低温加熱処理による水銀汚染土壌浄化技術に関する基礎研究

松 山 明 人* 岡 田 和 夫* 赤 木 洋 勝**

Fundamental Study of Remediation Technology for Mercury Contaminated Soil by Low Temperature Thermal Treatment

Akito MATSUYAMA*, Kazuo OKADA* and Hirokatsu AKAGI**

* Taisei Corporation Technology Division, 3-25-1 Sanken Bldg. Hyakuninn-cho, Shinjyuku-ku, Tokyo 169-0606 Japan

** Dept. of Epidemiology, National Institute for Minamata Disease, 4058-17 Hama, Minamata City, Kumamoto 867-0008 Japan

Abstract

While insolubilization and solidification are mainstream mercury treatment methods in the USA and Europe as well as Japan, soil washing with chelator or acid and heating and vaporization of contaminated soil (heating temperatures of 600 to 1000 °C) as late techniques are being proposed. However, these emerging techniques have a few drawbacks, such as very high treatment costs for high-temperature heating or chemical washing, and the possibility of changing the natural soil characteristics. In order to overcome these drawbacks, we have undertaken fundamental laboratory work research to develop more suitable remediation technology. The method proposed in this paper, technically a soil heating method, uses catalysts and physico-chemical oxidation and reduction reaction, which allow heating temperature to be as low as 200 to 300 °C and even allows treatment of mercuric sulfide, considered to be the most stable mercury form among all mercury compounds. Our preliminary experiments with 2000 mg-Hg·kg⁻¹ dry weight artificially contaminated soil and heating temperature 300° C showed that around 99% Mercury was removed.

Key words: low temperature thermal treatment, mercury contaminated soil, remediation technology

1. はじめに

日本における水銀汚染は、水俣湾の有機水銀汚染による水俣病問題をはじめとして、今日では農薬製造工場など各種化学工場の周辺土壌に到るまで幅広く広がっている。世界的にみても、アマゾン川流域の金精錬に関わる水銀汚染の問題など、多種多様な拡がりを見せている。このような背景の中で、日本やアメリカ、ヨーロッパなどでは水銀の汚染防止処理技術について研究が進められてきた。日本における一例をあげると、排水汚染対策としては、排水中の水銀と他金属との間にアマルガムを形成させて除去するグライコ法¹⁾或いは、キレート剤や活性炭などを用いて溶液中の水銀を除去するなどが開発、実用化されている¹⁾。大気汚染対策としては、表面をキレート剤で処理し、水銀の吸着率を増大させた活性炭により、気相中の水銀を吸着除去させる方法や、過マンガン酸カリウム・硫酸溶液のような酸化吸収溶液で気相を洗浄し水銀を除去する方法などが考案されている²⁾。

本報文でとりあげた、土壌・底質などの水銀汚染対策は、現在、硫化ナトリウム (Na₂S) やセメント添加による水銀の不溶化・固形化処理がその主流となっている。しかしこの対応策では処理後も、汚染物質が半永久的にそのままその土壌中に残存するという問題がある。そのため処理後も土地の利用は制限され、その有効利用はあまり行われていないのが実情である。また既往の研究によれば、処理対策によって汚染土壌中の水銀が硫化水銀の形態となり、安定化していても、土壌内微生物の代謝や化学反応等の作用によって僅かずつ可溶化し、再び水銀汚染を引き起こす可能性が高いと指摘されている^{3,4)}。

米国やヨーロッパでは日本と同様、不溶化・固形化処理が現在でも広く行われているが、一方でキレート剤や酸によって土壌を洗浄し水銀を除去する土壌洗浄法、汚染土壌に酸化カルシウムや塩化カルシウムなどを添加混合した後、600°C から1000°C 程度の高温に加熱して水銀を加熱、蒸気化させて回収する土壌加熱法のような、新しい技術も研究・開発されてきている⁵⁾。しかし、これら

* 大成建設株式会社技術本部技術開発第二部環境浄化技術開発室 〒169-0606 東京都新宿区百人町 3-25-1 サンケンビル

** 環境庁国立水俣病総合研究センター 〒867-0008 熊本県水俣市浜4058-17

の方法は現状として次のような問題点が提起されている。

- 1) 処理コストが高く、人的安全性に対して十分な配慮が必要である。
- 2) 高温加熱処理や薬剤洗浄であることから、土壌が持つ特性自体を変えてしまう可能性がある。

これらの問題を払拭し汚染水銀を安全に処理するためには、新しい処理方法を開発し、根本的な対策を講ずる必要がある。これらをふまえ、我々は土壌から水銀を除去回収する事を基本概念とし、室内基礎研究を行った。

濱口らは、花崗岩のような有機物の少ない岩石中では、水銀化合物が不安定となりやすく、200℃～210℃の低温で加熱蒸発し始めることを報告している⁶⁾。我々の予備的研究でも、土壌中の汚染水銀形態が硫化水銀であっても、既報の通り、200℃～300℃程度の加熱温度で蒸発し始めることを確認した。また、添加剤を加えて加熱することにより、より早く確実に十分除去できることがわかった。本論文では、これら室内基礎的研究結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 装置および器具

水銀汚染土壌の加熱実験系は、既往の研究事例⁷⁾を参考に Fig. 1 に示す実験系を作成した。

本実験系は、加熱温度・ガス流量・装置内圧力等を調節できるように設計した。汚染土壌の加熱温度は、実験対象土壌に挿入した温度センサーおよび温度制御装置により、事前に設定した温度で自動調節した。加熱設定温度までの、昇温速度は加熱設定温度に関係なく20分～30分で統一した。装置内圧力は、圧力計を直読しながら水流アスピレータを、スライダックスによる電圧変化によって稼働状況を変化させ調整した。ガス流量はガス流量調整弁付き流量計によって流量を直読し調節した。実験設定値を以下に示す。

