

# 高炉スラグの鉛除去能に与える pH の影響

土手 裕<sup>a)</sup>・上杉 大樹<sup>b)</sup>・関戸 知雄<sup>c)</sup>

## Influence of pH on Lead Removal Ability of Blast Furnace Slag

Yutak DOTE, Daiki UESUGI, Tomoo SEKITO

### Abstract

The purpose of this research was to evaluate the availability of blast furnace slag as lead adsorbent after disposal site termination using as landfill cover soil. The effect of pH on lead adsorption of the slag and estimation of a mechanism of lead removal were investigated using washed slag and no washed slag. Henry type adsorption isotherm could be applied to lead removal at pH 8-13. A maximum lead distribution coefficient,  $K_d$ , was obtained at pH of 11 for no washed slag and pH of 10 for washed slag. Lead removal mechanism was considered as ion exchange but not precipitation of lead with elute from slag. The amount of lead adsorption amount was reduced using eluted solution from fly ash. This result suggested that cation eluted from fly ash would inhibit lead adsorption by slag.

**Keywords:** Lead, Blast-furnace slag, Adsorption, Landfill, pH dependence

### 1. はじめに

最終処分場の主な埋立物の1つである焼却飛灰は、鉛等の重金属を多く含んでいる<sup>1)</sup>。鉛は、バッテリーや鉛管、顔料など幅広く用いられており、貧血、消化器疾患、末梢神経障害などの人体への悪影響がある有害な重金属である<sup>2)</sup>。そのため、飛灰は特別管理一般廃棄物として扱われており、中間処理を行い埋立基準を満たさなければ管理型処分場に埋め立てることができない<sup>3)</sup>。中間処理では、即効性が高く処理工程が簡単であることなどから、多くの自治体で飛灰処理方法としてキレート処理が採用されている<sup>4)</sup>。しかし、キレート処理された飛灰からの鉛の再溶出の可能性がある<sup>4)</sup>。

最終処分場は、埋立て処分が終了した後、最終処分場の廃止に係る技術上の基準を満たした場合、廃止される<sup>5)</sup>。埋立層から溶出してくる重金属は浸出水処理施設で処理されるが、処分場が廃止されると浸出水処理も終了してしまう。浸出水処理終了後に鉛の再溶出が起きた場合、鉛が環境中に放出される可能性がある。その対策として、埋立覆土内で鉛を不溶化することが考えられる。

一方、高炉スラグは鉄鋼を生産する際に同時に生じる廃棄物であり、また高炉スラグの発生量は平成25年で約2500万トンと膨大である<sup>6)</sup>。高炉スラグは、鉛の吸着材

としての可能性があると考えられている<sup>7)</sup>。これまで高炉スラグは副産物として扱われ、現在で路盤材やセメント原料に利用されているが、公共土木工事量が減少しているため<sup>8)</sup>、新たな利用方法を検討する必要がある。

高炉スラグの吸着性能については、重金属の吸着に有効であることが分かっており、そのプロセスとしてイオン交換、吸着、沈殿が関係すると考えられている<sup>9)</sup>。スラグの鉛吸着性能に対して、フロイントリッヒ型の吸着等温式が適用でき、水溶液のpHが影響を与え、鉛吸着の最適pH範囲は4.0-7.0であると報告されているが、pH値がアルカリ側(pH>8)での吸着に関しては検討されていない<sup>7)</sup>。また、スラグを埋立覆土に適用した例として、ごみ熔融スラグを透過性を確保するための材料として用いた事例はあるが<sup>10)</sup>、吸着剤として適用した事例はない。

本研究では、スラグを中間覆土として用い、処分場廃止後に焼却飛灰から溶出する鉛を埋立層内の中間覆土で吸着させることで、埋立層内で鉛を固定化させることを想定し、高炉スラグの吸着剤としての機能を評価することを目的とした。そのために、高炉スラグの鉛吸着に対するpHの影響を検討した。pH値については、焼却飛灰からの浸出水はアルカリ性なのでpH8~13の条件で実験を行った。また、スラグからの溶出物に鉛除去能があるかを検討した。さらに、実飛灰溶出液からの鉛除去実験を行い、実飛灰への適用性を検討した。

