

新潟大学災害・復興科学研究所
共同研究報告書

廃棄物再生資材を活用した酸性廃水の中和処理性能評価

研究代表者氏名 川辺 能成¹⁾
研究分担者氏名 斎藤 健志²⁾
研究分担者氏名 渡部 直喜³⁾

1) 早稲田大学・創造理工学部 2) 産業技術総合研究所・地質調査総合センター
3) 新潟大学災害・復興科学研究所

研究要旨

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河川がしばしば認められる。酸性河川水は pH が低いだけでなく、ヒ素や鉛など有害な重金属類が高濃度に検出されることもあり、周辺環境や生態系、人間生活などへの影響が懸念される。その対策として、一部の酸性河川では、天然資源である炭酸カルシウムなどを活用し中和処理が行われているが、基本的には 24 時間 365 日の中和が必要となり、莫大なコストと膨大な量の天然資源を要する。そこで、本研究ではアルカリ性を示す安価な再生資材を活用した中和処理について検討を進め、その代替性を評価した。中和試験では、鉄鋼スラグ、卵殻、牡蠣殻、草木灰についてある程度の添加量で河川水の水質環境基準である pH5.8 まで中和できることが明らかになり、河川水中に含まれる鉄やヒ素などの重金属類についても排水基準以下まで除去できた。以上のことからこれらの廃棄物資材について代替中和剤として有用である可能性が見出された。

A. 研究目的

日本国内には、休廃止鉱山などの影響で酸性の水質を示す河川が存在する。これをそのまま放流していると、人や生態系に様々な悪影響が生じる。よって、このような河川の中和処理を行う必要がある。これまで、中和処理には炭酸カルシウムなどの塩基性の薬剤が用いられてきた。しかし、それでは天然資源を大量に消費するため、貝殻や卵殻、コンクリートなどの廃棄物を中和剤として利用することを考える。これらは毎年多く発生している廃棄物なので、中和剤として活用できれば循環型社会の推進につながる。

本研究では、複数の酸性廃水、例えば、群馬県草津温泉、そして、福島県硫黄川（沼尻温泉）などの酸性廃水を対象にし、再生コンクリートや鉄鋼スラグ、草木灰など複数の再生資材を活用した室内中和試験を行い、各種の再生資材の中和能力、中和速度、重金属類の除去性能などについて検討した。

B. 研究方法

本研究では、人工的に調整した硫酸水、福島県硫黄川河川水および群馬県湯川河川水および山形県酢川河川水を用いて、廃棄物による中和試験を実施した。これらの河川水は周辺の休廃止鉱山や温泉の影響で強酸性の水質を示し、鉄などの重金属類も多く含有している。また、廃棄物に関しては、牡蠣殻、卵殻、コンクリート、鉄鋼スラグ、克林カッシュなどの廃棄物を用いた。中和試験では、廃棄物添加量と酸性水の組み合わせを変えて行った。具体的には 50 mL の遠沈管に 30 mL の酸性水を加え、それに廃棄物を所定量添加した。その遠沈管を 20℃あるいは 30℃に設定した往復振盪器に設置し、200rpm で往復振盪した。そして、所定時間ごとに pH を測定した。また、試験終了時の溶液について 0.45 μm のフィルターでろ過した後、ICP-OES を用いて重金属類濃度を測定した。

C. 研究結果

中和試験結果の一例として 0.1g の代替中和剤を pH2 の硫酸水に添加した場合における pH の時間変化を図 1 に示す。本図より、鉄鋼スラグが最も中和能力が高く、その次に草木灰の順で有効性が確認できた(図 1)。鉄鋼スラグを添加した場合は pH が 11 以上とアルカリ性が高くなってしまったが、添加量を 0.02g とすれば pH を中性付近に中和できた。また、図示していないものの、卵殻、牡蠣殻、リサイクルコンクリートについても pH の上昇効果が認められた。一方、フライアッシュおよびクリンカアッシュならびに脱硫酸石膏については、ほとんど pH の上昇効果が認められなかった。

