

広範囲の環境条件で安定な不溶化技術

鹿島建設(株) 正会員 ○石神大輔 伊藤圭二郎 佐藤 毅 篠原智志 河合達司 上島 裕

1. はじめに

重金属類を溶け出ない形態に固定する不溶化は、比較的低コストかつ簡易に施工できることから、膨大な土量が発生する大規模事業などには特に合理的な対策といえる。一方で、長期的な安定性に関する知見が乏しい点や、様々な不溶化材成分のうち、詳細な不溶化機構が未解明なものもあり、課題も残っている。また、不溶化された土壌（以下、不溶化土）

を事業において再利用する場合、利用先の用途によって、不溶化土の環境条件が変化することが考えられるが、その影響を評価する手法は未だ少ない。図-1のように、セメント改良によるアルカリ化や酸性雨による pH の変化に加え、大気中の酸素による酸化や、埋立や盛土内部の貧酸素による嫌気性還元化などの酸化還元状態の変化が考えられる。このような変化に対し、不溶化土の安定性を評価する手法として、pH であれば酸・アルカリ添加溶出試験¹⁾があるが、一定期間分の酸性雨相当の酸（又はアルカリ）を添加する溶出試験であり、利用先の環境条件における永続的な安定性を評価するものではない。また、酸化還元電位（以下、ORP）についても重金属の溶出挙動に影響を与えることが知られているが²⁾、ORP の変化に対して不溶化土の安定性を評価する手法はほとんど無いのが現状である。したがって、不溶化技術の適用を検討した際に、環境条件の変化に対するリスクを排除できずに断念するケースも少なくなかったと想定される。

そこで、重金属の溶出挙動に影響する主要因である pH と ORP に着目し、これらが変化した場合でも比較的安全な不溶化材配合を検討した。この不溶化材に対して、バッチ試験で pH と ORP を変化させた不溶化試験を実施し、広範囲の環境条件における安定性を評価した。

2. 不溶化材の配合検討

対象重金属として自然由来で含有することが多いヒ素を選定し、推定される不溶化機構から配合を検討した。代表的な材料のうち、酸化鉄の不溶化機構は、ヒ酸鉄 FeAsO_4 の生成およびオキシ水酸化鉄 $\alpha\text{-FeOOH}$ などへのヒ酸・亜ヒ酸イオンの吸着と推定されており²⁾、pH は概ね 4~9 の範囲で効果が得られる³⁾。カルシウムの場合は、pH12 以上の高アルカリ雰囲気中でヒ酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ として沈殿する。しかしながら、この機構では高アルカリを保つ必要があるため、カルシウムの炭酸化などにより pH が 1~2 程度中性に近づくだけで不溶化態が崩れ、ヒ素溶出量が増大する⁴⁾。これらの 2 種類は一般的に酸化雰囲気中で不溶化効果を発現する。一方、ゼロ価の鉄粉は鉄粉表面の酸化反応により、ヒ酸鉄を生成したり、オキシ水酸化鉄へヒ素が吸着したりする。鉄粉では鉄がイオン化する酸化反応が進むため、それと対となる還元反応が起こり、ORP の低い環境下で不溶化効果を発現する。これらをイメージしたのが図-2 であり、酸化鉄系、Ca 系、鉄粉系の材料はそれぞれ不溶化できると見込まれる pH と ORP の範囲が異なっている。そこで、これら 3 種の成分を配合した材料では広い pH と ORP の範囲で不溶化

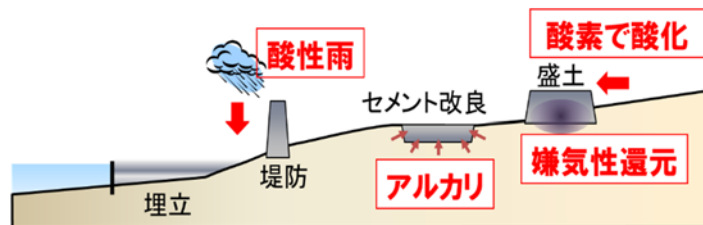


図-1 不溶化土の用途による環境条件変化の例

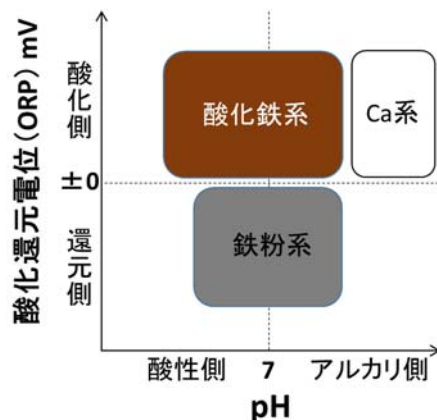


図-2 不溶化材の適用範囲イメージ

鉄粉では鉄がイオン化する酸化反応が進むため、それと対となる還元反応が起こり、ORP の低い環境下で不溶化効果を発現する。これらをイメージしたのが図-2 であり、酸化鉄系、Ca 系、鉄粉系の材料はそれぞれ不溶化できると見込まれる pH と ORP の範囲が異なっている。そこで、これら 3 種の成分を配合した材料では広い pH と ORP の範囲で不溶化

キーワード 重金属、ヒ素、不溶化、鉄粉、酸化鉄

連絡先 〒182-0036 東京都調布市飛田給 2-19-1 鹿島建設(株) 技術研究所 TEL 042-489-6668

が可能と考え、pH および ORP を変化させた場合の不溶化効果を評価した。

3. 広範囲の pH および ORP 領域での不溶化効果

3.1 試験方法

市販の不溶化材からカルシウム系、酸化鉄系を含むものを選定し、鉄粉を加えた材料を本試験では不溶化材とした。この不溶化材により作製した不溶化物を、pH 調整および酸化還元処理することで、ヒ素が溶出するかどうかを確認する試験を行った。

