

リン酸マグネシウム溶液を用いた鉛除去

土手 裕^{a)}・中園 小百合^{b)}・関戸 知雄^{c)}

Removal of lead from fly ash using soluble phosphate and magnesium

Yutaka DOTE, Sayuri NAKAZONO, Tomoo SEKITO

Abstract

Supposing the prevention of the elution of lead from incineration fly ash by adding soluble phosphate and magnesium, the purpose of this study was to obtain basic knowledge of the effect of magnesium on the prevention of the elution of lead. The removal rate of lead at a pH of 13 was lower than that at a pH of 12. It would be caused by the increase in residual concentration of lead by forming $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ complex at a pH of 13. The removal rate of lead was increased with addition of magnesium. The removal rate of lead was also increased with the addition of phosphate, but decreased when phosphate more than a certain value was added. Concentrations of lead, phosphate, magnesium and calcium in treated solution could be almost predicted by assumed reactions and equilibrium constants. However, the effect of magnesium and phosphate on the removal rate of lead could not be explained by the reactions and equilibrium constants. Therefore, the improvement of reaction system would be necessary.

Keywords: Lead, Fly ash, Phosphate, Magnesium, Removal

1. はじめに

ごみ焼却によって発生する飛灰については、鉛などの重金属を含んでいることから、「廃棄物処理及び清掃に関する法律」で「特別管理一般廃棄物」に指定され、環境省によって定められた4つの方法(溶融固化、セメント固化、薬剤処理、酸その他の溶媒による安定化)のいずれかによる中間処理が義務付けられる。特に鉛については、溶出試験による鉛の溶出量は、特別管理一般廃棄物の埋立判定基準0.3mg/Lを超過する場合が多い¹⁾。よって、鉛についての不溶化処理が重要である。不溶化処理方法の中で全体の約4割を占めているのが薬剤処理であり、特に処理方法が簡便であって、かつ少量添加で中間処理が簡潔するキレート剤による処理が主流となっている²⁾。しかし、重金属処理用の薬剤キレート剤は、非常に高価であり、またキレート剤からCODは長期間にわたり高濃度で溶出してくるという問題がある³⁾。また、キレート剤により処理された飛灰の埋立処分後に鉛再溶出の可能性がある⁴⁾。このように、キレート剤のような有機系の処理剤には問題点がいくつかあることから、無機系不溶化剤の利用を再検討する必要がある。

一方で、2011年の東日本大震災による福島第一原子力発電所の事故により、放射性セシウムが拡散した。広域に

拡散した放射性セシウムを含む一般廃棄物を焼却すると、大部分の放射性セシウムは飛灰に移行・濃縮される。また、飛灰に含まれる放射性セシウムは水への溶出率は64~88%と極めて高い⁵⁾。そのため、セシウムが溶出しないう焼却飛灰中のセシウムを固定化し、処理することが望ましい。現在、リン酸とマグネシウムを加えて溶液中のセシウムをリン酸マグネシウムセシウムとしての不溶化が検討されている⁶⁾。同時に焼却飛灰中に含まれる鉛も不溶化することが可能であれば効率的である。

現在、無機系の鉛不溶化剤のひとつとして、リン酸やリン酸化合物が検討されている。これまでに鉛汚染された土壌や各種排水、焼却飛灰などにリン酸やリン酸化合物を添加することにより鉛を不溶化した事例が報告されている^{7~9)}。添加リン酸化合物としては、リン酸二カルcium、リン酸アルミニウム、リン酸ナトリウムなどが検討されている^{8,10)}。飛灰にリン酸を添加することで飛灰中の重金属と反応し、鉱物を生成して不溶化反応が起こる。特に $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2(\text{X}=\text{Cl},\text{OH})$ のアパタイト系の難溶性化合物を生成する。 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2(\text{X}=\text{Cl},\text{OH})$ は難溶性の化合物であり、 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の平衡定数 $10^{-153.6}$ 、 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl})_2$ の平衡定数 $10^{-168.86}$ である¹¹⁾。リン酸は、コストも安く幅広いpH値で鉛不溶化ができるため、鉛処理剤としての化学添加剤の中でも最も優れた処理剤と言われている¹²⁾。しかしながら、これまでにマグネシウム共存下での鉛についての不溶化を検討した事例はない。

本研究では、焼却飛灰中にリン酸およびマグネシウム溶

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

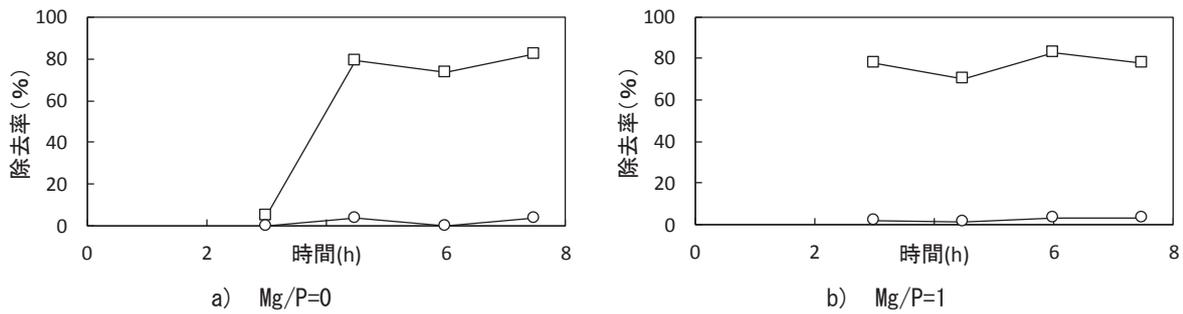


図1. Pb除去率と反応時間の関係(□: pH=12, ○: pH=13).

