

リン酸・Mg 溶液を用いた飛灰溶出液中の Cs 不溶化

土手 裕^{a)}・岩切 啓太^{b)}・関戸 知雄^{c)}

Insolubilization of cesium in fly ash eluate by adding phosphate and magnesium solution

Yutaka DOTE, Keita IWAKIRI, Tomoo SEKITO

Abstract

The purpose of this research was to obtain basic knowledge for preventing elution of cesium from fly ash as MgCsPO_4 by adding phosphate and magnesium solution. Removal experiment was carried out using fly ash or simulated eluate including stable cesium. Cesium removal rate was 40% at pH11 under almost all conditions. But, when pH exceeded a certain value, cesium removal rate was decreased. Cesium removal rate was increased with increase in added magnesium. Cesium removal rate was increased with increase in added phosphate until $\text{P/Ca}=5$, and then decreased. Existence of calcium increased cesium removal rate although existence of potassium did not. Solubility product constant of MgCsPO_4 was obtained. Because radioactive cesium in real fly ash eluate is very small, a large quantity of phosphate would be necessary for preventing elution of cesium. This suggested that prevention of elution of radioactive cesium as MgCsPO_4 could be difficult.

Keywords: Cesium, Fly ash, Phosphate, Magnesium, Precipitation

1. はじめに

日本大震災に伴う原子力発電所の事故が発生し、それに伴い放射性セシウムが飛散した。放射性セシウムは人体に悪影響を及ぼすため、除染活動が行われている。除染活動に伴い発生する除染廃棄物（除染特別地域内又は除染実施区域内の土地等に係る土壤等の除染等の措置に伴い生じた廃棄物¹⁾）のなかでも可燃性のものについては、焼却等の処理により減容化されている²⁾。その際、放射性セシウムの多くは焼却飛灰（ばいじん）に移行する。そのため焼却飛灰のうち 8000Bq/kg を超えるものは特定廃棄物に、 8000Bq/kg 以下のものは基準適合特定廃棄物に分類される³⁾。この分類により、埋立方法が変更される。

特定廃棄物に指定された焼却飛灰の埋立は、セメント等により固型化を行い、埋立物の上下及び側面に遮水の効力を有する不透水性土壤層を設ける必要がある³⁾。基準適合特定廃棄物に指定された焼却飛灰の埋立は、セメント等により固型化を行い、上面を不透水層で覆う等の措置が必要である³⁾。いずれもこのように飛灰と雨水の接触を避けるための措置であるが、それは飛灰中の放射性セシウムの溶出率が $64\sim 89\%$ と高く、水と接触すると溶出しやすいためである⁴⁾。しかし、長期間雨水等との接触を避けられるかは不確実であり、放射性セシウムが漏出する可能性がある。

そのため、焼却飛灰中のセシウムの溶出抑制が必要である。なお、焼却主灰からのセシウム溶出率は 5.6% ⁴⁾ であるが、焼却飛灰と同様にセメント等により固型化を行った後に埋立が行われる。

放射性セシウムの除去については、吸着剤に吸着させる方法（以下、吸着法と記述する）や、薬品を添加し放射性セシウムを沈殿させる方法（以下、沈殿法と記述する）がある。吸着法としては、市川らによるフェロシアン化ニッケルを用いた研究⁵⁾があり、焼却飛灰を対象に検討が行われている。一方、沈殿法としては、Lebedev によるリン酸およびマグネシウムを添加し、 MgCsPO_4 を生成させる研究⁶⁾がある。フェロシアン化ニッケルはセシウムに対して吸着性を示すが、その他の重金属に対しては吸着しない。だが、リン酸は鉛等の重金属の不溶化に対して効果があることが分かっており^{7,8)}、リン酸を用いることでセシウムと重金属を同時に不溶化できる可能性がある。

Lebedev の場合、模擬液体放射性廃棄物及び実液体放射性廃棄物を対象に $\text{pH}=10$ 、 P/Mg モル比 $=1$ の条件で検討が行われている。しかし飛灰の pH は $11\sim 12$ であり、飛灰中に多量に含まれるカリウム、カルシウムといった共存物質に関する検討はされていない。また、飛灰にリン酸及びマグネシウムを加えて不溶化を検討した事例がない。

よって、本研究では飛灰にリン酸および Mg 溶液を加えて Cs を MgCsPO_4 として溶出抑制するための基本的知見を得ることを目的とした。そのために、飛灰溶出液にセシウム溶液を加えた処理原水を用いてセシウム溶出抑制に対

a) 社会環境システム工学科教授

b) 社会環境システム工学科学部生

c) 社会環境システム工学科准教授

表 1. 溶出液性状.

溶出液 名称	pH	EC(s/m)	溶出液濃度(mg/L)								
			Na	Mg	K	Ca	P	Al	Cl	Cs	Pb
A-1	12.18	5.28	3070	0.04	3460	5830	0.5	2.0	20300	0.1	26.6
A-2-1	12.26	5.37	3570	0.04	3810	6470	-	-	19100	0.1	35.6
A-2-2	-	-	3670	0.02	3560	5910	0.006	-	19000	-	28.8

表 2. 実験条件.

	飛灰溶出系	模擬溶出系				
		セシウム溶液		模擬溶出液		
				A	B	C
初期 Cs 濃度(mg/L)	10	10	100	10	10	10
設定 Ca 濃度(mg/L)	-	-	-	6000	3000	6000
設定 K 濃度(mg/L)	-	-	-	0	0	3500
pH	11, 12, 13	11, 12, 13	11, 12, 13	12	12	12
P/Cs(P/Ca)	0, 5, 2130(1), 3880(2)	2, 5, 10	5	3880(2)	3880(4)	3880(2)
Mg/P	0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1	1	1	0.5	0.5	0.5

する Mg, pH, 共存物質の影響を明らかにした。また、セシウム溶液及び模擬溶出液を作成し、飛灰溶出液と同様の実験を行い再現性を確認すると共に、 MgCsPO_4 の溶解度定数を実験的に求め、セシウム残存濃度予測式を提案した。

2. 実験方法

2.1 飛灰

実験で用いた焼却飛灰は、2015年5月にA市の一般廃棄物焼却施設から消石灰と活性炭の吹き込みにより排ガス処理を行われたものを採取した。飛灰溶出液の作成方法は、蒸留水を用いて L/S 比=10 で 200rpm で 2 時間振とうを行った後、5C のろ紙、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターの順にろ過を行い、最終的に得られたろ液を飛灰溶出液とした。

また、ろ液の pH, EC を測定し、Na, K, Mg, Ca, Cs, P, Pb, Cl 分析用試料として一部を採取した。

溶出操作は 2 回に分けて行い、得られたろ液をそれぞれ A-1, A-2 と表記する。また A-2 はろ過から一ヶ月程度保管した後で実験に用いたが、若干の析出が見られたので、再度 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過した。析出したまま用いた用いた溶出液を A-2-1、ろ過後に用いた溶出液を A-2-2 と表記する。

表 1 に得られた溶出液の性状を示す。ただし、A-2-1 はろ過直後に採水した試料の分析結果である。三つの試料には大きな差は無かった。飛灰溶出液中には Mg, P, Al, Cs はほとんど含まれていなかった。一方、P と反応する

