

石灰水洗ケーキの用途開発に関する研究(第1報)

藤田和朋、赤塚久修

Application development of Raw-lime Washing Sludge (I)

Kazutomo FUJITA and Hisanobu AKATSUKA

本研究では、石灰水洗ケーキの基本物性(外観、粒度分布、基本組成)を把握するとともに、重金属吸着性を評価した。同ケーキは $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の粉碎粒子からなり、土壤汚染対策法で規定する重金属類の内、8種類で吸着効果が確認できた。さらに、同ケーキの吸着性や吸着処理後の長期間の屋外暴露における安定性(耐久性)を評価する上で重要となるpH変化に伴う、自身のpH、電気伝導度の溶液挙動を検証した。アルカリ添加の場合、pH及び電気伝導率は、蒸留水への添加とほぼ同様な傾向となることが確認できた。一方、酸添加の場合は、蒸留水への添加と同傾向は同じであるが、水洗ケーキの緩衝作用からpHで4程度高めに推移し、電気伝導率は低めに推移することがわかった。

1. はじめに

石灰水洗ケーキは、石灰製造時に大量に副生する不純物の混ざった微粒子炭酸カルシウムである。大垣地区だけで年間数十万トン副生され、殆どが未利用のまま自社管理地に埋め戻されている。近年保管場所の問題も顕著化し、外に出せば産業廃棄物扱いで、有効活用が大きな課題となっている。一方、昨今は重金属類に対する規制が強化され、土壤汚染対策法では人工物(セメント、無機焼成灰、汚泥等)はもとより、天然土であっても道路やトンネル、造成等開発したものは、重金属の溶出抑制対策が義務づけられ、大きな負担となっている。

そこで本研究では同ケーキでカルシウム系の重金属溶出抑制剤を開発し、自身の有効活用を目指すとともに、人工物や天然土から溶出する重金属の抑制対策への貢献を目指す。

従来から生石灰や消石灰で検討され、重金属の吸着性は確認されていたが、これらはアルカリ性が高く、使用面において問題となる場合が多かった。これに対し、同ケーキは中性(弱アルカリ性)の炭酸カルシウムの微粒子が主成分である。このため、環境負荷も小さく、中和処理の問題も少なく、利用範囲は格段に広がる。さらに最近、鉄やマグネシウム等の微量金属が同抑制剤の重金属吸着効果を高める可能性が指摘されており、同ケーキはこれらの微量金属種を多く含んでいる特徴がある。そのまま微粒子であることも反応性やコストには有利である。そこでこれらの実用性や可能性を期待し、本研究を推進する。

本年度は、石灰水洗ケーキの基本物性を把握するとともに、先ず重金属吸着性を中心に検証することとした。

2. 実験方法

2.1 石灰水洗ケーキの物性評価

同ケーキの基本物性を把握するため、採取時期や場所が異なる2種類の石灰水洗ケーキ①②を試験試料として用い、外観や粒度分析、そして微量成分を含めた基本化

学組成を次のとおり評価した。

1) 外観

石灰水洗ケーキ①②を(株)日立ハイテクノロジーズ製 Miniscope TM3030にて、加速電圧15 kVで反射電子像を観察した。

2) 粒度分布

石灰水洗ケーキ①②を日機装(株)製 Microtrac MT3300EX II (レーザー回折・散乱式)にて、粒度分布を測定した。

3) 基本組成

石灰水洗ケーキ①②をJIS R9011 石灰の試験方法¹⁾によって、組成分析を行った。

2.2 石灰水洗ケーキの重金属吸着性

石灰水洗ケーキの重金属溶出抑制剤への応用の可能性を見極めるため、試料として前章の石灰水洗ケーキ②を用い、土壤汚染対策法で規定する重金属類(As、Pb、Cd、Se、Hg、B、F、Cr)²⁾に対する吸着性を評価した。土壤汚染に係る環境基準を定めた平成3年8月23日環境庁告示第46号³⁾による検液作成方法を参考に、次のとおり模擬汚染水を作成し、石灰水洗ケーキの重金属吸着量を測定した。

