

# 石灰水洗ケーキの用途開発に関する研究（第2報）

藤田和朋\*、茨木靖浩\*

## Application development of Raw-lime Washing Sludge (II)

FUJITA Kazutomo\*, IBARAKI Yasuhiro\*

本年度は、石灰水洗ケーキスラリー中のCaイオンを制御することによって、重金属吸着性能の向上を検討した。また重金属吸着後の安定性を評価するため、重金属固定処理土壌の環境への暴露を想定した、酸・アルカリによる溶出性を評価した。その結果、Caイオン制御のうち、酸添加による水洗ケーキの溶解で発生するCaイオン制御方法（内部発生法）では大きな改善はなかったが、Ca源（消石灰）を添加してCaイオンを制御する方法（外部添加法）では、B、Cr、Asで大きな改善が確認できた。安定性は昨年度の結果から、水洗ケーキへの吸着が高かったPb、Cd、Hg、As、Seを評価<sup>1)</sup>したが、特にPb、Cdの溶出が少なく、安定性が高いことが判った。

### 1. はじめに

本研究は、石灰業界の永年の問題である、石灰製造時に大量に副生する石灰水洗ケーキ（不純物の混ざった微粒子炭酸カルシウム）の用途開発に関する研究である。この研究では、水洗ケーキの大量消費が見込める、天然系重金属を含む土壌の開発残土（トンネルや造成等）や、浚渫土壌等の含有重金属処理に利用される重金属溶出抑制剤（不溶化剤）への活用を目指すものである。

昨年度は水洗ケーキが、土壌汚染対策法で規定する多くの重金属に対し吸着性が高いことを確認したが、水洗ケーキの重金属の吸着メカニズムは、重金属類において異なった挙動を示し、不明な点が多い<sup>2)</sup>。今年度は水洗ケーキの主成分であるCaに着目し、Caイオン制御による重金属吸着性能の向上と、処理土壌の屋外暴露を想定した安定性（重金属の溶出性）を検討した。

### 2. 実験

#### 2.1 カルシウムイオン制御による高活性化

石灰業界への技術移転を考慮し、低コストで簡便な制御方法として、内部発生法と外部添加法の2つを提案し検討した。

##### 2.1.1 内部発生法

酸（塩酸）添加で水洗ケーキスラリー中のCa成分を部分的に溶解することで、内部から発生するCaイオンを制御する方法で、重金属の吸着性向上を検討する。

##### 2.1.1.1 溶液挙動の解明

内部発生法で重金属の吸着性を評価する前に、塩酸を水洗ケーキスラリーに添加した際に生じる溶液挙動を解明することは、大変重要である。このため基本的な溶液挙動である、pH、電気伝導度、及び溶液上澄みのCa濃度を測定した。

実験方法は、水洗ケーキ100gと蒸留水1000gをビー

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のみをビーカーに入れたものを用意した。これに塩酸（1N 試薬特級）を0、0.01、0.1、1、10、100g添加した際の、pH、電気伝導度、Ca濃度を測定した。

##### 2.1.1.2 重金属類の吸着性

昨年度と同様に、環境基準の10、100、1000倍の模擬汚染水を作製し、水洗ケーキの重金属吸着量を測定した。吸着性を評価する重金属類は、土壌汚染対策法で規定する重金属類の中で、Cr、As、Pb、Cd、Bとした。

試験方法は、昨年と同様に、水洗ケーキ10gと模擬汚染水100gと、塩酸（添加量は0、0.1、10gの3種）を250mlのPPボトルに入れ、振とう攪拌（6時間、毎分約200回）し、溶液を遠心沈降分離（毎分約3000回転、20分間）し、上澄み液の重金属濃度を測定した。

##### 2.1.2 外部添加法

Ca源（消石灰  $\text{Ca(OH)}_2$ ）を水洗ケーキスラリーに添加し、消石灰の溶解乖離によって、Caイオンを制御する方法で、重金属の吸着性向上を目指す。

##### 2.1.2.1 溶液挙動の解明

(2.1.1)と同様に、水洗ケーキスラリーに消石灰（試薬特級）を0、0.001、0.01、0.1、1、10g添加した際の溶液挙動を測定した。

##### 2.1.2.2 重金属類の吸着性

(2.1.1.2)同様に、重金属吸着性を評価した。

### 2.2 重金属吸着安定性評価

水洗ケーキを重金属溶出抑制剤へ展開する上で、重金属吸着性は重要な特性であるが、重金属を吸着した水洗ケーキの、屋外暴露環境における安定性（溶出性）も重要な特性である。この評価は、財団法人土壌環境センター（GEPC）において、「重金属等不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の相対的評価方法」<sup>3)</sup>で示され、屋外暴露を下記のように規定している、

