

水銀汚染土掘削時の化学的気化抑制技術の開発

新村 亮 下山 真人 三浦 俊彦
佐藤 久美子 久保 博

Chemical Reduction of Mercury Volatilization from Contaminated Soils

Akira Shimmura Masato Shimoyama Toshihiko Miura
Kumiko Sato Hiroshi Kubo

Abstract

Mercury-contaminated soils are sometimes excavated to be heated for purification, to be used as cement material or to be disposed of in repositories. Mercury is volatilized during excavation, which sometimes increases the gas content in the air. Mercury volatilization during excavation, transportation, and disposal can be reduced by pre-mixing contaminated soil with a chemical agent. This paper describes how the volatilization ratio of highly contaminated soil (4400mg/kg mercury content) was reduced to one tenth by this method in a laboratory test. The chemical agent can be spread on the ground or mixed with soil using a Cement Deep Mixing machine. The efficiency of these two methods is verified at an excavation site. Volatilization was reduced to a depth of 20cm after spreading the agent. Cement can be mixed with this agent to maintain ground strength and immobilization effect is also recognized after mixing with the agent.

概要

水銀汚染土の浄化処理には掘削して加熱処理を行ったり、処分場やセメント工場へ搬出する方法がある。これらの浄化工事で、掘削時に水銀ガスが発生する場合には作業環境や周辺環境への影響を防止するため、必要に応じて各種の水銀ガス拡散対策が取られる。水銀ガスの発生抑制対策として、薬剤混合により土中の水銀を気化しにくい形態へと化学的に変化させる方法が考えられる。この方法により掘削・仮置・運搬時の全般において水銀気化を抑制できる。本研究では、室内試験において硫化物系の薬剤を現場から採取した水銀汚染試料土に混合し、含有量 4400mg/kg の高濃度汚染土で気化速度を 1/10 以下にまで低減でき水銀気化抑制効果を確認した。さらに、実際の水銀汚染土掘削工事で薬剤を土表面に散布する散布工法と、深層混合機を用いて強度確保のためのセメントと薬剤を汚染土に混合する事前混合法を適用した。両工法とも水銀気化抑制効果が確認できた。散布工法では深度で 20cm 程度まで効果が認められ、また、混合法では不溶化効果も認められた。

1. はじめに

水銀汚染土の浄化処理には、掘削して加熱処理を行ったり、処分場やセメント工場へ搬出する方法がある。これらの方法は、封じ込めや原位置不溶化に比べて、現地に汚染物質を残さない利点があるが、掘削時に気化した水銀ガスが発生し、作業環境や周辺環境が悪化する可能性がある。

水銀汚染土掘削時の環境対策には、仮設建屋等で掘削作業空間を密閉する方法や、水銀汚染土の露出面をビニールシート等で被覆する方法がある。前者は、大型重機の作業が制限されることや、汚染レベルが高いと密閉建屋内の水銀ガス濃度が上昇し、作業環境が悪化する欠点がある。また後者は、掘削時には汚染土が露出して水銀ガスが発生することや、シートと土の間に高濃度の水銀ガスが蓄積する等の問題がある。薬剤を用いた水銀気化抑制法は、土中の水銀を気化しにくい形態へと変化させる方法で、掘削・仮置・運搬時の全般において水銀気化を抑制できる^{1), 2), 3)}。本稿は、薬剤を用いた化学的水銀気化抑制法の室内試験による基礎特性の研究と、現場の

