

## ◇報 告◇

### MgO系材料の吸着層工法への適用に関する検討

### Study on Application of Magnesium Oxide (MgO)-Based Materials to Attenuation Layer Method

森 喜彦\*, 七尾 舞\*, 早川 隆之\*\*,  
松山祐介\*\*\*, 守屋政彦\*\*\*\*

MORI, Yoshihiko\*; NANAO, Mai\*; HAYAKAWA, Takayuki\*\*;  
MATSUBAYAMA, Yuusuke\*\*\*; MORIYA, Masahiko\*\*\*\*

#### 要 旨

膨大な量の重金属等含有土壤や岩石を処理できる工法の一つとして、吸着層工法が提案されており、粘土鉱物や鉄粉等が吸着材として使用されている。また、吸着材は長期間にわたり供用されるため、複数回水と接触しても吸着性能を維持することが求められており、評価方法として試験前に水による浸漬処理を施す吸着試験が提案されている。本研究では、MgO系材料について、吸着材としての基礎特性を把握するとともに、判明件数が多いふっ素を対象元素とし、浸漬処理による吸着性能への影響と、母材とMgO系材料を混合した状態における吸着性能への影響を評価した。評価した結果、MgO系材料は、多様な重金属等に対する吸着性能を示し、特にひ素、鉛の吸着性能に優れることが確認された。また、浸漬処理による水和の進行にともない、ふっ素に対する吸着性能は低下したもの、非晶質成分のアルミナが多い母材と混合して使用することで、高いふっ素吸着性能を維持することが確認された。MgOと非晶質アルミナの反応生成物であるハイドロタルサイト様鉱物が長期的な吸着性能に寄与すると考えられる。

**キーワード**：吸着材、吸着層工法、デナイト<sup>®</sup>、MgO、重金属汚染

\*中央研究所 セメント・コンクリート研究部 固化・不溶化技術チーム

Solidification & Immobilization Technology Team, Cement & Concrete Research Department,  
Central Research Laboratory

\*\*中央研究所 セメント・コンクリート研究部 固化・不溶化技術チーム チームリーダー

Manager, Solidification & Immobilization Technology Team, Cement & Concrete Research Department,  
Central Research Laboratory

\*\*\*資源事業部 土壤ソリューションズグループ サブリーダー

Deputy Manager, Geo-Solution Group, Mineral Resources Business Department

\*\*\*\*資源事業部 副部長 Deputy General Manager, Mineral Resources Business Department

## ABSTRACT

The attenuation layer method has been proposed as a technique to treat a huge amount of soil and rocks with natural geogenic contamination. At present, clay minerals and iron powder are used as adsorbent agents for the attenuation layers. Since adsorbents stay in service for an extended period of time, they are required to maintain satisfactory adsorption performance even after multiple contacts with water. To evaluate the adsorption performance, it has been proposed to immerse the adsorbent agent in water before the adsorption test. In this study, we evaluated the adsorption performance of magnesium oxide ( $MgO$ )-based materials against geogenic contaminants. We also conducted a single batch fluoride adsorption test after a certain period of water immersion pretreatment to estimate the effects of water immersion and soil- $MgO$  mixtures on the adsorption performance. It was found that  $MgO$ -based materials were capable of adsorbing various geogenic contaminants, with particularly high performance against arsenic (As) and lead (Pb). In addition, although the adsorption performance against fluorine decreased with the progress of hydration of  $MgO$  due to immersion in water, it was found possible to keep the fluorine adsorption performance high by mixing soils containing a large amount of alumina, an amorphous substance, with the adsorbent. These results suggest that hydrotalcite-like compounds, which are reaction products of  $MgO$  and amorphous alumina, can contribute to long-term adsorption performance.

