

高炉スラグの亜鉛除去能に与える pH の影響

土手 裕^{a)}・中村 宜央^{b)}・関戸 知雄^{c)}

Influence of pH on Zinc Removal Ability of Blast Furnace Slag

Yutak DOTE, Takao NAKAMURA, Tomoo SEKITO

Abstract

The Influence of pH on zinc removal ability of blast furnace slag was investigated to use it for the zinc removal agent in landfill cover soil after its termination. Batch type adsorption experiment was performed using washed and no washed blast furnace slag. The adsorption isotherm of Henry type could be applied at pH 8, 9, 12 and 13. A maximum of distribution coefficient was obtained at pH9, 1460L/kg for no washed slag and 265 kg/L for washed slag. No compound to remove zinc would dissolve from slag. Cation coexisting with zinc in leachate had little effect on zinc adsorption of slag. It was found that in actual landfill condition with pH of 7-8, the blast furnace slag would adsorb zinc with lower adsorption ability than the maximum appeared at pH9.

Keywords: Zinc, Blast-furnace slag, Adsorption, Landfill, pH dependence

1. はじめに

一般廃棄物の最終処分場の埋立物には焼却飛灰が含まれており、焼却飛灰中には環境に有害である重金属を多く含む¹⁾。飛灰中の重金属において亜鉛は非常に多く含まれており、排水基準が5mg/Lから2mg/L変更される²⁾など危険性が見直されている。そのため、中間処理として有機系液体キレート剤を用いたキレート処理が行われている¹⁾。しかし、金属キレート化合物に酸化反応が起こり、キレート化合物が分解され重金属が再溶出する危険性が指摘されている³⁾。

一方、鉄鋼スラグは鉄鋼を生産する際に生じる廃棄物であり、高炉スラグと製鋼スラグがある。その中でも、高炉スラグは平成25年度の発生量が2500万トンと膨大である⁴⁾。高炉スラグは、主に路盤材、コンクリート用粗骨材やクリンカー原料などに利用されている⁵⁾。また、高炉スラグはZnやPb等の重金属を吸着することが分かっている⁶⁾。そのため、重金属を捕捉する中間覆土として利用できる可能性がある。

高炉スラグによる重金属の除去メカニズムとして、イオン交換、吸着、沈殿が知られている⁶⁾。またスラグは陽イオンを吸着するため、Na等の陽イオンが重金属の吸着を妨害すると分かっている⁷⁾。重金属の吸着において、pH3以下の場合はH⁺濃度が高い状況下ではスラグは鉛と亜鉛

を吸着しにくいと報告されている⁸⁾。またZnにおいて、pH3とpH6のそれぞれの条件下ではpH6の方が吸着量が高くなると報告されている⁸⁾。高炉スラグを用いたpH4、反応時間3時間の条件下の実験では、ZnとCuにおいて除去率が90%以上であることが報告されている⁶⁾。このように、亜鉛の吸着に関する研究は行われているが、最終処分場の埋立層を想定した高いpH条件下では行われていない。

そこで本研究では、一般廃棄物埋立層内で焼却飛灰から溶出する亜鉛を埋立層内で吸着させるための基礎的知見を得るため、埋立層内のpHを想定して高炉スラグにおける亜鉛の吸着能を検討した。また、吸着量に対するスラグの洗浄効果、スラグ溶出物の亜鉛除去効果、および実飛灰溶出液を用いた亜鉛除去効果の検討を行った。

2. 実験方法

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 亜鉛溶解のpH依存性試験

200mLのビーカーにZnCl₂から作成した亜鉛溶液(100mg/L-Zn)を100mL加え、自動滴定機(Metrohm)を用い

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)ヤマックス)

c) 社会環境システム工学科准教授

表-1 スラグによる亜鉛除去実験条件.

pH	設定濃度(mg/L)	体積 (L)
8	0, 1, 2, 3, 4	0.5
9	0, 0.2	2, 4
12	0, 0.5, 1, 1.5	0.5
13	0, 0.5, 1.5, 13, 25, 50	0.5

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 μ 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 スラグによる亜鉛除去実験

亜鉛溶解の pH 依存性試験の結果をもとに、pH8, 9, 12, 13 の条件において吸着等温線を求めるための実験を行った。ポリ瓶にスラグ 10g、pH 調整済み亜鉛溶液を加え、200rpm で 6 時間振とうした。pH を測定した後、0.45 μ 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 に亜鉛溶液濃度、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、亜鉛溶液に 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 のろ紙とブフナーロ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 μ 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 亜鉛除去実験

pH 調整済みのスラグ溶出液あるいは蒸留水 100mL に対して亜鉛溶液を 1mL 加え、200rpm で 6 時間振とう後、pH を測定し、0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過したろ液を分析用試料とした。pH8, 12 に調整した溶液に添加し

表-2 スラグ特性.

