

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19360216

研究課題名（和文） 酸洗浄・電析・不溶化の複合による重金属汚染土の浄化

研究課題名（英文） Remediation of heavy metals polluted soils by combined acid-washing, electrodeposition and stabilization.

研究代表者

和田 信一郎 (SHIN-ICHIRO WADA)

九州大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号：60108678

研究成果の概要：鉛、カドミウムなどの有害重金属で汚染された土壌の浄化技術の研究を行った。汚染土を酸で洗浄して大部分の重金属を溶出（電析）させ、残留した重金属は不溶化処理する。洗浄液には電極を挿入して直流電圧を印加し、陰極に金属を析出させることによって重金属を取り除いて再生するという技術である。この研究では、主として酸洗浄、電析および不溶化の個々のプロセスの最適化を行った。鉛汚染土を用いた小規模試験の結果、有望な技術となりうると考えられた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2008 年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
年度			
年度			
年度			
総計	12,900,000	3,870,000	16,770,000

研究分野：環境地盤工学

科研費の分科・細目：

キーワード：土壌汚染，重金属，土壌洗浄，電析，不溶化，鉛

1. 研究開始当初の背景

日本では 2003 年の土壌汚染対策法の施行が契機となって、土壌汚染（特に市街地の土壌汚染）の調査・対策が以前にも増して多く行われるようになってきている。土壌汚染対策法そのものは限定的な法律であるが、実際にはこの法律の意図を超えた形で調査・対策が行なわれている。それには、①汚染の有無や状況が土地の不動産としての価値に大きく影響するようになった、②自然由来の「汚染」あるいは指定有害物質以外の汚染であっても、環境基準を超えた場合には対策が必要と

考える人が多くなった、というような理由がある。

このような社会情勢をもとに汚染土壌の修復技術開発のために精力的な研究が行われている。その結果、重金属以外の物質群に対しては汚染物質そのものを除去する技術がほぼ実用化、施工されており、対策技術研究は一段落した感がある。一方重金属類に対しては分級洗浄以外に実用化技術がない。唯一の除去技術である分級洗浄法は重金属類が濃縮された細粒分を除去する技術であるので、砂質土以外では廃棄物量が多くなり実

用的ではない。実際 2005 年に環境省の発表した統計では 527 件の重金属汚染事例のうち 356 件では削剥除去および最終処分場への搬入が行なわれている。このような理由で、重金属汚染土に対しても有効な除去技術が必要である。

2. 研究の目的

重金属汚染土を対象とした除去技術のうち、分級洗浄法以外の方法として、薬剤による洗浄法、電気泳動法などがある。薬剤による洗浄法ではキレート剤、有機酸、無機酸などが用いられている。キレート剤や有機酸による洗浄は効果的であるが、土に残留した金属錯体の溶出を抑制することが難しいという問題がある。無機酸ではそのようなことはないが、土粒子を非選択的に溶解するため、洗浄液の中和処理によって多量のスラッジが発生する。電気泳動法は粘性土の原位置処理も可能な技術であるが、処理速度が極めて遅いという問題がある。

これらの問題はいずれも、各方法に内在する原理的な制約であり、少々の技術的改良によって克服できるものではない。この研究の目的は、これらの方法の長所を生かして組み合わせることによって、高効率かつ低投入な浄化技術を開発することである。ただしこの研究では、この技術を実用技術として完成させるまでには目的とせず、個々の技術要素の最適化を行い、その後には組み合わせた技術を組み合わせることで小規模な処理を行って、技術の可能性を評価するところまでを目的とした。

3. 研究の方法

目的とする技術は、i) 汚染土を無機酸によって洗浄し、重金属を溶出させる、ii) 固液分離し、洗浄液に電極を挿入して通電し、陰極に重金属を単体として析出させる（電析）、iii) 重金属を除去した洗浄液は、酸を補充して洗浄液として再利用する、iv) 固液分離後の土には不溶化処理を施す、というものである。

この研究では、個々の技術要素、つまり酸洗浄、電析および不溶化処理のそれぞれの最適化を行い、最後に鉛汚染土に対してこれらを組み合わせることで適用した。実験法の概要は次の通りである。

(1) 酸洗浄

酸としては、安価であること、不溶性の化合物を作りにくいという理由で塩酸を選択した。酸洗浄の効率を評価するため、粘土鉱物種を異にする土壌を採取し、人工的に鉛で汚染したのち、塩酸洗浄法を適用した。この研究では、電析によって重金属を除去したのち洗浄液を再利用する。このときどの程度除

