

土壌中の六価クロム還元処理の基礎検討

富田 恵一, 若杉 郷臣

Basic Examination for Reduction Treatment of Hexavalent Chromium Leached from Polluted Soil

Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI

キーワード：六価クロム, 汚染土壌, パッシブトリートメント

1. はじめに

土壌汚染対策法の改正（平成22年）に伴い、経済性の高い自然由来の汚染土壌に関する対策技術が望まれている。

汚染土壌のパッシブトリートメントは、自然界で得られる地形勾配、微生物代謝、光合成、化学反応などを処理のエネルギー源として利用し、低頻度の保守管理だけで設計寿命の間十分に機能するような、土壌汚染をその場で回避・抑制ないし処理する工学的手法である¹⁾。運用時のエネルギー消費が少なく、汚染土壌の移動がないので掘削、運搬などの処理に伴う経済的及び環境負荷が発生しない手法として注目されている。

汚染土壌のパッシブトリートメントとして人工湿地や嫌気性石灰石水路などによる処理のほか、図1に示す汚染土壌の地下水脈に透水性かつ反応性の資材を使用した透過型反応壁(Permeable Reactive Barrier, 以下PRB)¹⁻⁴⁾を設置し、汚染土壌からの有害物質を系外に出さないようにする処理システムが検討されている。

PRB汚染土壌に含まれる有害物質を直接除去する方法ではないため、全ての有害物質を無害化するまでは長時間を要するが、施工後、設計寿命までの間はメンテナンスフリーに近く、北海道のような積雪地において厳冬の保守の容易さなど大きな利点がある。さらに、設計寿命の間は施工されたPRBの地表部分は他の用途に使用することも可能である。

本研究では、六価クロム（以下Cr(VI)）を処理対象とし、PRBによるパッシブトリートメントを想定して処理資材や流速など基礎的な反応特性の検討を行ったので、その結果について報告する。

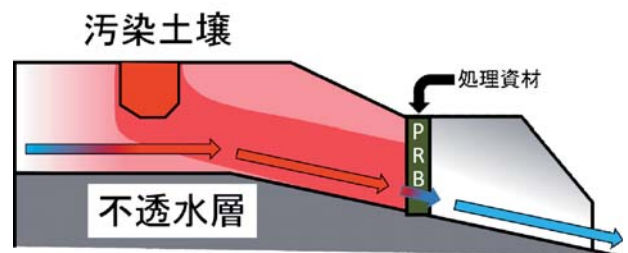


図1 透過型反応壁(PRB)の概念

2. 実験

2.1 装置及び試薬

2.1.1 装置

試験はバッチ式またはカラムにより実施した。バッチ式還元試験にはシェーカー（YAMATO製SA-31型、振とう幅40mm）を用い、振とう速度を200rpmで使用した。カラム試験で送液にはペリスタルティックポンプ（レーニン製DYNAMAX PR-1型）を用い、外径1.30mm、内径0.85mmのタイゴンR3607製チューブをセットして予め回転数と流量の関係を確認して使用した。カラムは柴田科学製カラムHLC-15S型、カラム長150mmを使用した。特に断らない場合、その他の器具はほうけい酸ガラス製のものを使用した。

2.1.2 試薬

Cr(VI)の溶液調製には、二クロム酸カリウム（関東化学製、容量分析標準）を既定の条件で乾燥させたものを正確に秤量し、溶解後定容して10mg/L Cr(VI)になるように調製した。

還元を使用した試薬は、鉄粉（キシダ化学製C, S定量用, 60mesh）、アルミニウム（キシダ化学製, 99.9%）、硫黄（粉末）（関東化学製, 特級）、硫化鉄(II)（関東化学製, 硫化水素発生用）、マグネシウム（小宗化学薬品製, 細片, 99.9%）、グラファイト繊維シート（大阪ガスケミカル製LFP205, 繊維の太さおおむね10μm）（以下それぞれ, Fe, S, FeS, Mg, Cと表

事業名：経常研究

課題名：土壌中の有害元素の判別及び無害化技術の開発

記)を用いた。FeSは鉄乳鉢で粉碎後、篩で分級し0.15~0.30 mm画分を、グラファイト繊維はシートを解砕して、それ以外の資材はそのまま使用した。図2に資材の光学顕微鏡写真を示す。

また、カラム試験では反応層の支持に5号硅砂を使用した。各種化学処理及び湿式分析用の純水は超純水製造装置(ELGA-オルガノ製PURELAB ultra Analytic)で精製した超純水を使用した。

