

酸化マグネシウムによるフッ素汚染土壌の不溶化に関する基礎的研究

宇部興産 正○藤井啓史 非 中田英喜 正 田坂行雄
山口大学 非 中村哲 非 鈴木祐麻 非 新苗正和

1. はじめに

改正土壌汚染対策法施行後の不溶化処理技術の採用動向の意識調査¹⁾によると、処理の確実性や安定性等が指摘されており、不溶化処理技術の普及促進のためには長期安定性に関するデータ蓄積が不可欠とされている。筆者らは、酸化マグネシウム（以下、MgO と記載）の物理的および化学的特性に着目し、その不溶化性能に関する基礎研究を行っている²⁾³⁾。本報では、フッ素汚染土壌を対象に、MgO による不溶化効果を調査し、その不溶化メカニズムについて考察した。

2. 実験

2.1 模擬汚染土の作製

本研究に用いた試料土の性状を表 1 に示す。次に、試料土に試薬のフッ化カリウム二水和物（試薬特級）の水溶液を所定量添加し、20℃で所定期間密封養生することによりフッ素模擬汚染土を作製した。そのフッ素の含有量と溶出量を表 2 に示す。

2.2 不溶化処理土の作製・養生

模擬汚染土に MgO（平均粒子径：3 μm、BET 比表面積：30m²/g）を 100kg/m³ 添加し、ソイルミキサーで低速 1.5 分練り混ぜた後、容器やパドルに付着した土を掻き落とし、さらに低速で 1.5 分練り混ぜて不溶化処理を施し、所定期間、密封状態で保管することにより不溶化処理土を作製・養生した（温度 20℃、湿度 90%）。

2.3 土壌溶出量試験

所定の養生期間経過後の不溶化処理土を恒温室内（20℃、湿度 60%）で 24 時間風乾を行い、環境省告示第 18 号（平成 15 年）に準拠し、溶出試験を実施した。その検液中のフッ素濃度は JIS K0102 「工場排水試験方法」によって測定し、検液の pH をガラス電極式 pH 計により測定した。

2.4 フッ素の不溶化形態の解析

フッ素濃度 1000mg/L の水溶液に対して MgO を所定量添加し、7 日間の振とう操作を行った後、メンブレンフィルター（孔径 0.45 μm）を用いて固液分離し、フッ素濃度が異なる固形分を得た。得られた固形分中のフッ素濃度をイオンクロマトグラフ法によって測定するとともに、固形分中の生成物を粉末 X 線回折（XRD）および X 線光電子分光分析（XPS）によって解析した。なお、フッ素を含まない蒸留水を用いて、上記同様に処理した固形分をブランクとした。

3. 結果と考察

表 2 に示すように、フッ素模擬汚染土からのフッ素溶出量は土壌溶出量基準を超過していた。MgO を添加した不溶化処理土からのフッ素溶出量の経時変化を図 1 に示す。図 1 に示すように、MgO 添加によってフッ素溶出量は土壌溶出量以下まで低下した。また、不溶化処理土からのフッ素溶出量は養生初期から長期にかけて安定していることが判った。こ

表 1 試料土の土質性状

項目			砂質土	シルト
含水比（％）			18.0	30.0
湿潤密度（g/cm ³ ）			2.135	1.889
pH			7.0	6.2
粒度 （％）	礫分		15.0	15.3
	砂分		66.6	26.2
	細粒分	シルト	18.4	49.3
		粘土分		9.2
有機炭素含有量（％）			0.04	0.15
陽イオン交換容量(meq/100g)			3.4	7.3

表 2 フッ素模擬汚染土壌の性状

項目	砂質土	シルト
含有量（mg/kg）	100	300
溶出量（mg/L）	3.0	4.9
土壌溶出量基準（mg/L）	0.8	

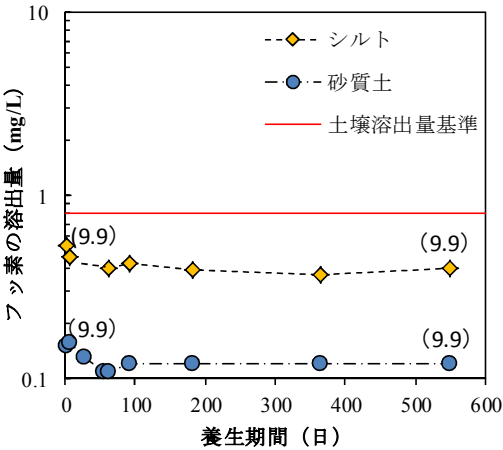
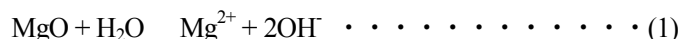


図 1 不溶化処理土のフッ素溶出量の経時変化
（ ）は溶出後 pH を示す

の不溶化処理土の pH は概ね 10 であり (図 1)、MgO の水和反応はほぼ平衡に達していると推察された。なお、図 1 に示したように、MgO による不溶化効果が砂質土とシルトの場合で異なる原因は、フッ素含有量が異なることやシルトが砂質土に比べて陽イオン交換容量が大きく、MgO から供給される Mg^{2+} イオンがイオン交換反応により土の特定成分に保持されやすいためと考えられた。

