学工学総合研究科資源環境科学専攻に社会人学生として在籍し、教授 土手裕先生のご指導のもとに行った研究の成果をまとめたものです。土手裕先生におかれましては、宮崎と埼玉という遠距離にも関わらず、メールやビデオ電話を使ったご指導をはじめ、学会参加時および宮崎帰省時に貴重なお時間を沢山頂戴し、木目細かなご指導を頂きました。多くの貴重なご助言と的確なご指導を賜りました土手裕教授に衷心より感謝の意を表しますとともに、厚く御礼申し上げます。

本博士論文の副指導教員をお引き受け頂いた宮崎大学大学院農学工学総合研究科資源環境科学専攻 教授 亀井健史先生、教授 鈴木祥広先生、助教 関戸知雄先生、副査をお引き受け頂いた教授 馬場由成先生、教授 細川吉晴先生におかれましては、ご多忙にもかかわらず懇切丁寧なご査読と、大変貴重なご指導を頂きました。先生方のご指導、ご助言により、考察を深めることができ、緻密にデータを改善できましたこと心より感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり宮崎大学工学部土木環境工学科卒業生の中尾拓矢様、徳丸大悟様、山村和裕様、春名大地様の多大なるご協力を頂きましたこと、ここに記し深甚な謝意を表します。

本研究は、菱光石灰工業株式会社に在籍しながら行ったものであり、代表取締役社長 中原宏様ならびに、大学院進学をご承認頂きました、菱光石灰工業株式会社前代表取締役社長 廣川茂樹様、常務取締役 麻生博文様、前常務取締役 青柳誠様、取締役 下田幸雄様、前取締役 町田俊章様、前取締役 大内辰夫様、そして、故 福島繁常務に心より感謝申し上げます。著者の在籍する開発部におきましては、常務取締役兼開発部長 麻生博文様より特段のご配慮を賜りましたこと心より感謝申し上げ

げます。開発研究所副所長 吉田久嗣様，主任研究員 木寺淳様，主任研究員 藤野守様，研究員 富田裕也様にはご理解とご支援を頂き，心より感謝申し上げます。そして，投稿論文の共著者であり学位論文への使用許可を頂きました開発部副部長 角森道人様に心より感謝申し上げます。

本研究でリン酸源として用いた鶏ふん焼却灰をご提供して頂いた，南国興産株式会社研究開発室 太田靖子様には心より感謝申し上げます。

学部卒業後におきましても，公私にわたるご指導，博士論文執筆ならびに発表に関し，激励のお言葉とお気遣いを賜り支えて頂きました恩師 慶應義塾大学名誉教授 飯野靖四先生に心より感謝申し上げます。

宮崎大学工学部環境応用化学科准教授 菅本和寛先生には，あらゆる場面でいつも公私にわたり力強く支えて頂きました。心より感謝申し上げます。

本論文中の図や公聴会発表用のイラストを作成して頂いた，親友である WaQ デザイン 吉田和久氏に心より感謝申し上げます。

リンの神秘性について，夢のある話を語り合い，研究の奥深さを教えて頂いた神奈川大学工学部物質生命化学科教授 金仁華先生に心より感謝申し上げます。

化学を好きになるような授業で，化学のおもしろさと素晴らしさを教えて頂いた，宮崎県立延岡東高等学校の恩師 中原重弘先生に心より感謝申し上げます。

毎年の廃棄物資源循環学会研究発表会において，リン回収に関する有意義な議論をさせて頂きました，四日市大学特任教授 高橋正昭先生に心より感謝申し上げます。

廃棄物資源循環学会における研究発表会で有益なご助言を頂いた先生方，論文の査読を頂いた先生方，編集委員の先生方に心より感謝申し上げます。

さらに，業績として論文を共同で執筆させて頂いた，工学部 馬場由成教授，松井隆尚名誉教授，松下洋一教授，木島剛名誉教授，大坪昌久名誉教授，増田純雄名誉教授，鈴木祥広教授，関戸知雄助教，大柴薫助教，黒木正子助教，日本医科大学 中村成夫教授，熊本大学工学部 町田正人教授，佐賀大学理工学部 矢田光徳准教授に深く感謝申し上げます。論文を執筆できたことで大学院に進学することができました。

大学院進学の際に事務手続き等で大変お世話になりました，佐藤さやか様他，事務部の職員の皆様に深く感謝申し上げます。

ご支援を頂きながら，ここに記すことができなかつた方々に深く感謝申し上げます。

いつも温かく見守って支えてくれた父・貝掛重利，母・貝掛紀代，いつも応援して頂いた岳父・新井和好，丈母・新井直子に心から感謝致します。

最後になりましたが，家族の時間の多くを本論文に費やすことを快く受け入れてもらい，日々，私にとって最高の環境を作ってくれた，最愛なる妻 貝掛美穂，長男 貝掛天音に深く感謝しています。ふたりがいつも心を支えてくれました。

多くの方々に支えられ，本博士論文を上梓することができました。ここに記し心より感謝申し上げます。

2013年9月吉日