

カルシウム/マグネシウム系複合材料の吸着層工法への適用に関する基礎的検討

住友大阪セメント(株) 正会員 ○菊池定人、國西健史、木虎智子、板谷裕輝

1. はじめに

トンネル掘削に伴う自然由来のヒ素汚染ズリや海水起源のフッ素、鉛等の汚染土の処理対策として吸着層工法が検討されており、吸着材として鉄系材料やゼオライト等が提案されている^{1)~4)}。吸着材に求められる特性として、吸着した重金属等を再溶出させずに長期的に保持することが挙げられる。

本研究は、新たに開発したカルシウム/マグネシウム系複合材料（以下 MFX）の重金属固定化メカニズムの解明および吸着層工法への適用性についての基礎的研究をバッチ試験で行ったものである。

2. 吸着試験

ヒ素、鉛、フッ素の模擬汚染水に対して、MFX の吸着等温線を作成した。また、比較のために、一般的に使用されている不溶化材①、②（①は酸化マグネシウムを主成分とする不溶化材、②は鉄を主成分とする不溶化材）の吸着性能も評価した。吸着試験は、各種所定の濃度に調整した重金属溶液に対して、各種材料を固液比 1：100 で添加し、4 時間振とう（200 回/分）した。振とう後、0.45 μm メンブレンフィルターでろ過し、得られたろ液中の重金属濃度を測定した。なお、ヒ素、鉛の測定には工場排水試験方法（JIS K 0102）に準拠した原子吸光分析法、フッ素の測定には流れ分析法による水質試験方法（JIS K 0170）に準拠した連続流れ分析法に従って測定した。結果を図 1 に示す。MFX はヒ素について、不溶化材①、②と比べて、平衡濃度が低濃度から高濃度にかけて同等以上の吸着性能を示した。また、鉛、フッ素についても他の不溶化材以上の吸着性能を示した。初期溶媒濃度 0.5～5mg/L と 100mg/L での吸着試験結果について表 1 に示す。MFX は低濃度から高濃度にかけて高い吸着率を示し、不溶化材①と比べてろ液 pH は低く抑制されている。ヒ素の吸着メカニズムとして考えられる難溶性塩は弱アルカリ環境下では安定性が高いと考えられ、また、両性金属である鉛についても、アルカリ性が大きくなると錯体形成により再溶出する可能性があるが、MFX は pH が 10 前後に維持されており、これらの懸念は少ないと考えられる。フッ素については、難溶性塩は広い pH 範囲で生成するが、MFX は弱アルカリ性を維持しつつ不溶化材①、②と比べて高い吸着率を示した。

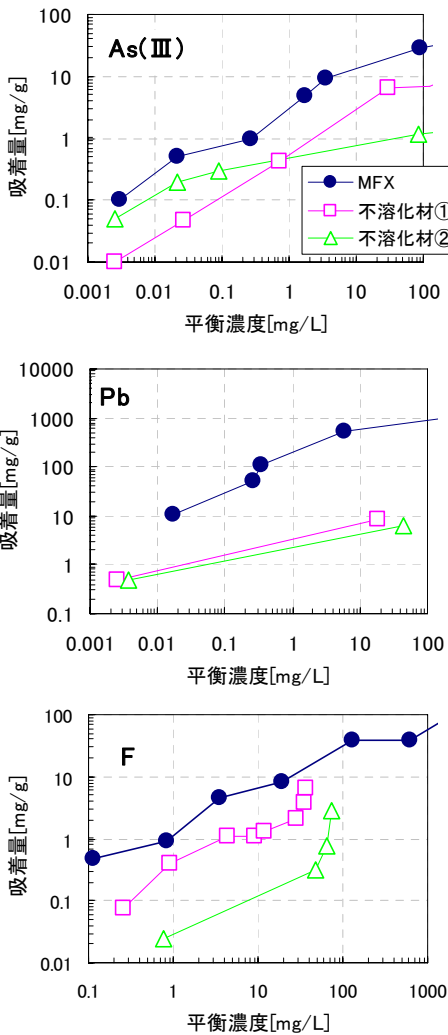


図 1.平衡濃度と吸着量の関係

表 1.初期溶媒濃度に対する吸着率と pH の関係

初期溶媒濃度	ヒ素				鉛				フッ素			
	0.5～5mg/L		100mg/L		5mg/L		100mg/L		1～5mg/L		100mg/L	
	吸着率(%)	pH	吸着率(%)	pH	吸着率(%)	pH	吸着率(%)	pH	吸着率(%)	pH	吸着率(%)	pH
MFX	>99	10.4	98.4	10.5	>99	9.6	>99	10.3	98.4	10.2	>99	10.5
不溶化材①	84.7	12.1	60.5	12.0	>99	11.8	81.1	11.8	81.3	11.7	62.6	11.6
不溶化材②	>99	8.9	15.6	10.2	>99	9.1	55.8	9.4	38.2	10.4	25.0	10.0