バッチ試験方法を図-3 に示す。不溶化材 0.5 g に対して 10 mg/L のヒ素水溶液 50 g と混合した。24 時間振とうしてヒ素を不溶化した後、酸化（大気）条件側では、希硫酸あるいは NaOH 溶液を用いて pH 調整を行い、さらに 1~24 時間振とうさせ、pH と ORP を測定し、ろ液中のヒ素濃度を分析した。還元条件側では、還元処理後の pH の変動を少なくするために窒素バブリングを行いながら pH を調整し、その後、水素 10% 濃度のガス中に一定時間養生することで還元処理を行った。さらに 1~24 時間振とうさせ、pH と ORP を測定し、ろ液中のヒ素濃度を分析した。本試験では、全 78 ケースの pH-ORP 範囲におけるヒ素濃度のデータを得た。

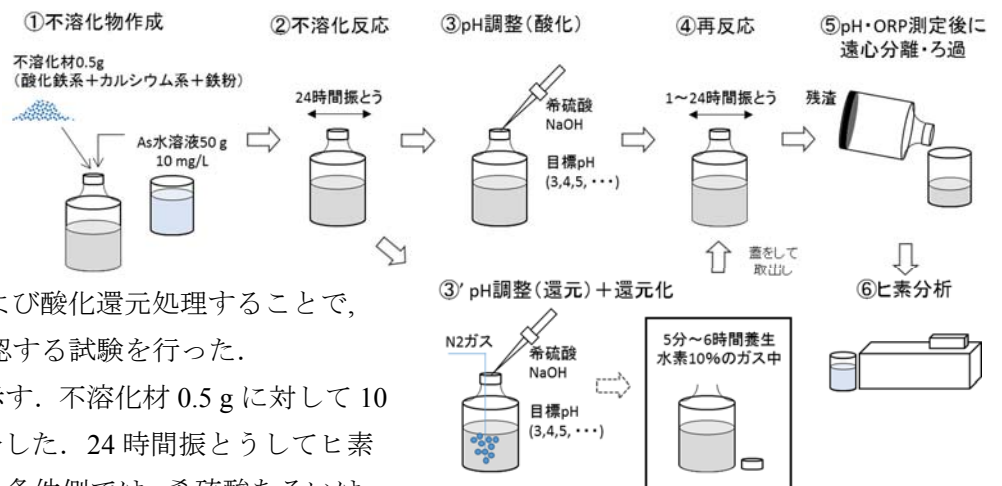


図-3 バッチ試験方法

3.2 試験結果

バッチ試験結果から、pH を横軸、ORP を縦軸、ヒ素の溶出濃度を濃度ごとに色分けしたコンター図を図-4 に示す。黒実線で表した境界がヒ素の環境基準値 0.01 mg/L を表しており、それよりも内側の範囲までが環境基準値を満足する結果である。pH が 3 以下および pH が 12 以上ではいずれの ORP でも不溶化できていないが、pH が 4~10 の範囲は ORP に関わらず環境基準値を満たす結果が得られている。この結果から、pH が極端にアルカリ性や酸性になるような環境でない限り、つまり一般的に健全な地盤環境中では、この配合によってヒ素の不溶化効果が持続すると考えられる。

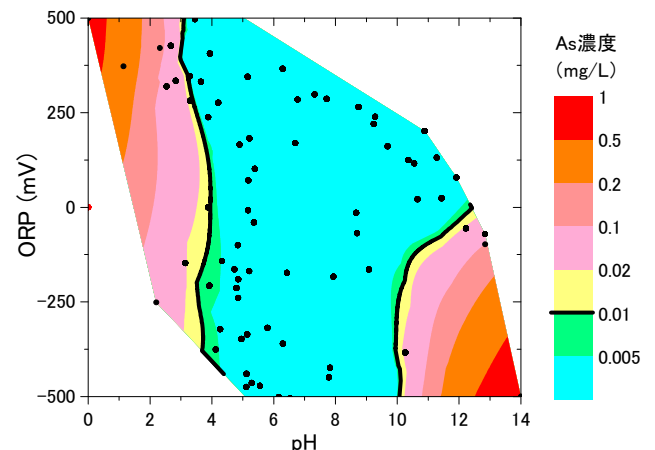


図-4 pH-ORP 領域でのヒ素濃度コンター図

4. まとめ

不溶化土を再利用する場合の環境条件変化を考慮し、pH と ORP に着目した不溶化材配合と、pH と ORP を変化させたバッチ試験を行った結果、単一の材料と比べて広い pH と ORP 範囲での不溶化が確認できた。このようなデータを蓄積し、成分ごとの性質を詳細に把握できれば、再利用先の環境に合わせた不溶化材配合を選択することで、環境条件が変化した場合でも安定な高品質の不溶化技術を提供できると考えられる。

参考文献

- 1) 土壤環境センター：重金属等不溶化処理度の pH 変化に対する安定性の評価方法, GEPC・TS-02-S1, 2008.
- 2) 伊藤健一：地盤工学で遭遇する化学的現象の理解—地盤中の酸化還元反応, 地盤工学会誌, Vol.63, No.4, 2015.
- 3) 徳永ら：ヒ素及び鉛含有排水の高度処理技術に関する調査研究, 工業技術院物質工学工業技術研究所報告, Vol.5, No.1, 1997.
- 4) 劉克俊：F(III)吸着材による人工排水からのヒ素(III)の除去および溶出, 資源と素材, Vol.121, pp.240-245, 2005.
- 5) 大山将：ヒ素汚染土壌のセメントによる固化・不溶化処理に関する検討, 第 37 回地盤工学研究発表会, pp.2301-2302, 2002.