アナリティカルレポート

リン酸塩による飛灰中の鉛の固定化

林 朋子^{*1}, 小野さとみ¹

1 緒 言

廃棄物処理施設において発生する飛灰は有害金属（鉛、クロムなど）の含有率が高いため、廃棄物処理法により有害金属が溶出しないようにセメント固化、焼成、薬剤処理などの方法で中間処理したのちに埋立てすることが義務づけられている¹⁾。現状では、有害金属をキレート剤でキレート錯体として固定化したのち、埋立てするのが主流となっており、ジチオカルバミン酸系のキレート剤（Fig. 1）が使用されることが多い²⁾。しかし、キレート剤は有機化合物であるため、以下のような課題がある。

- ① 無機化合物に比べてコストが高い。
- ② 廃棄物、キレート剤の種類や埋立状況にもよるが、埋立期間が長くなるとキレート錯体の化学的分解により鉛が再溶出する可能性がある³⁾。
- ③ 有害金属と未反応のキレート剤が溶出することにより埋立地の浸出液の化学的酸素要求量（Chemical Oxygen Demand, COD）が増加し、後段の浸出水処理施設においてCOD除去設備の負荷が上がる²⁾。

一方、無機化合物である硫化ナトリウムは鉛固定化能力が高いことが知られていたが、有毒な硫化水素ガスが発生するため固定化剤として使用されてこなかった。

本研究では、一般廃棄物（家庭系一般廃棄物、事業系一般廃棄物）処理施設においてシャフト炉式ガス化溶融炉から発生する飛灰について、鉛はリンと難溶性の沈殿を形成することより、リン酸化合物を用いた鉛の固定化試験を行った。また、埋立期間が長期になった場合を想定した長期安定性試験や、土壌のpHが変化した場合を想定したpH依存性試験も行った。さらに、系を単純化し、飛灰の代わりに塩化鉛などの数種類の化合物の混合物を用いたモデル試験を行い、飛灰で得られた結果の検証を行った。

2 実験方法

2.1 試 薬

リン酸アルミニウム（ AlPO_4 ）、リン酸水素マグネシウム

Fig. 1 Examples of dithiocarbamic acid-based chelating agents, a) dipotassium-piperazine-1,4-dicarbodithioate, b) Potassium-diethylamine-*N*-carbodithioate

三水和物（ $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、キレート剤（*N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物）はキシダ化学(株)製、リン酸二水素カリウム（ KH_2PO_4 ）、リン酸二水素ナトリウム二水和物（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）は片山化学工業(株)製、リン酸三カルシウム（ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ）、炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）は関東化学(株)製、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）は和光純薬工業(株)製、炭酸カリウム（ K_2CO_3 ）はナカライテスク(株)製の試薬を用いた。酸性、アルカリ性水溶液はそれぞれ硝酸（関東化学(株)製）、水酸化ナトリウム（和光純薬工業(株)製）を用いて調製した。

2.2 飛灰の固定化物作製⁴⁾

ジッパ付きのポリエチレン製の袋に、飛灰 3 g と飛灰に対して重量比率で 3 mass% の無機化合物を入れて混合した後、飛灰に対して約 50 mass% の蒸留水を加えて混練し、24 時間養生後、さらに 24 時間風乾させ固定化物を作製した。

2.3 分析方法

飛灰の元素分析は波長分散型蛍光 X 線分析装置（ZSX Primus IV, リガク(株)）を用いて行った。構造解析は、X 線回折装置（Empyrean, PANalytical）を用いて行った。溶液の pH は pH メーター（pH METER AP-20, (株)エー・アンド・デイ）を用いて測定した。溶液量の少ない場合には、pH 試験紙（MACHEREY-NAGEL）を用いた。溶出液中の鉛の濃度は、ICP 発光分光分析装置（SPS 3520, エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)）を用いて測定した。

* E-mail: hayashi.tomoko@nmiri.city.nagoya.jp

¹ 名古屋市工業研究所: 456-0058 愛知県名古屋市熱田区六番 3-4-41

Table 1 Elemental analysis of untreated Fly Ash (Main element)