去すれば再利用が可能かを評価するため、洗浄液の鉛濃度と洗浄効率の関係を調べた。

(2) 電析

重金属としてカドミウム(Cd)と鉛(Pb)を対象にした。まず Cd および Pb の塩溶液を試料として、電析効率に対する印加電圧および電極材質の影響を調べ、最適条件を決定した。次に、この条件のもとでの電析速度を電極面積と溶液体積の関数としてあらわす方法を検討した。最後に汚染土の塩酸洗浄液を電析し、除去可能なことを確認した。なお電析実験は下図に示すような装置を用いて行った。

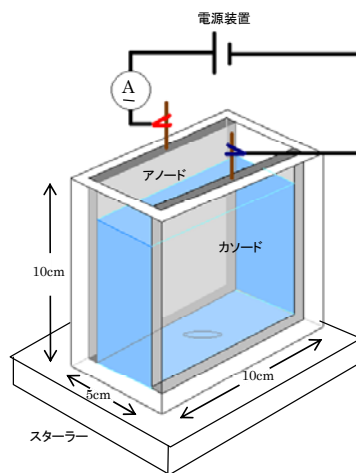


図1. 電析装置の模式図。装置のサイズは実験ごとに異なる。

(3) 不溶化

不溶化は表面錯形成反応の促進によることにした。そのためには処理土に残留する塩酸を中和し、さらに土の pH を 8 程度に保つ必要がある。まず、最も単純な方法として炭酸カルシウム添加の効果調べた。対象土によっては、土に含まれる鉱物の表面錯形成能が十分でないことがある。そのための対策としてアロフェン質土の混合添加の効果も調べた。

また、徐々にアルカリを放出しながら風化し、重金属吸着能の高い鉱物を生成する可能性のある資材として転炉スラグに注目し、その不溶化効果および加速風化試験を行い、風化生成物の重金属吸着能を調べた。

(4) 汚染土の洗浄-電析-不溶化

(1)～(3)のステップで最適化した方法を模擬 Pb 汚染度および実汚染土に適用し、複合処理の可能性を評価した。

(5) その他の関連研究

この他、この課題に密接に関連する基礎的な研究として、酸処理による土の鉱物の溶解速度、粘土鉱物による重金属の表面錯形成反

応の化学量論を調べた。さらに、封じ込め資材としてのベントナイトの改質および表面錯形成資材としての鉄-アルミニウム複水酸化物の合成とその表面錯形成能の評価も行った。

4. 研究成果

(1) 酸洗浄

図2は、Pb 含量が 1000 mg kg⁻¹ になるように硝酸鉛を添加して湿潤状態で熟成した人工汚染土をカラムに充填し、0.1 mol L⁻¹ HCl で洗浄したときの除去率と洗浄液量の関係を示したものである。土の種類によって酸洗浄による Pb 除去高率にはかなり大きな差があった。ただし、宇美試料と合志試料を除けば、酸の量を増加することにより 100% 近い除去率を達成することができた。

宇美試料は砂質土であるので、酸のカラム内での滞留時間が短かったことが低除去率の原因と考えられた。合志試料は腐植+アロフェン質の火山灰土であり、非常に高い重金属吸着能を有する。またアロフェン質の火山灰土である長陽試料も、非常に多量の酸を要するという点で除去効率が低かった。これらの結果から、酸洗浄は火山灰土以外の土に対しては有効であると考えられた。

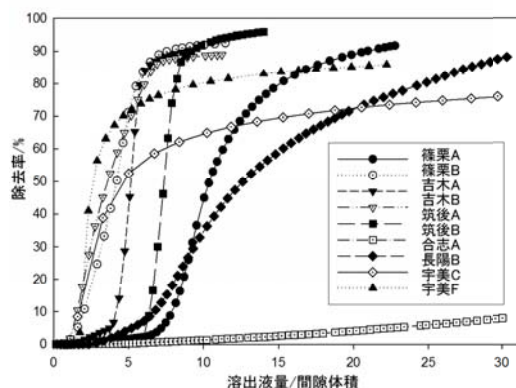


図2. 酸添加量と除去率の関係.

