

石灰水洗ケーキの環境材料への応用

—粉砕したセメント硬化体の重金属の吸着—

藤田和朋*、茨木靖浩*

Application for environmental materials using raw-lime washing sludge

- Adsorption of heavy metal ions on ground materials solidified with portland cement -

FUJITA Kazutomo and IBARAKI Yasuhiro

セメント硬化体を粉砕して得た粉末を、土壤汚染対策法に指定されている第二種特定有害物質（重金属等）の（Cr, As, Pb, Cd, Hg, Se, B, F, シアン化合物除く）水溶液に浸漬させた結果、優れた吸着特性を示した。また、浸漬させた後の粉末を酸、アルカリに曝しても吸着した元素を保持していることが確認できた。一部の元素（Pb, Cd, As）について、蛍光 X 線を用いた元素分析、XRD によるセメント硬化体粉末の結晶構造を調べた。この結果、セメント粉末中にこれらの元素が存在することは確認できたが、Pb, Cd, As に起因する結晶は観測されなかった。SEM-EDS による元素分布を調べた結果、セメント硬化体粉末の Ca の濃度が低い部分に、Pb, Cd, As の濃度が高い部分が見受けられた。これらの元素はセメント粉末に偏在していることが確認できた。

1. はじめに

県内の石灰関連企業は、製鉄用や土木用の石灰を製造しているが、製造する過程で、不純物の混入した微粒子炭酸カルシウムが石灰水洗ケーキとして大量に副生される。大垣地区だけで年間数十万トンに達し、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、保管場所が切迫し、有効活用が大きな課題となっている。我々は、石灰水洗ケーキの用途開発に関する研究を行っており、昨年度、水溶液中に含まれている環境指定の重金属（Pb, Cd, Hg, As, Se）を石灰水洗ケーキが効率的に吸着することを確認した¹⁾。日本では自然由来の有害な重金属を含む地層が多く、トンネル道路工事や宅地造成などの土地開発に伴う環境汚染が問題になっている。本研究は、石灰水洗ケーキの重金属吸着材への用途拡大を目指し、石灰水洗ケーキの造粒、微細・複合化等の粒子制御、また、セメントに添加することによって、重金属吸着機能を付与したコンクリート製品への利用を検討した。研究を進めていく過程で、石灰水洗ケーキを粒径制御や複合化するためのバインダーとして利用したセメント自体が、重金属を高効率に吸着する特性を有することが確認できた。今年度は、石灰水洗ケーキとの複合化を検討するため、セメント硬化体粉末のみの各種重元素の吸着特性と、吸着前後における粉末の性状について調べたので報告する。

2. 実験

2. 1 セメント硬化体粉末の作製

セメント原料には通常のポルトランドセメントを用いた。セメント硬化体は水セメント比（W/C）を 30% として作製し、20℃で 4 week 水中養生した。得られたセメント硬化体をロールクラッシャー、播潰機を用いて粉砕

した。粉砕した理由は、バルク体よりも水溶液中の元素との反応が促進され、吸着前後における溶液濃度の変化量の分析が容易になると推察したためである。実験には、篩分けにより得られた 600 μm 以下の粉末を用いた。

2. 2 重金属等吸着特性

環境基準の 10 倍、1000 倍の水溶液（今後、汚染水と呼ぶ）を作製し、セメント硬化体粉末の吸着特性を評価した。評価対象の元素は土壤汚染対策法で規定する Cr, As, Pb, Cd, Hg, Se, B, F とした。表 1 に、本実験に用いた汚染水濃度を示す。試験方法は、セメント硬化体粉末 10g と汚染水 100 ml を 250 ml の PP ボトルに入れ、振とう攪はん（6 時間、毎分 160 回）後、遠心分離（3000 rpm、20 min）し、上澄み液を 0.45 ミクロンのシリンジフィルターで濾過した。得られた溶液の濃度は ICP 発光分析で測定した。

表 1 実験に用いた汚染水の濃度

元素	環境基準に対する濃度 (ppm)	
	10 倍	1000 倍
Cr	0.5	50
As	0.1	10
Pb	0.1	10
Cd	0.1	10
Hg	0.005	0.5
Se	0.1	10
B	10	
F	8	

