

未利用資源を利用した重金属固定材料に関する研究

前川明弘*，増山和晃*，村上和美*，湯浅幸久*

Research on Fixation Materials of Heavy Metals using Unused Resource

Akihiro MAEGAWA*, Kazuaki MASUYAMA*, Kazumi MURAKAMI*
and Yukihiisa YUASA*

1. はじめに

平成 15 年に土壤汚染対策法が施行され，工場跡地などの土壤汚染が懸念される土地の再開発においては，汚染の状況を調査する必要があり，汚染が確認された場合には，それらを除去しなければならなくなりました。その結果，重金属，揮発性有機化合物，ダイオキシン類などによる土壤汚染が顕在化し，社会問題にまで発展した。

汚染土壤の処理方法としては，固化・不溶化，遮水封じ込めなどの原位置処理や場外処理である掘削除去などがあり，汚染の程度により種々の工法が採用されている。特に，重金属の固化・不溶化は，比較的簡便かつ低コストで処理できるため，様々な材料を用いた研究開発が積極的に推し進められている。

そこで本研究では，重金属類を発生場所に封じ込める固化・不溶化技術に関する基礎的な取り組みとして，セメント系材料による固化処理または化学的不溶化処理が期待できる材料について検討した。ここでは，固化・不溶化材料がより環境に配慮したものとなるように，各分野から排出される未利用資源や産業廃棄物を用いることとした。

2. 実験方法

2.1 原材料

県内から排出される未利用資源及び産業廃棄物を調査し，基礎物性を調べることで固化・

不溶化材料として利用できる可能性があるものを選定した。上記は，アルミニウム成分の含有量や，水中に懸濁させた時にアルカリ性を示すといった条件の他，その発生量も考慮して行った。

実際に検討した原材料は，コンクリート用骨材の製造工場から排出される砕石粉及び砂利洗浄汚泥，工業用水を供給する過程で排出される浄水場汚泥，解体現場から発生する住宅用外装材の廃材，ガラスカレット，廃石膏ボードで，それぞれ 2, 3 種類ずつを分析・評価した。

本報では，検討した原材料の中から，実用化の可能性が期待できる砕石粉，浄水場汚泥（図 1 参照），住宅用外装材の廃材を，それぞれ 1 サンプルずつ選定した。住宅用外装材の廃材については，発生量が最も多いと予想されるパルプ繊維を含有するものを選定し，実験ではパルプ繊維除去のため 500 で仮焼したものを使用した。使用した原材料の化学組成を表 1 に示す。



図 1 浄水場汚泥の発生状況（天日乾燥の様子）

* 材料技術研究課

表 1 原材料の化学組成 (wt%)

	碎石粉 (105 で乾燥)	浄水場汚泥 (105 で乾燥)	住宅用外装材 の廃材 (500 で仮焼)
Al ₂ O ₃	13.89	37.40	12.32
SiO ₂	53.44	3.02	41.81
CaO	7.15	1.31	30.18
MgO	4.34	0.00	1.05
Fe ₂ O ₃	9.76	5.83	3.65
Na ₂ O	1.87	0.10	0.38
K ₂ O	1.88	0.15	0.58
P ₂ O ₅	0.18	0.25	0.15
TiO ₂	0.97	0.10	0.61
MnO	0.15	1.71	0.06
Ig. loss	5.73	49.80	7.96

2.2 重金属類の固化・不溶化材料

2.2.1 固化材料に関する検討

重金属の固化処理には、一般的に普通ポルトランドセメントや高炉セメントが使用されている。これは、セメント自体が安価であることや処理後の土壌の力学特性が大きく改善できるなどの理由による。

本研究では、セメントの主要構成化合物であるカルシウムアルミネートが水硬性を有し、かつ重金属類の固定化能力に優れるといった最近の報告¹⁻²⁾から、アルミニウム成分を多く含有する浄水場汚泥を原材料にした 12CaO・7Al₂O₃ (以下、C₁₂A₇ とする) の合成を試みた。C₁₂A₇ は、105