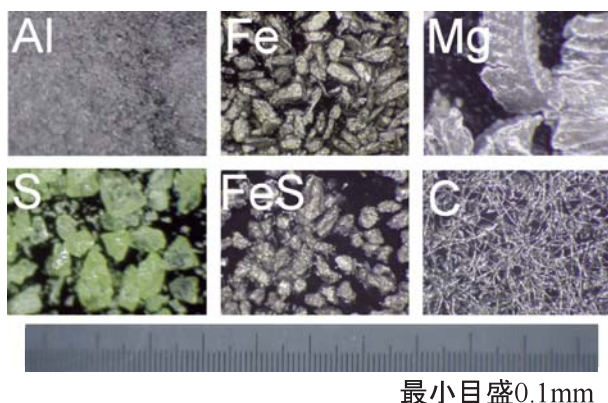


図2 各種資材の光学顕微鏡写真

2.2 各種定量方法

各試験で溶液中のCr(VI)の測定は、JIS K0102 65.2 ジフェニルカルバジド吸光光度法に準じて定量⁵⁾した。ただし、測定液に懸濁物質が含まれている場合は、必要に応じて孔径0.2 μmメンブランフィルターでろ過した。また、ろ過後の測定液はCr(VI)以外の着色性物質がほとんど含まれないため、ブランク操作を省略した。吸光度測定には分光光度計(島津製作所製UV-3100PC型)を、溶液中の全元素濃度測定にはICP発光分光分析装置(島津製作所製ICPS-8100特型)を使用した。溶液のpH測定にはpHメータ(東亜ディーケーケー製HM-60G型、ガラス複合電極GTS-5721C型)を使用した。

2.3 還元資材の検討

Cr(VI)の無害化処理は、Cr(III)への還元による処理とした。PRBを想定した処理のため、還元資材には硫酸鉄(II)のように容易に地下水に溶解して流出する資材ではなく、水溶性の低い資材としてFeS, Fe, Mg, Al, C, Sを選択した。Cr(VI)溶液と各種還元資材を混合し振とうするバッチ式還元試験を行った。図3に試験のフローを示す。反応前のCr(VI)濃度に対する反応前後のCr(VI)濃度減少分をCr(VI)除去率として算出し、還元資材を比較した。

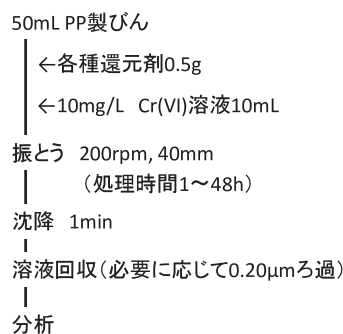


図3 バッチ式還元試験フロー

2.4 Cr(VI)還元におけるFeの前処理の影響

Feの前処理がCr(VI)の還元に与える影響を調べるため、使用するFeを表1に示した条件により浸漬処理し純水で4回洗浄した後、2.3節と同様のバッチ式還元試験を行い除去率を調べた。

表1 鉄粉の処理条件

処理剤	処理時間(sec)
HCl (1+1)	10
HNO ₃	10
H ₂ SO ₄ (1+4)	10
NH ₂ OHHCl (20w/v%)	60
Cu 20mg/L	60

2.5 カラムによるCr(VI)還元試験

図4に示した実際の土壌を模したカラムに、硅砂で挟まれたFe層を設け、Cr(VI)溶液を通液し、流速と溶出液のCr(VI)濃度を測定することにより反応特性を調べた。また、実際の土壌からのCr(VI)含有浸出水をCr(VI)溶液と同程度のCr(VI)濃度(10mg/L)になるよう1/50に希釈し、試験を行った。

カラムへの充填は端部に石英ウールを充填し、十分水洗した5号硅砂をカラムの中心付近まで純水を用いて流し込み表面を平にならしたところに2.4節と同様の塩酸処理済みのFe 2g及び10gを純水で流し込み、カラム上端まで同様に5号硅砂を満たした。ペリスタルティックポンプのチューブとはPTFE製のチューブで接続した。

カラムは内径15mmでFe 20gを充填したFe層の厚さは実測36mmであった。これより実際に用いた2g及び10gの処理層の厚さをそれぞれ3.6, 18mmと見積り、鉄の真比重値7.874から空隙の体積を計算し、さらに空隙1mLあたりの長さや流速からFe層中の線速度を算出した。また、流速の変更時は溶出液が十分に安定する時間を取るため、計算したカラムの空隙体積の1.5倍の量を流してから処理水を回収した。