土の性質と除去効率との関係を解析したところ、
 $Q_{80} = 0.536 + 0.0196 OC + 0.0111 AL + 0.0106 ECEC$ ($R^2 = 0.917$)
 という回帰式が得られた。ここで Q_{80} はバッチ式洗浄で 80% の除去率を得るために必要な酸の量 (mol kg⁻¹)、OC は有機態炭素含量 (g kg⁻¹)、AL はアロフェン含量 (g kg⁻¹)、ECEC は有効陽イオン交換容量 (cmol_c kg⁻¹) である。

洗浄液の Pb 濃度が洗浄効率に与える影響を調べた結果によると、非火山灰土では、Pb 濃度が 500-600 mg L⁻¹ の塩酸を用いた場合でも 85% 以上の除去率が得られた。この結果は、電析による洗浄液からの Pb 除去は徹底的に行う必要がないことを意味する。

(2) 電析

図1に示したようなセルに Cd, Pb の硝酸塩を入れ、印加電圧、電極材質、共存塩および酸濃度の影響を調べた。共存塩や酸の濃度は高い方が溶液の抵抗が小さくなるため、電析には好都合であった。酸濃度は 0.005-0.1 mol L⁻¹ の範囲では電析速度に影響しなかった。Cd に対しても Pb に対しても、電極は両極ともグラファイトで電析が可能であったが、析出した金属皮膜が剥離しやすかった。Pb の場合、陰極を金属鉛とすることによりその問題が回避できた。両極ともグラファイト、陰極に金属鉛を用い、塩酸濃度を 0.1 mol L⁻¹ とした時には、印加電圧は 3-6 V で十分であり、この範囲では電圧の影響は小さかった。

電析速度の解析結果によると、重金属濃度の減少速度は、重金属濃度に関する一時反応

$$\ln C = -k \frac{S}{V} t + \ln C_0$$

に従い、

という式で近似できた。ここで C は時刻 t における重金属濃度、 C_0 はその初期値、 S は電極面積、 V は溶液の体積、 k は反応速度定数である。共存酸濃度と電極材質が同じであれば、電極面積や容積の異なる装置を用いた場合でも速度定数の値はほとんど同じであった。この式によって、小規模装置での電析実験に基づいて大規模装置での電析速度を予測でき、装置の最適化が容易になった。

(3) 不溶化

図1に示した洗浄実験後の吉木試料をいくつかの資材を用いて不溶化処理を行い、環境省告示 46 号に従って溶出試験を行った結果をまとめたものである。

表1. 吉木試料に対する不溶化効果.

処理*	Pb / mg L ⁻¹ (pH)
なし	6.74
C50	0.022 (6.89)
C50-A50	0.017 (6.81)
C50-A100	0.016 (7.57)
C50-A100(3日)	nd (7.55)
C50-A100(10日)	0.002 (7.49)
C50-A100(30日)	nd (7.4)
C50-S50	0.027 (6.93)
C50-M50	0.017 (6.99)
L50	0.007(12.46)
L50-A100	0.022 (12.29)
L50-M100	0.200 (12.39)

*; C: カルサイト, A: アロフェン質土, L: ライム, M: モルデナイト. 数字は土 1 kg あたりの添加量/g kg⁻¹.

洗浄土からの溶出濃度は 6.74 mg L⁻¹ であつ

たのに対し、不溶化処理土からの溶出濃度は激減した。この実験結果から、カルサイトを添加して pH を 8 前後に保ち、表面錯形成能の高い物質としてアロフェン質土を添加した場合が最も効果が高いことがわかった。

この結果を受け、アルカリ源と表面錯形成資材の両方の機能を併せ持つ資材として転炉スラグに注目した。カラム試験と洗浄土の不溶化試験の結果、不溶化資材として機能し、しかも土の pH 維持能力はカルサイトなどよりも高いことが明らかになった。また、転炉スラグを酸化条件で加速風化させたときの風化生成物は図 3 に示すように、広い pH 範囲で非常に高い重金属吸着能をもつことがわかった。またこの風化生成物は、鉄、マンガンおよびアルミニウムの非晶質複水酸化物であると考えられた。

