

令和 6 年 5 月 2 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K12216

研究課題名（和文）重金属汚染土の熱処理の機構解明と処理土の利活用に向けた力学・化学特性の整理

研究課題名（英文）physicochemical properties of hazardous elements in thermally treated contaminated soils

研究代表者

橋本 洋平（Hashimoto, Yohey）

東京農工大学・（連合）農学研究科（研究院）・准教授

研究者番号：80436899

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、熱処理による土壌からの鉛の溶出・揮発の仕組みを、モデル土壌と実汚染土壌を用いて、化学形態の観点から検証した。土壌中に普遍的に存在する酸化物であるフェリハイドライトに吸着した鉛の化学形態は、300°C付近で変化が見られ、酸化鉛（PbO）への変化が確認された。鉛を含む実汚染土壌を用いて、100から900°Cの熱処理を適用し、鉛の溶解性や化学形態を明らかにした。処理温度900°Cでは、鉛の溶出が未処理土壌と比較して90%程度低下することが分かった。熱処理温度が900°Cの高温になると、土壌のアルミナケイ酸塩鉱物が融解し、鉛が取り込まれて不溶性の化合物を形成することも確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉛を含む土壌を900°Cで処理すると、鉛の溶出が未処理土壌と比較して90%程度低下することが分かった。熱処理温度が900°Cの高温になると、土壌のアルミナケイ酸塩鉱物が融解し、鉛が取り込まれて不溶性の化合物を形成することも確認された。現状では主として水銀に適用されている土壌汚染の熱処理対策は、条件によっては鉛にも適用できる可能性があること、ならびに他の重金属類の処理においても研究を進めることによって汎用性が拡張できる可能性が示された。

研究成果の概要（英文）：The mechanism of lead leaching and volatilization from soil due to heat treatment was examined with a primary focus on chemical species using a model compound (ferrihydrite) and actual contaminated soils. The chemical form of lead adsorbed on ferrihydrite, an Fe hydroxide present in soil, showed a change at around 300°C to lead oxide (PbO). Using a contaminated soil containing lead, thermal treatments from 100 to 900°C were applied to clarify the solubility and chemical form of lead. At a treatment temperature of 900°C, the proportion of dissolved lead was found to be about 90% lower than that of the untreated soil. At high heat treatment temperatures of 900°C, aluminosilicates in the soil melted and lead was incorporated to form insoluble compounds.

研究分野：地盤工学

キーワード：土壌汚染

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

土壌汚染対策の熱処理は、複合汚染に対応可能な数少ない技術の一つである。熱処理は、加熱によって強制的に汚染物質を除去・安定化するため、汚染土の浄化が短期間で確実に実施できる。この技術は、汚染土の無害化と減容化を可能にする点において、処理土の資源化による利活用と、処分場の負荷軽減を喫緊の課題とする環境行政の方針と合致している。このような除染と資源リサイクルを両立し、かつ複合汚染に対する汎用性に優れた技術であるにも関わらず、熱処理は水銀以外の重金属汚染にほとんど普及しておらず、処理後に得られる清浄土の8割は、セメント材料に用途が限定されている。

その要因には、重金属に対する熱処理の除染効果の不確実性と、処理後の土に含まれる重金属の状態（潜在的な溶出特性）が挙げられる。除染効果に関しては、粘土分の割合が高い土壌で、重金属の除去効率が低下することや、一定の加熱温度を超過すると、一部の重金属が溶出しやすくなることが確認されている。したがって、単に加熱温度や時間を上昇・延長するだけでは、技術面における改善が望めない。これらの特性は、処理土を建設用途などで活用するために必要な情報であり、技術の展開と普及に向けても重要になる。研究開始前の予備実験の結果から、土壌の加熱温度に応じて、鉛の溶解性が異なり、これは化学形態と連動していることが示唆された。この点から、温度変化による鉛の化学形態を追跡することによって、溶出抑制・揮発挙動の仕組みが解明できるという発想にいたった。

