

新潟大学災害・復興科学研究所
共同研究報告書

廃棄物を活用した酸性渓流水の中和処理とその中和生成物の安定性評価

研究代表者氏名 斎藤 健志¹⁾
研究分担者氏名 渡部 直喜²⁾

1) 埼玉大学大学院理工学研究科 2) 新潟大学災害・復興科学研究所

研究要旨

本研究では、炭酸カルシウムなど天然の中和剤の代替として、廃棄物を中心とした低コスト資材（リサイクルコンクリート、鉄鋼スラグ、軽量気泡コンクリート、草木灰、牡蠣殻石灰）を活用し、酸性渓流水の中和処理性能と有害な重金属類（ヒ素と鉛）の除去性能を評価することを目的とした。特に、中和後の pH を各資材において、固液比を調整することで同程度にした。加えて、中和後の中和生成物について、逐次抽出法に基づくヒ素と鉛の安定性を予備的に評価した。その結果、中和処理性能、ヒ素と鉛の除去性能、そして、中和後の中和生成物におけるヒ素と鉛の安定性の観点からは、特に、鉄鋼スラグとリサイクルコンクリートに代替性が高いことが明らかになった。今後は、各資材を使用して中和した際のライフサイクルコストの評価などにも取り組む予定である。

A. 研究目的

日本列島には、酸性の温泉廃水や鉱山廃水などが流入して形成される酸性渓流が、しばしば認められる。この酸性渓流水は、基本的には pH が低い傾向を示し、ヒ素や鉛をはじめとする有害な重金属類などが高濃度に検出されることも多く、周辺環境や、生態系および人間生活などへの影響が懸念されている。

その一例としては、砂防施設を含むコンクリート構造物への影響である。砂防堰堤に代表される砂防施設は、流域における土砂災害の防止・軽減策として必要不可欠であるが、酸性渓流では、その低い pH による劣化が想定され、実際に、劣化事例も認められている。砂防施設は、設置後 50 年以上を経過しているものも多く、近年、その経年劣化が問題となっているが、酸性渓流では、劣化速度もより大きいことが考えられる。酸性渓流におけるその劣化防止策としては、例えば、塗布剤やシート、石材パネルなどによるコーティング、そして、混和剤や固化剤などの添加がある。また、一方で、有害な重金属類を除去する目的も兼ねてはいるが、流域内で中和処理が実施されている事

例も認められる。

この酸性渓流における中和処理では、天然資源である炭酸カルシウムが使用されることが多く、24 時間 365 日の中和処理が必要となるため、莫大なコストと膨大な量の天然資源を要する。炭酸カルシウムなどの天然資源の代替として、アルカリ性を呈する廃棄物を中心とした低コスト資材を活用できる可能性があり、昨年度（2019 年度）より、その研究に取り組んでいる。昨年度は、リサイクルコンクリート、鉄鋼スラグ、軽量気泡コンクリート、石炭灰などを活用し、群馬県の草津温泉から採取した酸性の温泉廃水に対して、室内バッチ中和実験を行った。同時に、中和処理に伴う、ヒ素と鉛の除去性能についても評価した。その結果、炭酸カルシウムと比較し、リサイクルコンクリートと鉄鋼スラグについては、固液比（資材と廃水の比率）が 1:100 の条件下で実験を行った場合に、中和後の pH に差異は認められたが、ヒ素と鉛の除去率に大きな違いはなく、いずれもほぼ 100%を示した（詳細は、2019 年度の共同研究報告書を参照）。しかしながら、例えば、炭酸カルシウム、リサイクルコンクリートと鉄鋼スラグ、それ

ぞれの固液比 1 : 100 における pH には大きな違いが認められることから、固液比を固定せずに調整し、pH を同程度にした際の中和性能と重金属類の除去性能を検討することが、実現場における廃棄物に基づく代替中和剤の適用に向けては極めて重要となる。

本研究では、炭酸カルシウムなど天然の中和剤の代替とし、廃棄物を中心とした低コスト資材を活用して、酸性渓流水の中和処理性能と有害な重金属類の除去性能を評価することを目的とした。ここでは、特に、中和後の pH を各資材で固液比を調整することで同程度にし、中和処理および重金属類除去の性能を評価した。加えて、中和後の中和生成物には、除去された重金属類が高濃度に含まれると考えられるため、その安定性評価を予備的に実施した。

B. 研究方法

廃棄物に基づく代替の中和剤として、リサイクルコンクリート、鉄鋼スラグ、軽量気泡コンクリート、草木灰、牡蠣殻石灰を選定し、コントロールとしては、炭酸カルシウムを用いた。また、酸性渓流水には、昨年度に引き続き、群馬県の草津温泉から採取した温泉廃水を使用した。この温泉廃水は、pH が 2.11 と低く、EC（電気伝導度）が 5980 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を示すものである。なお、草津温泉では、過去 50 年以上に亘って、炭酸カルシウム微粉末（75 μm ）を用いた中和処理が常時行われており、1 日のその使用量は約 55 トンであり、年間に換算すると、およそ 2 万トンにもものぼる。