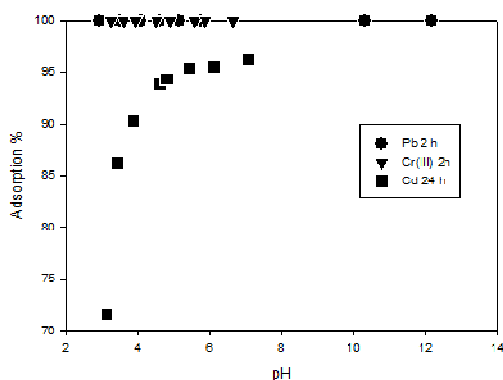


図 3. 転炉スラグの風化生成物の重金属吸着の pH 依存性。添加量は Cd : 2240 mg kg⁻¹, Pb : 4140 mg kg⁻¹, Cr : 1040 mg kg⁻¹。

(4) 汚染土の洗浄-電析-不溶化

以上述べた個々の技術要素に関する検討結果を総合して、Pb の土壌含有量 2819 mg kg⁻¹ の汚染度の洗浄試験を行った。

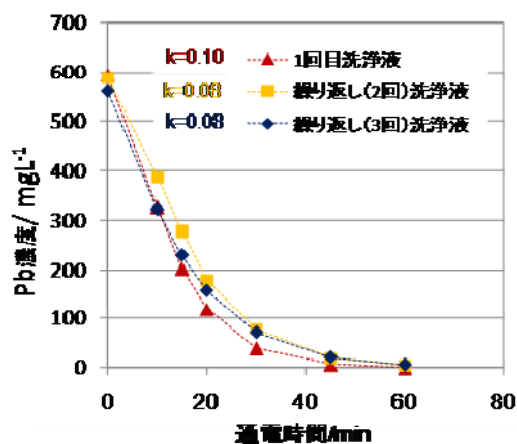


図 4. 洗浄液の電析時間と Pb 濃度の関係。

土 : 塩酸比 1 : 5 での洗浄後に固液分離し、

洗浄液を電析して Pb を除去し、塩酸を添加して pH 1 に調整して次の汚染土の洗浄に再利用した。初回の洗浄では土壌含有量の 97% が、再利用 2 回目および 3 回目の洗浄ではそれぞれ 96%, 91% が除去された。

図 4 は初回および再利用した洗浄液の電析による Pb 濃度の変化を示す。図の曲線および電析反応の速度定値から明らかなように、再利用によって電析の効率が著しく低下することはなかった。

前掲の数値から明らかなように、洗浄液を再利用した 3 度目の洗浄では、処理土は含有量基準を満たさなかった。これは主として固液分離の効率によるものである。一般的に、土の間隙には重金属を含む洗浄液が残留する。それに伴う重金属の残留量を減らすためには、同じ土を繰り返し洗浄することが効率的である。しかしそのためにはそのたびに固液分離の必要がある。この問題を解決するため、洗浄後の洗浄槽内に土が沈降するのを待ち、上澄み部に電極を挿入して電析するというシステムを開発した。図 5 はそのための装置の模式図である。

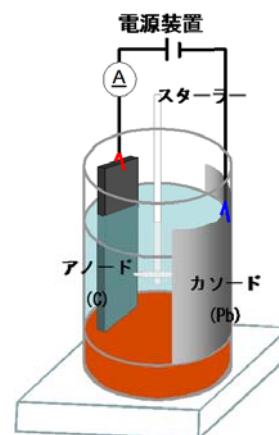


図 5. 洗浄槽兼電析槽の模式図。

洗浄後の沈降を促進するための凝集剤を検討したところ、非火山灰土に対してはポリエチレンイミン系の凝集剤、火山灰土に対してはノニオン性のポリアクリルアミド系凝集剤が適していた。この装置を用いて、固液分離せずに 3 度の洗浄を行ったときの電析プロセスを図 6 に示した。

初回の洗浄に引き続いて電析を行い、濃度が半減したところで電極を除去し、再攪拌洗浄した。それにより新たに Pb が溶出し、その後に電析を行った。この操作を 3 度繰り返すことにより、1 度の洗浄では含有量基準を満たさなかった汚染度も浄化することが可能になった。図 6 に示した実験においては、はじめの 2 回の電析では鉛濃度を半減させるにとどめた。これは処理時間を短縮するためである。このときの電析時間を長くすることにより Pb 除去率をさらに上昇することがで