施工例を述べる。

2. 本技術の原理

Fig.1 に土中水銀ガス発生概念図を示す。土中の水銀

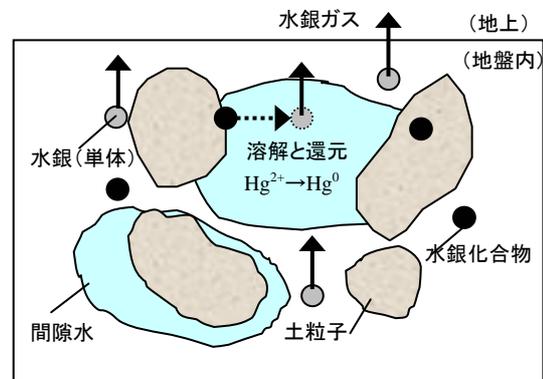


Fig. 1 土中水銀ガス発生概念図
Conceptual Diagram of Mercury Volatilization

は様々な形態で存在しているが、無機水銀の中で特に単体の水銀（金属水銀）は気化しやすい⁴⁾。一方、酸化水銀などの化合物は、単体の水銀に比べて気化しにくい。しかし、これらの水銀化合物が土の間隙水に溶解してイオン状態になり、還元されて単体水銀へと変化すると気化しやすくなるため、溶解度も水銀気化を評価する上で重要である。

本技術は、薬剤により水銀を硫化水銀に変えることで、水銀気化を抑えると同時に溶解度も下げて、安定な化合物を作る方法である。硫化水銀を作るためには、硫化ナトリウムや硫化アンモニウムなど、硫化物イオンの供給源となる薬剤を使用する。

3. 室内試験による基礎特性の調査

3.1 目的

硫化物系の水銀気化抑制剤を用いた場合の、水銀ガス発生抑制効果を調べる。また、抑制剤は溶液での添加となり、地盤強度の低下が懸念されるため、強度確保のために併用するセメントの影響や乾燥影響を調べる。

3.2 試料土

現場から採取した3種類の試料土を使用した。Table 1に試料土の水銀溶出量と含有量等を示す。試料土はいずれも粘土質細砂で、コンクリートのガラが含まれていたため弱アルカリ性を示した。底質調査法の水銀含有量はBが4400mg/kgと最も高く、Aは1700mg/kg、Cは84mg/kgであった。いずれの試料土も、溶出量と含有量ともに環境基準値（溶出量基準0.0005mg/L、含有量基準15mg/kg）を超えていた。

3.3 試験方法

試験ケースをTable 2に示す。3試料土に対し、それぞれ初期土と気化抑制剤・セメントを添加した試験を行った。気化抑制剤としては、混合時に硫化水素臭が出ない硫黄系薬剤を使用した。また、試料土Aについては水、セメント、気化抑制剤を単独で加えた試験も行った。試料土Bに対しては気化抑制剤の添加量を変えた試験を行った。さらに、試料土A、Bに対しては効果の持続性を調べるために3日後の測定も行った。

水銀ガス発生量を調べる装置をFig.2に示す。試験の手順は次の通りである。①試料土100g（湿潤土）を直径100mmのシャーレに入れ、溶液状態の水銀気化抑制剤を湿土当り0~2kg/t添加し、よく攪拌した。②必要に応じて強度確保のため、セメントを気化抑制剤とともに添加・混合した後、水銀気化量測定装置の中に入れて密閉した。③測定装置内は、温度センサーにより温度を30~35℃に制御した。④30分間または3日間静置した後、ポンプでガスを0.5L/minの速度で吸引し、発生した水銀ガスを過マンガン酸吸収液に捕集した。⑤2時間捕集した後、吸収液中の水銀量を還元気化原子吸光法により測定

Table 1 試料土の水銀溶出量と含有量

Properties of soil samples				
項目	単位	A	B	C
含水比	%	30	54	47
pH		10.6	8.9	7.6
EC (電気伝導度)	mS/m	0.24	33.5	12.4
水銀溶出量 (環告 46 号)	mg/L	0.39	0.047	0.0078
水銀含有量 (環告 19 号)	mg/kg	70	150	23
水銀含有量 (底質調査法)	mg/kg	1700	4400	150

Table 2 試験ケース

Experiment Cases						
試料土	No	気化抑制剤 (kg/t)	セメント (kg/t)	水 (L/t)	測定時期	備考
A	A1	0	0	0	30分後	初期
	A2	0	0	50	"	水のみ
	A3	0	30	50	"	セメントのみ
	A4	2	0	50	"	抑制剤のみ
	A5	1	30	50	"	添加量調査
	A6	2	30	50	"	"
	A7	2	30	50	3日後	持続性調査
	A8	5	30	50	30分後	添加量調査
B	B1	0	0	0	30分後	初期
	B2	2	30	50	"	
	B3	2	30	50	3日後	持続性調査
C	C1	0	0	0	30分後	初期
	C2	2	30	50	添加直後	