### 2. 実験方法

a) 社会環境システム工学科教授

b) 土木環境工学科学部生 (現(株)志多組)

c) 社会環境システム工学科准教授

## 2.1 高炉スラグについて

本研究に用いたスラグは、高炉徐冷スラグを用いた。スラグは、ふるい分けを行い 4.75-19mm のものを使用した。このスラグを液固比 10 の条件で蒸留水を用いて 200rpm で 3 時間振とう後、乾燥機に入れ 105°C で 3 日間乾燥し洗浄スラグとした。比表面積は BET 法、陽イオン交換能は土壤環境分析法 V. 6. A により測定した。

## 2.2 鉛溶解の pH 依存性試験

200mL のビーカーに  $PbCl_2$  から作成した鉛溶液 (100mg-Pb/L) を 100mL 加え、自動滴定機 (Metrohm) を用いて所定の pH を 6 時間保った。設定 pH は 7-13 とし、pH の調整には 10mM あるいは 1M の NaOH 溶液を用いた。反応終了後、pH と滴定量を測定し 0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過し分析用試料を採取した。

## 2.3 スラグによる鉛除去実験

鉛溶解の pH 依存性試験の結果をもとに、pH 8, 9, 10, 11, 12, 13 の条件において吸着等温線を求めるため実験を行った。ポリ瓶にスラグ 10g、pH 調整済み鉛溶液を加え、200rpm で 6 時間振とうした。pH を測定した後、0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過し、ろ液を分析試料とした。表-1 に鉛溶液濃度、体積を示す。pH 調整は、実験終了後の pH が所定の pH となるように、鉛溶液に 1M の HCl あるいは NaOH 溶液を加えて行った。

## 2.4 スラグ溶出液による溶出実験

### 2.4.1 スラグ溶出液

スラグから溶解する物質に亜鉛を除去する能力があるかを検討するため、未洗浄及び洗浄スラグを対象に実験を行った。2L のポリ瓶に蒸留水 1.5L、スラグ 30g を加え、200rpm で 6 時間振とうした。振とう後、5B のろ紙とブフナーオートで吸引ろ過を行った。

### 2.4.2 スラグ溶出液の調整

得られたろ液の 400mL に 1M の HCl を加えて pH を 8 に調整し、スターラーで攪拌しながら 1 時間 pH を保った。同様にろ液 400mL に 1M の NaOH を加えて pH12 に調整し、スターラーで攪拌しながら 1 時間 pH を保った。pH 調整したスラグ溶出液を 0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターで吸引ろ過した。その後、pH を測定し、分析用に 50mL ポリ瓶に採取し、濃硝酸 0.25mL を加えた。比較のために、400mL の蒸留水に 1M の NaOH を加えて同様に pH を 8, 12 に調整した溶液も用いた。

### 2.4.3 鉛除去実験

pH 調整済みのスラグ溶出液あるいは蒸留水 100mL に対して鉛溶液を 1mL 加え、200rpm で 6 時間振とう後 pH を測定し、0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過したろ液を

表-1 スラグによる鉛除去実験条件.

pH	体積 (L)	鉛溶液濃度 (mg-Pb/L)
8	0.5, 2, 4	0, 0.1
9	0.5, 2, 4	0, 0.1
10	0.5, 2, 5	0, 0.05
11	0.5	0, 0.5, 0.8, 1.0
12	0.5	0, 0.5, 1, 5, 10, 11.5, 15, 20
13	0.5	0, 0.5, 1, 5, 25, 35, 50