ことが予想される Ca, Cs と同族元素である K、そのほかに Na や Cl が多量に含まれていた。また鉛も含まれていることがわかった。

2.2 反応時間決定実験

処理原水は、蒸留水にセシウム溶液 (CsCl , 1000mg-Cs/L)、リン酸溶液 (H_3PO_4 , 3100mg-P/L)、マグネシウム溶液 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1000mg-Mg/L) をこの順番に加えて、 $\text{P/Cs}=1$, $\text{Mg/P}=1$ となるように調整した。

除去実験は、以下の通り行った。スターラーの入った 200ml のビーカーに処理原水を 100ml 取り、pH の測定をした。pH 測定後、自動滴定機 (Metrohm) を用いて 5M の NaOH で pH12, 13 で一定に保ちながら 3, 4.5, 6, 7.5 時間攪拌後、pH と滴定量を記録した。10 分間以上静置後、上澄みから Na, Mg, Cs, P 分析用に $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ液を 50ml 採取し、濃硝酸 0.25mL を加えて保存した。

2.3 飛灰溶出系におけるセシウム不溶化実験

各実験条件を表 2 に示す。処理原水は、飛灰溶出液にセシウム溶液 (CsCl , 1000mg-Cs/L) を加えて、セシウム濃度 10mg/L となるように調整した。

除去実験は、以下の通り行った。スターラーの入った 200ml のビーカーに処理原水を 100ml 取り、pH の測定をした。その後、濃リン酸 (14.6M)、マグネシウム溶液 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1000 あるいは 5000mg-Mg/L) の順で所定の P/Cs および Mg/Cs、あるいは P/Ca および Mg/P となる

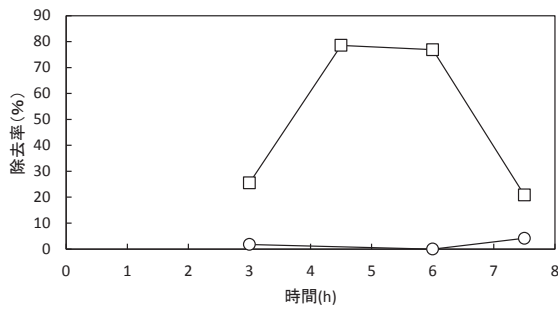


図 1. Cs の除去率と反応時間の関係(□: pH12, ○: pH13).

ように添加し、pH 測定した。pH 測定後、自動滴定機 (Metrohm) を用いて 5M の NaOH で pH を所定の値で一定に保ちながら 5 時間攪拌後、pH と滴定量を記録し、5000G で 5 分間遠心分離を行った。上澄みから Na, K, Mg, Ca, Cs, P, Pb 分析用に 0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ液を 50ml 採取し、濃硝酸 0.25mL を加えて保存した。Cl 分析用に 0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ液を 10ml 採取した。また、残りの反応溶液をガラス繊維ろ紙(GF/B)を用いて吸引ろ過を行い、沈殿物を採取した。沈殿物をろ紙に付着させたまま 105°C で 24 時間以上乾燥させ、沈殿物重量を求めた。

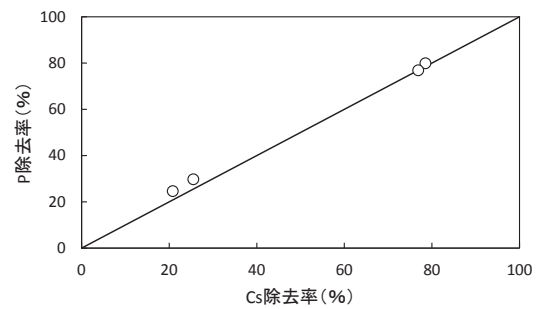
2.4 模擬溶出液系におけるセシウム不溶化実験

各実験条件を表 2 に示す。セシウム溶液は、反応時間決定実験の処理原水と同様に調整した。模擬溶出液は、蒸留水にセシウム溶液 (CsCl, 1000mg-Cs/L)、塩化カルシウム (CaCl₂·2H₂O)、塩化カリウム (KCl) をこの順番に加え、飛灰溶出液と同じ濃度の Ca を含むが K を含まない模擬溶出液 A、飛灰溶出液の半分の濃度の Ca を含むが K を含まない模擬溶出液 B、飛灰溶出液と同じ濃度の Ca, K を含む模擬溶出液 C を調整した。これらを処理原水とした。

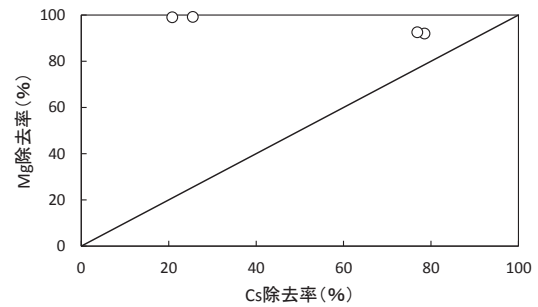
除去実験は、飛灰溶出系における不溶化実験と同様に行った。ただし、添加するマグネシウム溶液は 5000mg-Mg/L とした。また分析用試料はセシウム溶液については反応時間決定実験、模擬溶出液については飛灰溶出系と同様の操作を行い採取した。

2.5 分析方法

Na, K, Mg, Ca, Cs, Pb の分析には、フレイム原子吸光光度法(日立-Z2000)を用いた。ただし、Cs の分析にはサンプルに 2%硝酸カリウムをサンプルの体積の 1/10 の量を加えた。P、Cl の分析はイオンクロマトグラフィー (日本ダイオネクス (株)、ICS-1100、カラム: IonPacAS4ASC (4mm×250mm, 溶離液: Na₂CO₃1.8mmol/L, NaHCO₃1.7mmol/L, 溶離液流量 1.5L/min)を用い、分析を行った。また、P は濃度に応じて、島津シーケンシャル形プラズマ誘導発光分析法 (ICP-8100)、モリブデン青吸光光度法を用いても分析を行った。



a) Cs と P 除去率の関係



b) Cs と Mg 除去率の関係

図 2. pH=12 での Cs と P, Mg 除去率の関係。

3. 結果と考察

3.1 反応時間の検討

実際に用いた処理原水の Cs 濃度は 1,000mg/L、P 濃度は 2,990mg/L、Mg 濃度は 983mg/L であった。また P/Cs は 1.0、Mg/P は 1.0~1.1 であった。図 1 に反応後の Cs 除去率と反応時間の変化を示す。Cs 除去率は pH12 のときで反応時間は 3 時間では 26%であり、4.5 時間では 79%に増加し、6 時間では 77%とほぼ一定であったが、7.5 時間では 21%に低下した。pH13 の条件では、3 時間から 6 時間の間では、除去率は 2%以下であったが、7.5 時間では 4%に増加した。このように pH13 のときでは反応時間による Cs 除去率の差はほとんど見られなかった。Cs、は 4.5~6 時間で除去率が一定になり、6 時間以降では除去率が減少したことから反応時間は 5 時間が適切と考えられた。

