

VII-74

低温加熱による水銀汚染土壤の浄化に関する研究

大成建設 技術開発第二部 正会員 早坂 広江
同 技術研究所 正会員 檜垣 貫司
同 技術開発第二部 正会員 松山 明人

1. はじめに 近年、水銀による土壤汚染は年々現在化しており、その対策として主体となっているのが、水銀および水銀化合物を土中で安定性の高い「硫化水銀」に変化させる、不溶化処理（封じ込め）である¹⁾。しかし、処理した土壤は管理が義務づけられ、一般の土壤とは異なり使用範囲が限られてしまうという問題がある。本研究では、水銀化合物のなかでも化学的に最も安定であるといわれる赤色硫化水銀を用いて、土壤とともに低温度で加熱し土中からの除去を試みた。

2. 実験方法

2-1 実験装置 図-1に実験装置を示す。マッフル炉内に土壤加熱槽（ステンレス製）を設け、供試土壤を投入し加熱を行った。加熱温度は炉内に設けた温度センサーで調節し、ライン内圧力・ガス流量は一定にした。蒸発した水銀蒸気は、2本連結した水銀吸収液（1%過マンガン酸カリウム硫酸酸性溶液）および、水銀吸着用活性炭を充填した吸着コラムを設置して回収した。

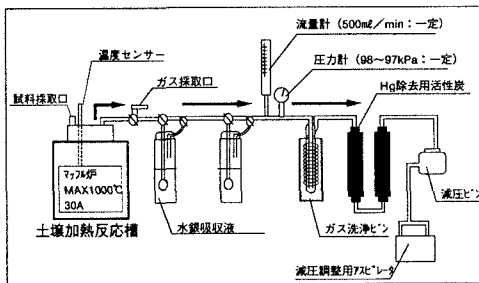


図-1 加熱実験装置図

2-2 供試物質 土壤は豊浦産標準砂（以降標準砂と称す）、火山灰質粘性土（川崎市生田地先以降多摩ロームと称す）、ケイ砂、ガラスビーズを用いた。水銀化合物は赤色硫化水銀（以降硫化水銀と称す 昇華点583.5℃²⁾）を用いた。

2-3 模擬土壤の作成 濃度の均一性を保つため、はじめに供試土壤約100gに赤色硫化水銀を加えよく混合して10000mg-Hg/kg濃度の土壤を作成

した。さらに、これを一定量採取して供試土壤中に4分法を用いて混合し所定の濃度に調整後、模擬土壤として実験に供した。

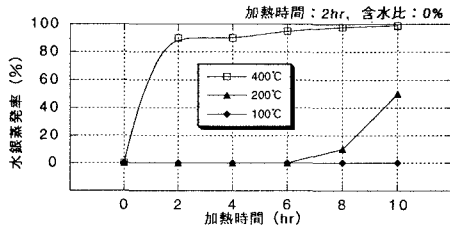
2-4 評価方法 模擬土壤作成時および加熱後にそれぞれ3点（1点約15g）づつ土壤を採取して水銀量を求めた。この値を模擬土壤中の初期濃度および加熱後濃度とし、水銀の蒸発率を求めた。土壤中水銀の分析は、過塩素酸-硝酸-硫酸による赤木法³⁾を用いて前処理をした後、水銀の還元気化法によるフレイムレス原子吸光光度法により測定した。

3. 硫化水銀の温度別・土壤種別加熱蒸発特性 土壤中の硫化水銀の加熱による安定性を調べるため、加熱温度と土壤の種類を変えた加熱試験を行った。実験条件を表-1に、結果を図-2、図-3に示す。

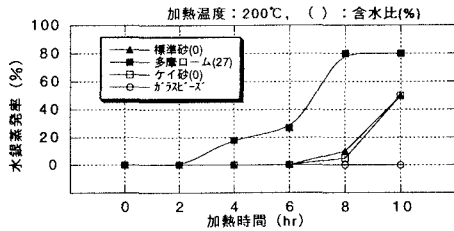
表-1 実験条件

	加熱温度(℃)	供試土壤	水銀濃度	加熱時間
温度別加熱試験	100 200 400	標準砂 (1kg)	20 mg-Hg/kg	10hr
土壤種別加熱試験	200	標準砂 多摩ローム ケイ砂 ガラスビーズ (各1kg)		

