

51. 鉛汚染土壌からのクエン酸による鉛分リーチングおよび担体を用いた鉛濃縮・除去に関する基礎的研究

The Extract of Lead from Lead Contaminated Soil and its Enrichment

伊藤 真由美*・久保 泰政*・広吉 直樹*・恒川 昌美*

Mayumi Ito*, Yasumasa Kubo*, Naoki Hiroyoshi*, Masami Tsunekawa*

ABSTRACT: It is important to establish washing methods for contaminated soils by toxic metals such as lead in rifle shooting areas. In the lead-contaminated soils weathered after a long period, metal lead is extracted as ion, and is penetrated into the ground, depositing on the surface of soil particles or immersing into the pores of the particles mainly as a lead carbonate. Therefore it is difficult to remove lead from the weathered contaminated soils by conventional soil washing techniques such as sizing or gravity separation. In this study, a new method is proposed for removing lead from the contaminated soil. Lead components in the soil are extracted into the solution by sodium citrate as a chelating agent, and the extracted lead is precipitated on the surface of iron powder by redox reaction. Then the iron powder is recovered by physical separation techniques such as magnetic separation. Thermodynamic calculation showed that removal efficiency of lead was higher when leaching iron powder, sodium citrate, and lead carbonate simultaneously than when leaching first lead carbonate by sodium citrate and then adding iron powder to the lead citrate solution. This calculation result was supported by ICP and XRD results. The XRD pattern for the iron powder recovered by magnetic separation indicated that lead is present as solid form on the powder. The recovered powder would be used as a lead source in smelting process.

KEYWORDS: contaminated soil, lead contamination, soil remediation

1 はじめに

汚染土壌の処理法は封じ込めと浄化に大別される。封じ込めは汚染物が拡散しないように対策するもので土地利用に制限があり、長期的に土地を管理する必要がある。浄化に際しては汚染物が有機物のように分解できる場合は化学的または生物学的に分解、無害化出来るが、重金属の場合は土壌から除去する必要がある、この場合、汚染物を土粒子から剥離、溶離させ、分離・除去することが必要となる。しかし重金属は土中で水流や風化等の影響により移動し、微粉化して土粒子に吸着したり、一旦溶解したものが土粒子表面に析出したりし、微粒子付着形態、含浸形態など様々な形態をとるため、物理選別のみでは除去に限界がある。このような難処理形態の重金属は化学的溶出、固液分離により除去が可能となるが、効率よく安価に処理できる方法は確立されていない。そこで、著者らは鉛汚染土壌を対象として、環境中で容易に分解する錯化剤を

*北海道大学 大学院工学研究科 環境循環システム専攻

Laboratory of Mineral Processing and Resource Recycling, Division of Solid Waste, Resources and Geoenvironmental Engineering, Graduate School of Engineering, HOKKAIDO UNIVERSITY, Kita13 Nishi8, Kita-ku, Sapporo, JAPAN 060-8628

用いて鉛を一旦可溶化し、可溶化した鉛をセメンテーションの原理を利用してキャリア（担体）粒子表面に濃縮した後、このキャリアを物理選別で精度よく分離・除去する方法を着想し、検討した。

2 処理の概要

2.1 処理対象

本研究では、除去が難しいとされている含浸形態鉛分、土粗粒子に付着している鉛微粒子などの除去を目標とした。土中の鉛分の化学形態は、大和田ら(2004)の報告を参考に白鉛鉱（ PbCO_3 ）を想定し、理論計算と模擬実験を行った。

2.2 原理と処理フロー

処理は、1) 鉛分の可溶化、2) キャリアへの鉛の濃縮、3) キャリアの土からの分離除去からなる。土中の鉛分の可溶化には酸や錯化剤が有効であるが、本研究では環境中で容易に分解されるクエン酸およびクエン酸ナトリウムを錯化剤として用いることにした。錯化剤により可溶化した鉛はセメンテーションの原理を利用してキャリアに濃縮する。このためのキャリアとしては鉄を用いることにした。セメンテーション後の、鉛の濃縮したキャリアの回収には磁選などの物理選別法を利用する。図1に処理の概要を簡単に示した。

