

第 III 部門

カラム試験による掘削頁岩の溶出特性に温度が与える影響の評価

ヒ素 温度 カラム試験

京都大学大学院 学生会員 ○平岡 寛星
 京都大学大学院 学生会員 岩田 佑祐
 京都大学大学院 正会員 高井 敦史
 京都大学大学院 正会員 勝見 武
 京都大学大学院 Lincoln W. Gathuka

1. はじめに

トンネル工事などに伴う大量の建設発生土には重金属等が含まれることがあるため、適切な処理や再利用を行うために環境安全性を評価する必要がある。熱アクティブな地盤技術や、盛土のような浅層地盤での基準不適合土壌利用時には温度変化を考慮する必要があるが、現行の溶出特性評価の室内試験はいずれもおおむね 20°C の室温で行われており、温度の影響は考慮されていない。温度は地盤の pH、元素の存在形態、溶解度、化学平衡など様々な要因に影響を与えうることから、本研究では、自然由来の重金属等の溶出特性に温度が与える影響を明らかにするため、代表的な掘削岩石の一種である頁岩を用いて異なる温度条件下で上向流カラム試験を行った。

2. 上向流カラム通水試験の概要

2.1 使用材料 山岳トンネル工事現場から採取した頁岩の全量を 2 mm 以下に破碎したものを使用した。表-1 に頁岩の基本特性を示す。

2.2 上向流カラム通水試験 直径 5 cm×高さ 30 cm の円筒型カラムを用い、約 90%の締固め度で充填し、温度は 20°C と 40°C で行った。20°Cは恒温室内で、40°Cはラバーヒーターをカラム及び採水容器に直接巻き付け、温度調整コントローラーで自動制御した。図-1 に試験の概要を示す。蒸留水をカラム下端から 8 mL/h で通水し、接触時間は 12 時間であった。累積液固比が概ね 0.1、0.2、0.5、1.0 L/kg に達した時点、およびそれ以降は、1.0 L/kg 毎に採水を行い、pH、EC、ORP と各種イオン濃度を測定した。

3. 結果と考察

図-3、4 にカラム試験でのヒ素の溶出濃度、ヒ素の累積溶出量を示す。表-1 で示すようにバッチ試験の結果から高温ほどヒ素の溶出濃度が高くなり、40°Cの方が 20°Cに対して接触時間が 6 時間でそれぞれ約 4 倍に増加した。本研究で行ったカラム試験でも 40°Cと 20°Cを比較すると図-4 に示すように、40°Cの方が 20°Cよりもヒ素の累積溶出量が液固比 1, 5 でそれぞれ約 1.5 倍、2 倍に増加した。土屋ら¹⁾の研究から重金属類は岩石からは主として真溶存種として溶出することから、本試験でヒ素はコロイドに吸着した状態よりも黄鉄鉱の酸化分解によって溶出した可能性が高い。以下に、岩石からのヒ素の一次溶出機構である黄鉄鉱の酸化分解の一連の反応式を示す。

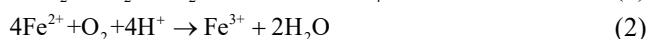
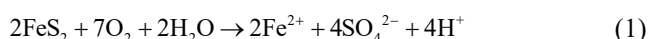


表-1 頁岩の特性

頁岩の基本特性	値	試験方法
粒度(%)		JGS 0131
砂分(0.075–2 mm)	85.5	
細粒分(< 0.075 mm)	14.5	
土粒子密度 ρ_s (g/cm ³)	2.73	JGS 0111
最適含水比 w_{opt} (%)	8.24	JGS 0711
最大乾燥密度 ρ_{dmax} (g/cm ³)	2.16	JGS 0711
化学組成 (wt. %)	Si: 35.3; Ca: 30.5; Fe: 17.0; Al: 10.8; K: 3.4; Others: 3.0	X線分析
As 溶出濃度 (μg/L)		環境省告示 46 号
	(20°C) 1.93	
	(40°C) 7.32	

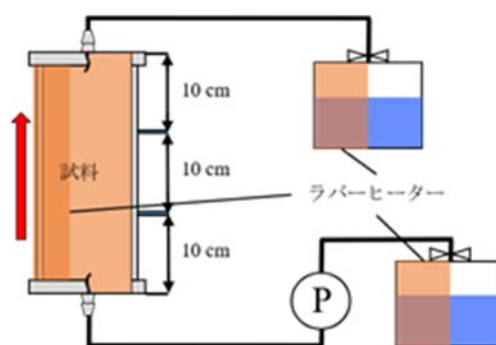


図-1 試験の様子

本試験は好気性条件で行ったため、式(1),(2)に示すように酸素を酸化剤とした黄鉄鉱の酸化分解が進行し3価鉄が生成される。一度3価鉄が生成されると式(3)に示すように3価鉄を酸化剤とした黄鉄鉱の酸化分解が主たる反応となる。この反応は鉄酸化細菌が触媒として働くことで進行速度が数万倍にも加速されること²⁾、鉄酸化細菌は35℃付近でもっとも活性化すること³⁾が既往研究で報告されている。しかし、鉄酸化細菌はpHが6以上で活動をほぼ停止してしまうことも報告されており、本試験では両条件ともにpHは7以上で推移していたために鉄酸化細菌が結果に影響を及ぼした可能性は低い。また、黄鉄鉱を酸化分解する酸素は高温ほど溶解度が小さくなるために、この点で考えると40℃の方が20℃より黄鉄鉱の酸化分解は起こりにくいといえるが、結果から40℃の方がヒ素の溶出量が多いために酸素溶存度の影響も小さかったと考えられる。