きる。

洗浄後の試料は固液分離後、転炉スラグによる不溶化を行った。

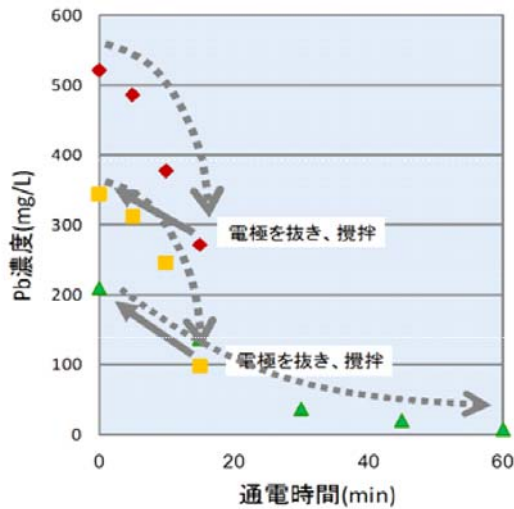
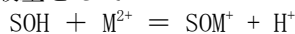


図 6. 洗浄槽内での電析での Pb 濃度の推移。

(6) その他の関連研究

① シリカおよびゲータイトによる重金属吸着の化学量論

酸洗浄-電析-不溶化の全プロセスを最適化するためには、これらのプロセスをモデル化することが有用である。電析プロセスに関しては前述の速度式を用いたモデル化が可能である。酸洗浄と不溶化プロセスにおいては表面錯形成反応が中心反応である。表面錯形成反応は PHREEQC などの地球化学計算コードを用いてモデル化することが一応可能である。このとき、洗浄プロセスの予測や最適化上重要なのは反応の化学量論である。現在の大多数のモデルでは、重金属イオン M^{2+} は、SOH を表面水酸基として

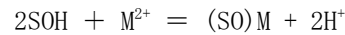


という反応で表面錯体を形成すると考えられている。この研究では、この化学量論の妥当性を検討した。まずシリカを用いて、Pb²⁺ および Cd²⁺ の塩化物塩および硝酸塩溶液中での表面錯形成の化学量論を調べた。シリカの表面官能基 Si-OH は pH 2 以上では陰イオンを吸着しないので、重金属イオン吸着に伴う陰イオン吸着があるかどうか、上式の妥当性を判断する基準になる。

実験結果によると、pH 4-8 の範囲で Cd 吸着に伴う陰イオン吸着はなかった。また硝酸鉛からの Pb 吸着においても硝酸イオン吸着は認められなかった。例外は、塩化鉛溶液からの Pb 吸着であり、pH 4.5 から塩化物イオン吸着量が、Pb イオン吸着と並行して増加し、pH 5.2 で極大に達したのち減少し、pH 5.5 以上ではほとんど無視できるようになった

(図 7)。つまり、共存陰イオンが塩化物イオンである場合、Pb の一部は低 pH において上

式の化学量論に従うが、その他の場合にはむしろ



の化学量論に従うと考えられた。

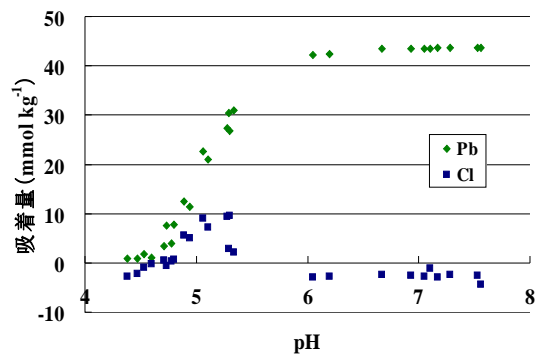


図 7. 塩化鉛溶液からの Pb および Cl 吸着の pH 依存性。

ゲータイトは pH 8 以下で陰イオン吸着能をもつことから、シリカと同じような扱いはできないので、塩化鉛からの Pb および Cl イオン吸着の pH 依存性と、塩化ナトリウム溶液からの Na, Cl イオン吸着を比較した。その結果、Cl イオン吸着には有意差がなく、ようオン性の表面錯体を形成するとは考えられなかった。

以上の結果から Pb や Cd 汚染土の酸洗浄過程や表面錯形成による不溶化過程をモデル化するためには PHREEQC などで採用されている化学量論は不適切であり、これらの計算コードを利用するときにはデータベースを書き直すことが必要と考えられた。