1) 重金属類(As、Pb、Cd、Se、Hg、B、F、Cr)標準液を希釈し、所定の濃度に模擬汚染水を調整。

2) 模擬汚染水150 mlをフラスコに入れ、その中に15 gの石灰水洗ケーキ②を投入し、振とう(6時間、毎分約200回、振とう幅4~5 cm、常温、常圧)。

3) 攪拌終了後、溶液を遠心沈降分離(毎分約3000回転、20分間)し、上澄み液の濃度を測定。

4) 試験前後で汚染水の濃度を比較。

重金属類の吸着量は汚染水濃度と上澄み液の濃度の差として求めた。ここで重金属類の濃度はJIS K 0102 工場排水試験方法⁴⁾に準拠して測定した。また、各重金属の所定の模擬汚染水濃度は、表1のとおり土壤の汚染に

係る環境基準を定めた平成3年8月23日環境庁告示第46号で定められる基準値の10～1000倍とした。

表1 石灰水洗ケーキの重金属吸着性に関する測定条件

	土壤環境基準 (環境46号)	低濃度 (環境基準10倍)	中濃度 (環境基準100倍)	高濃度 (環境基準1000倍)
Cr	50ug/L	0.5mg/L	5mg/L	50mg/L
As	10ug/L	0.1mg/L	1mg/L	10mg/L
Pb	10ug/L	0.1mg/L	1mg/L	10mg/L
Cd	10ug/L	0.1mg/L	1mg/L	10mg/L
Se	10ug/L	0.1mg/L	1mg/L	10mg/L
B	1mg/L	10mg/L	100mg/L	1000mg/L
Hg	0.5ug/L	5ug/L	50ug/L	500ug/L
F	0.8mg/L	8mg/L	80mg/L	800mg/L

2.3 石灰水洗ケーキのpH変化に伴う溶液挙動

同ケーキによる重金属の吸着メカニズムは、対象の重金属元素の特性や、同ケーキとの相互作用、さらには介在する水が複雑に関係することから、十分に解明されていないのが現状である⁵⁾。また、今後吸着だけでなく、吸着処理後の長期間の屋外暴露における安定性(耐久性)を評価する上でも、降雨、水質、地質等のpH変化に伴う、自身のpH、電気伝導率の溶液挙動を把握することは、重要と考えられる。

そこで前章の石灰水洗ケーキ②100gと蒸留水1000gをそれぞれ1Lビーカーに入れ、十分攪拌して均一なスラリーとしたものと、比較として蒸留水1000gのみを1Lビーカーに入れたものを用意した。そしてpH調整剤として、酸性側に硫酸と、アルカリ性側に水酸化ナトリウムを添加し、酸・アルカリ添加によるpH、電気伝導率の挙動を評価した。pH調整剤の添加量は、1Lの蒸留水のみ添加して所定のpH(概ね0-14)となることを確認し、同量を同スラリーにも添加した。

3. 結果と考察

3.1 石灰水洗ケーキの物性評価

外観、粒度分布、基本組成の結果を図1、2と表2に示す。外観から砕かれたような角のある数十 μm の粒子と数 μm 前後の細かい粒子が確認できる。また粒度分布から、1 μm ～100 μm を中心とした粒子であることが判明した。①②の平均粒径はそれぞれ9.3、22.2 μm と幅があるが、粉碎状況や鉱物物性のばらつきによって、粒度のピークが変わるためと考えられる。石灰水洗ケーキは、炭酸カルシウム鉱石を採掘し、粗粉碎を行って表面の不純物を含む細かい粉碎粉が主成分の水洗汚泥であるため、角張った粗粒子や微粒子が混合していると考えられる。