液を添加して鉛の溶出を抑制する場合に、過剰に添加されるマグネシウムの鉛溶出抑制に与える影響の基礎的知見を得ることを目的とする。そのために、飛灰溶出液および模擬溶出液を用いて鉛除去実験を行い、マグネシウム、リン、カルシウム、pHの影響を明らかにする。

2. 実験方法

2.1 飛灰

本実験で使用した飛灰は、A市の一般廃棄物焼却施設から2015年5月に採取したものである。この飛灰は、排ガス処理(消石灰・活性炭吹き込み)された飛灰であった。

2.2 反応時間決定実験

鉛10mg/Lを含むMg/P=0(モル比)とMg/P=1(モル比)用の処理原水を作成した。蒸留水に所定量の鉛保存溶液(塩化鉛、1000mg/L)、マグネシウム保存溶液(MgCl₂・6H₂O、1000mg/L)を加え、完全に溶かした。Mg/P=0の場合は、Mgは加えなかった。スターラーの入った200mLのビーカーに処理原水を100mLメスシリンダーで加えた。処理原水に10mMのリン酸(濃リン酸を希釈して作成)を0.7mL添加し、攪拌を開始した。自動滴定機(Metrohm)により、5MのNaOHを滴定溶液として用い、pHを12あるいは13で一定に保った。反応時間は、3, 4.5, 6, 7.5時間とした。所定の時間がきたら、pHと滴定量を記録した後、反応後の処理水を0.45μmのメンブレンフィルターで濾過して、濾液を50mLのポリ瓶に取り、保存用に濾液50mLにつき濃硝酸0.25mLを加えた。

2.3 飛灰溶出液系における鉛不溶化実験

飛灰溶出液は、1Lポリ瓶に飛灰90g、蒸留水900mLを加え、200rpmで2時間振とう後、5Cのろ紙とプフナーロートを用いて粗ろ液を回収した後、粗ろ液を0.45μmメンブレンフィルターでろ過した。ろ液のpHを測定した後、重金属分析用として、ろ液を100mL採取し、試料100mLに対してpH=12の場合0.25mL、pH=13の場合0.5mLの濃硝酸を加え保存した。塩素の分析用として、10mL採取した。

不溶化実験は、自動滴定機(Metrohm)により、5Mの

NaOHを滴定溶液として用い、pHを12あるいは13で5時間一定に保つことで行った。反応時間は5時間とした。所定の時間がきたら、pHと滴定量を記録した後、5000Gで5分間遠心分離を行ない、上澄み液を採取した。採取した試料は、0.45μmのメンブレンフィルターでろ過した。また、遠心分離の残渣物をGF/Bのガラスフィルターを用いて吸引ろ過を行い、沈殿物を回収した。

2.4 模擬溶出液からの鉛不溶化

飛灰溶出液を再現するため、蒸留水にCaCl₂、PbCl₂を加え模擬溶出液を作成した。模擬溶出液は、飛灰溶出液の組成と同様になるように初期Ca濃度6000mg/L、初期Pb濃度30mg/Lと設定した。これを模擬溶出液1と呼ぶことにする。また、Caを加えない条件も検討し、このCaを加えない条件を模擬溶出液2とした。鉛不溶化実験としては、飛灰溶出液と同様の実験を行った。鉛濃度測定可能な条件からP/Ca=0.02, 0.2, Mg/Ca=0, 1, pH=12, 13の条件で行った。

2.5 分析方法

Pb, Mg, Na, Ca, Kについては、フレーム原子吸光光度法(Hitachi, Z-2000)で分析を行った。低濃度のPbについては、フレームレス原子吸光光度法を用いて測定した。マトリックスモディファイアーとしてマグネシウムパナジウムモディファイアー溶液を用いた。また、Pについては、ICP-AES(SHIMADZU, ICP-8100)により分析した。Clについては、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)を用いて分析した。

3. 結果と考察

3.1 反応時間の検討

図1に鉛の除去率と反応時間の関係を示す。Mgを加えない場合、pH=12での鉛除去率は、反応時間3時間では除去率0%であったが、4.5時間では79%と増加し、それ以降ほぼ一定となった。4.5, 6, 7.5時間での平均除去率は78%であった。pH=13での鉛除去率は、反応時間3時間では鉛除去率は0%であり、それ以降も平均除去率4%と低い

表 1. 飛灰溶出液の組成 (pH以外の単位は mg/L. ただし, 括弧内 mmol/L).

pH	Pb	Mg	K	Na	Ca	P	Cl
12.30	28.8 (0.139)	0.02 (0.0008)	3580 (91.7)	3670 (160)	5910 (147)	0.01 (0.003)	19100 (538)

値となった。Mg/P=1 の場合(実測 Mg/P=0.85)、pH=12 の鉛除去率は、反応時間 3 時間では除去率 78%であり、それ以降もほぼ一定となった。4.5, 6, 7.5 時間での平均除去率は 77%であり、Mg 未添加と同程度の除去率であった。pH=13 の鉛除去率は、反応時間 3 時間では除去率 2%であり、それ以降もほぼ一定となった。4.5, 5, 7.5 時間での平均除去率は 3%であった。鉛を除去するための反応時間は、4.5 時間以上で除去率が一定の値を示すため、5 時間が最適であると言えた。

3.2 飛灰溶出液を用いた場合の鉛濃度に対する pH、薬剤添加量の影響

3.2.1 溶出液性状

表 1 に飛灰溶出液の組成を示す。飛灰溶出液の pH の値は 12.30 と高い値であった。鉛濃度は、埋立判定基準 0.3mg/L の約 100 倍であった。Ca, K, Na も 3000mg/L 以上の高濃度であった。Cl も約 20000mg/L 程度の高濃度で溶出した。一方、Mg, P はほとんど溶出しなかった。

3.2.2 処理条件の影響

図 2 に飛灰溶出液を用いた場合の Pb, P, Ca 除去率を示す。Mg を加えない場合、P/Ca=0.02 での鉛除去率は、pH=12 では 57%、pH=13 では 25%であった。P/Ca=0.2 以上では pH によらず鉛除去率は 98%以上になった。一方、Mg/Ca=1 の場合、P/Ca=0.02 での鉛除去率は、pH=12 では 87%、pH=13 では 79%で、Mg を加えない場合よりも高い除去率となった。P/Ca=0.2 以上ではいずれの pH でも、除去率は 98%以上であった。

また、P 除去率は Mg を加えると、いずれの pH でも P/Ca=0.02 では除去率は低下したが P/Ca=0.2 では逆に除去率は増加した。Ca 除去率は、Mg を加えない場合 pH=13 では、Ca 除去率はほぼ 100%であった。pH=12 では、P/Ca=0.02 での除去率は 3%であったが、P 添加量を増やすにつれて除去率は増加し、P/Ca=2 で 100%となった。Mg/Ca=1 の場合、pH=13 では Ca 除去率はほぼ 100%であった。pH=12 では Mg を増やすことで Ca 除去率は増加した。Mg については、図には示さないが pH=12, 13 で除去率は 100%であった。以上から、Mg を添加することで Pb, P, Ca の除去率は P/Ca=0.02 の P 除去率を除いて増加することがわかった。