2. 研究の目的

本研究では、熱処理温度と重金属の溶出・揮発の機構を化学形態の観点から、モデル土壌と実汚染土を用いて明らかにすることを目的とした。対象とする元素は、第二種特定有害物質の鉛に限定し、実験室内の実験によって、温度変化と鉛の溶解性と化学形態に関するデータを収集して、基礎的な成果を体系的にまとめることに重点を置いて取り組んだ。具体的には、鉛を選択的に吸着させた酸化鉛（フェリハイドライト）をモデル試料として合成し、熱処理後の鉛の化学形態をX線分光法（XAFS）で評価した。同様に、入手した鉛汚染土壌についても検証を進めた。

3. 研究の方法

1) 鉛が吸着したフェリハイドライトの熱処理

合成したフェリハイドライトを、鉛を含む水溶液中で反応させて鉛を吸着させた。溶液を pH5.0 に調整し、48 時間振とうし、遠心分離で沈殿物を回収し洗浄した。洗浄した沈殿物を凍結乾燥して試料を得た。全量分析の結果、鉛の吸着量は 4000 mg/kg-1 であった。熱処理は、0.100g を電気炉で 6 時間加熱した（昇温速度 15 °C/分）。室温まで冷却した後粉碎し、一部を鉛の全濃度の分析に供した。一部の試料（0.100 g）中の鉛を、脱イオン水（10 mL）、ならびに 1 M HCl で抽出し、抽出液の鉛濃度を定量した。試料の粉末 X 線回折パターンは、Cu K α 線を用い、40 kV、20 mA の条件で測定した。試料に含まれる鉛の Pb L3 X 線吸収スペクトル（XAFS）を測定し、鉛の化学形態を明らかにした。XAFS 分析は、国内外の放射光実験施設で実施し、鉛の濃度に応じて透過法および蛍光法によって測定した。鉛の標準試料として、酸化鉛などを合成し、分析に供した。

2) 鉛を含む土壌の熱処理

鉛に汚染された土壌を入手して実験に用いた。熱処理は、0.100g を電気炉で 6 時間加熱した（昇温速度 15 °C/分）。室温まで冷却した後粉碎し、一部を鉛の全濃度の分析に供した。一部の土壌試料（0.100 g）中の鉛を、脱イオン水（10 mL）、ならびに 1 M HCl で抽出し、抽出液の鉛濃度を定量した。土壌試料の粉末 X 線回折パターンは、Cu K α 線を用い、40 kV、20 mA の条件で測定した。土壌に含まれる鉛の Pb L3 X 線吸収スペクトル（XAFS）を測定し、鉛の化学形態を明らかにした。XAFS 分析は、国内外の放射光実験施設で実施し、鉛の濃度に応じて透過法および蛍光法によって測定した。鉛の標準試料として、酸化鉛や腐植およびフェリハイドライトに吸着した鉛を合成し、分析に供した。

4. 研究成果

1) 鉛が吸着したフェリハイドライト（Pb-Fh）の熱処理

熱処理前後での Pb-Fh からの鉛の溶出抽出

熱処理前（25° C）の鉛の水に対する溶出量は 2.67 ± 0.68 mg/L であった。熱処理の温度の上昇とともに鉛の溶出が増加し、300° C で最大値の 12.25 ± 0.79 mg/L となった。400° C では鉛の溶出が 1.50 ± 0.32 mg/L まで抑えられた。400 から 900° C では、1.42 から 2.56 mg/L で推移した。200 から 300° C において、熱処理前よりも溶出が増加したことは、熱処

