

## 炭酸カルシウムを使用した酸性地下水の浄化技術に関する検討

大成建設 正会員 ○根岸 昌範 小松 寛

## 1. 目的

地下水中に含まれる重金属類、特に鉛やカドミウムなど陽イオン類は、一般的に土壤に吸着し易いため周辺環境への拡がりは比較的小さいとされている<sup>1)</sup>。しかしながら、何らかの原因で酸性環境下に置かれた場合、土壤からの溶脱が進行して周辺への環境リスク拡大が懸念されることになる。こうした問題は、市街地事業場等における廃酸の漏洩など人為的起源に限定されるものではなく、山岳トンネル工事等で発生する掘削ずりの転用場所（盛り土等）や保管場所、あるいは鉱さい堆積場等など、地質的原因による環境リスクとしても近年注目を集めている<sup>2)</sup>。

炭酸カルシウムは方解石などとして、天然に豊富に存在し、強アルカリにならないことや重金属類を炭酸態で安定化する効果を有する資材である。本報告では、重金属等を伴う酸性地下水に対する浄化対策において、炭酸カルシウムを活用する拡散防止対策や汚染源対策について検討した。

## 2. 拡散防止対策の検討

実汚染サイトの地下水を使用して、石灰石による拡散防止対策を検討した。供試地下水の性状を表-1に、カラム試験条件を表-2に示す。地下水試料は、鉛蓄電池の廃棄に起因する汚染サイトから採取したものであり、地下水 pH は強酸性で高濃度の鉛を含有していた。石灰石は粉碎した市販品（平均粒径 5.6mm）を使用し、円筒形のガラスカラムに高さ 30cm および 15cm で充填し、表-1 の実汚染地下水を 60cm/day の上向流方式で連続通水した。

カラム試験結果を図-1に示す。横軸に累積通水流量を縦軸にカラム出口の鉛濃度と pH を示す。充填高さで通水速度から、接触時間は Case 1 で 12 時間、Case 2 で 6 時間の条件であったが、カラム出口の pH は試験期間を通じて 7 台前半で推移した。カラム出口での鉛濃度は累積通水量 4L 程度までは定量下限値未満であり、その後 Case 1 は出口側で鉛濃度が検出されるものの 0.001 mg/L オーダーで推移した。一方で、充填高さが 15cm と短い Case 2 では累積 5L を超えると出口側で 0.01 mg/L オーダーとなった。

試験後のカラムを解体し、5 cm ごとにカラム内の Pb 含有量を測定した結果を図-2に示す。カラム入口から 0~5cm 区間でカラム内鉛総量の 8~9 割が蓄積され、Case 1 と Case 2 とともに 15 cm 区間までの鉛含有量の変化は類似している結果であった。また、Case 1 で 15cm~30cm までの区間は 1 mg/kg 未満の Pb 含有量であり、この区間がカラム試験終盤において、0.01 mg/L オーダーから 0.001 mg/L オーダーに濃度低減する機能を果たしているものと考えられた。Case 1 でカラム内間隙水の置換回数は 100 回程度であり、実スケールへ応用する場合には地下水実流速と濃度に応じた反応域の事前評価が必要であるが、1-2m 厚さの浄化壁を構築すれば数年以上のオーダーの拡散防止効果が期待できるものと考ええる。

表-1 供試地下水の性状

| 項目  | pH  | Pb     | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Ca <sup>2+</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
|-----|-----|--------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
|     | [-] | [mg/L] | [mg/L]                        | [mg/L]           | [mg/L]                        |
| 測定値 | 3.1 | 2.2    | 910                           | 220              | 26                            |

表-2 カラム試験条件

|        |                            |
|--------|----------------------------|
| 反応材    | 石灰石※(市販品)                  |
| カラムサイズ | φ 40mm×300mm               |
| 充填高さ   | Case 1 30cm<br>Case 2 15cm |
| 通水速度   | 60 cm/day(線速度)             |

※平均粒径5.6mm、最大粒径20mm、75 μ m 以下 7.7 %

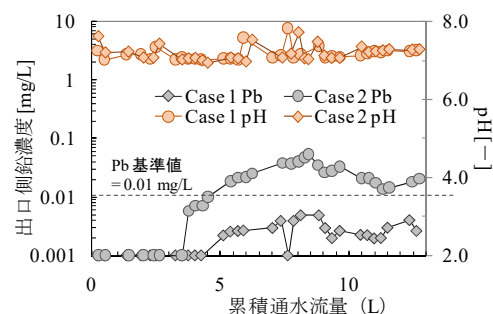


図-1 カラム試験結果

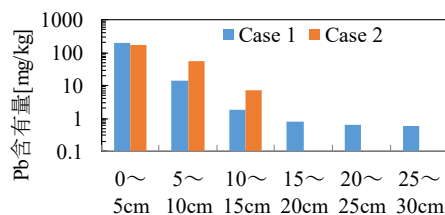


図-2 カラム下端からの距離と Pb 含有量

キーワード 炭酸カルシウム, 重金属, 地下水汚染, 酸性化, 2 液合成

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 TEL045-814-7226

### 3. 汚染範囲の直接的な対策

酸性化リスクを有する掘削ずりに対して、石灰石微粉末のスラリーを浸透注入させる効果等について既往の検討事例がある<sup>3)</sup>。しかしながら、掘削ずりや鉦さい、あるいは地下浸透した帯水層の透水性に注入範囲や注入効率が大きく依存することになる。

ここでは、塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) と炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) の2種類の溶液を地中に供給し、炭酸カルシウムを「その場合合成」する方法の実現可能性について評価するため、ラボレベルで2液合成した炭酸カルシウムの形状や吸着能などの基礎的な検討を行った。