図 2 に pH12 での Cs と P および Mg の除去率の関係を示す。図中の実線は Cs 除去率と P もしくは Mg 除去率が等しい場合を表す。すなわち、処理原水中の P/Cs および Mg/Cs モル比はそれぞれ 1 であるので、Cs 除去量(モル)と P あるいは Mg 除去量が等しい場合を表す。図 2. a) より Cs と P の除去率はほぼ等しいことから、Cs と P は 1:1 で除去されていると言えた。図 2. b) より Cs 除去率 80%程度の場合には Cs 除去率と Mg 除去率はほぼ等しい(Mg 除去率/Cs 除去率=1.2)が、Cs 除去率が低い場合でも Mg 除去率は高かった。以上より、セシウムはリン酸とマグネシウムが共存すると MgCsPO₄として除去されていると考えられた。また、マグネシウムは MgCsPO₄以外の化合物として

も除去されていると考えられた。

3.2 飛灰溶出液での pH, 薬剤添加量の影響

図3に飛灰溶出液を用いた場合の P/Ca=2 の条件での Cs, P, K 除去率を示す。この条件では P/Cs は 3880 であった。Mg, Ca については、どの条件でも除去率が 100%であったため図には示していない。また、P/Cs=0.5 および P/Ca=1 の条件で調整したものについては、Cs が除去されていないため示していない。Cs 除去率は pH11, 12 ではほぼ同じであったが、pH13 では除去率は大きく低下した。pH11, 12 では添加した Mg が増加すると Cs 除去率が増加したが、pH13 では Mg/Ca=0.5 での除去率よりも除去率は低下した。P 除去率は Cs 除去率と同様の挙動を示した。しかし、Mg/Ca=0.5 の条件において、pH13 での除去率はあまり低下しなかった。K 除去率の pH の変化に伴う挙動は Cs, P 除去率と同様であった。しかし、Mg の添加量の変化で見ると Mg/Ca=1 のときに除去率が最も高く、Cs, P 除去率とは異なっていた。

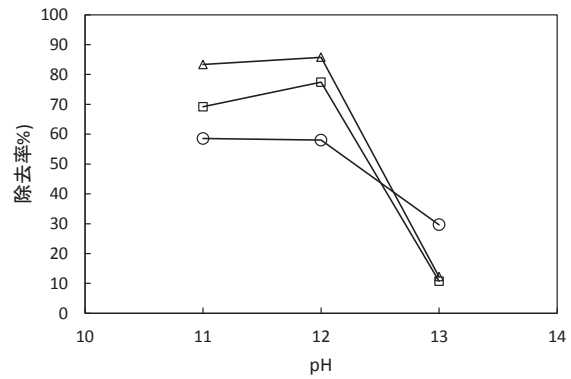
K は P, Mg と反応し MgKPO₄ を生成することが知られている⁹⁾。そのため、K は MgKPO₄ を生成することで除去されたと考えられた。また、この反応は MgCsPO₄ 生成反応と類似していることから、K は MgCsPO₄ の生成を阻害する可能性がある。

3.3 模擬溶出系での pH, 薬剤添加量の影響

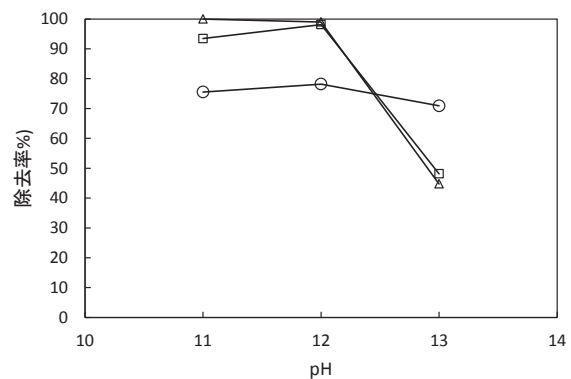
図4にセシウム溶液で Cs=10mg/L, Mg/P=1 のときの Cs, P, Mg 除去率を示す。図4.a)より pH11 では P/Cs=2 の場合はほとんど Cs は除去されていないが、P を増やすと除去率が上がった。しかし、P/Cs=5 のときに除去率が最も高く、P/Cs=10 では P/Cs=5 の条件よりも除去率は低かった。また、pH12 以上ではほとんど除去されなかった。図4.b)より P 除去率は Cs と似た挙動を示した。しかし Cs とは異なり、P の増加に伴い除去率も増加した。図4.c)より pH11 では P/Cs=2 の場合はほとんど Mg は除去されていないが、P の増加に伴い除去率も増加した。また、pH=12 以上ではすべての条件で 90%以上の除去率を示した。

図5に pH=11 での Mg 除去量もしくは P 除去量と Cs 除去量のモル比を示す。ただし P/Cs=2 の条件についてはセシウムの除去率が非常に低いため無視した。何れの条件でも $\Delta P/\Delta Cs$ および $\Delta Mg/\Delta Cs$ が 1 以上の値を示しているため、MgCsPO₄ が生成されていると考えられる。しかし、1 以上の値であるため、MgCsPO₄ だけでなく、リンとマグネシウムもしくはマグネシウム単体で反応が起こっていると考えられる。また、図6にセシウム溶液で P/Cs=5, Mg/P=1 のときの残存濃度を示す。ただし、Cs=10mg/L, pH12 以上の条件については、除去率が非常に低いため無視する。pH11 での Cs 残存濃度は、初期 Cs 濃度に関係なくほぼ同じ値まで減少したことが分かった。

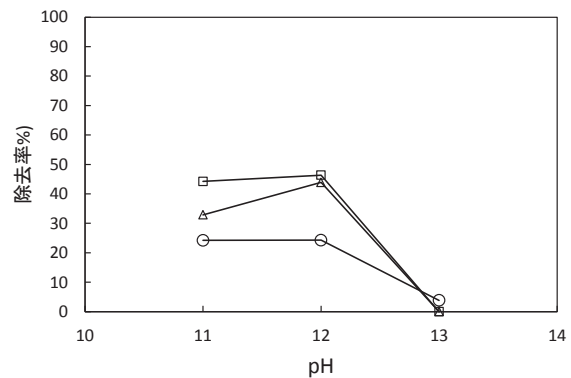
図7に pH12, P:Mg:Ca=2:1:1 の条件での模擬溶出液 C(Ca, K 共存)と飛灰溶出液を用いた場合の除去率の比較を示す。



a) Cs 除去率



b) P 除去率

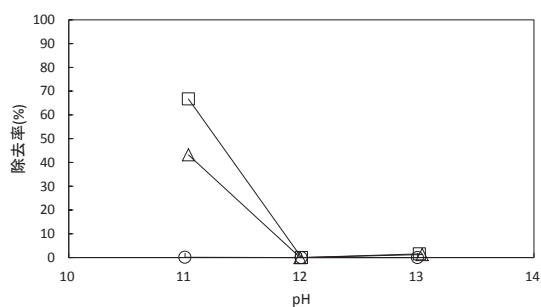


c) K 除去率

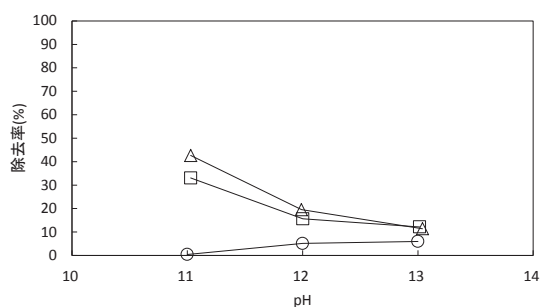
図3. 飛灰溶出液を用いた場合の P/Ca=2 での Cs, P, K 除去率(○; Mg/Ca=0.5, □; Mg/Ca=1, △; Mg/Ca=1.5).

