石膏添加による自然由来有害金属不溶化について

早稲田大学　学生会員　○景山　隆弘
早稲田大学　フェロー会員　赤木　寛一

1　研究目的

近年現場の汚泥に含まれる重金属を含む有害金属が環境庁告示第 46 号に定められている基準値を超える量が検出されることから，基準値を超える汚泥の処理処分が難しくなっている．このため，その対策が近年検討されている．既往の研究においてヒ素の不溶出作用を有するとされている石膏を現場試料に加えて凝集沈殿工程を行う事によって，石膏が無機凝集剤の補助剤としてだけでなく，砒素を含む有害金属の不溶出に貢献するかについて，実験的検討を実施した．

2　試験概要

2.1　試験概要

石膏添加による自然由来有害金属の不溶化を検証するために，東京都内から採取した現場発生土を用いて凝集試験後，JIS K0102 に準じて ICP-MS により定量，In 内標準法により分析した．今回測定した有害金属は，砒素，クロム，鉛である．

2.2　試験手順

a)凝集沈殿工程

(1) 現場土試料を 2mm ふるいに通過させた．
(2) 現場土試料を 10ｇ測り，汚泥サンプルを作成し，ジャーテスターにて攪拌した．
(3) pH 調整剤としてセメントを添加した．
(4) 石膏粉末を添加するサンプルについては，ここで二水石膏を添加した．
(5) 無機凝集剤を添加し，急速攪拌(120rpm)で 5 分間，緩速攪拌(60rpm)で 20 分攪拌した．
(6) サンプルを 1L メスシリンダーに移し，高分子凝集剤を添加した．

以上の凝集沈殿後の試料を用いて溶出試験工程を行った手順を示す．

b)溶出試験

(1) 試料（単位 g）と溶媒（純水に塩酸を加え，水素イオン濃度指数が 5.8 以上 6.3 以下となるようにしたもの）（単位 ml）とを重量体積比 10%の割合で混合させた．
(2) 調整した試料液を常温（おおむね 20℃）常圧（おおむね 1 気圧）で振とう機（あらかじめ振とう回数を毎分約 200 回に，振とう幅を 4cm 以上 5cm 以下に調整したもの）を用いて，6 時間連続して振とうさせた．
(3) 試料を 30 分静置後，毎分 3000 回転で 20 分間遠心分離した後の上澄み液を孔径 0.45μm のメンプランフィルターでろ過してろ液を取り，定量に必要な量を正確に計り取って，これを検液とした．
(4) 検液をビーカーに入れ，HNO_3 を 1ml 入れた後，加熱煮沸を行った．
(5) 放冷した後，100ml ポリ容器に移しいれた．
(6) In（1μg/ml）を 1ml 加えた．
(7) 水を入れて重量法によって全て 100ml とした．
(8) JIS K0102 に準じて ICP-MS により定量，In 内標準法で分析した．

2.3　試験条件

表 2.1 に試験条件を示す．

表 2.1　試験条件

現場土試料(g/L)	10
石膏の種類	二水石膏
石膏粉末添加量(g/L)	0,1,2.1,10
無機凝集剤	PAC
無機凝集剤添加量(g/L)	1
pH 調整剤	高炉セメント B 種
pH 調整剤添加量(g/L)	0.8
pH	10.2
高分子凝集剤	アニオン系
高分子凝集剤添加量(g/L)	0.1
硝酸(mL)	1
In(mL)	1

2.4　サンプル化学組成

表 2.2 に XRF による現場発生土の化学組成分析結果を示す．なお，As，Cr，鉛等の有害金属は微量であるため検出されなかった．

表 2.2 サンプルの化学組成(質量%)

SiO_2	Al_2O_3	CO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO
46.21	21.70	13.34	7.32	3.82	1.73

3　試験結果

石膏添加によって自然由来重金属(砒素，クロム，鉛)の溶出濃度がどのように変化するかを見るため，凝集沈殿工程の際に石膏添加したもしくは石膏を添加しなかった計 4 サンプルにおいて溶出試験を行った．