加熱温度 : 200～300℃

装置内圧力 : 99～96kPa (740～720mmHg)

装置内空気流量 : 500ml/～600ml・min⁻¹

加熱後土壌中の総水銀は(株)三双製作所製 HG-3500型冷原子吸光分析装置により定量した。

排ガス中の硫黄成分の定量には、(株)日立製作所製101型分光光度計を用い、吸収スペクトルを測定した。

塩酸ガスの定量は、KYOTO ELECTRIC 製 AT-410 型電位差滴定装置を用い、塩素イオン電極により直接被検溶液中の電位差を測定した。

土壌中の鉄等の金属元素定量は、(株)日立製作所製 Z

-6100型原子吸光分析装置により測定した。

各供試土壌の元素分析は、(株) JEOL 社製蛍光 X 線元素分析装置 JSX-3200型を用いて測定した。土壌鉱物の結晶構造は(株)マックスサイエンス製 M18XHF22型 X 線回折装置により測定した。

2.2 供試物質

2.2.1 土 壤

火山灰土壌 (多摩ローム) 神奈川県生田緑地地先、
標準砂 山口県豊浦産、
石英砂 MERCK 社製、
(LotNO848TA494436)

国内実汚染土壌

東京都

火山灰土壌および国内実汚染土壌は、採取後室内に於て通風乾燥させた。乾燥後の含水比は12%であった。実験に用いる火山灰土壌および国内実汚染土壌は、篩法によって粒径を1 mm～2 mmに統一した。その他の供試土壌については、そのまま実験に用いた。

Table 1 に各供試土壌の蛍光 X 線分析による元素分析結果ならびに有機物含有量を示す。

2.2.2 試 薬

赤色硫化水銀 (α -HgS 関東化学 LotNo305N1611以降硫化水銀と呼ぶ) は、試薬開封後、1 N 塩酸により数回に分けて洗浄した。その後、蒸留水を用いてさらに洗浄し、洗液に硝酸銀溶液を数滴加え、塩素分の反応が生じなくなるまで洗浄した。洗浄完了後、105℃の乾熱装置により乾燥し、試薬に供した。その他試薬はすべて、関東化学製特級をそのまま用いた。

2.3 反応系

実験に供した実験反応系は次の4通りである。

2.3.1 単純模擬汚染土壌系

各土壌量 5 g および硫化水銀を自動天秤により0.012

Table 1 Characteristics of test soils

	Standard sand	Volcanic ash soil	Quartz sand	Contaminated soil
Components (%)	Na	1.03		
	Mg		4.04	2.26
	Al	4.46	27.20	21.63
	Si	85.52	33.06	pureSiO ₂ 49.04
	S		0.38	0.33
	K	6.78	1.12	5.60
	Ca		0.65	1.65
	Ti	0.52	2.76	1.63
	V		0.16	
	Mn		0.51	0.39
	Fe	1.69	30.12	16.49
	Hg			0.98
	Organic substance		5.24	2.42

Fig. 1 System for the heating test

Table 2 List of compounds added to the soils

Metal elements	Chemical formulae
Fe	FeCl ₃ ·4H ₂ O Fe ₂ O ₃ FeO FeSO ₄ FeOOH
Mn	MnCl ₂ MnO ₂ MnSO ₄
Ni	NiCl ₂ ·6H ₂ O NiO NiSO ₄ ·7H ₂ O
Zn	ZnCl ₂ ZnO ZnSO ₄ ·7H ₂ O
Ca	CaCl ₂ ·2H ₂ O

g 正確に計りとり、ピーカ中で混合し模擬汚染土壌を作成した。模擬汚染土壌濃度は、国内水銀汚染土壌濃度の最高値を参考に2.000mg-Hg・Kg⁻¹乾土として統一した。

2.3.2 模擬汚染土壌＋添加剤系

2.3.1で作成した各模擬汚染土壌に、反応添加剤としてTable 2に示す添加剤を添加した。添加量は、模擬汚染土壌中に含有される水銀のmol量 (5×10^{-5} mol) に対し各元素として10倍量 (5×10^{-4} mol) を添加混合した。

2.3.3 模擬汚染土壌＋塩化鉄系

各模擬汚染土壌5gに、反応添加剤として塩化鉄を、模擬汚染土壌中に含有される水銀の量 (5×10^{-5} mol) に対し鉄元素として等倍・10倍・100倍の3段階で添加混合した。3.5で行う加熱排気ガス中の成分同定実験および全鉄の定量は、用いた分析法の精度および検出限界を考慮して、塩化鉄を100倍量添加混合して実験した。

2.3.4 国内実汚染土壌＋塩化鉄系

国内実汚染土壌5gに反応添加剤として塩化鉄を、汚染土壌中に含有される水銀の量にあわせ鉄元素として等倍・10倍の2段階で添加混合した。

2.4 各反応系での実験の繰り返し

各反応系での実験は、2回～3回繰り返し実験を行い、その平均値を実験結果とした。

2.5 繰り返し試料に対する水銀濃度の決定

各繰り返し試料に対するサンプリング点数を決めるに当たり、模擬汚染土壌および国内実汚染土壌の均一性を把握する必要がある。そのため、標準砂・火山灰土・国内実汚染土壌中の水銀濃度を計測し、均一性を調べた。標準砂・火山灰土は2.3.1により模擬汚染土壌を作成した。分析に際し、各供試土壌から0.2g～0.3g程度、8点試料を分取した。試料に対して酸による湿式土壌分解処理を施した後、総水銀濃度を測定し、分析値間の偏差を調べた。その結果をTable 3に示す。この結果より、各繰り返しごとの水銀濃度は1試料当たり、2点～3点試料を分取し総水銀濃度を測定を行い、それら平均値をその試料値とした。

