

Ⅶ-23

飽和帯内の黄鉄鉱からの鉄および硫酸の
溶出挙動とそのモデル化

(財)電力中央研究所 正会員 五十嵐 敏文
法政大学 大学院 井筒 崇文
法政大学 工学部 正会員 岡 泰道

1. はじめに 我が国では酸性河川と呼ばれている河川が存在することが知られている。そのような河川が生じる原因の一つに硫化物の酸化がある。硫化物は空気および水に接触すると酸化して硫酸を生じるため酸性水が発生するのである。特に黄鉄鉱(FeS_2)は堆積岩地帯や変質帯でよく認められる鉱物である。そのため、図1に模式的に示すように、黄鉄鉱が含まれている変質帯などで、土木工事による掘削、造成が行われることに伴い酸性水が発生したり、酸性水の影響により法面が侵食される事例が近年報告されるようになった^{1) 2)}。したがって、黄鉄鉱の酸化に伴う酸性水の影響を事前に予測し、評価することは重要な課題である。しかしながら、黄鉄鉱の酸化に伴う酸性水の溶出挙動はあまり明らかにされていないのが現状である。そこで本研究では、室内試験により黄鉄鉱からの鉄および硫酸の溶出挙動を把握し、溶出モデルを提案した。

2. 黄鉄鉱試料とその性状 本研究で使った黄鉄鉱試料は愛知県東栄町振草鉱山産黄鉄鉱、静岡県松崎町日東鉱山産黄鉄鉱および若干の黄鉄鉱の含有が認められた凝灰岩試料の3種類である。すべての試料は粒径が2 mm以下となるように粉碎し、日東鉱山産試料のみ粒径の調整を行った。表1に各試料の物理的性状を示す。

3. 溶出試験方法 バッチ法により試料からの鉄および硫黄の溶出挙動を検討した。図2にバッチ溶出試験模式図を示す。

まず純水を十分曝気し、溶存酸素飽和純水を作製した後、ビーカーにその溶液を移しマグネチックスターラで約300 rpmの速度で攪拌する。そして、乾燥試料を投入した時点を試験開始とした。試験開始後、黄鉄鉱の酸化還元反応に関与すると考えられるpH、電気伝導度(EC)、酸化還元電位(Eh)、溶存酸素濃度(DO)、水温の経時変化を測定した。また、定期的に試料水を採取してICP-AESによる鉄および硫黄の分析も行った。試験条件は表2に示すように試料、固液比、溶存酸素濃度および試験期間別に13通り行った。

キーワード：黄鉄鉱、酸化還元反応、バッチ法、溶出、酸性化

連絡先：〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646 TEL: 0471-82-1181 FAX: 0471-82-5934

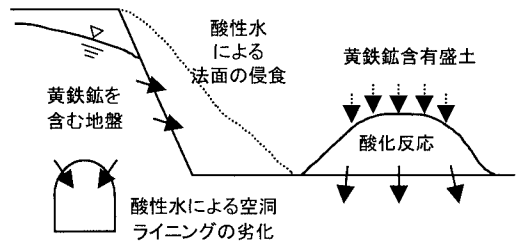


図1 酸性水に係わる土木工学的問題

表1 黄鉄鉱試料の性状

試料	産地等	粒径	比重
A	振草鉱山	2 mm 以下	5.05
B	日東鉱山	2 mm 以下	5.46
C		2~0.84 mm	—
D		0.84~0.42 mm	4.83
E		0.42~0.25 mm	—
F		0.25 mm 以下	—
G	凝灰岩試料	2 mm 以下	2.89

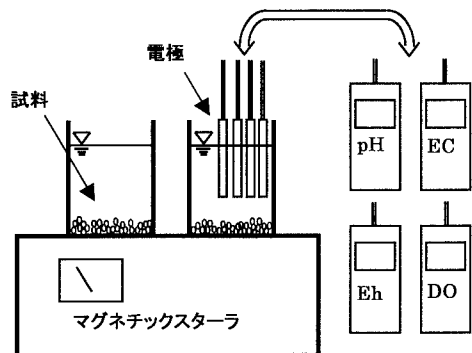


図2 バッチ溶出試験模式図

4. 試験結果 バッチ試験により得られたB-1～8までのpHの経時変化を図3に示す。図3は時間軸を対数表示としている。また、B-3～8の SO_4 の経時変化を図4に示す。図4中のプロットは実測値であり、破線は後述する溶出モデルによる解析結果である。図3より、どの実験ケースにおいてもpHは試験開始後急激に下がり、その後徐々に低下し2.8～4.0の値を示していることがわかる。