3.3 純水系での鉛濃度に対する pH、薬剤添加量の影響

図 3 に模擬溶出液 2(Pb, Mg, P のみを含む)からの除去実

験の結果を示す。Mg を加えない場合、pH=12 では Pb 除去率は約 90%で一定であった。一方で、pH=13 では P/Pb=1, 2 で Pb 除去率 0%であったが、P/Pb=5 と P 添加量を増加すると Pb 除去率は 26%に増加した。しかし、さらに P 添加量を増加させると Pb 除去率は低下した。Mg/Pb=1 では、pH=12 で Pb 除去率はほぼ 100%であった。pH=13 では、P/Pb=2, 5 で Pb 除去率は 3%であったが、P/Pb=5 を越えると除去率は増加し、P/Pb=50 で 81%であった。しかし、さらに P/Pb=100 と P 添加量を増加すると、Pb 除去率 63%に低下した。Mg/Pb=2 では、Mg/Pb=1 の結果と同様に pH=12 で Pb 除去率はほぼ 100%であった。pH=13 では、P/Pb=2 で 57%であり、P/Pb の増加と共に除去率は増加し、P/Pb=50 で 83%であった。しかし、P/Pb=100 では Pb 除去率は 44%へ低下した。Mg/Pb=5 では、P/Pb=10 までは Pb 除去率はほぼ 0%であったが、P/Pb=10 を越えると除去率は増加し、P/Pb=100 で 93%であった。以上より、pH=13 より pH=12 の鉛除去率が高かった。また、pH12 では Mg を増やすと Pb 除去率も増加した。pH=13 では、P/Pb が 10 を越えると Mg を加えることで Pb 除去率は増加したが、P/Pb が 10 以下では Mg/Pb=2 までは Mg を加えると鉛除去率は増加し、Mg/Pb=2 を超えると鉛除去率はほとんど 0 まで低下した。

また P 除去率は、Mg を加えない場合、pH=12 では P/Pb=1 で 49%であったが、P/Pb=10 で 4%に低下した。一方で、pH=13 では 5%前後の除去率であったが、P/Pb=100 で 2%に増加した。Mg/Pb=1 の場合も同様に pH=12 では P 除去率は低下し、pH=13 では増加した。Mg/Pb=2 の場合、pH=12 では P/Pb=2 で 53%であったが、P/Pb=10 で 10%に低下した。pH=13 では P/Pb=2 で 29%であり、P/Pb=10 で 5%に低下したが、P/Pb=100 で 19%に増加した。Mg/Pb=5 の場合、P/Pb=2 で 3%であったが、P/Pb=100 で 21%に増加した。

また、Mg 除去率は、Mg/Pb=1 の場合、pH=13 では 100%であった。pH=12 では、P/Pb=2 で 91%であったが、P/Pb=10 で 69%に低下した。Mg/Pb=2 の場合、pH=13 では 100%であった。pH=12 では 90%前後であった。図には示さないが、Mg/Pb=5 の場合 P の添加量によらず除去率は 100%であった。

図 2 に pH=12 での模擬溶出液 1(Pb, P, Mg, Ca, Cl 含む)における除去実験の関係を示す。飛灰溶出液を用いた場合よりも鉛除去率は高かった。P 除去率は、Mg 添加によらず 100%であった。Ca 除去率は、飛灰溶出液の除去率よりわずかに高いが、ほぼ同じ値となった。Mg 除去率は、100%であった。

3.4 飛灰溶出液濃度と薬剤添加量からの鉛濃度

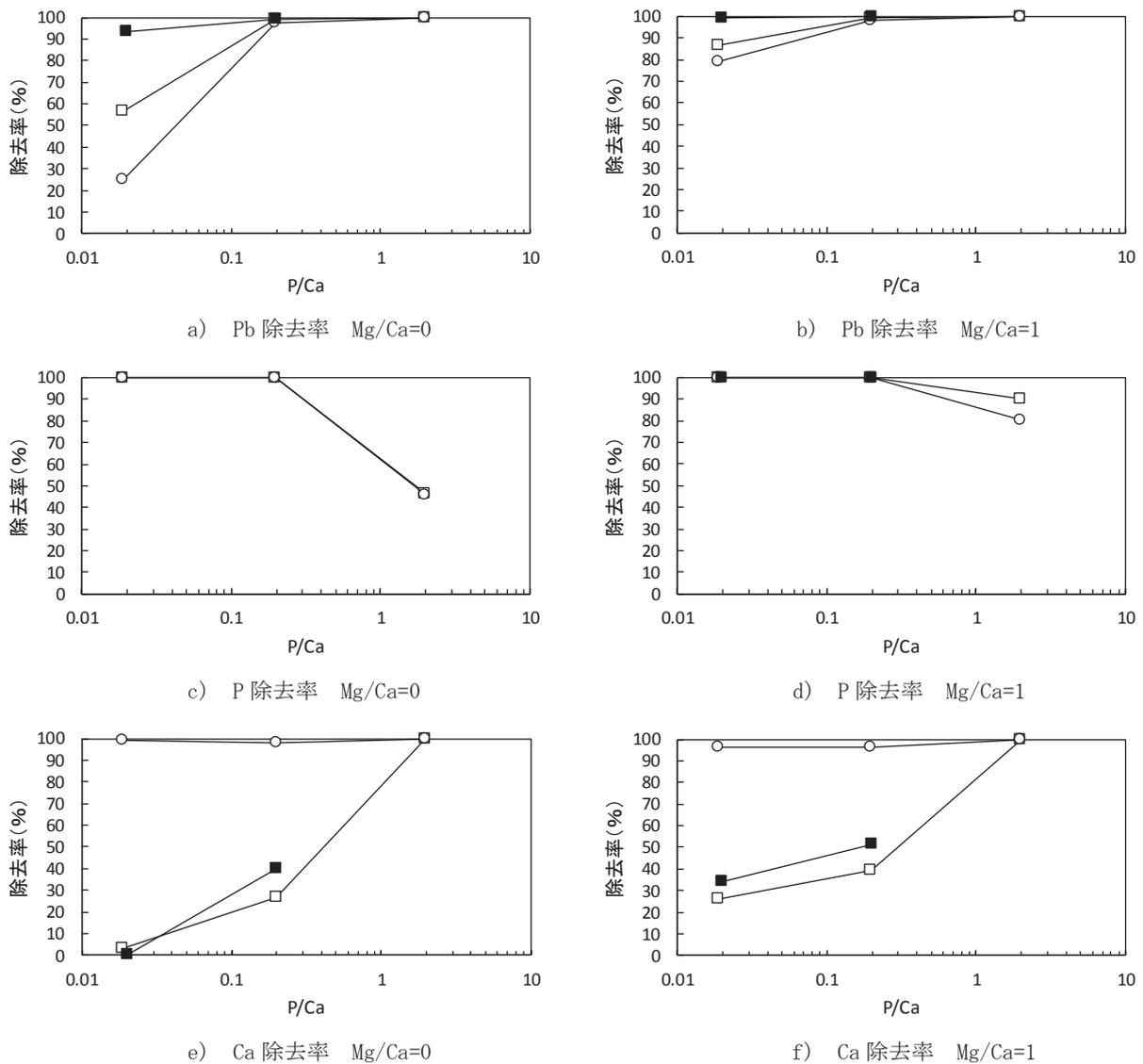
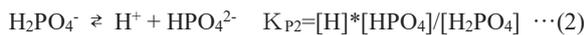
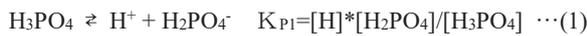


