

連携記事

土壌、地下水浄化用鉄粉の開発

Development of Iron Powder for Soil and Groundwater Purification

古田智之
Satoshi Furuta

(株) 神戸製鋼所
鉄鋼事業部門 鉄粉本部 鉄粉工場
鉄粉技術室 主任部員

1 緒言

土壌汚染の対象は、土壌汚染対策防止法の旧法では、土壌汚染の対象が工場・事業場や廃棄物、いわゆる人の活動に伴って生ずるものに限定されていたが、同法一部を改正する法律（平成21年法律第23号）においては、自然由来によるものも対象となった。このことにより、近年、重金属等（以下、重金属）の有害物質による土壌・地下水汚染問題が顕在化しており、その対策の必要性が高まっている。

このような背景の中、自然由来重金属のリスク低減対策として、粘性土や遮水シートによる封じ込め、不溶化処理による溶出低減、吸着層敷設による重金属の捕捉（吸着層工法）等が提示されている¹⁾。尚、吸着層工法とは、重金属を含有しない土壌（母材）に吸着剤を混合した吸着層を重金属含有土壌下部に配置し、雨水により土壌から溶出した重金属が周辺環境に分散することを防止する対策工法（図1）である²⁾。

今回取り上げる鉄粉はさまざまな重金属の吸着に有効³⁾であり、それらの吸着剤としての適用が期待されている。ここで、鉄粉による吸着とは、水に溶けている重金属を、鉄が錆びる（腐食する）反応によって、鉄粉表面に固体の重金属を含有した難溶性物質を形成し、水中の重金属濃度を低減

させることを指す。例えば、自然由来の代表元素であるヒ素との反応では、ヒ酸鉄（Ⅲ）二水和物（scorodite、 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）の共沈⁴⁾や、オキシ水酸化鉄（goethite、 FeOOH ）との電荷吸着⁵⁾等が知られている。

2 土壌・地下水浄化用鉄粉の開発

本報では、重金属の吸着性能を向上させた開発鉄粉「エコメルTM」53NJ⁶⁾（以下、開発鉄粉。図2に走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示す。）の性能、吸着メカニズム及び、吸着層工法での適用事例について紹介する。

土壌からの重金属溶出試験方法として、通常、簡易的なものとしてバッチ試験、実現象を再現するものとしてカラム通水試験がなされるが、これらは、吸着剤の性能評価においても、適用が可能である。

バッチ試験は容器に試液及び、吸着剤を添加し、振とうにより反応させ、ろ液の重金属濃度を分析することで、吸着容量（環境基準値での吸着量）を評価するものである。得られた吸着容量は、後述する吸着層設計（吸着剤添加量）に反映される。

一方、カラム通水試験は、カラム内に吸着剤を挿入し、そこへ

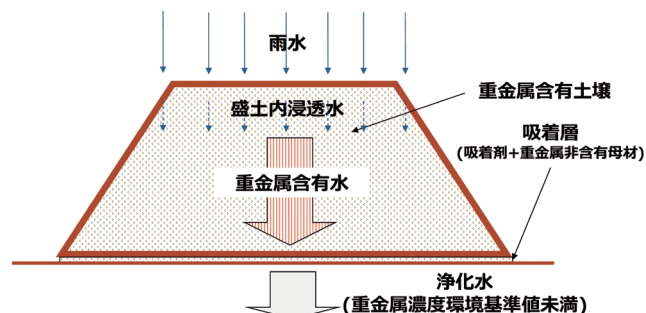


図1 吸着層模式図

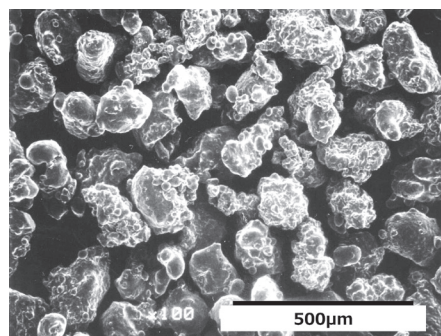


図2 開発鉄粉のSEM写真

試液を通水させ、排出された液の重金属濃度を分析し、破過までの通水量からその耐久性を評価するものである。道路トンネルの場合、重金属含有土壌は、路体構造物（盛土材）として当事者が再利用することが合理的である。構造物が維持される期間、重金属を吸着し続けなければ、構造物の再構築、あるいは追加対策が必要となるため、吸着剤の耐久性は重要な特性である。

