

酸素と希硫酸による自然由来重金属等含有土の不溶化の検討

A Study of Insolubilization Method of Contaminated Soil with Heavy Metal by Oxygen and Sulfuric Acid

佐藤 毅 伊藤 圭二郎 川端 淳一

要 約

シールド工事などの自然由来の重金属含有土の掘削工事では、重金属等を含む土が大量に発生し、その処分が課題となっている。そのため重金属含有土を低コストで不溶化して再資源化するなど、土木資材として再利用することが社会的に求められている。本報では、酸素と希硫酸添加による砒素および鉛の室内不溶化試験および実機試験を実施した結果について報告する。室内試験では、酸素と希硫酸を用いて pH と酸化還元電位を調整することで泥水中の砒素濃度が環境基準値以下となる結果が得られた。また長期的には土の pH 緩衝作用により元の pH に戻ると考えられるが、不溶化後の土にアルカリを添加して元の pH に戻しても砒素濃度は環境基準値以下となり、再溶出ししないことを確認した。実機試験では、酸素と希硫酸を混合して不溶化対策することで検出限界未満まで処理できている結果が得られ、泥土圧シールドにおいて連続的かつ低コストで不溶化処理できることを確認した。

目 次

- I. はじめに
- II. 砒素の溶出挙動
- III. 酸素と希硫酸による不溶化試験
- IV. 不溶化土のアルカリ溶出試験
- V. 泥土圧シールド現場での不溶化試験
- VI. おわりに

I. はじめに

自然由来の重金属含有土の掘削工事では、重金属等を含む土が大量に発生している。セメント工場への搬出や海面埋立てといった従来の処分方法では処分コストが高いことや受け入れ容量がひっ迫していることが課題となっている。また、近年は重金属含有土に含まれる重金属等を不溶化して土木資材として再利用することが社会的に求められているが、既存の不溶化剤では薬剤コストが高いという課題がある。こうした背景から、自然由来の重金属等で問題となることが多い砒素と鉛に対して、空気中の酸素と希硫酸を用いて低コストで不溶化する技術を開発したので、室内試験および実機で行った試験結果について報告する。

II. 砒素の溶出挙動

Fig.1 に砒素と鉄の pH と Eh による存在形態の変化を示す。pH が中性付近で酸化還元電位が比較的高いときには、砒素は 5 価の砒酸イオン (HAsO_4^{2-}) として存在して水酸化鉄(III)に吸着しているが、

Fig.1 中の矢印で示すように水酸化鉄(III)が還元されると、鉄は鉄(II)イオンへと変化して水に溶解するため、それに伴って水酸化鉄(III)へ吸着していた砒酸イオンも溶出する。また、砒酸イオンは還元されると溶出しやすい 3 価の亜砒酸イオン (H_3AsO_3) へと変化するため、水酸化鉄(III)が存在していても吸着量は減少する。よって還元条件下では砒素が溶出しやすく、酸化条件下では水酸化鉄が砒酸イオンを吸着するため、砒素の溶出が抑制されることが知られている^{1),2)}。

また、鉛も砒酸イオンと同じように水酸化鉄の表面に吸着されることが知られており³⁾、砒酸イオンと同様に還元条件下では溶出しやすく、

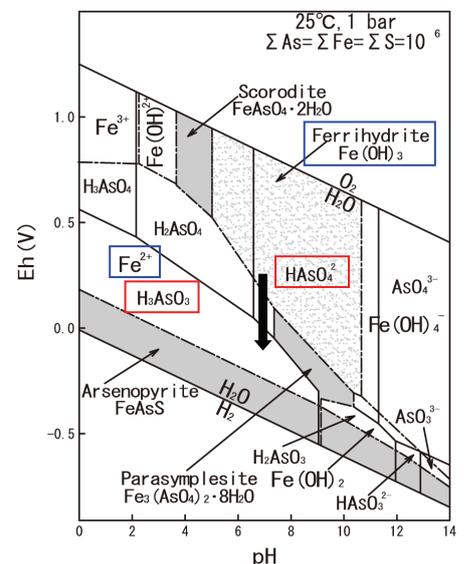


Fig.1 砒素と鉄の存在形態の変化²⁾に加筆
(Eh-pH Diagram for As-Fe-S-O-H System)