Element	Concentration / mass%
O	27
Cl	18
Ca	15
B	11
Na	7
Zn	6
K	6
S	2.2
C	2.1
Pb	1.1

2・4 溶出試験

環境庁告示第13号に準じて、作製した固定化物を乳鉢で粉末状にしたのち、バイアルに入れ、飛灰量に対して約10倍量の蒸留水を加え、6時間振とうした。ただし、振とう幅は、試料が少量であったため2.5 cmとした。振とう後、3000 rpmで20分遠心分離し、ガラスフィルター（孔径1 μm ）で固形物をろ過して溶出液を得た。JIS K 0102に準じた前処理として、含有有機物が少ない場合に行う硝酸酸性下で煮沸したのちに、ICP発光分光分析装置を用いて分析した。

2・5 長期安定性試験

2・4と同様に行った。ただし、溶出に用いた蒸留水の量を飛灰に対して約100倍量とした。また、溶出液の温度は常温である。固液比は、金属が飽和状態となり溶出が抑制されることのないように、100と大きく設定した。また、この固液比100という設定は、廃棄物の最終処分後の溶媒接触量と考えた場合、数十年から数百年単位の溶出を予測することになる⁵⁾⁶⁾。

2・6 pH依存性試験⁶⁾

2・4と同様に行った。ただし、溶出に用いた蒸留水の代わりに0.01, 0.5, 1.0 mol L⁻¹硝酸溶液、もしくは0.01 mol L⁻¹水酸化ナトリウム水溶液を用いた。Table 2～4に示すpHは振とう後の溶出液のpHである。

2・7 モデル試験

固定化物作製は2・3と同様に行ったが、飛灰の代わりに塩化鉛（鉛濃度は飛灰の10倍）、炭酸カルシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムの混合物を用い、リン酸塩を添加剤としてモデル試験を行った。モデル化合物は飛灰の構造解析より飛灰に含まれていると推定されるものである。また、溶出試験、長期安定性試験、pH依存性試験はそれぞ

Table 2 Pb concentration and pH in elution tests using Fly Ash mixed with various inorganic compounds

No	Inorganic compound	Pb Conc. / mg L ⁻¹	pH
1	None	213	≥ 12
2	None (only water)	8.91	≥ 12
3	Chelating agent	5.38	10～12
4	AlPO ₄	<0.01	8～9
5	KH ₂ PO ₄	<0.01	8～9
6	NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O	0.04	8～10
7	MgHPO ₄ · 3 H ₂ O	1.03	10～12
8	Ca ₃ (PO ₄) ₂	3.60	10～12
9	K ₂ CO ₃	<0.01	8～9
10	Na ₂ CO ₃	<0.01	8～9
11	CaCO ₃	<0.01	8～9

れ2・4、2・5、2・6と同様に行った。

3 結果と考察

3・1 無処理の飛灰の分析

Table 1に無処理の飛灰中の主要元素の含有量を示す。鉛は、すでに難溶性の塩となっている無害の鉛を含み1.1 mass% 含有していることが分かった。

3・2 溶出試験

まず、無処理の飛灰について溶出試験を行ったところ、鉛の溶出濃度は213 mg L⁻¹であった（Table 2, No. 1）。廃棄物処理法で定められている鉛の埋立基準濃度は0.30 mg L⁻¹以下であるため、基準値以上の鉛が溶出した。飛灰に無機化合物を添加せず、水のみを添加して作製した鉛固定化物の溶出試験を行ったところ、溶出濃度は8.91 mg L⁻¹であった（Table 2, No. 2）。無機化合物を添加せず、水のみを添加することによっても鉛の溶出濃度が213 mg L⁻¹から8.91 mg L⁻¹に低減される原因は、飛灰中に含まれる炭酸塩など鉛の固定化が可能な無機化合物によるもの、もしくは、飛灰中にはセメントの成分（Ca, Si, Al）に類似した化合物も混在していると考えられるため、セメントが固まるときに類似した反応が起こっていることが考えられる。ただし、無機化合物を添加せず、水のみを添加することによって鉛を固定化することは難しいと考えられる。

次に、飛灰に無機化合物を添加して作製した鉛固定化物の溶出試験を行った（Table 2, No. 4～11）。その結果、リン酸塩では、リン酸アルミニウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム二水和物でそれぞれ溶出濃度が基

Table 3 Summary of results in elution tests using Fly Ash mixed with phosphates

No	Inorganic compound	(a) 1.0 mol L ⁻¹ HNO ₃ solution / Sample = 10		(b) 0.5 mol L ⁻¹ HNO ₃ solution / Sample = 10		(c) 0.01 mol L ⁻¹ HNO ₃ solution / Sample = 10	
		Pb Conc. / mg L ⁻¹	pH	Pb Conc. / mg L ⁻¹	pH	Pb Conc. / mg L ⁻¹	pH
1	AlPO ₄	524	3~5	1.02	6~7	< 0.01	8~9
2	KH ₂ PO ₄	477	3~5	0.161	6~7	< 0.01	8~9
3	NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O	526	3~5	< 0.01	6~7	< 0.01	8~9

準値以下の $< 0.01 \text{ mg L}^{-1}$, $< 0.01 \text{ mg L}^{-1}$, 0.04 mg L^{-1} となったのに対し, リン酸水素マグネシウム三水和物とリン酸三カルシウムはそれぞれ溶出濃度が基準値以上の 1.03 mg L^{-1} , 3.60 mg L^{-1} となった。また, 炭酸塩では炭酸カリウム, 炭酸ナトリウム, 炭酸カルシウムで, いずれも基準値以下の $< 0.01 \text{ mg L}^{-1}$ となった。このとき, 溶出液のpHが, 無処理の飛灰の12以上から無機化合物の添加によって8~10まで下がった場合に溶出濃度が基準値以下となっていることから, 溶出液のpHの低下が鉛の固定化において有利に働くと考えられる。これは, 従来の論文で異なる3つの飛灰を用いて調査した際, 両性金属である鉛は, いずれの飛灰においてもpH 12程度の強アルカリで溶出量が大きく, pH 8~10程度で溶出量が最小となるという報告と一致する⁶⁾⁷⁾。

さらに, 現在使用されているキレート剤類似品であるN,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物を飛灰量3gに対して3 mass% 添加して作製した鉛固定化物の溶出試験を行ったところ, 溶出濃度は 5.38 mg L^{-1} であった (Table 2, No. 3)。実際に使用されているキレート剤とは, 構造や水分量などの固定化条件が異なるため, 一概には比べられないが, 本実験条件ではキレート剤より無機化合物の方が固定化能力は高いことがわかった。

3.3 長期安定性試験

リン酸塩の中で固定化能力が高かったリン酸アルミニウム, リン酸二水素カリウム, リン酸二水素ナトリウム二水和物と炭酸カリウム, 炭酸ナトリウムを添加剤として, 埋立期間の長期化を想定した長期安定性試験を行った。その結果, すべての無機化合物で鉛の溶出濃度が基準値以下の $< 0.01 \text{ mg L}^{-1}$ (溶出液のpH 8~9)となった。ただし, 無機化合物を添加せず, 水のみを添加した場合は, 0.966 mg L^{-1} (溶出液のpH 10)となり基準値を上回った (データ未記載)。

3.4 pH 依存性試験

埋立後に土壌のpHが変化する場合を想定し, リン酸塩の中で固定化能力が高かったリン酸アルミニウム, リン酸

二水素カリウム, リン酸二水素ナトリウム二水和物を添加剤として用いたpH依存性試験を行った。その結果, 溶出液のpHが3~5の場合は, いずれのリン酸塩においても鉛の溶出濃度は $> 450 \text{ mg L}^{-1}$ と, 基準値を大きく上回った (Table 3 (a))。pHが6~7の場合は, リン酸アルミニウムは 1.02 mg L^{-1} と基準値を上回ったが, リン酸二水素カリウム, リン酸二水素ナトリウム二水和物は 0.161 mg L^{-1} , $< 0.01 \text{ mg L}^{-1}$ となり, 基準値を下回った (Table 3 (b))。pHが8~9の場合は, いずれのリン酸塩においても基準値以下の $< 0.01 \text{ mg L}^{-1}$ となった (Table 3 (c))。

