

石灰水洗ケーキの用途開発に関する研究（第3報）

藤田和朋*、茨木靖浩*

Application development of Raw-lime Washing Sludge (III)

FUJITA Kazutomo*, IBARAKI Yasuhiro*

ドロマイト製造時に副生するドロマイトケーキについて、重金属の吸着前後の濃度変化を測定し、重金属吸着性を評価した。その結果、石灰水洗ケーキ同様に As、Pb、Cd、Hg の吸着性が特に高いことが判明した。また石灰水洗ケーキにおいて、重金属吸着量や吸着状態を調べ、各重金属吸着性を確認した。

1. はじめに

ドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) は、苦灰石とも呼ばれ、Ca と Mg を含む炭酸化合物であり、肥料や製鋼材料等に用いられている。県内のドロマイト鉱山は、石灰石鉱山と同様に西濃地区に集中しており、主に石灰業界が商業化している。このドロマイトも石灰石と同様に、製品製造工程で不純物の混じったケーキが副生する。量的には石灰石の水洗ケーキの10分の1（年間数万 t）以下であるが、同様に未利用資源となっている。そこでドロマイトケーキの重金属吸着性を調べるとともに、石灰水洗ケーキの重金属吸着量と吸着状態、及び重金属吸着速度について評価した。

2. 実験

2. 1 ドロマイトケーキの特性評価

2. 1. 1 外観

ドロマイトケーキを日本電子（株）JSM-IT100にて観察した。

2. 1. 2 粒度分布

ドロマイトケーキを日機装（株）製 Microtrac MT3300EXII（レーザー回折・散乱式）にて、粒度分布を測定した。測定方法は、水に分散し、分散剤は使用せず、そのままの状態で行った。

2. 1. 3 組成分析

ドロマイトケーキを JIS R9011 石灰の試験方法によって、組成分析を行った。

2. 2 ドロマイトケーキの重金属吸着性

環境基準¹⁾の10、100、1000倍の重金属水溶液を作製し、ドロマイトケーキの重金属吸着性を評価した。設定した重金属濃度は、自然由来の重金属溶出濃度（概ね環境基準の数倍から数十倍）と、重金属不溶化剤の汚染土壌への配合率（概ね10%）を考慮した。また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、Cr、As、Pb、Cd、Hg、Se、B、Fとした。

試験方法は、ドロマイトケーキ 10g と重金属水溶液 100g を 250ml の PP ボトルに入れ、振とう攪拌（6時間、毎分約 200 回）後、溶液を遠心分離（毎分 3000 回転、20 分間）し、上澄み液の重金属濃度を ICP 発光分析（SPECTRO Analytical Instruments 製 ARCOS FHM22）で測定した。試験温度は室温で、吸着させた後の水溶液の重金属濃度を測定した。

2. 3 石灰水洗ケーキの重金属吸着特性

2. 3. 1 吸着量

250ml の PP ボトルに石灰水洗ケーキ 10g（固形分）と、100ppm の重金属水溶液を 100ml 加えて、6 時間の振とう後、遠心分離を行い、上澄み 70ml をサンプリングし、検液とした。その後、サンプリング後の容器に新たに 100ppm の重金属水溶液を 70ml 加え 100ml として、同様に振とう後遠心分離及びサンプリングし、これを 10 回繰り返した。試験温度は室温で、吸着させた後の水溶液の重金属濃度を測定した。

2. 3. 2 吸着状態の観察

10 回サンプリング後の石灰水洗ケーキを 110°C で乾燥し、外観、元素分布、化合物の定性分析を、それぞれ SEM（日本電子（株）JSM-IT100）、EDS 分析（左同）、X 線回折（（株）リガク SmartLab）で行った。

