

VII-295

低温加熱による水銀汚染土壌の浄化に関する研究（その2）

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

前回の報告（その1）では、水銀模擬汚染土壌を低温で蒸発させるための反応促進剤として、種々の金属化合物を添加して200℃で加熱した結果、塩化鉄（塩化第一鉄および塩化第二鉄）を混合した土壌の除去効果が高いことを報告した¹⁾。今回は、塩化第一鉄（ FeCl_2 ）を用いて、添加量の違いや加熱温度による水銀除去率の変化、および塩化鉄と水銀の加熱反応について実験を試みた結果、知見が得られたので報告する。

2 実験方法

実験に用いた加熱実験系は前報とほぼ同様であるが、水銀の全体収支を測定するため、水銀の排気ガスを捕集できるように2連のガス捕集瓶を設けた。また、土壌への加熱温度の不均一な分布を防ぐために、前回の加熱反応炉に変えて、横型で少量の土壌でも実験可能である管状型の加熱炉を用いた。図-1に全体図を示す。

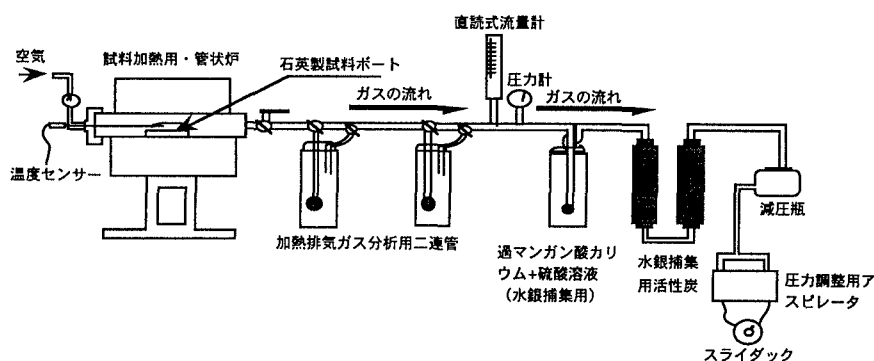


図-1 加熱実験装置全体図

- 2-1（運転条件）加熱温度；200℃，300℃ 空気流量；500ml～600ml（一定） 圧力；95～97kpa（一定）
- 2-2（供試土壌）ケイ砂8号（山口県豊浦産）
- 2-3（試薬）供試水銀は赤色硫化水銀（ α - HgS ）、塩化鉄は無水の塩化第一鉄（以降塩化鉄と呼ぶ）を用いた。硫化水銀、塩化鉄、および分析等に使用した試薬は、前回と同じもの（関東化学製，特級）を使用した。
- 2-4（実験方法）ケイ砂5.0gに硫化水銀を0.012g混合して模擬汚染土壌（濃度；2,000mg/kg 乾土）を作成した。塩化鉄は、水銀のmol量（ 5×10^{-5} mol）に対して等倍mol量（実際量0.012g），10倍mol量（0.126g），100倍mol量（1.26g）混合した。
- 2-5（水銀定量方法）試料一定量（0.2～0.5g）を、赤木法²⁾（過塩素酸+硝酸溶液2ml，硫酸5ml，蒸留水1ml添加後、約230℃のホットプレート上で20分間加熱分解）による前処理を行い、冷原子吸光分析により総水銀濃度を測定した。
- 2-6（水銀同定方法）加熱実験系内に析出した結晶を、両面テープに結晶を付着採取した。採取後、テープをガラス製円形サンプル台に接着し、XRD測定装置（マックスサイエンス社製M18XHF22型）により同定した。

キーワード 塩化鉄 硫化水銀 塩化水銀 加熱除去

連絡先 〒169 東京都新宿区百人町3-25-1 サンケンビル TEL 03-5386-7568 FAX 03-5386-7578

3 結果及び考察

3-1 塩化鉄の添加量と加熱温度による除去率の変化

塩化鉄を混合して加熱した模擬汚染土壌の、加熱時間と除去率の関係を図-2(加熱温度 200℃)、図-3(加熱温度 300℃)に示す。加熱温度が 200℃に比べ 300℃の方が除去率が良く温度が高い方が効果があることがわかる。また、塩化鉄の添加量は 200℃では添加量が増加するほど加熱時間とともに除去率が向上した。