2.3 本処理法の特徴

重金属を汚染土壌から分離・除去する方法には、物理選別または化学溶解・固液分離、加熱・揮発分離などがある。物理選別は安価な方法であるが、選別操作に際し、選別しようとしている対象物（汚染物）が、土粒子から剥離した状態になければ選別・除去できない。また、一般に分級や物理選別では微粒子になるほど紛れ込みが多くなり、分離効率が悪くなる。汚染物が可溶化している場合は脱水（固液分離）が必要となるが、完全に脱水することは難しく、付着水分中に汚染物が紛れ込む。本処理では物理選別しやすい粒度・形状のキャリアを土に混ぜ、一旦可溶化した鉛分をキャリア表面に濃縮し、物理選別法を用いて回収するため効率よく除去できると考えられる。また、酸や錯体等を用いた通常の化学洗浄法は、熱力学的な制約から、適用pH範囲が限定されたり、多量の試薬の使用を余儀なくされたりするが、セメンテーションを併用する本法では、プロセスが非平衡状態で進行するので、これらの問題が生じない。すなわち、錯体として溶解した鉛がキャリア上に次々と析出して溶液中の鉛濃度が低下するので、比較的少ない試薬添加量で広いpH領域にわたって鉛を溶解・除去できると考えられる。

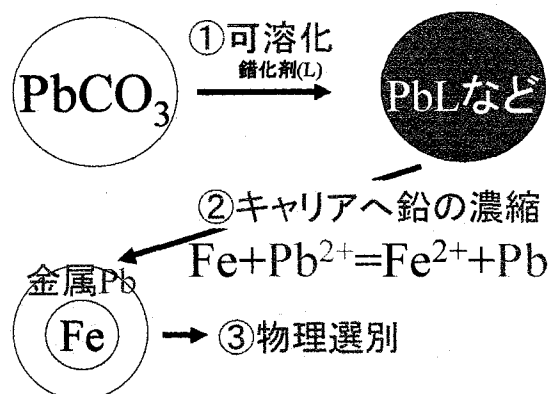


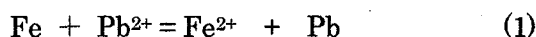
図1 提案する処理法の概要

3 理論計算

鉛汚染土壌の汚染源は射撃場などさまざまであるが、ひとたび土中に入った鉛は風化されて白鉛鉱（ PbCO_3 ）、水白鉛鉱（ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ）として存在することが多い。炭酸鉛は水に難溶であるが、酸やアルカリ、錯化剤の共存により可溶化する。錯化剤としてクエン酸を添加することでどの程度炭酸鉛が可溶化するのか把握するため、理論計算（熱力学平衡計算）を行った。計算では、鉛の固体化学種として PbCO_3 と $\text{Pb}(\text{OH})_2$

を、また溶存化学種として PbL , PbL_2 , $PbHL$, PbH_2L , Pb^{2+} を考え (L はクエン酸イオンを表す), クエン酸化学種の全濃度を一定として大気中の炭酸ガスと平衡した状態で溶液 pH を変化させ、可溶化してくる Pb 化学種の合計濃度を求めた。図 2 に結果の一例を示したが、クエン酸の添加により pH4~10 程度の領域では鉛の溶解濃度が 2~6 桁程度増すことがわかった。

次いで、金属鉄によるセメンテーションの可能性を理論計算により検討した。上述と同じ系に Fe を加え、式(1)のセメンテーション反応に従って鉛が析出し、溶出した Fe^{2+} が $Fe(OH)_2$ 沈殿と平衡するものとして計算を進めた。