2. 3. 3 石灰水洗ケーキの吸着速度

2. 3. 3. 1 バッチ吸着

250ml の PP ボトルに、石灰水洗ケーキ 20g（固形分）と 10ppm の重金属水溶液を 200ml 加えて、直ぐに 10 秒間振り混ぜて均一なスラリーとして静置した。その後 0~120 分後の溶液上澄みを 10ml 1 ずつサンプリングして、0.45 μm のシリンジフィルターでろ過し、重金属濃度を測定した。試験温度は室温で、サンプリングした検液は、そのままの状態での測定した。

2. 3. 3. 2 フロー吸着

上向流カラム通水試験²⁾を参考に、5ml ピペット内に石灰水洗ケーキを 0.1g 入れ、両端にフィルター（JIS L 0803 準拠 試験用添付白布 PET）を被せて流出を防ぎ、ピペット両端にチューブをはめ、ピペット先端を下にし

* 化学部

て垂直に固定した。ピペット下部側のチューブから、重金属溶液（10 及び 100ppm）をチューブポンプで送り（流速 1～10ml/分）、反対側のピペット上部に繋いだチューブからオーバーフローする溶液を、サンプリングし濃度を測定した。なお、ピペットと接続チューブの容積は約 23ml であり、効果を一樣にするため、この 5 倍の溶液をフローさせた後、サンプリングした。試験温度は室温で、サンプリングした検液は、そのままの状態です。

3. 結果及び考察

3. 1 ドロマイトケーキの特性評価

3. 1. 1 外観

図1に外観の結果を示す。採掘時に不純物が混ざるため、外観は若干クリーム色で、SEM 画像からは粉碎によって角が見られる大小様々な粒子の形状であった。



図1 ドロマイトケーキの外観（右図 SEM 写真）

3. 1. 2 粒度分布

図2にドロマイトケーキの粒度分布の結果を示す。分布は 1～100 μm を中心としたブロードな分布であり、平均粒径で約 20 μm の細かい粒子で、石灰水洗ケーキと同様の粒度分布であった。

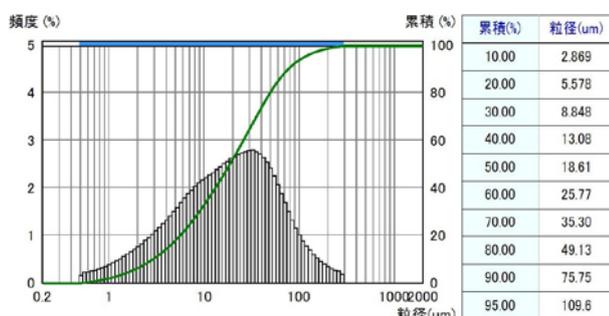


図2 ドロマイトケーキの粒度分布

3. 1. 3 組成分析

表1に組成分析の結果を示す。ドロマイトは Ca と Mg を主成分とする炭酸化合物の鉱物であるが、市販製品とケーキを比較したところ、ケーキは SiO₂ が 5% 程多く、MgO 分が 5% 程少ない組成であった。SiO₂ 分を多

く含む不純物が存在すると考えられる。

表1 ドロマイトの組成分析

成分	ドロマイト ケーキ	ドロマイト 市販品
ig. loss	45.94	45.04
SiO ₂ + Insol.	8.28	3.53
Al ₂ O ₃	0.46	0.25
Fe ₂ O ₃	0.31	0.30
CaO	32.28	33.12
MgO	12.54	17.20
合計	99.81	99.44

* 成分は酸化物換算 * 単位は%

3. 2 ドロマイトケーキの重金属吸着性

表2に結果を示す。重金属吸着性は As、Pb、Cd、Hg が特に高く、次いで Se が高く、B、F は吸着が低く、Cr では殆ど吸着が無いことが判明した。この結果は、石灰水洗ケーキとほぼ同様である。よってドロマイトケーキも、重金属吸着効果が高いことが確認できた。なお相乗効果を期待し、石灰水洗ケーキとドロマイトケーキを混合して重金属吸着性を評価したが、単体と差はなかった。

