

石灰石敷設による硫酸酸性水の中和効果の持続性検討

大成建設 正会員 ○城 まゆみ
 大成建設 正会員 山本 肇
 大成建設 正会員 青木 智幸
 大成建設 正会員 今村 聡

1. はじめに

黄鉄鉱 (Pyrite ; FeS_2) を含有した掘削ずりを盛土 (または埋土) すると、重金属溶出や硫酸酸性水により周辺環境を汚染する可能性がある。自然由来の重金属汚染についての対策は、「建設工事における自然由来の重金属汚染対応マニュアル (暫定版)」¹⁾ で取りまとめられている。また、メンテナンスのいらない対策としては、石灰石を混入する等の対策が挙げられているが、長期の耐久性については未明なところが多い。そこで、筆者らは、石灰石の中和による対策の実用化を目指して研究を行っている²⁾。本稿では、石灰石を掘削ずりの下部に敷設し、硫酸酸性水を中和する対策 (石灰石敷設式) に関して行った室内実験結果を報告する。石灰石の中和効果の持続性は、既往の研究³⁾⁴⁾ から、石膏飽和溶液中での pH 緩衝作用の抑制³⁾ や、石灰石表面への石膏付着による溶解反応の阻害⁴⁾ が指摘されているため、約 1 年間の長期試験により、持続性の確認を行った。

2. バッチ試験

まず、黄鉄鉱と石灰石が共存する溶液中での石灰石の中和効果をバッチ試験により確認した。蒸留水を入れたビーカーに、黄鉄鉱を含有した掘削ずりを想定した珪藻泥岩 (石川県産 ; S 含有率 1.6wt%) を砕いて入れ、10 分間攪拌後、石灰石 (山口県産 ; CaO 含有率 56wt%) を所定量投入した。試験の最初から 50 日間はマグネットスターラー (回転速度は約 100rpm) で連続的に攪拌し、その後は測定前に再度攪拌した。試験実施中、pH の経時変化を測定後に溶液を 15cc/回採取し、同量の蒸留水で補填した。採取した溶液は $\phi 0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過し、 Ca^{2+} 濃度、 SO_4^{2-} 濃度を分析した。試験ケースを表-1 に示す。表中の Ca/S モル比は、中和の可能性を判断する指標で、黄鉄鉱の酸化溶解により硫酸が生成された場合 ($\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O} + 7/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$)、主たる石灰石における中和反応が、 $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ であれば、0.5 以上で中和できる。

図-1 に試験終了までの pH の経時変化を示す。図-1 より、石灰石の量が硫酸を中和するために必要な量 ($\text{Ca/S}=0.5$) 以上であれば、pH は概ね直線的に上昇し、50 日程度で中和する ($\text{pH}>6$) ことがわかる。ここで、溶液の Ca^{2+} 濃度と SO_4^{2-} 濃度から溶液の反応過程を検討する。図-2 に Ca^{2+} 濃度と SO_4^{2-} 濃度の関係を示した。図-2 より、石灰石の多少にかかわらず、 SO_4^{2-} 濃度は CaSO_4 の溶解度 (25°C)⁵⁾ をわずかに超えた濃度 (0.02mol/L) で概ね一定となり、その後、連続攪拌の中止後には $\text{Ca}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 1:1$ の線に沿って減少する傾向が見られた。これより、バッチ試験のように反応時間を十分確保できる場合には、石灰石と黄鉄鉱が

表-1 バッチ試験ケース

試験名	掘削ずり (珪藻泥岩)		石灰石		混合物中の Ca/S モル比	蒸留水 (g)
	粒径 (mm)	全重量 (g)	粒径 (mm)	全重量 (g)		
A-1	0~5	50	0.425~0.85	0.12	0.05	500
A-2				0.74	0.30	
A-3				1.23	0.50	
A-4				1.96	0.80	
A-5				3.68	1.50	

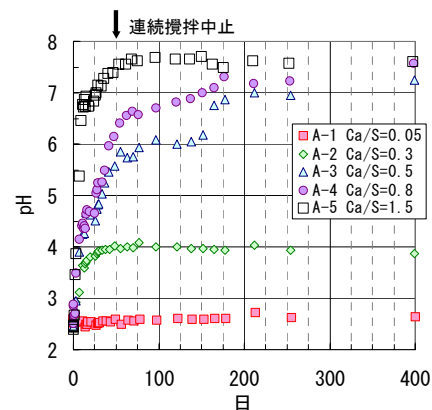
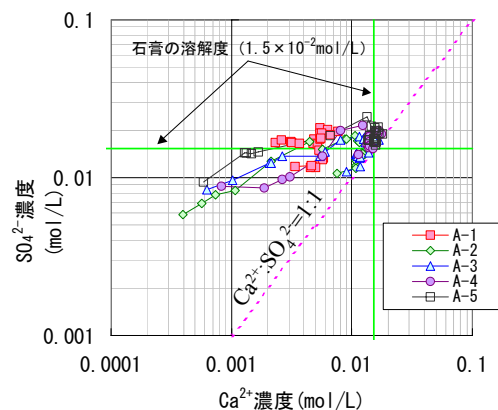


図-1 バッチ試験における pH の経時変化

図-2 Ca^{2+} 濃度と SO_4^{2-} 濃度 (バッチ試験)

キーワード 石灰石, 黄鉄鉱, 掘削ずり, 中和, 石膏

連絡先 〒245-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町 344-1 大成建設 (株) 技術センター TEL 045-814-7237