以下にヒ素を対象とした開発鉄粉と従来鉄粉との吸着性能の比較評価結果を示す。

2.1 ヒ素吸着性能

ヒ素試薬をイオン交換水に溶解し、ヒ素の濃度が1~100mg/Lになるように調整した試液を作製した。そこに鉄粉を10g/L添加し、水平振とうを72時間実施した。振とう後、0.45 μ mのメンブレンフィルタでろ過し、ろ液のヒ素濃度を分析した。ヒ素吸着量は振とう前後の液中のヒ素濃度差（鉄粉への吸着量）を鉄粉添加量で除すことで算出した（以下、振とうは水平にて、ろ過は0.45 μ mのメンブレンフィルタで実施した）。

ヒ素に対する等温吸着線図を図3に示す。浸とう後のヒ素濃度が環境基準値（0.01mg/L）となるヒ素吸着量を吸着容量とすると、従来鉄粉の0.01mg/gに対して、開発鉄粉は0.3mg/gであり、30倍向上している。

2.2 ヒ素耐久性性能

内径40mm ϕ 、高さ475mmのカラムを用いた。50kg/吸着層 m^3 相当の鉄粉（9.69g）と珪砂（300g）との混合物を準備し、カラム内に8回に分け、締め固めながら充填した。充填層の厚さは、締め固め後、0.18mであった。土壌中の粘土鉱物は僅かながら重金属吸着性能を有するため、今回、重金属と反応しにくいものとして珪砂を模擬吸着層母材として選定した。尚、カラム底部には吸着剤の脱落を防止するために、ろ紙、及び脱脂綿を敷いた。

試験の加速条件としては、ヒ素濃度、通水量を考えた。ヒ

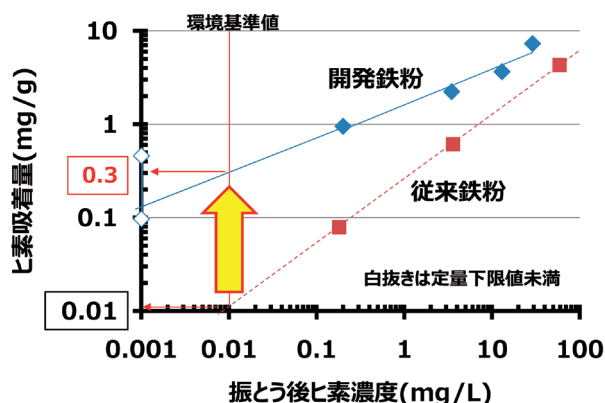


図3 ヒ素バッチ試験結果

素濃度は、環境基準値の100倍の1mg/Lになるように試薬をイオン交換水にて調整し、通水量は、ある場所の1日の最大降水量225mm/日（本カラムの場合、277g/日）になるよう排出バルブで調整した。通水方向は、雨水浸透を想定し、下降流とした。又、休日は試液の通水を停止し、乾湿繰り返し条件とした（実際の吸着層でも乾湿繰り返しと想定される）。カラム通水試験装置を図4に示す。

排出液のヒ素分析は、濃度に応じて試験紙の色の变化で濃度判定する半定量イオン試験紙（メルク株式会社製、最小検出濃度は0.005 mg/L）を用いた簡易分析法で実施した。排出液のヒ素濃度が環境基準値を超えたところを破過と考え、その時点での累積通水量を年間降水量で除し、その他の要因（盛土内への雨水浸透率、吸着層厚さ、ヒ素濃度）を勘案し、耐久性の指標とした⁷⁾。

年間降水量：1,612mm（＝1.983L）と仮定

盛土内への雨水浸透率：0.3と仮定

吸着層厚さ：実際の吸着層厚さは0.3mであり、今回厚さ0.18mとの比率1.67を補正

ヒ素濃度：今回濃度1mg/Lで実際の10倍程度

耐用年数＝破過までの累積通水量（L）／年間平均降雨量（＝1.983L）／盛土内浸透率係数（＝0.3）×吸着層厚さ補正（＝1.67）×ヒ素濃度補正（＝10）

破過までの通水量および、鉄粉へのヒ素吸着量の比較を図5に示す。従来鉄粉は、供給水量約21Lで、開発鉄粉は約88Lで破過した。上式で算出した耐用年数は、従来鉄粉の約600年に対して、開発鉄粉は約2,500年となり、従来鉄粉比4倍程度の耐久性を有する。又、破過までの累積ヒ素吸着量はそれぞれ、2.2、9.0mg/gであった。尚、累積ヒ素吸着量算出にあたり、簡易分析で0.005 mg/L未満が得られた場合、ヒ素濃度

