

酸化鉄粒子の注入による砒素汚染拡散防止技術の開発

三浦 俊彦 西田 憲司
(本社エンジニアリング本部)佐藤 祐輔 日笠山 徹巳
(本社エンジニアリング本部) (本社エンジニアリング本部)

Prevention of Arsenic Contamination Diffusion by Injection of Iron Oxide Particles

Toshihiko Miura Kenji Nishida
Yusuke Sato Tetsumi Higasayama

Abstract

A method to make arsenic insoluble and technique of building walls that prevent the diffusion of arsenic in groundwater through the injection of iron oxide particles were developed. These techniques are relatively feasible and can be performed even at factories in operation and building sites. Laboratory tests showed that 1 g of iron oxide particles can adsorb 3.2 mg of arsenic. Because the average particle diameter of iron oxide particles is 2 μ m, it has high perviousness and permeates uniformly when the coefficient of permeability of the soil is greater than 2×10^{-6} m/s. Site tests showed that iron oxide particles can be injected into a pillar with a radius of 0.5 – 1 m, and arsenic will be insolubilized in the injection range. Through continuous cylindrical injection at a 1-m pitch, the injected wall can prevent the diffusion of arsenic in groundwater. The prevention was calculated to last 6 years at this site.

概 要

砒素の吸着力がある微細な酸化鉄粒子を地盤に注入することで、砒素汚染土壌の不溶化と汚染地下水拡散防止壁を構築する技術を開発した。本技術は、稼働中の工場や建屋直下の施工が可能な安価な対策技術である。室内試験では、高濃度の塩を含む地下水において、酸化鉄粒子1gあたり約3.2mgの砒素吸着量を確認した。また、酸化鉄粒子は平均粒径が2 μ mと微細なため、高い浸透性を有しており、透水係数が 2×10^{-6} m/sよりも大きい土質であれば均一に浸透できた。汚染現場における実証試験では、酸化鉄粒子は注入井から半径0.5~1mの円柱状に注入が可能であり、注入箇所の不溶化が達成できた。円柱状の注入を1mピッチで連続施工することで、地下水中砒素の拡散防止壁を構築でき、地下水の砒素濃度が大きい本現場においては、耐用年数は6年間と算出された。

1. はじめに

重金属等の汚染地盤対策としては、掘削して場外へ搬出処分する方法が最もよく実施されている。搬出処分は、現地に汚染土壌を残さない利点があるが、コストが高く、汚染土量が多い場合は経済的な負担が大きくなる。そのため、安価な対策方法として、原位置において不溶化処理が実施されることも多い。原位置不溶化処理は、地盤改良で使用する深層混合機等の重機を用いて、不溶化剤を汚染地盤に混合する手法であり、地盤改良で実績も多いことから、技術の信頼性も高い。しかし、大型重機を利用する 경우가多く、稼働中の工場における対策や、建屋直下の対策においては、適用に制限が生じる。また、自然由来汚染地盤のように、対策範囲が広く、比較的低濃度で存在する地盤にあっては、更に安価で合理的な対策が求められている。

こうした背景の中、筆者らは地盤に設置した井戸から重金属等の不溶化または吸着効果のある薬剤を注入することで、重金属汚染土壌の不溶化や、汚染地下水の拡散

防止壁を構築する技術を開発した¹⁾。適用対象は、汚染地下水の拡散による帯水層の汚染であり、重金属等の汚染が広く分布した砂質地盤である。本開発では、砒素の吸着力に優れた微細な酸化鉄粒子を地盤に注入して、砒素汚染土壌の不溶化と地下水中砒素の拡散防止を目的とした。室内試験では、酸化鉄粒子の砒素吸着効果とその浸透性、浸透後の透水性変化等を調査し、汚染現場における実証試験では、浸透性や不溶化効果、汚染拡散防止壁としての持続性を調査したので、その結果を報告する。

2. 本技術の概要

本技術は、重金属等の吸着効果を持つ微細な酸化鉄粒子を井戸から注入して地盤へ浸透させる方法であり、Fig. 1に示すとおり、汚染土壌の不溶化と拡散防止壁構築の2つの目的を持つ。不溶化を目的とする場合は、酸化鉄粒子の懸濁液を注入井から浸透注入する。注入井は不溶化対象となる帯水層深度のみを有孔管構造とし、酸化鉄粒子を円柱状に注入する。直径1~2mの円柱をソイルセメン