また基本組成の結果では、比較として同じ地区の炭酸カルシウム(水洗して残った製品側)を併記するが、概ね同様な基本組成である。僅かではあるが、採掘鉱石の表

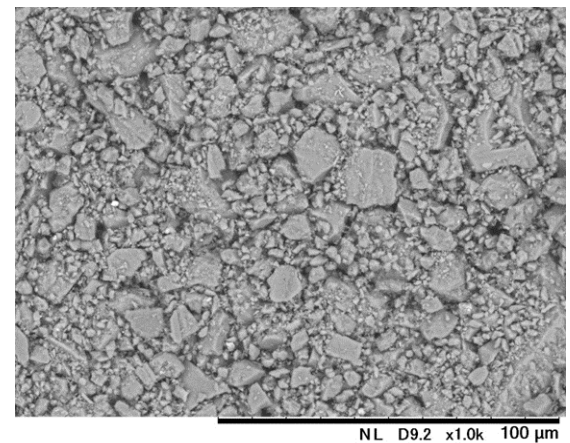
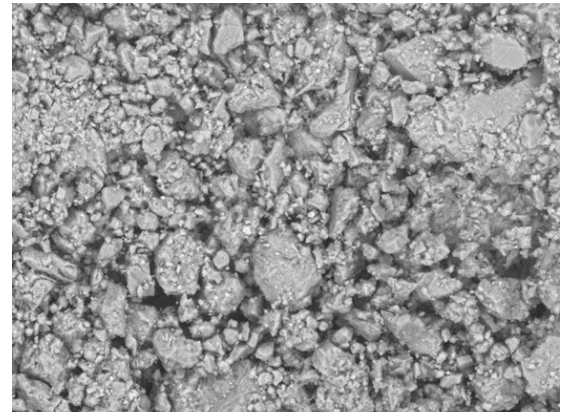


図1 石灰水洗ケーキの外観(上図①、下図②)

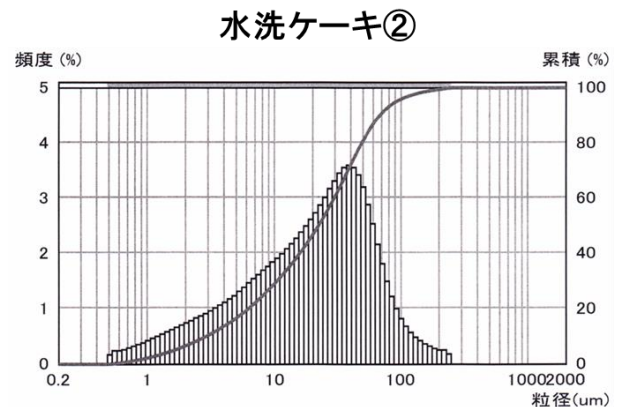
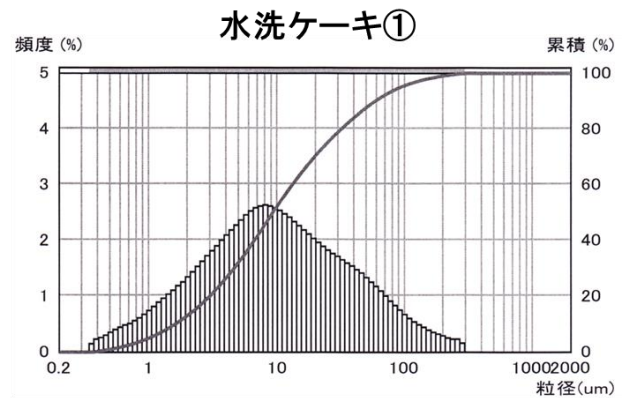


図2 石灰水洗ケーキの粒度分布

面不純物を含むため、製品と比較すると、ややCa分が少なく、Al、Fe及びSiと酸不溶分が多い傾向がある。さらに天然物のため、多少成分にばらつきがあると考えられる。

表2 石灰水洗ケーキの基本組成

	県内産石灰	水洗ケーキ①	水洗ケーキ②
ig. loss	42.42~43.76	39.71	41.84
SiO ₂ + Insol.	0.27~3.27	6.31	3.16
Al ₂ O ₃	0.01~0.26	2.03	1.25
Fe ₂ O ₃	0.01~0.25	1.2	0.71
CaO	50.75~55.93	48.1	52.74
MgO	0.27~4.05	0.48	0.55

(単位:%)

3.2 石灰水洗ケーキの重金属吸着性

結果を表3に示す。大きな吸着効果が確認できた重金属は、As、Pb、Cd、Se、Hgで、高濃度ではFの効果があり、CrやBは、あまり吸着効果が見られなかった。中性(弱アルカリ性)の同ケーキに、規制される多くの重金属類に対して大きな吸着効果が確認できたことは、大きな成果である。石灰水洗ケーキの用途展開に期待が持てる結果となった。