理によって鉛とフェリハイドライトとの結合が弱まったことを示すと考えられる。400 から 900° C では、熱処理前 (2.67 ± 0.68 mg/L) よりも溶出が抑えられており、鉄酸化物への鉛の取り込みが起きた可能性が考えられる。各温度で熱処理を行った試料に対して 1M 塩酸抽出を行ったところ、熱処理前から 200° C で抽出量はほとんど変化しなかった。300° C では、鉛の塩酸抽出量は 3132 ± 547 mg/kg まで減少した。300 から 700° C 間の塩酸抽出量の変化は少なかったが、800° C で 2158 ± 195 mg/kg、900° C で 525 ± 51 mg/kg のように、800° C 以上の高温域での熱処理によって全量に対する塩酸抽出量の割合が急減することが確認された。

X線回折

処理前および 100、200° C で熱処理した試料からは、フェリハイドライトの広い回折が現れた。一方、300 以上で熱処理した試料ではヘマタイトの回折が現れた。この結果から、200 から 300° C 間でフェリハイドライトからヘマタイトへの相変化が起きたことが確認された。これは既往の研究が示した結果と同様の傾向であった。熱処理前から 200° C までは、回折強度にほとんど変化がなく、温度によらず 200° C 以下の低温域では、鉄酸化物の結晶構造が変化しないことが示された。300° C 以上の試料では、熱処理温度が高くなるにつれて、回折ピークの強度が増加した。この結果から、200 から 300° C の間でフェリハイドライトの相変異が起ること、ならびに熱処理温度が高くなるにつれてヘマタイトの結晶性が増加することが確認された。

X線吸収分光法

熱処理前および各温度で熱処理した Pb-Fh のスペクトルと標準試料のスペクトルを比較したところ、両者は異なる形状を示した。熱処理前から 200° C の Pb-Fh のスペクトルはどの標準試料とも大きく異なる形状がみられた。一方、300 から 900° C で熱処理した後の Pb-Fh のスペクトルは酸化鉛 (α -PbO および β -PbO) に近い形状を示した。このことから、フェリハイドライトに吸着した鉛を 300° C 以上で熱処理することによって、鉛の局所構造が酸化鉛に近い構造に変化したことが示唆された。

鉛の溶出と化学形態の関係

温度変化によってフェリハイドライトに吸着した鉛の溶解性と化学形態に関係性が見られた。鉛の水溶解性が熱処理温度 300°C にかけて増加した原因は、熱処理によるフェリハイドライトの相変化と関係していると思われる。温度処理 200°C から 300°C にかけて、鉛の XAFS スペクトルに変化が見られたが、これと具体的な化学種の変化と関連付けることはできなかった。しかし、何らかの化学形態の変化が生じ、この温度間で鉛の溶出が起っていると考えられた。処理温度の上昇によって、フェリハイドライトからヘマタイトへの相変化がみられ、鉛の溶出も減少した。この現象は、フェリハイドライトがヘマタイトに相変化する際に起こる結晶構造の変化とも関係していると考えられる。しかし、フェリハイドライト表面に吸着させた鉛のすべてが内部に取り込まれることなく、比較的容易に脱着可能な形態として留まることも明らかになった。

2) 鉛を含む土壌の熱処理

図 1 は、土壌中の全 Pb 濃度と水抽出性 Pb 濃度を加熱温度の関数として示したものである。土壌の水抽出性 Pb 濃度は、25°C で 0.42 mg/L であったが、200°C まで温度を上げると 1.20 mg/L に増加した。300°C から 400°C の温度では、土壌からの水抽出 Pb は 0.06 mg/L に直線的に減少し、900°C ではさらに 0.01 mg/L 以下に減少した。土壌から塩酸で抽出した鉛は、300 °C 以上の温度で急速に減少した。土壌の鉛濃度 (全量) は、25°C から 900°C の温度範囲で一定であった。この結果は、土壌からの Pb の揮散はごくわずかであることを示している。全鉛濃度と塩酸抽出 Pb の差から求めた土壌の鉛吸蔵量は、600 °C まで徐々に増加し、その後急速に増加し、900 °C で全鉛濃度の 95% 近くに達した。