分析用試料とした。pH8, 12 に調整した溶液に添加した鉛濃度はそれぞれ、10、1000mg/L とした。

## 2.5 実飛灰溶出液からの除去実験

焼却飛灰は A 市の一般廃棄物焼却施設より 2014 年 10 月に採取したものをを用いた。この飛灰は、消石灰吹込みによる排ガス処理を行った後の飛灰であるが、キレート処理等の安定化処理は行っていない。2L のポリ瓶に蒸留水を 1.5L、飛灰を 150g 加え 200rpm で 6 時間振とうした。振とう後、5000g で 10 分間遠心分離し上澄みを 0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターで吸引ろ過して飛灰溶出液を得た。ろ液の pH を測定後、分析用試料を採取した。次に、500mL のポリ瓶にスラグ 10g、得られた飛灰溶出液 500mL を加え、200rpm で 6 時間振とうした。スラグは、洗浄スラグ、未洗浄スラグの両方で実験を行った。振とう後、pH を測定した後に 0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過し、ろ液を分析試料とした。

## 2.6 分析方法

Na, K, Ca, Mg の測定についてフレイム原子吸光光度計 (日立 - Z2000) により分析を行った。Pb については、まず、フレイム原子吸光光度法により分析を行い、低濃度の Pb についてはフレイムレス原子吸光光度法により分析を行った。マトリックスモディファイアーとして、リン酸二水素アンモニウム 1% 溶液を用いた。また、島津シーケンシャル形プラズマ誘導発光分析装置 (ICP-8100) により、Al, Si の測定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 スラグの特性

スラグの性状を表-2 に示す。スラグを洗浄することで、陽イオン交換能および比表面積は小さくなり、陽イオン交換能は約 5%、比表面積では約 14% 小さくなった。既往の研究<sup>7, 11-13)</sup> で用いられた高炉スラグの比表面積 0.3-1.8m<sup>2</sup>/g と比較すると、本研究で用いた高炉スラグの比表面積は大きかった。

### 3.2 鉛の溶解度曲線

鉛溶解の pH 依存性試験の結果を図-1 に示す。pH が増加するにつれ鉛濃度は低下し、pH10 で最も低く 0.11mg/L となった。pH10 以降は鉛濃度は増加し、pH12, 13 で約 100mg/L となった。この結果をもとに、スラグによる鉛除去率に対する pH の影響を検討する場合に、所定 pH で鉛の溶解度を超えないように鉛初期濃度を設定した。

スラグによる鉛除去実験で得られた結果をに図-2 に示す。図中の直線は以下の式で表されるヘンリー型の吸着等温線である。

$$q = K_d \times C_e \quad (1)$$

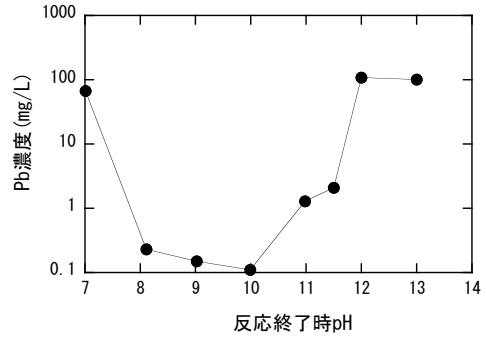
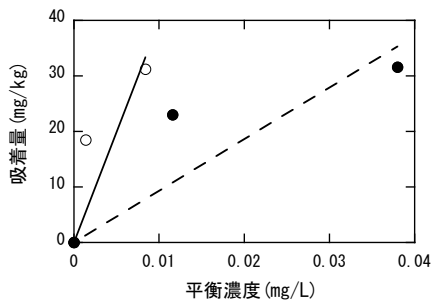


図-1 鉛の溶解度曲線。

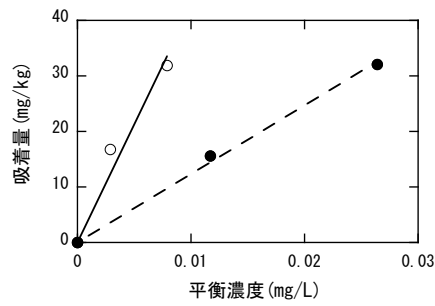
### 3.3 スラグによる鉛除去における pH の影響

表-2 スラグ特性.