**Keywords :** Adsorbent agents, Attenuation layer method, Denite<sup>®</sup>,  $MgO$ , Geogenic contamination

## 1. はじめに

建設工事で発生する重金属等含有土壤や岩石は、発生量が膨大であることから、短期間で大量に処理できる工法の一つとして、吸着層により重金属等を含む浸出水の濃度を低下させて周辺環境への影響を低減する吸着層工法が提案されている<sup>1)</sup>。吸着材としてはシュベルトマナイトのような水酸化鉄鉱物や鉄粉等の鉄系材料、希土類などをロックウールやゼオライトに担持させた材料などが報告されている<sup>2)3)</sup>。また、吸着材は土砂等の母材と混合し敷設され、吸着層として長期間にわたり供用されることから、複数回水と接触しても吸着性能を維持していることが求められており、吸着材の評価方法として試験前に水に28日間浸漬させ静置する浸漬処理を施したうえでの吸着試験が提案されている<sup>4)</sup>。

一方、汚染土壤に不溶化材を添加し、溶出する重金属等を封じ込める原位置不溶化処理において、 $MgO$ 系材料(例えば、 $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$ )は、第二種特定有

害物質として規定されている重金属等に対して高い性能を有する<sup>5)6)</sup>。その不溶化メカニズムは、難溶性塩や水酸化物の生成の他、吸着による固定などによることが明らかにされている<sup>7)8)</sup>。

本研究では、バッチ吸着試験により $MgO$ 系材料の各種重金属等に対する吸着材としての基礎特性を把握するとともに、重金属等による汚染として判明件数が多いふつ素を対象元素とし、浸漬処理による吸着性能への影響と、母材と $MgO$ 系材料の混合した状態における吸着性能への影響を評価した。

## 2. 試験方法

### 2.1 使用材料

#### (1) 吸着材

吸着材として太平洋セメント社製の $MgO$  (デナイト<sup>®</sup>)を使用した。また、浸漬処理により水和が進行した $MgO$ 系材料についても評価した。使用した吸着材の主成分および水和率をTable 1に示す。未水和の

MgO系材料であるMgOに対して蒸留水を固液比1:4として、20°C環境下で3, 7日および28日間の浸漬処理を施した後に固相を回収することで、水和が進行したMgO系材料を作製した。なお、水和率は次式により算出した。

$$\text{水和率}(\%) = [\text{検体中のMg(OH)}_2\text{量}] / [\text{添加したMgO系材料のMg(OH)}_2\text{理論生成量}] \times 100$$

Table 1 Hydration conditions of MgO-based adsorbent used in this study  
(MgO系吸着材の水和条件)

表記	主成分	浸漬日数 (日)	水和率 (%)
MgO	MgO	0	—
MgO(3d)	MgO+Mg(OH) <sub>2</sub>	3	28.6
MgO(7d)	MgO+Mg(OH) <sub>2</sub>	7	45.6
MgO(28d)	MgO+Mg(OH) <sub>2</sub>	28	51.6
Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	0	—

## (2) 母材

吸着層工法での使用を想定し、市販の2種類の土壤を母材として使用した。母材の諸特性をTable 2に示す。非晶質成分含有量は、アロフェン含有量試験<sup>9)</sup>での抽出液(8N塩酸、0.5N水酸化ナトリウム、繰返し5回)中の濃度をICP発光分光分析法にて測定し、抽出液量と元素ごとの濃度から有姿換算で算出した。母材Aは反応性の非晶質成分が極めて少なく、母材Bは反応性の非晶質成分が多い特徴を有する。

Table 2 Properties of soils used in this study  
(母材の諸特性)

標記	含水比 (%)	湿潤密度 (g/cm <sup>3</sup> )	非晶質成分含有量(%)		
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
母材 A	2.8	1.75	1.3	0.8	0.7
母材 B	31.5	0.81	9.7	10.9	0.9

## 2.2 試験方法

### (1) 未水和のMgO系材料による吸着試験

未水和のMgO系材料(MgO)の吸着材としての性能を確認するため、バッチ吸着試験を実施した。バッチ吸着試験では、Table 3に示す試薬を用いて濃度0.05~1000 mg/Lの水溶液を作成し、水溶液に対してMgOを固液比1:100で添加して200rpmで4時間振とうした。得られた懸濁液を0.45 μmメンブレンフィルターでろ過し、ろ液中の重金属濃度をTable 4の方法に準じて測定し吸着等温線を作成した。

Table 3 Chemicals used in this study  
(使用試薬)

対象元素	試薬名
鉛	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
ひ素(III)	NaAsO <sub>2</sub>
ひ素(V)	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O
ふつ素	KF
ほう素	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
クロム(VI)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
セレン(IV)	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>
セレン(VI)	Na <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>