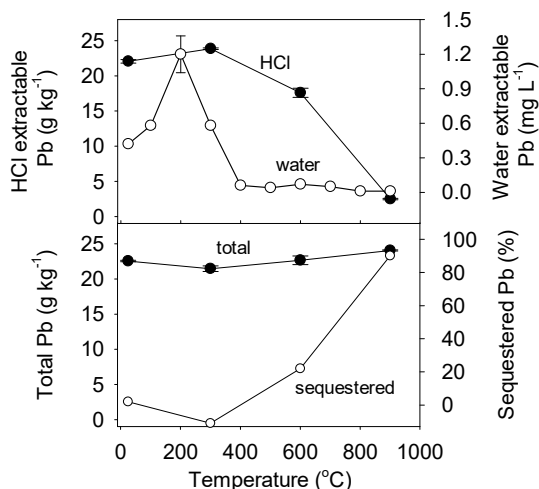


図 1 温度処理による土壌の鉛の濃度変化 (水、塩酸抽出)

X線回折

土壌の XRD パターンは、25°Cから 900°Cの温度範囲で、石英が優勢であることを示した (図 2)。土壌の XRD パターンは、温度範囲にわたって類似していた。土壌に多量に含まれる石英が、他の鉱物からの回折を隠しており、鉛の鉱物種 (化学種) の同定は困難であった。土壌全体の存在量が他の鉱物種よりも少ないため、XRD パターンでは、結晶性 Fe 酸化物 (例:ヘマタイト) と Pb 含有化合物は同定されなかった。

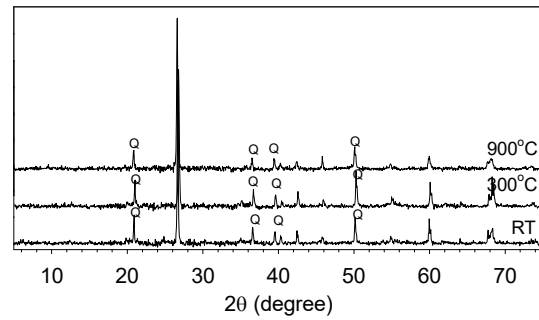


図 2 熱処理土壌の XRD パターン

X線吸収分光法

熱処理した土壌と選択した Pb 標準化合物の Pb L3 吸収端 XAFS スペクトルを図 3 に示す。未処理 (25 °C) と 200 °C までの温度処理土壌の XAFS スペクトルの形状は、ほぼ同じであった。土壌の XAFS スペクトルに有意な位相シフトが現れたのは 300 °C 以上であり、土壌中で鉛の化学形態の変化が起こり始めたことを示している。300°C で熱処理した土壌の鉛の XAFS スペクトルの 2~6 Å⁻¹ の間の振動は、右にシフトし、鉛を含むヘマタイトのスペクトルに類似するようになった。温度が 900°C まで上昇すると、土壌の XAFS スペクトルの全体的な構造は、鉛含有ヘマタイトとは異なっていた。900°C で加熱された土壌の XAFS スペクトルは、鉛が含有した長石に類似するようになった。この鉛含有長石は PbAl₂Si₂O₈ と類似の回折パターンを有していた。

鉛の標準試料の XAFS スペクトルを用いた線形結合フィッティング (linear combination fitting) によって、土壌中の鉛の化学形態の分布を計算した。未処理の土壌 (25°C) では、腐植と結合した鉛 (Pb-腐植) が主な種 (39%) で、次いで PbCO₃ (22%)、PbO (19%) となり、同定できない化学種 (20%) もあった。鉛の化学形態が顕著に変化したのは、温度が 300°C まで上昇したときで、この温度で PbCO₃ が消失し、腐植に含まれる Pb の割合が減少した。300°C を超える温度でこれらの Pb 種が消失することは、脱炭酸プロセスを介した炭酸鉛の熱分解の性質と、土壌有機炭素の急速な分解から推察できる。これらの熱に不安定な鉛は、400°C で PbO と Pb を含む Fe 酸化物に変化した。600°C 以上の高温処理によって、土壌中には鉛を含む長石が形成され、これが 900°C で全鉛の 73% を占めた。

