

61. 火山灰土を利用した掘削ずりからの

自然由来ヒ素などの溶出抑制対策に関する考察

Evaluation of adsorption layer using volcanic ash for reducing arsenic leached from excavated rocks

○田本修一・伊東佳彦（土木研究所寒地土木研究所），五十嵐敏文（北海道大学），
龍原毅（パシフィックコンサルタンツ），有馬孝彦（日本工営）

Shuichi Tamoto, Yoshihiko Ito, Toshifumi Igarashi, Takeshi Tatsuhara, Takahiko Arima

1. はじめに

トンネル建設工事に伴い発生する自然由来重金属類を含む掘削ずりは、一般的に低濃度なものが多いが大量に発生する。そのため、ずりの処理対策には、より経済的な手法が求められている。有馬ら¹⁾は、安価に入手できる天然火山灰を吸着層として、ずりから溶出するヒ素(As)等に対する室内カラム試験等を行い、火山灰を吸着層として用いることにより As 等の溶出低減対策に有効であることを報告している。

本研究では、経済的なずり対策方法の検討の一環として、トンネル建設工事で発生する As を含む泥岩ずりとずり層の下部に吸着層として設置した火山灰土を用いた屋外カラム試験を実施し、有馬ら¹⁾が報告した室内カラム試験結果との比較検討を行った。

2. 試料

試験に用いた泥岩ずりおよび火山灰土は、いずれも北海道内のトンネル建設現場およびその周辺で採取した試料である。これらの試料は、有馬ら¹⁾が試験に用いた試料と同試料である。泥岩および火山灰土の鉱物学的特性および化学組成を明らかにするために実施した粉末 X 線回折分析結果を表-1 に、蛍光 X 線分析を用いた検量線法に基づく定量分析結果を表-2 にそれぞれ示す。表-1 より、泥岩には少量の方解石、緑泥石、スメクタイト、微量な黄鉄鉱が検出されている。また表-2 より、As の含有量は泥岩で 10 mg/kg、火山灰土で 12 mg/kg であった。

3. 試験方法

屋外カラム試験は、試料を採取した北海道内のトンネル建設現場周辺で実施した。屋外カラム試験に用いたカラムは、内径 29.8 cm、高さ 73.0 cm、厚さ 0.5 cm の塩化ビニル製である。このカラムに表-3 に示す条件で掘削ずりおよび火山灰を充填した。カラム上部からの自然降雨により流下した浸出水をカラム底部に設置した 5.0 L のポリ容器で回収した。ポリ容器の回収時期は、概ね累積降水量 100 mm 毎に回収している。カラムからの浸出水を回収後、浸出水の採取重量を測定し、0.45 μ m メンブランフィルターを用いて固液分離を行い、ろ液に対して pH、As の分析を行った。

4. 試験結果

室内・屋外カラム試験各ケースにおける pH の変化

を図-1 に、As の溶出濃度の変化を図-2 に示す。図-1 より、室内カラム試験による pH の変化は、ずりのみのケース 1 では、pH10~11 と高アルカリ性を示した。吸着層を含むケース 2 では 8 週目まで pH8 前後で安定し、その後、時間の経過とともに pH11 まで上昇した。ケース 3 では、pH6~8 と低いが、試験終了まで徐々に pH が上昇する傾向を示した。一方、屋外カラム試験による pH の変化は、試験開始から 30 週まで室内カラム試験の pH の変化と同様の傾向を示していたが、30 週以降ずりのみのケース 4 では、pH が 8 まで下降し、その後、時間の経過とともに pH9 まで上昇した。吸着層を含むケース 5、6 では、pH8 前後で安定していた。これらの傾向は、試験開始から 30 週において、ずりのみのケースでは、泥岩中に含まれるスメクタイトなどの Na 系粘土鉱物による影響で pH が上昇し²⁾、吸着層を含むケースでは、火山灰中に含まれる解離性置換基の Al³⁺などが浸出水中の OH⁻と反応し、緩衝効果³⁾が作用したためと考えられる。一方、屋外カラム試験における 30 週以降の pH の変化は、ずりのみのケースでは、ずり中の粘土鉱物の減少や試料から徐々に溶出する陽イオンと懸濁物質に取り込まれた H⁺の交換による影響⁴⁾と考えられ、吸着層を含むケースでは引き続き上述した緩衝効果が作用したと考えられる。