図2. 飛灰溶出液および溶出液1からのPb除去の結果 (□: pH=12(飛灰溶出液), ○: pH=13(飛灰溶出液), ■: pH=12(模擬溶出液)).

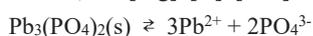
の予測

3.4.1 想定した反応

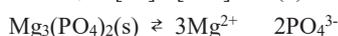
Pb, P, K, Ca, Mg について想定した反応と、平衡数の定義を以下に示す。



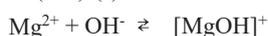
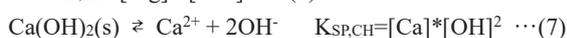
$$K_{SP,MPP} = [Mg^{2+}][K^+][PO_4^{3-}] \quad \dots(4)$$



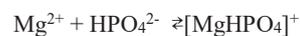
$$K_{SR,LP} = [Pb^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 \quad \dots(5)$$



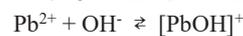
$$K_{SP,MP} = [Mg^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 \quad \dots(6)$$



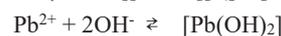
$$\beta_{Mg,H,1} = \frac{[MgOH^+]}{[Mg^{2+}][OH^-]} \quad \dots(8)$$



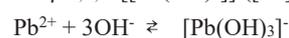
$$\beta_{Mg,P,1} = \frac{[MgHPO_4^+]}{[Mg^{2+}][HPO_4^{2-}]} \quad \dots(9)$$



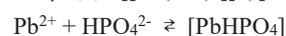
$$\beta_{Pb,H,1} = \frac{[PbOH^+]}{[Pb^{2+}][OH^-]} \quad \dots(10)$$



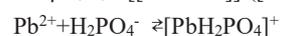
$$\beta_{Pb,H,2} = \frac{[Pb(OH)_2]}{[Pb^{2+}][OH^-]^2} \quad \dots(11)$$



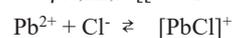
$$\beta_{Pb,H,3} = \frac{[Pb(OH)_3^-]}{[Pb^{2+}][OH^-]^3} \quad \dots(12)$$



$$\beta_{Pb,HP,1} = \frac{[PbHPO_4]}{[Pb^{2+}][HPO_4^{2-}]} \quad \dots(13)$$



$$\beta_{Pb,H2P,1} = \frac{[PbH_2PO_4^+]}{[Pb^{2+}][H_2PO_4^-]} \quad \dots(14)$$



$$\beta_{Pb,Cl,1} = \frac{[PbCl^+]}{[Pb^{2+}][Cl^-]} \quad \dots(15)$$

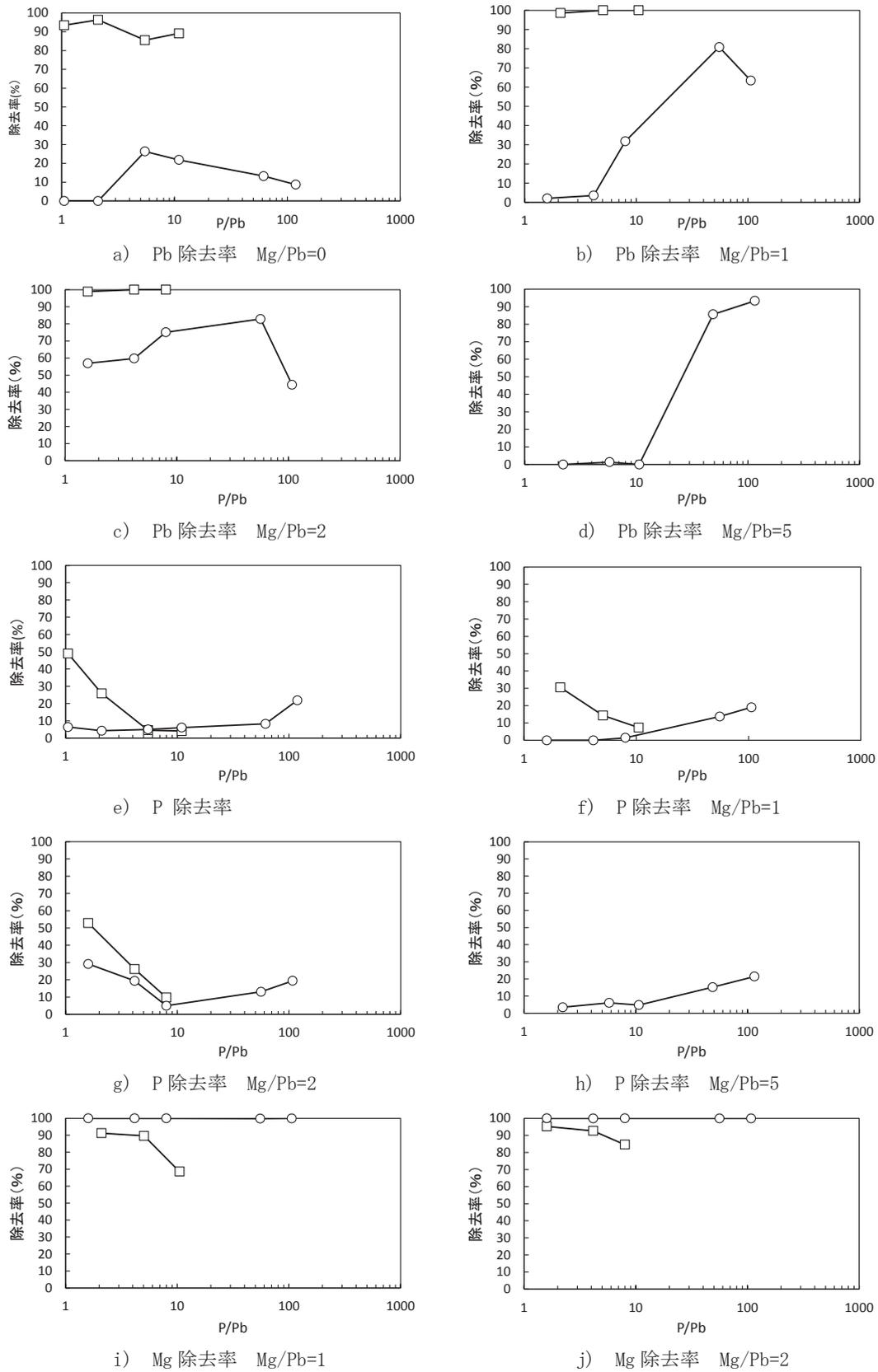
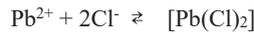
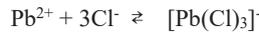