1-1)酸添加溶出試験I（硫酸）

\* 化学部

- ・ 100年間の酸性雨相当 (硫酸: pH 2.8)
- 1-2) 酸添加溶出試験Ⅱ (硫酸)
  - ・ 500年間の酸性雨相当 (硫酸: pH 2.1)
- 2-1) アルカリ添加溶出試験Ⅰ (消石灰)
  - ・ 地中にコンクリート構造物がある場合、弱アルカリ暴露を想定 (pH 11.9)
- 2-2) アルカリ添加溶出試験Ⅱ (消石灰)
  - ・ 地中にコンクリート構造物が構築され、土壌が消石灰に接触し高アルカリ暴露を想定 (pH 12.7)

2. 2. 1 実験方法

一般的に長期間の安定性を評価する試験Ⅱよりも、検証が多い試験Ⅰの方法を参考に、下記方法で実施した。

試験方法は(2.1.1.2)と同様に、環境基準の10、1000倍の模擬汚染水を作製し、石灰水洗ケーキの重金属吸着量を測定した後、重金属を吸着した水洗ケーキをろ過し、酸安定性評価の場合は、約pH 2.8の硫酸水溶液を100ml加えた。またアルカリ安定性の場合は、約pH 11.9の消石灰水溶液を100ml加えた。この溶液を振とう攪拌(6時間、毎分約200回)した後、遠心沈降分離(毎分約3000回転、20分間)し、上澄み液の重金属濃度を測定して溶出量を求めた。なお評価した重金属は、吸着性が高いPb、Cd、Hg、As、Seで行った。

3. 結果及び考察

3. 1 カルシウムイオン制御による高活性化

3. 1. 1 内部発生法

3. 1. 1. 1 溶液挙動の解明

塩酸を添加した際の、pH、電気伝導度の挙動、及びCa濃度変化を、それぞれ図1、図2、表1に示す。pHは全添加量を通じ、水洗ケーキスラリーでは強力な緩衝効果で、pHが蒸留水のみと比べ、4程高い値を示した。電気伝導率は、1g添加以上では、蒸留水と比べ、値が大きくなった。これは塩酸添加によって水洗ケーキが溶解し、発生する各種イオンが多くなったためと考えられる。また溶液のCa濃度を計測したが、塩酸添加量に伴ってCa濃度が大きく増加した。これらの結果から、塩酸添加で水洗ケーキを溶解することで、Caイオンを増加させることが確認できた。

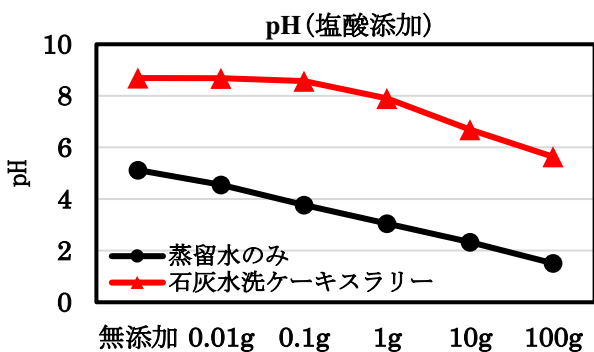


図1 pHの挙動 (内部発生法)

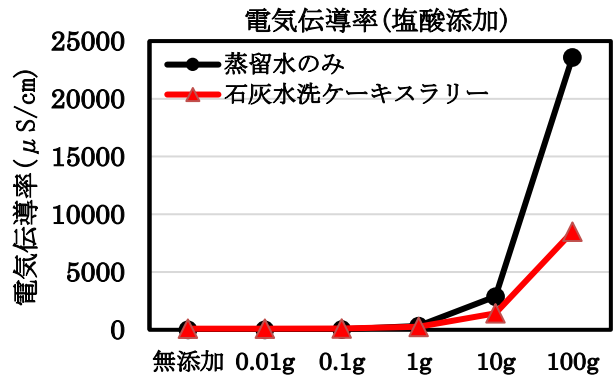


図2 電気伝導度の挙動 (内部発生法)

表1 Ca濃度変化 (内部発生法)