次に、図-2 より As の溶出濃度の変化は、ずりのみのケースでは、室内・屋外ともに概ね溶出の初期段階において最大値を示し、その後、ある一定の濃度で推移する。吸着層を含むケースでは、室内・屋外ともに層厚が厚くなるほど最大溶出濃度の低減と遅延効果が確認された。なお、室内カラム試験のケース 2 では、ケース 1 の最大溶出濃度を超過することが確認された。これは、浸出水の pH 上昇に伴い吸着層に吸着された As の再溶出と吸着層に含まれている As が溶出したことが原因と考えられる¹⁾。

5. 浸出水中の As 濃度に対する実験結果と解析結果との比較

火山灰による As の吸着効果を評価するために吸着現象をモデル化した。吸着現象の評価に際しては、1 次元移流分散方程式において As 濃度 C_0 としたステップ状の一定入力に対し、吸着層による遅延の効果を考慮し、遅延係数、分配係数をそれぞれ R_t 、 K_d とすると、

As 濃度 (x, t) の解析解は次式となる。

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erfc} \left(\frac{R_f x - \bar{v}t}{2\sqrt{R_f D t}} \right) + \exp \left(\frac{\bar{v}x}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{R_f x + \bar{v}t}{2\sqrt{R_f D t}} \right) \right\} \quad (1)$$

$$R_f = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\theta} \quad (2)$$

ここで, C : 濃度, t : 時間, $\bar{v}$: 間隙平均流速, x : 移行距離, D : 分散係数, R_f : 遅延係数, ρ_b : みかけ密度, θ : 体積含水率, K_d : 分配係数

(1)式を利用して, ケース 1 および 4 の結果に基づき流入濃度の変化を入力し, ケース 2, 5 の火山灰層中の As の移行現象を解析した。それらの結果を図-3, 4 に示す。なお, ケース 2 における吸着層の D は $1.0 \text{ cm}^2/\text{day}$, $\bar{v}$ は 1.1 cm/day とし, ケース 5 における吸着層の D は $4.0 \text{ cm}^2/\text{day}$, $\bar{v}$ は 1.2 cm/day とした。図-3 より K_d をパラメータとして変化させた解析結果と実測値とは一致させることができなかった。一方, 図-4 より As の K_d を 70 mL/g とすることによって概ね解析結果と実測値を一致させることができた。これらの結果について室内カラム試験では, Al や Fe に吸着した As の再溶出および火山灰層からの As 溶出に影響を与える程度の pH の変化が起こったことから, 解析結果と実測値との再現性が評価できなかったと報告されている¹⁾。一方, 屋外カラム試験では火山灰層を通過した浸出水の pH が 8 前後で比較的安定しており, pH の変化が少なかったことにより解析結果と実測値との再現性が評価できたと考える。

6. まとめ

本研究の結果, 以下のことが明らかとなった。

- (1) カラム試験結果より, 本試験に用いた火山灰は As に対する吸着効果が認められた。
- (2) 火山灰層を厚くすることで As 溶出濃度の最大値の低減と遅延効果が確認された。
- (3) 火山灰層を吸着層とした場合, 浸出水の pH 変化が顕著でない限り, As 吸着を K_d で再現できると考える。

今後は, pH 依存性を考慮した吸着モデルの検討などを進めていきたい。

謝辞 本試験は, 北海道大学, パシフィックコンサルタンツ(株), (独)土木研究所寒地土木研究所で構成する共同研究「自然由来の重金属を含む岩石からの溶出水処理対策工に関する研究」の成果の一部である。本試験の実施にあたり関係各位に謝意を表する。

引用文献

- 1) 有馬孝彦・佐藤大樹・五十嵐敏文・田本修一・龍原毅 (2011): 天然火山灰吸着層を用いた掘削ずりからのヒ素およびホウ素の溶出低減, 応用地質, Vol.52, No.3, pp.88-96.
- 2) E.M. ブリッジス, 永塚鎮男・漆原和子 訳 (1990): 世界の土壌, 古今書院, 200p.

- 3) 坂田昌弘・関照雄・横山隆寿・佐藤一男 (1984): 土壌による石炭灰溶出水の中和機構, 電力中央研究所研究報告, 283052, pp.1-19.
- 4) 小野雅弘・棚瀬充史・水落幸広・品川俊介 (2010): 泥岩を対象としたヒ素溶出試験と問題点, 日本応用地質学会平成 22 年度研究発表会講演論文集, pp.325-326.