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

た亜鉛濃度は 100mg/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 μ 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 μ 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

分析用試料は濃硝酸を 0.5%加えて保存した。Na, K, Ca, Mg, Zn は原子吸光光度計(日立-Z2000)を用いて、フレーム原子吸光光度法により分析した。また Al, Si は、島津シーケンシャル形プラズマ誘導発光分析装置(ICP-8100)により分析した。

3. 結果と考察

3.1 スラグの特性

本研究で用いたスラグの特性を表-2 に示す。スラグを洗浄した場合、比表面積は 0.36 m^2/g 、陽イオン交換能は 0.2meq/100g-dry 減少した。既往の研究では、比表面積は 0.68-0.7 m^2/g の範囲のものが用いられており^{6, 8)}、今回用いたスラグは比較的大きいものであった。

3.2 亜鉛の溶解度曲線

亜鉛溶解の pH 依存性試験で得られた結果を図-1 に示す。pH7 では 104mg/L であり、pH の増加と共に亜鉛濃度は減少し、pH10 で 0.01mg/L と最小となった。さらに pH を増加させると亜鉛濃度は増加し、pH13 で 87.1mg/L であった。この結果をもとに、スラグによる亜鉛除去率に対する pH の影響を検討する場合に、所定の pH で亜鉛の溶解度を超えないように亜鉛初期濃度を設定した。

3.3 スラグによる亜鉛除去における pH の影響

スラグによる亜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。

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

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。未洗浄スラグの pH8 の条件を除いて決定係数が 0.9 以上の高い相関が得られた。未洗浄スラグの pH8 においては 0.7 程度と他の pH より低い相関となった。以上より、何れの pH でもヘンリー型の吸着等温線が適用出来たが、*Dimitrova*⁹⁾ はフロイントリッヒ型の吸着等温線を報告している。吸着等温線の異なる理由として初期濃度が 10^{-4} - 10^{-3} M であること、液固比が 1000 であるなどの実験条件による違いが原因であると考えられた。

分配係数 K_d と pH の関係を図-3 に示す。pH8 では未洗浄スラグで 66.4L/kg、洗浄スラグで 88.3L/kg であり、pH9 に上昇すると未洗浄スラグでは 1470L/kg、洗浄スラグでは 286L/kg と最大値を示した。pH がさらに増加すると K_d は低下し、pH13 において未洗浄スラグでは 15.7L/kg、洗

浄スラグでは 8.36L/kg であった。また、 K_d は洗浄スラグよりも未洗浄スラグの方が高い値であった。以上のことから、スラグによる亜鉛除去は pH 依存性があり、pH9 で最大の吸着量を示すことが分かった。廃止後の埋立覆土内の pH は約 7-8 程度であり¹⁰⁾、吸着能が最大よりは低い条件で亜鉛を除去するようになることが分かった。