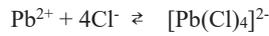
図3. 模擬溶出液2からのPb除去実験結果(□: pH=12, ○: pH=13).



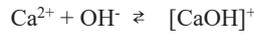
$$\beta_{\text{Pb,Cl},2} = [\text{Pb}(\text{Cl})_2] / ([\text{Pb}] * [\text{Cl}]^2) \cdots (16)$$



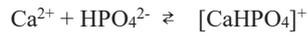
$$\beta_{\text{Pb,Cl},3} = [\text{Pb}(\text{Cl})_3]^- / ([\text{Pb}] * [\text{Cl}]^3) \cdots (17)$$



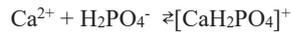
$$\beta_{\text{Pb,Cl},4} = [\text{Pb}(\text{Cl})_4]^{2-} / ([\text{Pb}] * [\text{Cl}]^4) \cdots (18)$$



$$\beta_{\text{Ca,H},1} = [\text{CaOH}]^+ / ([\text{Ca}] * [\text{OH}]) \cdots (19)$$



$$\beta_{\text{Ca,HP},1} = [\text{CaHPO}_4]^+ / ([\text{Ca}] * [\text{HPO}_4]) \cdots (20)$$



$$\beta_{\text{Ca,H}_2\text{P},1} = [\text{CaH}_2\text{PO}_4]^+ / ([\text{Ca}] * [\text{H}_2\text{PO}_4]) \cdots (21)$$

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。

$$\begin{aligned} [\text{t-P}] &= [\text{PO}_4] + [\text{HPO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4] + [\text{H}_3\text{PO}_4] + [[\text{MgHPO}_4]] \\ &+ [[\text{PbHPO}_4]] + [[\text{PbH}_2\text{PO}_4]] + [[\text{CaHPO}_4]] + \\ &+ [[\text{CaH}_2\text{PO}_4]] + [\text{MgKPO}_4(\text{s})] + 2[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})] + \\ &+ 2[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})] \\ &= [\text{t-P}]_{\text{sol}} + [\text{MgKPO}_4(\text{s})] + 2[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})] + \\ &+ 2[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})] \cdots (22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{t-P}]_{\text{sol}} &= [\text{PO}_4] + [\text{HPO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4] + [\text{H}_3\text{PO}_4] + [[\text{MgHPO}_4]] \\ &+ [[\text{PbHPO}_4]] + [[\text{PbH}_2\text{PO}_4]] + [[\text{CaHPO}_4]] + \\ &+ [[\text{CaH}_2\text{PO}_4]] \\ &= [\text{PO}_4] * \{1 + [\text{H}]/\text{K}_{\text{P}3} + [\text{H}]^2/(\text{K}_{\text{P}3} * \text{K}_{\text{P}2}) + [\text{H}]^3/(\text{K}_{\text{P}3} * \\ &\text{K}_{\text{P}2} * \text{K}_{\text{P}1}) + [\text{Mg}] * ([\text{H}]/\text{K}_{\text{P}3}) * \beta_{\text{Mg,P},1} + [\text{Pb}] * ([\text{H}]/ \\ &\text{K}_{\text{P}3}) * \beta_{\text{Pb,HP},1} + [\text{Pb}] * [\text{H}]^2/(\text{K}_{\text{P}3} * \text{K}_{\text{P}2}) * \beta_{\text{Pb,H}_2\text{P},1} + \\ &+ [\text{Ca}] * ([\text{H}]/\text{K}_{\text{P}3}) * \beta_{\text{Ca,HP},1} + \\ &+ [\text{Ca}] * [\text{H}]^2/(\text{K}_{\text{P}3} * \text{K}_{\text{P}2}) * \beta_{\text{Ca,H}_2\text{P},1}\} \cdots (23) \end{aligned}$$

