

## 高炉スラグ微粉末を用いた田沢湖水中和剤の調製

秋田大学 非会員 ○加賀谷 史 正会員 齋藤 憲寿 非会員 南田 悠  
非会員 佐々木 明日香 正会員 網田 和宏

## 1. はじめに

田沢湖は秋田県仙北市にある淡水湖である。その湖水はかつて pH 6.7 程度であったが、1940 年に玉川温泉(98°C, pH 1.1, 湧出量 9000 L/min)由来の硫酸酸性水の流入により強酸性となり、生態系の破壊が生じている。現在は酸性水を中和処理施設にて pH 3.5 以上に調整後放流しているが、湖水の pH は 5.8 程度と流入以前の数値には達しておらず、また中和処理施設でも年間 1.5 万 t もの莫大な量の石灰石(CaCO<sub>3</sub>)を消費している。

そこで本研究では、製鉄時の副産物である高炉スラグ微粉末(BFS:ground-granulated Blast-Furnace Slag)が酸化カルシウム(CaO)等のアルカリ成分を含んでいることに着目し、これを原料とした中和剤を用いて田沢湖水の中和実験を行った。また、処理水への重金属イオンの溶出の有無、中和剤の材齢に伴う中和性能及び物性の変化についても調査を行った。

## 2-1. 中和剤(造粒物)の作製

取り扱いを容易にするため、転動造粒法<sup>2)</sup>を用いて中和剤(図 1)を作製した。造粒の過程として、低速回転するドラムへ BFS, 消石灰(CH:Calcium Hydroxide), を連続投入し、水(W)を霧状に吹き付けた。造粒後は風乾させ、プラスチック製密閉容器に入れて常温(20-25°C)で保存した。また、中和効果を実証されているフライアッシュ(FA:Fly-Ash)及び高炉セメント B 種(BB)製の造粒物<sup>3)</sup>も比較対象として作製、中和実験を行った。なお中和剤の質量配合比は、BFS 造粒物を BFS:CH:W=20:2:5, FA 造粒物を FA:CH:W=20:2:5, FABB 造粒物を FA:BB:CH:W=20:1:1:5 とした。

## 2-2. 中和剤の物性評価及び材齢毎の比較

材齢 7 - 85 日の中和剤において、走査型電子顕微鏡(SEM:日本電子, JSM7800F)及びエネルギー分散型 X 線分光法(EDS:上記 SEM 付属)による断面の

構造観察及び解析、粉末 X 線回折装置(XRD:Bruker, D8 ADVANCE)による結晶構造の解析、圧縮強度試験をそれぞれ行い、材齢毎に比較検討した。

## 2-3. 中和実験

反応槽中の田沢湖水 1 L (pH 5.29)中に、中和剤(材齢 0-85 日, 粒径 2-5 mm)5 g を投入し、撹拌子で 48 時間撹拌した(図 2)。更に中和前後の湖水の pH 及びカルシウム(Ca)のイオン濃度について、ガラス電極型 pH 測定器及び多目的吸光光度計(ハンナインストルメンツ・ジャパン, HI 83399)を用いて測定した。

## 2-4. 中和前後における重金属イオンの濃度測定

2-3 の中和実験で用いた田沢湖水について、鉛(Pb), カドミウム(Cd), クロム(Cr)の各イオン濃度を ICP-AES(セイコーインストルメンツ, SPS7700)及び多目的吸光光度計(同上)を用いて測定した。



図 1: 中和剤(左から BFS 造粒物, FA 造粒物, FABB 造粒物)

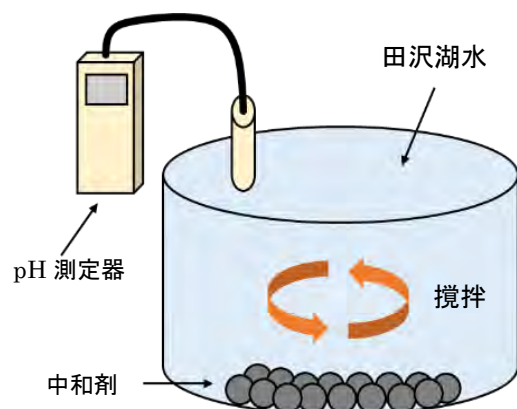


図 2 中和実験の概要

キーワード 高炉スラグ微粉末, 造粒物, 田沢湖, 中和, 材齢

連絡先 〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1 TEL:018-889-2452

### 3. 結果, 考察

右に各実験の結果を示す。BFS 造粒物断面の SEM 写真(図 3)では、いずれも広範囲に針状の物質が確認された。EDS による表面分析では硫黄原子が確認されたことから、針状物質は硬化反応の過程で生成したエトリンガイト( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )であることが示唆され、また圧縮強度試験(図 4)では材齢 21 日時点で強度約  $30000 \text{ kN/m}^2$  と高水準に達し、以降安定化していることから、その生成、成長により強度が向上したと考えられる。一方で XRD の検出ピーク(図 5)に顕著な変化はなく、材齢を重ねても中和剤の結晶構造が維持されていることが分かった。