室内バッチ中和実験では、代替の中和剤となる廃棄物と温泉廃水を 1 : 10~1 : 4000 の固液比で 50 mL の遠沈管に取り、それらを振とう器にかけ

た。振とう時間には、現場での中和反応時間を考慮し、10 分間を適用した。振とう後の上澄み液に対しては、遠心分離後、pH と EC を測定し、0.20 μm のフィルターで濾過した。その後、特に、草津温泉の廃水に高濃度に含まれていることが分かっているヒ素と鉛を対象に、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計）により定量を行った。なお、廃棄物資材の粒度は、草津温泉の中和処理工場で使用されている炭酸カルシウム微粉末（75 μm ）と同程度の 106 μm 以下とした。

中和後の中和生成物については、特に除去されたヒ素と鉛などが高濃度に含まれると考えられるため、その安定性を予備的に評価する目的で BCR 逐次抽出法を適用した。この逐次抽出法とは、重金属類の化学形態をある程度、選択的に分画できる手法であり、段階的に抽出試薬を強力にしていくことで、連続的に異なる化学形態の重金属類を抽出できる。本研究で採用した BCR 逐次抽出法では、抽出試薬にそれぞれ、蒸留水、0.11M 酢酸、0.5M 塩化ヒドロキシルアンモニウム、8.8M 過酸化水素および 1M 酢酸アンモニウムを用い、水溶性画分、酸可溶性画分、還元性画分、酸化性画分と、それぞれ抽出を試みている（詳細は、例えば、貫上ほか（2008）：土木学会論文集 G、64（4）、304~313 を参照）。以上、本研究で実施した全ての実験は、少なくとも 3 反復にて、繰り返しで行っている。

C. 研究結果

図 1 に、一例として、10 分間の振とう時間（中和反応時間）における炭酸カルシウム、リサイクルコンクリートと鉄鋼スラグの固液比と、pH の関係性を示す。炭酸カルシウムは、その添加量が多

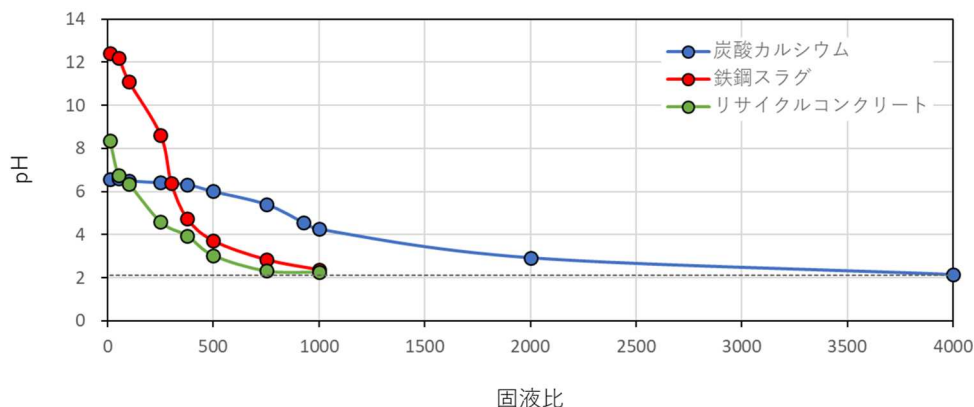


図 1 炭酸カルシウム、鉄鋼スラグ、リサイクルコンクリートの固液比と pH の関係

い領域においても、pHは7程度の中性域を呈し、添加量を少なくしていった場合にも、粘り強く中和が可能であることが分かった。一方、リサイクルコンクリートと鉄鋼スラグについては、いずれも添加量が多いケースでは、アルカリ性を示した。特に、鉄鋼スラグのアルカリ性が強く、固液比が1:300になるまでは、中性域を示さなかった。いずれの資材も、添加量を少なくしていくと、炭酸カルシウムに比較して、急激にpHが低下した。すなわち、中和能力が弱くなっていく傾向が確認されている。なお、本研究で使用した軽量気泡コンクリート、草木灰、牡蠣殻石灰については、リサイクルコンクリートと鉄鋼スラグに比べ、中和能力は劣ることが明らかになった。

いずれの資材においても、草津温泉における中和後のpHに収まる範囲で、固液比を調整したところ、10分間の中和反応時間では、固液比が炭酸カルシウムで1:925、鉄鋼スラグで1:375、リサイクルコンクリートで1:250、軽量気泡コンクリートで1:100、草木灰で1:55となった。牡蠣殻石灰については、中和能力が相対的に低かったため、固液比の詳細な検討からは除外している。ちなみに、草津温泉における中和後のpHは、2017年度からの現地調査の結果、4.5~5.5程度となっている。以上の固液比において、ヒ素と鉛の除去性能を評価したところ、特に鉄鋼スラグやリサイクルコンクリート、草木灰においては、炭酸カルシウム（ヒ素：96%、鉛：87%）と同程度以上の性能、すなわち、いずれも98%以上と、ほぼ100%近くヒ素と鉛を除去できることが分かった。一方、軽量気泡コンクリートについては、鉛は98%の高い除去率を示したが、ヒ素の除去率が60%程度と、相対的に低い値が得られた。