塩酸添加量 g	0	1	100
Ca濃度 (ppm)	0.9	3.4	167.5

3. 1. 1. 2 重金属類の吸着性

内部発生法による重金属の吸着性変化を図3-1～3-5に示す。塩酸添加量が無添加と0.1gでは概ね吸着傾向はどの重金属もほぼ同じであった。また、環境基準の10倍、100倍の低・中濃度では、CrとBは塩酸添加10gでやや吸着量が向上することが判った。

一方環境基準の1000倍(Bのみ標準試料の制約から10倍)の濃度領域での吸着率が、塩酸添加量に関わらず、同程度の値を示すことから、重金属の高濃度条件下では水洗ケーキ自体が有する素材の重金属吸着能力に依存していると考えられる。特にPbとCdは、塩酸添加量に関係なく、重金属の低濃度から高濃度まで、高い吸着率を示し、素材自体の吸着性能が高いと推察される。

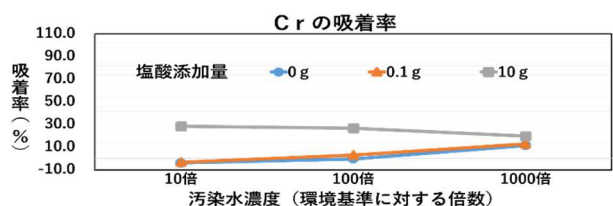


図3-1 Crの吸着性 (内部発生法)

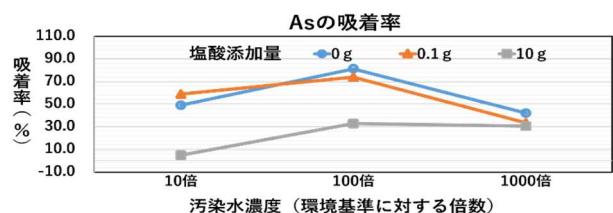


図3-2 Asの吸着性 (内部発生法)

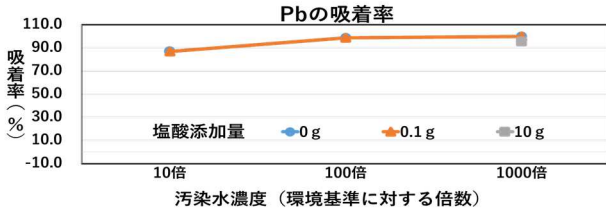


図3-3 Pbの吸着性 (内部発生法)

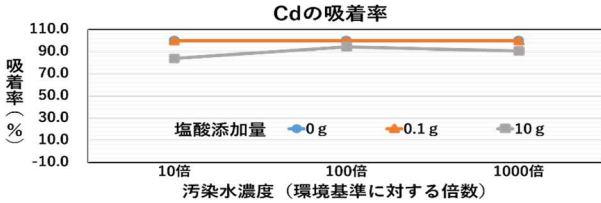


図3-4 Cdの吸着性 (内部発生法)

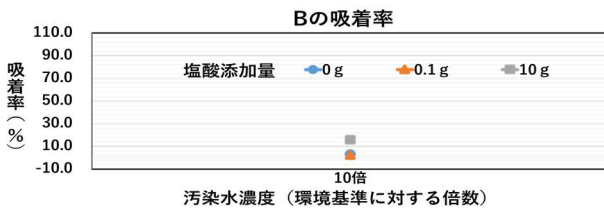


図3-5 Bの吸着性 (内部発生法)

### 3. 1. 2 外部添加法

#### 3. 1. 2. 1 溶液挙動の解明

消石灰を添加した際の、pH、電気伝導度の挙動、及びCa濃度変化を、表2、図4、図5に示す。同スラリーは弱アルカリ性を示すため、添加量が0.001g 迄は蒸留水よりも高いpHを示すが、それ以降は蒸留水と同様な挙動を示す。また電気伝導度は同スラリーと蒸留水共に、同様な挙動を示す。この結果から消石灰の添加によって発生するイオンは同ケーキに吸着固定されず、遊離した状態であることが判った。また、消石灰添加量に伴ってCa濃度が増加し、表中10gで大きくCa濃度が増加することが確認できた。これらの結果から、消石灰の添加量とともにCa濃度が増加することが確認できた。

表2 Ca濃度変化 (外部添加法)

消石灰添加量 g	0	0.1	10
Ca濃度(ppm)	0.9	1.8	75.7

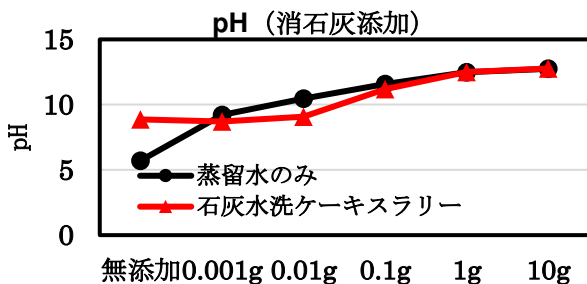


図4 pHの挙動 (外部添加法)