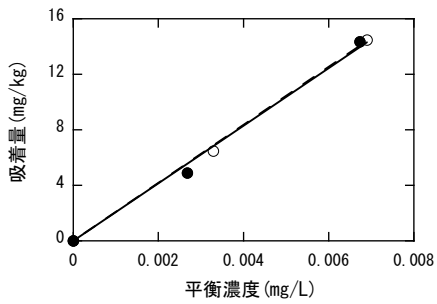
	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	陽イオン交換能 (meq/100g-dry)
未洗浄	2.62	3.7
洗浄	2.26	3.5



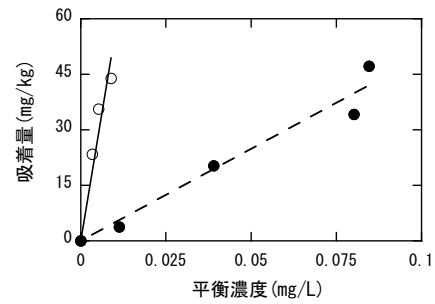
(a) pH8



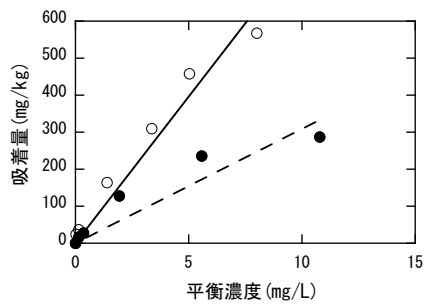
(b) pH9



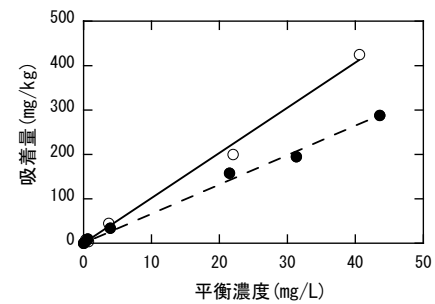
(c) pH10



(d) pH11



(e) pH12



(f) pH13

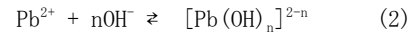
図-2 各 pH における吸着等温線(○:未洗浄、●:洗浄。図中の直線は Henry 型吸着等温線を表す)。

$K_d$ は分配係数(L/kg)、 $C_e$ は平衡濃度(mg/L)、 $q$ は吸着量(mg/kg)である。決定係数 $R^2$ を表-3に示す。pH8を除いて $R^2$ は0.8以上を示し、高い相関が得られた。pH8では0.6程度であり相関は他のpH条件よりも低かった。以上から、スラグを用いた鉛吸着の吸着等温線は、ヘンリー型が適用できるといった。既往の研究では、pH5で鉛吸着等温線がフロイントリッヒ型と高い相関を示しているが<sup>7)</sup>、今回の実験で、高いpH条件下ではヘンリー型の吸着等温線と相関が高い結果が得られた。実験条件が違ふことで吸着等温線の型も変わったと考えられる。

また、pHと $K_d$ の関係を図-3に示す。蒸留水での鉛除去実験で未洗浄スラグでの $K_d$ はpH8では3960(L/kg)でpH11まで増加傾向にあり、pH11で5580(L/kg)となった。pH11以降の $K_d$ は減少し、pH13で10.2(L/kg)となった。洗浄スラグでの $K_d$ は、pH8で929(L/kg)で、pH10まで増加し2090(L/kg)となった。pH10以降は減少していき、pH13で6.6(L/kg)となった。一般的な土壌成分である黒ボク土の鉛吸着の分配定数が4150L/kgとの報告があり<sup>14)</sup>、pHなどの条件がことなるため単純に比較することができないが、pH11でのスラグの $K_d$ :5580mg/Lが大きいことがわかった。