ト固化壁工法のようにラップさせ、対象の砂質地盤に対して、酸化鉄粒子を注入する。拡散防止を目的とする場合も同様であるが、注入箇所を汚染範囲の境界部に設置して、汚染地盤を囲むように、直径1~2mの円柱状に酸化鉄粒子を連続的に注入し、壁を構築する。汚染地下水が壁を通過する際に汚染物質は吸着および不溶化され、外部には汚染は漏れいしない。すなわち薬剤浸透範囲は、汚染拡散防止壁として機能する。

使用する酸化鉄粒子は、砒素や鉛等の不溶化効果があり²⁾、かつ平均粒径が2 μm と小さい。粒度分布をFig. 2に、吸着の概念図をFig. 3に示す。本剤は1gあたり180m²以上の表面積を持ち、粒径も2 μm を主体としており、0.1 μm 前後の細孔も観察されることから、物理吸着に優れている。また、結晶性の低い非晶質の酸化鉄を主成分とすることから、砒素等の陰イオンと反応して鉄化合物を生成するだけではなく、粒子表面で起きる鉄の溶解と水酸化鉄の生成により、共沈現象により砒素等を吸着する。この酸化鉄粒子は、中性の分散剤を用いることで、分散させて安定な懸濁液とすることができ、注入時や浸透時に凝集沈殿することなく、浸透性を維持することができる。

3. 酸化鉄粒子の吸着試験

酸化鉄粒子の砒素吸着効果を調べるため、砒素の模擬汚染水と汚染現場の地下水を用いて、吸着等温線作成のためのバッチ試験と、カラム吸着試験を実施した。

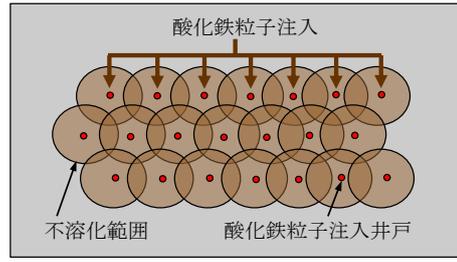
3.1 試験方法

バッチ吸着試験は、中性に調整した0.1~100mg/Lの三価と五価砒素の模擬汚染水1000mLに、酸化鉄粒子1gを添加し、約20℃で1時間と24時間往復振とうを行った。振とう後に0.45 μm フィルターでろ過し、ろ液の砒素濃度を測定して吸着等温線を作成した。地下水を用いた試験では、砒素と鉄濃度が保管中に低減したため、砒素濃度を一定に保つために、曝気処理で砒素と鉄を除去した後、中性に調整し、三価と五価砒素を0.1~100mg/L添加して試験に使用した。使用した地下水の成分分析の結果をTable 1に示す。本現場は海に近かったため、硫酸イオンと塩化物イオン、ナトリウムイオンが多く存在していた。

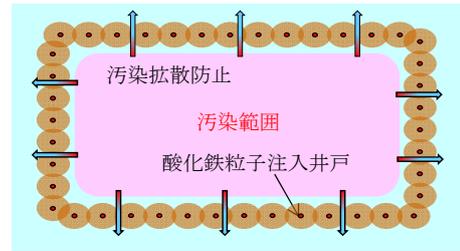
カラム吸着試験の条件をTable 2に、装置をFig. 4に示す。珪砂7号と8号の同量混合砂に、酸化鉄粒子を0, 10, 20kg/t添加・混合し、直径0.1mの円筒カラムに高さ0.06mとなるように充填した。一晚養生後、地下水としては比較的高濃度となる0.1mg/Lの三価砒素の模擬汚染水と地下水を2mL/分で通水した。定期的に浸出水を採取して、砒素濃度を測定した。砒素濃度が環境基準値(0.01mg/L)を超えた時点で通水を止めて、吸着した砒素量を算出した。

3.2 結果と考察

バッチ吸着試験の結果をFig. 5とFig. 6に示す。三価砒素と五価砒素の両者とも、酸化鉄粒子に吸着することが確

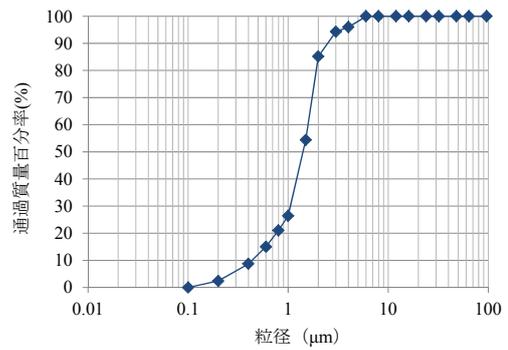


酸化鉄粒子の注入による不溶化概念 (平面図)