一方、既往の研究^{2), 3)}では、汚染土壌中のフッ素は、酸性～中性条件下では土壌に吸着した状態で存在しやすいが、アルカリ条件下ではフリーの F イオンとして脱着しやすい傾向にあり、MgO を添加した不溶化処理土の場合、間隙水に脱着するフリーの F イオンは、等電点が 12.4⁴⁾ と高い MgO および水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$) に電気的に吸着し、 $Mg(OH)_2$ の形成および結晶化が進行する際に、水酸化物イオンの一部が F イオンで置換された $Mg(OH)_{2-x}F_x$ の結晶内部へ取り込まれることによって不溶化されていると示した (式 1～3)。



次に、2.4 節で得られた固形分の解析結果を表 3 に、その XRD パターンを図 2 に示す。図 2 に示すように、 $Mg(OH)_2$ 特有の回折線が検出されたが、フッ素濃度の増加に伴って、回折線位置が高角側にシフトする傾向にあった。これは、 OH^- イオン (イオン半径 : 145pm)⁵⁾ よりもイオン半径が小さい F イオン (イオン半径 : 133pm)⁵⁾ によって一部置換されるためと考えられる (式 3)。また、XPS の解析結果によると、フッ素を含有させた試料では Mg2p 軌道固有の結合エネルギー (B.E.) が高エネルギー側にシフトしていた (表 3)。これは $Mg(OH)_2$ に帰属する Mg-O 結合だけでなく、 $Mg(OH)_{2-x}F_x$ に帰属する Mg-F 結合に起因するものと推察された。これらのことから、土壌中のフッ素の不溶化形態は、水溶液系の場合と同じとは言い切れない面はある (今後の課題) が、間隙水に脱着した F イオンは $Mg(OH)_2$ 結晶内部に入り、 $Mg(OH)_{2-x}F_x$ といった形で安定な結合状態で存在しているものと考えられる。

4. まとめ

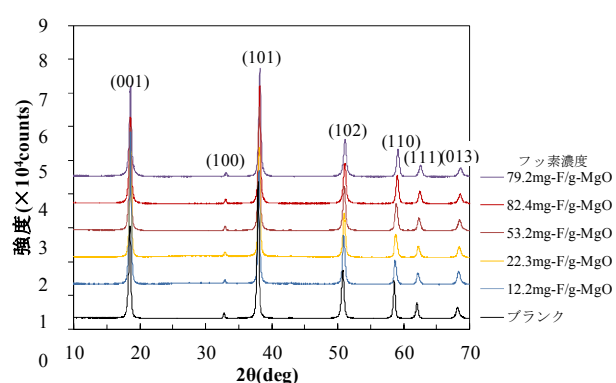
フッ素汚染土壌への MgO の添加は、フッ素イオンを $Mg(OH)_2$ の水酸化物イオンと置換させ、化学的に結合 (不溶化) させているものと推察された。

参考文献

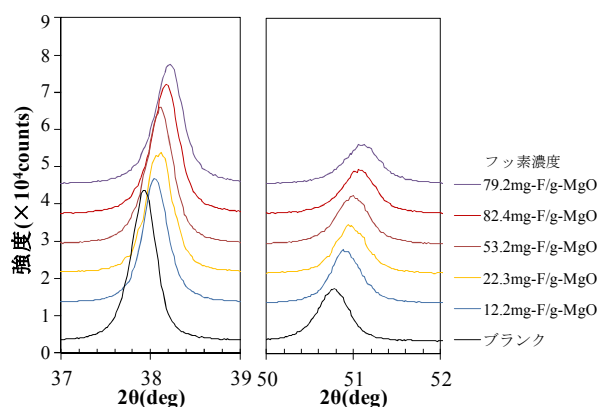
- 1) 篠原隆明ほか, 不溶化処理技術の安定性等のアンケート調査結果, 地下水土壌研究集会要旨集, 18th, RONNBUN 4-22(2012).
- 2) 中村哲ほか: MgO によるフッ素汚染土壌の不溶化に関する研究, 資源・素材秋季大会講演集, pp483-484, 2012.
- 3) 藤井啓史ほか, 酸化マグネシウムによるフッ素汚染土壌の不溶化, 第 48 回地盤工学研究発表会 (投稿中).
- 4) 情報機構: 【分野別】ゼータ電位利用集～基礎/測定/解釈・濃厚/非水系・分散安定等～, 2010.
- 5) 本水昌二ほか: 第四級アンモニウム塩の液-液分配挙動, 分析化学, Vol.32, No.11, pp648-653, 1983.

表 3 固形分の解析結果

フッ素濃度 (mg-F/g-MgO)	F/Mg モル比	Mg2p B.E.(eV)
12.2	0.015	50.4
22.3	0.028	50.5
53.2	0.067	50.5
82.4	0.104	50.7
79.2	0.100	50.8
ブランク		50.4



(a) 全体図



(b) 拡大図

図 2 固形分の X 線回折パターン