

# 廃石膏ボードとホタテ貝殻を利用したヒ素不溶化処理の研究

不溶化、ヒ素、廃棄物

(株)北日本ソイル総合研究所 正会員○植松えり子  
小口 智久  
正会員 常松 哲

## 1.はじめに

重金属汚染土壌の不溶化処理は、低コスト、簡便な方法であるため広く用いられている。ヒ素の不溶化にはセメントや硫酸鉄が使用されるが、これらは強アルカリ、強酸性を示すため、他の重金属が溶出する恐れがある。我々はヒ酸カルシウムが難溶性であることから、pH が中性の硫酸カルシウムを主成分とする「廃石膏ボード」を新たな不溶化剤として考えた。さらに土壌の pH 緩衝剤として、炭酸カルシウムを主成分とする「ホタテ貝殻」の使用も試みた。このような廃材が利用できると、環境負荷の少ない不溶化剤となる。実際の現場発生土で不溶化を試みたところ、興味深い知見を得たので報告する。

## 2.実験方法

### 2.1 試料、不溶化剤及び溶出試験方法

土壌試料は北海道上川地方の建設工事現場で発生したものである。表 1 に土壌試料の性状を示す。土壌試料はアルカリ性を示し、ヒ素溶出濃度は環境基準の約 5 倍であった。ヒ素は 3 価と 5 価の形態をとるが、3 価のヒ素がほとんど含まれていなかったことから、大部分が 5 価として存在していると予想される。

表 2 に不溶化剤として使用した廃石膏ボードとホタテ貝殻の性状を示す。廃石膏ボードは建築工事等で発生する石膏ボードの切れ端を再生利用し、紙を分離して粉碎したものである。ホタテ貝殻は 400℃ で 5 分間乾燥処理し、粉碎したものである。

溶出試験は土壌 30g (自然含水状態) に対して蒸留水 100ml で行い、その後の工程は環告 46 号に準拠して行った (以下の実験も同様)。ヒ素(T-As)の測定は水素化物発生装置-フレーム原子吸光法で行い、バッファは 10%塩酸、還元剤は 1%水素化ホウ素ナトリウムを用いた。3 価の測定では、バッファは 10%フタル酸水素カリウム、還元剤は 10%水素化ホウ素ナトリウムを用いた<sup>1)</sup>。

表 1 土壌試料の性状

溶出[mg/l]		含有 As <sup>※</sup> [mg/kg]	pH [-]	含水率 [%]
T-As	As(III)			
0.047	0.001	2.5	8.87	23.0

※土壌汚染対策法の含有量分析方法による

### 2.2 実験 1 廃石膏ボードによる不溶化実験

土壌 30g に廃石膏ボード 0~10.0g を段階的に添加した溶出試験を行い pH、As を測定した。比較として硫酸カルシウム (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O、和光純薬工業(株)製特級) でも同様の実験を行った。また、廃石膏ボードを添加した土壌をラップで包んで養生し、7~68 日後に溶出試験を行った。

表 2 廃石膏ボードとホタテ貝殻の性状

	pH [-]	T-As[mg/l]	粒径[mm]
廃石膏ボード	7.08	0.001 未満	3 以下
ホタテ貝殻	9.23	0.001 未満	1.2~2.5

### 2.3 実験 2 pH 変化による廃石膏ボードの不溶化実験

土壌 30g に廃石膏ボードを 0、0.5、5.0g 添加し、1mol/l HCl、0.05mol/l HCl、0.05mol/l NaOH の溶液 100ml で溶出試験を行い pH、As を測定した。さらに廃石膏ボード 5.0g と pH 緩衝剤 1.0、5.0g を混合して添加し、1mol/l HCl 溶液で溶出試験を行った。pH 緩衝剤は炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>、和光純薬工業(株)製特級) 及びホタテ貝殻を使用した。