表3 石灰水洗ケーキの重金属吸着性

吸着効果	重金属類	低濃度 (環境基準の10倍)		中濃度 (環境基準の100倍)		高濃度 (環境基準の1000倍)	
		汚染水濃度 (mg/L)	吸着率 (%)	汚染水濃度 (mg/L)	吸着率 (%)	汚染水濃度 (mg/L)	吸着率 (%)
小	Cr	0.5	10.0	5	10.0	50	6.0
大	As	0.1	91.0	1	78.0	10	45.0
大	Pb	0.1	99.0	1	99.9	10	100.0
大	Cd	0.1	99.0	1	99.9	10	100.0
大	Se	0.1	78.0	1	75.0	10	60.0
小	B	10	20.0	100	22.0	1000	18.0
大	Hg	0.005	90.0	0.05	99.0	0.5	85.2
中	F	8	3.8	80	22.5	800	52.5

3.3 石灰水洗ケーキのpH変化に伴う溶液挙動

pHと電気伝導率の挙動結果をそれぞれ図3、4に示す。アルカリ性側のpHは同スラリー自体が弱アルカリ性であるため、弱アルカリ領域(水酸化ナトリウムの添加量が0~0.01 g)では蒸留水のみと比較して高めに推移するものの、高アルカリ領域(同添加量が0.1 g以上)では、蒸留水と同スラリーとの挙動はほぼ同じである。またアルカリ性側の電気伝導率の挙動は、蒸留水と同スラリーともに全アルカリ領域においてほぼ同様であった。この結果から、添加した水酸化ナトリウムは同スラリー中においても蒸留水と同様に遊離した状態であると考えられる。

一方酸性側では、pHの全領域において、炭酸カルシウムの酸に対する下記の緩衝作用が働くため、全体的に蒸留水のみと比較してpHは4程度高めに推移するが、挙動はほぼ同様であることが分かった。しかし、電気伝導率は

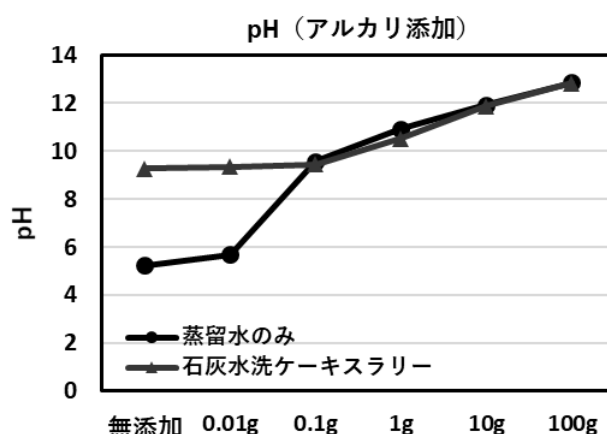
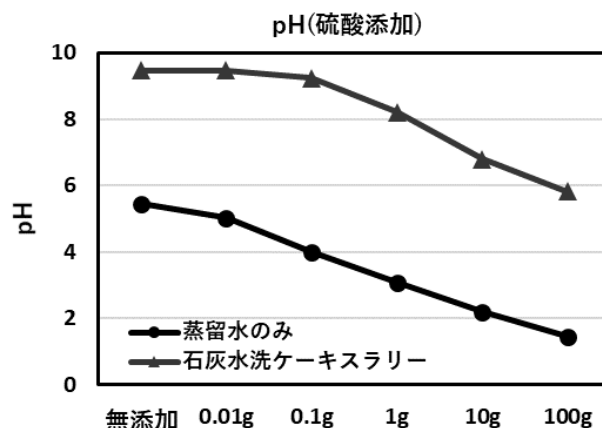