次に、アルミニウムや鉄、カルシウムやマグネシウムが難溶性塩やコロイドを形成し、ヒ素と共沈したために二次的にヒ素の溶出濃度に影響を及ぼした可能性が考えられる。図-5に示すように鉄とヒ素の相関はほとんど見られないが、アルミニウムの溶出濃度が高くなるとヒ素の溶出濃度が高くなる傾向が確認できる。よって、アルミニウムの溶出濃度が40℃で高かったため、ヒ素の溶出濃度も高くなった可能性がある。また、図-6からカルシウムとマグネシウムの溶出濃度が低いほどヒ素の溶出濃度が高くなる傾向があるが、20℃と40℃でマグネシウムやカルシウムの溶出濃度にほとんど差は見られないことから、ヒ素溶出濃度の差異が生じた主要な要因ではないと考えられる。

図-7に本試験のAsの水中での存在形態を示す。図-7から本試験では水中でヒ素は5価の陰イオンとして存在したことが分かる。水中でヒ素は水酸化鉄などに電気的に吸脱着されることが知られているが、本試験ではpHは温度によらずおよそ8で安定していたために、電気的な吸脱着現象の影響は小さいと考えられる。

ここで斎藤ら⁴⁾の研究で、ヒ素は高温ほど鉄・マンガン酸化物体の存在割合が減少し、その分水溶性、イオン交換態、炭酸塩態の化学形態が増加したと報告されている。したがって本研究でもヒ素は、40℃の方が20℃よりも水溶性の化学形態でより多く存在したために、40℃の方が溶出濃度が高くなったと推察される。

4. おわりに

本研究では異なる温度条件でカラム通水試験を行い、温度が頁岩の溶出特性に与える影響を評価した。その結果、水溶性態の存在量が増えたことにより、高温ほどヒ素の累積溶出量が多くなることが確認された。今後、酸化還元反応の影響や逐次抽出法による化学種の存在形態評価等を行う必要がある。

参考文献 1)土屋ら (2007): 地学雑誌, 116(6), 864-876. 2)大橋ら (2003): 土壤環境センター技術ニュース, 7. 3)国吉・原田 (2011): 日本鉱業会誌, 101, 689-698. 4)斎藤ら (2018): 土木学会論文集 G (環境), 74(1), 8-15.

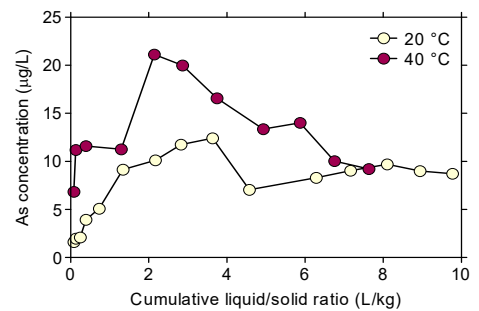


図-3 As 溶出濃度の経時変化

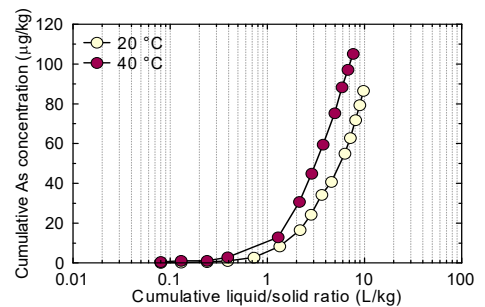


図-4 As 累積溶出量

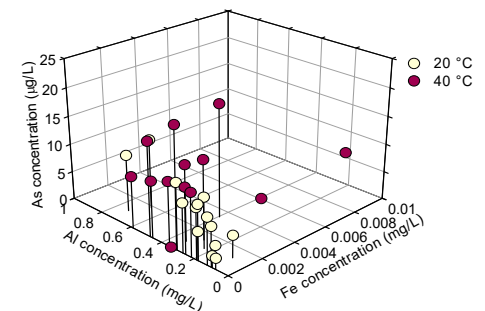


図-5 Al, Fe と As の溶出濃度の相関

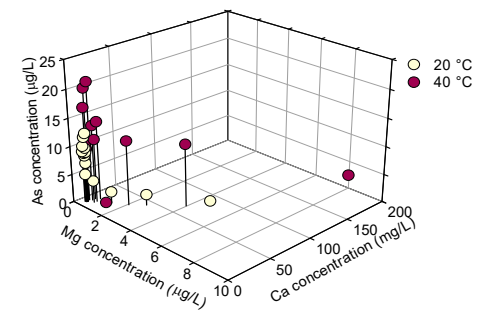


図-6 Mg, Ca と As の溶出濃度の相関

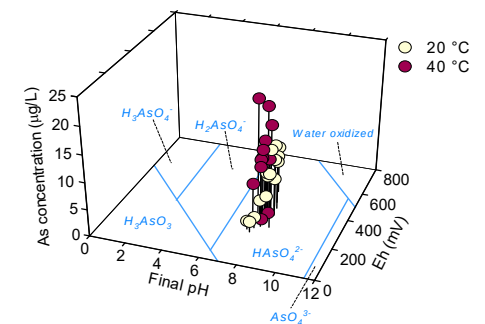


図-7 As の存在形態