*化学部

2. 3 重金属の吸着速度

250 ml の PP ボトルに、セメント硬化体粉末 20 g と環境基準 10 倍の汚染水 (Pb, Cd) を 200 ml 加えて、直ぐに 10 秒間振り交ぜて均一なスラリーとして静置した。その後、0~60 分後における上澄み液を 10 ml ずつ採取し、0.45 ミクロンのシリンジフィルターで濾過し、溶液濃度を測定した。

2. 4 pH の変化に対する安定性

重金属等吸着試験 (溶液濃度は環境基準の 1000 倍) 後の粉末を酸やアルカリにさらした場合 (100 年間の酸性雨やコンクリートのアルカリによる影響) の再溶出を想定し、pH 変化に対する安定性を評価した。試験方法は GEPC の pH 安定性評価を参考した²⁾。重金属等吸着試験後の粉末(10 g)をろ過し、100 ml の蒸留水を滴下洗浄後、粉末を回収し、酸側は硫酸と蒸留水を加え、GEPC 試験で規定する硫酸水溶液 0.769 mmol/l で粉末：溶液比 1:10 になるよう調整し、2. 2 節の吸着試験と同様に振とう攪拌後、上澄み液をろ過して溶出した溶液の濃度を ICP 発光分析で測定した。アルカリ側は、消石灰を用いて 3.85 mmol/l 水溶液で調整し、同様に測定した。

2. 5 吸着後の粉末の結晶構造、成分分析

250 ml の PP ボトルにセメント硬化体粉末 1g と、吸着前後における性状の変化を顕著にし分析を容易にするために、2. 2 節の実験よりも高濃度の 100 ppm の汚染水 (Pb, Cd, As) 100 ml を加え、6 時間振とうした。その後、遠心分離を行い、上澄み液 70 ml を取り除いた。さらに、採取後のボトルに汚染水を 70 ml 加え、合計 100 ml とし、同様に振とうした。これを 5 回繰り返した。5 回振とうした後のセメント硬化体粉末を 110℃で乾燥し、結晶構造、成分分析、元素分布を XRD、蛍光 X 線、SEM-EDS を用いて評価した。

3. 結果および考察

3. 1 重金属等吸着特性

各汚染水にセメント硬化体粉末を加え、振とう後の溶液濃度を測定した。用いた汚染水の濃度に対するの残留割合を図 1 に示す。縦軸の 0 は溶液濃度ゼロを意味している。環境基準の 10 倍、1000 倍 (B, F は除く) とともに、すべての元素において濃度が大きく低下した。Hg については、振とう後の溶液濃度が測定装置の検出限界以下であったため、検出限界の値を用いて図中に表示したが、実際はさらに溶液の濃度は低いと推察される。溶液の濃度が低下したのはセメント硬化体粉末が重金属等を吸着したことによるものと考えられる。また、広い範囲の濃度において高い吸着性があることが確認できた。

3. 2 重金属の吸着速度

汚染水にセメント硬化体粉末を浸漬させたときの溶液濃度の時間依存性を図 2 に示す。Pb、Cd とともに 1 分以内に平衡に達した。

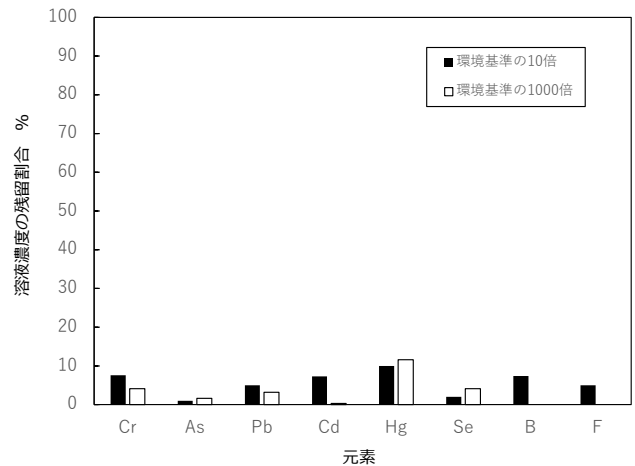


図1 振とう後における溶液濃度の残留割合

3. 3 pH の変化に対する安定性

硫酸水溶液もしくは水酸化カルシウム水溶液に振とう後の粉末を添加し、6 h 振とうさせた後の溶液濃度を測定した。用いた重金属溶液の濃度に対するの溶出割合を図 3 に示す。縦軸の 100 は用いた溶液濃度を意味している。すべての元素において、酸もしくはアルカリに曝しても低い濃度を示した。Hg については装置の検出限界の都合から、実際の値よりも高くプロットされていると考えられる。3. 1 節の結果から、セメント硬化体粉末に吸着された重元素は酸、アルカリに曝されても再溶出する量は少なかった。このことから、pH の変化に対して、セメント硬化体粉末は吸着した重金属を保持する西濃が高いと推察できる。