図7中の実線は模擬溶出液 C の除去率と飛灰溶出液の除去率が等しい点を示す。いずれの元素も模擬溶出液 C と飛灰溶出液での除去率がほぼ等しいことから、飛灰溶出液で起こる反応を模擬溶出液でも再現できていると考えられる。

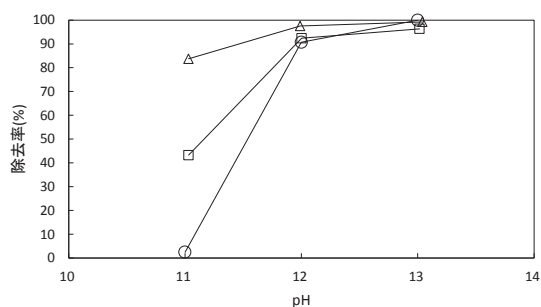
図8に模擬溶出液での Cs 除去率を示す。Ca 濃度が 6000mg/L のときには Cs 除去率は 80%程度であったが、3000mg/L では Cs 除去率は 50%程度まで減少した。K の有



a) Cs 除去率



b) P 除去率



c) Mg 除去率

図4. セシウム溶液中で Cs=10mg/L , Mg/P=1 のときの除去率(○; P/Cs=2, □; P/Cs=5, △; P/Cs=10).

無にかかわらず、Cs 除去率は 80%程度であった。K については溶液中での有無にかかわらず、Cs の除去率には差が見られなかった。そのため、MgCsPO₄ の生成の阻害要因ではないと考えられた。また、Ca については Ca 濃度が減少すると Cs 除去率が減少するため、Ca が存在することで Cs の除去が促進された可能性がある。

3.4 飛灰溶出液濃度と薬剤添加量からのセシウム濃度の予測

3.4.1 想定した反応

Cs, Pb, P, K, Ca, Mg について想定した反応と、平衡数の定義を以下に示す。

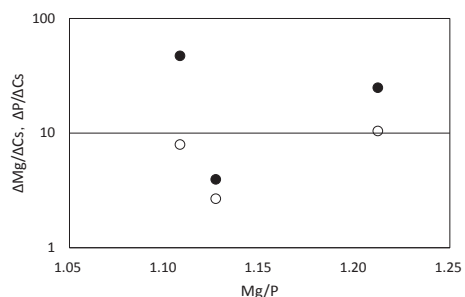
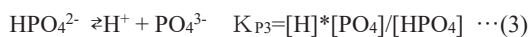
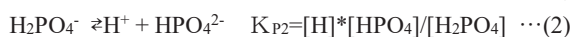
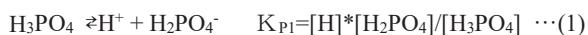


図5. セシウム溶液中で pH=11 での ΔP/ΔCs および ΔMg/ΔCs(○: ΔP/ΔCs, ●: ΔMg/ΔCs).

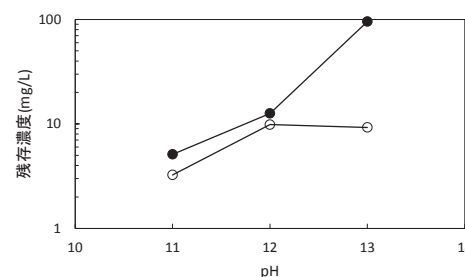


図6. セシウム溶液中で P/Cs=5, Mg/P=1 のときの Cs 残存濃度(●: Cs=100mg/L, ○: Cs=10mg/L).

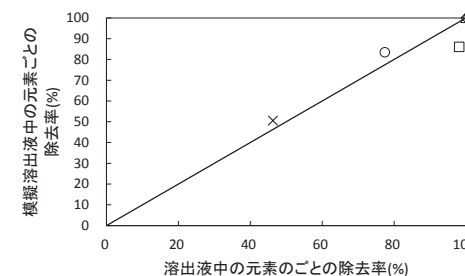


図7. pH12での模擬溶出液と飛灰溶出液での除去率の比較(○: Cs, □: P, △: Mg, ◇: Ca, ×:K).

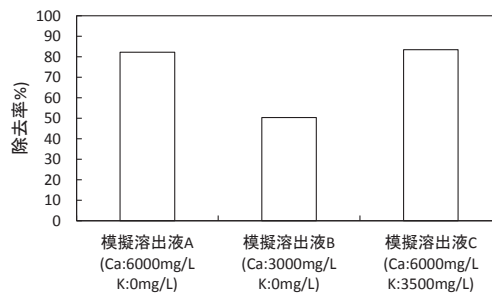
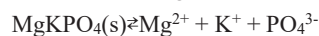
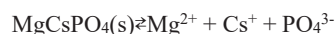
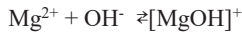
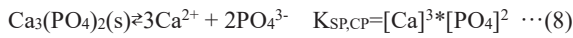
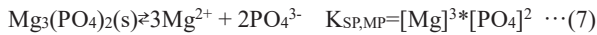
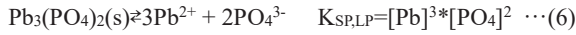


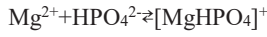
図8. 模擬溶出液での Cs 除去率(初期 Cs 濃度 10mg/L).



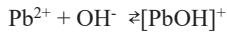
$$K_{SP,MPP}=[Mg]^*[K]^*[PO_4] \cdots(5)$$



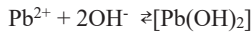
$$\beta_{Mg,H,1} = \frac{[MgOH]}{[Mg]^*[OH]} \cdots(9)$$



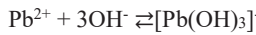
$$\beta_{Mg,P,1} = \frac{[MgHPO_4]}{[Mg]^*[HPO_4]} \cdots(10)$$



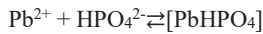
$$\beta_{Pb,H,1} = \frac{[PbOH]}{[Pb]^*[OH]} \cdots(11)$$



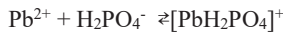
$$\beta_{Pb,H,2} = \frac{[Pb(OH)_2]}{[Pb]^*[OH]^2} \cdots(12)$$



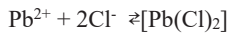
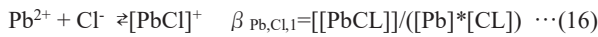
$$\beta_{Pb,H,3} = \frac{[Pb(OH)_3]}{[Pb]^*[OH]^3} \cdots(13)$$



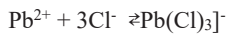
$$\beta_{Pb,HP,1} = \frac{[PbHPO_4]}{[Pb]^*[HPO_4]} \cdots(14)$$



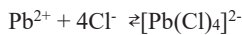
$$\beta_{Pb,H2P,1} = \frac{[PbH_2PO_4]}{[Pb]^*[H_2PO_4]} \cdots(15)$$