## 3.結果と考察

### 3.1 実験 1 廃石膏ボードによる不溶化実験

図 1 に廃石膏ボード及び硫酸カルシウムを添加した際のヒ素の溶出挙動を示す。石膏ボード、硫酸カルシウムともに 0.25g 添加することで、ヒ素溶出濃度は環境基準値以下まで低下し、過剰に添加しても溶出濃度は変わらなかった。ヒ素溶出濃度が低下したのは、5 価のヒ素とカルシウムの反応により、

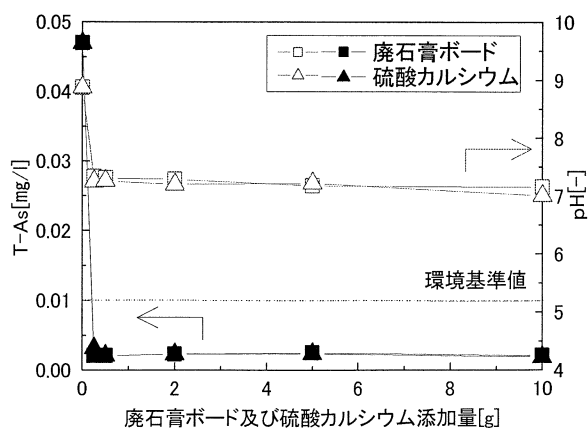
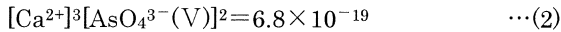
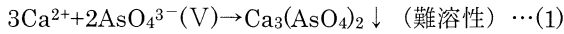


図 1 廃石膏ボード及び硫酸カルシウム添加によるヒ素溶出挙動と pH の変化

難溶性のヒ酸カルシウムが生成したためと考えられる(下式)。

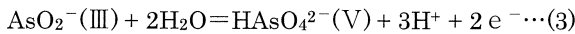


また、pH についても廃石膏ボード及び硫酸カルシウムを 0.25g 添加することで7まで下がり、添加量が増えても中性付近で安定していた。以上の結果から、廃石膏ボードと硫酸カルシウムの効果に差はみられず、廃材である廃石膏ボードも不溶化剤として十分効果があることがわかった。

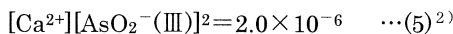
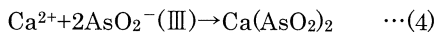
次に効果の安定性を確認するため、廃石膏ボードを添加した土壌についてヒ素溶出濃度と pH の経時変化を調べた(図2)。添加する廃石膏ボードの量に関わらず 68 日経過してもヒ素の溶出濃度に大きな変化はなく、pH も7付近で安定していた。

### 3.2 実験 2 pH 変化による廃石膏ボードの不溶化実験

土壌の pH は外的要因によって変化することが考えられる。そのため、pH が変化した時の効果を確認する必要がある。そこで、土壌試料を pH 変化させた際の廃石膏ボードによる不溶化について実験を行った(図3)。土壌試料からのヒ素溶出濃度は pH 6 ~ 8 で最小値を示し、酸性、アルカリ性が強くなるほど高い値を示している。廃石膏ボードを添加すると、中性からアルカリ性ではヒ素の溶出を抑えることができたが、酸性ではほとんど効果は得られなかった。ヒ素の酸化状態については下式のような関係がある。



中性からアルカリ性ではヒ酸(V)とカルシウムが難溶性の塩を生成するが、pH が低くなると3価の亜ヒ酸が多くなり、亜ヒ酸カルシウムを生成する(4)。しかし、その溶解度積はヒ酸カルシウムに比べて大きい(5)、酸性では廃石膏ボードの効果は得られなかったと考えられる。



以上の結果から、本不溶化処理は pH によって適用範囲が限られることがわかった。

次に、廃石膏ボードに加えて pH 緩衝剤として炭酸カルシウム及びホタテ貝殻を添加した溶出試験を行った。溶出液はヒ素溶出濃度が最高値を示した 1mol/l HCl 溶液を使用した。図4に pH 緩衝剤添加による pH とヒ素の溶出挙動を示す。pH は pH 緩衝剤 1g 添加ではほとんど変化はなかったが、5g 添加することで上昇し、中性に近づいた。ヒ素溶出濃度も pH とともに変化し、5g 添加することで約 1/50 まで低下した。炭酸カルシウムとホタテ貝殻は同様の効果を示し、ホタテ貝殻が pH 緩衝剤として有効であることがわかった。