支配的に共存する系では、 Ca^{2+} 濃度と SO_4^{2-} 濃度は石膏の溶解度に規定されることが確認された。

3. カラム試験

カラム試験により、石灰石の敷設（石灰石敷設式）による中和効果の持続性を検討した。図-5に示すような内径90mm(外形100mm)の透明アクリルパイプに、 $\phi 2.0 \sim 4.75\text{mm}$ の石灰石を高さ21cm敷設し、その上部に、30分間蒸留水に浸漬後の $\phi 9.5 \sim 19\text{mm}$ の珪藻泥岩を180cmの高さまで充填した試験体を作成した。試験は蒸留水を試験体上部から1日1回、チューブポンプにて10cc/minの流量で20分間滴下し、浸透水をカラム下部の排水孔から約1日間(20～23時間)かけて回収した。回収した溶液については、pHの測定後、 SO_4^{2-} 濃度等の分析を行った。また、比較のため珪藻泥岩のみを充填した試験体も用意し、同様の試験をおこなった。

図-3にpHの経時変化を示す。この図よりpHは、試験初期を除き、最初の約20日間はpHの上昇が見られなかったが、その後の約1年間は、中和効果($\text{pH} \approx 8$)が持続していることがわかる。試験初期のpHが上昇しない原因は明らかではないが、試料調整時に黄鉄鉱の微粉末がずりに付着し、その反応速度が速いために、石灰石の中和が追いつけなかったものと推察される。図-5に示した290日目の石灰石の状況を見ると、石灰石層のほぼ全体に褐色の物質の存在が認められる。これは鉄酸化物と考えられる。また、図-4のように、 SO_4^{2-} 濃度は石膏の飽和濃度以上であることから、石膏も析出している可能性が高い。これらの二次鉱物は、石灰石層の目詰まりを引き起こすとともに、石灰石への表面付着によって中和効果を抑制する可能性がある⁴⁾。この点については、試験終了後に鉱物分析などを実施して検討する予定である。

4. まとめ

①バッチ試験

- ・黄鉄鉱と石灰石が共存し、 Ca/S 比 ≥ 0.5 の溶液中での石灰石の中和効果を調べたところ、これまでの約1年間、中和効果が持続することを確認した。
- ・バッチ試験のように反応時間を十分確保できる場合は、石灰石と黄鉄鉱を主体とする共存鉱物系の溶液中では、 Ca^{2+} 濃度と SO_4^{2-} 濃度は石膏の溶解度に規定される。

②カラム試験

- ・石灰石敷設式の酸性水対策を模擬したカラム試験においても、約1年間の長期に渡って中和効果が得られることが確認された。
- ・カラムの石灰石層中に酸化鉄と推察される褐色の生成物の析出が観察された。石膏析出の可能性も含めて、二次生成鉱物による目詰まりや中和効果の抑制については、今後、検討していく所存である。

参考文献 1) 土木研究所ほか：2007，建設工事における自然由来の重金属汚染対応マニュアル（暫定版）。 2) 城まゆみほか：黄鉄鉱含有掘削ずりに起因する硫酸酸性水の石灰石粉懸濁水による発生抑制方法の検討，第63回土木学会年次学術講演会，2007。 3) 五十嵐敏文ほか：黄鉄鉱起因酸性水の抑制のための方解石含有岩石の利用に関する実験的研究，応用地質，Vol. 44，No. 4，pp. 234-242，2003。 4) 後藤達夫：酸性水の石灰石による中和に関する化学特性2，水，Vol. 43，No. 6，pp. 68-73，2001。 5) 国立天文台：理科年表，2007。

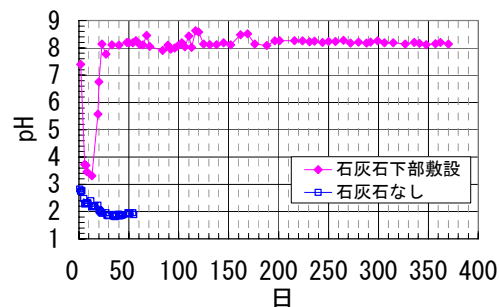


図-3 pHの経時変化（カラム試験）

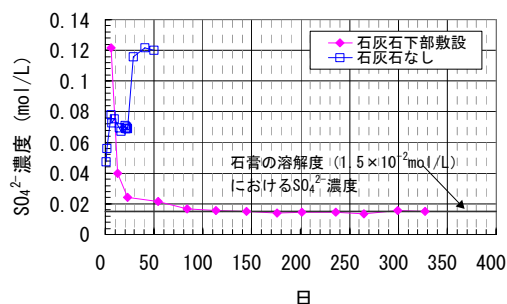


図-4 SO_4^{2-} 濃度の経時変化（カラム試験）

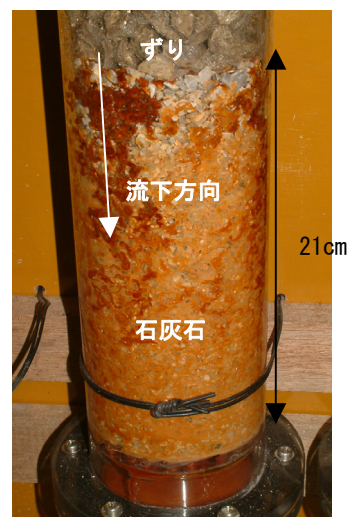


図-5 290日目の石灰石層の状況