キーワード: 重金属, 土壌汚染, 不溶化, シールド

Keywords: heavy metal, soil contamination, insolubilization, shield tunneling method

酸化条件下では水酸化鉄へ吸着されるため溶出が抑制されると考えられる。

さらに、水酸化鉄(III)への砒素の吸着量は pH に依存することが知られている。Fig.2 は水酸化鉄(III)鉱物に対する 5 価の砒素の吸着量と pH の関係を示す。pH7 以上では pH が高くなると砒素吸着量が急激に減少しており、pH3~7 の間では pH が低いほど砒素吸着量がわずかに増加する傾向がある。

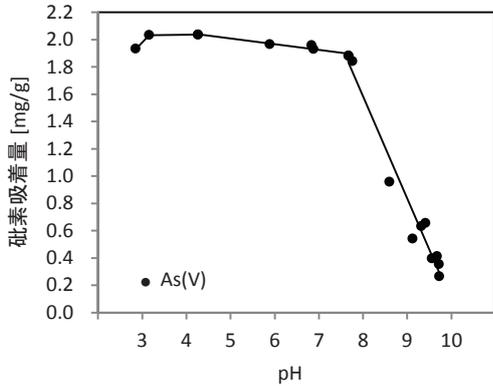


Fig.2 水酸化鉄(III)鉱物に対する砒素吸着量の pH 依存性 5) より一部引用
(Effect of pH on Arsenate Adsorption)

Ⅲ. 酸素と希硫酸による不溶化試験

1. 試験方法

砒素や鉛の溶出挙動が酸化還元電位や pH に依存することを利用して、土に含まれる鉄(II)イオンを酸素で酸化して水酸化鉄(III)を生成させて砒素や鉛を不溶化することを検討した。酸素と希硫酸の添加による砒素および鉛の不溶化効果を確認するための室内試験を実施した。また、pH を 7 以下に調整することで砒素が水酸化鉄へ吸着しやすくなると考えられるため、希硫酸による pH 調整を行った。

使用した試料は、沖積粘土層および土丹層から採取した砒素を含む土と、笠岡粘土と塩化鉛を混合して作製した土の 3 種類である。Fig.3 に試験手順を示す。試験では均質に空気中の酸素と接触

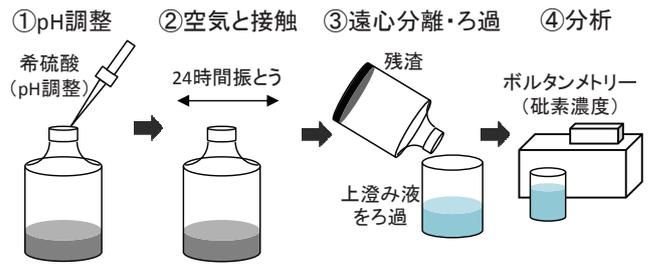


Fig.3 酸素と希硫酸による不溶化試験手順
(Schematic of Insolubilization Test)

させるため、含水比 200%に調整した泥水を作製して試験を行った。砒素の試験では砒素含有土と蒸留水を混合して砒素含有泥水を作製し、鉛の試験では笠岡粘土と塩化鉛、蒸留水を混合して模擬的に鉛含有泥水を作製した。次に希硫酸を添加して pH を調整し、24 時間振とう後、固液を分離してろ液中の砒素または鉛の濃度と pH を全てのケースで分析した。pH 調整値をパラメータとしており、無調整のケースと、4~6 に調整するケースを実施した。また、Table 1 に示す CASE1-1 と CASE1-3 では鉄(全鉄)濃度の分析を行った。