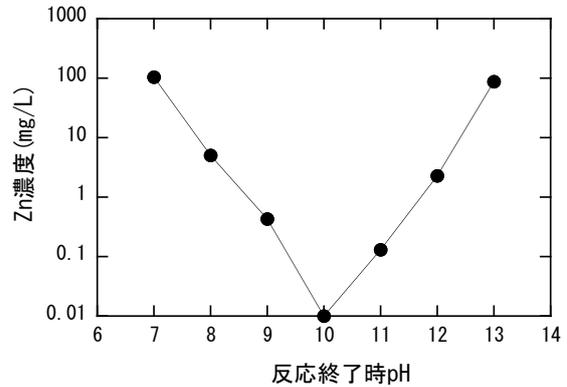


図-1 亜鉛の溶解度曲線。

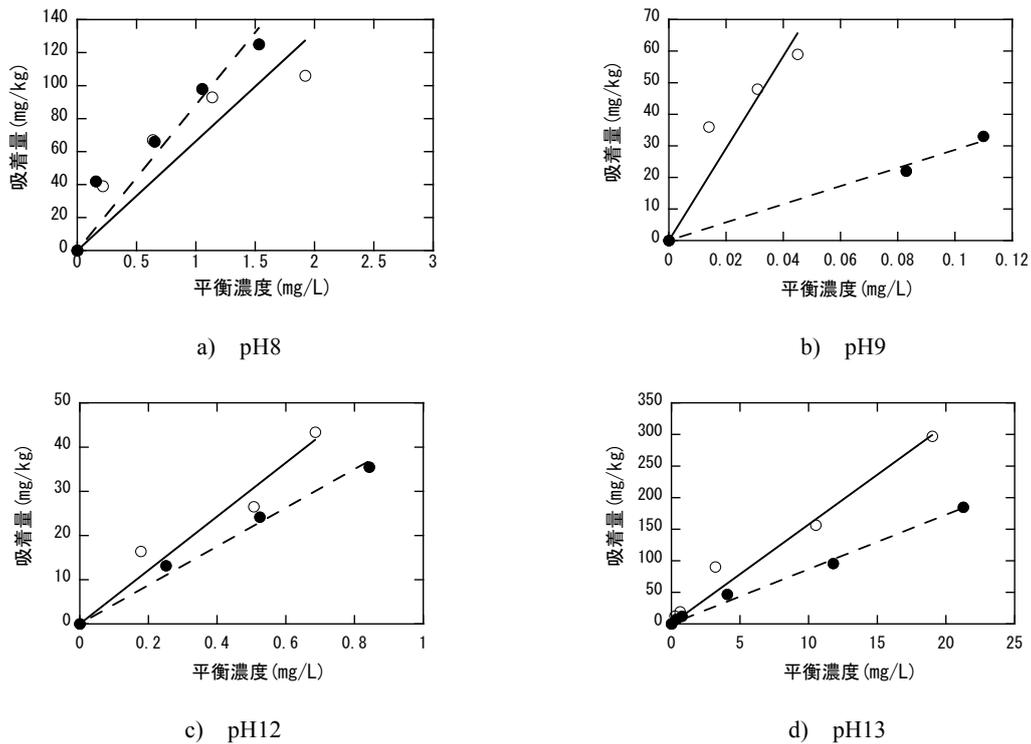


図-2 各 pH における吸着等温線 (○ : 未洗浄スラグ、● : 洗浄スラグ。図中の直線は Henry 型吸着等温線を表す)。

表-3 各 pH の決定係数 R^2 。

	pH8	pH9	pH12	pH13
未洗浄	0.7251	0.8989	0.9471	0.9724
洗浄	0.8954	0.9924	0.9879	0.9913

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

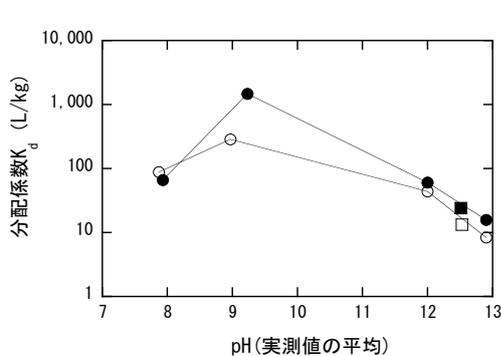


図-3 分配係数 K_d に与える pH の影響 (●: 蒸留水・未洗浄、○: 蒸留水・洗浄、■: 飛灰溶出液・未洗浄、□: 飛灰溶出液・洗浄).

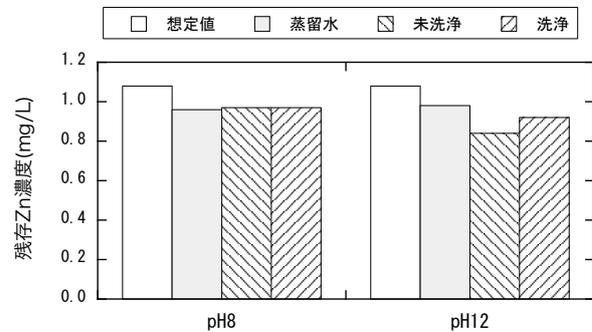


図-4 スラグ溶出液による亜鉛除去結果.