酸化鉄粒子の注入による汚染拡散防止 (平面図)

Fig. 1 本技術の概念図
Concept of this Technique



Particle Size Distribution of Iron Oxide Particles

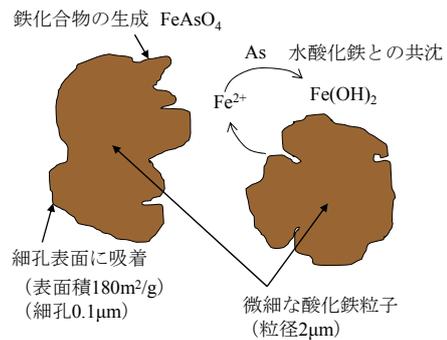


Fig. 3 酸化鉄粒子の吸着の概念図
Concept of Adsorption of Iron Oxide Particles

Table 1 地下水の成分分析の結果
Results of Componential Analysis of Groundwater

項目	単位	値	項目	単位	値
ナトリウム	mg/L	1100	リン酸イオン	mg/L	<0.01
カリウム	mg/L	44	炭酸イオン	mg/L	<0.1
カルシウム	mg/L	150	鉄	mg/L	0.01
マグネシウム	mg/L	99	マンガン	mg/L	0.35
塩化物イオン	mg/L	1200	銅	mg/L	0.12
硫酸イオン	mg/L	1000	pH	—	7.5
硝酸イオン	mg/L	<0.1	電気伝導度	mS/m	570

Table 2 カラム吸着試験の条件
Conditions of Column Adsorption Tests

項目	単位	値	項目	単位	値	
充填体積	cm ³	471	初期透水係数	m/s	6.5×10 ⁻⁵	
粒度分布	礫分	%	0	乾燥密度	g/cm ³	1.699
	砂分	%	88.8	酸化鉄粒子添加量	kg/t	0, 10, 20
	シルト分	%	9.8	通水液の砒素濃度	mg/L	0.1
	粘土分	%	1.4	通水速度	mL/分	2

認できた。模擬汚染水のケースで、平衡濃度が地下水環境基準 (0.01mg/L) となる場合の砒素吸着量は、酸化鉄粒子1gあたり三価砒素で約3mg、五価砒素で約2mgであった。1時間吸着と24時間吸着を比較すると、ほぼ同じ吸着等温線を示し、吸着が短時間で進むことがわかった。地下水を用いたケースの砒素吸着は、模擬汚染水と比べて三価砒素では吸着量が小さく、五価砒素では1時間では吸着量が小さいが、24時間では同程度であった。地下水のケースで砒素の吸着が進みにくい結果となったのは、地下水には硫酸イオン等の砒素吸着と競合する塩が多く存在していることが原因と考えられる。地下水のケースで平衡濃度が環境基準となる場合の砒素吸着量は、三価砒素で約0.4mg、五価砒素で約3mgであった。

カラム吸着試験の結果をFig. 7に示す。模擬汚染水と地下水の両ケースとも、酸化鉄粒子を混合した試料土を通過した浸出水の砒素濃度は環境基準適合を達成した。地下水を用いたケースの砒素濃度は、環境基準以下で推移したが、模擬汚染水に比べて高い値を示しており、バッチ吸着試験と同様に地下水に含まれる塩の影響があったと推測された。模擬汚染水において砒素濃度が基準を超過した際の通水量は、酸化鉄粒子10kg/tのケースで約500L、20kg/tのケースで約650Lであり、酸化鉄粒子1gあたりの砒素吸着量に換算すると、約6.2mgと約4.0mgであった。地下水の酸化鉄粒子20kg/tのケースでは、通水量520Lで砒素濃度が環境基準を超えており、酸化鉄粒子1gあたりの砒素吸着量は約3.2mgであった。模擬汚染水に比べると小さいが、バッチ吸着試験の砒素吸着量よりも高い値であった。酸化鉄粒子は、実際の汚染地下水でも高い砒素吸着力を示すこと、そしてカラム吸着試験のような通水条件下でも同等以上の砒素吸着力を示すことから、不溶化や汚染拡散防止の効果が期待できると考えられた。