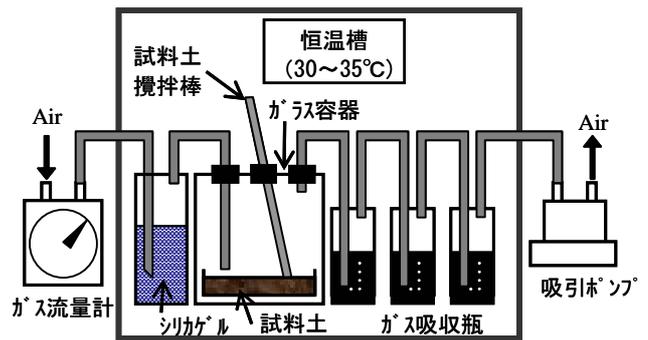


Fig.2 水銀の気化量測定装置
Experimental Setup of Mercury Volatilization

した。この水銀気化量から、単位面積・単位時間あたりの水銀気化量 (=水銀気化速度) を算出した。

3.4 結果と考察

3.4.1 試料土からの水銀気化速度 Fig.3に、各試料土の水銀気化速度と水銀含有量(環告19号)の関係を示す。

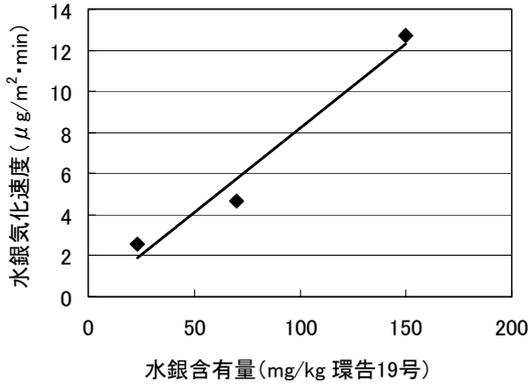


Fig.3 水銀気化速度と水銀含有量の関係
Mercury Content and Volatilization Rate

水銀気化速度は、含有量が高いほど大きくなる傾向を示し、2.5~12.7 μg/m²・min の範囲であった。

3.4.2 硫化物系薬剤による水銀気化抑制効果 Fig.4 に気化抑制剤 (2kg/湿土 t) とセメント、水を添加した場合の水銀気化速度を示す。試料土 A に水のみを添加した場合 (A2) とセメントのみを添加した場合 (A3) の気化速度は、初期と比べて低い値を示した。これは、土の表面が水やセメントに覆われることで、土中の水銀と大気との接触が減少したことが原因と考えられる。水銀含有量が低濃度であれば、水やセメントだけでも、気化抑制は可能と考えられた。気化抑制剤を添加した場合 (A4) の水銀気化速度は、水やセメントを単独で使用した場合に比べて低く、1 μg/m²・min 以下を達成した。気化抑制剤を入れることで、水銀気化を大幅に低減できることが確認できた。気化抑制剤とセメントを併用した場合 (A5) の水銀気化速度は、気化抑制剤単独の場合と同程度の値を示した。

比較的高濃度の試料土 B の水銀気化速度は、気化抑制剤とセメントの併用添加により、初期の 12.7 から 1.3 μg/m²・min へ 1/10 程度まで減少した。試料土 C の水銀気化速度は、初期の 2.5 から 0.8 μg/m²・min へ減少した。

また、試料土 A, B いずれでも、添加してから 3 日間経った後の方が、気化抑制の効果はより高くなることが確認できた。セメントの固化にともない気化抑制効果が高まると考えられる。

Fig.5 に試料土 B での気化抑制剤添加量と水銀気化速度の関係を示す。気化抑制剤を 1kg/t 添加することで、水銀気化速度は 1/7 程度まで急激に低下し、さらに抑制剤添加量を増やすとほぼ直線的に気化速度は低下した。