3. 4 吸着後の粉末の特性

図 4 に振とう試験を 5 回繰り返した後 (Pb, Cd, As)

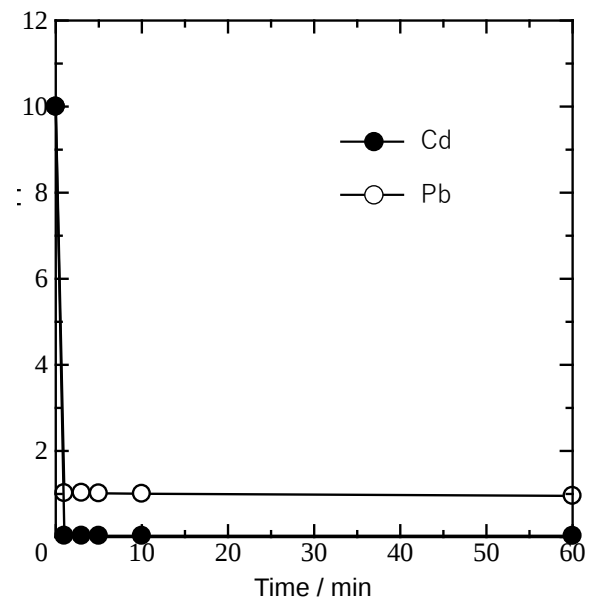


図2 溶液濃度の時間変化

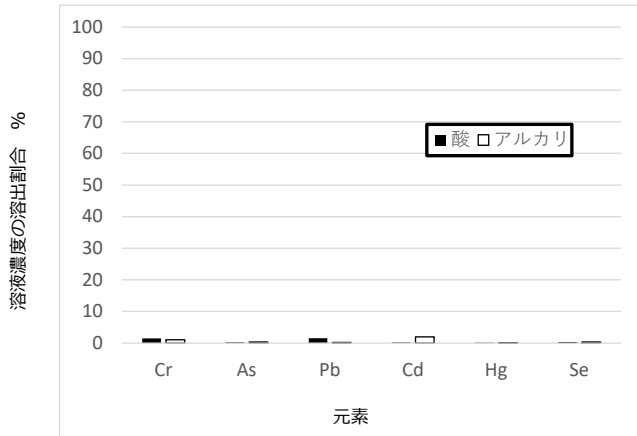


図3 pHに対する溶出割合

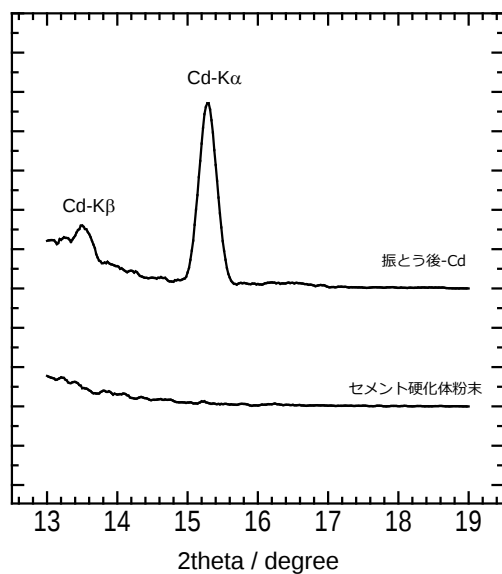
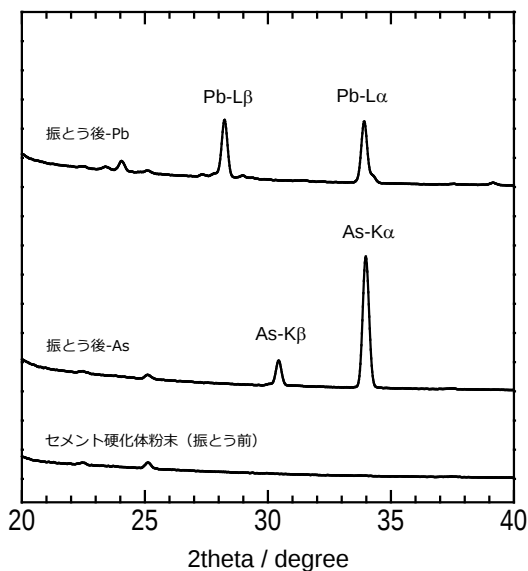


