

## 不溶化剤としての複合リサイクル材料の実汚染土壌への適用性

## Applicability of Composite Recycled Materials as Insolubilizer to Actual Contaminated Soil

亀井健史 Takeshi KAMEI (宮崎大学工学部社会環境システム工学科)

蓬萊秀人 Hideto HORAI (日工(株)研究開発センター)

既往の研究で筆者らは、廃石膏ボードから製造した半水石膏に化学当量的にエトリンタイトの生成量が最大となるように石炭灰ならびに高炉スラグを配合した複合リサイクル材料を検討し、その材料中に生成するエトリンタイトが、廃石膏ボード由来のフッ素の不溶化のみならず重金属類の六価クロム、カドミウム、鉛に対しても極めて有効であることを明らかにしている。本研究では、この複合リサイクル材料をヒ素・六価クロム・鉛などで複合的に汚染された実汚染土壌に適用し、不溶化剤としての有効性を実証している。

キーワード：廃石膏ボード，エトリンタイト，不溶化，ヒ素，六価クロム，鉛  
(IGC : K00, K06, D10)

## 1. はじめに

石膏ボードは、耐火性、加工性、経済性などに優れることから、その多くが建築物の内装材として使用されている。高度経済成長期以降に建設された一般的な日本家屋は、その耐用年数が30年前後と短いことから、石膏ボードを使用した多くの家屋が取り壊されている。このようにして、家屋の解体に伴い発生する石膏ボードの廃棄物（以下、廃石膏ボードと記述）を粉砕し、紙と分別したものをリサイクル石膏として、セメントの凝結遅延剤や土壌改良材の原料として、限定的ではあるが有効利用されている。

廃石膏ボードの発生量は、環境省の統計<sup>1)</sup>によると年間110万トンに達しており、石膏ボードの生産量が500万トンであることから、今後増加の一途を辿るものと予測される。これらの廃石膏ボードは、管理型の最終処分場に適正に処分することが、現行の法律で義務付けられている。このことは、不適切な処分により、廃石膏ボードから人体に極めて有毒な硫化水素(H<sub>2</sub>S)が発生すること<sup>2)</sup>や、土壌環境基準を上回る高濃度のフッ素が地下水に溶出する恐れがあることなどに起因している。

しかしながら、各自治体では廃石膏ボードを受け入れる管理型の最終処分場の残存容量が逼迫しており、このことが廃石膏ボードの処分費用の高騰や不法投棄などの社会問題を招きかねない。したがって、可及的速やかな廃石膏ボードのリサイクル技術の確立と、その用途開発が待ち望まれるところである。

特に、リサイクル石膏からフッ素が溶出することに関して、そのほとんどが石膏ボードの原材料として排煙脱硫石膏が有効利用されていることに起因している。即ち、排煙脱硫石膏は、火力発電や重化学工業などにおいて、燃焼排ガスを浄化するプロセスで生成する副産物であ

り、燃焼排ガスに含まれる微量のフッ化水素(FH)が、硫酸化物(SO<sub>x</sub>)と一緒に水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)などで中和され、フッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)として排煙脱硫石膏(CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O)に混入するものと考えられる。

以上のことから、廃石膏ボードから製造したリサイクル石膏を土壌の改良材として有効利用する場合、排煙脱硫石膏に含まれるフッ化カルシウム由来のフッ素の溶出に注意を払う必要がある。筆者らの既往の研究<sup>3~7)</sup>では、このようなりサイクル石膏を加熱処理して半水石膏を製造し、これを母材とする土壌の改良材としての有効性を検討している。そして、フッ素の溶出を抑えるためには、エトリンタイトの生成量を増大させることが極めて有効であることに着目<sup>8~10)</sup>し、半水石膏に石炭灰と高炉スラグを化学当量的にエトリンタイトの生成量が最大となるように配合設計した複合リサイクル材料を考案<sup>11~12)</sup>している。さらに、このエトリンタイトがフッ素のみならず六価クロム、カドミウム、鉛などの重金属類の不溶化に関しても有効であることを検討<sup>13)</sup>している。

ここで、エトリンタイト(Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>・26H<sub>2</sub>O)は、石膏(CaSO<sub>4</sub>)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化カルシウム(CaO)と水(H<sub>2</sub>O)との水和物で、アルカリ環境下でポゾラン反応により生成することが一般的に知られており<sup>14)</sup>、石炭灰はアルミナを、高炉スラグは酸化カルシウムを豊富に含有している。

本研究では、土壌の重金属汚染の中でも特に報告事例<sup>15~18)</sup>が多いヒ素(As)を研究の対象とするために、ヒ素による実汚染土壌をトンネルの工事現場からサンプル試料として提供を受け、これに複合リサイクル材料を適用して、その添加量とヒ素溶出濃度との関係を検討している。さらに、本研究で用いた実汚染土壌は、ヒ素のみならず他の重金属類で複合的に汚染されている可

能性が考えられたので、ヒ素と同時に六価クロム、カドミウム、鉛の溶出濃度に関しても合わせて検討を加え、複合リサイクル材料の有効性を明らかにしている。

## 2. 実験に用いた材料

### 2.1 半水石膏

石膏はその結晶水の数から、結晶水が2個の二水石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、結晶水が1/2個の半水石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )、結晶水が0個の無水石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ) の3種類に分類される。さらに、半水石膏は、その結晶構造の違いから、 $\alpha$ 型と $\beta$ 型に分かれる。同様にして、無水石膏は、結晶構造の違いから、III型、II型、I型に分類され、III型無水石膏には、 $\alpha$ 型と $\beta$ 型が存在することが知られている<sup>19)</sup>。このように、石膏は結晶水の数と結晶構造の違いから7種類に分類することができる。

特に、半水石膏とIII型無水石膏は加水することにより、結晶水を取り込んで二水石膏となり硬化するが、このとき球状結晶構造から針状結晶構造に変化する。この針状結晶が相互に絡み合うことにより、石膏の硬化が進むものと考えられている。

本研究では、廃石膏ボードから紙などの不純物を取り除いてリサイクル石膏とし、そのリサイクル石膏を筆者らが開発した半水石膏製造装置<sup>6)</sup>を用いて半水石膏を製造し、それを複合リサイクル材料の母材として使用している。表-1に本研究で用いた半水石膏の構成割合<sup>6)</sup>を、表-2に半水石膏の基本物理特性<sup>6)</sup>を示す。表-1より、複合リサイクル材料の母材として用いた半水石膏の構成割合は、二水石膏が11.9%、半水石膏が75.3%、III型無水石膏が12.8%となっており、水硬性を示す半水石膏とIII型無水石膏の割合が、全体の88.1%以上を占めていることがわかる。

なお、筆者らが開発した半水石膏製造装置により製造した半水石膏は、リサイクル石膏の粒度により、その加熱温度に差が生じるために二水石膏やIII型無水石膏が混在することになる。即ち、粒径の大きいものは、温度が上がり難くその内部には二水石膏が残留し、逆に粒径の小さいものは、瞬時に温度が上昇してIII型無水石膏となっている。したがって、本研究では表-1のように半水石膏が7割以上を占める石膏を半水石膏と称して実験に使用している。

### 2.2 石炭灰

石炭灰は、石炭焚きの火力発電所で副産物として生成する。石炭に含有している無機成分(灰分)が石炭の燃焼に伴い溶融し球状になってボイラーから飛散し、電気集塵機などで捕捉されたものがフライアッシュと呼ばれている。また、成分はフライアッシュと同等であるが、ボイラーから飛散せず、溶融してボイラー底部に堆積したものをクリンカアッシュと呼んでいる。両者ともセメ

表-1 本研究で用いた半水石膏の構成割合<sup>6)</sup>

石膏の種類	構成割合	
	質量 (%)	mol (%)
二水石膏	11.9	10.1
半水石膏	75.3	76.1
III型無水石膏	12.8	13.8

表-2 本研究で用いた半水石膏の基本物理特性<sup>6)</sup>

$\rho_s$ ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	$D_{10}$ (mm)	$D_{30}$ (mm)	$D_{50}$ (mm)	$D_{60}$ (mm)	均等係数 $U_c$	曲率係数 $U_c'$
2.640	0.220	0.370	0.500	0.600	2.73	1.040

表-3 本研究で用いた石炭灰の主要化学成分 (%) <sup>21)</sup>

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO
58.3	27.6	4.2	2.8	1.1

表-4 本研究で用いた高炉スラグの主要化学成分 (%) <sup>23)</sup>

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO
33.6	14.3	0.2	42.5

MgO	$\text{SO}_3$	TiO	MnO
7.3	0.9	1.2	0.2

ント原料や人工骨材などの土木資材として有効利用されている。近年は、東日本大震災の影響で原子力発電所が全停止した経緯から、石炭焚き汽力発電所の再稼働並びに新規建設が進み石炭の消費量が増大している。このことにより、フライアッシュやクリンカアッシュの年間発生量は震災前の1,000万トンから1,300万トンに迫る勢いで増加している<sup>20)</sup>。

本研究では、嵩密度： $1.95\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、粉末度(ブレン法)：2,500以上の土木資材として、一般的に市販されているJIS II種規格(JISA6201)のフライアッシュを複合リサイクル材料の原料として使用した。石炭灰の主要化学成分<sup>21)</sup>を表-3に示す。表より、シリカ( $\text{SiO}_2$ )が58.3%で過半数を占めるが、エトリンガイトの構成成分であるアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )は27.6%、酸化カルシウム(CaO)は2.8%含まれていることがわかる。このことから、石炭灰はアルミナ源の補助添加剤として有効であると考えられる。

### 2.3 高炉スラグ

高炉は、鉄鉱石とコークスを混合して高温に加熱し、鉄鉱石の主成分である酸化鉄をコークスで還元して鉄を製造する縦型の炉である。鉄の純度を上げるために生石灰を高炉に投入し、鉄鉱石に含んでいる不純物をこの生石灰で吸収分離する。溶融して不純物を吸収した生石灰を急冷したものが高炉スラグである。高炉スラグは年間2,400万トン発生しており、セメント原料、道路用の路盤材などに有効利用されている<sup>22)</sup>。

本研究では、嵩密度 2.89g/cm<sup>3</sup>、粉末度（ブレン法）：4,700 の土木資材として、一般的に市販されている高炉スラグ微粉末（JISA6202 4,000）を複合リサイクル材料の原料として使用した。高炉スラグの主要化学成分<sup>23)</sup>を表-4に示す。表より、シリカ（SiO<sub>2</sub>）が33.6%含まれているものの、エトリンタイトの構成成分となるアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）は14.3%、酸化カルシウム（CaO）は42.5%含まれていることがわかる。このことから、高炉スラグは酸化カルシウムならびにアルミナ源の補助添加剤として極めて有効であると考えられる。

### 2.4 高炉セメント B 種

高炉セメントは、高炉スラグをセメントクリンカーに混合して生産されており、品質は JIS R 5211 で規定されている。高炉スラグの混合割合により、A 種（5%を超え 30%以下）、B 種（30%を超え 60%以下）、C 種（60%を超え 70%以下）が規定されている。

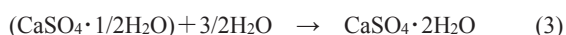
本研究では、嵩密度：3.04g/cm<sup>3</sup>、粉末度（ブレン法）3,750 の土木資材として、一般的に市販されている高炉セメント B 種を複合リサイクル材料に4%添加して、ポゾラン反応誘発のためのアルカリ刺激剤として使用している。高炉セメント B 種の主要化学成分を表-5に示す。表より、エトリンタイトの構成成分であるアルミナは8.7%、酸化カルシウムは54.1%含有している。

## 3. 実験方法

### 3.1 複合リサイクル材料の調整

表-6 に、本研究で複合リサイクル材料の原材料として用いた石炭灰、高炉スラグ、半水石膏に含まれるアルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化カルシウム（CaO）、半水石膏（CaSO<sub>4</sub>・1/2H<sub>2</sub>O）の質量に対する構成割合を示す。この構成割合から、半水石膏を母材としてエトリンタイト（Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>・26H<sub>2</sub>O）の生成量が最大となる石炭灰と高炉スラグの質量に対する配合割合を、化学当量式から導き出した値を表-7に示す。本研究では、この表の値を用いて複合リサイクル材料の配合設計を行っている。

ここで、エトリンタイトは、1mol のアルミナに対して 3mol の酸化カルシウムと 3mol の石膏とが水和結合して 1mol のエトリンタイトが生成する。これらの水和反応を化学反応式(1)~(4)に示す。



現実的には、エトリンタイトの生成を左右する二水石膏、鉄、アルカリ性水溶液などの多様な原因因子が報告されている<sup>24~26)</sup>。なお、本研究で用いた複合リサイク

表-5 本研究で用いた高炉セメント B 種の主要化学成分 (%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
26.3	8.7	1.9	54.1	3.7	2.0

表-6 エトリンタイト生成に必要な原材料の化学成分割合 (%)

名称	アルミナ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	酸化カルシウム (CaO)	半水石膏 (CaSO <sub>4</sub> ・1/2H <sub>2</sub> O)
石炭灰	27.6	2.8	0.0
高炉スラグ	14.3	42.5	0.0
半水石膏	0.0	0.0	100.0

表-7 エトリンタイト生成量が最大となる原材料の配合割合の計算結果 (%)

石炭灰	高炉スラグ	半水石膏
17.0	39.0	44.0

表-8 本研究で用いた複合リサイクル材料の基本物理特性<sup>13)</sup>

ρ <sub>s</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	D <sub>20</sub> (mm)	D <sub>30</sub> (mm)	D <sub>50</sub> (mm)	D <sub>60</sub> (mm)	D <sub>70</sub> (mm)	D <sub>80</sub> (mm)
2.67	0.036	0.042	0.062	0.073	0.098	0.160

ル材料の基本物理特性<sup>13)</sup>は、島津製レーザ回折式粒子径分布測定装置（SALD-2300）を用いて求めた。その結果を表-8に示す。また、アルカリ刺激剤として高炉セメント B 種を、複合リサイクル材料の質量に対して 4% 添加したものを本研究における不溶化剤とし、これを実汚染土壌に適用している。

本研究では、アルカリ刺激剤として安価で市場に多く流通し、かつ入手が比較的容易である高炉セメント B 種を選定しているが、これらのセメントが重金属類の不溶化に有効であることは一般的に知られている。したがって、ここではセメントが重金属類の不溶化に及ぼす直接的な影響力を極力抑えるために、アルカリ刺激剤として高炉セメント B 種の使用量を少量に留めている。

### 3.2 供試体の作成と養生

本研究で供試体として用いた実汚染土壌は、トンネル工事での発生土をサンプル試料として入手したもので、事前の溶出試験結果から、ヒ素のみならず鉛、六価クロムの溶出濃度が土壌環境基準を超過していることが判明している。また、この実汚染土壌の試料は、サンプリング箇所の違いから A、B、C の 3 種類の試料に分類している。試料 A は、粘土およびシルトが少ない砂質土を主体とする土壌である。試料 B と C は、粘土およびシルトを主とする土壌である。これらの試料の前処理として、自然乾燥を行った後、樹脂製のふるいを用いてふるい目 2mm に残るものを取り除き、ふるい目 2mm を通過した土壌を供試体の作成に用いた。

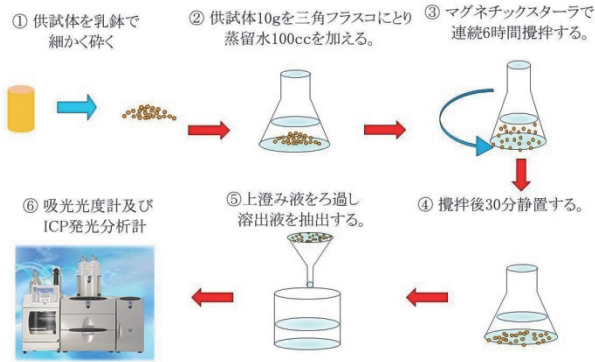


図-1 供試体からの検液作製と溶出濃度の分析

つぎに、事前の溶出試験結果から、As 溶出濃度が最も低い値を示した試料 A に関しては、不溶化剤の添加量が少ない M/S (%) (M: 不溶化剤, S: 実汚染土壌) 0~10%の範囲で、土壤環境基準を下回るものと予測されたので、この範囲で精度を高めるために M/S (%) を 0, 5, 10, 20%に設定している。これに対して、As 溶出濃度が比較的高い値を示した試料 B と C に関しては、不溶化剤の範囲を拡大して M/S (%) を 0, 10, 20, 40%に設定した。ここで、M/S=0%はブランクテストである。このブランクテストは、供試体作成から養生を経て溶出試験までの全ての操作手順を他の供試体と同様に行い、これをベンチマークとして M/S (%) と重金属類の溶出濃度 (mg/L) との関係を相対的に検討するために実施している。

また、既往の研究<sup>3~13)</sup>において、高含水比の軟弱地盤を研究の対象としていることから、試料の乾燥重量+不溶化剤に対して含水比が 100%になるように蒸留水を加えて攪拌し、設定した M/S (%) の値に対して 3 検体ずつ合計 36 検体の供試体を作成している。これらの供試体を室温 (20±2℃)、相対湿度 (35~45%) の環境に調整し 4 週間気中養生を行っている。

### 3.3 検液の作製

所定の養生期間を経過した供試体に対して、ヒ素、六価クロム、カドミウム、鉛の溶出試験用検液を作製した。本研究では、溶媒の不純物、pH、溶出における攪拌時間などの要因が、重金属類の溶出濃度に影響を及ぼすものと考えられたことと、複合リサイクル材料のエトリンナイト生成に関する既往の研究<sup>11~13)</sup>との相対的な検討を行うために、検液作製方法は既往の研究に準拠している。このことから、供試体の作製並びに溶出試験による溶媒には、水質の違いによる各重金属イオン濃度への影響が最も少ないと考えられる蒸留水を用いている。

ここで、具体的な検液作製方法を図-1 に基づき説明する。まず、養生後の供試体を乳鉢で細かく粉砕し、目開き 2mm の樹脂製のふるいを通過したものを検液の作製に用いる。つぎに、粉砕した供試体 10g について蒸留水 100g を加えてスターラで 6 時間振とうし、上澄み液を濾過して検体とした。なお、本研究の検液作製方法は、

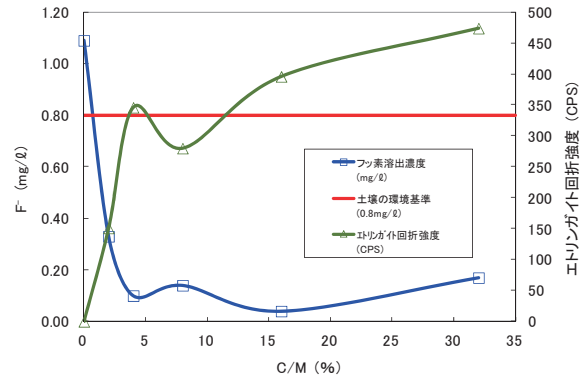


図-2 C/M とフッ素溶出濃度・エトリンナイト X 線回折強度との関係<sup>11)</sup>

環境庁告示第 46 号 (以下 46 号法、平成 3 年 8 月 23 日付け) と異なる操作が 2 箇所含まれる。まず、46 号法では、純水に塩酸を加え、pH 値が 5.8~6.3 となる溶媒を使用することに対して、本研究では、溶媒として pH 値 6.8~7.0 の蒸留水を用いている。

つぎに、供試体の溶出操作に関して、46 号法では、50g の土壌を 500g の水で抽出することになっているが、本研究では実汚染土壌の入手量が限定的であったため、10g の土壌を 100g の水で抽出することとしている。

### 3.4 重金属類溶出濃度の分析

As 溶出濃度は、JIS K0102 61.3 水素化合物発生 ICP 発光分析法に基づき ICP 発光分光分析装置 (iCAP6300 サーマフィッシャーサイエンティフィック製) を用いて求めている。

Cr (VI) 溶出濃度は、JIS K0102 65.2 工場排水試験方法に基づき吸光光度計 (UV-mini-1240 島津製作所製) を用いて求めている。

Cd 溶出濃度は、JIS K0102 55.3 ICP 発光分光分析法に基づき ICP 発光分析装置 (SPS 5000 セイコーインスツルメンツ製) を用いて求めている。

Pb 溶出濃度は、JIS K0102 54.3 ICP 発光分光分析法に基づき ICP 発光分析装置 (SPS 5000 セイコーインスツルメンツ製) を用いて求めている。

なお、カドミウムに関して、本研究で用いた実汚染土壌からは検出されなかったもので以下では割愛している。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 複合リサイクル材料のエトリンナイト生成量とフッ素溶出濃度との関係

既往の研究<sup>11)</sup>で明らかにした養生期間 4 週における複合リサイクル材料のエトリンナイト生成量 (X 線回折強度) とフッ素溶出濃度との関係を図-2 に示す。これによれば、複合リサイクル材料の母材となる半水石膏が廃石膏ボード由来であることから、フッ素の溶出濃度が

土壌環境基準を超過しているが、複合リサイクル材料中で生成するエトリンガイトにより、このフッ素を吸着し、その溶出濃度を自ら低減している。

図より、C/M (%) (C: 高炉セメント B 種, M: 複合リサイクル材料) が 0% から 4% に増加するのに伴って、エトリンガイト X 線回折強度 (CPS) (以下、エトリンガイト生成量と表記) が急激に増大し、それに連動する形でフッ素の溶出濃度が急激に減少している。この時のフッ素溶出濃度は、土壌環境基準の 1/8~1/4 倍である 0.1~0.2mg/L を示している。

#### 4.2 ヒ素 (As) の溶出濃度

図-3 に、M/S (%) と As 溶出濃度 (mg/L) との関係を示す。なお、ヒ素に関する土壌環境基準は 0.01mg/L が溶出基準となっている。まず、試料 A に着目すると、M/S=0% のとき As 溶出濃度は、図より、土壌環境基準の 1.40~2.80 倍の 0.014~0.028mg/L (平均値=0.023mg/L) を示し、M/S=5% 以上で、土壌環境基準の 1/2~1/10 である 0.005~0.001mg/L に As 溶出濃度が減じている。

つぎに、試料 B 及び試料 C に着目すると、M/S=0% のときの As 溶出濃度は、土壌環境基準の 362~388 倍である 3.616~3.884mg/L (平均値=3.769mg/L) の高濃度を示し、M/S の増大に伴い緩やかな曲線を描きながら As 溶出濃度が低下し、M/S=40% では土壌環境基準の 1/10 倍である 0.001mg/L を大きく下回っている。図より、試料 B 及び試料 C に関しては、M/S=30% 以上で土壌環境基準である 0.01mg/L を下回るものと推定される。

試料 A と試料 B 及び試料 C との As 溶出濃度の差に関して、同じトンネル工事現場から採取したサンプル試料であっても試料 A は、シルト (0.075~0.005mm) と粘土 (0.005mm 以下) が少ない砂質 (2~0.075mm) を主とする土壌であるのに対し、試料 B 及び試料 C はシルトと粘土を主とする土壌であった。このことから、試料 A は質量当たりの表面積が試料 B 及び試料 C に比べて小さいことは明らかで、ヒ素が土粒子の表面に均一に付着しているものと考え、このことが、As 溶出濃度が低い値を示した要因であると推察される。土粒子の形状や表面状態を考慮せずに密度が同一な球体であると仮定すると、単位質量当たりの表面積は平均粒子径が 1/n 倍になると n 倍になる。このことから、M/S=0% における試料 A の As 溶出濃度の平均値に対して、試料 B 及び試料 C の As 溶出濃度の平均値が  $3.769/0.023 \div 164$  倍になることから、試料 B 及び試料 C の平均粒子径は試料 A の 1/164 倍に相当するものと推定される。

また、土壌中のヒ素は、As (V) がヒ酸 ( $H_3AsO_4$ ) を As (III) が亜ヒ酸 ( $H_3AsO_3$ ) を形成し、水の存在でヒ酸イオン ( $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ) 及び亜ヒ酸イオン ( $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$ ,  $AsO_3^{3-}$ ) として鉄やアルミの水酸化物に吸着している。そして、pH が 8.0~9.5 以上に高くなることにより、ヒ素の溶出量が増大する傾向を

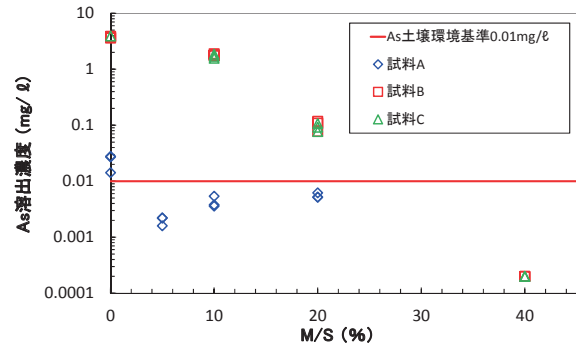


図-3 M/S (%) と As 溶出濃度 (mg/L) との関係

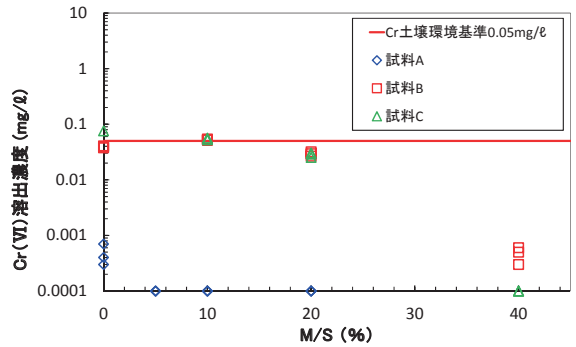


図-4 M/S (%) と Cr (VI) 溶出濃度 (mg/L) との関係

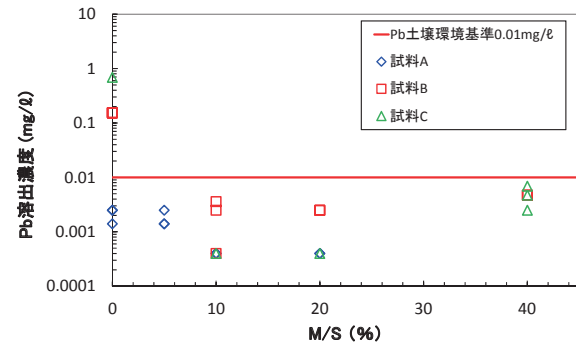


図-5 M/S (%) と Pb 溶出濃度 (mg/L) との関係

示す<sup>27)</sup>。ここで、エトリンガイトを生成するためには高い pH 環境が必要となるが、このような条件下においても本実験のヒ素の溶出濃度は減少に転じている。その主因は、複合リサイクル材料から合成されるエトリンガイト等が、ヒ素の不溶化に寄与しているものと考えられる。

以上のことから、本研究で用いた複合リサイクル材料は、ヒ素で汚染された実汚染土壌を対象として、不溶化剤としての有効性を明らかにしている。

#### 4.3 六価クロム (Cr (VI)) の溶出濃度

図-4 に、実汚染土壌に不溶化剤を適用した場合の M/S (%) と Cr (VI) 溶出濃度 (mg/L) との関係を示す。なお、六価クロムに関する土壌環境基準では 0.05mg/L が溶出基準となっている。図より、試料 A の値に着目して M/S=0% のとき、土壌環境基準の 1/50 倍以下であ

る 0.0003~0.0007mg/L (平均値=0.0005mg/L) の値となり、M/S が增大しても測定器の分析下限値近くを示している。つぎに、試料 B 及び試料 C の値に着目すると、M/S=0%のとき、土壤環境基準の 1.52~0.76 倍である 0.076~0.038mg/L (平均値=0.058mg/L) を示し、M/S=20%までは大きな変化は無く、土壤環境基準の 1/1.7~1/2.5 倍である 0.03~0.02mg/L を推移している。そして、M/S=40%のとき、環境基準の 1/50 倍である 0.001mg/L 以下の値を示している。

以上のことから、本研究で用いた複合リサイクル材料は、六価クロムで汚染された実汚染土壌を対象として、不溶化剤としての有効性を明らかにしている。その主因は、複合リサイクル材料で合成されるエトリンサイトやその前駆体であるモノサルフェイト及びカルシウムアルミノフェライト等であると考えられる<sup>28)</sup>。

なお、エトリンサイトが六価クロムの不溶化に有効であることは、既往の研究<sup>29)</sup>でも報告されている。

#### 4.4 鉛 (Pb) の溶出濃度

図-5に、実汚染土壌に不溶化剤を適用した場合のM/S (%)とPb溶出濃度 (mg/L)との関係を示す。なお、鉛に関する土壤環境基準では0.01mg/Lが溶出量基準となっている。図より、試料Aの値に着目してM/S=0%のとき、土壤環境基準の1/10~1/3.3倍である0.001~0.003mg/L (平均値=0.002mg/L)の値を示し、M/Sの増加に伴い0.001mg/Lを下回っている。つぎに、試料Bに関して、M/S=0%のとき、環境基準の15倍に相当する0.152~0.154mg/L (平均値=0.153mg/L)を示している。M/S=10%以上で大きく減少し、土壤環境基準の1/3.3~1/2.0倍である0.003~0.005mg/Lを推移している。そして、試料Cに着目すると、M/S=0%のとき、土壤環境基準の67~69倍に相当する0.674~0.688mg/L (平

均値=0.681mg/L)を示し、試料B同様にM/S=10%以上で大きく減少し、土壤環境基準の1/2~1/10倍である0.005~0.001mg/Lを示している。

以上のことから、本研究で用いた複合リサイクル材料は、鉛で汚染された実汚染土壌を対象として、不溶化剤としての有効性を明らかにしている。その主因は、複合リサイクル材料で合成されるエトリンサイトやその前駆体であるモノサルフェイト等であると考えられる。

なお、エトリンサイトが鉛の不溶化に有効であることは、既往の研究<sup>30)</sup>でも報告されている。

#### 4.5 検液の色

試料Aの供試体から作製したM/S=0, 5, 10, 20%の全ての検液(12検体)に関して、呈色や懸濁は認められず無色透明であった。このことは、試料Aがシルト及び粘土が少ない砂質土を主とする土壤であり、重金属類のヒ素、六価クロム、鉛の溶出濃度が極めて小さい値を示していることと関連づけられる。即ち、土粒子全体の単位質量当たりの表面積が他の試料に比べて小さいために、検液の色を呈する重金属類やその他の不純物の土粒子表面への付着量が少ないためであると考えられる。

つぎに、写真-1及び写真-2に試料B及び試料Cの供試体から生成した検液が呈した色の変化を示す。両写真とも(a)はM/S=10%で、黄褐色を呈しており、側面から光を照射しても光の通路が一樣に光って見えるチンダル現象が起こらないことから、懸濁は認められない。同じく(b)はM/S=20%で、薄い黄褐色を呈しており、

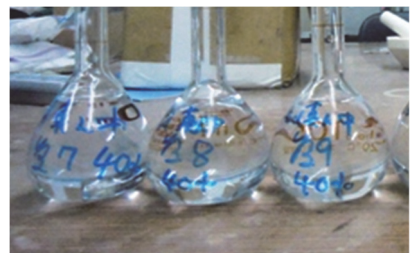
(a)同様に懸濁は認められない。同様に(c)はM/S=40%で、無色透明である。なお、試料B及び試料CともにM/S=0%の検液は、肉眼で観察する限りM/S=10%の検液と同色・同濃度で懸濁も認められなかった