4. 酸化鉄粒子の注入試験

酸化鉄粒子の注入可能な土質と注入後の透水係数の変化を調べることを目的として、カラムを用いた酸化鉄粒子の注入試験を実施した。

4.1 試験方法

試験装置をFig. 8に示す。試料土は、珪砂6号を単独で用いたケースと珪砂6号と7号の等量混合土、珪砂7号と8号の等量混合土、現場から採取した5種類の砂質土を使用した。粒径加積曲線をFig. 9に示す。試料土は9.5mm以下に

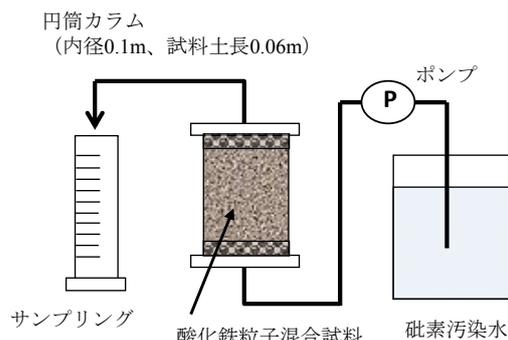


Fig. 4 カラム吸着試験の装置
Device of Column Adsorption Tests

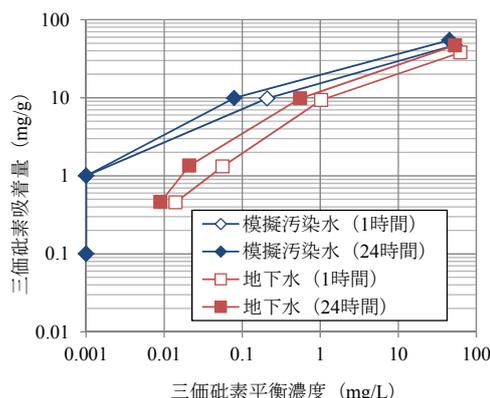


Fig. 5 三価砒素の吸着等温線
Adsorption Isotherm of Arsenic(III)

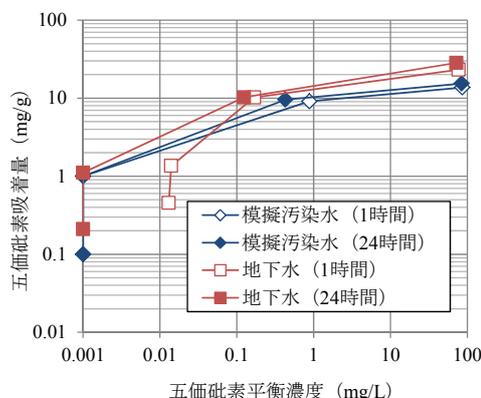


Fig. 6 五価砒素の吸着等温線
Adsorption Isotherm of Arsenic(V)