この中和後における中和生成物について、BCR逐次抽出法を適用し、ヒ素と鉛の安定性を予備的に評価した。ここでも、基本的には、実務で広く使用されている炭酸カルシウムを用いて中和した際の結果と比較することで、相対的な安定性の評価を行っている。なお、草津温泉周辺の酸性環境下では、特に問題となりそうな化学形態は、水溶性画分と酸可溶性画分であることが考えられる。炭酸カルシウムについて、両画分を足し合わせた量は、ヒ素：0.52 µg ならびに鉛：0.14 µgであった。これに対し、特に同程度の値を示した資

材は、鉄鋼スラグ（ヒ素：0.29 µg、鉛：0.29 µg）とリサイクルコンクリート（ヒ素：2.4 µg、鉛：不検出）であった。

D. 考察

炭酸カルシウムなど天然の中和剤の代替として、どの資材がより適するのかを考察すると、中和処理性能、有害な重金属類であるヒ素と鉛の除去性能、そして、中和後の中和生成物におけるヒ素と鉛の安定性の観点からは、鉄鋼スラグとリサイクルコンクリートに代替性があると考えられる。ただし、炭酸カルシウムに比較して、これらの資材は、同程度の各種性能を示すには、2~4倍程度の投入量が必要となる。資材自体のコスト、そして、その輸送費、さらには、草津温泉の中和処理事業において、中和生成物が堆積する品木ダムの浚渫費など、トータルでのコスト面の検討が今後、重要となってくる。そのため、今後は、各資材を使用して中和した際のライフサイクルコストの評価などにも取り組む予定である。

E. 結論

本研究では、炭酸カルシウムなど天然の中和剤の代替とし、廃棄物を中心とした低コスト資材を活用して、酸性渓流水の中和処理性能、ヒ素や鉛の除去性能を評価することを目的とした。特に、中和後のpHを各資材において、固液比を調整することで同程度にしている。加えて、中和後の中和生成物について、逐次抽出法に基づくヒ素と鉛の安定性を予備的に評価した。

草津温泉の現場における中和後のpHである4.5~5.5程度の範囲に収まるよう固液比を調整したところ、炭酸カルシウムは1:925、鉄鋼スラグは1:375、リサイクルコンクリートは1:250、軽量気泡コンクリートは1:100、草木灰は1:55となった。この固液比において、ヒ素と鉛の除去性能を評価したところ、特に鉄鋼スラグやリサイクルコンクリート、草木灰では、炭酸カルシウム（ヒ素：96%、鉛：87%）と同程度以上の性能、すなわち、いずれも98%以上と、ほぼ100%近くヒ素と鉛を除去できることが分かった。また、中和生成物の安定性評価の結果、炭酸カルシウムの水溶性画分と酸可溶性画分を足し合わせた量は、ヒ素：0.52 µg ならびに鉛：0.14 µgであった。これに対

して、特に同程度の値を示した資材は、鉄鋼スラグ（ヒ素：0.29 μg、鉛：0.29 μg）とリサイクルコンクリート（ヒ素：2.4 μg、鉛：不検出）であった。

以上のことから、中和処理性能、有害な重金属類であるヒ素と鉛の除去性能、そして、中和後の中和生成物におけるヒ素と鉛の安定性の観点からは、鉄鋼スラグとリサイクルコンクリートに代替性が高いことが示唆された。今後は、各資材を使用して中和した際のライフサイクルコストの評価などにも取り組む必要がある。

F. 研究発表

1. 論文発表

(1) Saito, T. and Watanabe, N. (2020): Spatial variations of water quality in acidic river basins of Northeast Japan. Proceedings of the 6th International Conference on Science, Engineering & Environment (SEE), 287-291 (査読付きプロシーディングス論文) .

2. 学会発表

(1) Ujiie, A., Bandara, A.B.P., Saito, T., Matsuno, A., and Kawamoto, K. (2020): Development of filter materials for removing heavy metals utilizing industrial by-products. JpGU-AGU Joint Meeting 2020, Chiba, Japan (オンライン開催), (July 2020).

(2) Nagasinghe, I.U., Saito, T., Matsuno, A., Kato, A., and Kawamoto, K. (2020): Utilization of construction and demolition waste (CDW) and industrial by-products (IBPs) as low-cost liming agents for neutralization of soil acidity. JpGU-AGU Joint Meeting 2020, Chiba, Japan (オンライン開催), (July 2020).

(3) Saito, T. and Watanabe, N. (2020): Neutralization of acid discharged water from the Kusatsu hot spring area of Japan utilizing industrial by-products. JpGU-AGU Joint Meeting 2020, Chiba, Japan (オンライン開催), (July 2020).

(4) Saito, T. and Watanabe, N. (2020):

Spatial variations of water quality in acidic river basins of Northeast Japan. 6th International Conference on Science, Engineering & Environment (SEE), Kyoto, Japan (オンライン開催), (November 2020).

G. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし