下水汚泥焼却灰より抽出したリン資材による溶液からの鉛除去効果とその機構解明

岐阜大学院工学研究科社会基盤工学専攻 学生会員 〇松岡秀明 岐阜大学 正会員 加藤雅彦 佐藤健

背景

重金属汚染土壌の原位置浄化法である不溶化処理 には、Pb 汚染土に対し P 資材添加による緑鉛鉱 Pb5(PO4)₃X、(X=Cl,OH,F)の生成が効果的だと報告さ れている¹⁾.しかし、P 資源の枯渇が懸念されてい るため、将来の P 資材のコスト上昇や資材の不足に 繋がる恐れがあり、新たな P 資材供給源の開発が望 まれる.そこで本研究では新たな P 資材供給源とし て P を多く含む下水汚泥に注目し、下水汚泥焼却灰 より抽出した P 化合物「汚泥アパタイト」の Pb に 対する不溶化効果を検証した.

供試資材及び実験方法

不溶化資材(以下,資材)として,岐阜市上下水道 事業部北部プラントで採取した下水汚泥焼却灰(汚 泥灰),汚泥アパタイト,処理灰を供試した(図1). 汚泥アパタイトの対照として,石膏廃棄物とP肥料 より自作した廃石膏アパタイトも供試した.以上4 種の資材を 0.425mm 以下に篩別したものを使用し た.なお,汚泥灰は岐阜市にある4箇所の下水処理 場で発生した下水汚泥を焼却,混合したものを試料 とした.有害重金属含有量はAs含有量が汚泥灰, 汚泥アパタイトにおいてやや高かった.



5mmol/LのKNO₃溶液にPb(NO₃)₂を添加し,200-3000 mg-Pb/LのPb溶液を作成した.20mlの各濃度 Pb溶液に各資材 0.050g を添加し 24h 振とうさせた. 振とう後 pH を測定し, ICP 発光分光法によって溶 液中の元素濃度 (Ca, Pb) を測定した.

実験2 X線回折による結晶構造解析

鉛除去前後の資材の結晶構造をX線回折により確認した.

実験結果

図2に吸着等温線を示した.吸着等温線は, Langmuir 式でよく表すことができ,Pbの最大除去量 は,廃石膏アパタイトで約680 mg/g-DW,汚泥ア パタイトと処理灰で約270 mg/g-DW,汚泥灰で約 120mg/g-DWと推定された.図3にPb除去量と資材 からのCa溶出量との関係を示した.汚泥灰,処理 灰でPb除去量とCa溶出量との関連は認められなか



ったが、汚泥アパタイト、廃石膏アパタイトで両者 に正の直線関係が認められた.特に廃石膏アパタイ トで $\mathbb{R}^2 = 0.9664$ と高かった.図4 に Pb 除去前後の 資材の X 線回折結果を示した.汚泥灰では SiO₂ が 除去前後で確認されたほか、Pb₅(PO₄)₃OH も確認さ れた.処理灰では CaSO₄ から PbSO₄ への結晶構造の 変化が確認された.Pb 除去前の汚泥アパタイト、廃 石膏アパタイトでは共に Ca₅(PO₄)₃OH が確認された が、廃石膏アパタイトのピークがブロードしており、 より結晶度の低い Ca₅(PO₄)₃OH と推定された.Pb 除去後は汚泥アパタイトで Pb₃(CO₃)₂(OH)₂、廃石膏 アパタイトで Pb₅(PO₄)₃OH が確認された.

考察

汚泥灰に比べ,汚泥アパタイト,処理灰の Pb 除去 量は,顕著に増加した(図2).このことは P 抽出処 理により資材の結晶構造が変化したためだと考えら れた(図4).

廃石膏アパタイトに比べ汚泥アパタイトの Pb 除 去量が少なかったのは、汚泥アパタイトの pH(表1)



図4 X線回折による除去前後の結晶構造

や結晶度(図4)が高かったため、Ca₅(PO₄)₃OH の溶 解が進まず、Pb₅(PO₄)₃OH の生成が抑制されたため だと考えられた²⁾.汚泥アパタイト中のP全量(表1) が Ca₅(PO₄)₃OH を構成していたとすると、Ca₅(PO₄)₃ OH に必要な Ca 量は約 260mg/g-DW であり、約 50 mg/g-DW の Ca が過剰に存在したことになる.汚泥 アパタイトの Pb 除去量と Ca 溶出量に正の直線関係 があり(図3)、Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ が生成されていたこ とから(図4)、過剰な Ca が CaCO₃ として存在し Pb₃(CO₃)₂(OH)₂が生成されたと考えられた.

処理灰は CaSO₄ との反応による PbSO₄の生成が除 去機構の1つと考えられた(図4).しかし,処理灰 の Pb 除去量と Ca 溶出量に正の直線関係が確認され ず(図3), PbSO₄の生成以外にも Pb 除去機構が存在 することが示唆された.

結論

鉛汚染土壌の不溶化処理に向けて下水汚泥焼却灰 (汚泥灰)より抽出した P 資材(汚泥アパタイト)及び, P 抽出残渣(処理灰)の溶液中からの鉛除去性能の検 討と除去機構の解明を行い,以下の知見を得た.

- 汚泥灰に対し汚泥アパタイト,処理灰の Pb 除 去量が増加したことから, Pb 除去における P 抽 出処理の有効性が示された.
- (2) 処理灰の Pb 除去機構の1つとして PbSO₄の生 成が推察された.
- (3) 対照とした廃石膏アパタイトと比較し、汚泥 アパタイトの Pb 除去量は少なく、その除去機構 は Pb₅(PO₄)₃OHではなく Pb₃(CO₃)₂(OH)₂の生成に よるものだと考えられた. Pb₃(CO₃)₂(OH)₂は比較 的溶出しやすい Pb 形態であるため、汚泥アパタ イトを汚染土へ適用するためには、Ca₅(PO₄)₃OH の溶解を促進させる処理が必要だと考えられた.

5 - -----

- X. Cao, L. Q. Ma, S. Singh, and Q. Zhou: Phosphate-induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions Environmental Pollution, 152, pp.184-192, 2008.
- Y. Hashimoto, and T. Sato: Removal of aqueous lead by hydroxyapatites, Chemosphere, Vol.69, pp.1775-1782, 2007.