で乾燥した浄水場汚泥に特級試薬の水酸化カルシウムを理想的な CaO/Al₂O₃ モル比(以下、C/A とする)である C/A=1.71, 合計 10g となるように添加・混合し、電気炉内で焼成温度 600 ~ 1200 で 1 時間処理することにより作製した。

2.2.2 不溶化材料に関する検討

重金属類の不溶化剤としては、硫化処理剤や還元処理剤などが用いられているが、アルカリを用いて処理した場合には、重金属類のほとんどが水酸化物となり不溶化する。

本研究では、検討内容が基礎的な段階であるため、原材料中のアルカリによる不溶化に関する検討をおこなった。したがって、ここでは水中に懸濁させた時にアルカリ性を示す碎石粉及び住宅用外装材の廃材を使用することとした。

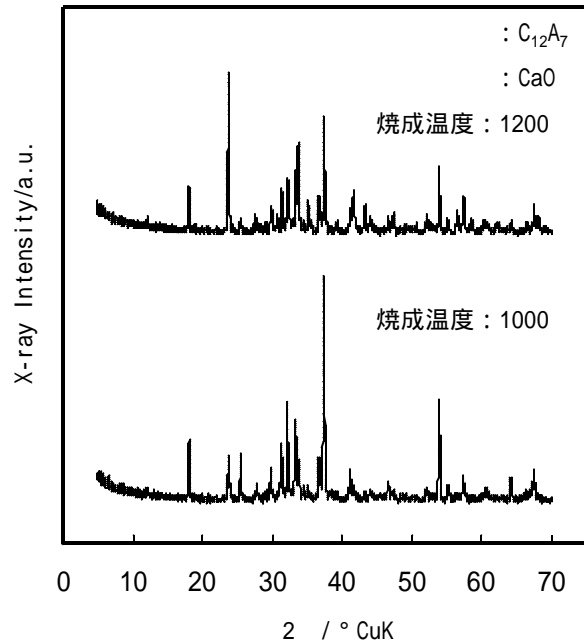


図 2 浄水場汚泥と水酸化カルシウムの焼成物のXRDパターン

上記の使用に際し、碎石粉は 105 , 住宅用の外装材の廃材は含有するパルプを除去するために 500 で 1 時間加熱処理した。

また、重金属類に対する性能評価は、重金属を混合した水溶液中に各材料を投入し、処理前後における濃度の変化を確認することにより行った。

2.3 分析評価

固化・不溶化材料及び得られた焼成物の化学組成分析は、蛍光 X 線分析装置(以下、XRF とする)を使用し、ガラスビード法(JIS R5204 に準拠)により測定した。また、原材料中の主要鉱物などの定性分析は、X 線回折装置(以下、XRD とする)を使用した。

重金属類に対する性能評価は、高周波プラズマ質量分析装置(以下、ICP とする)を用いて、下記の手順により測定した。まず、分析試料 0.4g と各 2ppm に調整した重金属類の混合水溶液を 10ml のガラスバイアルに投入し、1 時間振とう処理した。つぎに、4000rpm で 3 分間遠心分離処理することにより固液分離を行い、得られた上澄み液を 20 倍に希釈した水溶液を測定し、その変化を把握することで評価した。

なお本報では、検討した材料の重金属に対する能力は、材料内部への吸着や不溶化などに起因するものと思われるが、明確に区別して評価する事が困難であるため、全て安定化率として示すこととした。

3. 結果及び考察

3.1 浄水場汚泥を使用した $C_{12}A_7$ の合成

浄水場汚泥と水酸化カルシウムを混合し、600～1200℃で焼成した。その結果、図2に示した焼成温度1000℃以上のXRDパターンには、 $C_{12}A_7$ (Mayenite, ICDD#09-0413) に一致するピークが確認できた。現時点では、作製できる焼成物が少量であるため、強度を正確に把握できていないが、水と反応して硬化することは確認できているため、焼成物には $C_{12}A_7$ が生成したと判断した。ただし同図には、CaO (ICDD #43-1001) のピークも出現しており、本調合が浄水場汚泥と水酸化カルシウムを反応させる最適な調合となっていないことも考えられる。したがって、今後、これらの調合を見直す事で $C_{12}A_7$ の生成量をさらに増加できる可能性は残されている。