### (2) MgO系材料単独での吸着試験

バッチ吸着試験のフローをFig. 1に示す。浸漬処理によるMgO系材料の吸着性能への影響を評価するため、未水和および水和が進行したMgO系材料のふつ素溶液(以下、F溶液)に対するバッチ吸着試験を実施した。ふつ素試薬(KF)を用いてふつ素濃度を24mg/Lに調整したF溶液にMgO系材料を固液比で1:100~1000となるように添加し、24時間振とう(200rpm)させた。その後、遠心分離機(Model17000, KUBOTA社製)を用いて3000Gで20分間の遠心分離をした上澄みを、0.45 μmメンブレンフィルターを用いてろ過し、検液を作製した。

得られた検液はTable 4の方法に準じて測定し、MgO系材料によるふつ素吸着量を次式により算出した。

$$W = K \times C^n \quad W: \text{吸着量 (mg/kg)}, K: \text{定数 (L/kg)}, C: \text{平衡濃度 (mg/L)}, n: \text{吸着指数}$$

Table 4 Analysis method for each element  
(各元素の分析方法)

対象元素	測定方法	試験規格
鉛	ICP質量分析法	JIS K 0102-2016 「工場排水試験方法」
ひ素	ICP質量分析法	
ほう素	ICP質量分析法	
セレン	ICP質量分析法	
クロム	ICP発光分光分析法	
ふつ素	イオンクロマトグラフ法	昭和46年12月 環境庁告示59号

### (3) 母材とMgO系材料との混合による吸着試験

バッチ吸着試験のフローをFig. 2に示す。母材とMgO系材料を混合した状態での吸着性能を評価するため、各母材に対して未水和のMgO系材料(MgO)を

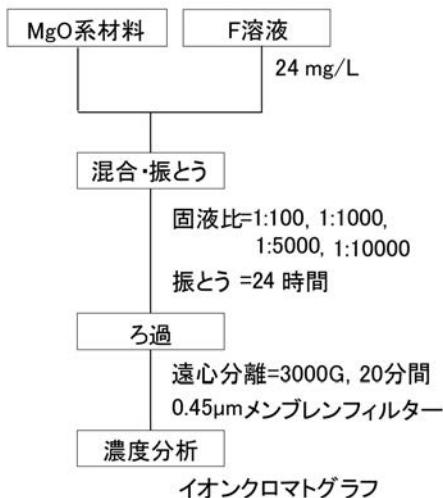


Fig. 1 Adsorption test flow for un-hydrated and hydrated MgO-based adsorbent  
(MgO 系吸着材の重金属吸着試験フロー)

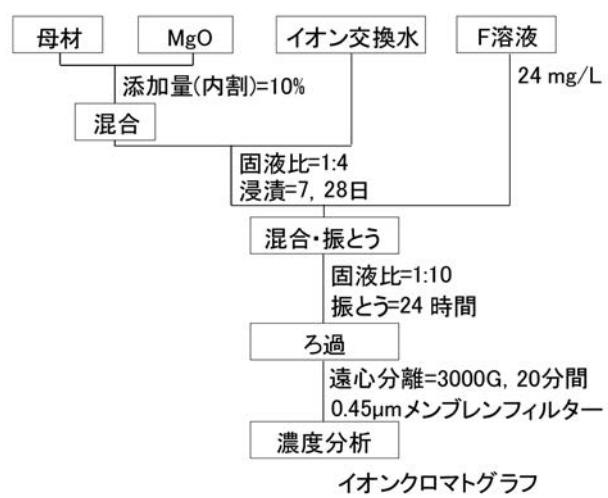


Fig. 2 Adsorption test flow for the mixture of soil and MgO based adsorbent  
(土壤と MgO 系吸着材の混合試料によるふっ素吸着試験フロー)