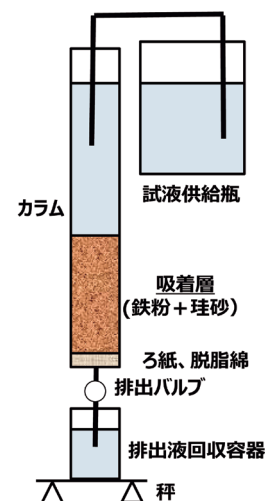


図4 カラム通水試験装置の概要

は0.005mg/Lと評価した。

路体盛土のような構造物に適用する場合は100年程度、谷埋め盛土に適用する場合は半永久（1,000年と仮定）の耐久性が必要と考えられるが、いずれの場合でも開発鉄粉の耐久性は確保されと考えられる。

2.3 各重金属の安定性

pH変化に対する安定性（以下、pH安定性）は、吸着後の環境変化で重金属が再溶出するか否かを図るもので、短期安定性試験として環境省告示第46号試験が、長期安定性試験として土壤環境センター技術標準 GEPC・TS-02-S1に示される硫酸添加試験法、消石灰添加溶出試験法があり、これらで評価した。尚、環境省告示第46号試験は、pHを5.8～6.3に調整したもので、硫酸添加試験法は酸性雨100年分の硫酸量、消石灰添加試験法は同500年分の酸と同等量の消石灰量とされる。

今回、対象重金属として、ヒ素、鉛、6価クロム、カドミウム、セレンを抽出し、開発鉄粉のpH安定性を評価した。

まずpH安定性試験に先立ち、各重金属の吸着試験を実施した。それぞれの重金属濃度が0.1mg/Lになるよう試液を調整し、その試液に開発鉄粉（珪砂重量比1%）と珪砂との混合物を100g/Lの添加量になるよう投入した。投入後、24時間の振とうを行い、振とう後のろ液の各重金属濃度を分析した。

次いで、重金属を吸着したろ過回収物（鉄粉及び、珪砂）のpH安定性を環境省告示第46号試験、硫酸添加試験及び消石灰添加試験にて評価した（図6）。

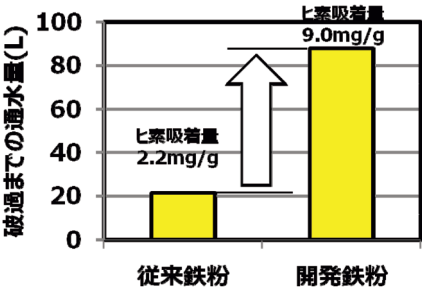


図5 ヒ素カラム通水試験結果

表1に試験結果を示す。各重金属は吸着試験での振とう後濃度（A）は低下し、鉄粉に吸着している。次いで、溶出試験でも各重金属濃度（B）は低く、鉄粉へ重金属が吸着した状態が維持されている。それぞれの試験での試液pHは、環境省告示第46号で5.9、硫酸添加で2.9、消石灰添加で12.1であり、一旦、開発鉄粉に吸着した重金属はその後の環境変化でpHがおおよそ3～12まで変動しても安定していると言える。

2.4 メカニズム

次に、それぞれの重金属の開発鉄粉への吸着形態を調査することで、メカニズムを考察した。

各重金属濃度1,000mg/Lの試液に開発鉄粉を20g/L添加し、72時間の振とうにより反応させた。振とう後、ろ過により回収した開発鉄粉を風乾し、その表面の生成物をX線回折（XRD）で特定した。但し、セレンについてはXRDで特定できなかったため、X線光電子分光（XPS）で特定した。

開発鉄粉表面の生成物の特定結果を、表2に示す。ヒ素では鉄化合物が、鉛では複数の鉛化合物が、6価クロムでは鉄化合物が、カドミウムでは水酸化物が、セレンでは金属セレンが検出された。

これらは、いずれも鉄の腐食によるもので、重金属は鉄より放出される電子での還元、あるいは同時に生成する水酸化物イオンとの結合により、鉄粉表面に吸着していることが分かる⁸⁾。尚、カドミウムは溶解性のある水酸化物が検出されたが、2.3節でpH安定性があることから、鉄との置換（メッキ）作用による可能性もある。