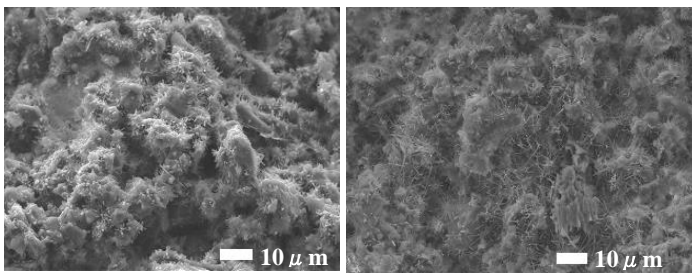


図 3 : BFS 造粒物断面の SEM 写真(左 : 7 日, 右 : 85 日)

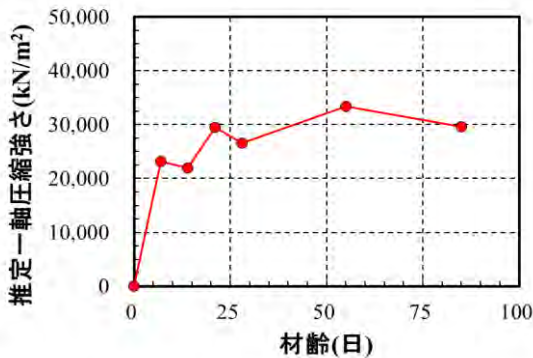


図 4 : BFS 造粒物の推定圧縮強度

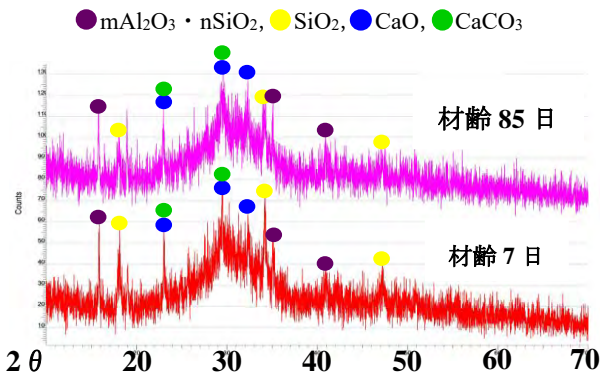


図 5 : BFS 造粒物の XRD 解析結果

図 6 に中和実験の結果及び湖水中への  $\text{Ca}^{2+}$  の溶出量と中和剤の材齢の関係を示す。BFS 造粒物は材齢に関わらず湖水の pH を中和前の 5.29 から 10.4 - 10.8

まで上昇させており、FA 造粒物(中和後 pH 10.9 - 11.3)及び FABB 造粒物(中和後 pH 10.7 - 10.9)と遜色ない中和効果を示していることが分かる。一方で処理水中の  $\text{Ca}$  濃度については中和剤の種類や材齢により差が見られることから、 $\text{Ca}$  化合物以外の物質も中和に関与していることが推測される。

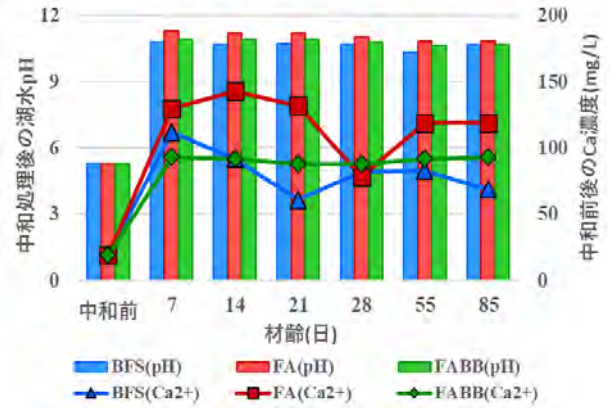


図 6 : 各中和剤の中和効果及び  $\text{Ca}^{2+}$  の濃度変化

また、湖水中の鉛、カドミウム、クロムの濃度を測定したところ、いずれの重金属イオンにおいても中和前後共に  $0.01 \text{ ppm}$  未満とほぼ検出されておらず、中和剤からの溶出は確認されなかった。

### 4. 結言

BFS を原料とした造粒物を中和剤として用いたところ、田沢湖水について中和効果が確認された。中和剤は材齢 21 日時点で圧縮強度が約  $30000 \text{ kN/m}^2$  まで上昇後安定化し、かつ結晶構造の変化、中和性能共にほぼ変化が見られなかった。また、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Cr}$  のいずれも中和剤からの溶出は確認されなかった。

### 謝辞

本研究は、クリタ水・環境科学振興財団、秋田大学総合技術部及び理工技術部の助成金によって実施されました。記して感謝申し上げます。

### 参考文献

- 1) 梅津芳生: 玉川温泉酸性水の中和と水質改善, 温泉化学, Vol.43, No.3, pp.69-77, 1993.
- 2) 関口勲: 粉体の凝集造粒とその操作, 色材, Vol.53, No.10, pp.594-601, 1980.
- 3) 齋藤憲寿, 加賀谷史, 池内孝夫, 佐々木明日香, 南田悠, 網田和宏: 玉川酸性水を対象としたフライアッシュを主成分とする中和剤の開発, 土木学会全国大会 2022