次に河川水の種類を変えて中和試験を行った結果について示す。図 2 は pH2 の硫酸水および硫黄川と酢川に草木灰を 0.1g 添加して、20℃で実験した場合における pH の時間変化である。硫酸水に草木灰を添加した場合は、およそ 1 時間で pH が 7 付近まで中和されたが、硫黄川に同量の草木灰を添加した場合は、pH の上昇が低く、pH4 程度までしか中和されなかった。リサイクルコンクリートなどほかの廃棄物を用いた場合においても同様の傾向が認められた。

さらに、中和が完了した試料について、ICP-OES を用いて鉄とヒ素の濃度を測定した。中和前の硫黄川と湯川の鉄の濃度はそれぞれ 55 ppm と 8.8 ppm、ヒ素の濃度はそれぞれ 0.15 ppm と 0.44 ppm であり、硫黄川も湯川も排水基準を超える量の鉄やヒ素が含まれていた。一方、各中和剤を添加した後は、排煙脱硫酸石膏およびクリンカアッシュ以外はヒ素や鉄を排水基準以下まで除去できた。

D. 考察

これまでの結果より、鉄鋼スラグ、草木灰、牡蠣殻、卵殻、リサイクルコンクリートでは、十分な添加量があれば全ての酸性水の pH を中性まで上げられることが明らかになった。添加量について考察すると卵殻や鉄鋼スラグは、比較的少ない添加量でも、全ての酸性水の pH を排水基準まで上げることができた。また、牡蠣殻や草木灰に関しても、ある程度の添加量で全ての酸性水の pH を十分に上昇させることができた。一方、リサイクルコンクリートではある程度の添加量が必要で

あり、1.0 g/L の添加量では硫酸でも十分に pH が上昇しなかった。このようにリサイクル資材によって異なる特性がある理由は、成分が異なるためであると考えられる。成分についてみると、卵殻では 95%以上、牡蠣殻では 75%以上カルシウムが含まれており、鉄鋼スラグについても 55%以上含有していた。一方、コンクリートや草木灰、フライアッシュなどのカルシウム含有率は 40%未満であり、卵殻や牡蠣殻、鉄鋼スラグでは、比較的少ない添加量でも中和に必要なカルシウム量を満たし、pH を上げることができたと考えられる。

酸性水の違いによって比較すると、河川水の基準である pH5.8 に達するのが速い方から硫酸、湯川、硫黄川、酢川となっていた。これは、酸性水中に含まれる溶存イオン濃度の違いによる。硫酸水にはほかの重金属類は含まれていないため、リサイクル資材を添加すれば酸の中和のみが起こる。それに対し、硫黄川、湯川および酢川には鉄やアルミニウムが含まれている。鉄の濃度は硫黄川で約 55 ppm、湯川で約 9 ppm および酢川で約 148ppm であった。鉄は酸性側の pH で沈殿するので、pH が中性まで上昇する間にこれらの水酸化物が作られ、このときに水酸化物イオンが消費されることになる。高濃度の鉄やアルミニウムが含まれている酢川や硫黄川では、pH が上昇する過程でより多くの水酸化物イオンが沈殿のために利用されたことにより、pH の上昇が最も遅かったと考えられる。

酸性廃水中の有害重金属類については、試験で使った河川水については鉄やヒ素が廃水基準を超過していたが、鉄鋼スラグ、牡蠣殻、卵殻、コンクリートおよび草木灰を添加することで、ヒ素と鉄を概ね排水基準よりも低い濃度まで除去できた。これは、pH を上げることによって、鉄は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈殿し酸性水中から取り除かれたためである。一方、ヒ素はそれ自体では水酸化物を作らないが、全ての河川でヒ素と比較して多くの鉄が含まれているため、共沈現象によって除去できたと推測できる。排煙脱硫酸石膏、クリンカアッシュに関しては、ヒ素も鉄も除去できていなかった。これら廃棄物による中和では、pH は高くても 3 程度までしか上昇せず、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を作るための水酸化物イオンが足りず、鉄やヒ素の除去が進まなかったものと考えられる。