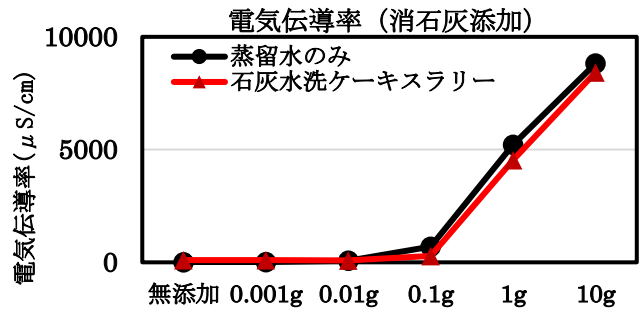


図5 電気伝導度の挙動 (外部添加法)

#### 3. 1. 2. 2 重金属類の吸着性

外部添加法による重金属の吸着性変化を図6-1~6-5に示す。消石灰を添加すると、CrとBで大きく吸着量が向上し、Asでも向上(特に1g添加)が見られた。またPbとCdは、消石灰添加量に関係なく、重金属の低濃度から高濃度まで、高い吸着率を示しており、素材自体の吸着性能が高いと推察される。

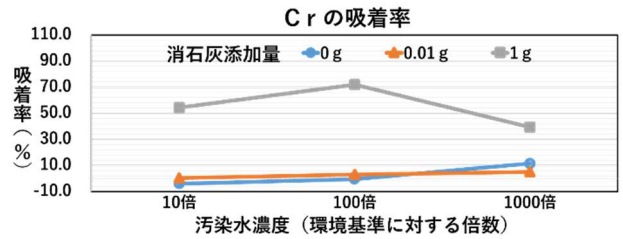


図6-1 Crの吸着性 (外部添加法)

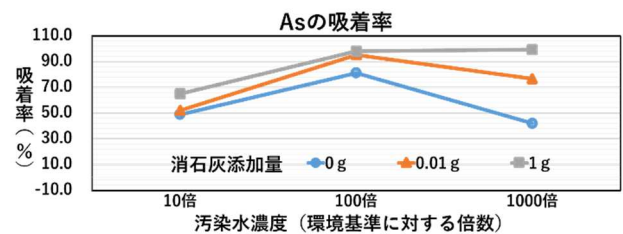


図6-2 Asの吸着性 (外部添加法)

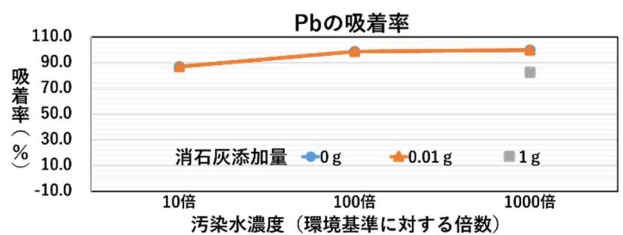


図6-3 Pbの吸着性 (外部添加法)

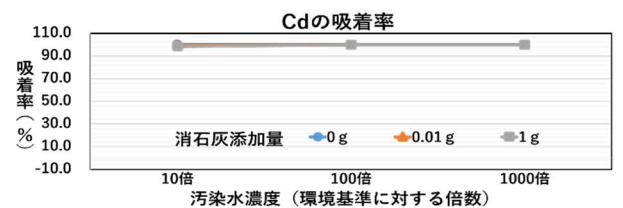


図6-4 Cdの吸着性 (外部添加法)

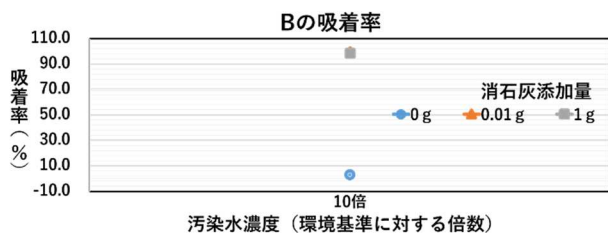


図6-5 Bの吸着性（外部添加法）

### 3. 2 重金属吸着安定性評価

重金属処理土壌の屋外暴露環境における安定性（溶出性）の評価として、pHに対する溶出性を評価した。その結果を表3に示す。PbとCdは、各濃度とも水洗ケーキへの吸着性が高く、酸・アルカリ共に溶出が少なかった。Hgでは、低濃度では高い吸着性を示し、酸・アルカリ共に溶出性が少ないことが判った。高濃度では、酸には強いが、アルカリで半分程度溶出することが判明した。AsとSeでは、共に低濃度での吸着性が高く、酸・アルカリ共に溶出性は低い。高濃度は共に吸着性は中程度であるが、酸アルカリの溶出性はSeの消石灰による溶出が半分程度となる以外は、比較的溶出性は低い結果となった。