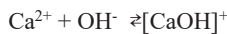
$$\beta_{Pb,Cl,2} = \frac{[Pb(Cl)_2]}{[Pb]^*[Cl]^2} \cdots(17)$$



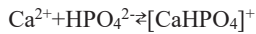
$$\beta_{Pb,Cl,3} = \frac{[Pb(Cl)_3]}{[Pb]^*[Cl]^3} \cdots(18)$$



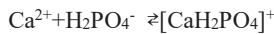
$$\beta_{Pb,Cl,4} = \frac{[Pb(Cl)_4]}{[Pb]^*[Cl]^4} \cdots(19)$$



$$\beta_{Ca,H,1} = \frac{[CaOH]}{[Ca]^*[OH]} \cdots(20)$$



$$\beta_{Ca,HP,1} = \frac{[CaHPO_4]}{[Ca]^*[HPO_4]} \cdots(21)$$



$$\beta_{Ca,H2P,1} = \frac{[CaH_2PO_4]}{[Ca]^*[H_2PO_4]} \cdots(22)$$

Pの反応後の沈殿を含む溶液中の濃度[t-P]は次式で表現できる。

$$\begin{aligned} [t-P] &= [PO_4] + [HPO_4] + [H_2PO_4] + [H_3PO_4] + [[MgHPO_4]] \\ &+ [[PbHPO_4]] + [[PbH_2PO_4]] + [[CaHPO_4]] + \\ &+ [[CaH_2PO_4]] + [MgKPO_4(s)] + 2[Pb_3(PO_4)_2(s)] + \\ &+ 2[Mg_3(PO_4)_2(s)] + 2[Ca_3(PO_4)_2(s)] + [MgCsPO_4(s)] \\ &= [t-P]_{sol} + [MgKPO_4(s)] + 2[Pb_3(PO_4)_2(s)] + \\ &+ 2[Mg_3(PO_4)_2(s)] + 2[Ca_3(PO_4)_2(s)] + [MgCsPO_4(s)] \\ &\cdots(22) \end{aligned}$$

ただし、

$$\begin{aligned} [t-P]_{sol} &= [PO_4] + [HPO_4] + [H_2PO_4] + [H_3PO_4] + \\ &+ [[MgHPO_4]] + [[PbHPO_4]] + [[PbH_2PO_4]] + \\ &+ [[CaHPO_4]] + [[CaH_2PO_4]] \\ &= [PO_4]^* \{ 1 + [H]/K_{P3} + [H]^2/(K_{P3}^*K_{P2}) + [H]^3/(K_{P3}^* \\ &K_{P2}^*K_{P1}) + [Mg]^*([H]/K_{P3})^* \beta_{Mg,P,1} + \\ &+ [Pb]^*([H]/K_{P3})^* \beta_{Pb,HP,1} + [Pb]^*[H]^2/(K_{P3}^*K_{P2})^* \\ &+ \beta_{Pb,H2P,1} + [Ca]^*([H]/K_{P3})^* \beta_{Ca,HP,1} + \end{aligned}$$

$$[Ca]^*[H]^2/(K_{P3}^*K_{P2})^* \beta_{Ca,H2P,1} \} \cdots(23)$$

同様に、Cs, Pb, K, Ca, Mgについては次式で表現できる。

$$\begin{aligned} [t-Cs] &= [Cs] + [MgCsPO_4(s)] \\ &= [t-Cs]_{sol} + [MgCsPO_4(s)] \cdots(24) \end{aligned}$$

ただし、

$$\begin{aligned} [t-Cs]_{sol} &= [Cs] \\ [t-Pb] &= [Pb] + [[PbOH]] + [[Pb(OH)_2]] + [[Pb(OH)_3]] + \\ &+ [[PbHPO_4]] + [[PbH_2PO_4]] + [PbCl] + [Pb(Cl)_2] + \\ &+ [Pb(Cl)_3] + [Pb(Cl)_4] + 3[Pb_3(PO_4)_2(s)] \\ &= [t-Pb]_{sol} + 3[Pb_3(PO_4)_2(s)] \cdots(25) \end{aligned}$$

ただし、

$$\begin{aligned} [t-Pb]_{sol} &= [Pb] + [[PbOH]] + [[Pb(OH)_2]] + [[Pb(OH)_3]] \\ &+ [[PbHPO_4]] + [[PbH_2PO_4]] + [PbCl] + \\ &+ [Pb(Cl)_2] + [Pb(Cl)_3] + [Pb(Cl)_4] \\ &= [Pb]^* \{ 1 + \beta_{Pb,H,1}^*[OH] + \beta_{Pb,H,2}^*[OH]^2 + \\ &+ \beta_{Pb,H,3}^*[OH]^3 + \beta_{Pb,HP,1}^*[PO_4]^*([H]/K_{P3}) + \\ &+ \beta_{Pb,H2P,1}^*[PO_4]^*[H]^2/(K_{P3}^*K_{P2}) + \\ &+ \beta_{Pb,Cl,1}^*[Cl] + \beta_{Pb,Cl,2}^*[Cl]^2 + \beta_{Pb,Cl,3}^*[Cl]^3 + \\ &+ \beta_{Pb,Cl,4}^*[Cl]^4 \} \cdots(26) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [t-Mg] &= [Mg] + [[MgOH]] + [[MgHPO_4]] + [MgKPO_4(s)] + \\ &+ 3[Mg_3(PO_4)_2(s)] + [MgCsPO_4(s)] \\ &= [t-Mg]_{sol} + [MgKPO_4(s)] + 3[Mg_3(PO_4)_2(s)] \\ &+ [MgCsPO_4(s)] \cdots(27) \end{aligned}$$

ただし、

$$\begin{aligned} [t-Mg]_{sol} &= [Mg] + [[MgOH]] + [[MgHPO_4]] \\ &= [Mg]^* \{ 1 + \beta_{Mg,H,1}^*[OH] + \\ &+ \beta_{Mg,P,1}^*[PO_4]^*([H]/K_{P3}) \} \cdots(28) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [t-Ca] &= [Ca] + [[CaOH]] + [[CaHPO_4]] + [[CaH_2PO_4]] + \\ &+ 3[Ca_3(PO_4)_2(s)] \\ &= [t-Ca]_{sol} + 3[Ca_3(PO_4)_2(s)] \cdots(29) \end{aligned}$$

ただし、

$$\begin{aligned} [t-Ca]_{sol} &= [Ca] + [[CaOH]] + [[CaHPO_4]] + [[CaH_2PO_4]] \\ &= [Ca]^* \{ 1 + \beta_{Ca,H,1}^*[OH] + \beta_{Ca,HP,1}^*[PO_4]^* \\ &+ ([H]/K_{P3}) + \beta_{Ca,H2P,1}^*[PO_4]^*[H]^2/(K_{P3}^*K_{P2}) \} \\ &\cdots(30) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [t-K] &= [K] + [MgKPO_4(s)] \\ &= [t-K]_{sol} + [MgKPO_4(s)] \cdots(31) \end{aligned}$$

ただし、[t-K]_{sol}=[K]

$$\begin{aligned} [t-Cl] &= [Cl] + [PbCl] + 2[Pb(Cl)_2] + 3[Pb(Cl)_3] + 4[Pb(Cl)_4] \\ &= [t-Cl]_{sol} \cdots(32) \end{aligned}$$

ただし、

$$\begin{aligned} [t-Cl]_{sol} &= [Cl] + [PbCl] + 2[Pb(Cl)_2] + 3[Pb(Cl)_3] + \\ &+ 4[Pb(Cl)_4] \\ &= [Cl]^* \{ 1 + [Pb]^* (\beta_{Pb,Cl,1} + 2\beta_{Pb,Cl,2} [Cl]^2 + \\ &+ 3\beta_{Pb,Cl,3} [Cl]^3 + 4\beta_{Pb,Cl,4} [Cl]^4) \} \cdots(33) \end{aligned}$$

ところで、[t-Cl]_{sol}の最大は36,000mg/L程度≒1mol/L

表 3. 平衡定数の文献値.