(a) M/S=10%



(b) M/S=20%

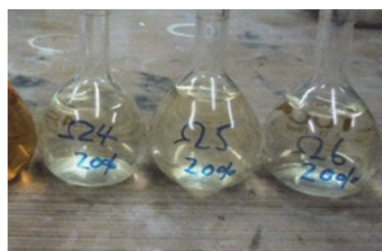


(c) M/S=40%

写真-1 試料Bの供試体から作製した検液の色



(a) M/S=10%



(b) M/S=20%



(c) M/S=40%

写真-2 試料Cの供試体から作製した検液の色

ので写真は割愛している。ここで、試料 B と試料 C の検液が黄褐色を呈していることに関して、クロムや鉄などのアクア錯体<sup>31)</sup>が生成している可能性が考えられる。アクア錯体は、水溶液中で核となる金属原子に水分子が結合（配位結合）して形成する大きな原子集団である。特に、核となる金属原子が遷移元素である場合、その水溶液が綺麗な色を呈することが知られている<sup>32)</sup>。

本研究で不溶化の対象としている六価クロム (Cr (VI)) は、遷移金属に属する元素であり水溶液中では 6 つの水分子と配位結合して $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ などのアクア錯イオンを形成し、黄褐色を呈することが知られている。また、本実験で用いた試料は、トンネル工事の発生土であることから、ヒ素、六価クロム、鉛の含有は自然由来であると考えられる。中でもクロムは、六価クロムの形態よりも三価クロムの形態として自然界には多く存在することが知られている。このことから、検液の発色は、三価クロム由来でアクア錯イオンが生成した影響による可能性が考えられる。

一方、鉄は、特定有害物質に該当しないことから、本研究で不溶化の対象ではないが、クロム同様遷移金属類に属し、6 個の水分子と配位結合して $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ などのアクア錯イオンとして存在し、その検液は黄褐色を呈することが知られている。また、鉄は、平均的な土壌の中で最も多く含まれる遷移金属であり、クラーク数順位<sup>33)</sup>は 4 位で、平均的な土壌には質量%で 4.7%含まれている。最も、本研究で不溶化の対象としているクロムと鉛は、クラーク数順位 21 位と 36 位であり、そのクラーク数は、0.02%と  $1.5 \times 10^{-3}\%$ で、鉛は遷移金属に属さない。このことから、検液が呈する黄褐色は、鉄のアクア錯イオンが生成することによる影響が最も大きいものと推定される。

以上のことから、本研究で用いた不溶化剤は、M/S=40 (%) まで増大することにより、黄褐色に呈するアクア錯イオン等を吸着して検液を無色透明とし、かつ重金属類のヒ素、六価クロム、鉛の溶出濃度を土壌環境基準以下に不溶化する機能を有することが明らかである。この主因は、本研究で不溶化剤として用いた複合リサイクル材料が生成するエトリンサイト等の吸着作用によるものであると考えられる。

## 5. おわりに

本研究では、廃石膏ボードから製造した半水石膏を母材とし、エトリンサイトの生成量が化学当量的に最大となるように石炭灰と高炉スラグを配合した複合リサイクル材料に、アルカリ刺激剤として高炉セメント B 種を質量%で 4%添加したものを不溶化剤として、トンネル工事現場で採取したヒ素などで汚染された実汚染土壌に適用した場合の有効性を検討した。

得られた主要な結論を以下に列記する。

- (1) 本研究で対象としたヒ素で汚染された実汚染土壌に関して、As 溶出濃度が土壌環境基準の数倍相当であれば M/S=10%、As 溶出濃度が数十倍相当の場合では M/S=30%程度適用することにより、ヒ素の土壌環境基準をクリアできることが明らかになった。
- (2) 本研究で対象とした六価クロムで汚染された実汚染土壌に関して、Cr (VI) 溶出濃度が土壌環境基準の 2 倍相当であれば、M/S=30%程度の適用で、六価クロムの土壌環境基準をクリアできることが明らかになった。
- (3) 本研究で対象とした鉛で汚染された実汚染土壌に関して、Pb 溶出濃度が土壌環境基準の 15 倍程度であれば、M/S=10%程度の適用で、鉛の土壌環境基準をクリアできることが明らかになった。
- (4) 試料 B 及び試料 C の供試体から作製した検液が黄褐色に呈することに関して、M/S (%) の増大と共に色が薄く変化し、M/S=40%で無色透明になることが明らかとなった。

今後、不溶化剤としての複合リサイクル材料の有効性を検討するために、その適用対象を拡大して多種多様な重金属類で汚染された土壌に対しての有効性を実証して行く予定である。廃石膏ボードは、それ単独では資源としての付加価値は高くないが、石炭灰及び高炉スラグと複合することにより新たな付加価値が創造され、土壌の固化材のみならず不溶化剤としての有効性が今後期待される。

## 参考文献

- 1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課：平成 24 年度廃石膏ボードの再資源化促進方策検討業務，pp.3-8，2013。
- 2) 独立行政法人国立環境研究所：安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構の解明ならびにその環境汚染防止対策に関する研究，pp.6-15，2007。
- 3) 亀井健史，珠玖隆行：廃石膏ボードから再生した半水石膏を混入したセメント安定処理土の一軸圧縮強さ，地盤工学ジャーナル，Vol.2，No.3，pp.237-244，2007。
- 4) 亀井健史，加藤孝明，珠玖隆行：半水石膏の地盤改良材としての有効利用－廃石膏ボードの再利用－，地盤工学ジャーナル，Vol.2，No.3，pp.245-252，2007。
- 5) 亀井健史，鶴飼恵三，珠玖隆行：廃石膏ボードから再生した半水石膏の地盤改良材としての有効利用，土と基礎，Vol.55，No.10，pp.26-28，2007。
- 6) 蓬萊秀人，亀井健史，小川靖弘，志比利秀：半水石膏生産システムの開発とその地盤工学的意義－廃石膏ボードの再生－，地盤工学ジャーナル，Vol.3，No.2，pp.133-142，2008。
- 7) 亀井健史，小川靖弘，志比利秀：半水石膏と石炭