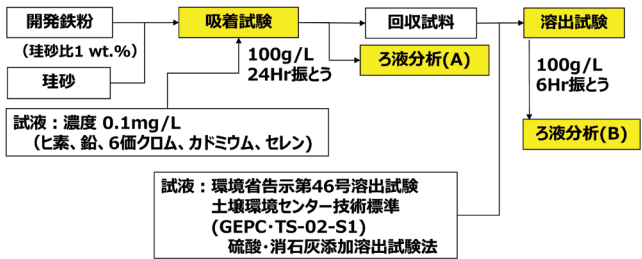


図6 pH変化に対する安定性の試験方法

表1 開発鉄粉のpH変化に対する安定性の試験結果

対象物質	環境基準値 (mg/L)	振とう前濃度 (mg/L)	(A)吸着試験 振とう後濃度 (mg/L)	(B)溶出試験 振とう後濃度(mg/L)		
				硫酸添加 pH=2.9	環告46号 pH=5.9	消石灰添加 pH=12.1
ヒ素	0.01	0.1	0.002	<0.002	<0.002	<0.002
鉛	0.01	0.1	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
6価クロム	0.05	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
カドミウム	0.003	0.1	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
セレン	0.01	0.1	0.002	<0.002	<0.002	0.006

表2 開発鉄粉の表面生成物特定結果

対象物質	特定物質	備考
ヒ素	$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
鉛	$\text{PbFe}_6\text{O}_{10}$ 、 PbFe_4O_7 、 $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_3(\text{NO}_3)(\text{OH})_5$ 、 PbO 、 Pb_3O_4 、 Pb	Nは試薬(硝酸鉛)由来
6価クロム	FeCr_2O_4	
カドミウム	$\text{Cd}_4\text{Cl}_3(\text{OH})_5$	Clは試薬(カドミウム標準液)由来
セレン	Se	

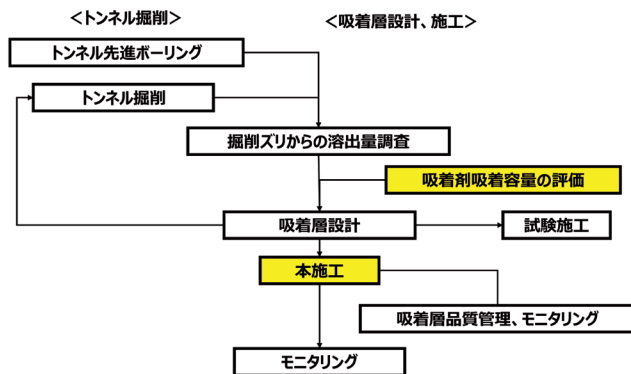


図7 吸着層全体の流れ

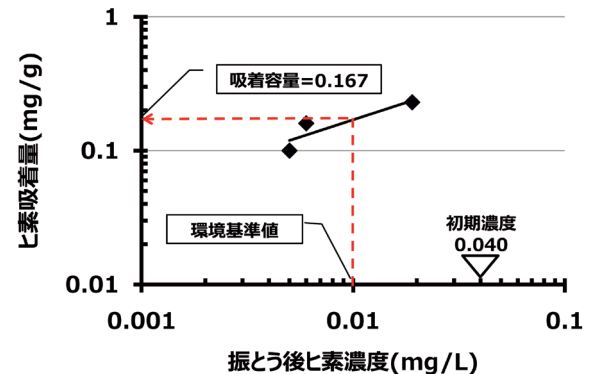


図8 実ズリにおける開発鉄粉の吸着容量評価結果

3 吸着層工法での適用事例

実際のトンネル掘削ズリにおいて、吸着層工法で開発鉄粉を適用したので、その事例を紹介する。同トンネルは長さ722mで、ここからの掘削ズリ82.4千 m^3 を190mの路体盛土材として吸着層にて処理した。対象重金属はヒ素で、掘削ズリからの溶出量は0.015～0.114mg/Lであった。

全体の流れを、図7に示す。まず、先進ボーリングで、掘削ズリからのヒ素溶出量を調査するとともに、その溶出液を用いてバッチ試験により開発鉄粉のヒ素吸着性能を評価した。得られた吸着容量から吸着層設計をし、試験施工で妥当性を確認した。トンネル掘削開始以降も掘削ズリからのヒ素溶出量を確認し、吸着層設計に反映した。周辺水環境のモニタリングを施工中、及び施工後2年間継続し、ヒ素濃度等に異常がないことを確認した⁹⁾。