未洗浄スラグと洗浄スラグの $K_d$ を比較すると、洗浄スラグの方が各pHで小さくなっており、スラグを洗浄することで鉛除去量が低下することがわかった。

$K_d$ のpH依存性に関してDimitrovaらは、pH2-9の範囲でpHが増加するにつれスラグによる鉛除去量が増加すると報告しており<sup>7)</sup>、今回の実験でpH11程度まで吸着量は増加していき、pH12, 13では減少するという結果であった。pH12, 13では以下に示す反応式(2)により、 $[Pb(OH)_n]^{2-n}$ 等の鉛錯体が形成され、 $Pb^{2+}$ が減少したためスラグに吸着されなかった可能性が考えられた。



埋立処分場からの浸出液のpHは、廃止時にはpH7-8程度であるので<sup>15)</sup>、廃止後に中間覆土にスラグを用いた場合、十分な吸着性能を発揮することが期待できる。

### 3.4 スラグ溶出液による除去実験結果

スラグ溶出液に鉛溶液を添加した実験結果を図-4に示す。図中の想定値とは、溶液に添加した鉛濃度の計算値である。想定値と蒸留水の結果を比較すると、残存鉛濃度にほとんど差がないので、鉛がpHによる溶解度の影響を受けていないといえる。蒸留水とスラグ溶出液の結果を比較すると、残存鉛濃度にほとんど差が無いことから、スラグからの溶出物と鉛による沈殿反応は発生していないと考

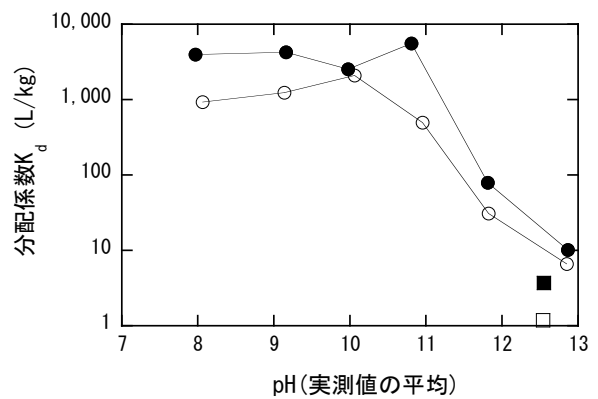


図-3 分配係数 $K_d$ に与えるpHの影響(●:蒸留水・未洗浄、○:蒸留水・洗浄、■:飛灰溶出液・未洗浄、□:飛灰溶出液・洗浄)。

表-3 各pHの $R^2$ .

pH	8	9	10	11	12	13
未洗浄	0.6420	0.9552	0.7941	0.8593	0.9557	0.9944
洗浄	0.6928	0.9969	0.9946	0.9608	0.8484	0.9937