また、本報には記載していないが、碎石粉や住宅用外装材の廃材などのアルミニウム成分以外にシリカ成分を多く含有する原材料を用いた場合には、水硬性のない $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (Gehlenite, ICDD #35-0755) が生成し易く、 $C_{12}A_7$ の生成は困難であることを確認している。

以上の結果より、本研究で使用した浄水場汚泥からは、水硬性を有し重金属の固定化が期待できる $C_{12}A_7$ を生成させる事ができた。

3.2 各種材料を用いた重金属類に対する性能評価

本節では、3.1節で合成した焼成温度の異なる2種類の $C_{12}A_7$ と、不溶化材料として検討した碎石粉、住宅用外装材の廃材それぞれ0.4gに、2ppmの濃度に調整した各種重金属溶液を混合し、処理後における濃度を測定することで、重金属の性能評価を行った。評価した重金属の元素は、As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Znとし、実験結果を図3に示す。同図では、測定した各元素の濃度の変化が、評価した材料内部に取り込まれたものか、pHが高くなり不溶化されたものか

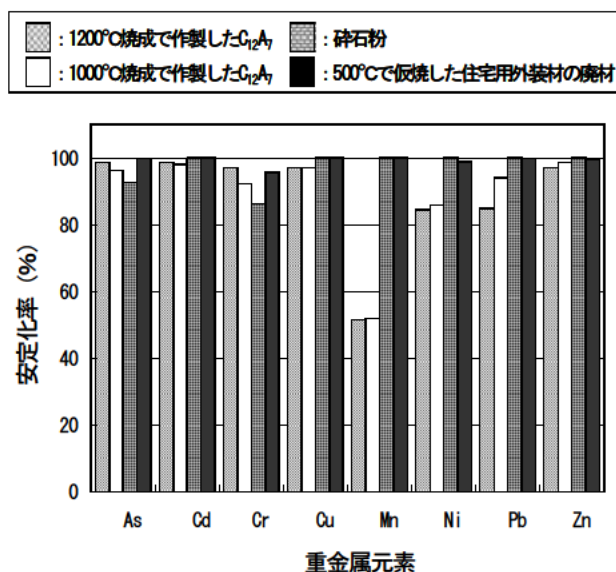


図3 各種材料による重金属の安定化率

明らかとなっていないため、縦軸は安定化率として示した。図3より、 $C_{12}A_7$ は、焼成温度による性能の差は小さく、Mnを除けば、すべてに元素において安定化率80%以上の比較的高い性能を有することが確認できた。上記の結果は、 $C_{12}A_7$ 内部における重金属の固定や、アルカリによる不溶化などが複合的に働いたことに起因していると思われる¹⁾。

また、碎石粉及び住宅用外装材の廃材については、すべての元素に対して高い安定化性能を有することが確認できた。これは、 $C_{12}A_7$ の場合と異なり、ほとんどがアルカリによる不溶化に起因しているものと思われる。

4. まとめ

本研究により、下記の知見が得られた。

- (1) 浄水場汚泥と水酸化カルシウムを混合、焼成することで水硬性のある $C_{12}A_7$ を合成させることが可能である。
- (2) 合成した $C_{12}A_7$ 及び碎石粉、住宅用外装材の廃材は、重金属の安定化能力を有する。

ただし、本研究の結果は、重金属の固化・不溶化処理に関する基礎的な検討段階であるため、今後、長期的な安定性の確認、 $C_{12}A_7$ に関する強度や重金属固定能など、詳細に把握すべき課題が残されている。また、固化・不溶化処理は、

絶対的な浄化技術ではなく重金属の安定化処理であることから、それらの使用先についても慎重に選択する必要がある。

2) 坂井悦郎：“カルシウムアルミネートの水とその利用”。Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan No.14, p184-190, (2007)

参考文献：

1) 盛岡実ほか：“カルシウムアルミネート系化合物の六価クロム固定化挙動に及ぼす硫酸イオンの影響”。Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan No.12, p12-17, (2005)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)