同様に、Pb, K, Ca, Mg については次式で表現できる。

$$\begin{aligned} [\text{t-Pb}] &= [\text{Pb}] + [[\text{PbOH}]] + [[\text{Pb}(\text{OH})_2]] + [[\text{Pb}(\text{OH})_3]] + \\ &+ [[\text{PbHPO}_4]] + [[\text{PbH}_2\text{PO}_4]] + [\text{PbCl}] + [\text{Pb}(\text{Cl})_2] + \\ &+ [\text{Pb}(\text{Cl})_3] + [\text{Pb}(\text{Cl})_4] + 3[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})] \\ &= [\text{t-Pb}]_{\text{sol}} + 3[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})] \cdots (24) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{t-Pb}]_{\text{sol}} &= [\text{Pb}] + [[\text{PbOH}]] + [[\text{Pb}(\text{OH})_2]] + [[\text{Pb}(\text{OH})_3]] + \\ &+ [[\text{PbHPO}_4]] + [[\text{PbH}_2\text{PO}_4]] + [\text{PbCl}] + [\text{Pb}(\text{Cl})_2] + \\ &+ [\text{Pb}(\text{Cl})_3] + [\text{Pb}(\text{Cl})_4] \\ &= [\text{Pb}] * \{1 + \beta_{\text{Pb,H},1} * [\text{OH}] + \beta_{\text{Pb,H},2} * [\text{OH}]^2 + \\ &+ \beta_{\text{Pb,H},3} * [\text{OH}]^3 + \beta_{\text{Pb,HP},1} * [\text{PO}_4] * ([\text{H}]/\text{K}_{\text{P}3}) + \\ &+ \beta_{\text{Pb,H}_2\text{P},1} * [\text{PO}_4] * [\text{H}]^2/(\text{K}_{\text{P}3} * \text{K}_{\text{P}2}) + \beta_{\text{Pb,Cl},1} * [\text{Cl}] + \\ &+ \beta_{\text{Pb,Cl},2} * [\text{Cl}]^2 + \beta_{\text{Pb,Cl},3} * [\text{Cl}]^3 + \beta_{\text{Pb,Cl},4} * [\text{Cl}]^4\} \cdots \\ &(25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{t-Mg}] &= [\text{Mg}] + [[\text{MgOH}]] + [[\text{MgHPO}_4]] + [\text{MgKPO}_4(\text{s})] \\ &+ 3[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})] \\ &= [\text{t-Mg}]_{\text{sol}} + [\text{MgKPO}_4(\text{s})] + 3[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})] \cdots (26) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{t-Mg}]_{\text{sol}} &= [\text{Mg}] + [[\text{MgOH}]] + [[\text{MgHPO}_4]] \\ &= [\text{Mg}] * \{1 + \beta_{\text{Mg,H},1} * [\text{OH}] + \beta_{\text{Mg,P},1} * [\text{PO}_4] * ([\text{H}]/\text{K}_{\text{P}3})\} \cdots (27) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{t-Ca}] &= [\text{Ca}] + [[\text{CaOH}]] + [[\text{CaHPO}_4]] + [[\text{CaH}_2\text{PO}_4]] + \\ &+ [\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})] \\ &= [\text{t-Ca}]_{\text{sol}} + [\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})] \cdots (28) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{t-Ca}]_{\text{sol}} &= [\text{Ca}] + [[\text{CaOH}]] + [[\text{CaHPO}_4]] + [[\text{CaH}_2\text{PO}_4]] \\ &= [\text{Ca}] * \{1 + \beta_{\text{Ca,H},1} * [\text{OH}] + \beta_{\text{Ca,HP},1} * [\text{PO}_4] * ([\text{H}]/\text{K}_{\text{P}3}) \\ &+ \beta_{\text{Ca,H}_2\text{P},1} * [\text{PO}_4] * [\text{H}]^2/(\text{K}_{\text{P}3} * \text{K}_{\text{P}2})\} \cdots (29) \end{aligned}$$

$$[\text{t-K}] = [\text{K}] + [\text{MgKPO}_4(\text{s})] = [\text{t-K}]_{\text{sol}} + [\text{MgKPO}_4(\text{s})] \cdots (30)$$

$$[\text{t-K}]_{\text{sol}} = [\text{K}] \cdots (31)$$

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

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

ところで、[t-Cl]_{sol}の最大は32,000mg/L程度≒1mol/Lなので、[Cl]は最大で1mol/Lである。よって、β_{Pb,Cl,1} + 2β_{Pb,Cl,2} * [Cl]² + 3β_{Pb,Cl,3} * [Cl]³ + 4β_{Pb,Cl,4} * [Cl]⁴ < 117である。また、[t-Pb]_{sol}は最大で50mg/L=0.24mmol/Lなので、[Pb]の最大濃度は0.24mmolであることから、{1 + [Pb] * (β_{Pb,Cl,1} + 2β_{Pb,Cl,2} * [Cl]² + 3β_{Pb,Cl,3} * [Cl]³ + 4β_{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

リン酸鉛、リン酸マグネシウム、水酸化カルシウム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2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(25)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4に示す。図中の点線は溶解度積定数の文献値^{11), 13), 14)}を示す。リン酸鉛については、pK_{sp}は文献値よりも大きかったが、ほぼ一定の値であることから、実験により得られたpK_{sp}の平均値を用いることにした。リン酸マグネシウムについては、多少ばらつきがあるが、文献値と近い値が得られた。実験により得られたpK_{sp}の平均値を用いることにした。水酸化カルシウムについては、文献値と近い値が得られた。実験により得られたpK_{sp}の平均値を用いることにした。実験で得られたK_{sp}も表2に示す。

3.4.3 予測式の評価

表2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。リン酸鉛、リン酸マグネシウム、水酸化カルシウム、リン酸マグネシウムカリウムが生成していることから、[Pb]、[Mg]、[Ca]、[K]はそれぞれ、次式で得られる。

$$[\text{Pb}] = (\text{K}_{\text{SP,LP}} / [\text{PO}_4]^2)^{1/3} \cdots (34)$$

$$[\text{Mg}] = (\text{K}_{\text{SP,MP}} / [\text{PO}_4]^2)^{1/3} \cdots (35)$$

表 2. 平衡定数の文献値.

記号	数値	出典
K_{P1}	$10^{-2.15}$	文献(11)
K_{P2}	$10^{-7.20}$	文献(11)
K_{P3}	$10^{-12.35}$	文献(11)
$K_{SP, MPP}$	2×10^{-12}	文献(13)
$K_{SP, LP}$	6×10^{-20}	本研究で得られた値
$K_{SP, MP}$	1×10^{-23}	本研究で得られた値
$K_{SP, CH}$	5×10^{-6}	本研究で得られた値
$\beta_{Mg, H, 1}$	$10^{2.58}$	文献(11)
$\beta_{Mg, P, 1}$	$10^{2.81}$	文献(11)
$\beta_{Pb, H, 1}$	$10^{6.3}$	文献(11)
$\beta_{Pb, H, 2}$	$10^{10.90}$	文献(11)
$\beta_{Pb, H, 3}$	$10^{13.66}$	文献(11)
$\beta_{Pb, CL, 1}$	$10^{1.59}$	文献(14)
$\beta_{Pb, CL, 2}$	$10^{1.8}$	文献(14)
$\beta_{Pb, CL, 3}$	$10^{1.7}$	文献(14)
$\beta_{Pb, CL, 4}$	$10^{1.4}$	文献(14)
$\beta_{Pb, HP, 1}$	$10^{3.1}$	文献(11)
$\beta_{Pb, H2P, 1}$	$10^{1.5}$	文献(11)
$\beta_{Ca, H, 1}$	$10^{1.64}$	文献(11)
$\beta_{Ca, HP, 1}$	$10^{2.66}$	文献(11)
$\beta_{Ca, H2P, 1}$	$10^{1.41}$	文献(11)