キーワード 重金属、吸着層、不溶化、バッチ試験

連絡先 〒551-0021 大阪市大正区南恩加島 7-1-55 住友大阪セメント(株) セメント・コンクリート研究所
TEL：06-6556-2260 FAX：06-6556-2209

3. 繰り返し吸着試験

吸着層工法では連続的に重金属等を含む溶液が盛土部から浸透してくることを想定し、吸着材の長期安定性評価のために、ヒ素について繰り返し吸着試験を次の通り実施した。0.1mg/L に調整したヒ素溶液に対して、各種材料を固液比 1 : 100 で添加し 1 時間振とうした。吸着試験と同様にろ過し、得られた残渣について再び 0.1mg/L のヒ素溶液と固液比 1 : 100 で 1 時間振とうした。この操作を 10 回繰り返し、それぞれの液中のヒ素濃度を測定した。結果を図 2 に示す。吸着操作を繰り返す毎に、ろ液中のヒ素濃度は上昇していくが、不溶化材①と比べて初期より低く抑えられている。これは MFX の吸着能力が高く、反応初期より有効に発揮されているためと思われる。

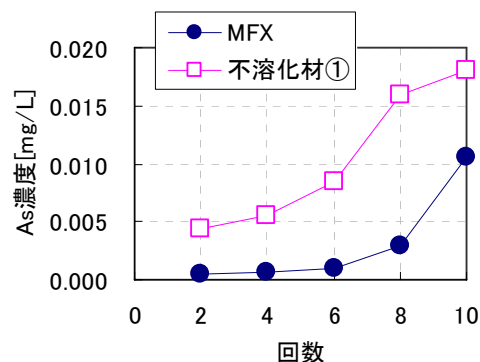


図 2. 繰り返し吸着試験による As 濃度変化

4. 酸・アルカリ添加溶出試験

重金属等を吸着した後の環境変化 (pH 変化) による再溶出に対する評価のため、1mg/L のヒ素及び鉛の吸着試験残渣について、(社) 土壤環境センターの「GEPC・TS-02-S1」に準拠した酸・アルカリによる溶出試験を実施した。結果を表 2 に示す。重金属等吸着後、酸性に曝されても pH はほとんど変化せず、ヒ素、鉛ともに溶出は認められなかった。またアルカリ環境下でも、pH の上昇は見られるものの溶出は認められず、環境変化による再溶出の懸念は少ないと考えられる。

表 2. 吸着試験後の酸・アルカリ添加溶出試験

原液	吸着試験		溶出試験			
			酸添加		アルカリ添加	
	吸着率 (%)	pH	溶出量 (mg/L)	pH	溶出量 (mg/L)	pH
As: 1mg/L	>99	10.4	<0.003	10.3	<0.003	11.8
Pb: 1mg/L	>99	10.5	<0.003	10.3	<0.003	11.9

5. 吸着後の SEM 観察像

フッ素吸着試験後の材料の表面観察を SEM/EDS により行った結果について図 3 に示す。着色部にフッ素が存在していることを表しており、粒子の表面から中心に向かってフッ素が浸透している様子が分かる。これは、MFX が 9m²/g 程度の BET 比表面積を有する多孔質体であるため、その微小な構造内にフッ素を取り込みカルシウム塩を形成していると考えられる。

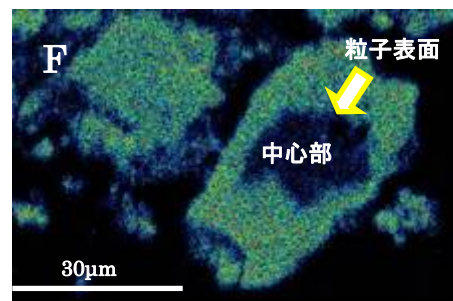


図 3. フッ素吸着後の SEM 像

6. まとめ

溶出量超過事例が多いとされているヒ素、鉛、フッ素について、MFX の吸着能力をバッチ試験で評価し、吸着層工法への適用性について検討した。本報告における吸着試験結果から、低濃度から高濃度における平衡吸着量は高い値を示し、また、繰り返し吸着試験及び酸・アルカリ添加溶出試験から、本材料の吸着効果の持続性が明らかになった。さらに、微細な細孔を有するため、粒子内部に重金属等が取り込まれていることが分かった。これらのことから、化学吸着と物理吸着の両面からの重金属の固定化により吸着層工法への適用の可能性が示唆された。今後は配合設計や評価方法等について更に検討を進める予定である。

参考文献

- 1) 土木研究所・北海道大学(2011): 自然由来の重金属による汚染岩石の地盤汚染対策工に関する研究報告書。
- 2) 島田允堯(2009): 自然由来重金属等による地下水・土壤汚染問題の本質: ヒ素, 応用地質技術年報, No.29, pp.31-59.
- 3) 土木研究所(2010): 建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壤への対応マニュアル(暫定版)(案)。
- 4) 和田信一郎(2010): 土壤中における重金属類の動態, 地球環境, Vol.15, No.1, pp.15-21.