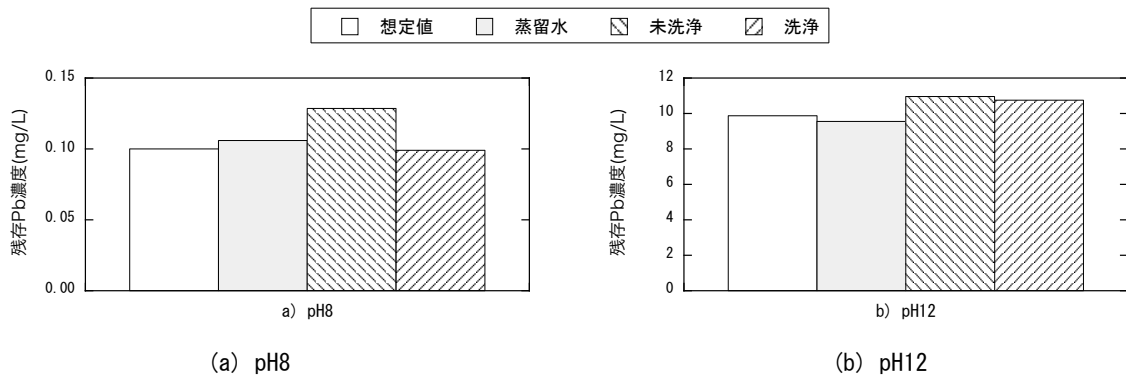


図-4 スラグ溶出液による鉛除去結果。

表-4 飛灰溶出液の組成 (pH 以外は mg/L).

pH	Pb	Zn	Na	Mg	K	Ca	Al	Si
12.74	32	5	3,530	0	4,260	4,550	1	0

えられた。pH8 に調製した未洗浄スラグ溶出液での実験結果については、残存鉛濃度が蒸留水の場合より高くなったが、スラグ溶出液に鉛は含まれていないので、実験による誤差の可能性が考えられる。以上のことから、スラグからは鉛を不溶化する成分は溶出しないと考えられた。

### 3.5 実飛灰溶出液からの除去実験

実飛灰にスラグを加えて鉛除去実験を行ない、吸着量と平衡濃度から求めた  $K_d$  も図-3 に示す。3.3 の蒸留水での鉛除去実験結果と比較すると、飛灰溶出液を用いた場合の  $K_d$  の方が 1/10 ほど小さかった。このことから、飛灰溶出液中の物質が鉛吸着を妨害した可能性が考えられた。表-4 に実験に用いた飛灰溶出液の分析結果を示すが、陽イオンである Na, K, Ca が 3500mg/L 以上含まれていた。スラグによる鉛吸着が陽イオン交換であるとする、*Dimitrova*<sup>12)</sup> が陽イオン (Na, Ca) がスラグの鉛吸着を妨害することを報告していることから、飛灰中から高濃度で溶け出した陽イオンがスラグへの鉛吸着を妨害したと考えられた。福井らの報告<sup>16)</sup> によると、閉鎖後 18 年経過した一般廃棄物処分場の陽イオン濃度は、Na が約 200mg/L、K が約 150mg/L、Ca が約 50mg/L であるので、実際に中間覆土にスラグを用いた場合、今回の実験結果ほどの吸着量の減少はないと考えられるが、鉛除去への陽イオンの影響は今後の検討課題である。

### 3.6 スラグによる鉛除去メカニズムの推定

本研究により得られた実験結果から、スラグによる鉛除去メカニズムを推定すると、スラグ溶出液による鉛除去効果がないことから、スラグからの溶出物による鉛の不溶化ではないと考えられた。

また、蒸留水より実飛灰溶出液を用いた鉛吸着量の方が小さかったことから、飛灰溶出液に含まれる鉛以外の陽イオンが鉛の吸着を妨害している可能性が考えられた。以上のことから、イオン交換により鉛が吸着されていると推定できた。スラグを洗浄することにより、陽イオン交換能および比表面積が減少しており、未洗浄スラグより洗浄スラグの鉛吸着量が減少している実験結果もイオン交換を除去メカニズムとすることに矛盾しない。

## 4. おわりに

本研究では、処分場廃止後に埋立層の中間覆土で高炉スラグを用いて、飛灰から溶出する鉛を不溶化することを想定し、pH がスラグによる鉛吸着へ与える影響について

の実験およびスラグによる鉛除去のメカニズムを推定するための実験を行なった。得られた知見を以下に示す。

- 1) 蒸留水を用いた場合、pH8-13 でスラグによる鉛除去はヘンリー型の吸着等温線を適用でき、未洗浄スラグで pH が 11 の時、 $K_d$  の値は最大値を取り 5580 (L/kg) であった。洗浄スラグでは pH10 で最大値を取り、2090 (L/kg) であった。
- 2) スラグを洗浄することで吸着量が減少した。
- 3) 実際に中間覆土にスラグを用いた場合、十分な吸着性能が期待できる。
- 4) 高炉スラグによる鉛除去のメカニズムは、スラグ溶出物と鉛の沈殿ではなく、イオン交換による吸着であると考えられた。
- 5) 実飛灰溶出液からの鉛吸着量が、蒸留水での鉛吸着量より小さく、飛灰から溶出した陽イオンが鉛吸着を妨害している可能性が考えられた。