次に図4を見ると、硫酸の溶出成分には、試験開始後約60分までに溶出する易溶成分とその後徐々に溶出する難溶成分の2つの溶出形態があることがわかる。このような溶出形態は、B-1～13までのすべての実験ケースにおいて確認された。この2つの溶出成分は黄鉄鉱表面に形成される FeSO_4 の存在に起因していると考えられる。すなわち、易溶成分は FeSO_4 の溶出によるものであり、難溶成分は FeSO_4 溶出後の FeS_2 の酸化に伴う溶出であると考えられる。また、今回の実験においては溶存酸素濃度の溶出現象に対する影響はほとんど認められなかった。

5. 溶出モデル 溶出試験により確認された易溶成分と難溶成分による溶出現象に対し、以下に示す2成分溶出モデルを適用した。

$$\frac{\partial Q_1}{\partial t} = -k_1 Q_1 \quad (1)$$

$$\frac{\partial Q_2}{\partial t} = -k_2 Q_2 \quad (2)$$

$$(Q = Q_1 + Q_2, \quad k_1 > k_2)$$

ここで、 Q_1 ：易溶成分の可溶量 (mg g^{-1})、 Q_2 ：難溶成分の可溶量 (mg g^{-1})、 k_1 ：易溶成分の溶出速度定数 (h^{-1})、 k_2 ：難溶成分の溶出速度定数 (h^{-1})

6. 計算結果 図4にはバッチ試験結果に加えて2成分溶出モデルの適用結果を示す。この結果より7日目までの期間に溶出してくる成分に対しては、2成分溶出モデルが適用できることがわかる。また、 k_1 、 k_2 の溶出速度定数を比較すると、試料が異なると k_1 に若干のばらつきが見られるものの、 k_1 は $15 \sim 25 \text{ h}^{-1}$ 、 k_2 は $0.01 \sim 0.03 \text{ h}^{-1}$ の範囲に入り7日目までの溶出速度定数は固液比、粒径に係わらずほぼ一定であることがわかった。

溶出可溶量 Q_1 、 Q_2 は試料によって異なることも確認できた。

7. まとめ バッチ法による黄鉄鉱からの鉄および硫酸の溶出試験を行った結果、7日目までの溶出挙動は2成分溶出モデルにより表現できることがわかった。溶出可溶量は試料や粒径により異なるが、溶出速度定数は固液比、粒径に係わらずほぼ一定であることがわかった。

<参考文献> 1)五十嵐 敏文、大山 隆弘：応用地質、38[5]、244(1997)。2)大山 隆弘、志田原巧：電力土木 272、92、(1997)。

表2 バッチ試験条件

実験ケース	試料	固液比 (g L^{-1})	溶存酸素	試験期間
B-1	A	10	飽和 ¹	7日
B-2		50		7日
B-3	B	10		7日
B-4		50		7日
B-5	C	50		7日
B-6	D	50		7日
B-7	E	50	低 ²	7日
B-8	F	50		7日
B-9	B	10		42日
B-10		50		42日
B-11		50		2日
B-12	D	50		2日
B-13	G	50		2日
B-14	A	50		2日

1：試験開始前に十分曝気して溶存酸素飽和純水とした。

2：試験期間中 Ar ガスで曝気して約 2.0 mg L^{-1} に調整した。

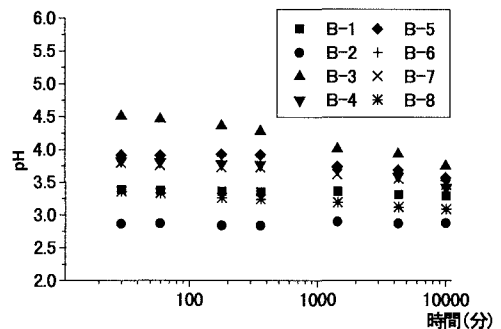


図3 バッチ試験によるpHの経時変化

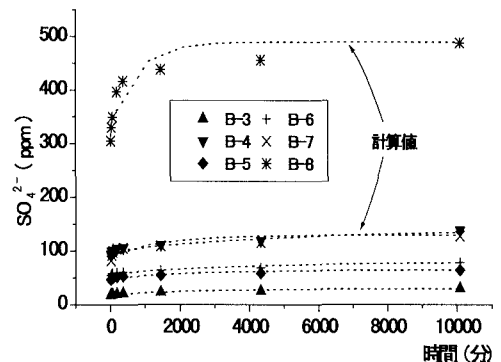


図4 SO_4^{2-} 濃度の流出曲線（バッチ試験）