また(2.1)で、塩酸による内部発生法と消石灰による外部添加法を検討した。この試験では内部発生法で最も低いpHは1.51（蒸留水への添加時）、外部添加法で最も高いpHは12.74（同）であり、より高い安定性を求める溶出試験Ⅱを超えたpHレベルでの試験である。この結果を加味すると、特にPb、Cdは、強力な酸性やアルカリ性においても、吸着性と安定性が極めて高いと考えられる。

表3 重金属吸着安定性（溶出性）

重金属類	酸・アルカリ	低濃度（環境基準の10倍）				高濃度（環境基準の1000倍）			
		重金属固定		酸・アルカリ溶出		重金属固定		酸・アルカリ溶出	
		汚染水濃度 (mg/L)	吸着率 (%)	溶出濃度 (mg/L)	保持率 (%)	汚染水濃度 (mg/L)	吸着率 (%)	溶出濃度 (mg/L)	保持率 (%)
Pb	硫酸	0.1	>99	<0.001	99.0	10	99.9	<0.001	100.0
	消石灰	0.1	>99	0.006	93.9	10	99.9	0.003	100.0
Cd	硫酸	0.1	>99	<0.001	99.0	10	100.0	0.002	100.0
	消石灰	0.1	>99	<0.001	99.0	10	100.0	0.001	100.0
Hg	硫酸	0.005	>90	<0.0005	88.9	0.5	86.2	0.019	95.6
	消石灰	0.005	>90	<0.0005	88.9	0.5	86.2	0.22	49.0
As	硫酸	0.1	96.0	0.002	97.9	10	45.0	1	77.8
	消石灰	0.1	96.0	0.001	99.0	10	45.0	0.2	95.6
Se	硫酸	0.1	79.0	0.005	93.7	10	62.0	1.5	75.8
	消石灰	0.1	79.0	0.030	62.0	10	62.0	3.2	48.4

\*表中<と>は装置の最小分析限界で算出した。

### 4. まとめ

石灰業界において大量に副生する石灰水洗ケーキの用途開発のため、大量使用が可能な重金属溶出抑制剤（不溶化剤）への用途開発を目指した。本年度は、Caイオン制御による重金属吸着の向上と、重金属吸着後の安定性（溶出性）を評価した。その結果を下記に示す。

#### 1) Caイオン制御

##### 1-1) 内部発生法

酸（塩酸）添加で石灰水洗ケーキスラリーを一部溶解し、内部から発生するCaイオンを制御することで、重金属の吸着性向上を目指したが、水洗ケーキ自体の重金属吸着能力が高く、大きな効果はなかった。ただ強い酸性状態でも、特にPb、Cdについては、水洗ケーキ自体の重金属吸着能力が極めて高いことが判った。

##### 1-2) 外部添加法

Ca源（消石灰）を石灰水洗ケーキスラリーに添加し、消石灰の溶解乖離によって、Caイオンを制御することで、重金属の吸着性向上を目指したが、B、Cr、Asで大きな向上が確認できた。一方Pb、Cdでは、向上はなかったが、元々水洗ケーキ自体の重金属吸着能力が高く、しかも高アルカリ状態でも水洗ケーキ自体の重金属吸着能力が極めて高いことが判った。

#### 2) 重金属吸着安定性

吸着性が高かったPb、Cd、Hg、As、Seについて、酸・アルカリによる安定性（溶出性）を評価した。特にPb、Cd、で吸着性が高く、強い酸やアルカリにおいても溶出が少なく安定性が高いことが判明した。

### 【参考文献】

- 1) 藤田ら, 岐阜県産業技術センター報告 No. 13, pp4-7, 2019
- 2) 和田信一郎, 土壌環境ニュース, Vol. 60, 特別寄稿 不溶化にもっと科学を, 2009
- 3) GEPC 技術標準 : 硫酸添加溶出試験法・消石灰添加溶出試験法