2.6 土壌中水銀定量方法

分析試料一定量 (0.2～0.5g) を採取の後、過塩素酸＋硝酸溶液2ml、硫酸5ml、蒸留水1mlを加え、230℃～250℃ホットプレート上で20分間加熱分解する。室温まで放置し、分解液に蒸留水を加え50mlとする。その

Table 3 Uniformity of the artificially contaminated soils made for the tests and contaminated soil

	Artificially contaminated soil made with standard sand	Artificially contaminated soil made with volcanic ash soil	Contaminated soil
Amount of mercury added (mg) / 5 g	9.3	11.8	
Analysis values (mg)			385.6mg · kg ⁻¹ dried soil
1	9.4	12.7	
2	8.6	12.1	420.5
3	9.0	12.0	321.0
4	8.5	13.0	462.1
5	10.6	12.0	400.3
6	8.0	11.0	358.6
7	8.7	13.0	392.6
8	7.9	12.7	411.3
Average values	8.8	12.3	394.0
Standard deviation	±0.9	±0.8	±83.9

後、溶液から一定量を分取して塩化第1スズ溶液を加え、水銀を還元気化させ、冷原子吸光分析によって総水銀濃度を測定した⁶⁾。

2.7 土壌中結晶構造および土壌中の元素分析

加熱前の模擬汚染土壌は分析必要量を分取し、瑪瑙製乳鉢で粉末試料とする。加熱後は、反応炉より試量を取り出しデシケータ中で室温まで放冷する。その後、試量必要量を分取し瑪瑙製の乳鉢で粉末試料とした。本粉末試量をX線回折測定および蛍光X線分析に供した。

2.8 反応生成ガスの測定

2.8.1 硫黄酸化物

2.3.3に示した反応系を用い、排ガス中の硫黄酸化物定量法 (JISk0103)⁹⁾に準じて定量した。2本連結したガス洗浄瓶各々に吸収液50ml (35%過酸化水素水1:水9)を入れ、加熱排気ガスを通気した。実験終了後、吸収液に蒸留水を加え一定量とする。その後、塩化バリウム0.3g、グリセリン10ml、塩化ナトリウム＋塩酸溶液5mlを添加し硫酸バリウムを生成させ、420nmの吸収スペクトルを計測し、検量線法によって濃度を求めた。

2.8.2 塩化水素ガス

2.3.3に示した反応系を用いて、排ガス中の塩化水素ガス定量法 (JISk0107)¹⁰⁾に準じて定量した。2本連結したガス洗浄瓶に各々吸収液 (硝酸カリウム0.2mol・l⁻¹, 50ml)をいれ、加熱排気ガスを通気した。実験終了後、吸収液に蒸留水を加え一定量にした後、塩素イオン電極によって、溶液中の電位差を求め、検量線法によって溶液中の塩素イオン濃度を算出した。

2.8.3 土壌中の全鉄の定量

加熱前後の2.3.3反応系試料に対して、1N塩酸を50ml加え1時間加熱した。加熱後、蒸留水を加え一定量にした後、検量線法による原子吸光分析によって鉄を定量した。

3. 結果および考察

3.1 模擬汚染土壌の加熱処理

1で述べた、鉍物の加熱実験結果を参考に、標準砂およびその主成分である石英砂そして火山灰土を供試土壌として用い、硫化水銀を添加した所定の模擬汚染土壌を作成した。この模擬汚染土壌を、耐熱ガラス製ポートに入れ既述の加熱条件により、Fig. 1の実験系を用いて加熱した。結果をFig. 2, 3に示す。

Fig. 2の200℃加熱における水銀除去特性は、2時間連続で加熱をしても、除去率に大きな変化がない。しか

Fig. 2 Removal characteristics of artificially contaminated soils heated at 200°C

Fig. 3 Removal characteristics of artificially contaminated soils heated at 300°C

し、標準砂や火山灰土と混合した場合は、加熱時間が長くなるにつれて、硫化水銀の一部が除去される傾向が認められた。Fig. 3 の300°C 加熱では、200°C に比べて明確な違いが認められた。加熱による硫化水銀の除去効果が最も高かった模擬汚染土壌は標準砂であり、次に火山灰土・石英の順番となった。

300°C 加熱で火山灰土を用いた模擬汚染土壌が、標準砂による模擬汚染土壌と比べ加熱除去率が劣る結果となったのは、土壌に含有される有機物や粘土鉱物などによる重金属の特異吸着能によるものと推察される。すなわち、土壌中において硫化水銀が加熱分解しても、標準砂と比べ有機物含有が豊富な火山灰土では、2 価の水銀が土壌の持つ重金属の特異吸着や土壌中のフミン酸等の有機酸に吸着保持される^{11,12)}。従って、有機物含有量の少ない標準砂と比べ、火山灰土は加熱による蒸発除去が円滑に進行しなかった可能性が高いと考えられる。

本加熱実験結果では、硫化水銀を単独で加熱するよりも、鉱物成分のなかに共存させて加熱した方が明らかに水銀除去率が高い結果となった。しかし一方で、硫化水銀の加熱除去効果は、共存鉱物によって異なることも確認された。この結果は、水銀を含んだ鉱物加熱実験結果⁶⁾ともよく一致する。