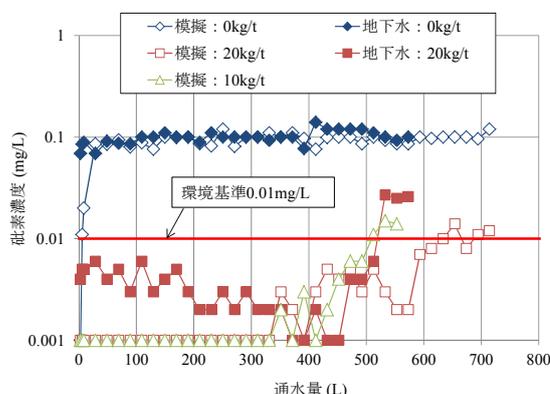


Fig. 7 カラム吸着試験の結果
Results of Column Adsorption Tests

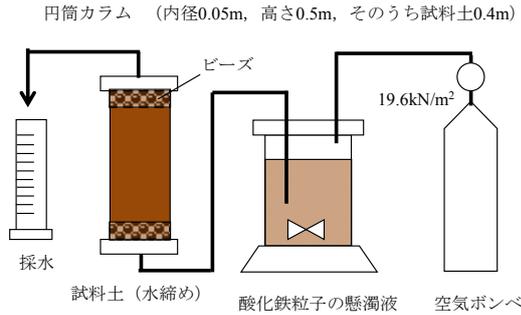


Fig. 8 カラム注入試験の装置
Device of Column Injecting Tests

調整して使用した。内径0.05mの円筒カラムに試料土を投入し、水締めで高さ0.4mとなるように充填した。初期の透水係数を測定するため、圧力19.6kN/m²で水を注入し、時間ごとに浸出する水量を測定した。その後、酸化鉄粒子10g/Lの懸濁液を間隙の4倍相当量を同圧力で注入した。再び水を注入して酸化鉄粒子注入後の透水係数を測定した後、カラムを解体して試料土中の酸化鉄粒子含有量を測定した。注入目的が不溶化の場合は、浸透性だけを評価すればよいが、地下水中砒素の拡散防止を目的とした場合は、浸透とともに透水性が低減できると効果的である。そのため、目詰まりによる透水性低減を目的として、酸化鉄粒子とともに微細な炭酸カルシウム（平均粒径6.5μm）を併用したケースも実施した。炭酸カルシウムは事前のバッチ吸着試験で、砒素吸着量に影響がないことを確認した。試験ケースをTable 3に示す。浸透性があり、かつ透水係数の低減効果が高いケースを抜粋して示す。

4.2 結果と考察

酸化鉄粒子の注入前後の透水係数をFig. 10に示す。酸化鉄粒子の懸濁液は、注入前後で透水係数が同程度であり、高い浸透性が確認できた。初期透水係数の小さいA土とE土は、酸化鉄粒子が試料土下面で詰まり浸透しなかった。したがって、酸化鉄粒子の注入をするためには、初期透水係数が 2×10^{-6} m/sよりも大きい土質であることが必要であった。酸化鉄粒子と炭酸カルシウム粉末を併用したケースは、注入可能ないずれのケースにおいても、透水係数が 1×10^{-7} m/sオーダーまで低減した。したがって、地下水中砒素の拡散防止を目的とする場合は、酸化鉄粒子と炭酸カルシウムの混合懸濁液を注入することで、透水係数も低減でき、拡散防止効果が高まると考えられた。

酸化鉄粒子と炭酸カルシウム併用ケースの注入後の酸化鉄粒子含有量をFig. 11に示す。酸化鉄粒子は、カラム内部にほぼ均一に分布しており、5~20kg/tの範囲であった。珪砂7+8号とD土は、他の土と比べて分布に差があったが、比較的細粒分が多くあったため、部分的に割裂注入になったことが原因と考えられる。いずれの土質においても、酸化鉄粒子は5kg/t以上存在しており、地下水を用いたカラム吸着試験から算出した砒素吸着量3.2mg/gをもとに算出すると、注入後地盤1tあたり16gの砒素を吸着する。地盤の湿潤密度を1.6t/m³とすると砒素吸着量は25.6g/m³で、1m厚の壁を構築した場合、25.6g/m²の砒素吸着量となる。

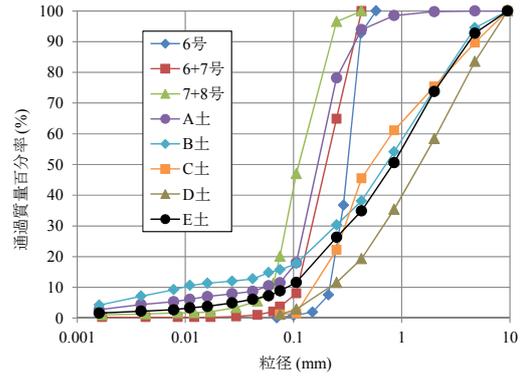


Fig. 9 試料土の粒径加積曲線
Grain Size Distribution of Soil Samples

Table 3 注入試験のケース
The Cases of Injection Tests

分類	試料土	含水比 (%)	湿潤密度 (g/cm ³)	間隙比	酸化鉄粒子懸濁液	炭酸カルシウム併用
珪砂模擬土	6号	0.8	1.72	0.55	実施	190g/L併用
	6+7号	1.2	1.66	0.62	実施	190g/L併用
	7+8号	2.3	1.59	0.70	実施	40g/L併用
現場砂質土	A土	15.2	1.78	0.71	実施	実施せず
	B土	7.8	1.94	0.48	実施	10g/L併用
	C土	13.9	1.83	0.65	実施	190g/L併用
	D土	6.7	2.01	0.40	実施	100g/L併用
	E土	14.0	1.86	0.62	実施	実施せず