- 灰を添加したセメント安定処理土の強度変形特性とその内部構造—ハイブリッド型地盤材料の創出—, 地盤工学ジャーナル, Vol.5, No.1, pp.35-43, 2010.
- 8) 亀井健史, 蓬萊秀人: 高炉セメント B 種による半水石膏のフッ素不溶化技術の開発, 地盤工学ジャーナル, Vol.4, No.1, pp.91-98, 2009.
- 9) 亀井健史, 蓬萊秀人, 鶴飼恵三: 半水石膏・石灰灰・高炉セメント B 種を用いた安定処理土中のフッ素・六価クロム・ホウ素の不溶化, 地盤工学ジャーナル, Vol.5, No.3, pp.449-461, 2010.
- 10) 蓬萊秀人, 亀井健史, 松田哲夫, 伊藤哲男, 出口宗治: 半水石膏に含まれるフッ素の不溶化技術, 地盤と建設, Vol.28, No.1, pp.31-38, 2010.
- 11) 亀井健史, 蓬萊秀人: 複合リサイクル材料によるフッ素の不溶化技術, 地盤と建設, Vol.31, No.1, pp.21-28, 2013.
- 12) Kamei, T., Ahmed, A., Horai, H., and Ugai, K., : A novel solidification technique for fluorine-contaminated bassanite using waste materials in ground improvement applications. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, Vol.17, No.2, pp.380-390, 2015.
- 13) 亀井健史, 蓬萊秀人: 複合リサイクル材料による六価クロム・カドミウム・鉛の不溶化, 地盤工学ジャーナル, Vol.12, No.4, pp.397-408, 2017.
- 14) 無機マテリアル学会: セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, pp.417-418, 1996.
- 15) 小川剛: 土壌汚染の現状と今後の課題, 安全工学, Vol.12, No.4, pp.161-167, 2001.
- 16) 福永勲: 土壌・地下水汚染対策の現状と課題, 生活衛生, Vol.47, No.3, pp.155-169, 2003.
- 17) 丸茂克美: 自然由来の重金属に起因する土壌汚染問題への地球科学的アプローチ, 地学雑誌, Vol.116, No.6, pp.877-891, 2007.
- 18) 石原舜三: 砒素鉱物資源の地質学, 資源地質, Vol.61, No.2, pp.138-143, 1996.
- 19) 無機マテリアル学会: セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, pp.121-127, 1996.
- 20) 一般社団法人 石炭エネルギーセンター: 石炭灰全国実態調査報告書 (平成 27 年度実績), pp.5-10, 2017.
- 21) 日本フライアッシュ協会: フライアッシュの品質と性能, <http://www.japan-flyash.com/fquality.html>, (参照 2018.4)
- 22) 鉄鋼スラグ協会: 平成 28 年度鉄鋼スラグ需給の概要, <http://www.slg.jp/pdf/fs-161-01.pdf>, (参照 2018.4)
- 23) 神鋼スラグ製品株式会社: ケイメイト (高炉スラグ微粉末), <http://www.shinko-slag.co.jp/shouhin/keiment.htm>, (参照 2018.4)
- 24) 李琮揆, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機:  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$  系の水和反応におよぼす二水セッコウの影響, 無機マテリアル, Vol.5, May, pp.194-199, 1998.
- 25) 福原実, 後藤誠史, 浅賀喜与志, 大門正機, 近藤連一, 小野吉雄: ラトラカルシウムアルミノフェライト—セッコウ系のエトリンサイト生成期における水和反応速度と鉄の挙動, 窯業協会誌, Vol.88, No.8, pp.435-440, 1980.
- 26) 原島亜弥, 伊藤公久: 高炉スラグとアルカリ性水溶液との反応によるエトリンサイトの生成条件, 鉄と鋼, Vol.101, No.11, pp.8-15, 2015.
- 27) 吉村尚久, 赤井純治: 土壌および堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染—総説—, 地球科学, Vol.57, pp.137-154, 2003.
- 28) 盛岡実, 中村圭介, 三五弘之, 田中智, 町長治, 青山芳夫: カルシウムアルミノフェライト系化合物の水和にともなう六価クロム固定化挙動, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, Vol.12, No.1, pp.3-11, 2005.
- 29) 依田侑也, 茂木淳, 大場陽子, 坂井悦郎, 大門正機: ドロマイト—高炉スラグ微粉系材料の水和と六価クロム固定, 日本セラミック協会, 年会・秋季シンポジウム講演予稿集, p.148, Mar, 2009.
- 30) 松村光夫, 山本朋睦, 上宮成之, 小島紀徳:  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaSO}_4$  水和固化物からの鉛の溶出に及ぼすエトリンサイトおよびモノサルフェイトの生成の影響, 化学工学論文集, Vol.25, No.5, pp.752-757, 1999.
- 31) 中原勝儼: 錯体化学の基礎, 金属表面技術, Vol.29, No.3, pp.150-157, 1978.
- 32) 大瀧仁志: 溶液中のイオンの形と色, 化学と教育, Vol.48, No.6, pp.356-359, 2000.
- 33) 小沼直樹: 地殻の元素存在度, 化学教育, Vol.20, No.3, pp.163-168, 1972.

(2018 年 6 月 18 日 受付)