内割りで 10wt% 添加・混合し、事前に振とう容器に固液比 1:4 となるようにイオン交換水を封入し、7 および 28 日間の浸漬処理を施した後に 3000G で 20 分間の遠心分離を行いスポットで上澄みを除去した。その後、24mg/L の F 液を固液比で 1:10 となるように加え、24 時間振とう (200rpm) させて 3000G で 20 分間の遠心分離をした上澄みを、0.45 μm メンブレンフィルターを用いてろ過し検液を作製した。得られた検液はイオンクロマトグラフ分析装置を用いて濃度を分析した。なお、MgO 系材料を使用した処理土の一般的な pH 域 (約 10.5) における各母材の吸着量 (試験濃度 24mg/L、固液比 1:10) についても評価した。

(4) 母材の非晶質成分と MgO 系材料の反応物評価  
母材の非晶質成分と MgO 系材料の反応物に関する評価フローを Fig. 3 に示す。アロフェン含有量試験<sup>6)</sup>での酸溶解及びアルカリ溶解で回収した抽出液を中和処理した後、添加量 (内割) 10wt% に相当する未水和の MgO 系材料 (MgO) を添加し、1, 7 および 28 日間振とうした。その後、反応生成物をイオン交換水で洗浄し塩類を除去したうえで粉末 X 線回折装置 (D8 ADVANCE A25, Bruker 社製) により鉱物組成を解析した。

また、28 日間振とうした試料については、24mg/L のふつ溶液を MgO 換算の固液比で 1:100 となるように加え、24 時間振とう (200rpm) させた。その後、3000G で 20 分間の遠心分離をした上澄みを 0.45 μm メンブレンフィルターを用いてろ過し検液を作製した。得られた検液はイオンクロマトグラフ分析装置を用いて濃度を分析した。

メンブレンフィルターを用いてろ過し検液を作製し、イオンクロマトグラフ分析装置を用いて濃度を分析した。

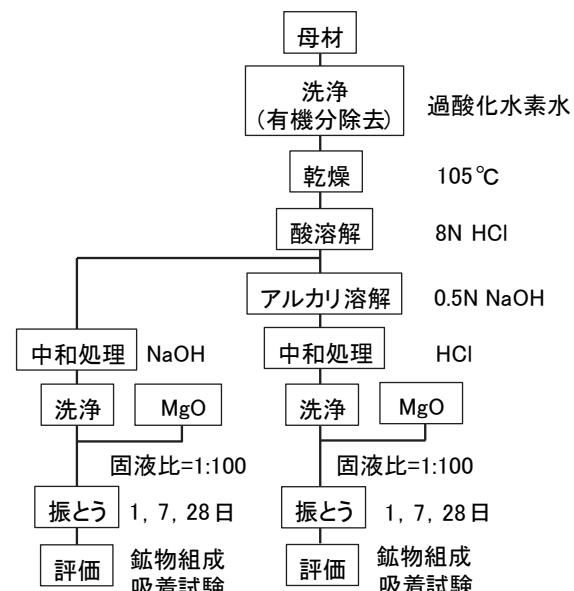


Fig. 3 Adsorption test flow for the mixture of soil and MgO based adsorbent  
(土壤と MgO 系吸着材の混合試料によるふっ素吸着試験フロー)

