

木質系焼却灰による溶液中からの Pb 除去メカニズムの解明

岐阜大学大学院 学生会員

○白水 真和

南城建設協同組合

辻 哲夫

岐阜大学

正会員

加藤 雅彦 佐藤 健

1. 背景

木質バイオマスは、二酸化炭素の排出削減のため化石燃料を代替するエネルギー源の一つとして近年注目されている。しかし、その木質焼却灰(以下、焼却灰)が産業廃棄物に指定されており、木質バイオマス活用妨げの一因となっている。

焼却灰による溶液中からの重金属除去についての事例は少なく¹⁾、その除去メカニズムは十分に解明されていない。そこで本研究では、重金属汚染水の浄化材として活用するための基礎的資料を得ることを目指し、焼却灰を Pb 溶液に Pb 捕集材として用いた際の Pb 除去メカニズムを解明することを目的とした。

2. 材料および実験方法

2.1 供試試料

供試焼却灰は、岐阜県飛騨地方製材所ボイラーから採取した。焼却灰の主成分は、Ca, K, Mg, Na であり(表 1)、主要な結晶構造は、Calcite(CaCO_3)、Periclase(MgO)、 Ca_2SiO_4 であった。環境省告示 18 号に基づき、焼却灰の溶出試験を行ったが、全ての重金属において環境基準を下回った。また、焼却灰の Pb 除去メカニズムの解明のため、焼却灰を超純水にて 6 回洗浄した焼却灰(以下、洗浄灰)も供試した(表 1)。

表 1 焼却灰、洗浄灰の主要成分含有量

試料名	焼却灰	洗浄灰
	g/kg-乾物	
Al	32	22
Ca	440	290
K	84	35
Mg	35	26
Na	3.2	1.9
P	12	17

2.2 焼却灰による Pb 除去の反応速度と pH の経時変化

pH5 に調整した 1000mg-Pb/L の Pb 溶液 (5mM

KNO_3)に焼却灰、洗浄灰をそれぞれ固液比 1:400 となるように混合し、3, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180min 間振とうした。pH を測定後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、Pb, Ca 濃度を測定し、Pb 除去量、Ca 溶出量を求めた。また、Pb 無添加溶液(5mM KNO_3)に焼却灰、洗浄灰を添加したときの pH の時間変化も追跡した。同様の操作で 24 時間振とうし、振とう後の pH を測定、Pb を除去させた試料の結晶構造を XRD 回折により解析した。

3. 実験結果

3.1 焼却灰、洗浄灰による pH 経時変化

図 1 に焼却灰、洗浄灰による pH の経時変化を示した。Pb 溶液中の焼却灰の pH は、Pb 無添加溶液に比べ、添加直後(30sec)において約 4.0 低かった。その後、Pb 添加溶液の pH は、時間の経過とともに増加し、120min 以降 Pb 無添加溶液と同程度となった。他方、Pb 溶液中の洗浄灰の pH は、Pb 無添加溶液に比べ、添加直後(30sec)において約 4.6 低かった。その後、pH は、ほぼ一定で推移したが、60min 以降急激に増加する傾向を見せ、180min 経過後の Pb 無添加溶液との pH の差は、約 0.5 に縮まった。

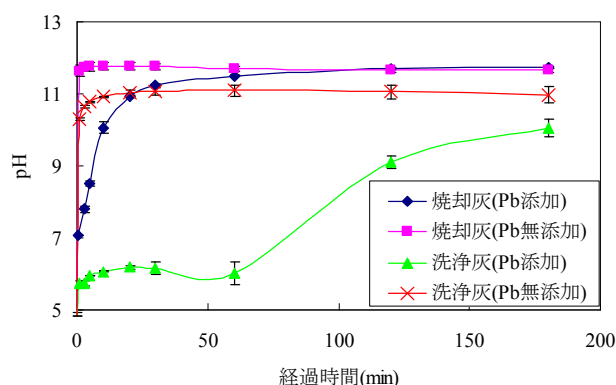


図 1 焼却灰、洗浄灰による pH の経時変化

3.2 焼却灰、洗浄灰による Pb 除去量と反応速度

焼却灰、洗浄灰添加による Pb 除去の反応速度を図 2 に示した。図 2 より焼却灰添加では添加直後(3min)に Pb 除去量が 366mg/g-乾物となり、平衡状態に至

った。洗浄灰の Pb 除去量は添加直後から緩やかに増加し、180min では一定とならず約 351 mg/g-乾物となった。

なお、焼却灰、洗浄灰ともに、180min、24 時間後経過後においても溶存 Pb は存在しており、24 時間後の溶存 Pb 濃度は、焼却灰で約 17mg/L であり、洗浄灰で、約 1.2mg/L であった(データ省略)。