2. 酸素と希硫酸による不溶化試験結果

Table 1 に不溶化試験結果を示す。CASE1 と CASE4 が沖積粘土および土丹の pH 無調整のケースであり、24 時間振とう前も振とう後も環境基準値 0.01 mg/L を超過する結果となった。24 時間振とう後には、いずれのケースも初期値を下回っており、希硫酸で pH 調整することでより低い値となっている。沖積粘土では pH を 6.0、または 5.0 にすると環境基準値以下となる結果であり、土丹層では pH を 4.0 にすると環境基準値以下となる結果となった。

pH については、希硫酸で酸性に調整したケースでも 24 時間振とう後には土の緩衝作用によって中性に近づく傾向となった。CASE1-8 が塩化鉛を混合した笠岡粘土の調整なしのケースであり、24 時間振とう前も振とう後も環境基準値 0.01mg/L を超過していたが、pH5.0 のケースでは 24 時間振とう後に基準値以下となった。pH については 24 時間振とう後に中性に近づく傾向となった。

Fig.4 に CASE 1-1 と CASE 1-3 で分析したろ液中の鉄濃度の分

Table 1 砒素の不溶化試験結果
(Results of Insolubilization Test)

試験ケース	重金属の種類	試料	pH 調整値 [-]	pH 調整直後 重金属濃度 [mg/L]	24 時間振とう後		環境基準値 [mg/L]		
					pH [-]	重金属濃度 [mg/L]			
CASE 1-1	砒素	沖積粘土層	8.0(無調整)	0.030	7.7	0.025	0.01		
CASE 1-2			6.0	0.033	6.9	0.008			
CASE 1-3			5.0	0.030	6.4	<0.006			
CASE 1-4		土丹	8.9(無調整)	0.081	8.3	0.040			
CASE 1-5			6.0	0.022	7.0	0.021			
CASE 1-6			5.0	0.016	6.9	0.011			
CASE 1-7			4.0	0.028	5.4	<0.006			
CASE 1-8		鉛	笠岡粘土 +塩化鉛	9.0(無調整)	0.100	8.8		0.075	0.01
CASE 1-9				5.0	0.054	6.7		0.005	

析結果を示す。CASE 1-1 の pH 無調整のケースでは泥水作成直後、24 時間振とう後いずれも鉄濃度は低くなっている。一方 CASE 1-3 の pH5 のケースでは、pH 調整直後に一度鉄濃度が高くなって 24 時間振とう後に低くなる結果となり、このことから希硫酸を添加することで一度鉄イオンが溶出し、その後沈殿したと考えられる。この鉄イオンの溶出と沈殿が、砒素や鉛の不溶化に寄与していると考えられる。

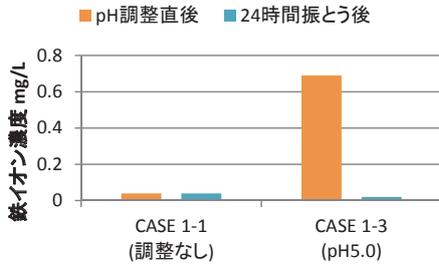


Fig.4 鉄イオン濃度分析結果
(Results of Iron Concentration Analysis)

IV. 不溶化土のアルカリ溶出試験

1. 試験方法

前節の酸素と希硫酸による不溶化試験で使用した泥水を用いて、水酸化ナトリウム水溶液添加による砒素の溶出試験を行った。Fig.5 に試験手順を示す。不溶化後の泥水に希硫酸と水酸化ナトリウム水溶液を添加して所定の pH に調整し、固液を分離してろ液中の重金属濃度と pH を分析した。

Table 2 に試験ケースを示す。用いた試料は、前節の酸素と希硫酸による不溶化試験の CASE 1-3 と CASE 1-7 の不溶化後の土である。水酸化ナトリウム水溶液添加後の pH をパラメータとして行った。CASE 2-1 は沖積粘土の pH 初期値である 8.0 に調整しており、CASE 2-6 は土丹の pH 初期値である 9.0 に調整した試験ケースである。