3.4.3 乾燥にともなう水銀気化速度の変化 最も水銀気化速度が高かった試料土 B において、気化抑制剤とセメントを併用添加した土の、乾燥に伴う含水率の変化と水銀気化速度の変化を Fig.6 に示す。乾燥の方法は、水銀気化量測定装置で乾燥空気を数時間通気して行った。気化抑制剤を添加しない土の水銀気化速度は、乾燥して含水比が減少するとともに増加し、含水率が 40%では初

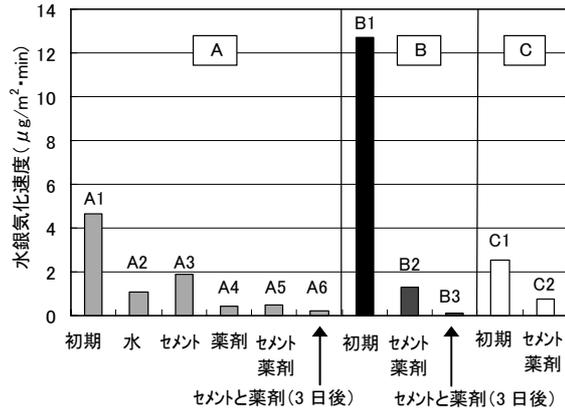


Fig.4 気化抑制剤による水銀気化抑制効果
Laboratory Test Results of Volatilization Reduction

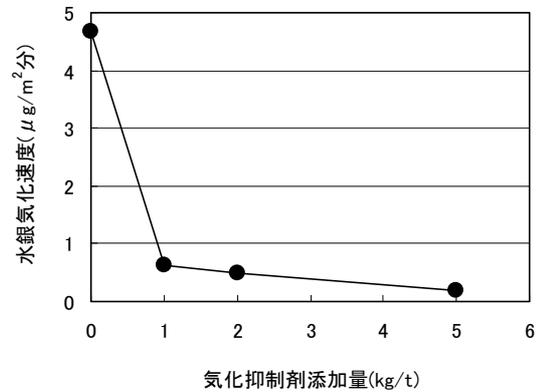


Fig.5 気化抑制剤添加量の効果 (試料土 A)
Relationship between Amount of Chemical Agent and Mercury Volatilization Rate.

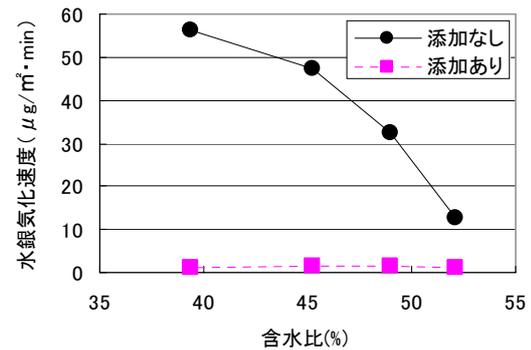


Fig.6 乾燥にともなう水銀気化速度の変化
Mercury Volatilization Rate while drying.

期の約 5 倍の値を示した。一方、気化抑制剤とセメントを添加した土は、乾燥しても気化速度が増加することなく、低い値で一定に維持した。

4. 掘削工事における化学的水銀気化対策

4.1 水銀気化対策計画

作業環境での水銀ガス濃度は、労働安全衛生法に基づく管理濃度が $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ （水銀及び水銀の無機化合物）と定められている。また、平成 15 年には中央環境審議会から健康リスクの低減を図るための大気中水銀ガス濃度の環境指針値が出され、年平均で $0.04\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下となっている。水銀汚染土の掘削工事では、作業環境や周辺環境の保全のため、これらの基準を守る必要がある。現場での大気中水銀濃度がどの程度になるかは、土からの水銀気化速度や掘削により露出した面積、風速等を考慮して、面源ブルームモデル等により水銀拡散のシミュレーションを行って算出する。気化抑制剤を用いた水銀気化対策計画のフローを Fig.7 に示す。このフローに従って、水銀気化速度の抑制目標や薬剤の添加量、掘削面積、施工方法を検討することができる。なお、水銀が高濃度で気化量が多い場合には、薬剤とテントやシート養生との併用が必要となる。