### 4.まとめ

本研究の結果から、廃石膏ボードがヒ素の不溶化剤として有効であることがわかった。これはヒ素と廃石膏ボード中のカルシウムの反応によって、難溶性のヒ酸カルシウムが生成したためと考えられる。この不溶化の適用範囲は中性からアルカリ性に限られ、酸性では効果は低い。しかし、pH 緩衝剤としてホタテ貝殻を添加することで、廃石膏ボードを使用した不溶化の適用範囲を広げることができる。

### [参考文献]

- 1) 温泉水中ヒ素の形態別分析 島津アプリケーションニュース No.A341 2003
- 2) 亜ヒ酸-2 価金属化合物の溶解度積の測定 山崎秀夫 近畿大学理工学部研究報告第 30 号 p.161~164 1994

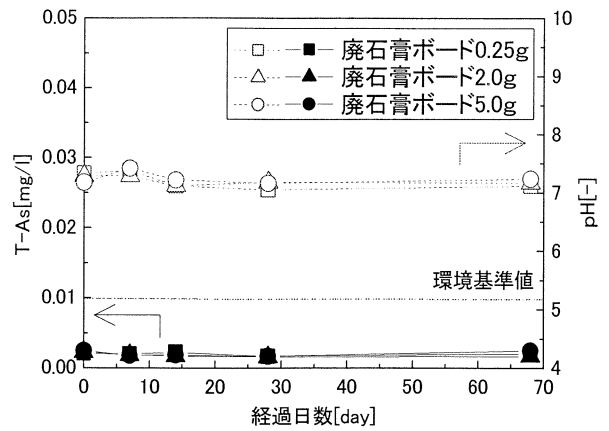


図2 廃石膏ボードおよび硫酸カルシウムによるヒ素溶出濃度と pH の経時変化

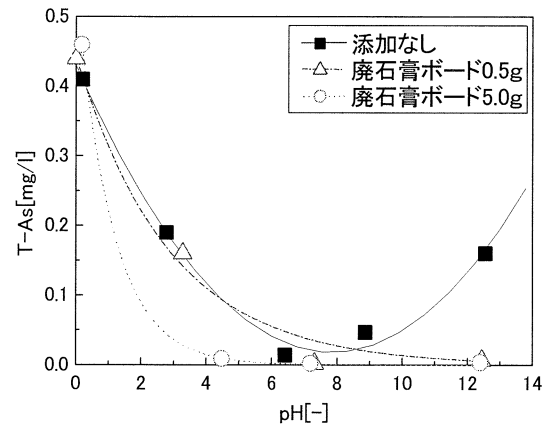


図3 pH 変化によるヒ素の溶出挙動

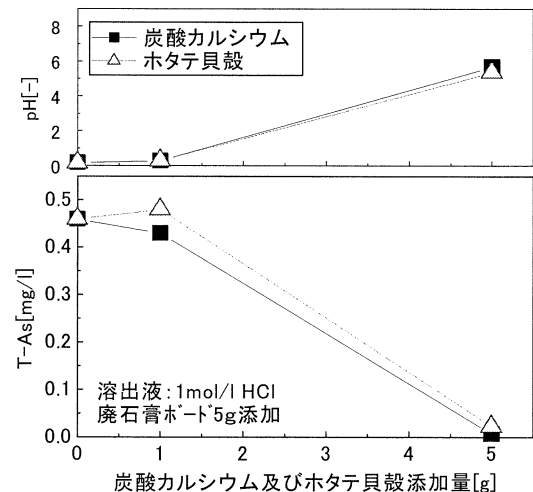


図4 炭酸カルシウム及びホタテ貝殻添加による pH とヒ素の溶出挙動