表2 ドロマイトケーキの重金属吸着性

重金属類	濃度 (mg/L)	吸着率 (%)	濃度 (mg/L)	吸着率 (%)	濃度 (mg/L)	吸着率 (%)
Cr	0.5	0.0	5	4.0	50	0.0
As	0.1	96.0	1	87.0	10	46.0
Pb	0.1	>99	1	>99.9	10	100.0
Cd	0.1	>99	1	>99.9	10	100.0
Se	0.1	73.0	1	61.0	10	36.0
B	10	23.4	100	-	1000	-
Hg	0.005	>90	0.05	98.8	0.5	99.7
F	8	15.0	80	6.3	800	-

3. 3 石灰水洗ケーキの重金属吸着特性

3. 3. 1 吸着量

石灰水洗ケーキの重金属吸着率変化の結果を図3に示す。1回目と10回目の変化は、Pb で 99.9% 及び 99.9%、Cd で 99.8% 及び 96.2% であった。Cd では若干吸着率が落ちるが、高い吸着率を維持することが判明した。この試験では添加した重金属を毎回 100% 吸着した場合、水洗ケーキ 10g に対し、重金属が累計で 0.073g（吸着率で 0.73% 計算式は下記に示す）が吸着される計算であるが、吸着できることが確認できた。石灰水洗ケーキに対し、Pb、Cd 共に少なくとも 0.7% 以上の吸着率であった。

○重金属が 100% 吸着された際の理論値の計算方法
100ppm (100ml×1回+70ml×9回) = 100ppm×730ml
溶液密度 1g/ml とすると、吸着重金属重量は 0.073g
よって水洗ケーキ 10g に対して 0.073g (0.73%)

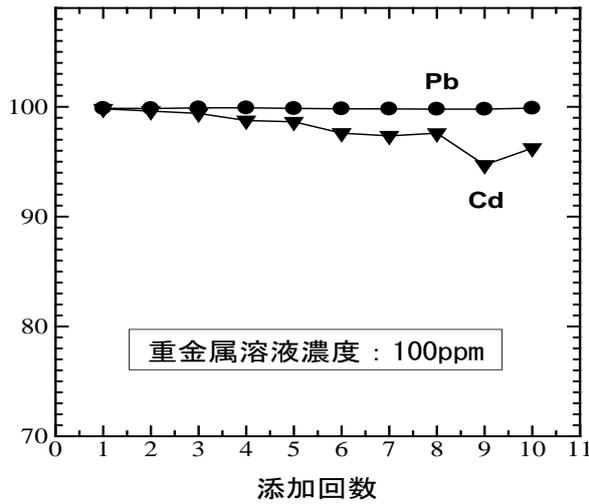


図3 石灰水洗ケーキの重金属吸着量

3. 3. 2 吸着状況

3.3.1の10回サンプリング後の石灰水洗ケーキのSEM写真と、確認できた主要元素の分布を、図4 (Pb)と図6 (Cd)にそれぞれ示す。またPbについては、表面に特異な凸部が現れたので、図4の□部分を拡大し、同様に示す(図5)。

Pbの場合、ドット状に石灰水洗ケーキの表面に固定し、成長していくように見られる。元素分布の結果からこの部分に集中的に分布していることが判明した。一方Cdの場合は、石灰水洗ケーキの表面には特段の変化はなく、元素分布の結果からは、均一に分布していることが判った。ただ表面に吸着されたとすれば、含有量の割には、Cdの強度は極めて低かった。さらにX線回折による化合物の定性分析を行った結果を、図7に示す。図では上から重金属吸着前の石灰水洗ケーキ、Pb及びCd吸着後を示す。Pbは、 $PbCO_3$ として検出されたが³⁾、Cd化合物に関するピークは検出されなかった。石灰水洗ケーキの比表面積を測定したところ $4.2m^2/g$ 前後であり、多孔性は低い。これらの結果から、Pbは石灰水洗ケーキの表面にある吸着点から凸状に積層され、その後 $PbCO_3$ に変化していくと考えられる。Cdは石灰水洗ケーキの結晶内に取り込まれると推測される。