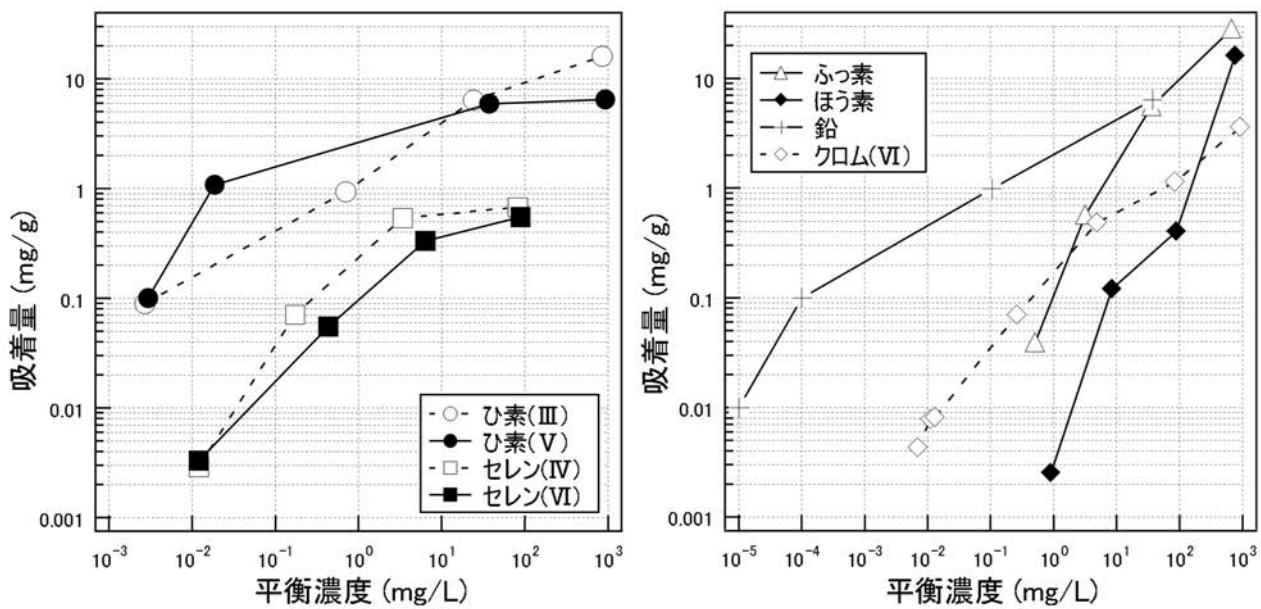


Fig. 4 Adsorption isotherms of soil contaminant by un-hydrated MgO-based adsorbent  
(未水和のMgO系材料による土壤有害成分の吸着等温線)

### 3. 試験結果と考察

#### 3.1 未水和のMgO系材料による吸着試験の結果

バッチ吸着試験結果をFig. 4に示す。得られた吸着等温線をLangmuirの吸着等温式に近似し、近似式より算出した対象元素ごとの吸着平衡定数を比較すると、ひ素(V)>ひ素(III)>鉛>クロム(VI)>セレン(IV)>セレン(VI)>ふつ素>ほう素となった。未水和のMgO系材料(MgO)は特にひ素(III)およびひ素(V)に対して優れた吸着性能を有することが確認された。

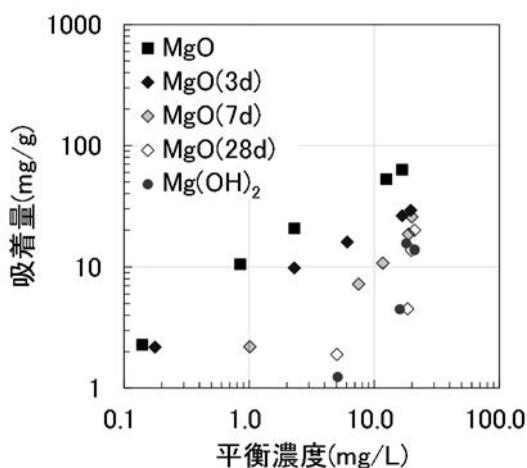


Fig. 5 Adsorption isotherms of fluorine by hydrated MgO-based adsorbents  
(水和処理したMgO系材料によるふつ素の吸着等温線)

#### 3.2 MgO系材料単独での吸着試験の結果

未水和および3, 7および28日間の浸漬により水和が進行したMgO系材料の吸着等温線をFig. 5に、分配係数と振とう前後の水和率の変化量をTable 5に示す。Fig. 5に示すとおり水和が進行することで、ふつ素吸着量は低下する傾向を示したが、いずれのMgO系材料も分配係数(L/kg)は500以上と、一定の吸着性能が得られることが確認された(Table 5)。一方、吸着試験前後の水和率の変化量は、浸漬時間にともない低下しており、分配係数と同様の傾向であった。MgOはフッ化物イオンの共存下で水和する際に、 $Mg(OH)_{2-x}F_x$ を生成し高いふつ素の吸着性能を有することが報告<sup>10)</sup>されている。本研究においても反応生成物の回折パターンよりOHとFの置換に起因す

Table 5 Partition coefficient and hydration rate change  
(分配係数と振とう前後の水和率の変化量)

吸着材	浸漬時間 (日)	分配係数 $K_d^*$ (L/kg)	水和率の変化量 (%)
MgO	0	3614	41.7
MgO(3d)	3	1363	19.4
MgO(7d)	7	977	5.7
MgO(28d)	28	677	6.3
Mg(OH) <sub>2</sub>	0	636	—