4.2 薬剤を用いた水銀ガス抑制工法

水銀気化抑制剤の施工方法には、散布工法と事前混合工法がある。散布工法は、露出した汚染土の表面に薬剤を散布する方法で、抑制効果は薬剤の浸透深さに限られるが、掘削前や掘削中に、一時的に気化を抑制するために有効である。事前混合工法では、掘削前に深層混合機などで気化抑制剤を原位置で混合する。掘削中の水銀ガス発生を防止するのに有効である。その場合、必要に応じて地盤強度を確保するために、セメント等の固化材を併用する。事前混合工法は、掘削時の気化抑制も可能となりテントやシート等の養生無しに掘削が可能であるが、コストや施工手間がかかる欠点がある。

5. 水銀気化抑制剤の掘削工事への適用例

5.1 工事の概要

本工事は旧兵器工場跡地で、水銀汚染土が約 $1\ \text{万}\text{m}^3$ 存在していた。水銀汚染土の大部分は、含有量と溶出量ともに環境基準値程度の低いレベルであったが、一部の箇所溶出量が最大で約 $4\text{mg}/\text{L}$ 、含有量が約 $4000\text{mg}/\text{kg}$ を示す高濃度汚染があった。水銀汚染土は、掘削してセメント工場や焼成リサイクル工場、管理型処分場へと搬出された。

掘削時の水銀ガス拡散防止対策として、密閉テント内での掘削、水銀ガス回収装置によるテント内の換気、密閉式ダンプによる運搬、保護マスクの着用などを実施し、作業環境、周辺環境への影響を防止した。さらに、高濃度箇所においては、水銀ガス濃度の増加を抑え、安全性を向上させるために、散布工法による気化抑制策を行った。また、同様の目的で、一部の高濃度箇所ですべて事前混合工法を実施し効果の確認を行った。以下にその結果を紹介する。

5.2 散布工法の実施例

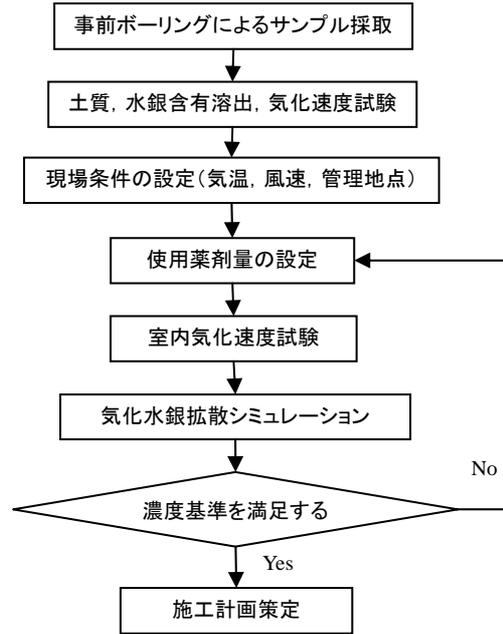


Fig.7 薬剤を用いた水銀気化対策計画フロー
Diagram of planning protection from Mercury Volatilization

対象となる汚染土は礫混じり粘性土で、水銀含有量（環告 19 号）は約 $150\text{mg}/\text{kg}$ 、水銀気化速度は $12.7\ \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$ であった。散布条件を Table 3 に示す 3 通りに変えて行った。抑制剤の散布量を変化させるとともに、散布後の乾燥防止のためにシート掛け養生の効果の確認も行った。水銀気化抑制剤の散布状況を Photo 1 に示す。