表-3 および図-3 に溶液から合成した炭酸カルシウムと、鉦物破砕品の性状と外観の比較を示す。前者は、1mol/L の濃度に調整した  $\text{CaCl}_2$  溶液と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液を混合して得られた炭酸カルシウム懸濁液を固液分離後に真空乾燥させたものである。後者は、JIS 規格のコンクリート混和用の石灰石微粉末と同等の鉦物破砕品である。2液を使用して合成した炭酸カルシウムでは、平均粒径が大きくなっているが、これは真空乾燥を経ることで立方形の微細な一次粒子が凝集した形状となったためである。材料としての比表面積は鉦物破砕品の3倍程度であり、実際には微小な粒子で形成されていると考えられる。

初期濃度条件を数種類で作成した亜鉛 (Zn)、カドミウム (Cd)、鉛 (Pb) の模擬水溶液 30mL に対して、炭酸カルシウムの一定量を添加し、平衡後の液相濃度と吸着量の関係を試験した結果を図-4 に示す。また、試験結果を Freundlich 型の吸着等温線に近似した際の吸着等温線係数と、液相濃度が環境基準値の場合の吸着量を表-4 に示す。亜鉛、カドミウム、鉛のいずれの成分に対してもその場合合成した炭酸カルシウムの吸着量が大きく、特に低濃度領域で Cd を炭酸態で固定化する能力が優れていることが確認できた。

### 4. まとめと今後の展開

実汚染地下水を使用したカラム試験により、市販の石灰石を浄化壁とすることにより、pH を中性化し共存する鉛も抑制する拡散防止対策が可能であった。今後は、石膏の形成等による耐久性への影響を検討するとともに、重金属吸着能を補完する目的で、重金属吸着効果の高い鉄粉<sup>4)</sup> など他の資材との複合バリアについても評価する。

汚染範囲の直接的な対策として、炭酸カルシウムを地盤中でその場合合成する方法について材料性能の評価を実施し、鉦物破砕品よりも重金属固定化能が優れていることを把握した。今後は、施工方法や適用場面について、より詳細な検討を進めていく予定である。

### 参考文献

- 1) 環境省 水・大気環境局土壌環境課：土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン Appendix-1.特定有害物質を含む地下水が到達し得る「一定の範囲」の考え方, 2011.8
- 2) 国土交通省：建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル(暫定版), 2010
- 3) 城まゆみほか：石灰石粉末懸濁液を利用した黄鉄鉱含有掘削ずりに起因する硫酸酸性水の発生抑制方法, 大成建設技術センタ報, 第41号, pp.53-1~53-7, 2008
- 4) 根岸昌範ほか：X線分析手法を用いた鉄粉による重金属安定化形態の実験的検討, 第12回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, S5-2, 2006

表-3 炭酸カルシウムの性状

| 銘柄                             | 2液合成品 | 鉦物破砕品 |
|--------------------------------|-------|-------|
| 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 0.62  | 0.27  |
| 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )         | 19    | 8.0   |

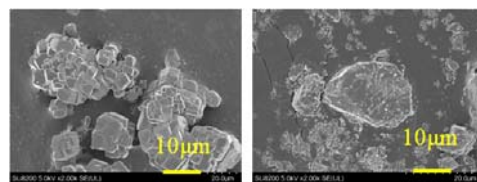


図-3 炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真  
(左：2液合成、右：鉦物破砕)

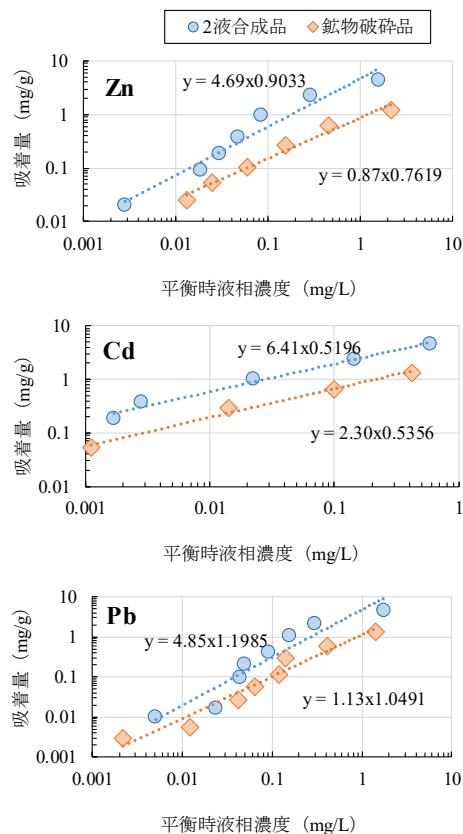


図-4 吸着試験結果の比較

表-4 吸着等温線係数と吸着量

| 対象 | 2液合成品 |         |                             | 鉦物破砕品 |         |                             |
|----|-------|---------|-----------------------------|-------|---------|-----------------------------|
|    | $k^*$ | $1/n^*$ | 吸着量 <sup>※※</sup><br>[mg/g] | $k^*$ | $1/n^*$ | 吸着量 <sup>※※</sup><br>[mg/g] |
| Zn | 4.7   | 0.903   | 0.20                        | 0.87  | 0.762   | 0.06                        |
| Cd | 6.4   | 0.52    | 0.31                        | 2.3   | 0.536   | 0.10                        |
| Pb | 4.9   | 1.199   | 0.019                       | 1.1   | 1.049   | 0.009                       |

※ Freundlich型の吸着等温線  $q = kC^{1/n}$  に近似した際の係数  
ここで,  $q$ : 吸着量 (mg/g),  $C$ : 液相濃度 (mg/L)

※※液相濃度が水質環境基準 (Zn=0.03mg/L, Cd=0.003mg/L, Pb=0.01mg/L) のときの吸着量