\*吸着等温式を用いて平衡濃度 24mg/L で算出

る  $Mg(OH)_2$  の回折のシフトが認められており、  $MgO$  から  $Mg(OH)_2$  の生成量 (水和率の変化量) がふつ素の吸着性能に大きく寄与したと考えられる。

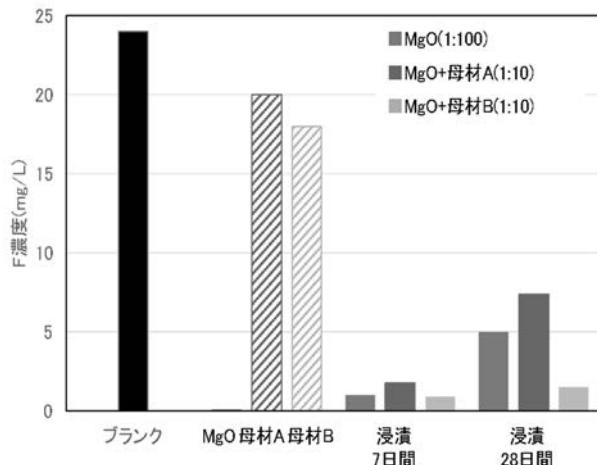


Fig.6 Fluorine concentration in the filtrate after adsorption test by the mixture of soil and MgO-based adsorbents  
(ふつ素吸着試験後のろ液中のふつ素濃度(母材混合系))

### 3.3 母材とMgO系材料との混合による吸着試験の結果

各母材と未水和のMgO系材料(MgO)を混合し、浸漬処理した試料のバッチ吸着試験の結果をTable 6およびFig.6に示す。Fig.6は混合・振とう後のろ液中のフッ化物イオン濃度(F濃度)を示す。MgO系材料を使用した処理土の一般的なpH域(約10.5)においては、各母材(単味)へのふつ素吸着量は、吸着材であるMgO系材料と比較して低い値を示した。

一方、水浸漬した試料では、母材AとMgOを混合した水準においてMgO換算の吸着量がMgO系材料単独と同等以下となったのに対し、母材Bと混合した水準ではMgO換算の吸着量が向上し、MgOと母材の組み合わせを調整することで、浸漬処理後のふつ素吸着性能を向上できることが確認された。

### 3.4 母材の非晶質成分とMgO系材料の反応物評価の結果と考察

MgO系材料と土壤鉱物の反応においては、ハイドロタルサイト様鉱物(HT1c)やケイ酸マグネシウム水和物(M-S-H)等の鉱物が生成することが報告されており<sup>11)</sup>、これら反応生成物がMgOの水和進行後の吸着性能に影響を及ぼしていると考えられることから、母材Aおよび母材Bについてアロフェン含有量試験で抽出した非晶質成分とMgOとの反応生成物を粉末X線回折(XRD)で確認した。反応生成物の回折パターンをFig.7および8に示す。酸溶解の非晶質成分(A1, Fe等)とMgOでは、材齢に伴いMgOが減少する一方、 $Mg(OH)_2$ およびハイドロタルサイト様鉱物(HT1c)の生成が確認され、材齢に伴いHT1cの回折線の強度は増加し、母材Bの方がその傾向は顕著であった。アルカリ溶解の非晶質成分(Si等)とMgOでは、浸漬期間に伴いMgOが減少し、母材Aでは $Mg(OH)_2$ の生成が確認された一方で、母材Bでは低結晶性のケイ酸マグネシウム水和物(M-S-H)の生成が確認され、浸漬期間に伴い回折強度は増加した。

非晶質成分とMgOとの反応生成物に対するバッチ吸着試験の結果をFig.9に示す。母材Bの酸溶解の非晶質成分とMgOの混合系においてF濃度が最も低く、生成したHT1cがふつ素の吸着性能に大きく寄与することが確認された。一方で、いずれの母材でもア

Table 6 Estimation results of fluorine adsorption  
(ふつ素吸着量の算出結果)