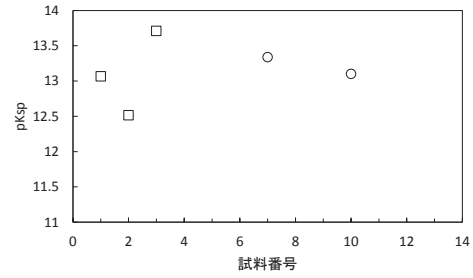
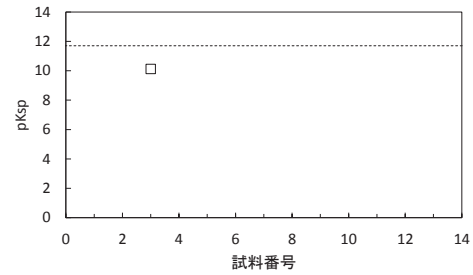
記号	数値	出典
K_{P1}	$10^{-2.15}$	文献(10)
K_{P2}	$10^{-7.20}$	文献(10)
K_{P3}	$10^{-12.35}$	文献(10)
$K_{SP, MgCsPO4}$	7.1×10^{-14}	本研究で得られた値
$K_{SP, MPP}$	$10^{-10.12}$	本研究で得られた値
$K_{SP, LP}$	4.6×10^{48}	文献(11)
$K_{SP, MP}$	9.5×10^{-24}	文献(11)
$K_{SP, CP}$	2×10^{-29}	文献(12)
$\beta_{Mg, H, 1}$	$10^{2.58}$	文献(10)
$\beta_{Mg, P, 1}$	$10^{2.81}$	文献(10)
$\beta_{Pb, H, 1}$	$10^{6.3}$	文献(10)
$\beta_{Pb, H, 2}$	$10^{10.90}$	文献(10)
$\beta_{Pb, H, 3}$	$10^{13.66}$	文献(10)
$\beta_{Pb, Cl, 1}$	$10^{1.59}$	文献(13)
$\beta_{Pb, Cl, 2}$	$10^{1.8}$	文献(13)
$\beta_{Pb, Cl, 3}$	$10^{1.7}$	文献(13)
$\beta_{Pb, Cl, 4}$	$10^{1.4}$	文献(13)
$\beta_{Pb, HP, 1}$	$10^{3.1}$	文献(10)
$\beta_{Pb, H2P, 1}$	$10^{1.5}$	文献(10)
$\beta_{Ca, H, 1}$	$10^{1.64}$	文献(10)
$\beta_{Ca, HP, 1}$	$10^{2.66}$	文献(10)
$\beta_{Ca, H2P, 1}$	$10^{1.41}$	文献(10)

なので、[Cl]は最大で 1 mol/L となる。よって、 $\beta_{Pb, Cl, 1} + 2\beta_{Pb, Cl, 2} [Cl]^2 + 3\beta_{Pb, Cl, 3} [Cl]^3 + 4\beta_{Pb, Cl, 4} [Cl]^4 < 117$ となる。また、[t-Pb]_{sol}は最大で 50mg/L=0.24 mmol/L なので、[Pb]の最大濃度は 0.24mmol であることから、 $\{1 + [Pb] * (\beta_{Pb, Cl, 1} + 2\beta_{Pb, Cl, 2} [Cl]^2 + 3\beta_{Pb, Cl, 3} [Cl]^3 + 4\beta_{Pb, Cl, 4} [Cl]^4)\}$ の最大値は 1.03 である。よって、以降では[t-Cl]_{sol}=[Cl]と見なす。

3.4.2 平衡定数の決定

MgCsPO₄, MPP の溶解度積定数を実験結果を用いて計算により求めた。ただし、沈殿が生成している条件として、除去率 10%以上の結果を用いた。計算に際して用いた平衡定数を表 3 に示す。pH と実測値(処理水濃度)である[Cl], [t-Pb]_{sol}を与えると、式(26)から[Pb]が得られる。さらに[Mg]と[Ca]および実測値[t-P]_{sol}を与えると式(23)から[P]が得られる。よって、[t-Ca]_{sol}, [t-Mg]_{sol}の実測値と計算値の相対誤差の二乗の合計が最小となるように[Ca], [Mg]をエクセルのソルバーを用いて探索した。

求めた溶解度積を図 9 に示す。図中の点線は MPP の溶解度積定数 $2 \times 10^{-12.14}$ を示す。MgCsPO₄についてはほぼ一定の値であることから、実験により得られた pK_{sp} の平均

a) MgCsPO₄

b) MPP

図 9. 沈殿物の溶解度積(○: pH11, □: pH12).

値を用いることにした。MPP の pK_{sp} については実験で得られた 10.12 を用いた。実験で得られた K_{sp} も表 3 に示す。

3.4.3 予測式の評価

表 3 にまとめた平衡定数を用いて、実験結果の原水濃度から反応後の濃度を予測した。原水濃度は、加えた量を反応終了後の容積で除することで求めた。MgCsPO₄, MPP リン酸鉛、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウムが生成していることから、[Cs], [Pb], [Mg], [Ca], [K]はそれぞれ、次式で得られる。

$$[Cs] = K_{SP, MCP} / ([Mg] * [PO_4]) \dots (34)$$

$$[Pb] = (K_{SP, LP} / [PO_4]^2)^{1/3} \dots (35)$$

$$[Mg] = (K_{SP, MP} / [PO_4]^2)^{1/3} \dots (36)$$

$$[Ca] = (K_{SP, CP} / [PO_4]^2)^{1/3} \dots (37)$$

$$[K] = K_{SP, MPP} / ([Mg] * [PO_4]) \dots (38)$$

また、MgCsPO₄, MPP リン酸鉛、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム沈殿濃度は次式で与えられる。