以上の結果より, リン酸二水素カリウム, リン酸二水素ナトリウム二水和物は, pH 6~9の領域で高い鉛固定化能力を有することがわかった。

3.5 モデル試験

飛灰と同様の溶出試験を行った結果, 鉛の溶出量の少ない順に, リン酸水素マグネシウム三水和物<リン酸二水素カリウム<リン酸三カルシウム<リン酸二水素ナトリウム二水和物<リン酸アルミニウムとなった (Table 4 (a))。

次に, 長期安定性試験を行った結果, 溶出濃度はリン酸アルミニウムは 17.5 mg L^{-1} であったが (Table 4 (b), No. 1), それ以外は $< 0.01 \text{ mg L}^{-1}$ であった (Table 4 (b), No. 2~5)。

さらに, 中性からアルカリ性領域におけるpH依存性試験を行った結果, 溶出液のpHが6~7の場合は, 溶出量の少ない順に, リン酸二水素カリウム<リン酸二水素ナトリウム二水和物<リン酸水素マグネシウム三水和物<リン酸三カルシウム<リン酸アルミニウムとなった (Table 4 (c))。pHが7~10の場合は, 溶出量の少ない順に, リン酸二水素カリウム, リン酸水素マグネシウム三水和物<リン酸二水素ナトリウム二水和物<リン酸三カルシウム<リン酸アルミニウムとなった (Table 4 (d))。

これらの結果より, 飛灰の場合と同様にリン酸二水素カリウムとリン酸二水素ナトリウム二水和物が高い鉛固定化能力を有していることが分かった。リン酸二水素カリウムとリン酸二水素ナトリウム二水和物が高い固定化能力を示した理由としては, これらのリン酸塩が他のリン酸塩に比

Table 4 Summary of results in elution tests using model compounds mixed with phosphates

No	Phosphates	(a) Water / Sample = 10		(b) Water / Sample = 100		(c) 0.01 mol L ⁻¹ HNO ₃ solution / Sample = 10		(d) 0.01 mol L ⁻¹ NaOH solution / Sample = 10	
		Pb Conc. / mg L ⁻¹	pH	Pb Conc. / mg L ⁻¹	pH	Pb Conc. / mg L ⁻¹	pH	Pb Conc. / mg L ⁻¹	pH
1	AlPO ₄	2.54	7	17.5	6~7	23.6	6~7	411	7
2	KH ₂ PO ₄	0.18	7	<0.01	6~7	<0.01	6~7	<0.01	8~10
3	NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O	0.42	7	<0.01	6~7	3.76	6~7	0.20	8~10
4	MgHPO ₄ · 3 H ₂ O	<0.01	7	<0.01	6~7	6.90	6~7	<0.01	7~8
5	Ca ₃ (PO ₄) ₂	0.21	7	<0.01	6~7	17.5	6~7	2.67	7~8

Table 5 Solubility of inorganic phosphates in water

No	Inorganic compound	Solubility in water / g (100 mL) ⁻¹
1	AlPO ₄	Insoluble
2	KH ₂ PO ₄	22 (20 °C)
3	NaH ₂ PO ₄ · 2 H ₂ O	95 (25 °C)
4	MgHPO ₄ · 3 H ₂ O	0.025 (20 °C)
5	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Almost insoluble (0.0025)

べ、加水分解で遊離する PO₄³⁻が多いためであると考えられる。Table 5 にリン酸塩の水 100 mL あたりの溶解量 (g) を示す (製造メーカーの SDS 参照)。リン酸二水素カリウムとリン酸二水素ナトリウム二水和物の溶解度がそれぞれ 22 g, 95 g であるのに対し、他のリン酸塩は ≤ 0.025 g である。飛灰の溶出液の pH が 12 以上であることより、水溶液中のイオンはリン酸イオン (PO₄³⁻) が主要成分となっていると考えられる。

AlPO₄ は中性の水には溶解しないが⁸, アルカリ性の水には溶解するため、pH 8~9 では鉛の溶出が < 0.01 mg L⁻¹ に抑制されたと考えられる (Table 2, No. 4)⁷⁾。