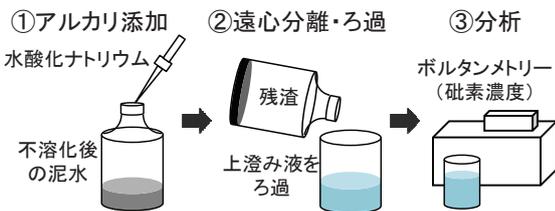


Fig.5 不溶化土のアルカリ溶出試験手順
(Schematic of Leaching Test Using Alkaline Solution)

2. 不溶化後の土を用いたアルカリ溶出試験結果

Table 2 に不溶化後の土を用いたアルカリ溶出試験結果を示す。沖積粘土は pH 初期値である 8.0 としても砒素は溶出しなかった。pH9.0 では溶出量が環境基準値を超過し、pH10.8 とすると、沖積粘土の砒素濃度の初期値である 0.03mg/L と同等となる結果となった。

土丹は pH7.0, 8.0 のいずれも砒素は溶出せず、土丹の pH 初期値

Table 2 不溶化土のアルカリ溶出試験結果
(Results of Leaching Test Using Alkaline Solution)

試験ケース	試料	アルカリ添加後の泥水 pH	砒素濃度
		[-]	[mg/L]
CASE 1-3	沖積粘土 [CASE 1-3 不溶化後の土]	6.4(無添加)	<0.006
CASE 2-1		8.0 (沖積粘土初期 pH)	<0.006
CASE 2-2		9.0	0.013
CASE 2-3		10.8	0.033
CASE 1-7	土丹 [CASE 1-7 不溶化後の土]	5.4(無添加)	<0.006
CASE 2-4		7.0	<0.006
CASE 2-5		8.0	<0.006
CASE 2-6		9.0 (土丹初期 pH)	0.008

である 9.0 としても溶出量は環境基準値未満となった。

これらの結果から、仮に土の緩衝作用で長期的には pH が初期値に戻ったとしても、砒素は溶出せずに不溶化されている結果が得られた。よって、希硫酸で pH を酸性に調整したことは、水酸化鉄へ砒素を吸着しやすくしただけではなく、Table 2 に示した鉄イオンの溶解と沈殿により、砒素の不溶化に寄与していると考えられる。

Fig.6 に、以上の試験結果から考えられる不溶化メカニズムの模式図を示す。希硫酸の添加によって鉄成分を含有する鉱物等から鉄イオンが溶出し、次に酸素と接触することで鉄イオンは酸化されて水酸化鉄を生成して沈殿する。水酸化鉄を生成するときに砒素と強く結びつくことで、砒素を不溶化することができると考えられる。

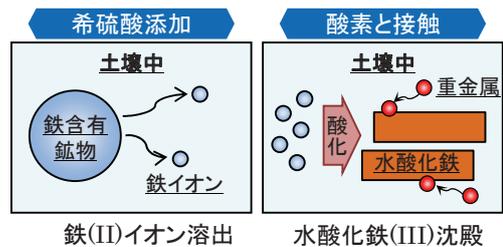


Fig.6 不溶化メカニズムの模式図
(Schematic of Insolubilization Mechanism)

V. 泥土圧シールド現場での不溶化試験

本技術を用いて、シールド工事で発生する土の砒素の不溶化試験を行った。酸素は加泥ラインを利用して水に酸素を溶かし、切羽で土と混合・攪拌した。希硫酸は、腐食の問題もあることから土砂ピット手前の土砂圧送管内で混合した。また、希硫酸については濁水処理で使用しているものを使用した。

Table 3 に処理条件および土砂ピットの土を分析した結果を示す。不溶化対策がない条件では砒素の溶出量が環境基準値を超えているが、酸素水・希硫酸添加の条件では砒素の溶出量は検出下限値未満

Table 3 鉄イオン濃度分析結果
(Results of Iron Concentration Analysis)