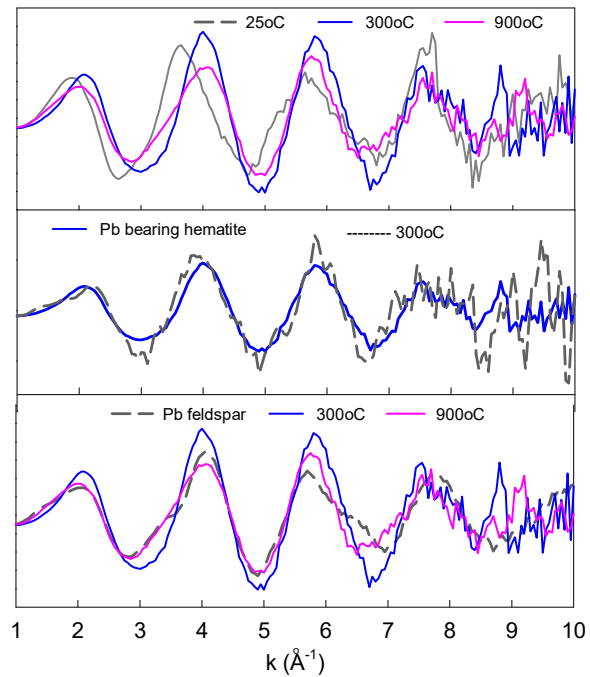


図 3 熱処理した土壌に含まれる鉛の XAFS スペクトル。上端: 温度変化による鉛の XAFS スペクトル、中段: 土壌の 300°C 処理と、ヘマタイトに吸着した鉛の標準試料、下段: 鉛含有長石、土壌の熱処理 (300°C と 900°C)

3) 考察とまとめ

熱処理後の土壤中の鉛の溶解度は、XAFS 分光法で測定した鉛の化学種とよく一致した。土壤の水への鉛溶解度は、低温（300℃未満）で増加する傾向があった。この結果は、モデル物質として供試したフェリハイドライトに吸着した鉛の水溶性の結果と一致した。水溶性鉛の増加は、 $PbCO_3$ の分解過程で土壤 Pb が遊離したことと、300℃までの温度で、腐植と結合した鉛が遊離したことに起因する。 $PbCO_3$ 、 PbO 、腐植に付随する鉛は、供試した土壤に含まれる主要な化学種であり、水や酸溶液に溶けるか、土壤環境中ではコロイドとして移動する。温度が 300℃から 900℃に上昇するにつれて、水と塩酸で抽出可能な鉛の量は、鉛含有長石が生成することによって著しく減少し、土壤中の鉛の 70%近くを占めるようになった。本研究により、600℃から 900℃の温度で、鉛の溶解性が著しく低下するとともに、鉛含有長石が土壤中に生成することが示された。

本研究によって、熱処理された土壤では、元の土壤中の鉛の化学種が鉛含有長石に変換され、鉛の不溶化に寄与していると結論づけた。この結論は、多くの土壤でも確認できると推察している。本研究で得られた知見に基づき、熱処理土壤における鉛不溶化の基本的な仕組みを提案する。1) 土壤の熱処理によって、 $PbCO_3$ や腐植と結合した鉛のような熱に不安定な化学種は 300℃付近で分解し始める、2) 次に、アルミノケイ酸塩鉱物（層状ケイ酸塩など）は、400℃付近で熱分解する、3) 遊離した鉛は、高温で熱分解したアルミノケイ酸塩に由来するケイ素とアルミニウムに富む溶液と反応し取り込まれる、4) 鉛含有長石のような鉱物の形成が 900℃付近で促進される（図4）。