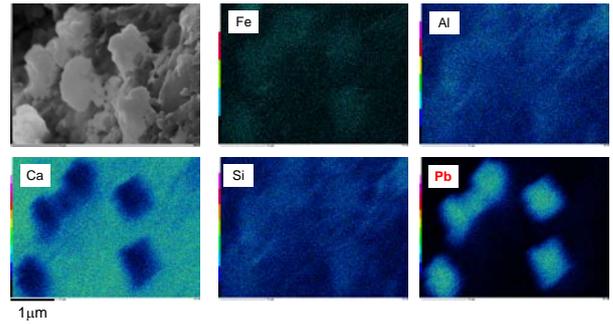


図5 図4□部分の元素分布

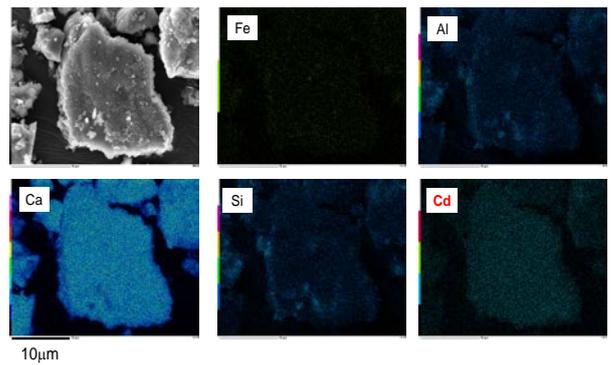


図6 Cd吸着後の元素分布

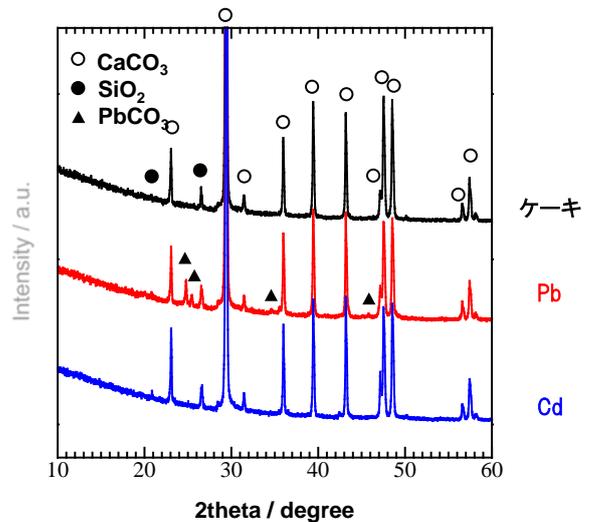


図7 Pb、Cd吸着後のX線回折分析

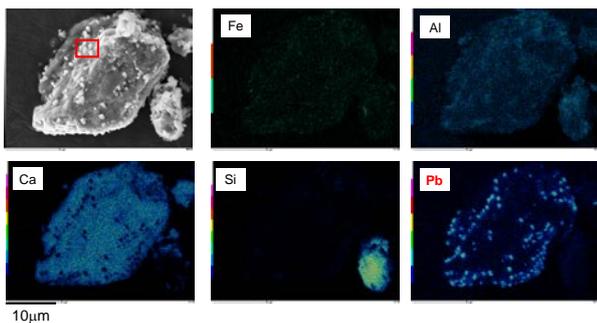


図4 Pb吸着後の元素分布

3. 4 石灰水洗ケーキの吸着速度

3. 4. 1 バッチ吸着

バッチでの使用(重金属溶出液槽への適応)を想定し、重金属吸着速度を検証する目的で行った。結果を図8に示す。Pb、Cdとも1分以内で吸着されることが判明し、イオニックな反応等が想定される。