散布量と気化抑制剤の添加量は、事前の室内試験から

Table 3 散布条件
Conditions of Spreading Chemical Agent

ケース	気化抑制剤濃度 (%)	散布量 (L/m^2)	散布後養生
1	10	4	シート掛け
2	10	9	なし
3	5	4	なし



Photo 1 水銀気化抑制剤の散布状況
Spreading Chemical Agent

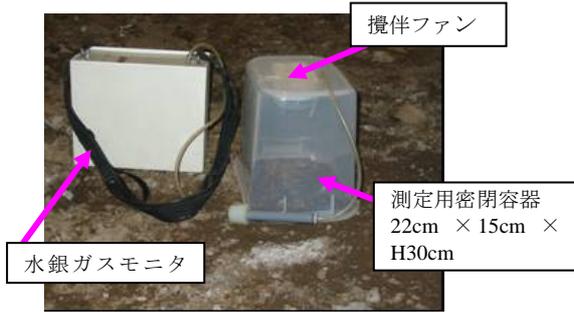


Photo 2 現場水銀気化濃度測定装置
Portable Gas Content Measure Apparatus

決定した。室内試験ではφ5cm×h5cmの不攪乱試料土上に湛水し、試料透水後の土の保水量を求め、目標とする浸透深さから薬剤溶液の必要散布量を設定した。今回の土壌では保水量が40L/m³であったので、目標浸透深さ10cm、20cmではそれぞれ必要散布量は4L/m²、8L/m²となった。また、水銀含有量から気化抑制剤必要量は湿土1t当り4kg/tとした。

抑制効果を現場で調査するために、Photo 2に示す様な、地表面に底の空いた22cm×15cm×h30cmの密閉容器を被せ、容器内の最大水銀ガス濃度を測定した。試験容器内の水銀ガス濃度は密閉テント内の水銀ガス濃度よりも当然高い値となる。

散布前後での密閉容器内最大水銀濃度をFig.8に示す。水銀気化量は散布直後に1/5程度にまで低減し、5日間効果は持続した。なお、無散布での濃度減少は、気温の低下による水銀気化速度の減少が原因と考えられた。散布の後、表層から土壌を掘削して、深度方向の密閉容器内水銀濃度を測定した結果をFig.9に示す。散布量4L/m²では深度10cm程度まで、散布量9L/m²では深度20cm程度まで気化抑制効果があり、室内試験から設定した目標浸透深さをほぼ満足した。なお、シート掛け養生の効果は認められなかった。

5.3 事前混合工法の実施例

対象の汚染土は、散布工法時と同じ礫混じり粘性土で、水銀含有量（環告19号）は50～900mg/kgと深度ごとに変化し、水銀気化速度は1～10μg/m²・minの範囲であった。気化抑制剤とセメントをスラリーにして、1軸深層混合機で混合攪伴を行った。気化抑制剤の添加量と、地盤強

Table 5 事前混合条件
Conditions of Mixing Chemical Agent

攪伴半径		1000mm	
スラリー配 合 (kg/地山 m ³)	区域	A	B
	水	150	150
	セメント	150	125
	気化抑制剤	6.7	3.3

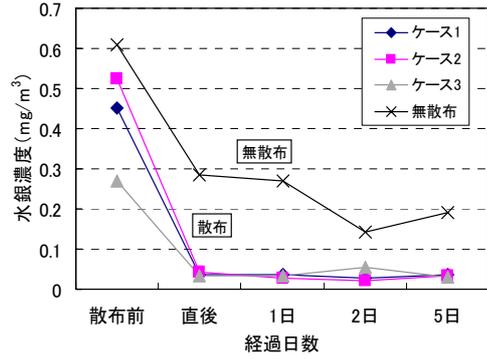


Fig.8 気化抑制剤散布後の密閉容器内水銀濃度
Mercury Gas Content after Spreading Agent

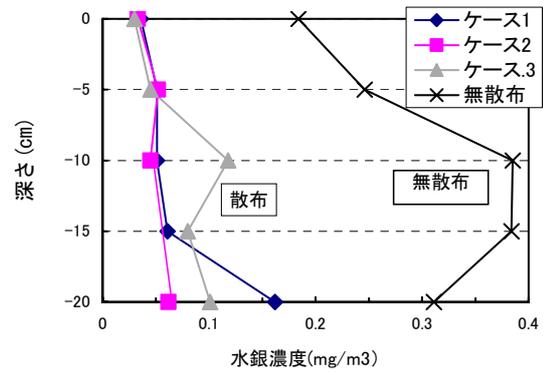


Fig.9 深度ごとの密閉容器内最大水銀濃度
Vertical Distribution of Mercury Gas Content after Spreading Agent