図3 pHの挙動

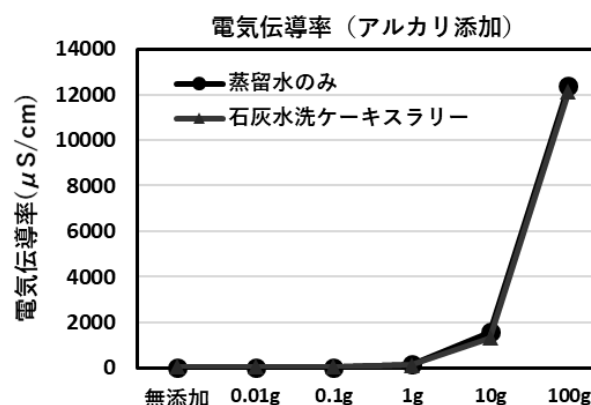
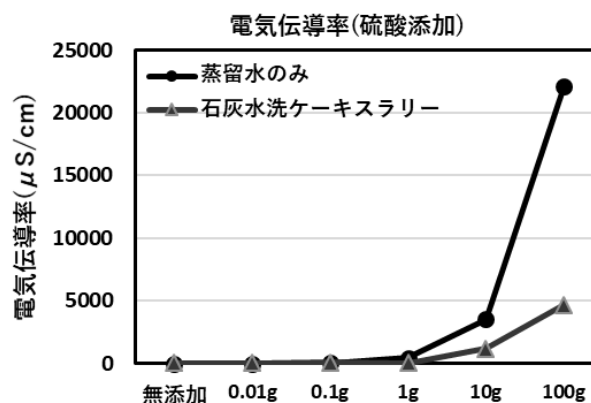
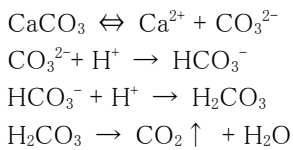


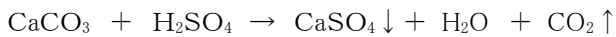
図4 電気伝導率の挙動

硫酸添加量が0.1 gまでは蒸留水とほぼ同様であるが、それ以上は添加量が多くなる程、同スラリーの方が著しく低くなる事が確認できた。この原因の一つは、酸に対して石灰水洗ケーキが溶解する関係があり、下記の炭酸カルシウムと硫酸との反応において、難溶性の硫酸カルシウムが生成することによって、電気伝導率が低下したと考えられる。ただ、塩基性の炭酸カルシウムと酸との関係は、炭酸カルシウム表面のイオン交換性や、反応性の水酸基との関係等、複雑に要因が絡むと考えられる。

◎炭酸カルシウムの緩衝作用



◎炭酸カルシウムと硫酸の反応



4. まとめ

本年度は、石灰水洗ケーキの基本物性を把握するとともに、重金属吸着性を評価した。さらに、同ケーキの吸着性や吸着処理後の長期間の屋外暴露における安定性(耐久性)を評価する上で重要となるpH変化に伴う、自身のpH、電気伝導率の溶液挙動を検証した。その結果以下のことが判明した。

1) 外観及び粒度分布

砕かれたような角のある $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ を中心とした粒子で、平均粒径は数十 μm であった。

2) 重金属吸着性

大きな吸着効果が確認できたものは、As、Pb、Cd、Se、Hgで、高濃度ではFの効果もあり、CrやBはあまり吸着効果が見られなかった。

3) 石灰水洗ケーキのpH変化に伴う溶液挙動

アルカリ(水酸化ナトリウム)添加の場合、蒸留水の添加と比較して、pH及び電気伝導率とのほぼ同様な溶液挙動が確認できた。一方、酸(硫酸)添加の場合は、同比較で、水洗ケーキ(主成分炭酸カルシウム)の緩衝作用から傾向は同じであるがpHで4程高めに推移し、電気伝導率は低めに推移することがわかった。酸性側では、酸による同ケーキの溶解、イオンの結合による不溶化物の生成、同ケーキ表面で生じるイオン挙動などにより、複雑な要因が絡むためと考えられる。

【謝 辞】

本研究の推進あたり、岐阜県石灰工業協同組合様、ドミ環境株式会社の関係者様に厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) 日本工業規格 JIS R9011(2006) 石灰の試験方法
- 2) 環境省 土壤汚染対策法 第2種特定有害物質(重金属等)
- 3) 環境省 土壤環境基準 平成3年8月23日環境庁告示第46号
- 4) 日本工業規格 JIS K0102(2016) 工場排水試験方法
- 5) 和田信一郎, 土壤環境ニュース, Vol.60, 特別寄稿 不溶化にもっと科学を, 2009