その結果、鉄を加えた場合には無添加のときよりも全溶存鉛濃度が 8 桁以上低下することがわかった。一例としてクエン酸無添加時、クエン酸 0.1M 添加時、クエン酸および金属鉄共存時の溶液中の Pb 溶解度の計算結果を図 2 に示す。以上のことから、クエン酸と鉄粉を同時に作用させた場合、炭酸鉛は錯体として一旦溶解するが、鉄粉上に金属鉛として順次析出し、液相中には鉛がほとんど残存しなくなるものと予想される。また、セメンテーションの際に鉛錯体から解離したクエン酸イオンは錯化剤として再び炭酸鉛の溶解に寄与するため、十分量の鉄粉が存在すれば、炭酸鉛がなくなるまで反応が継続するものと考えられる。理論計算から、今回提案した処理法の実現可能性が見出されたため、次に試薬を用いた基礎実験を行った。なお、錯化剤としてはクエン酸およびクエン酸ナトリウムを用いた。

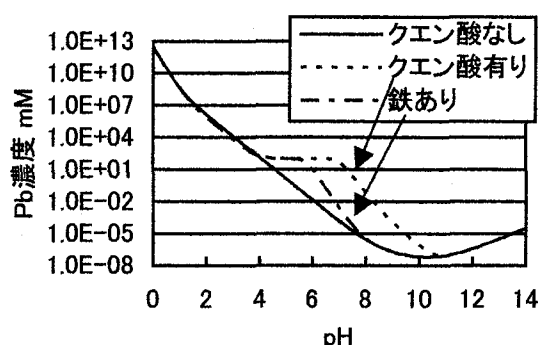


図 2 理論計算結果

4 実験方法

4.1 クエン酸およびクエン酸 Na による炭酸鉛の溶解

50 cm³ のメスフラスコに、純水 25 cm³ と所定量の炭酸鉛とクエン酸 Na (またはクエン酸) を加えた後、大気下、25 °C で所定時間振盪した。振盪後、内容物を 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液中の Pb 濃度を ICP-AES にて定量した。また、pH も測定した。

4.2 鉄粉による溶存鉛のセメンテーション

50 cm³ の三角フラスコ中に、多量の炭酸鉛を 0.1M のクエン酸 Na 溶液で溶解した後、ろ過して得られた飽和鉛溶液(鉛濃度 1.61 mM)を 25 cm³ 添加し、0.2g の電解鉄粉を加え、0~24 h 振盪した。振盪後、0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液中の Fe および Pb 濃度を ICP-AES にて定量した。

4.3 クエン酸 Na と鉄粉を同時添加した場合

50 cm³ の三角フラスコ中に、0.05 g の炭酸鉛、0.1M のクエン酸 Na 溶液 25 cm³、0.2 g の電解鉄粉を加えて 24 h 振盪した。振盪後、0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過し、ろ液中の Fe および Pb 濃度を ICP-AES にて定量した。また、残渣はフィルター (ADVANTEC 5A) を用いてろ過し、蒸留水で 2~3 回洗浄した後、乾燥させ、XRD にて分析した。

5 結果と考察

5.1 クエン酸およびクエン酸 Na による炭酸鉛の溶解

クエン酸やクエン酸 Na を添加しない場合、溶液 pH は 5.7 であり、炭酸鉛はほとんど溶解しなかった。クエン酸を添加すると、その濃度の増大に伴って pH は 5.7 から 1.5 (クエン酸 1000mM 添加時) まで低下し、液中鉛濃度は増大した。クエン酸 Na を 10~1000 mM 添加すると pH は約 8.5 となり、添加量が多いほど鉛の溶解量も多くなった。土壌の pH は、土地によって弱酸性から弱アルカリ性まで広く分布し、緩衝作用があるので調節は困難であるが、上記の結果はクエン酸やその Na 塩を用いることにより、pH1.5~8.5 の広い範囲で炭酸鉛を溶解できることを示している。次に鉛溶出量に及ぼす炭酸鉛添加量およびクエン酸 Na 添加濃度の影響を調べた。実験結果を図 3 に示す。クエン酸 Na 添加濃度の増大にともない、溶液中に溶出してくる鉛の濃度が増加した。しかし、炭酸鉛添加量が多いと鉛は全量溶解しない。このことはクエン酸 Na が存在することで、鉛溶出濃度は増加するが、炭酸鉛の存在量が多い場合、全量の鉛を溶液中へ溶解させることが困難であることを示す。次に鉄が共存することで溶液中の溶出鉛濃度がどう変化するか調べた。