以上により、閉鎖後の埋立処分場の中間覆土にスラグを用いた場合、鉛の吸着剤として利用できる可能性があることがわかった。

## 参考文献

- 1) 平岡正勝, 酒井伸一, ごみ焼却飛灰の性状と処理技術, 廃棄物論文誌, Vol. 5, No. 1, pp. 3-17, 1994.
- 2) 日本科学者会議, 環境事典, pp. 779-780, 旬報社, 2008.
- 3) 環境省, 亜鉛含有量の排水基準の見直しについて, <http://www.env.go.jp/hourei/05/000001.html> (閲覧日 2015 年 9 月 1 日).
- 4) 肴倉宏史, 田中信壽, 松藤敏彦, キレート処理した一般廃棄物焼却飛灰からの鉛の再溶出挙動に関する研究, 廃棄物学会論文誌, Vol. 16, No. 3, pp. 214-222, 2005.
- 5) 環境省, 最終処分場の廃止に係る技術上の基準, pp. 1-2, 2013.
- 6) 堀井和弘, 堤直人, 北野吉幸, 加藤敏朗, 製鋼スラグ処理と資源化技術, 新日鉄技報, Vol. 394, pp. 125-131, 2012.
- 7) Dimitrova, S. V., Mehanjiev, D. R., Lead Removal from Aqueous Solutions by Granulated Blast-Furnance Slag, *Water Research*, Vol. 32, No. 11, pp. 3289-3292, 1998.
- 8) 藤川洋平, 樋口隆哉, 浮田正夫, 関根雅彦, 今井剛, 建設廃棄物の排出量および再生利用量の予測に関する研究, 土木学会論文集 G, Vol. 62, No. 1, 53-60, 2006.
- 9) Dimitrova, S. V., Mehanjiev, D. R., Interaction of blast-furnance slag with heavy metal ions in water solutions, *Water Research*, Vol. 34, No. 6, pp.

- 1957-1961, 2000.
- 10) Suzuki, K., Anegawa, A., Endo, K., Yamada, M., Ono, Y., Ono, Y., Performance evaluation of intermediate cover soil barrier for removal of heavy metals in landfill leachate, *Chemosphere*, Vol. 73, pp. 1428-1435, 2008.
  - 11) Mishraa, P. C., Patel, R. K., Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 168, pp. 319-325, 2009.
  - 12) Dimitrova, S. V., Use of granular slag columns for lead removal, *Water Research*, Vol. 36, pp. 4001-4008, 2002.
  - 13) Sheng-Yu, L., Jin, G., Yi-Jin, Y., Ying-Chun, Y., Zhi-Xiang, Y., Adsorption intrinsic kinetics and isotherms of lead ions on steel slag, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 173, pp. 558-562, 2010.
  - 14) 中野晶子、森下智貴、大坪政美、東孝寛、金山素平、粘土ライナー材の鉛吸着・移動特性に塩類が与える影響、農業農村工学会論文集、No. 81, Vol. 6, pp. 47-53, 2013.
  - 15) 福井博、横川尚秀、最終処分場浸出液の水質の経年変化、全国環境研会誌、Vol. 29, No. 3, pp. 162-166, 2004.
  - 16) 福井 博、高橋通正、斎藤邦彦、坂本広美、最終処分場の廃止に向けた安定度判定に関する研究、神奈川県環境科学センター業務報告 2006 年版, No. 29, pp. 80-89, 2006.