しかし、300℃では比較的短時間で除去効果が得られ、200℃に比べ添加量による効果の影響もみられなかった。また、加熱温度が高く、添加量が多いほど、つまり除去率の高いものほど加熱後の土壌は濃厚な赤色となった。塩化鉄は空气中で加熱した場合、約 200℃を境として酸化鉄(α - Fe_2O_3)に変性すると報告されている³⁾ことから、この色調の変化は、酸化鉄の生成であると思われる。前述の 300℃では添加量による除去効果の差が顕著にみられなかった結果と併せると、塩化鉄の添加による水銀除去効果は、加熱温度に依存し、塩化鉄が酸化鉄に変性することに影響を受けているものと考えられる。

3-2 蒸発水銀成分の同定

実験の際、加熱後の反応管内部において白色針状結晶が析出した。この針状結晶は可溶性であり、X線による同定の結果、塩化第二水銀(HgCl_2)であることが確認された。X線回折結果を図-4に示す。

さらに、蒸発した土壌中の硫化水銀がどの程度塩化第二水銀に変化しているかを調べるため、加熱前の硫化水銀量と生成した塩化第二水銀量を測定して、塩化水銀としての回収量を求めた。塩化鉄を添加した模擬汚染土壌を 300℃で加熱し、蒸発した水銀を蒸留水中に取り込んだ。さらに、加熱後の管状炉内や各接続部のガラス管などの実験系を蒸留水で全て洗浄して、内壁に付着していると思われる可溶性水銀を水溶液として取り出し、洗液と前述の蒸留水中の水銀量を測定した。測定値の結果を表-1に示す。その結果、初期水銀量のおよそ 88%が洗液中に存在、つまり可溶性の水銀に変化していた。よって、本処理方法で除去された水銀の大半は、塩化第二水銀の形態となるものと考えられる。

4 まとめ

塩化鉄添加による水銀模擬汚染土壌の加熱除去効果は加熱温度に大きく依存し、温度が高いと除去率も高くなり反応速度も急激に加速した。添加量は 200℃で加熱した場合と比べて 300℃加熱が少量で高い効果を得ることができた。塩化鉄は空气中で加熱した場合、二価の鉄が酸化されて三価の酸化鉄になることから、本反応は、塩化鉄の加熱変性に伴う酸化還元反応と密接な関係があるものとみられる。また、本反応により除去された硫化水銀は、塩化鉄との反応により可溶性の塩化第二水銀となることがわかった。

参考文献 1) 早坂広江, 檜垣貫司, 松山明人; 低温加熱による水銀汚染土壌の浄化処理に関する研究; 第 51 回土木学会年次講演会要旨, pp.148-149 (1992)

2) Hirokatsu Akagi, Hajime Nishimura: SPRECIATION OF MERCURY IN THE ENVIRONMENT, Advances in Mercury Toxicology, pp.53-63 (1991)

3) 化学大辞典編集委員会: 化学大辞典, p.528 (1964)

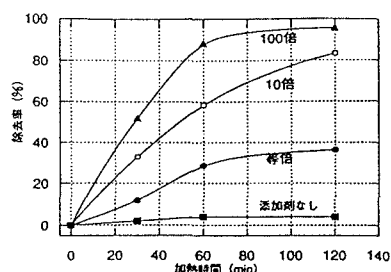


図-2 添加量と除去率の関係 (200℃)

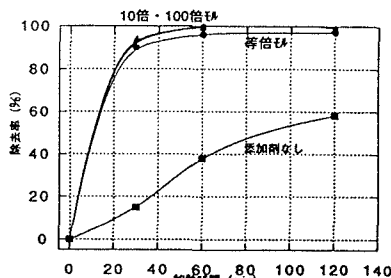


図-3 添加量と除去率の関係 (300℃)

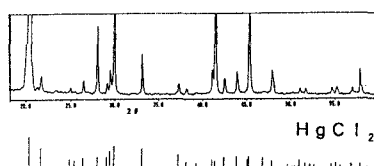


図-4 X線回折結果

表-1 塩化水銀回収率(平均値)

初期水銀量	10.3mg-Hg (硫化水銀12mg)	
①洗液中の水銀量	0.5mg-Hg	(①+②)
②蒸留水中水銀量	8.6mg-Hg	9.1mg-Hg
塩化水銀回収率	88.3%	