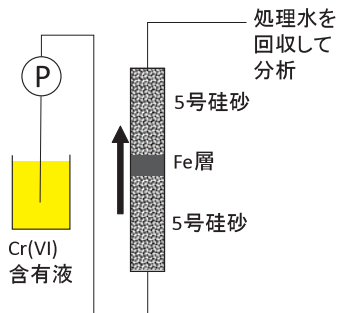


図4 カラム試験の模式図

3. 結果と考察

3.1 還元資材の検討

図5に還元資材に対するCr(VI)除去率の時間変化を示す。FeSは速やかに、Mg, Al, C, Feでは48h処理で20~80%除去されているが、Sでは48h処理では全くCr(VI)濃度が減少しなかった。光学顕微鏡写真から粒度はおおむねMg>S>Fe≒FeS>Al>Cの順であるが、粒度以外に、還元剤の種類の影響も大きいことがわかった。また、Cr(VI)濃度の減少が見られたFeS, Mg, Al, C, Feは還元処理に使用できる可能性があるが、FeSは硫化水素の発生の懸念があり、Mg, Al及びCはコストが高いことから実際の処理資材としては難点があり、この中の資材では反応速度が小さいがFeが有望であると考えられる。

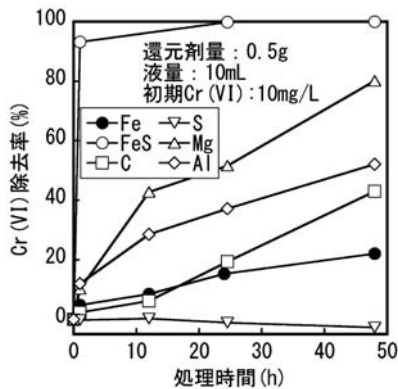


図5 Cr(VI)除去に対する還元資材の種類の影響

3.2 Cr(VI)除去におけるFeの前処理の影響

図6に各種前処理後のFeを用いてのCr(VI)除去率の時間変化を示す。いずれの前処理でも3.1節の前処理無しの結果と比較して著しく反応性が向上することがわかった。硝酸前処理による3時間処理ではCr(VI)除去率がわずかに低いが、これは硝酸が強い酸化性の酸のため、Fe表面が不動態化して反応性が低下している可能性がある。また、酸以外に、Feを腐食するCu溶液及び水溶性還元剤である塩化ヒドロキシルアンモニウム処理でも、Feの反応性が向上することがわ

かった。しかし、処理コストと処理後に残存するCuの環境への影響を考慮すると、Feの処理には硫酸または塩酸処理が望ましい。そのため、以降の試験では処理液の洗浄性も考慮し、Feをより粘性の低い塩酸(1+1)により10秒間洗浄し、純水で十分すすいだものを使用することとした。

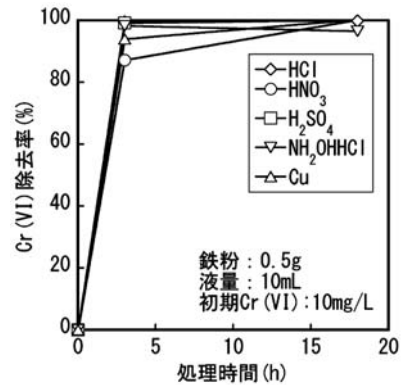


図6 Cr(VI)除去に対するFeの前処理の影響

3.3 カラムによるCr(VI)還元除去試験

図7にCr(VI)溶液(10mg/L)を通液したときの結果を示す。Fe層の厚さが18mmでは4.8cm/minの線速度でも除去率が95%以上であるが、3.6mmでは約0.2cm/minですですに除去率は80%程度まで低下していた。また、Fe層3.6mmで線速度0.5cm/minと18mmで線速度2.5cm/minではFe層での滞留時間が同じであるが、除去率が厚さ3.6mmでは約62%、18mmでは約98%と、Fe層が厚い方が除去率が高い結果が得られた。これは単純に還元で除去されるCr(VI)の量が滞留時間に比例する以外の現象に起因することが示唆される。