蒸留水より低い結果となったが、最終処分場の廃止後、雨水の影響により実飛灰からの溶出液中の濃度は低くなると考えられるため、覆土としてスラグを用いる場合、陽イオンの亜鉛吸着能への影響は小さいと考えられるが、陽イオンの影響については今後検討する必要がある。

3.4 スラグ溶出液による除去実験結果

スラグ溶出液に亜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、溶液に添加後の亜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、想定値が 1.08mg/L に対し、pH8 の蒸留水が 0.96mg/L、pH12 の蒸留水が 0.98mg/L と差が生じているが、分析上の誤差と考えられた。残存亜鉛濃度にほとんど差が無いことから、亜鉛が pH による溶解度の影響を受けていないと言えた。蒸留水とスラグ溶出液の結果を比較すると、残存亜鉛濃度に殆ど差が無いことから、スラグ溶出液と亜鉛による沈殿反応は発生していないと考えられた。以上のことから、スラグから亜鉛を不溶化する成分は溶出しなないと考えられた。

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亜鉛除去実験を行い、吸着量と平衡濃度から求めた K_d を図-4 に示す。3.3 の蒸留水での亜鉛除去実験結果と比較すると、飛灰溶出液と同じ pH12.5 のときの蒸留水の K_d が未洗浄スラグで 38.2L/kg、洗浄スラグで 26.0L/kg であるのに対し、飛灰溶出液を用いた場合の K_d は未洗浄スラグで 24.0L/kg、洗浄スラグで 13.2L/kg と約 1/2 に減少した。このことから、飛灰溶出液中の物質が亜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。飛灰溶出液には、陽イオンである Na, K, Ca が 3000mg/L 以上含まれていた。スラグによる亜鉛吸着が陽イオン交換であるとすると、Nilforoushan ら⁷⁾が陽イオンがスラグの亜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亜鉛吸着を妨害したと考えられた。今回の飛灰溶出液の実験では K_d が

3.6 スラグによる亜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、スラグによる亜鉛除去メカニズムを推定すると、3.4 で述べたようにスラグからの溶出物による除去は無視できると考えられた。また、3.5 で述べたように陽イオンによる妨害が推定されたので、スラグによる亜鉛除去能は陽イオン交換によると考えられた。これは、3.3 で述べたように比表面積の小さい洗浄スラグの方が K_d の値が小さいことと矛盾しない。

4. おわりに

本研究では、廃止後の最終処分場の埋立層内において、覆土として用いる高炉スラグの亜鉛除去能に与える pH の影響に関する実験を行った。得られた知見を以下に示す。

- 1) 蒸留水を用いた場合、pH8, 9, 12, 13 においてヘンリー型の吸着等温線が適用出来た。また、pH9 で K_d が最大となり、 K_d は未洗浄で 1460L/kg、洗浄で 286L/kg となった。
- 2) スラグからは亜鉛を不溶化する成分は溶出しなないと考えられた。また、飛灰溶出液に含まれる亜鉛以外の陽イオンが吸着されている可能性があるため、イオン交換により亜鉛が吸着されていると考えられた。
- 3) 覆土としてスラグを用いる場合、陽イオンの亜鉛吸着能への影響は小さいと考えられた。
- 4) 廃止後の埋立層内の pH は約 7-8 であり、 K_d は pH9 で最大となることから、実際の埋立層内では吸着能が最大よりは低い条件で亜鉛を除去するになることが

分かった。

以上より、廃止後の最終処分場において、覆土として高炉スラグを亜鉛除去に用いることが可能であると考えられた。

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)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).
- 3)辻本 浩子, 王 寧, 最終処分場から採取したキレート処理溶融飛灰中重金属の長期安定性の評価, 廃棄物資源循環学会論文誌, Vol. 21, No. 2, pp 86-93, 2010.
- 4)鉄鋼スラグ協会, 鉄鋼スラグ統計年報(平成25年度), p.4, 2014
- 5)盛岡 実, 樋口 隆行, 高炉徐冷スラグの還元効果とその機構, Journal of the Society of Inorganic Material, Vol. 12, pp408-415, 2005.
- 6)Dimitrova, S. V, Interaction of blast-furnace slag with heavy metal ions in water solutions, Water Reserch, Vol. 34, No. 6, pp. 1957-1961, 2000.
- 7)Nilforoushan. M. R, Otroj. S, Adsorption of Lead Ions by Various Types of Steel Slag, Iron. J. Chem. Chem. Eng, Vol. 27, No. 3, 2008.
- 8)Mishra. P.C, Patel. R. K, Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, Journal of Hazardous Materials Vol. 168, pp319-325, 2009.
- 9)Dimitrova, S. V, Metal sorption on blast-furnace slag, Water research, Vol. 30, 1, pp. 228-232, 1996
- 10)福井 博, 横山 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.