処理量 [m ³]	処理条件	砒素の土壤溶出 試験結果 [mg/L]	pH
27	不溶化対策 なし	0.041	9.5
54		0.036	9.6
81		0.013	9.4
108		0.015	8.4
134		0.034	9.5
161		0.027	8.8
188	酸素・希硫酸 添加	< 0.005	6.0
215		< 0.005	6.0
242		< 0.005	6.1
269	不溶化対策 なし	0.040	9.3
296		0.041	9.1
		環境基準値:0.01	

となり、不溶化効果が確認された。この結果から、泥土圧シールドの設備を利用して新たなスペースを占有することなく、砒素を連続して不溶化できることが分かった。

VI. おわりに

酸素と希硫酸を用いた砒素および鉛の不溶化技術について、室内試験および実機試験を行った。自然由来の砒素および鉛を含有する土を用いた室内試験では、酸素と希硫酸を用いることで泥水中の砒素濃度が環境基準値以下となる結果が得られた。また、不溶化後の土にアルカリを添加して pH を土の元の pH に戻しても、砒素は環境基準値以下である結果となった。希硫酸添加により土に含まれる

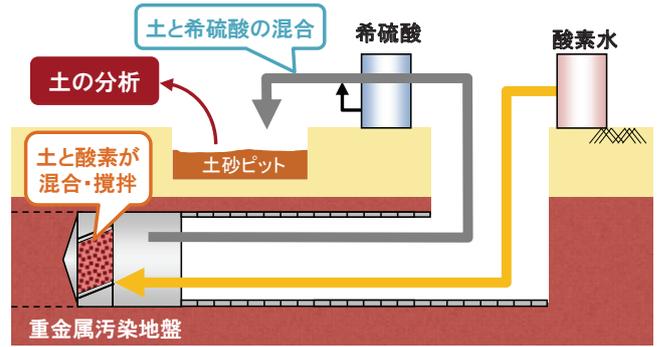


Fig.7 シールド工事プラントの全体模式図
(Schematic Diagram of Shield Construction Plant)

鉄が一旦溶出して、再度沈殿したことが確認されており、鉄の再沈殿に伴って不可逆的に不溶化されたと考えられる。

泥土圧シールド工事にて現場で行った不溶化試験では、不溶化対策をしない場合は砒素濃度が基準値を超過していたが、酸素と希硫酸を混合することで検出限界未満まで処理できている結果が得られた。このことから、泥土圧シールドにおいて連続的かつ低コストで不溶化処理することが可能であることが確かめられた。

参考文献

- 1) 奥村興平；自然起源の重金属等による環境への影響と対策，地学雑誌，116(6)，2007，pp.892-905.
- 2) 島田允堯；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.29，2009.
- 3) 木村進一；化学的風化に伴う微量・希土類元素の挙動 男鹿半島，女川層堆積岩の例，応用地質，第40巻第5号，1999，pp.281-294.
- 4) 和田信一郎；土壤中における重金属類の動態，地球環境，Vol.15 No.1，2010，pp.15-21.
- 5) Le Zeng；Arsenic Adsorption from Aqueous Solutions on an Fe(III)-Si Binary Oxide Adsorbent，Water Qual. Res. J. Canada，Volume 39, No. 3，2004，pp.267-275.

A Study of Insolubilization Method of Contaminated Soil with Heavy Metal by Oxygen and Sulfuric Acid

Takeshi Satoh, Keijirou Ito and Junichi Kawabata

A large amount of heavy metals contaminated soil occurs during excavation under construction heavy metals contaminated ground. Therefore, recently it is important to insolubilize the heavy metal contaminated soil and to reuse the insolubilized soil as construction materials. In this paper, the authors carried out insolubilization tests of arsenic and lead by oxygen and diluted sulfuric acid in the laboratory and in the field. As a result, in the laboratory test, arsenic and lead concentration in the mud was equal to or less than the environmental standard value by the use of oxygen and diluted sulfuric acid, and even though an alkali is added to adjust the pH to the original pH of soil, arsenic concentration was equal to or less than the environmental standard value. In the field test, arsenic concentration in the mud was equal to or less than the environmental standard value, and it was confirmed that it was possible to continuously process of insolubilization.