

家庭用廃棄物の焼却飛灰から溶出される鉛化合物除去剤における
鉛吸着状態の解明
Analysis of Lead Species Trapped on Various Oxides Contained in Fly Ash
from Municipal Incinerator

三宅 孝典^a, 本間 徹生^b, 佐野 誠^a, 角谷 祐樹^a, 岡田 光正^a, 清水 香里^a,
吉田 節夫^c, 末次 和正^c

Takanori Miyake^a, Tetsuo Honma^b, Makoto Sano^a, Yuuki Kakutani^a, Mitsumasa Okada^a, Kaori Shimizu^a,
Setsuo Yoshida^c, Kazumasa Suetsugu^c

^a関西大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c東ソー株式会社
^aKansai University, ^bJASRI, ^cTosoh Corporation

家庭廃棄物を焼却する際に、水酸化カルシウム水溶液が飛灰に噴霧されている。埋め立て処分された飛灰が高 pH となった際に、飛灰中に微量存在する両性イオンである鉛化合物が溶出し環境に影響を与える。現状の鉛固定化剤には、長期耐久性や単位重量当たりの除去量に課題があった。これまで、高 pH 領域での鉛の存在状態と吸着材に吸着された鉛の状態についての知見はほとんど無い。そこで、高 pH 領域での鉛の存在形態を明らかにし、現状の性能を超える鉛除去材の開発に対する指針を得ることを目的として XANES、XAFS 測定を行った。その結果、高 pH である pH12 と pH10.5 以下では鉛の存在状態が異なること、吸着剤上の鉛種は鉛の吸着量や吸着材の種類によらず同じであることが初めて示唆された。高い吸着除去量の材の開発には、吸着材の高表面積化が有効であることが示唆された。

キーワード： 環境負荷低減技術、鉛汚染防止、鉛、XANES、XAFS、吸着状態解明

背景と研究目的：

家庭廃棄物を焼却する際に、塩ビ等から発生する塩化水素を中和する目的で量論以上の水酸化カルシウム水溶液が飛灰に噴霧されている。回収された飛灰は埋め立て処分されるが、雨水等が侵入すると残存する水酸化カルシウムの溶解により高い pH となり、両性イオンである鉛化合物が溶出し環境に影響を与える。このため、鉛を吸収する除去剤が求められており、有機系の錯化剤やシリカゲルが有効とされている。しかし、有機系の錯化剤においては長期耐久性に課題がある。また、シリカゲルは安価で経済性は高いが、アルカリ性の水溶液に溶解し、表面にケイ酸カルシウムと一緒に鉛が取り込まれていると考えられ、表面の一部しか利用できないため単位重量当たりの鉛除去量が大きくないという問題がある。とくに有機系の鉛補足材においては、将来鉛による環境問題の発生が懸念され、長期にわたり安定でありなおかつ除去量の大きい材が産業界で望まれている。

これまで低 pH 領域の鉛については、その存在形態に関する研究が報告されているが、飛灰中に残留した水酸化カルシウムの溶解によって高い pH となった水に溶けだした鉛の存在状態と吸着材に吸着された状態についての知見がほとんど無い。

そこで、本課題では、高 pH 領域での鉛の存在形態を明らかにし、シリカゲルの性能を超える鉛除去剤の開発に対する指針を得ることを目的とした。

申請者らは、従来用いられているシリカゲルによる高 pH 領域での鉛の除去性能について検討してきた。加えて、シリカゲルよりも多くの鉛を吸着除去できる酸化物の検討を始めてきた。

今回の課題では、pH の異なる鉛水溶液中の溶存鉛種の解明、およびシリカゲルや、高 pH でも溶解しない MnO₂ などの酸化物に吸着した鉛の吸着形態の XAFS による解明を試みた。また、pH の異なる鉛水溶液で各種酸化物試料(MnO₂, ZrO₂, Al₂O₃)に吸着された鉛が PbO, Pb(OH)₂, Pb(OH)³⁻, Ca との複合化合物などを形成していることが想定されたため、これらの標準物質と比較検討した。Ca との複合化合物を形成することが無い水酸化ナトリウムで pH 調整して鉛を吸着させた試料についても比較のため測定を行った。

これらの測定により、吸着形態が分かれば表面積当たりの除去能力を推定することが出来ることから、高 pH で鉛を効率的に除去する除去剤の設計指針に関する知見が得られることも目的とした。