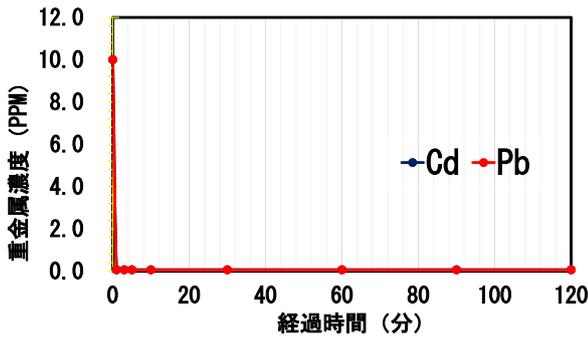


図8 重金属吸着速度 (バッチ吸着)

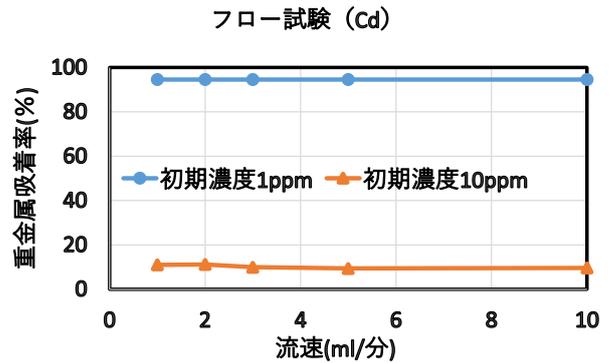


図10 重金属吸着速度 (フロー吸着 : Cd)

3. 4. 2 フロー吸着

流体での使用を想定し、簡易的に検証する目的で、フロー試験を行った。今回の試験ではカラムのように石灰水洗ケーキを充填すると溶液が流れないため、流動性を考慮し、0.1gの石灰水洗ケーキが上向きフローで吸着する重金属を評価した。

PbとCdのフロー吸着の結果を図9と図10に示す。Pbは、濃度が1ppmでも10ppmでも流速に応じて若干低下するものの、高い吸着率を維持することが判明した。

これに対しCdは、1ppmでは流速に係わらず、高い吸着率を維持したが、10ppmでは10%程度の低い吸着であった。Cdは石灰水洗ケーキの表面から内部の結晶構造へ浸透拡散する状態が想定されることから、一定濃度迄は吸着が速いものの、それを超えると、フローのような短時間では吸着が追い付かなくなる可能性があると考えられる。

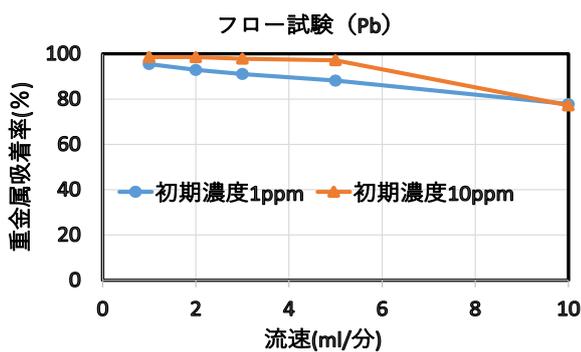


図9 重金属吸着速度 (フロー吸着 : Pb)

4. まとめ

未利用資源であるドロマイトケーキについて、石灰水洗ケーキ同様に重金属吸着材への用途展開を目指し、その重金属吸着性を評価した。その結果、石灰水洗ケーキ同様にAs、Pb、Cd、Hgの吸着性が特に高いことが判明した。

また石灰水洗ケーキへの重金属の吸着量や吸着状態、さらに吸着速度について評価した。結果、吸着量はPb、Cdとも石灰水洗ケーキに対し、少なくとも0.7%以上の高い吸着性があることが判明した。また吸着状態は、Pbではドット状に表面に固定され、Cdではケーキの結晶構造に取り込まれることが推測された。さらにPb、Cdの吸着速度がバッチ、フローとも同等であることを確認した。

【謝 辞】

岐阜県石灰工業協同組合及び関連企業の皆様に、ご助言・試料提供等を頂き、心から感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) 環境省 土壤汚染対策法 第2種特定有害物質 (重金属等)
- 2) 中村ら, 地盤工学ジャーナル Vol.9, No.4, 697-706, 2014
- 3) 池辺ら, 大分県研究報告 No.8, pp5-8, 2007