鉛の固定化は、従来から報告されているように⁸⁾⁹⁾, 大部分が $5\text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^- + 3\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (Ca²⁺, Cl⁻ は飛灰中の成分由来, PO₄³⁻ はリン酸由来) と反応し、そののちに $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} + 5\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}^{10)} + 5\text{Ca}^{2+}$ (Pb₅(PO₄)₃Cl は難溶性) の反応により、鉛が固定化されるのではないかと考えられる。

モデル試験で鉛の濃度を飛灰の 10 倍とした場合においても、リン酸二水素カリウムのみ鉛の溶出量が基準値以下

となったことから、リン酸二水素カリウムが最も高い固定化能力を有することが分かった。

4 結 言

飛灰に無機化合物としてリン酸塩 (リン酸アルミニウム, リン酸二水素カリウム, リン酸二水素ナトリウム二水和物, リン酸水素マグネシウム三水和物, リン酸三カルシウム) を添加することによる飛灰中の鉛の固定化試験を行ったところ、溶出液の pH が 6~10 の領域ではリン酸二水素カリウムが高い固定化能力を有することが分かった。

(平成 29 年 3 月 16 日, 日本化学会第 97 春季年会及び平成 30 年 3 月 22 日, 日本化学会第 98 春季年会において, 一部発表)

文 献

- 1) 環境省告示第 70 号: 特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物の処分又は再生の方法として環境大臣が定める方法, 平成 21 年 11 月 10 日。
- 2) 樋口壯太郎: 廃棄物資源循環学会, **26**, 3 (2015)。
- 3) 肴倉宏史, 田中信壽, 松藤敏彦: 廃棄物資源循環学会, **16**, 214 (2005)。
- 4) 貝掛勝也, 角森道人, 土手 裕, 関戸知雄: 廃棄物資源循環学会, **22**, 344 (2011)。
- 5) H. A. Van der Sloot, O. Piepers, A. Kok: *BEOP-31* (1984)。
- 6) 酒井伸一, 水谷 聡, 高月 紘, 岸田拓郎: 廃棄物資源循環学会, **6**, 225 (1995)。
- 7) 貝掛勝也, 関戸知雄, 角森道人, 土手 裕: 廃棄物資源循環学会, **24**, 53 (2013)。
- 8) 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: 廃棄物学会論文誌, **9**, 264 (1998)。
- 9) Q. Y. Ma, S. J. Traina, T. J. Logan: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1803 (1993)。
- 10) Y. Hashimoto, M. Takaoka, K. Oshita, H. Tanida: *Chemosphere*, **76**, 616 (2009)。

Immobilization of Lead in Fly Ash by Phosphate Compounds

Tomoko HAYASHI^{*1} and Satomi ONO¹

^{*} E-mail : hayashi.tomoko@nmiri.city.nagoya.jp

¹ Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41, Rokuban-cho, Atsuta-ku, Nagoya-shi, Aichi 456-0058

(Received July 10, 2018; Accepted September 8, 2018)

At the present time, organic chelating agents are mainly used as a method for immobilizing harmful metals in fly ash at waste treatment facilities. However it is a problem that lead may be re-eluted by chemical decomposition of the chelate complex in a long-term landfill period. In this study, immobilization of lead in fly ash from a general waste was carried out by addition of inorganic compounds such phosphates. We also conducted a long-term stability test assuming a long-term landfill period, and a pH dependence test assuming pH changed of soil. In the result, it was found that potassium dihydrogen phosphate and sodium dihydrogen phosphate dihydrate had high immobilizing ability, because they had much PO_4^{3-} released by hydrolysis in elution pH 6 – 9. In the simplification of the system using the model compound containing lead chloride in place of fly ash, where the Pb concentration is assumed to be 10 times higher, Pb elution concentration is less than 0.01 mg L⁻¹ in the model compound mixed with potassium dihydrogen phosphate. It was found out that the potassium dihydrogen phosphate had the highest immobilizing ability in elution pH 6 – 10.

Keywords: fly ash; immobilization; lead; inorganic phosphates; long-term stability.