※A土とE土は、酸化鉄粒子懸濁液が浸透しなかったため、炭酸カルシウム併用のケースを実施しなかった。

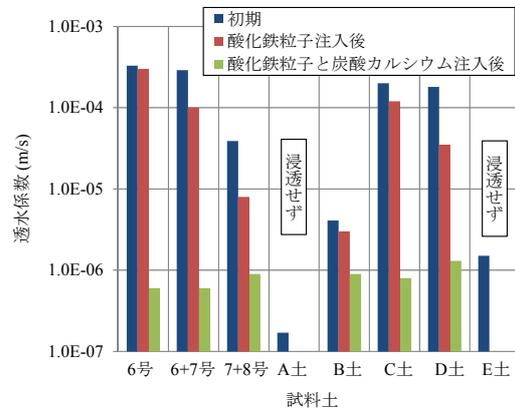


Fig. 10 酸化鉄粒子注入前後の透水係数
Grain Size Distribution of Soil Samples

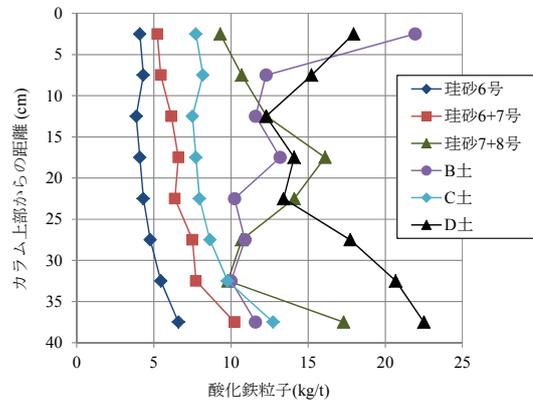


Fig. 11 注入後の酸化鉄粒子含有量
Content of Iron Oxide Particles after Injecting

5. 実証試験

酸化鉄粒子の注入範囲と不溶化効果、拡散防止壁の構築とその効果を検証することを目的として、地下水と土壌に砒素汚染のある工場敷地内で実証試験を行った。

5.1 試験方法

本現場は、GL-3～-4mの帯水層が砒素で汚染されていた。地下水の砒素濃度は0.04～6mg/L（10地点分析）、帯水層土壌の環告18号砒素溶出量は0.066～0.37mg/L（5地点分析）、環告19号砒素含有量は110～400mg/kgで、高濃度でかつ場所による変動が大きい現場であった。Fig. 12に実証試験の概要断面を示す。試験は1つの井戸から酸化鉄粒子懸濁液を注入し、その浸透範囲と不溶化効果を調べる試験と、12個の井戸から酸化鉄粒子を注入し、連続した注入壁を構築して、汚染拡散防止効果を調べる試験の2種類である。Fig. 13に試験の平面図を示す。

不溶化試験は、I-2から10g/Lの酸化鉄粒子懸濁液を3L/分で470L注入した。注入範囲を直径1m×帯水層厚1mと推定し、有効間隙率を0.15とした場合、470Lは有効間隙の4倍の注入量に相当する。注入井から0.5m離れた観測井K-1とK-2、1m離れたK-11とK-23で、注入期間中と注入後の地下水の砒素濃度と酸化鉄粒子濃度を測定した。注入井と観測井は帯水層部にストレーナーを有する構造とした。注入後、注入井から0.5m離れたB-1と1m離れたB-2でボーリングを実施し、帯水層土壌の砒素溶出量を測定した。

汚染拡散防止試験は、不溶化試験と同条件で酸化鉄粒子懸濁液をI-1～I-12から注入し、Fig. 13に示す円柱状の酸化鉄粒子注入壁を構築した。この注入壁の中央に設置した揚水井P-1から地下水を揚水し、強制的に地下水流れを発生させる促進試験を行った。揚水速度は6～20L/分で、設備メンテナンス時以外は連続で揚水を行った。揚水時の水位低下量と揚水量から、揚水試験定常法により汚染拡散防止壁の透水係数を算出するとともに、揚水に伴う地下水の砒素濃度の変化を観測井K-1、K-2、K-11、および揚水井P-1で測定した。

5.2 結果と考察

不溶化試験時の地下水の砒素と酸化鉄粒子濃度の変化をFig. 14とFig. 15に示す。地下水の砒素濃度は、K-1とK-2では大きく低減し、定量下限値以下を達成したが、K-11とK-23では、初期より少し低減したが環境基準以下を達成しなかった。酸化鉄粒子濃度は、K-1とK-2では大きく増加し、K-11とK-23ではほとんど増加しなかった。Fig. 16に酸化鉄粒子注入前後の帯水層土壌の砒素溶出量を示す。注入井から0.5m離れたB-1の砒素溶出量は、定量下限値以下となったが、1m離れたB-2の砒素溶出量は低減したが、は0.012mg/Lと溶出量基準を少し超えた。したがって、酸化鉄粒子は、注入井から0.5～1mの範囲で注入できたこと、注入した範囲では不溶化が可能であることがわかった。