表-1 泥岩と火山灰の X 線回折分析結果 (文献¹⁾ に加筆)

鉱物	石英	長石類	方解石	雲母類	緑泥石	スメクタイト	黄鉄鉱
泥岩	+++	++	+	+	+	+	±
火山灰	+++	++	-	-	+	-	-

ピーク強度凡例 +++: strong, ++: moderate, +: weak, ±: trace, -: none

表-2 泥岩と火山灰の蛍光 X 線分析結果¹⁾

試料名	泥岩	火山灰
SiO ₂ (wt.%)	61.82	53.01
Al ₂ O ₃ (wt.%)	15.92	19.74
Fe ₂ O ₃ (wt.%)	6.03	9.97
MnO (wt.%)	0.06	0.17
MgO (wt.%)	1.95	3.32
CaO (wt.%)	2.49	3.59
Na ₂ O (wt.%)	2.51	1.79
K ₂ O (wt.%)	2.92	1.29
P ₂ O ₅ (wt.%)	0.18	0.14
TiO ₂ (wt.%)	0.67	0.93
S (wt.%)	0.38	0.01
LOI (wt.%)	5.09	6.04
As (mg/kg)	10	12

表-3 試験条件 (文献¹⁾ に加筆)

ケース	1	2	3	4	5	6
試験場所	室内	室内	室内	屋外	屋外	屋外
すり層厚 (cm)	30	30	30	60	60	60
吸着層厚 (cm)	0	1	2	0	2	6
すり層充填密度 (g/cm ³)	1.28	1.28	1.28	1.58	1.58	1.58
吸着層充填密度 (g/cm ³)	0.72	0.72	0.72	1.72	1.72	1.72
試験期間 (weeks)	30	30	30	82	78	74

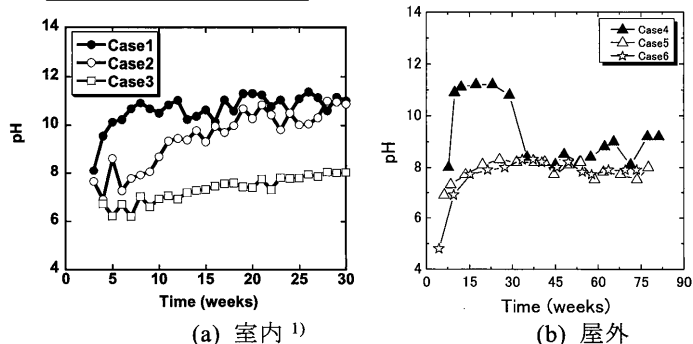


図-1 pH の変化

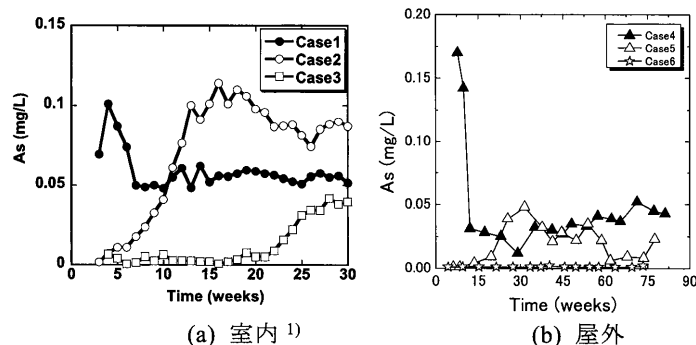


図-2 As 溶出濃度の変化

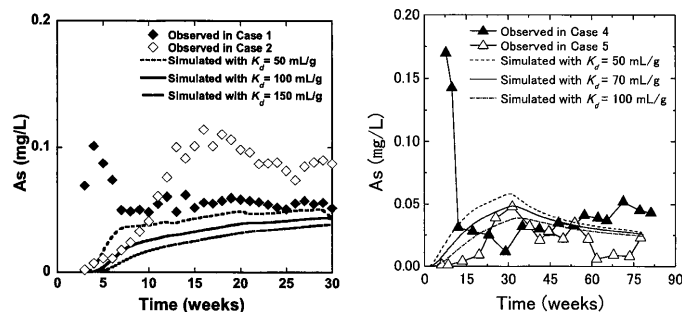


図-3 As の溶出濃度の実測値と解析結果 (室内)¹⁾

図-4 As の溶出濃度の実測値と解析結果 (屋外)