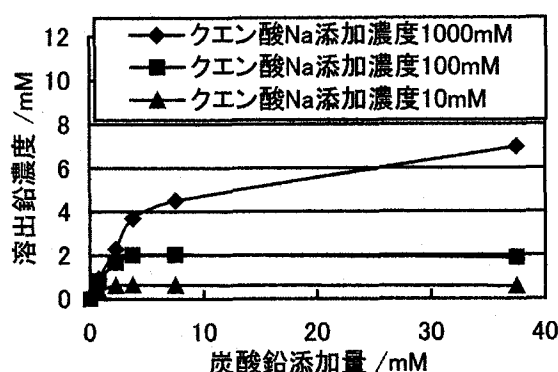


図 3 鉛溶出量に及ぼす炭酸鉛添加量およびクエン酸 Na 添加濃度の影響

5.2 鉄粉による溶存鉛のセメンテーション

可溶化した鉛をセメンテーションによって鉄と置換した。セメンテーションは鉄と鉛のイオン化傾向の差により金属鉄が液中の鉛イオン(例えば Pb^{2+})と電子をやり取りし、鉄イオンが溶解する代わりに金属鉛が析出する現象である。反応式は前述の(1)式で表される。なお、いったん鉄表面に析出した金属鉛は(1)式右辺にあるように金属(ゼロ価)として存在するため、酸化されない限りクエン酸が存在しても酸化還元反応はおこらず、錯化溶解しない。鉄粉による溶存鉛のセメンテーションの結果を図 4 に示す。図 4 は、飽和鉛溶液に鉄粉を添加したときの、溶液中の鉛および鉄濃度の経時変化を示したものである。振盪時間 3 時間までは鉄はほぼ溶出せず、溶存鉛濃度も減少しなかった。これは添加した電解鉄粉の表面酸化膜の溶解に時間を要したためではないかと考えられる。しかし、3 時間以降は溶液中の鉛濃度が減少し、溶液中に鉄が溶出してくることが確認された。また、振盪時間 12 時間以降では溶液中の鉛の濃度はほぼ 0 となった。次に、クエン酸ナトリウムによる錯化溶解と鉄粉によるセメンテーションを同時に行う方法を検討した。

5.3 クエン酸 Na と鉄粉を同時添加した場合

炭酸鉛 0.05g (7.49mM) に、クエン酸 Na0.1M と鉄粉を同時添加した場合の鉛濃度の経時変化を図 5 に示す。比較のために鉄粉無添加の場合も示した。鉄無添加時では振盪時間 6 時間以降溶存鉛濃度に大きな変化は見られなかった。このときの溶液への鉛溶出率は、約 30%であった。しかし、鉄添加時では溶存鉛濃度が振盪時間 3 時間以降から減少し、12 時間以降では溶存鉛濃度はほぼ 0 となった。24 時間振盪後の試料をろ過し、ろ過残渣を XRD 分析した結果を図 6、図 7 に示す。図 6 は鉄無添加時、図 7 は鉄添加時の結果である。鉄無添加時では、ピークはすべて炭酸鉛($PbCO_3$)のピークであり、炭酸鉛が溶け残っていることが確

認められた。ところが鉄添加時では、ピークは金属鉄と金属鉛のピークのみが検出され、このことから、鉄が存在することによりクエン酸により一旦溶解した鉛分が鉄粉とのセメンテーションにより金属鉛になる反応が順次起こり、添加した炭酸鉛が全量鉄粉上に金属鉛として濃縮されたことが明らかになった。