② 鉄-アルミニウム複水酸化物の調製

不溶化資材としては表面錯形成能の高い物質が有望である。フェリハイドライトなどの低結晶質酸化水酸化物鉱物は鉛、ヒ素などを表面錯体として固定する能力が高い。しかし土環境下ではフェリハイドライトは不安定であり、ゲータイトやヘマタイトに転換する。そこで、フェリハイドライトを低結晶性超微粒子のままにとどめるため、鉄の一部をアルミニウムで置換することを試みた。

一連の合成実験の結果、安定に固溶するアルミニウムの割合は 20% までであり、もっともゲータイトやヘマタイトへ転換しにくいのはアルミニウムの固溶率が 1-15% の場合であることがわかった。

この組成の仕込み液から沈澱させたものは沈澱時の pH にかかわらず、X 線回折からはフェリハイドライトと考えられた。しかし、イオン吸着能、特にヒ酸、亜ヒ酸、リン酸などのオキソ酸吸着能には大きな差があった。合成作業の効率と吸着能をあわせて評価すると、モル比で 10% のアルミニウムを含む鉄塩を pH 5 まで中和して複水酸化物を沈澱さ

せることが最もよいという結論が得られた。

③ベントナイトの改質

表面錯形成能を利用した不溶化に加えて、ベントナイト混合土等を用いて遮水壁を構築することも有効である。日本はベントナイトの産出国ではあるが、ベントナイトの価格は、遮水壁工事費の相当部分を占める。日本で産出されるベントナイト中にモンモリロナイトの割合は 50%程度であり残りの大半はシリカ鉱物の一種であるカルセドニである。この研究ではベントナイト中のカルセドニをマグネシアと反応させ、スメクタイト鉱物に転換させることを試みた。

その結果、1 気圧 100℃では数日間でカルセドニをスメクタイト鉱物に転換することが可能であることが明らかになった。常温では年単位の時間を要すると考えられるが、遮水壁中の機能性物質の量が年をおって増加するという技術に発展させようと考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① 小野裕之, 和田信一郎, ハロイサイトの銅およびカルシウムイオン吸着の特異性, 粘土科学, 46, 169-175 (2007) 査読あり
- ② Isoyama. M. and Wada, S. -I., Effect of reaction time on Pb removal from allophanic volcanic ash soil by acid-washing. Soils and Foundations (2007) 査読あり
- ③ Isoyama. M. and Wada, S. -I. Remediation of Pb-contaminated soils by washing with hydrochloric acid and subsequent immobilization with calcite and allophanic soil. J. Hazard Mater. (2007) 査読あり
- ④ 森裕樹, 和田信一郎, 0.1 mol L⁻¹ 塩酸中での土壤鉱物溶解に及ぼす土壤鉱物組成の影響, 九州大学農学部学芸雑誌, 63, 71-77 (2008) 査読なし
- ⑤ 和田信一郎, 土壤汚染対策における粘土科学の役割, 粘土科学, 47, 185-195 (2008) 査読なし

[学会発表] (計 7 件)

- ① 和田信一郎, 疋田麻依子, カルセドニを含むベントナイトとマグネシアの反応, 第 51 回粘土科学討論会, 2007 年 9 月 13 日, 札幌市.
- ② 和田信一郎, 磯田豊孝, 非晶質シリカによる鉛イオン, カドミウムイオン吸着の化学量論, 日本土壤肥料学会, 2008 年 9 月 10 日, 名古屋市.
- ③ 和田信一郎・林沙耶香, Al-Fe 複水酸化

物の合成と陰イオン吸着能, 第 52 回粘土科学討論会, 2008 年 9 月 4 日, 那覇市.

- ④ 湊 秀雄・小暮敏博・鍋田敏之・和田信一郎・森本辰雄, 風化作用により生成した粘土類への重金属類の吸着固定とその鉱物学的研究, 資源地質学会, 2008 年 6 月 25 日, 東京都.
- ⑤ 藤井香苗・和田信一郎・金子敏行, 土壤中の重金属の不溶化資材としての転炉スラグの評価, 第 14 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, 2008 年 6 月 25 日, さいたま市.
- ⑥ 有富礼子・和田信一郎, 酸洗浄と電析による鉛汚染土の修復, 第 14 回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会, 2008 年 6 月 25 日, さいたま市.
- ⑦ 和田信一郎, 疋田麻依子, カルセドニを含むベントナイトとマグネシアの反応, 第 52 回粘土科学討論会, 2008 年 9 月 4 日, 那覇市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田信一郎 (SHIN-ICHIRO WADA)

九州大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号: 60108678