3.2 標準砂・石英砂の模擬汚染土壌および硫化水銀単体の加熱除去率の差について

3.1の加熱処理結果の中で重要なことは、石英と硫化水銀単体の加熱除去率の差および標準砂・石英砂模擬汚染土壌の加熱除去率の差についてである。まず、石英砂お

よび硫化水銀単体の加熱除去率経時変化について考察する。今回実験に用いた石英砂は、Table 1 の蛍光 X 線結果をみてもわかるように、ケイ素成分以外の金属成分を含んでいない。加熱結果を見ると、硫化水銀単体の加熱除去率と比べ、明らかに石英砂模擬汚染土壌の加熱除去率が経時的に向上している。加熱前後試料の粉末 X 線回折結果を比べると、大きな相違は認められず、石英と硫化水銀間に加熱による反応生成物は確認されなかった。これらのことは、石英と硫化水銀を混合加熱した場合、加熱によって石英と硫化水銀が反応して水銀が加熱除去されたのではなく、石英が持つ物理・化学的な性質が、硫化水銀の加熱時における除去反応を触媒的に促進していると考えられる。

次に、標準砂・石英砂模擬汚染土壌間の加熱除去率経時変化についてみると、200°C で加熱した場合は Fig. 2 より、2 時間連続で加熱しても、硫化水銀の加熱除去率に大きな違いは認められない。しかし、300°C で加熱した場合、Fig. 3 より標準砂および石英では硫化水銀の加熱除去率に大きな違いが認められた。加熱時間 2 時間後では、標準砂の方が石英に比べて加熱除去率が高く約 2 倍を示した。

200°C 加熱の場合、石英および標準砂ともに、色調に大きな相違は認められない。しかし、300°C 加熱の場合、標準砂の色調が加熱前と比べ赤変し、石英と比較して大きな違いが認められた。

この加熱による色調の変化は、非加熱試料および加熱試料の X 線回折結果の比較から、Fig. 4 に示すとおり、X 線粉末回折の結果、加熱試料中に認められた $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (マグヘマイト) 生成に由来するものと考えられる。花崗

Fig. 4 Results of X-ray diffraction of the denaturation of standard sand according to heating temperature
○·····maghemite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

岩などの風化産物である標準砂の粒子表面に付着している鉄としては主に、非晶質水酸化鉄及び α -FeOOH（酸化水酸化鉄，ゲータイト，以降酸化水酸化鉄と呼ぶ）が多く存在すると言われている¹³⁾。また、磁鉄鉱（ Fe_3O_4 ，マグネタイト，四三酸化鉄，以降四三酸化鉄と呼ぶ）やチタン鉄鉱（イルメナイト）なども少量成分として含まれており，これらの成分は地殻を構成する成分の中で約2%を構成していると推定されている¹⁴⁾。これらの鉄成分は，その形態によって加熱変性温度が異なるが，加熱することにより変成し，酸化鉄が生成する。非晶質な水酸化鉄や酸化水酸化鉄は，一般的に300°C程度の加熱によって同じ三価のヘマタイトへと変化する¹⁵⁾。これに対し四三酸化鉄の場合は空気中で，同程度の温度で加熱することによって，酸化還元されマグヘタイトに変化し，さらに加熱することによってヘマタイトになるとされている¹⁶⁾。前述したX線回折の結果をみると，加熱砂中にはマグヘタイトの生成が認められている。したがって標準砂の加熱による赤変は，砂中に含有されていた磁鉄鉱などの鉄成分の加熱による変性が引き起こしたものであることが示唆された。これら実験結果及び報告より，石英と標準砂による模擬汚染土壌の加熱蒸発率の差は，標準砂や土壌中に含有されている鉄成分等の加熱時における酸化還元反応などの化学変化が関与している可能性が大きいと考えられる。

赤木らは硫化水銀を水中に分散させた実験系の中で，その中に二価の水銀イオンが共存した場合，二価の水銀イオンが一価の水銀イオンに還元されると同時に，硫化水銀が可溶化されることを報告している。また逆に二価の鉄イオンが三価の鉄イオンへと酸化されることによって，硫化水銀が可溶化される可能性があることを示唆しており，硫化水銀の可溶化活性は金属イオンの持つ酸化還元電位と高い相関性があることを報告している^{3,4)}。

これら結果をまとめると，硫化水銀は土壌と混合加熱されることにより，硫化水銀単体が有する昇華点583.5°Cよりも低い温度で加熱除去される。しかしその効果は，土壌中に含有される石英等のシリカ鉱物存在形態や量及び，鉄などの金属元素の存在とその量的条件による物理・化学的作用によって，影響を受けるものと予想される。

3.3 反応促進剤の選定

3.1の模擬汚染土壌の加熱処理実験から，300°C加熱条件での標準砂模擬汚染土壌が最も高い加熱蒸発除去率を示すことが判った。しかし，経時変化をみると2時間以上加熱しなければ，99%以上の除去率は得られていない。また，火山灰土などの土壌では，300°Cで2時間程度加熱しても，初期値に比べ65%程度の除去率しか得られていない。これらより，土壌の種類に関係なく水銀を土壌より効率よく除去するためには，さらに加熱除去率を高め，迅速に処理出来るような加熱反応促進剤を選定する必要がある。そこで，3.2の実験結果を参考に，反応促進剤の選定基準を，鉄などの遷移金属による化合物とした。また従来より，精錬残査中の有価金属を回収する目的で， CaCl_2 （以降塩化カルシウムと呼ぶ）を反応剤として利用し，残査を加熱することによって有価金属を塩化物の形態で蒸発させ回収する塩化揮発法¹⁷⁾が行われてきた。そこで本実験でも，この塩化カルシウムを選定材料の一つであると位置づけ実験に用いた。実験添加化合物は，加