浸漬期間(日)	試料	固液比	試験後のpH	吸着量(mg/kg)	MgO換算の吸着量(mg/kg)
0	MgO	1:100	11.4	2286	2286
	母材A	1:10	10.7	15	—
	母材B	1:10	9.9	38	—
7	MgO(7d)	1:100	11.2	2149	2149
	MgO+母材A(7d)	1:10	11.3	206	2061
	MgO+母材B(7d)	1:10	10.4	216	2157
28	MgO(28d)	1:100	11.3	1897	1897
	MgO+母材A(28d)	1:10	11.6	156	1559
	MgO+母材B(28d)	1:10	10.5	210	2099

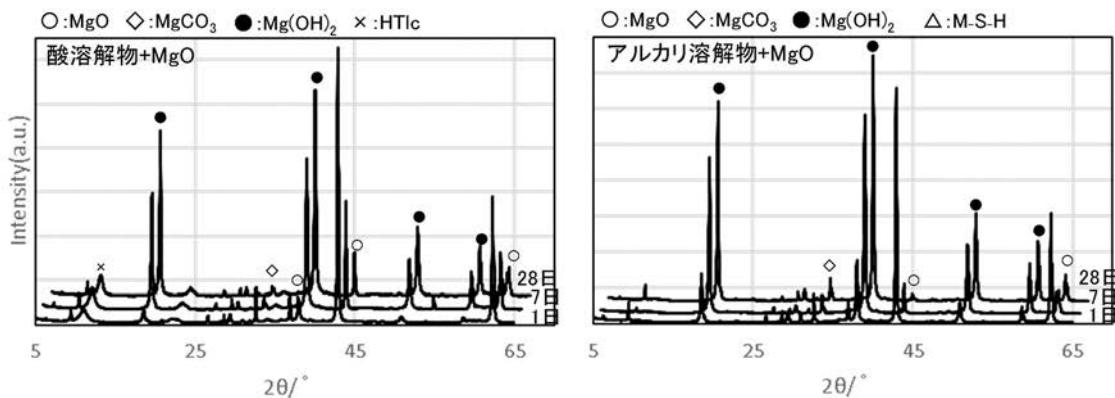


Fig. 7 XRD patterns of the reaction product of amorphous component in soil A and MgO-based adsorbent  
(母材 A の非晶質成分と MgO 系吸着材の反応生成物の回折パターン)

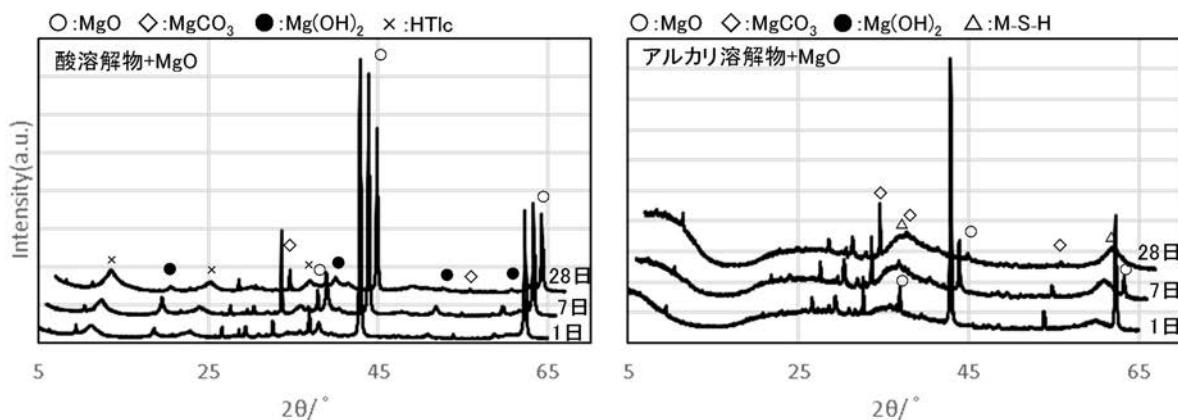


Fig. 8 XRD patterns of the reaction product of amorphous component in soil B and MgO-based adsorbent  
(母材 B の非晶質成分と MgO 系吸着材の反応生成物の回折パターン)