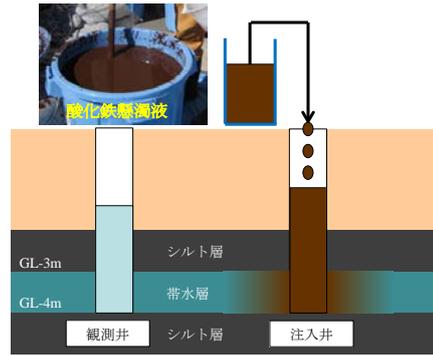
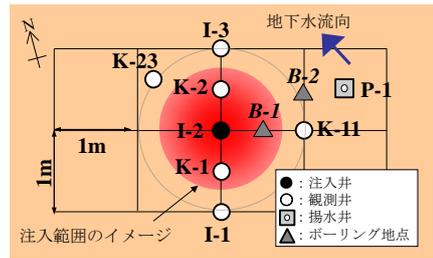
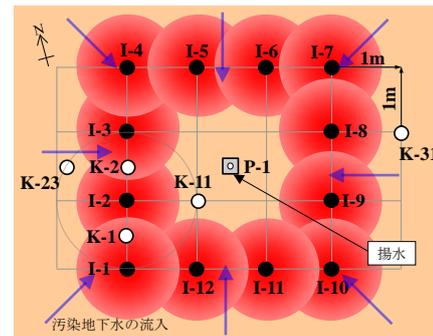


Fig. 12 実証試験の断面図
Cross Section of On-site Tests



不溶化試験の平面図



拡散防止試験の平面図

Fig. 13 実証試験の平面図
Plan of On-site Tests

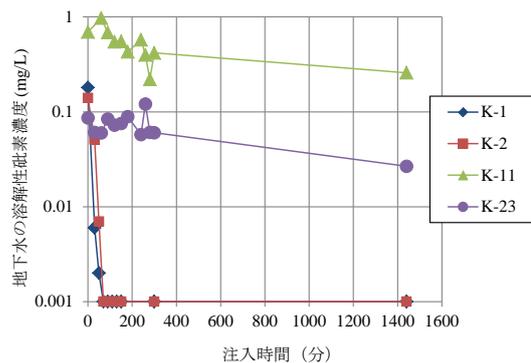


Fig. 14 薬剤注入に伴う地下水の砒素濃度の変化
Changes of As Content in Ground Water

汚染拡散防止試験における注入壁の透水係数の測定結果をFig. 17に示す。観測井K-1とK-2を設置した際に測定した事前の現場透水試験では、透水係数が $4.1\sim 4.2 \times 10^{-3} \text{m/s}$ であった。注入後の揚水時（17mL/分）に観測井K-11とK-23の水位から算出した西方向の透水係数は $3.5 \times 10^{-4} \text{m/s}$ 、K-11とK-31の水位から算出した東方向の透水

係数は $3.9 \times 10^{-4} \text{m/s}$ で、初期に比べて1オーダー低下した。事前の注入試験とは異なり、炭酸カルシウムを併用しなかったため、透水係数が大きく低減しなかったが、一定の透水性低減が確認できた。Fig. 18に揚水量と砒素濃度の測定結果を示す。注入壁中心のK-1とK-2、注入壁通過直後のK-11の砒素濃度は、環境基準以下を推移しており、酸化鉄粒子の砒素吸着による拡散防止効果が確認できた。揚水井P-1の砒素濃度は 1mg/L と高い値を推移しているが、これは注入壁を通過して無害化された地下水が、揚水井付近へ移動する際に砒素汚染土壌と接触して、砒素の溶出が起こったためと推定される。K-11の砒素濃度が環境基準を超過したのは、累計揚水時間で85日、揚水量で約 1200m^3 であった。酸化鉄粒子が 0.5m 浸透したと仮定すると、壁体積は 16m^3 となる。透水係数を $4 \times 10^{-4} \text{m/s}$ 、地下水の自然動水勾配を 0.001 とすると、 1200m^3 揚水した場合、拡散防止期間は約6年と算出された。地下水中砒素の平均濃度が 1.6mg/L と高いため期間は短い、 0.1mg/L の砒素濃度を仮定すると、約96年間の耐用年数となる。室内試験で確認した炭酸カルシウム併用により、透水係数を低減することで、さらに耐用年数は増加する。対象地盤の透水係数や動水勾配、地下水中砒素濃度にもよるが、本手法による汚染拡散防止壁は実用性があると判断できた。