実験：

測定試料

1. 水酸化カルシウムで調整した pH12.4 で鉛を吸着したシリカゲル(粉末)
吸着量が異なる試料：0.2, 0.5, 1.0, 2.0 mmol/g
2. 水酸化カルシウムで調整した pH12.4 で鉛を吸着した各種酸化物(MnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3)(粉末)
吸着量が異なる試料：0.2, 0.5, 1.0, 2.0 mmol/g
3. 水酸化ナトリウムで pH 調整して鉛を吸着した MnO_2 (粉末)
pH:8.5, 10.5, 12、Pb 濃度：50, 200, 1000 ppm
4. 水酸化ナトリウムで pH 調整して鉛を吸着させた各種酸化物(SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3)(粉末)
pH:8.5, 10.5
5. 参照化合物(試薬)(粉末)
 PbO 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$
6. HCl または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で pH 調製した濃度の異なる Pb 水溶液
Pb 濃度 200 ppm、1000 ppm、pH=4,8.5,10.5,12.4

Pb L_{III} 吸収端における XANES、XAFS 領域の測定を BL14B2 で行った。分光結晶は Si(311)を使用した。Pb 濃度が高い試料は透過法により測定を行ったが、濃度が低い試料は 19 素子 Ge 半導体検出器を用いた蛍光法により測定を行った。動径構造関数は EXAFS 振動を波数 k が $2 \sim 8 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換した。

結果および考察：

溶存 Pb 種: pH4~10.5 では、全く同じ XANES スペクトル、従って動径構造関数が得られ、pH12.4 だけ異なる XANES および XAFS 振動スペクトルが得られた(Fig.1, Fig.2)。pH10.5 までの領域では、Pb は Pb^{2+} 、 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ として溶液中で存在することが平衡定数[1]から示唆されている。一方、pH12.4 では、Pb は $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ として存在すると示唆されている。このため、Pb がカチオン種あるいは中性種として存在する場合には、第一配位圏の状態が同じとなることが解った。これは、アルカリ性条件下で測定した XANES の解析で初めて明らかになった知見である。さらに、同じ pH12.4 でも、pH 調整材が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と NaOH とでは、異なる XANES スペクトルが得られた(Fig.3)。これは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で pH 調整した場合には、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ が溶液中に存在し、これと $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ がクーロン相互作用し、一方 NaOH の場合にはこのような相互採用が存在しないためと考えられる。

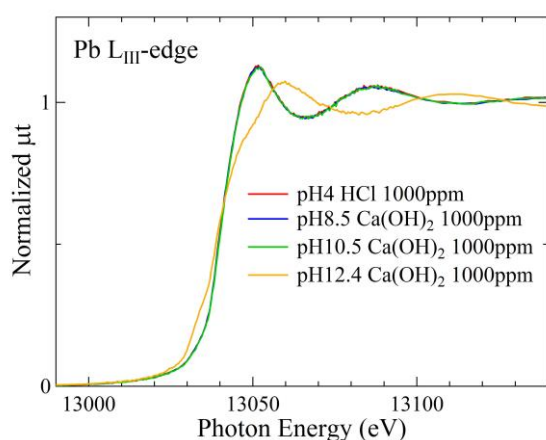


Fig.1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で pH 調整した溶存鉛種の XANES スペクトル