3.1 吸着層設計

先進ボーリングによる掘削ズリを2mmアンダに粉碎したものをイオン交換水に100g/L添加し、24時間振とうを行い、振とう後のろ液を溶出液とした。溶出液のヒ素濃度は0.040mg/Lであった。

次に開発鉄粉を0.1、0.2、0.3g/Lの3水準添加量で24時間

振とうを行い、そのろ液を分析し、2.1項と同様に吸着量を算出した。

これらの結果より、振とう後ヒ素濃度が環境基準値(0.01mg/L)となる吸着量(0.167mg/g)を開発鉄粉の吸着容量とした(図8)。

盛土計画に従って、盛土から溶出するヒ素濃度(量)と求められた開発鉄粉のヒ素吸着容量より、開発鉄粉の添加量を算出した。

3.2 施工

予め区画分けされた範囲に開発鉄粉を所定量散布し、敷均した。次にスタビライザ1パスで母材とともに0.3m深さで攪拌し、その後、再度敷均しの上、転圧し、吸着層を施工した。その上にトンネル掘削ズリを敷均し、転圧しながら盛土した。盛土後は、道路として使用すべく、舗装等を実施した。図9に施工状況の例を示す。

3.3 モニタリング

施工中及び施工完了後2年間にわたり、地下水下流側4箇所、隣接する河川上流側、下流側2箇所、計6箇所からサンプリングし、ヒ素濃度、pH等水質に問題がないことを確認した。



図9 施工状況

4 結言

以上、重金属の吸着性能を向上させた開発鉄粉について紹介した。これらは、主にズリを対象に評価したものであるが、鉄粉の用途拡大として、重金属を含有したシールドトンネル泥水と鉄粉を攪拌し、重金属を鉄粉に吸着させた後、鉄粉を回収し、繰り返し使用する浄化工法の検討がなされている¹⁰⁻¹³⁾。鉄粉は比重が重く、磁性があるため他の吸着剤では困難な土壌と吸着剤を分離できるという特長を生かした方法で、浄化された土壌は資源として再利用できる。

現在、北海道新幹線、リニア中央新幹線、東京オリンピックなどの大型プロジェクトが動き出し、トンネル市場は活況を迎える。このような大型事業において、自然由来の重金属問題に遭遇することは想像に難くない。これらから発生する重金属含有土壌を廃棄物という従来の概念でなく、重金属の溶出リスク低減対策を施し、盛土材やセメント原料などに再利用することで、資源として有効活用し、自然との調和を図るよう微力ながらも貢献できれば幸いである。

参考文献

1) 独立行政法人土木研究所 一般財団法人土木研究センター 地盤汚染対応技術検討委員会：建設工事で発生する自然由来重金属等含有土対応ハンドブック，(2015)，63.
2) 防災地質チーム：寒地土木研究所月報，699 (2011)，41.

3) 根岸昌範，深澤道子，樋口雄一：大成建設技術センター報，38 (2005)，03-01.
4) 篠田弘造，丹野健徳，井之上勝哉，鈴木茂：まてりあ，48 (2009) 5，219.
5) S.E.O'Reilly, D.G.Strawn and D.L.Sparks：SOIL SCI. SOC. AM. J., 64 (2001)，67.
6) 松原正明：R & D 神戸製鋼技報，57 (2007) 3，71.
7) 古田智之，吉川英一郎，飯島勝之：第11回環境地盤工学シンポジウム発表論文集，(2015)，375.
8) 古田智之，吉川英一郎：第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，(2010)，141.
9) 古田智之：第30回日本道路会議，(2013)，6P01.
10) 松村綾子，海野円，根岸昌範，高畑陽：土木学会 第71回年次学術講演会講演概要集，(2016)，164.
11) 川端淳一，伊藤圭一郎，佐藤毅，大貫博司，丸山深直，西岡和也，森本和大，長島浩，嶋田恭佑：土木学会 第71回年次学術講演会講演概要集，(2016)，877.
12) 山崎啓三，高田尚哉，三浦俊彦，武田厚，守屋洋一，日笠山徹巳：第22回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，(2016)，24.
13) 秦浩司，武石学，木川田一弥：第22回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，(2016)，429.

(2017年5月8日受付)