6. まとめ

酸化鉄粒子を地盤に注入して、砒素汚染土壌の不溶化と、地下水に含まれる砒素の拡散防止を目的として、室内試験と実証試験を行った。主な結果を以下に示す。

- 1) 本試験で用いた酸化鉄粒子は、高濃度の塩が共存する地下水においても高い砒素吸着力を示し、酸化鉄粒子 1g あたり約 3.2mg の砒素を吸着した。
- 2) 酸化鉄粒子は平均粒径が $2 \mu\text{m}$ と微細であるため、高い地盤浸透性を有しており、透水係数が $2 \times 10^{-6} \text{m/s}$ よりも大きい土質であれば均一に浸透できた。
- 3) 実証試験から、酸化鉄粒子の注入範囲は注入井から $0.5 \sim 1 \text{m}$ で、範囲内の不溶化が可能であった。
- 4) 酸化鉄粒子を円柱状に 1m ごと連続注入して、砒素汚染地下水の拡散防止壁が構築できた。本現場の地下水(平均 1.6mg/L)で耐用期間は6年間と算出された。

謝辞

本試験の一部は、平成24年度低コスト・低負荷型土壌汚染調査対策技術検討調査の対象技術として、環境省からの委託で実施したものです。関係者各位に深謝いたします。

参考文献

- 1) 西田憲司, 他: 微細な酸化鉄粒子の地盤注入による汚染拡散防止手法の実証試験, 土木学会第68回年次学

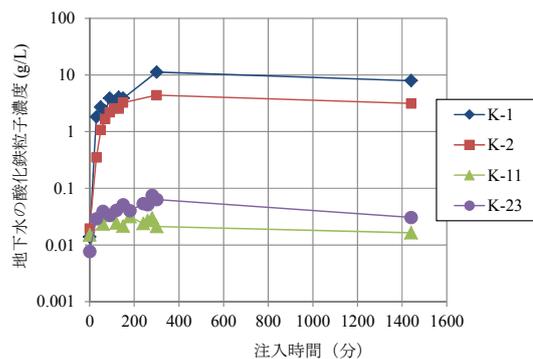


Fig. 15 薬剤注入に伴う酸化鉄粒子濃度の変化
Changes of Iron Oxide Particles Content in Ground Water

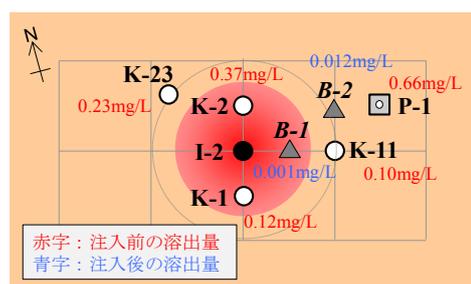


Fig. 16 酸化鉄粒子注入後の砒素溶出量
Content of As Elution after Iron Oxide Particles Injecting

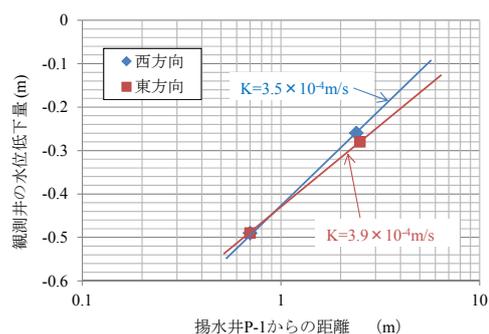


Fig. 17 注入壁の透水係数
Coefficient of Permeability of Injecting Wall

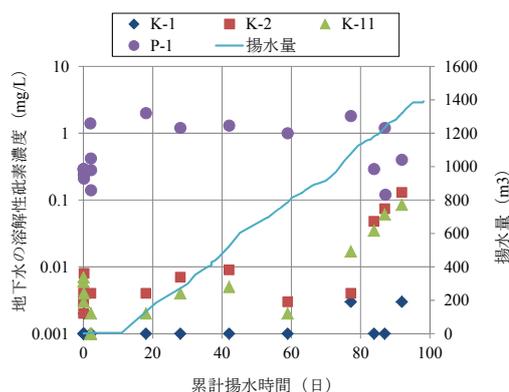


Fig. 18 揚水に伴う砒素濃度の変化
Changes of As Content under Groundwater Pumped

術講演会, VII-073, 2013.9

- 2) 社団法人日本材料学会: 「地盤改良」に係る技術評価証明報告書 重金属吸着不溶化材「フィックスオール」, pp.15-19, 2009.4