Fig. 5 Effect of the reaction accelerators

熱除去反応に関与している可能性の高い，土壌中にある鉄化合物を代表して，酸化水酸化鉄および四三酸化鉄を含み，Table 2 に示す各遷移元素の代表的な酸化物・硫化物・塩化物とした。実験は2.3.2に準じて，石英模擬汚染土壌の水銀 mol 含有量に対して10倍量の遷移元素およびカルシウムを均一に添加した。その後，Fig. 1 に示す実験系を用いて，各々100°C，200°C，300°Cで加熱しその反応特性を調べた。その実験結果を Fig. 5 に示す。

これら実験結果をみると，塩化鉄（ $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ，以降塩化鉄と呼ぶ）・四三酸化鉄（ Fe_3O_4 ）・塩化ニッケル（ NiCl_2 ，以降塩化ニッケルと呼ぶ）の添加効果が高い。中でも塩化鉄の添加効果が他添加剤と比べ大きい。初期値 $2,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ （ $\text{Hg} 10 \text{ mg} \cdot \text{石英} 5 \text{ g}^{-1}$ ）が，200°C 1 時間加熱では硫化水銀加熱除去率は約50%程度であるが，300°C 1 h 加熱では水銀濃度が0.1mg 以下となり，硫化水銀の蒸発率は99.5%以上を示した。これら添加効果の大きい3化合物に注目すると，鉄およびニッケルは第8族の遷移元素であり同族元素である。したがって，水銀とはアマルガムを形成しない等，化学的性質もほぼ同様である。

塩化カルシウムを含むその他の化合物は，多少のパラツキは生じているものの硫化水銀の加熱除去については特に大きな効果は認められない。塩化揮発法に利用される塩化カルシウムは，江島らの報告¹⁷⁾によれば，空気中における加熱の場合，約600°C～700°Cで酸化反応が起き，金属の塩化物生成に有効な塩素ガスが生成し始めとしている。したがって，300°C程度の加熱温度では，塩化カルシウムを添加しても酸化反応が十分に進行しないため，塩素ガスが生成せず硫化水銀の除去効果も低くなったと考えられる。

次に添加効果の最も大きい塩化鉄について注目し，その加熱変性について調べた。実験は加熱温度を100°C，200°C，300°Cの3段階に変化させ，各々1時間加熱し，X線回折測定を行った。その結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 より，塩化鉄の場合，加熱すると100°Cでは酸化鉄のピークは認められないが，200°C，300°Cと加熱温度が高くなるにつれて，塩化鉄はヘマタイトに変性し，ピークも大きくなっていることがわかる。四三酸化鉄，も塩化鉄と同様の傾向を示し，加熱によって一部がヘマタイトに変性していることがX線回折結果よりわかった。このことは，添加剤を用いた硫化水銀の加熱蒸発除去反応は，鉄やニッケル等の遷移金属化合物の加熱時における変性

Fig. 6 Results of X-ray diffraction of the denaturation of iron chloride according to heating temperature

○·····hematite, α - Fe_2O_3
◇·····iron chloride, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

が重要であることを示していると考えられる。これら結果を総合して、添加剤は蒸発促進効果が最も大きく、土壤環境中に豊富に存在するため、環境に対する影響も少ないと思われる鉄化合物の塩化鉄が、適当であると判断した。

3.4 塩化鉄の添加効果

石英砂および火山灰土の模擬汚染土壌に塩化鉄を添加し、加熱温度および塩化鉄添加量が硫化水銀の加熱除去率に及ぼす影響について調べた。加熱温度は200°Cおよび300°Cに設定し、水銀除去率の経時変化を調べた。塩化鉄添加量は模擬汚染土壌中の水銀 mol 量 ($5 \times 10^{-5} \text{ mol}$) に対して、鉄として等倍、10倍、100倍 mol の3段階に変化させた(2.3.3参照)。これら実験結果をFig. 7~10に示す。

Fig. 7, 8より200°C加熱条件での、硫化水銀の加熱除去率は、添加剤量を多くするにしたがって最終除去率が向上する。加熱時間2時間後で石英砂の場合、100倍 mol 量添加でほぼ95%除去率に達している、しかし火山灰土の場合は異なり、石英砂と同量添加しても約60%の除去率にとどまる結果となった。このことより200°C加熱条件では、砂質系土壌以外では効果の確認が困難であると思われる。

加熱条件300°CではFig. 9, 10より、火山灰土の方が

Fig. 7 Variable amounts of iron chloride added to artificially contaminated soil of quartz sand (heated at 200°C)

Fig. 8 Variable amounts of iron chloride added to artificially contaminated soil of volcanic ash soil (heated at 200°C)

Fig. 9 Variable amounts of iron chloride added to artificially contaminated soil of quartz sand (heated at 300°C)

石英砂に比べ、経時変化をみると添加効果が、わずかに鈍くなる傾向があるが、双方ともに添加剤量にほぼ関係なく95%以上の加熱除去率を示す。加熱条件が300°Cの場合は、土壤種類に関係なく、汚染土壌中の水銀 mol 量に対して等倍 mol からわずかに過剰な程度の塩化鉄量でも、十分な効果が得ることが出来ると考えられる。

また、加熱温度の影響を見ると、その除去率の経時特性が大きく異なる。300°C加熱では加熱開始後、約30分から1時間程度でほぼ100%硫化水銀を除去することができるのに対し、200°C加熱では、300°C加熱の様な急激な反応は起きず、ゆるやかに除去率が向上する。これらのことは、塩化鉄添加による硫化水銀の加熱除去反応の効率および添加量は、加熱温度条件に大きく影響されることを示している。