また，図 3.1 では縦軸を現場土 1ｇ当たりの砒素溶出量とし，横軸を石膏添加量とした．図 3.3 では，縦軸を現場土 1ｇ当たりのクロム溶出量とし，横軸を石膏添加量とした．図 3.5 では，縦軸を現場土 1ｇ当たりの鉛溶出量とし，横軸を石膏添加量とした．

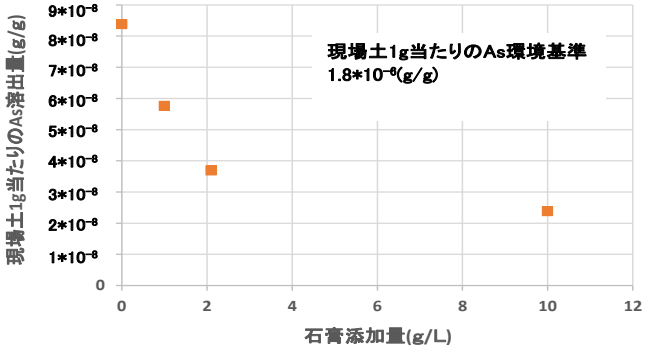

図 3.1 石膏添加量と現場土 1ｇ当たりの As 溶出量

石膏　有害金属　不溶化
〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 58 号館 205 号室赤木研究室 Tel 03-5286-3405

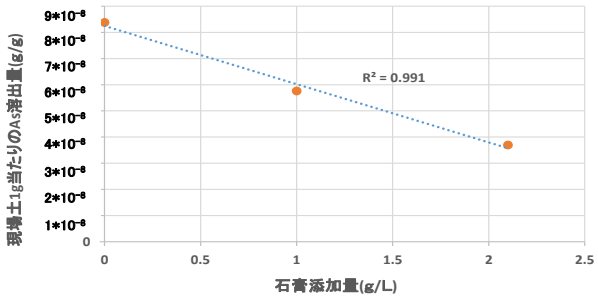

図 3.2 現場土 1 g 当たりの As 溶出量と石膏添加量
(線形区間　石膏 0～2. 1g)

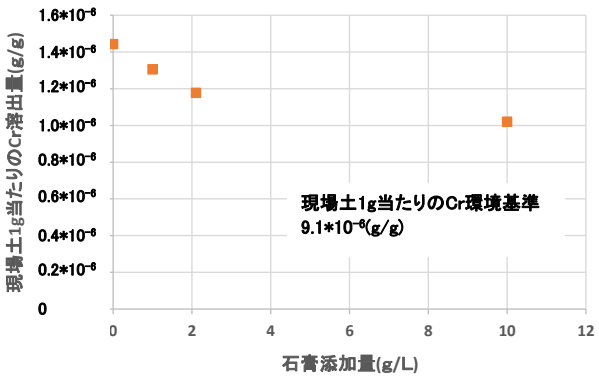

図 3.3 石膏添加量と現場土 1 g 当たりの Cr 溶出量

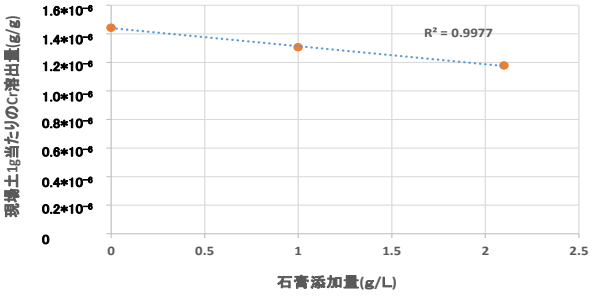

図 3.4 現場土 1g 当たりの Cr 溶出量と石膏添加量
(線形区間　石膏 0～2. 1g)