$$[MgCsPO_4(s)] = ([t-Cs] - [t-Cs]_{sol}) \dots (39)$$

$$[Pb_3(PO_4)_2(s)] = ([t-Pb] - [t-Pb]_{sol}) / 3 \dots (40)$$

$$[MgKPO_4(s)] = ([t-K] - [t-K]_{sol}) \dots (41)$$

$$[Mg_3(PO_4)_2(s)] = (1/3)([t-Mg] - [t-Mg]_{sol} - [MgKPO_4(s)]) \dots (42)$$

$$[Ca_3(PO_4)_2(s)] = (1/3)([t-Ca] - [t-Ca]_{sol}) \dots (43)$$

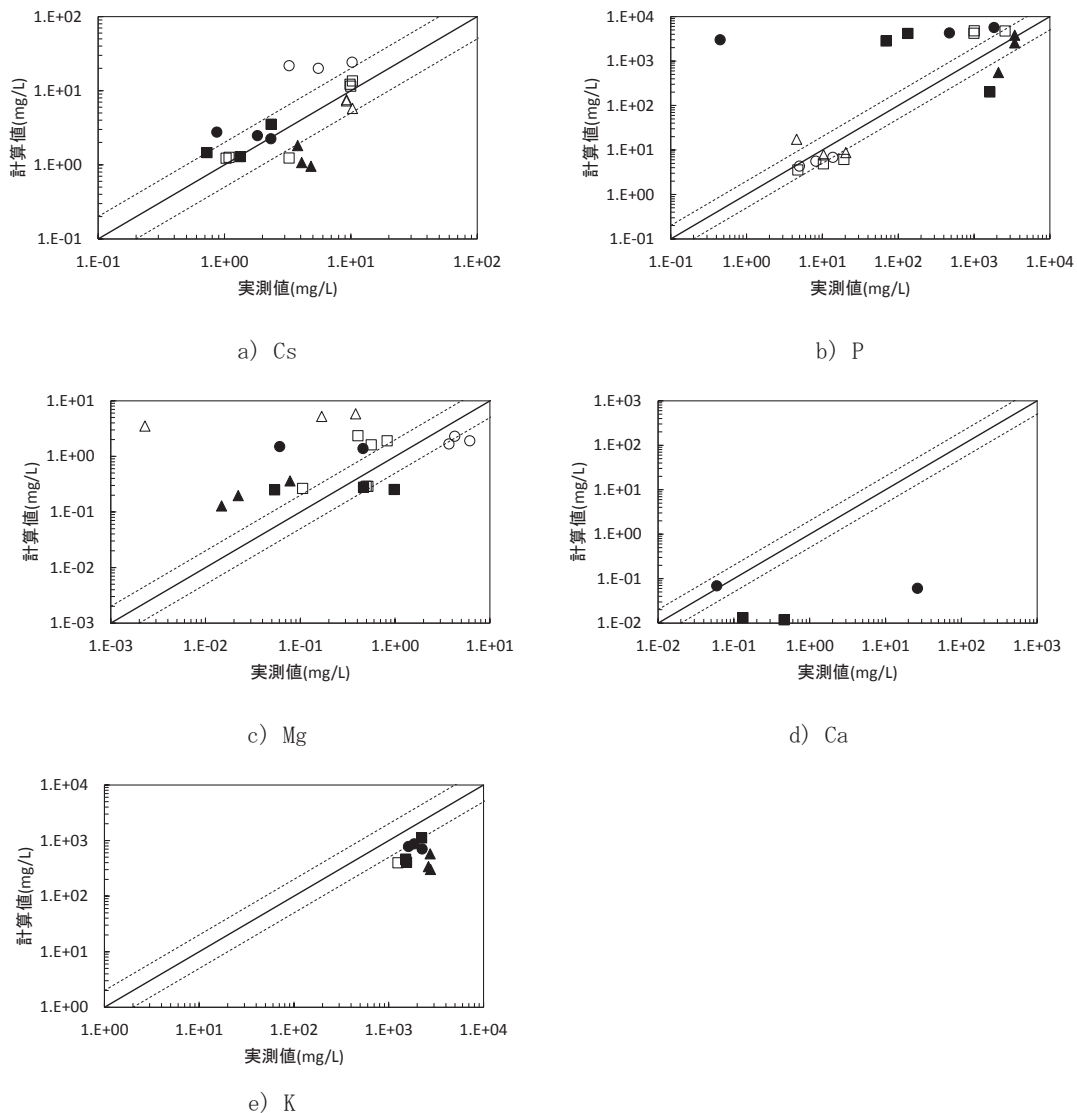


図 10. 模擬溶出, 飛灰溶出液を用いた実測値と計算値の比較(○: 模擬溶出液 pH11, □: 模擬溶出液 pH12, △: 模擬溶出液 pH13, ●: 飛灰溶出液 pH11, ■: 飛灰溶出液 pH12, ▲: 飛灰溶出液 pH13).

よって、反応後の pH, [PO₄], [Cl]を与えることで[t-Cs], [t-P], [t-Pb], [t-Mg], [t-Ca], [t-K]が計算できる。そこで、[t-P]の実測値と計算値の相対誤差の二乗が最小になるように[PO₄]をエクセルのソルバーを用いて求めた。なお、原水中に存在しない元素を含む沈殿の濃度は0とした。

模擬溶出液について、溶存濃度 ([t-x]_{sol}) の実測値と計算値を図 10 に示す。ただし、Pb については、模擬溶出液中に存在しないため図に示していない。図中の実線は実測値と計算値が一致する点を示し、点線は実測値に対して 1/2, 2 倍の範囲を示す。Cs については、概ね 1/2, 2 の範囲に入ったもしくは近い値を示したが、pH11 の条件で範囲外であった。P については、概ね 1/2, 2 の範囲に入った。Mg については、pH11, 12 の条件では 1/2, 2 に近い値を示したが、pH13 については、大きく外れていた。Ca については、実測値が全て定量限界以下であったため示していない。K については、1/2 に近い値を示した。

以上より、Cs, P については、ではおおむね実測値と計

算値が一致したので、提案した予測式、平衡定数を用いて、処理原水から Cs 処理濃度を計算できると考えられた。

3.4.4 飛灰溶出液を用いた濃度予測結果

図 10 に、飛灰溶出液を用いた実測値と計算値も示す。ただし、Pb については、実測値が全て定量限界以下であったため図に示していない。Cs については、概ね 1/2, 2 の範囲に入った。しかし、pH13 もしくは、pH11, Mg/Ca=1.5 の条件で外れた。P については、pH13 では 1/2, 2 の範囲または、少し外れる程度であったが、pH11, 12 の条件ではほぼ外れた。Mg については、pH12 では 1/2, 2 の範囲または、少し外れる程度であったが、pH11, 13 の条件ではほぼ外れた。Ca については、実測値が定量限界以下の条件については示していない。pH11, Mg/Ca=1.5 の条件または、pH12 の条件で外れた。pH12 の条件については、溶液中に含まれている濃度が低いため大きく外れたと考えられた。K については、全体的に 1/2 に近い値を示した。

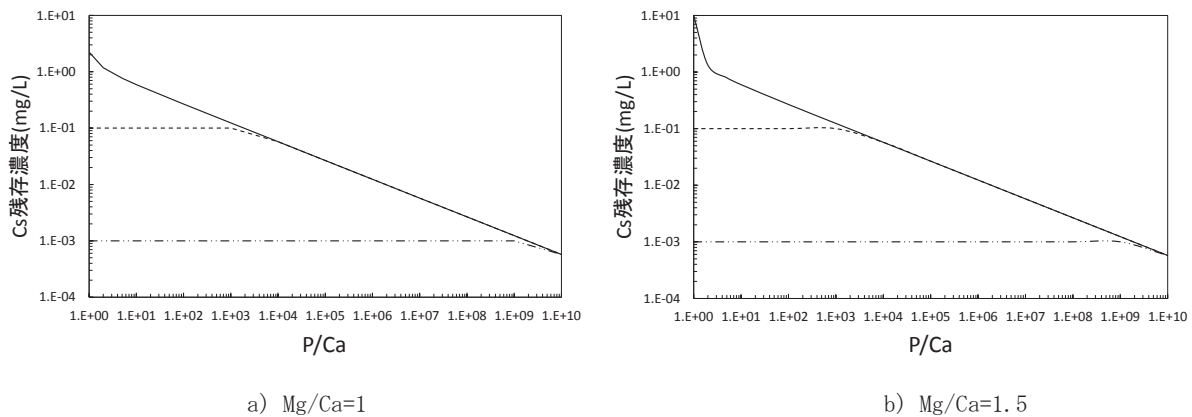


図 11. 提案した反応式を用いた Cs 濃度予測(—: Cs 原水濃度 10mg/L, - - -: Cs 原水濃度 0.1mg/L, ···: Cs 原水濃度 0.001mg/L).