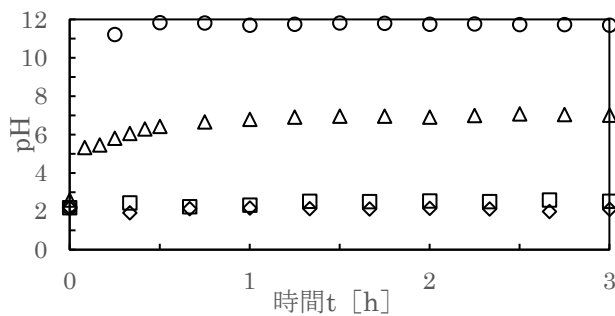


図1 pH2 の硫酸水に代替中和剤を 0.1g 添加し、20℃で試験した場合における pH の時間変化、○鉄鋼スラグ、△草木灰、□フライアッシュ、◇クリンカアッシュ

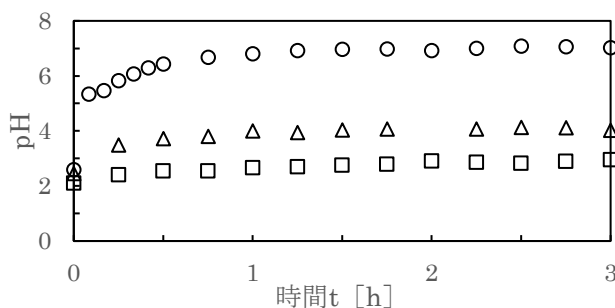


図2 酸性水に草木灰を 0.1g 添加し、20℃で試験した場合における pH の時間変化、○硫酸水、△硫黄川河川水、□酢川河川水

E. 結論

本研究では廃棄物再生資材を活用した実酸性水の中和能および有害重金属類除去能について評価した。その結果、鉄鋼スラグ、卵殻、牡蠣殻、草木灰では、中和効果や重金属類除去能が確認でき、代替中和剤として有用である可能性が見出された。今後、さまざまな共存イオンの影響について定量的に明らかにすることや、速度論的解析を行うことにより、その反応メカニズムや実排水処理を想定した場合の最適条件などを検討していく必要がある。

F. 研究発表

1. 論文発表 (掲載誌名・巻号・頁・発行年を記入し、掲載論文あるいはPDFファイルを別紙で1部提出)
なし

2. 学会発表 (学会名・発表年月・開催地なども記入)

1) Saito, T., Kawabe, Y., and Watanabe, N.

(2024): Simultaneous immobilization of several heavy metals in naturally contaminated soils using waste and recycled materials. European Geosciences Union General Assembly 2024, Vienna, Austria. 2024年4月.

2) 虻川優希・齋藤健志・渡部直喜・川辺能成 (2024): リサイクル資材を用いた酸性坑廃水の中和処理及び重金属類除去に関する研究. 資源・素材学会(2024)秋田, 秋田市, 2024年9月.

3) 南方陽太・川辺能成 (2024): 天然岩石を利用した酸性坑廃水処理および重金属類除去の検討. 資源・素材学会(2024)秋田, 秋田市, 2024年9月.

4) Saito, T., Kawabe, Y., and Watanabe, N. (2024): Applicability of recycled alkaline waste materials for neutralization of acidic hot spring wastewater. The Geological Society of America CONNECTS 2024, Anaheim, USA. 2024年9月.

5) 石黒大地・川辺能成・齋藤健志・渡部直喜 (2025): 廃棄物を活用した酸性坑廃水の中和および重金属類除去に関する研究. 日本水環境学会年会, 札幌市, 2025年3月.

G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

- 特許取得
なし
- 実用新案登録
なし
- その他
なし