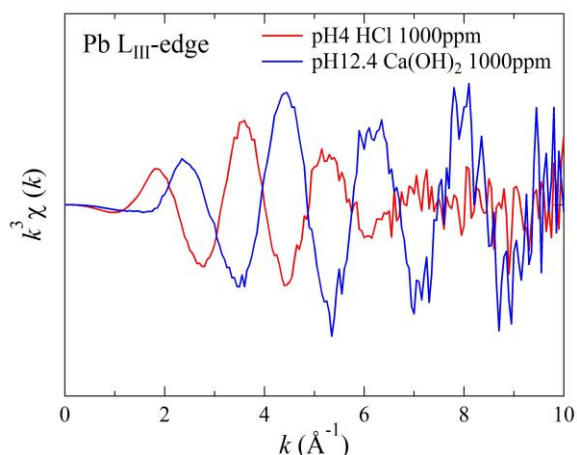


Fig.2. pH4 と pH12.4 での溶存鉛種の EXAFS 振動スペクトル

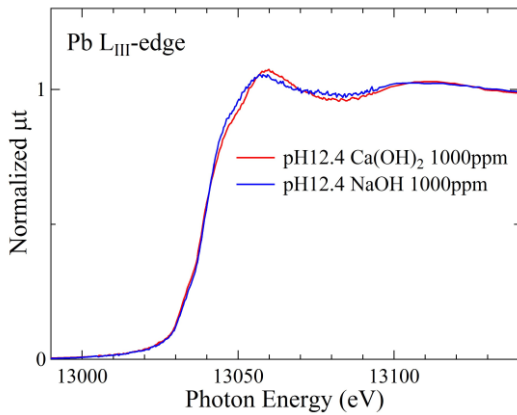


Fig.3. Ca(OH)_2 と NaOH で pH 調整した溶存鉛種の XANES スペクトル

吸着 Pb 種: Ca(OH)_2 で pH 調整し、Pb が 3000 ppm 存在した場合には、透明な溶液ではなく白濁した懸濁液となっていた。この懸濁液の第一配位圏から想定される Pb からの距離 (Fig.4) と、 Ca(OH)_2 で pH を 12.4 に調整して SiO_2 、 MnO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 に吸着させた鉛種では、第一配位圏の距離 (Fig.5) が同じであったため、いずれの酸化物においても同じ Pb 種が吸着していると示唆された。また、吸着材と pH を同じにして鉛の吸着量のみを変えた場合には、まったく同一の XANES スペクトルが得られたため、吸着種は吸着量に依存しないことも分かった。

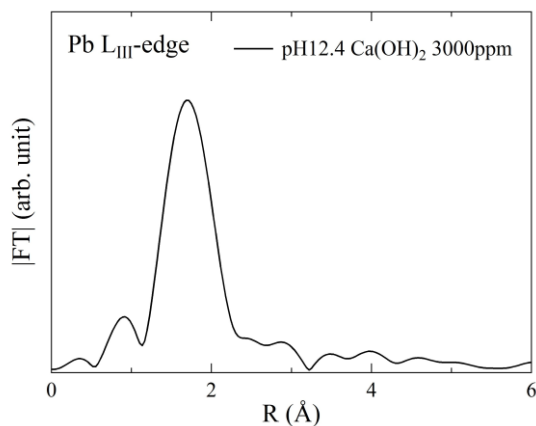


Fig.4. Ca(OH)_2 で pH 調整した高濃度鉛懸濁液の動径構造関数

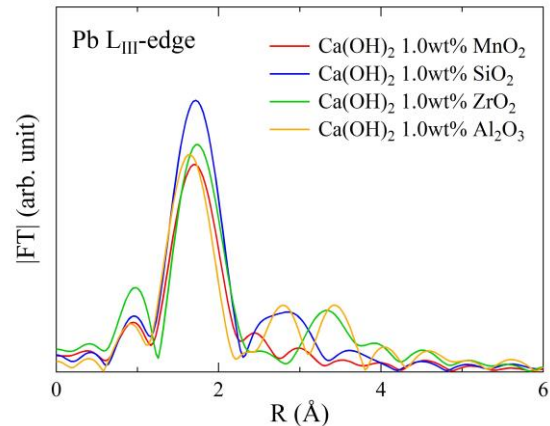


Fig.5. 種々の吸着材上へ吸着した鉛種の動径構造関数

一方、吸着材酸化物によって吸着する Pb と Ca の比率(従って、選択性)に違いが見られている (Fig.6)。 MnO_2 と ZrO_2 では、Pb と Ca は 1:1 に近い比率で吸着し、 SiO_2 と Al_2O_3 では、Pb より Ca の方が数倍多く吸着していた。 SiO_2 と Al_2O_3 は、pH12.4 の強アルカリ性条件下では表面が溶解することが考えられ、溶解したケイ酸あるいはアルミン酸と Ca が塩を形成したことが考えられる。動径構造関数 (Fig.5) において、これらの酸化物には第二配位圏あるいは第三配位圏に小さいピークが存在するようにも見えたため、強アルカリ性で溶解しない MnO_2 とは異なる挙動となったと解釈できる。

以上、今回の測定で、強アルカリ性雰囲気下での Pb の挙動に関して初めての貴重な知見が得られた。

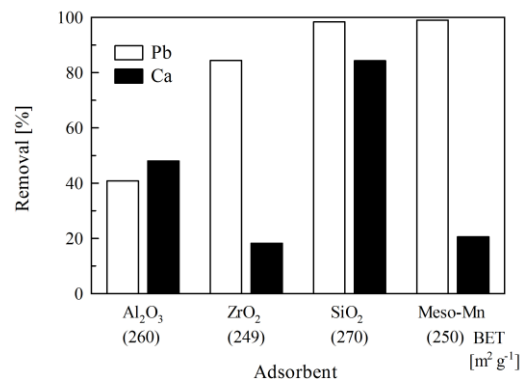


Fig.6. Pb と Na の吸着に及ぼす吸着材の影響

今後の課題：

今回の測定で吸着鉛種の挙動を定性的に明らかにすることができた。今後は、吸着鉛種の詳細な構造解析が必要と思われる。

参考文献：

[1] J. Kragten, E. Horwood, in “Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution”, 1978, p.534, Chichester, Eng.