$$[Ca] = K_{SP, CH} / [OH]^{2} \cdots (36)$$

$$[K] = K_{SP, MPP} / ([Mg] * [PO_4]) \cdots (37)$$

また、リン酸鉛、リン酸マグネシウム、水酸化カルシウム、リン酸マグネシウムカリウム沈殿濃度は次式で与えられる。

$$[Pb_3(PO_4)_2(s)] = ([t-Pb] - [t-Pb]_{sol}) / 3 \cdots (38)$$

$$[MgKPO_4(s)] = ([t-K] - [t-K]_{sol}) \cdots (39)$$

$$[Mg_3(PO_4)_2(s)] = ([t-Mg] - [t-Mg]_{sol} - [MgKPO_4(s)]) / 3 \cdots (40)$$

$$[Ca(OH)_2(s)] = ([t-Ca] - [t-Ca]_{sol}) \cdots (41)$$

よって、反応後の pH, $[PO_4]$, $[Cl]$ を与えることで $[t-P]$, $[t-Pb]$, $[t-Mg]$, $[t-Ca]$, $[t-K]$ 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 $[PO_4]$ 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 1, 2 について、溶存濃度 $([t-x]_{sol})$ の実測値と計算値を図 5 に示す。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 0.1, 10 倍の範囲を示す。Pb, P, Mg, Ca, K の計算値は概ね点線の範囲内にあり、想定した反応系および用いた平衡定数により、原液濃度から残存濃度を計算することができたと言えた。ただし、

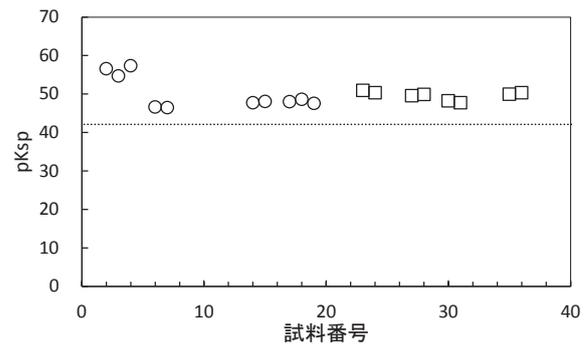
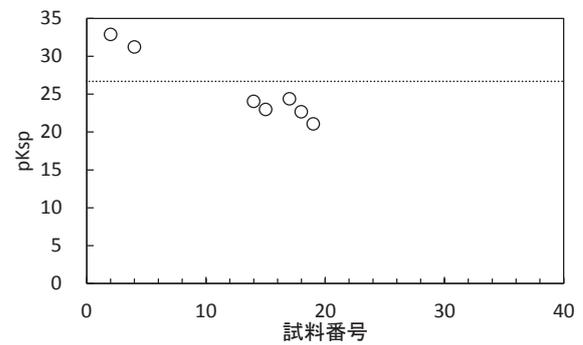
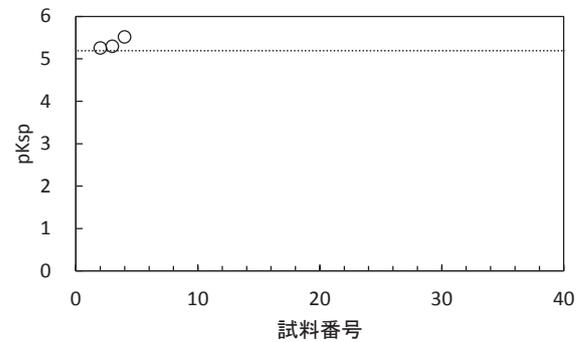
a) $Pb_3(PO_4)_2(s)$ b) $Mg_3(PO_4)_2$ c) $Ca(OH)_2$

図 4. K_{sp} 溶解度積定数 (○: pH=12, □: pH=13, ---: 文献値).

Pb については、P, Mg を加えない場合と Mg を加えず P の添加量が多い条件で計算値が実測値と大きく異なった。

平衡定数を用いた濃度予測の計算により、pH=12 よりも pH=13 で Pb 除去率が低くなる原因は、pH=12 よりも pH=13 での溶出液中の $Pb(OH)_3$ 錯体が溶存態として多く存在するために、pH=13 で残存 Pb 濃度が高いためと考えられた。

また、3.3 で述べたように、Mg/Pb が増加により Pb 除去率も増加する実験結果が得られた。pH=12、原水鉛濃度 50mg/L での Pb 除去率を計算した結果を図 6 に示す。P/Pb=10, 50 いずれの条件でも Mg/Pb が増加するにつれ $Mg_3(PO_4)_2$ 沈殿を作るため、 PO_4^{3-} 濃度が減少し、式(34)にしたがって残存鉛濃度が増加したため、Pb 除去率が低下し