Table 4 拡散シミュレーション計算条件
Conditions of Diffusion Simulation

露出面	10m×10m
風速	1m/sec
汚染源-管理地点間距離	50m
測定高さ	1m
気温	20℃
目標年平均水銀濃度	0.04 μg/m ³



Photo 3 気化抑制剤の事前混合状況
Mixing Chemical Agent

度確保のためのセメント量は、事前室内試験結果から決定した。なお、目標の水銀気化速度は、シミュレーション等の計算から $0.1\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{min}$ とした。シミュレーションの条件を Table 4 に示す。風速、気温等は現地の工事期間中の平均値を使用した。混合深度は 2.5m、深層混合の攪拌半径は 1m とし、攪拌は接円で行った。事前混合状況を Photo 3 に示す。混合条件は Table 5 に示すように薬剤量を変化させた。

薬剤混合前後の水銀気化速度の試験結果を Fig. 10 に、溶出量（環告 46 号）の試験結果を Fig.11 に示す。水銀気化速度は薬剤混合により $1/10\sim 1/1000$ に低減し、目標値 $0.1\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{min}$ を下回ることができた。なお、薬剤量による効果の違いは認められなかった。また、溶出量は初期の $1/1000$ 程度まで低減でき、第二溶出基準を満足でき、水銀の不溶化効果も認められた。

6. まとめ

薬剤を用いた化学的水銀気化抑制法について、室内試験による基礎特性の研究と現場適用による効果の確認を行った。以下に結果の要約を述べる。

- 1) 硫化物系の気化抑制剤により、室内試験では水銀気化速度は $1/3\sim 1/10$ に減少できた。その気化抑制効果は土が乾燥しても維持された。
- 2) 水銀気化抑制剤散布工法と事前攪拌混合法のいずれも、水銀ガスの発生を抑制できることを水銀汚染土掘削工事において実証した。混合法では薬剤混合により気化速度を $1/10\sim 1/1000$ 程度にまで低減できた。
- 3) 散布工法では礫混じり粘性土でも深さ 10~20cm 程度まで気化抑制効果があることが認められた。
- 4) 混合法により水銀不溶化効果の付与も同時に期待できることがわかった。

参考文献

- 1) 三浦俊彦，他：水銀汚染土における水銀気化の化学的抑制法の検討，第 33 回地盤工学研究発表会講演集，pp. 255~256，(1998)

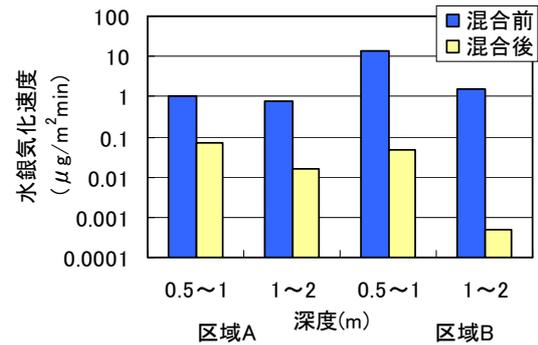


Fig.10 薬剤事前混合の気化抑制効果
Results of Reducing Volatilization after Mixing Agent

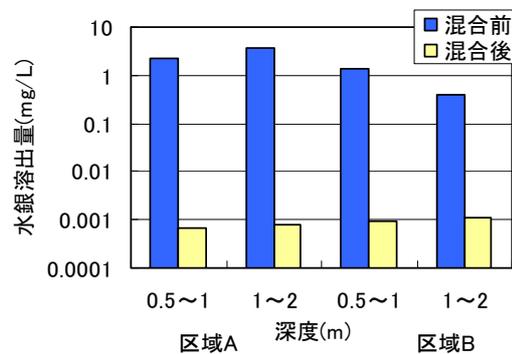


Fig.11 薬剤事前混合の不溶化効果
Results of Immobilization after Mixing Agent

- 2) 久保博，他：水銀汚染土掘削時の環境対策事例，基礎工，Vol133，No. 7，pp. 67~69，(2005)
- 3) 三浦俊彦，他：水銀汚染土掘削時の薬剤を用いた水銀気化抑制法，第 12 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，(2006)
- 4) E. Steinnes: Mercury In Heavy Metals in Soils. Ed. B. J. Alloway, pp. 245~259, (1995)