さらに、表面に金属鉛を濃縮した鉄粉をフェライト磁石により回収できるか検討したところ、全量磁着することが確認された。

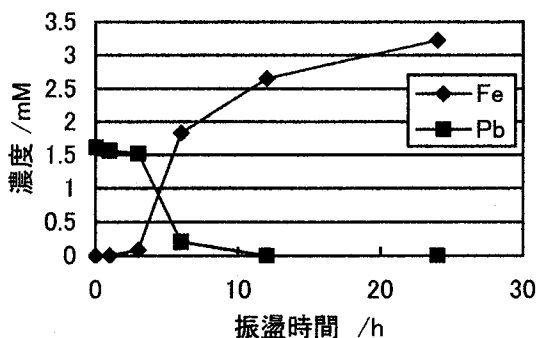


図4 鉄粉による溶存鉛のセメンテーション

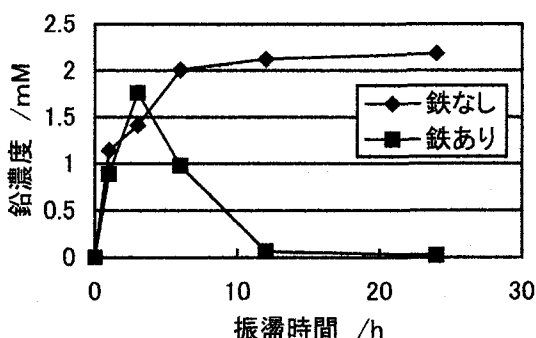


図5 クエン酸 Na と鉄粉を同時添加した場合

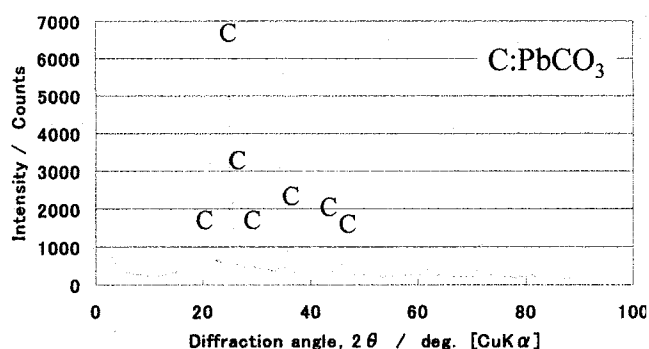


図6 鉄無添加時のろ過残渣の XRD 分析結果

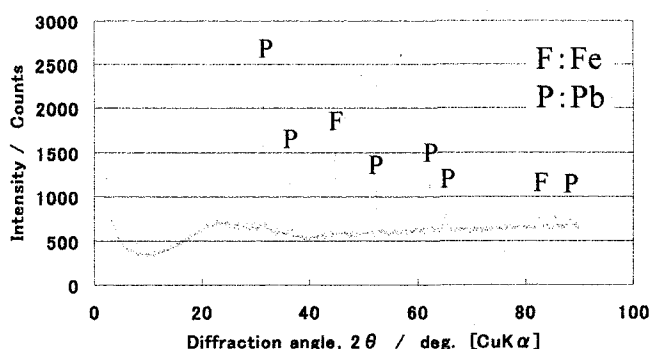


図7 鉄添加時のろ過残渣の XRD 分析結果

6 まとめ

一般に除去が難しいとされている含浸形態鉛分、土粗粒子に付着している鉛微粒子などの除去を目的として、1) 鉛分の可溶化、2) キャリアへの鉛の濃縮、3) キャリアの土からの分離除去からなる方法を考案し、理論計算と炭酸鉛試薬を用いた模擬実験により実現の可能性を検討した。上記の1)については、クエン酸やクエン酸 Na を添加すれば pH 1.5~8.5 で炭酸鉛を可溶化できることが確認された。2)については、キャリアに鉄粉を用いれば、可溶化した鉛を液相中から除去・沈積できることが確認された。また、1)、2)の工程を同時に行うことで錯化とセメンテーションが順次起こり、十分量の鉄粉が存在すれば添加した炭酸鉛の全量をキャリア鉄粉上に金属鉛として濃縮できることが明らかとなった。このキャリア鉄粉は物理選別法の1つである磁力選別法により回収できた。一方、液層の鉛濃度は非常に低いため、脱水後の土粒子に残存する付着水分と共に可溶鉛分が紛れ込む量も非常に少ないと考えられる。回収した鉛濃縮鉄粉は鉛精錬原料として利用可能である。

引用文献

大和田ら(2004)：資源・素材学会春季大会講演要旨集，p.158-159