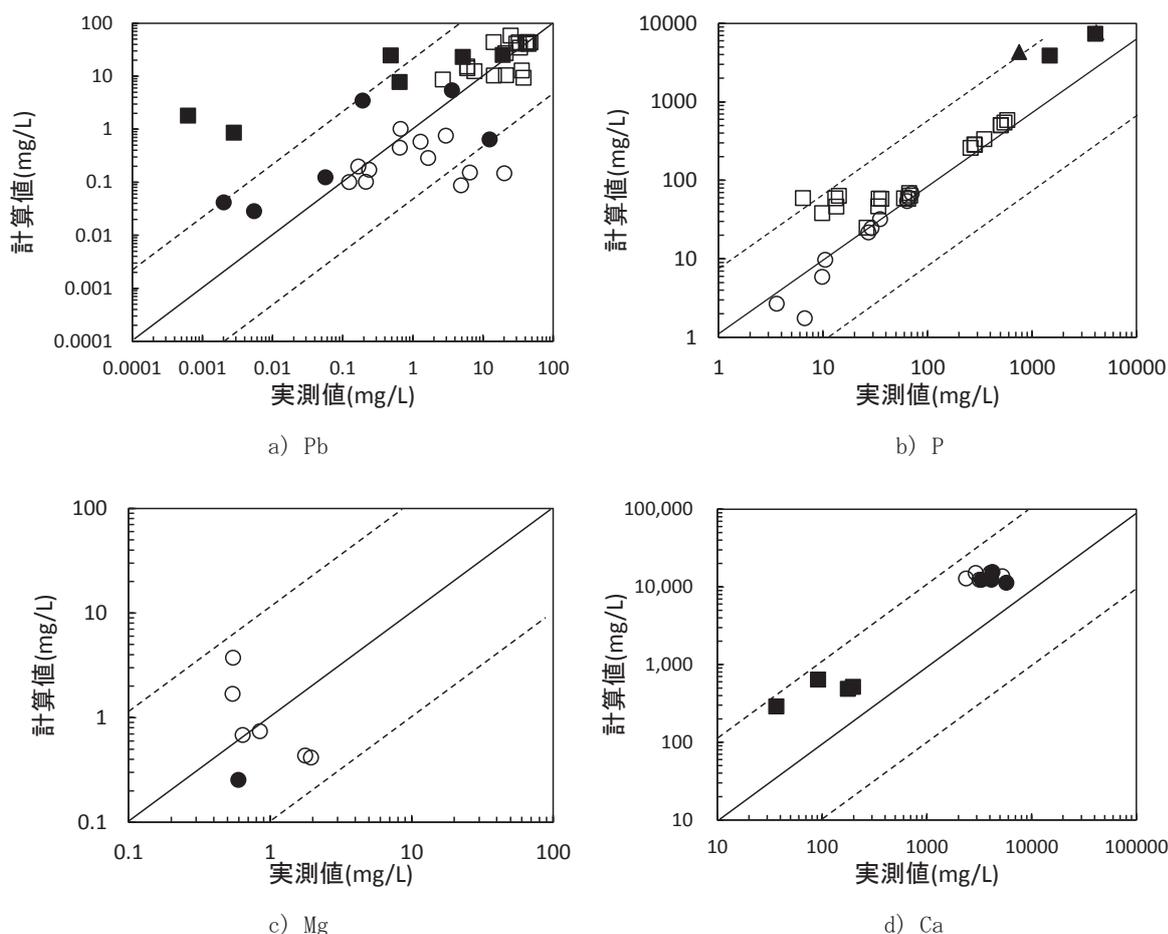


図5 残存濃度の計算値と実測値の比較 (○:模擬溶出液 pH=12, □:模擬溶出液 pH=13, ●:飛灰溶出液 pH=12, ■:飛灰溶出液 pH=13)

た。今回想定した反応系では、Mg 添加による Pb 除去率増加は説明できなかった。

同様に P/Pb が増加すると Pb 除去率に最大値が見られた実験結果が得られたが、その減少についても、今回想定した反応系では説明できなかった。そのため、反応系の修正が必要である。

3.4.4 飛灰溶出液を用いた濃度予測結果

図5に、飛灰溶出液を用いた実測値と計算値も示す。Pb, P, Mg, Ca, K の計算値は概ね点線の範囲内にあり、飛灰溶出液に対しても想定した反応系および用いた平衡定数により、原水濃度から残存濃度を計算することができると言えた。ただし、Pb については P の添加量が多い条件で計算値が実測値と大きく異なった。

4. おわりに

焼却飛灰中にリン酸及びマグネシウム溶液を添加して飛灰から溶出する鉛が溶出抑制することを想定し、Mg の鉛溶出抑制に与える影響の基礎的知見を得るために、Pb 除去実験を行った。得られた知見を以下に示す。

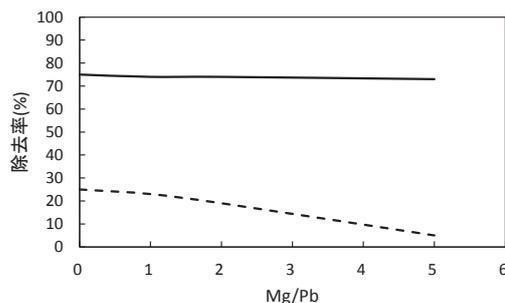


図6. pH12, 原水鉛濃度 50mg/L での計算 Pb 除去率 (---: P/Pb=10, —: P/Pb=50).

- 1) pH=13 より pH=12 の方が Pb 除去率が高かった。その原因は、pH を高くすることにより、 $[Pb(OH)_3]^-$ 錯体が増加することで、pH=13 での溶出液中の Pb 濃度が増加するためであると考えられた。
- 2) Mg を添加することで Pb 除去率は増加した。
- 3) P を増加することで Pb 除去率は増加したが、ある一定以上 P を添加することにより Pb 除去率は減少した。
- 4) 想定した反応および用いた平衡定数で原水濃度から処

理水濃度を 1/10~10 倍の範囲で予測することができた。しかし、Mg, P の Pb 除去率への影響については説明することができず、反応系については改善が必要であった。

参考文献

- 1) 齋藤真理, 堀雅宏: 最終処分のための飛灰の重金属溶出抑制, 第 17 回廃棄物学会研究所発表会講演論文集, pp.816-818, 2006.
- 2) 内田正信, 為田一雄, 樋口壮太郎, 西尾宗馬, 濱崎義浩, 柚田恭志, 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論文集, pp491-492, 2012.
- 3) 為田一雄, 内田正信, 樋口壮太郎: キレート剤に起因する浸出水中の難分解性物質の対策技術(その 2), 第 23 回廃棄物資源循環学会研究発表会論文集, pp489-490, 2012.
- 4) 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.10, No.3, pp.214-222, 2005
- 5) 環境省: 焼却灰等の放射性セシウムの溶出や土壌吸着について <https://www.env.go.jp/press/files/jp/18173.pdf> (閲覧日 2018.2.1)
- 6) Lebedev, V.N.: Liquid Radioactive Waste Treatment, *Radiochemistry*, Vol.45, No2, pp.152-154, 2003.
- 7) 吉田孝敏, 加藤雅彦, 佐藤健: 射撃場鉛汚染土壌に対するリン酸二カリウムと酢酸の併用による鉛不溶化の促進, 土木学会論文集 G(環境), Vol.67, pp93-100, 2011.
- 8) YANG, J: Lead Immobilization Using Phosphoric Acid in a Smelter-Contaminated Urban Soil, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, No.2, pp.3553-3559, 2001.
- 9) 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, pp53-62, 2013.
- 10) Taylor Eighmy, T.: Characterization and phosphate stabilization of dusts from the vitrification of MSW combustion residues, *Waste Management*, Vol.18, pp.513-524, 1998.
- 11) 日本化学会: 化学便覧改正第 4 版, 丸善株式会社, 1993.
- 12) Margarida J.Quina: Chemical stabilization of air pollution control residues from municipal solid waste incineration, *Hazardous Materials*, Vol. 179, pp. 382-392, 2010.
- 13) 岩切啓太: リン酸及びマグネシウムを用いた焼却飛灰からのセシウム溶出抑制, 宮崎大学社会環境システム工学科卒業論文, 2015.
- 14) Smith, R. M. and Martell, A. M.: Critical Stability Constants, Vol.4, Inorganic Complex, Plenum Press, New York, 1976.