図4 重金属吸着後の粉末の蛍光X線測定結果

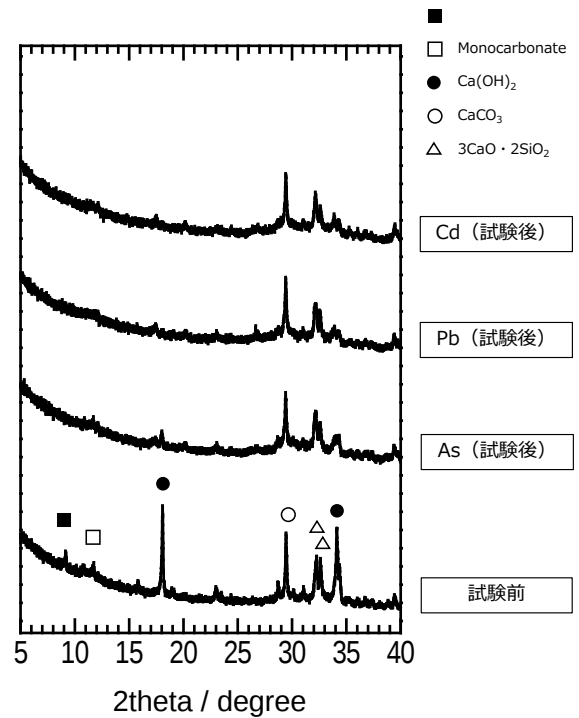
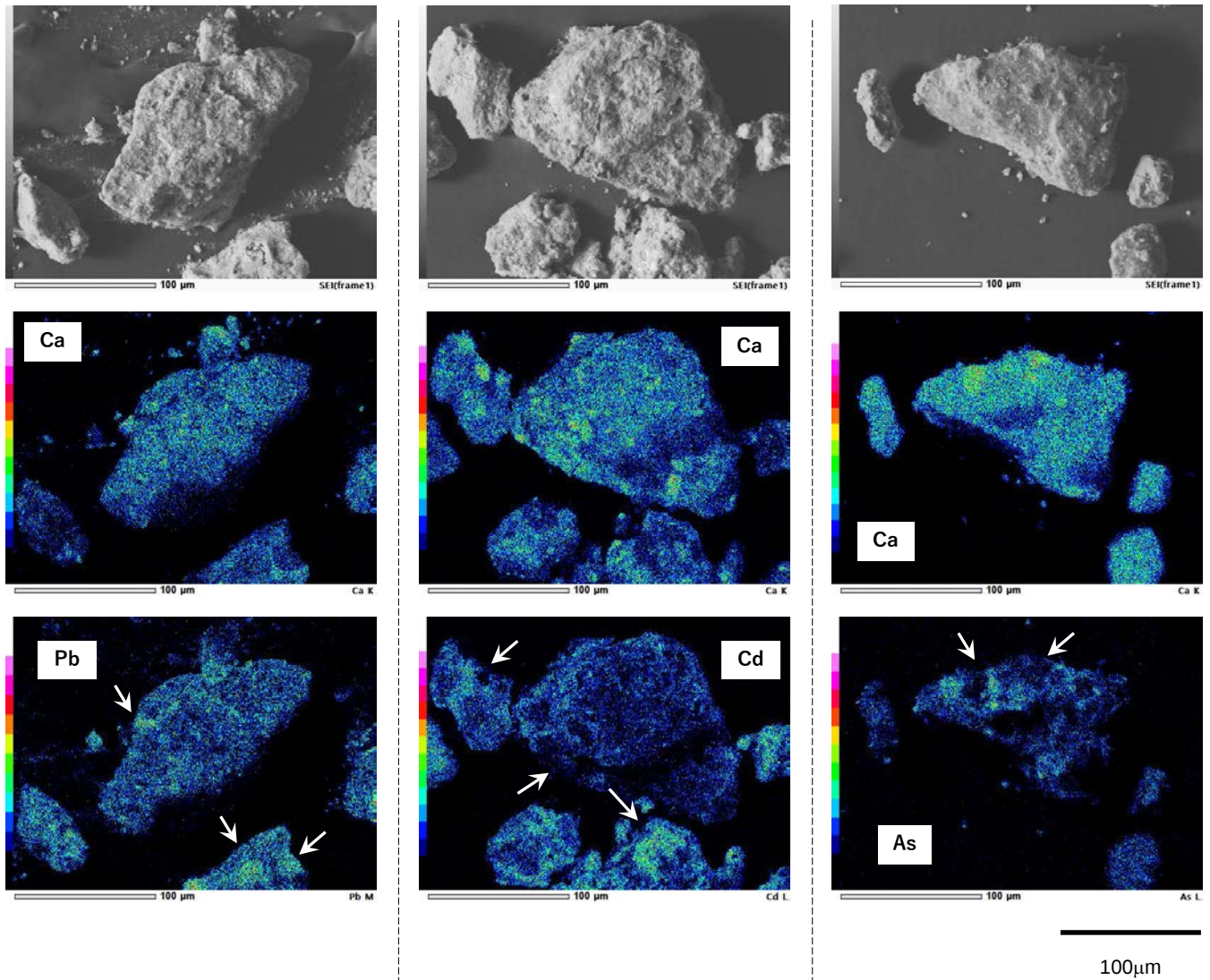