Fig. 10 Variable amounts of iron chloride added to artificially contaminated soil of volcanic ash soil (heated at 300°C)

3.5 反応生成物の同定

模擬汚染土壌に含まれる水銀 mol 量 (5×10^{-5} mol) に対し、塩化鉄を鉄として100倍 mol 量添加し、300°C に加熱した場合の、反応生成物を同定した (2.3.3参照)。同定成分は塩化鉄および硫化水銀に含まれる、水銀・硫黄・鉄・塩素の各成分について行った。なお、模擬汚染土壌は、実験系に関する影響が最も少ない石英砂を用いて作成した。

3.5.1 水銀成分

実験の結果、加熱温度が急激に低下する、反応管出口部 (Fig. 1 (X)) において白色針状結晶が析出した。この針状結晶は水に可溶であった。本水溶液を、冷原子吸光分析装置により分析したところ、水銀が検出された。そこで本結晶を採取し、X 線回折測定を試みた。その結果、Fig. 11 に示すとおり、本結晶は硫化水銀が加熱変化した塩化第二水銀であることがわかった。塩化第二水銀であれば、水に対する溶解度 (7.4g/100g 水25°C) が大きいので、結晶が析出している反応管出口部 (X) から水銀捕集溶液前までの実験系を、加熱後取り外し蒸留水を用いて洗浄し結晶を溶解させた。その後、洗浄水を一定量とした後、溶液中の水銀を冷原子吸光分析によって定量した。その結果、繰り返し3回で95% (標準偏差 ± 5.31) が塩化第二水銀として回収された。

3.5.2 硫黄成分

蒸留水を入れたトラップに加熱排気ガスを通した。その後、この溶液に5%塩化バリウム溶液を添加し反応を観察したところ、白色の沈澱が生じた。この白色沈澱は、硝酸・塩酸・アンモニア溶液にも溶解しなかったことおよび結晶の X 線回折結果より、硫酸バリウムであること

Fig. 11 Result of X-ray diffraction of the powdery substance

Fig. 12 Influence of heating temperature about the amount of sulfurous acid gas

がわかった。このことは、硫化水銀中に含有される硫黄が、加熱により硫黄酸化物の形態にまで酸化され蒸発していることおよび、この硫黄酸化物が蒸留水中に溶け硫酸を生成したことを示唆している。この結果をもとに、加熱排気ガス中の硫黄酸化物を、2.8.1の方法にしたがって定量し、加熱温度別の経時変化を見た。その結果を Fig. 12 に示す。これより、加熱温度200°C から300°C の間で温度が上昇するほど、早く硫黄成分が蒸発することがわかる。また300°C 加熱では、土壌が300°C に上昇した時点で既に約20%が蒸発している。これは、昇温する過程で既に除去反応が起きたためであると考えられる。加熱温度が250°C 以上であれば、硫化水銀初期添加量に含有される硫黄のほぼ100%回収することができた。

3.5.3 塩素成分

硫黄成分の定性反応と同様に、蒸留水を入れたガス吸収管に加熱ガスを通気した。その後、この溶液に1%硝酸銀溶液を数滴添加した。その結果、溶液中に白色の沈澱が生じた。また、この排気ガスをアンモニア溶液を入れたガス洗浄瓶に通気したところ、白色ガスを生じ、ユニバーサル試験紙は強酸性を示していた。これらより、塩化鉄に含まれる塩素成分は塩化水素ガスの形態で蒸発しているものと考えられた。そこで、2.8.2の方法に準じ塩化水素ガスを定量し、加熱温度別の経時変化を見た。その結果、塩化鉄に含まれていた塩素成分は、Fig. 13 に示すように塩化水素となり捕集されるが、その特性としては温度依存性が大きく、加熱温度が高くなるほど塩化水素の生成率が高くなることが確認された。初期添加した塩素成分は、加熱温度300°C で2時間以上加熱することにより添加量の90%以上を回収できた。さらに塩化第二水銀に含まれる塩素成分を合計すれば、塩素成分に関する収支はほぼ100%となった。

また Fig. 6 の X 線回折結果にも示したように、加熱温度300°C で1時間加熱した場合、塩化鉄はすべて酸化鉄に変化していないことから、加熱2時間に達する前の、捕集されていない塩素成分は土壌中でそのまま塩化鉄として存在しているものと考えられる。

3.5.4 鉄成分

石英砂 5 g に塩化鉄0.94g (100倍 mol) を混合し、300°C で2時間加熱した。加熱後、土壌は赤く変色していた。また、本サンプルを X 線粉末回折に供した結果、ヘマタイトの回折ピークが認められた。さらに、加熱前後の鉄

Fig. 13 Influence of heating temperature about the amount of hydrogen chloride gas

含有量についても検討した。添加した塩化鉄中に含有される鉄含有量理論値は以下のとおりである。

塩化鉄 $0.94\text{g} \times 0.95$ (試薬精度) $\times 55.8$ (鉄原子量) / 198.75 (塩化鉄分子量) $= 0.25\text{g}$
 300°C 2時間加熱後、2.9の方法によって定量した結果、模擬汚染土壌中の鉄含有量の3回分析の平均値は 0.24g (標準偏差 ± 0.03) であった。この結果より添加剤として加えられた塩化鉄中の鉄成分はその大部分が酸化鉄 (ヘマタイト) として土壌中に残留する。

