

## 酸性地下水の浄化に対する炭酸カルシウムの適用性の評価

大成建設 正会員 ○廣岡 真一 根岸 昌範 海野 円

### 1. はじめに

土壌中の黄鉄鉱等の酸化溶解反応から生じる酸性地下水により、土壌が含有する微量の重金属が溶出する場合がある<sup>1)</sup>。炭酸カルシウムは飽和溶液の pH が 10 程度であり、酸性化した帯水層への供給により地下水の pH を上昇させ、重金属の濃度を低減する資材である<sup>2)</sup>。石灰石を粉砕した炭酸カルシウム粉末が汎用されているが、原位置でのスラリー注入は地盤の透水性に制約を受け、在来工法による注入では経済性も課題であった。そこで、土壌に浸透しやすい薬液を地盤に注入して、地中で炭酸カルシウムを合成する技術を検討し、生成物の性能評価を行ってきた<sup>3)</sup>。本研究では、薬液の濃度を変えて合成した炭酸カルシウム（以下、2液合成品とする）および鉱物由来の炭酸カルシウム粉末を対象として、粒度分布等の基本性状、中和速度、重金属吸着能を評価した結果について報告する。

### 2. 炭酸カルシウムの合成手順と基本性状

2液合成の炭酸カルシウムは特級試薬を用いて合成した。高濃度合成品は、濃度 1mol/L の炭酸ナトリウム溶液に濃度 1mol/L の塩化カルシウム溶液を等モル量加えて合成した。低濃度合成品は、濃度 1mol/L の炭酸ナトリウム溶液に濃度 0.2mol/L の塩化カルシウム溶液を 5 回に分けて等モル量加えて合成した。2液の反応後に生じた炭酸カルシウムの重量および反応後の液中のカルシウムイオン濃度の測定結果から、2液はほぼすべて反応して炭酸カルシウムとなったことを確認した。また、JIS のコンクリート用石灰石微粉末より粒子径の細かい鉱物破砕品 1（ソフトン1,200；白石カルシウム（株）製）を用いて炭酸カルシウムスラリーを作成した。写真-1 に合成直後の 2液合成品、鉱物破砕品 1 の外観を示す。

図-1 に各炭酸カルシウムの粒度分布を示す。合成後 1 時間程度静置した後の炭酸カルシウムは鉱物破砕品 1、高濃度合成品、低濃度合成品の順で粒子径が細かくなった。室温で 81 日間静置した 2液合成品は同程度の粒子径に変化し、2液合成品では時間経過に伴う粒子の凝集が生じていると考えられる。図-2 に各炭酸カルシウムの粒子の外観を示す。2液合成品は微細な粒子が凝集した球形の粒子と角張った粒子が混在しており、高濃度合成品と比較して低濃度合成品の粒子が大きくなった。これに対して、鉱物破砕品 1 の個々の粒子径は 2液合成品より小さく見えるが、粒子の表面形状が平滑であることから、2液合成品が鉱物破砕品 1 よりも大きな比表面積を持つと予想される。

### 3. 中和速度の評価

2液合成品、鉱物破砕品 1 をそれぞれ炭酸カルシウムの重量が 0.5g となるように容量 200ml のビーカーに入れた。マグネティックスターラーで攪拌しながら各条件とも液量が 50ml となるように蒸留水を加えて検液を作成し、pH2.2 の希硫酸を 4.5ml 添加後、1 秒間隔で 60 秒間の pH 変化を測定した結果を図-3 に示す。

高濃度合成品、低濃度合成品では希硫酸の添加直後にどちらも pH が 1 程度低下



写真-1 各炭酸カルシウムの外観

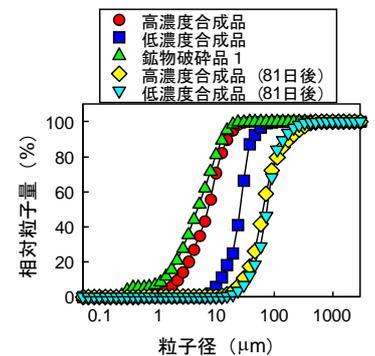


図-1 粒度分布の測定結果

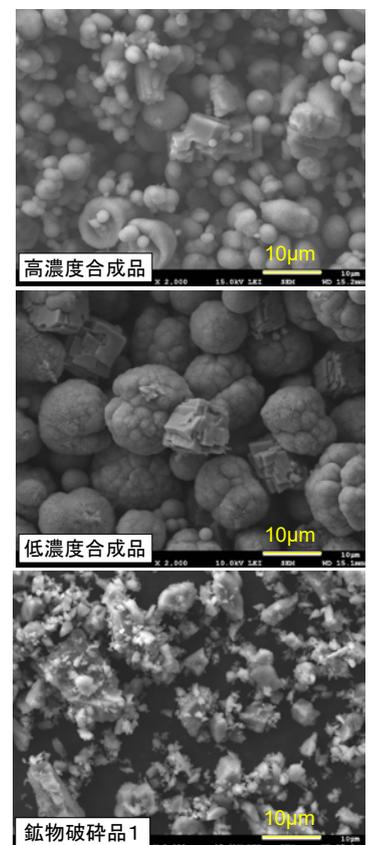


図-2 各炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真

キーワード 炭酸カルシウム、重金属、酸性地下水、中和、2液合成、浄化

連絡先 〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町 344-1 大成建設（株）技術センター TEL080-9579-4309