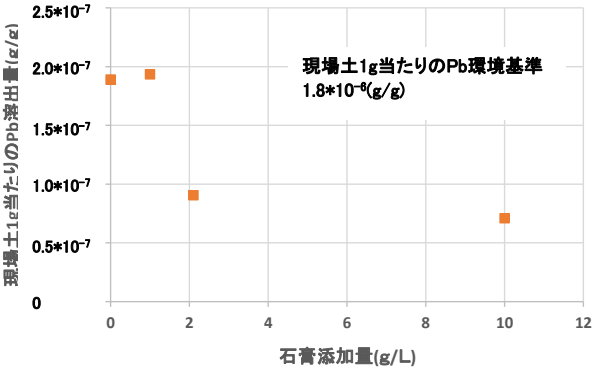

図 3.5 石膏添加量と現場土 1 g 当たりの Pb 溶出量

図 3.1，図 3.3 より石膏を添加することで，砒素の不溶化，クロムが不溶化されることが確認された. 図 3.2，図 3.4 より，石膏添加量と現場土 1g 当たりの溶出量に相関性があり，石膏を飽和溶解度(2.6g/L)以上添加しても溶出量に影響を与えないことが分かった．また，図 3.5 より鉛についても，石膏添加による不溶化が確認された.

4　不溶化メカニズム

常松ら [1]によると，石膏添加による砒素の不溶出化メカニズムは以下の通りである．砒素は，土壌中において砒酸として存在している．この砒酸は，pH に依存し，酸解離定数をもとに計算すると図 5.1 のようにプロトン解離が生じる. 今回の試験条件下(沈殿物の pH=10.2)では，図 5.1 より砒酸は二価の砒酸イオンとして存在している．また，既往の研究より今回の試験条件下において，図 5.2 に示すように土粒子表面は，負に帯電し，石膏添加によりゼータ電位の大きさが低下する．これは，石膏添加により，砒酸イオンが土粒子表面に近づきやすくなることを示す. またカルシウムイオンと土粒子表面の水酸基が内圏錯体形成をし，$-OCa^{+}$サイトを生じさせる．この $-OCa^{+}$サイトに，砒酸イオンが内圏錯体形成し，吸着固定されると考えられる．[2]

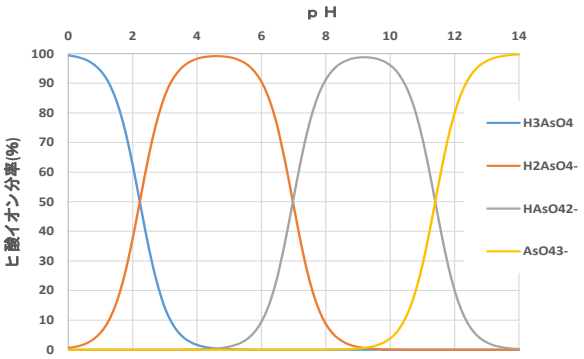

図 5.1　pH と砒酸イオン分率

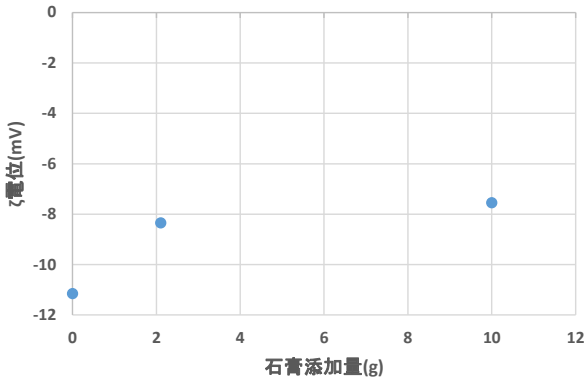

図 5.2　石膏添加量と本サンプルのゼータ電位

5　まとめ

石膏を添加することによってヒ素の不溶出が確認された．なお常松 [1]によると，不溶化は，石膏から溶出するカルシウムイオンが土壌に吸着して負電荷を中和すると共に，正電荷吸着サイトを生じて，負電荷のヒ酸イオンの吸着固定化を促進することによるものと述べている. 今回もこの化学反応によってヒ素溶出濃度が低下したといえる．また，今後クロムや鉛の吸着機構について，砒素と同様の吸着機構であるか検討する.

参考文献

1)常松哲，植松えり子，齋藤謙一，田村紘基：石膏粉添加による土壌中の自然由来ヒ素の不溶化とその機構(2012.4)
2)学会出版センター: 足立泰久，岩田進午土のコロイド現象 土･水環境の物理化学と工学的基礎(2003.2.28)