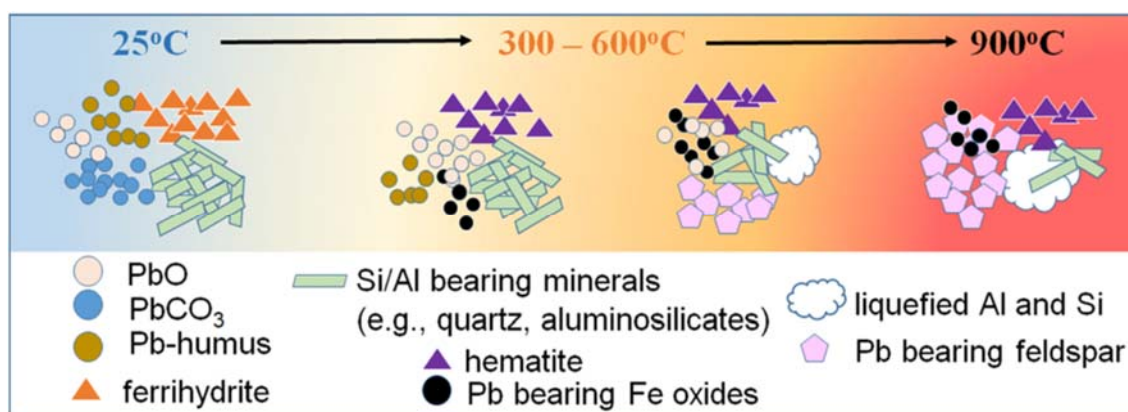


図4 土壤の熱処理による鉛の化学形態の変化の一例

本研究では、熱処理後の鉛の溶解性と併せて、土壤の物理的な性質も検討する予定であった。熱処理によって土壤の鉱物や有機物の組成が変化し、それによって保水性や土質力学特性も変化することが予想される。物理特性の理解は、処理土を土木用途などで再利用するうえで重要であるといえる。本研究では、当初の目的を一部変更して、熱処理後の鉛の化学形態と溶解性の関係性を明らかにすることを重点に置いて実験を実施した。その結果、土壤やモデル物質を用いて鉛の形態変化を温度処理と関連付けて体系的に明らかにすることにつながった。汚染土壤の熱処理後の物理および力学特性の整理は、処理土の利活用を実現するうえで、土壤汚染対策における熱処理技術の今後の検討課題となる。

本研究の結果から、高温で処理された土壤中の鉛の不溶化には、アルミノケイ酸塩の分解と熱に不安定な鉛化学種の分解、それに続く再結晶化が関与していることが明らかになった。土壤中の鉱物相や吸着相に含まれる鉛は、熱処理によって、長石やアルミノケイ酸塩に隔離されると考えられる。焼却施設のような化学工学的プロセスでは、土壤中のアルミニウム酸化物やケイ酸塩鉱物が熱分解を受け、この環境内に存在する鉛の一部が、新たに生成した鉱物や酸化物に隔離されると考えられる。長石やアルミノケイ酸塩に封じ込められた鉛は、溶解性が極めて低いため、自然環境では鉛が放出されることはない。鉛を隔離しているアルミノケイ酸塩が溶解または風化によって細粒化されれば、鉛は固相から放出される可能性があるが、これは非常に限られた条件下でしか起こりえない。したがって、土壤の熱処理によるアルミノケイ酸塩相への鉛の隔離は、汚染土壤中の鉛の溶出を最小限に抑えることができる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hashimoto Yohey, Sonoda Kento, Nagao Yuki, Wang Shan-Li	4. 巻 457
2. 論文標題 Soluble soil Pb minimized by thermal transformation to Pb-bearing feldspar	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials	6. 最初と最後の頁 131729 ~ 131729
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jhazmat.2023.131729	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------