3.6 加熱除去反応メカニズムについての考察

これまで得られた実験結果をもとに、塩化鉄を用いた硫化水銀の加熱除去反応に対するメカニズムを考察する。本実験系では、加熱時に水分を添加していない。また、 200°C を越える加熱条件下であることから、反応時に水分はほとんど存在しない。そのため本反応は、各反応物質が固体間で接触しているような状態で進行するものと考えられる。反応促進添加剤として今回選定した塩化鉄は、空気中で加熱すると急激に加熱変化することが知られている¹⁸⁾。すなわち、加熱温度が 200°C 前後より変化しはじめ、 250°C を境にして大きく物性が変化し、塩化水素ガスを生成しながら最終的に2価の鉄から三価の酸化鉄 (ヘマタイト) に変化する。塩化水素ガスは、塩素ガスと比べて酸化力がなく江島らの報告¹⁷⁾ にもあるように、金属や金属化合物の酸化還元反応にはそれほど有効ではない。しかし塩化鉄に含まれる鉄成分は 250°C 以上に加熱すれば、2価の鉄から3価の鉄化合物に加熱変化させることができるため、加熱変化の際に放出される電子を利用して、容易に固体間において還元雰囲気を形成させることができると考えられる。このことは3.4の実験結果、加熱温度を変化させた場合、加熱蒸発率が異なることおよび、Fig. 6のX線回折結果から加熱温度が高くなるにつれて、ヘマタイトの生成ピークが大きくなること。ならびに、3.7および3.3の実験結果より二価および三価の鉄の共存体で、ペルトライド化合物である四三酸化鉄の一部が、加熱によってヘマタイトなどの酸化鉄に変性したことが示唆しているものと考えられる。これらのことが起因し結果として、硫化水銀の加熱除去反応が進行したと仮定すれば、本反応は鉄の酸化還元反応が重要な条件である可能性が大きい。常温・常圧で、塩化鉄と硫化水銀を単純に混合しただけでは何の反応も起きないが、加熱することによって容易に酸化還元雰囲気

を形成させ、硫化水銀に化学的な分解を起こさせることは可能であると考えられる。また本反応の生成物である塩化水銀は、硫化水銀が分解して生成した金属水銀、および塩化鉄が変化して生成した塩化水素ガスが反応して生成したと考えられる。すなわち、占部らは清掃工場排ガス中の水銀挙動に関する報告の中で、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 程度の低温加熱域の空气中に塩化水素および金属水銀が存在した場合、次式の反応によって水銀は、塩化水銀となり安定化することを熱力学的に証明している¹⁹⁾。

ここで途中の反応過程に関する詳細は別として、各種反応生成物の同定結果より、本反応に対する理論反応式を推定してみた。反応式を導くにあたり、加熱温度条件が 300°C で、供試土壌は石英砂を用いる。そしてこの反応は塩化鉄と硫化水銀が完全に反応したものと仮定する。(硫化水銀加熱除去反応式)

上記の反応式について、ギブズの自由生成エネルギーの考え方をもとに熱力学既存データ²⁰⁾ を用いて1気圧 25°C の標準状態における、その反応特性について考察してみた。その結果次のような結果を得られた。

$$\Delta H = -182.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = -182.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

この結果より本反応は発熱反応であり、反応速度論的には考慮されていないが、常温で進行する反応であることがわかった。また、上式による本加熱除去反応では、硫化水銀1molに対して塩化鉄2molが反応するため、理論上、完全反応を起こさせるために必要な添加剤量は、汚染土壌に含まれるmol水銀量に対して2倍量の塩化鉄量でよいということになる。しかし、本反応式を3.4の添加剤量変化実験にあてはめると結果は、汚染土壌に含まれるmol水銀量に対して等倍量の鉄添加量で、石英砂等の鉱物質土壌では95%以上の十分な除去率を示し、理論添加量よりも少ない量で十分な反応結果が得られている。この結果については、次のように考えた。本反応は、汚染土壌に塩化鉄を添加し加熱することによって得られる、酸化還元反応に起因するものであると考えた場合、土壌中の酸化還元雰囲気は加熱時において添加剤中に含有される二価鉄が、三価鉄に変性する反応によって形成される。この時の反応は次式で示される。

この反応は鉄の酸化反応によるものであるが、一方で同定結果をみてもわかるように本反応では、硫化水銀に由来する硫黄の酸化が進行し、亜硫酸ガスを生成する。この反応は次のように示される。

この時、硫黄が酸化されて電子が 6e^- 放出される。これにより鉄の添加量が少なくても、鉄変性による酸化還元反応によって硫化水銀の一部が分解されれば、シリカ成分の共存効果も相まって、土壌中の酸化還元雰囲気が形成され連鎖反応的に、除去反応が進行するものと考えられる。

3.7 実汚染土壌に対する塩化鉄の添加効果

次に実汚染土壌を用いて、塩化鉄を添加しその加熱除去特性を調べた。この土壌は国内の化学工場跡地より採取したもので、土壌特性は、火山灰土壌、水銀汚染濃度

Fig. 14 Effects of iron chloride to samples of mercury contaminated soil in Japan

はおよそ $400\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 乾土である。土壌中における水銀の存在形態は硫化水銀として大半が存在するとされている²¹⁾。したがって、この土壌の汚染水銀形態も硫化水銀であると仮定して、含有モル量を算出し、塩化鉄を等倍・10倍添加し 300°C で1時間加熱した。その結果を Fig. 14 に示す。この結果をみると、添加剤を加えなくても、汚染水銀のおよそ60%程度は除去される。これは、加熱が土壌に含有される鉄鉱物などに大きく影響したためと考えられる。しかし塩化鉄を添加すれば明らかに除去率は向上し、添加量が10倍量の場合、除去率は99%以上を示した。