以上より、Cs についてはおおむね実測値と計算値が一致したため、提案した予測式、平衡定数を用いて、処理原水から Cs 処理濃度を計算できると考えられた。

3.4.5 考察

提案した予測式を用いて、Mg, pH, 共存物質の影響に関する検討を行った。K については、もともと MgCsPO_4 の生成に使われる P, Mg の割合が少ないため、K を増加しても $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成に使われていた P, Mg が K と反応するため、Cs 除去率に影響しないと考えられた。しかし、K 以外の Mg, pH, Ca の影響については実際の現象と計算による結果を比較すると差が見られた。そのため、今回の予測式では Mg, pH, Ca の影響はうまく反映されなかったと考えられ、十分な検討ができなかった。また、図 10 中で実測値と計算値で差が見られたのは、予測式に Mg, pH, Ca の影響をうまく反映できなかったからだと考えられた。今後の課題として予測式の改善を行う必要があると考えられた。

図 11 に Cs 原水濃度を変えた場合の提案した予測式を用いた Cs 濃度予測を示す。P/Ca が増加するにつれて Cs 濃度が減少することが分かった。しかし、Cs 原水濃度が減少するにつれ、Cs を除去するために必要な P/Ca は上昇し、Cs 原水濃度 0.001mg/L では Cs 除去率 40% を超えるためには P/Ca=10¹⁰ 以上と膨大な量の P が必要であることがわかった。また、Mg/Ca による差は P/Ca=1 のときに見られたが、その他の P/Ca についてはほぼ同じ値を示した。この差は Mg/Ca=1.5 に対し、P/Ca=1 では、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沈殿を生成するために消費される PO_4 が増加するために、 MgCsPO_4 沈殿を作るための PO_4 が不足するためであった。

実際の飛灰からの Cs 溶出量は半減期の長い Cs137 で考えると 1200Bq/kg⁴)であり、L/S=10 で溶出試験を行ったと仮定するとその濃度は 120Bq/L となる。また、Cs137 は 1Bq 当たり 3.12×10⁻¹³g であることから、Cs137 の溶出濃度は 3.7×10⁻⁸mg/L となる。この値は図 11 で行った濃度予測の Cs 原水濃度 0.001mg/L よりも低いため、予測で用いた P/Ca よりも高く設定する必要があると考えられた。し

かし、これほどまでに P が必要となると、P と Mg を用いて飛灰からの Cs の溶出抑制を行うのは困難であると考えられた。

4. おわりに

飛灰にリン酸および Mg 溶液を加えて Cs を MgCsPO_4 として溶出抑制するための基本的知見を得ることを目的とした。得られた知見を以下に示す。

- 1) Cs 除去率は、P/Cs=2 の条件を除いた pH11 では 40% 以上であったが、実溶出液では pH13、模擬溶出液では pH12 以上で除去率が低下した。
- 2) Cs 除去率は Mg 添加量を増やすと増加した。
- 3) Cs 除去率は P 添加量を増やすと増加したが、P/Cs=5 を超えると逆に低下した。
- 4) Ca が存在することで Cs の除去率は増加した。
- 5) Cs の除去率は K の存在に影響されなかった。K は MgCsPO_4 の生成に使われる P, Mg ではなく、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成に使われる P, Mg と反応するため、Cs 除去率に影響しないと考えられた。
- 6) MgCsPO_4 の溶解度積定数を得ることができた。
- 7) 提案した予測式を用いることで Cs の濃度を実測値の 1/2-2 倍の範囲で予測可能であったが、Mg, pH, Ca の影響を反映させることはできなかった。
- 8) 提案した予測式を用いて濃度予測をした結果、Cs 原水濃度が低くなるにつれ、必要となる P の添加量が膨大になることが分かった。

以上より、実際の飛灰溶出液中の放射性セシウムは微量であるため、リン酸および Mg 溶液を加えてセシウムを MgCsPO_4 として溶出抑制するためには多量のリンを必要とする可能性があり、放射性セシウムを MgCsPO_4 として溶出抑制することは、困難であると考えられた。また、Mg, pH, Ca の影響を明らかにするために、予測式の改善が必要であると考えられた。

参考文献

- 1) 環境省: 第四部除染廃棄物関係ガイドライン, 第2版, 2013.
- 2) 環境省: 放射性物質汚染廃棄物処理情報サイト, <http://shiteihaiki.env.go.jp>, (閲覧日 2018.2.16).
- 3) 環境省: 第六部特定廃棄物関係ガイドライン, 第2版, 2013.
- 4) (独)国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センター: 放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分(技術資料 第四版), 2014.
- 5) 市川恒樹, 山田一夫, 大迫政浩: 放射性セシウムを含む焼却飛灰からのセシウム溶出防止剤の開発, 第24回廃棄物資源循環学会研究発表会講演論文集, pp.569-570, 2013.
- 6) Lebedev, V.N.: Liquid Radioactive Waste Treatment, Radiochemistry, Vol.45, No.2, pp.152-154, 2003.
- 7) 松村光夫, 小島紀徳: リン酸による廃棄物中の鉛の不溶化, 化学工学論文集, 第26巻, 第4号, pp.617-619, 2000.
- 8) 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, 廃棄物論文誌, Vol. 10, No. 5, pp. 276-283, 1999.
- 9) 永谷巖, 後藤藤太郎: リン酸マグネシウムカリウムを利用した海水からのカリウム回収(第1報), 東京工業試験所報告, 第70巻, 第11号, pp.437-442, 1975.
- 10) 日本化学会: 化学便覧改訂第4版, 丸善株式会社, 1993.
- 11) 中園小百合: リン酸マグネシウム溶液を用いた飛灰からの鉛溶出抑制, 宮崎大学社会環境システム工学科卒業論文, 2015.
- 12) 杉野美紀, 中村武嗣: 特許第 4289698 号ミネラル組成物, <http://astamuse.com/ja/granted/JP/No/4289698>, (閲覧日, 2018.2.2)
- 13) Smith, R. M. and Martell, A. M.: Critical Stability Constant, Vol. 4, Inorganic Complex, Plenum Press, New York, 1976.
- 14) 中尾賢志, 西尾孝之: 浄水発生土によるリン回収過程における各種元素の挙動と KMP としての回収可能性, 大阪市立環科研報告, 第75集, pp.45-49, 2013.