し、その後は初期 pH 値の差を維持しながら一定値で推移した。2 液合成品は酸との反応速度が速く、pH2 程度の酸に対して中和速度に差が生じなかった。鈹物破砕品 1 では比較的緩やかな速度で pH が低下し、2 液合成品よりも低い pH で推移した。鈹物由来の炭酸カルシウムは長期間の結晶成長を経ており結晶度が高く、比較的弱い酸との反応では粒子表面から徐々に反応が進行し、比較的緩やかな速度で pH が低下したと考えられる。また、60 秒後も相対的に低い pH を維持していることから、粒子表面に石膏等が析出して粒子内部の炭酸カルシウムと希硫酸の反応を阻害している可能性が考えられる。

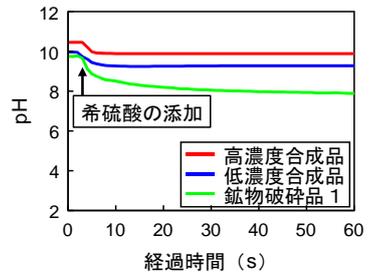


図-3 pH の経時変化

4. 重金属吸着能の評価

2 液合成品、鈹物破砕品 1 に液固比 200L/kg の条件下で蒸留水と亜鉛、カドミウム、鉛イオンを別々に添加し、所定の重金属イオン濃度に調整した検液を作成した。作成した検液を 24 時間回転振とうし、吸着平衡後の液相の重金属イオン濃度を測定した結果と吸着量の関係を図-4 に示す。高濃度合成品を用いたカドミウムを対象とした試験では、重金属の液相濃度が定量下限値未満となったためプロットを省略している。また、過去に実施した JIS のコンクリート用石灰石微粉末と粒子径が同程度の鈹物破砕品 2 (BF300; 白石カルシウム (株) 社製) を用いた重金属吸着試験結果<sup>3)</sup>を合わせて記載している。測定結果から近似した Freundlich 型の吸着等温線を図中に破線で示し、吸着等温係数および液相濃度が水質環境基準値における吸着量を表-2 に示す。

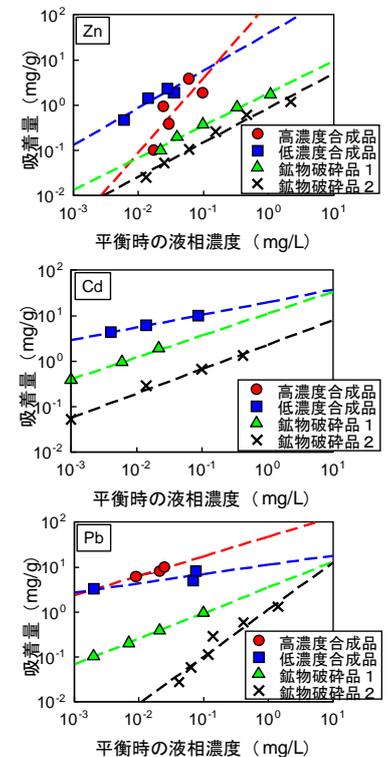


図-4 平衡時の液相濃度と吸着量の関係

重金属の吸着量は 2 液合成品、鈹物破砕品 1、鈹物破砕品 2 の順に大きく、平衡時の液相濃度が低い領域では、概ねカドミウム、鉛、亜鉛の順に吸着量が大きかった。鈹物破砕品 1 と鈹物破砕品 2 の重金属吸着能の差は、比表面積の差が影響していると考えられる。また、亜鉛、鉛に関しては、水質環境基準値付近の濃度領域で高濃度合成品と低濃度合成品の吸着量に差があり、合成時の薬液濃度によって生成する炭酸カルシウムの一次粒子の大きさや形状が異なり、重金属吸着能が変化することが示唆された。

5. まとめと今後の展開

2 液合成品と鈹物由来の炭酸カルシウムでは、粒子形状、中和速度、重金属吸着能が大きく異なることが示された。また、合成時の薬液濃度の違いにより、生成した炭酸カルシウムの重金属吸着能が異なる可能性が示唆された。今後は、注入工法により実地盤の原位置で炭酸カルシウムを合成する方法について、薬液の注入方法や析出量の評価等、詳細な検討を行う予定である。

表-2 吸着等温係数と吸着量

重金属	水質環境基準値 (mg/L)	2 液合成品						鈹物由来の炭酸カルシウム粉末					
		高濃度合成品			低濃度合成品			鈹物破砕品 1			鈹物破砕品 2		
		k	1/n	吸着量 (mg/g)	k	1/n	吸着量 (mg/g)	k	1/n	吸着量 (mg/g)	k	1/n	吸着量 (mg/g)
Zn	0.03	1.8×10 <sup>2</sup>	1.7	0.55	39	0.83	2.2	1.8	0.71	0.15	0.87	0.76	0.060
Cd	0.003	-	-	>3.9	20	0.28	4.0	11	0.48	0.68	2.3	0.54	0.10
Pb	0.01	48	0.44	6.4	11	0.21	4.4	3.5	0.57	0.25	1.1	1.1	9.0×10 <sup>-3</sup>

k, 1/n : Freundlich 型の吸着等温線  $C_s = kC_w^{1/n}$  に近似した際の係数  $C_s$ : 吸着量 (mg/g),  $C_w$ : 液相濃度 (mg/L)

参考文献

- 1) 国土交通省：建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル (暫定版), pp.7, 2010.
- 2) 遠藤祐司ほか：坑廃水のパッシブトリートメントの概要とその適用, 北海道地質研究所報告, 第 86 号, pp.25-35, 2014.
- 3) 根岸昌範ほか：炭酸カルシウムを使用した酸性地下水の浄化技術に関する検討, 土木学会年次学術講演会講演概要集, III-218, 2019.