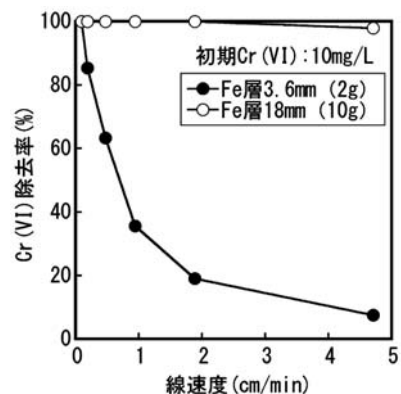


図7 カラム試験での模擬液のCr(VI)除去処理結果

図8に実際の汚染土壌からの浸出液を1/50に希釈した液を通液したときの結果を示す。Cr(VI)濃度は11.36mg/Lであるが、Cr(VI)溶液(10mg/L)を通液した結果と比較すると除去率は大きく低下し、18mmのFe層を用いた場合でも除去を完全にするためには約0.1cm/min程度の流速まで低下さ

せる必要があることがわかった。これはCr(VI)溶液ではpHが中性付近であるのに対して、浸出液希釈液ではpH10.75と高く酸化還元平衡が酸化側に移動している⁶⁾ため、還元除去率が低下したためと考えられる。また、Fe層18mm、線速度0.47cm/minの溶液の全Crの濃度を測定したところ、1.0mg/LではほぼCr(VI)濃度と一致し、還元後のクロムは系内に保持されていることがわかった。本試料では溶液のpHが高いことから、クロムは不溶性の水酸化物となっていると考えられる。

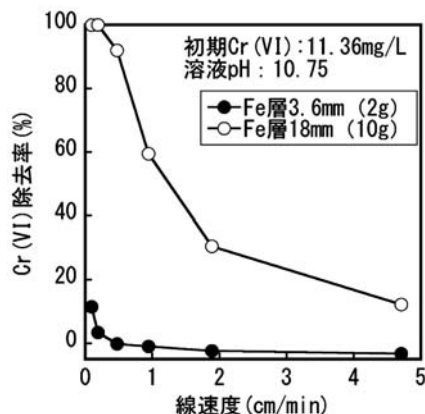


図8 カラム試験での実浸出液希釈液のCr(VI)除去処理結果

4. まとめ

- (1) Cr(VI)汚染土壌処理を念頭に溶解性の低い還元資材について検討した結果、FeS, Mg, Al, C, FeがCr(VI)を還元できるが、Sは全くCr(VI)と反応しないことがわかった。
- (2) 処理層の資材として最も安価かつ環境負荷が小さいと考えられるFe(鉄粉)について反応速度の検討を行ったところ、前処理(活性化処理)の影響が非常に大きいことがわかった。鉄粉の活性化処理では、酸等による表面溶解処理が効果的であるが、硝酸処理Feではやや還元速度が遅いことがわかった。
- (3) PRBを模したカラムによるCr(VI)の還元処理について検討した。Cr(VI)10mg/L液を18mmのFe層で処理した場合は、約5cm/minで処理可能であることが分かった。また、汚染土壌からのCr(VI)含有実浸出液希釈液(Cr(VI)濃度11.36mg/L)は、アルカリ性のため反応性は試薬による試験結果と比較して低く、完全に除去するためには18mmのFe層で、線速度約0.1cm/minまで低下させる必要があった。

謝辞

使用した純水・超純水製造システム、ICP発光分光分析装置、ICP質量分析装置は、公益財団法人JKAの機械振興補助事業により整備された機器である。ここに、衷心より感謝の意を表する次第である。

引用文献

- 1) 納篤: JOGMECの新たな鉍害防止への取り組み—鉍害環境情報交換会資料—平成19年12月4日, (2007)
- 2) United States Environmental Protection Agency: Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation, EPA/600/R-98/125, p.1-7, (1998)
- 3) David W. Blowes・Carol J. Ptacek・Shawn G. Benner・Che W.T. McRae・Timothy A. Bennett・Robert W. Puls: Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers, *Journal of Contaminant Hydrology*, 45, pp.123-137, (2000)
- 4) 篠原隆明・榎本幹司: 土壌・地下水汚染の浄化および修復技術—浄化技術からリスク管理, 事業対策まで, エス・ティー・エス, pp.235-244, (2008)
- 5) 日本工業規格: JIS K0102: 2013工場排水試験方法—クロム(VI)[Cr(VI)], pp.270-272, (2013)
- 6) 公害防止の技術と法規編集委員会編: 新・公害防止の技術と法規2010 [水質編] 分冊II, 丸善, pp.212-217, (2010)