硫化水銀は、加熱温度を変えた場合100℃の加熱では10時間加熱しても蒸発は起こらないが、200℃では6時間で蒸発を開始し、10時間経過で50%、400℃の加熱では2時間で90%以上蒸発し、昇華点よりもかなり低温度で蒸発がおこった。また、土壤の種類を変えて200℃で加熱した場合、ガラスビーズを用いたものは10時間経過しても蒸発が認められなかったが、多摩ロームでは2時間で蒸発が始まり、10時間経過後では80%の蒸発率となった。標準砂、ケイ砂では6時間経過後蒸発を開始した。硫化水銀の蒸発速度は、土壤の種類により違いが認められた。



図一 2 加熱温度別水銀蒸発経時変化



図一 3 土壌種別水銀蒸発経時変化

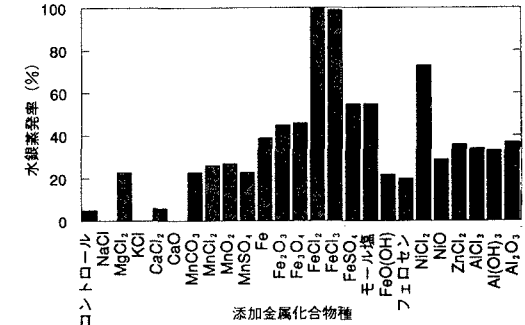
4. 土壤中硫化水銀の蒸発率向上の検討

4-1 実験内容 3. の実験で、200℃で加熱した標準砂は、砂が加熱によって赤変するにつれて水銀の蒸発率が向上する現象がみられた。また、加熱前後の砂の分析により、酸化鉄が生成していることがわかった。このことから、硫化水銀の加熱蒸発には、土壌の化学変化が関与するものと考えた。そこで、硫化水銀の加熱蒸発率を向上させるため、土壌構成金属を中心に種々の金属化合物を標準砂に添加し、200℃で加熱した場合の蒸発率の変化を調べた。実験条件を表一2に示す。供試土壌は標準砂を用い、各金属化合物を添加した模擬土壌をよく攪拌した。攪拌後、それぞれ10gづつ磁製するつばにいれ、200℃の加熱槽内で2時間加熱した。

表一 2 実験条件

加熱温度	200℃	水銀濃度	2000 mg-Hg/kg
供試土壌	標準砂 (10g)	加熱時間	2hr
添加金属 化合物	金属種	アルカリ金属 アルカリ土類金属 遷移金属等	
	化合物形態	酸化物 塩化物 硫化物	
	添加濃度	各金属元素として0.01mol (水銀1molに対してモル比で100倍量)	

4-2 実験結果 各種金属化合物と硫化水銀の蒸発率を図一4に示す。200℃の加熱では、塩化第一鉄および塩化第二鉄の2つが他の金属化合物と比較して最も硫化水銀の蒸発を促進し、加熱後2時間で水銀はほぼ全量蒸発した。また、塩化第一ニッケルも効果があったが、これはニッケルが鉄と化学的性質が似ていることから（ニッケルは鉄と同様周期表で第8族の遷移元素である）同様の効果を示したものと考えられる。同じ遷移元素であるマンガン、亜鉛については、若干の効果は認められたものの何れも蒸発率で20%～40%であった。鉄、ニッケルとも塩化物形態での効果が高かったが、塩化ナトリウムや塩化マグネシウムなどの典型元素の塩化物では効果が認められなかった。このことから、水銀の蒸発には鉄やニッケルの遷移金属元素の存在およびその存在下での塩素の影響が大きく関与していると考えられる。



図一 4 各種金属化合物と硫化水銀蒸発率

5. まとめ 硫化水銀を土壌と混合して加熱することにより、その化合物のもつ昇華点よりも低い温度で土中より蒸発させ除去することができた。蒸発率は加熱温度に比して高くなり、土壌の種類により、蒸発率や蒸発速度に違いが認められた。また、200℃で硫化水銀の蒸発を促進させる因子として、24種類の金属化合物を混合して加熱した結果、鉄およびニッケル化合物の添加が効果的であった。なかでも、塩化鉄が特異的に蒸発を促進した。今後は、塩化鉄についてその添加量の違いや土壌の種類による影響、加熱温度による蒸発率の変化などさらに詳しく調べていき、塩化鉄が硫化水銀の蒸発にどのように作用するのか、そのメカニズムについての解明を行う。

6. 参考文献

- 1) 公害研究対策センター：土壌対策ハンドブック，pp.109-139
- 2) 日本化学会編：水銀，p. 4
- 3) Hirokatsu Akagi, Hajime Nishimura: SPECIATION OF MERCURY IN THE ENVIRONMENT, Advances in Mercury Toxicology, pp.53-78