4. 総 括

今回、水銀汚染土壌の浄化方法として低温加熱処理による浄化方法について検討した。

1) 硫化水銀は砂などの鉱物と一緒に加熱すると本来硫化水銀が持つ物理化学的な昇華点である、 583.5°C よりも低い温度で蒸発することが確認された。

2) 硫化水銀を標準砂等の鉱物中に分散させて加熱すると、 200°C から 300°C 程度の加熱条件で硫化水銀は鉱物中より蒸発して除去される。また、純粋な石英砂を用いても同様の現象が観察されることから、加熱時における石英などのシリカ鉱物が持つ物理化学特性が、硫化水銀の加熱除去に対して反応触媒的な役割を有していると考えられる。

3) 土壌中の硫化水銀を加熱除去する場合、塩化鉄を添加・加熱することにより、迅速化される。

4) 塩化鉄添加による水銀除去処理効率及び添加量は、加熱温度条件に大きく影響される。今回の実験結果では、加熱温度が高くなるにつれて水銀除去率も向上し、 300°C であれば、土壌種に関係なく除去率99%以上の高い処理効率を得ることができる。また、添加量が 300°C の加熱条件であれば、汚染土壌中に含有される水銀 mol 量と同等量、あるいはやや過剰の添加量で十分な効果を得ることが可能である。これらのことは、塩化鉄を空気中で加熱した場合、 250°C を境として大きく物性に変化することと強く関係している。

5) 塩化鉄は、文献より空気中で 200°C から 250°C 以上に

加熱すると加熱変化し、塩化水素ガスを発生しながら最終的に酸化鉄になる。したがって塩化鉄を空気中で加熱すれば、2 価の鉄から 3 価の鉄に変化させることができるため、土壌中に容易に酸化還元雰囲気を形成させ、硫化水銀を反応させることが可能となると推察される。反応生成物の同定結果より、本反応の反応式を検討した。(硫化水銀加熱除去反応式)

まとめると、本反応は土壌中に共存する石英等のシリカ鉱物特性および、塩化鉄に含まれる鉄成分の加熱変化を利用した土壌中における酸化還元反応が主体であると考えられる。

(原稿受付 1997年 9 月 1 日)

(原稿受理 1998年 8 月25日)

参 考 文 献

- 1) 濱口博, 梅崎芳美, 菅野三郎, 喜多村正次, 杉野利之, 藤井正美, 脇田宏(1978)水銀(日本化学会編), pp.123-140, 丸善, 東京.
- 2) 濱口博, 梅崎芳美, 菅野三郎, 喜多村正次, 杉野利之, 藤井正美, 脇田宏(1978)水銀(日本化学会編), pp.141-152, 丸善, 東京.
- 3) 赤木洋勝, 藤田勇三郎, 高島英伍(1975): 固体による無機水銀(II)の光増感メチル化反応, 日本化学会誌, 8, 1273-1279.
- 4) Akagi Hirokatsu et al, (1977), *Photochem & Photobiol*, 26, 363-371.
- 5) Rosengrant Larry and Labiosa Jose (1990) BEST DEMONSTRATED AVAILABLE TECHNOLOGY BACKGROUND DOCUMENT FOR MERCURY-CONTAINING WASTES (U.S. Environmental Protection Agency) 5.1-5.10.
- 6) 濱口博, 梅崎芳美, 菅野三郎, 喜多村正次, 杉野利之, 藤井正美, 脇田宏 (1978) 水銀 (日本化学会編), p.10, 丸善, 東京.
- 7) Clifford. D.A., Chen Shen-sin and Reznik. C (1993) VOLATILIZING TOXIC METALS FROM SOIL, *WASTE MANAGEMENT*, 13, pp.467-479.
- 8) Akagi Hirokatsu and Nishimura Hajime (1991) SPRECIATION OF MERCURY IN THE ENVIRONMENT, *Advances in mercury toxicology*, pp.53-63.
- 9) 日本規格協会 (1996) JIS ハンドブック環境測定, pp.437-449.
- 10) 日本規格協会 (1996) JIS ハンドブック環境測定, pp.485-501.
- 11) Cheam. V and Gamble. D.S (1974) Metal fulvic Acid Chelation Equilibrium in Aqueous NaNO_3 Solution $\text{Hg}(\text{II})$ $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ Fluvate Complexes, *Can. J. Soil Science*, 54, 413-417.
- 12) 本田克久, 立川涼 (1978) 土壌中における吸着保持強度一粒径および有機物と加熱による水銀吸着量との関係, 土壌肥料学会誌, 49, 378-382.
- 13) 中島悟 (1994) 地球色変化, pp.178-205, 近未来社.
- 14) 森本信男 (1974) 造岩鉱物学, 東京大学出版会.
- 15) 化学大辞典編集委員会 (1964) 化学大辞典, p.528.
- 16) 化学大辞典編集委員会 (1964) 化学大辞典, p.924.
- 17) 江島辰彦, 亀田満雄 (1964) 塩化揮発法に関する基礎的実験, 東北大学選鉱精錬研究所報告, 20, pp.29-40.
- 18) 化学大辞典編集委員会 (1964) 化学大辞典, p.1050.
- 19) PIMENTEL. G.C. and SPRATLEY. R.D. (1977) 化学熱力学, 東京化学同人, 東京.
- 20) 占部武生, 横川晴美 (1990) ごみ燃焼ガス中の水銀の形態に関する熱力学的考察, 廃棄物学会誌, 1, pp.10-18.
- 21) REVIS. N.W., OSBORNE. T.R., HOLDSWORTH. G and HADDEN. C. (1989) DISTRIBUTION OF SPECIES IN SOIL FROM A MERCURY-CONTAMINATED SITE, *Water, Air, and Soil Pollution*, 45, pp.105-113.