図5 重金属吸着前後におけるXRD

におけるセメント硬化体粉末の蛍光X線を示す。比較のため、振とう試験を行う前の結果も図中に示す。すべての元素において、試験後にピークの強度が大きく増加した。このことから、溶液中の重金属がセメント硬化体粉末に吸着していることが確認できた。

図5に汚染水を振とうする前と、5回振とう試験後におけるXRDを示す。振とうする前は、通常のセメント硬化体を構成するエトリンガイト、モノカーボネート、 Ca(OH)_2 、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 CaCO_3 のピークが観測された。振とう後においては、汚染水の種類にかかわらず、水酸化カルシウムのピークが消失し、エトリンガイトのピークも弱くなった。水酸化カルシウムのピークが消失したのは、振とう試験に用いた水溶液に溶解したことが要因と考えられる。また、汚染水に含まれる元素に関連した化合物のピークは観測されなかった。小嶋らは、酸化マグネシウムを用いた重金属イオンの不溶化機構について考察しており、難溶性塩類の生成もしくは酸化マグネシウムへの吸着と示唆している³⁾。本研究に用いたセメント硬化体粉末に対しても小嶋らと同様の現象が生じた可能性がある。

図6に振とう試験後のセメント硬化体粉末表面における元素分布を示す。粉末を測定対象としたEDS分析であることから、表面の凹凸に起因すると思われる若干の濃淡が見られるが、図中の矢印で示すように、Caの濃度が低い部分では重金属の濃度が高いという傾向が観測され、重金属は偏在していることが確認された。セメント硬化体粉末に偏在するのは、化学的もしくは構造的な



(a)Pb汚染水

(b)Cd汚染水

(c)As汚染水

図6 振とう試験後における元素分布

要因かは今後の課題として調べていく予定である。

4. まとめ

セメント硬化体粉末における重金属等の吸着特性とその吸着状況について調べた。その結果、土壤汚染対策法に規定されている8元素全てにおいて高い吸着性を示した。また、重金属等を吸着したセメント硬化体粉末を酸、アルカリに曝した場合、再溶出する重金属等の量は少なく、pHの変化に対して安定して保持していることがわかった。重金属3種(Pb、Cd、As)を吸着したセメント硬化体粉末の元素分布を調べた結果、吸着された元素

は偏在している様子が観測された。

【参考文献】

- 1) 藤田ら、岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.2, pp41-44, 2021
- 2) 重金属不溶化処理土壌の pH 変化に対する安定性の相対的評価方法)、第 19 回廃棄物学会・廃棄物試験検査法部会小集会
- 3) 小嶋ら、Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, **19** (2012).