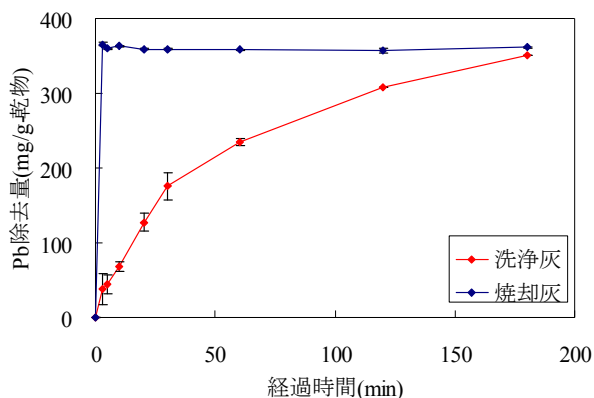


図 2 焼却灰、洗浄灰による Pb 除去の反応速

3. 3 洗浄灰による Pb 除去量と Ca 溶出量の関係

図 3 に洗浄灰添加による Pb 除去量と Ca 溶出量との関係を示した。Pb 除去量と Ca 溶出量には正の直線関係があり、 $R^2=0.99$ であった。この関係式より、Ca が 1.0mol/g 洗浄灰より溶出すると Pb が 1.1mol/g 除去される結果を示した。これに対して焼却灰は $R^2=0.54$ と高くはなかった。

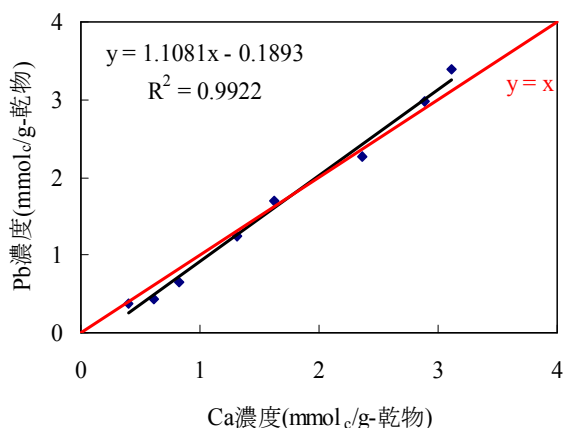


図 3 洗浄灰による Pb 除去量と Ca 溶出量の関係

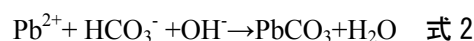
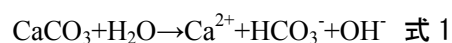
3. 4 Pb 除去後の焼却灰、洗浄灰の結晶構造

Pb 除去後の焼却灰、洗浄灰の主要な結晶構造は Hydrocerussite($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)であった(データ省略)。この他に、焼却灰、洗浄灰ともに Calcite($\text{Ca}(\text{CO}_3)$)が含まれており、焼却灰には Quartz (SiO_2)、洗浄灰には Ca_2SiO_4 が含まれていた。なお、24 時間振とう

後の pH は焼却灰、洗浄灰でそれぞれ 11.2, 10.8 であり Pb 無添加溶液中の pH(図 1)と大差なかった。

4. 考察

焼却灰、洗浄灰ともに Pb 除去後に、Hydrocerussite($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)が生成したこと、洗浄灰において Pb 除去量と Ca 溶出量とにはおよそ 1:1 の関係が認められたことから、Pb 除去メカニズムは以下のことが考えられた。すなわち、焼却灰に含まれる多量の Calcite が溶解(式 1)、解離した重炭酸イオン(HCO_3^-)と Pb イオンとが反応し PbCO_3 が生成(式 2)、さらに逐次的に Hydrocerussite が沈殿(式 3)したと考えられた²⁾。



このことは、洗浄灰の pH 変化(図 1)からも支持されるものと考えられた。すなわち、60min までは Pb と重炭酸の反応(式 2)によって OH^- が消費されたため pH は増加しなかった。その後 120min までは Calcite の溶解(式 1)が Pb と HCO_3^- の反応(式 2)を上回り OH^- が増加したため、pH が上昇した。その後式 3 の反応が進行したため再び OH^- が消費され pH の上昇が緩やかとなったことが示唆された。

5. 結論

本研究の結果より、焼却灰添加によって溶液中から Pb が速やかに除去されることに加えて、その主要な Pb 除去メカニズムは Hydrocerussite の生成によることが明らかとなった。焼却灰による Pb 除去メカニズムの解明により、Pb 汚染水への焼却灰適用に大きな期待を見出すことができた。しかし、焼却灰から生成した Hydrocerussite は炭酸塩鉱物であり、低 pH の汚染水に繰り返し、あるいは長期的に曝露されることによって、Hydrocerussite から Pb が再溶出する可能性があるため、今後さらなる検討が必要である。

参考文献

- 1) T. Chirenje, L. Q. Ma, and L. Lu: Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime and fume dust, Water, Air, and Soil Pollution, 171, 301-314, 2006.
- 2) 環境省: 射撃場に係る鉛汚染調査・対策ガイドライン及び巻末資料, 2006.