アルカリ溶解の非晶質成分と MgO 系材料の混合系は、酸溶解の非晶質成分との混合系と比較して F濃度が高くなり、M-S-H等のケイ酸マグネシウム水和物の吸着性能は低いことが示唆された。なお、Mg(OH)<sub>2</sub>のひ素吸着性能に対するケイ酸の影響の検討<sup>12)</sup>では、ケイ酸により Mg 成分の放出を伴うイオン交換反応が発生し、その際に吸着したヒ酸イオンの一部も放出するとされる。本研究においても、生成した Mg(OH)<sub>2</sub>に対するフッ化物イオンの吸着をケイ酸イオンが阻害したり、振とうによりフッ化物イオンを吸着した Mg(OH)<sub>2</sub>がケイ酸イオンと反応し分解することで、フッ化物イオンが再放出され F濃度が高くなる可能性が考えられることから、今後は水和が進行

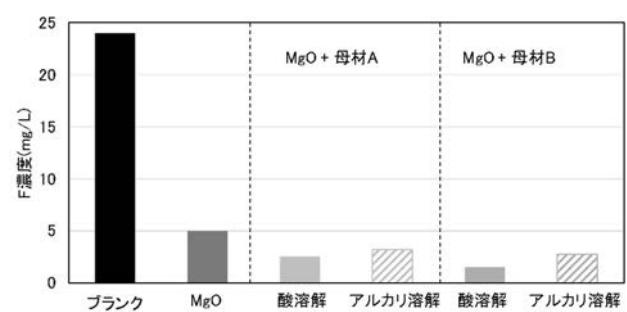


Fig. 9 Effect of amorphous component in the soil on fluorine adsorption  
(土壤中の非晶質成分がふつ素吸着に及ぼす影響)

したMgO系材料と非晶質成分の混合系におけるふつ素吸着試験を行い、ケイ酸イオンによるふつ素吸着性能への影響を確認したい。

以上より、未水和のMgO系材料と母材を併用した際のふつ素吸着性能は母材の種類により影響を受け、酸溶解の非晶質成分の多い母材では、吸着性能が向上することが示された。

#### 4. まとめ

MgO系材料の各種重金属等に対する吸着材としての基礎特性と、ふつ素を対象元素として浸漬処理による吸着性能への影響および母材とMgO系材料を混合した状態における吸着性能への影響をバッチ試験により評価し、以下の知見を得た。

- ・MgO系材料は、多様な重金属等に対する吸着性能を示し、特にひ素、鉛の吸着性能に優れる。
- ・水への浸漬による水和の進行により、吸着性能は低下したもの、ふつ素に対して一定の吸着性能が得られる。
- ・混合する母材の種類によっては、MgO系材料の吸着性能が異なり、MgO系材料単独より高くなる。
- ・非晶質成分のAlが多い母材では、MgO系材料とハイドロタルサイト様鉱物が生成し、高いふつ素吸着性能を示す。

今後、水和が進行したMgO系材料と非晶質成分の混合系におけるふつ素吸着性能のデータを拡充するとともに、より合理性のある吸着層資材の設計・管理方法の確立を目指す。

#### 参考文献

- 1) 龍原 育, 直原俊介. 天然土を用いた自然由来重金属対策に関する基礎的研究. 土木学会第65回年次学術講演会. 2010, p. 545-546.
- 2) 伊藤健一, 池田穂高, 龍原 育ほか. シュベルトマナイトを混合した土壤へのヒ素の浸透と不溶化効果の検証. 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集. 2006, 12, p. 541-544(S4-21).
- 3) 山下正純, 本田克久. 副生酸化鉄のヒ素吸着剤としての利用検討(第2報), 環境化学. 2009, vol. 19, p. 215-220.
- 4) 西方美羽, 保高徹生, 森本和也, 井本由香利. 浸水前処理およびシリアルバッチ吸着試験による吸着材への水接触の影響評価. 地盤工学ジャーナル. 2022, vol. 17(2), p. 195-204.
- 5) 松山祐介, 鶴田昌宏, 守屋政彦, 檜垣 徹. 新規不溶化材「デナイト」の開発. 太平洋セメント研究報告. 2008, vol. 153, p. 57-63.
- 6) 松山祐介, 守屋政彦, 檜垣 徹. 新規不溶化材の不溶化性能に関する研究. 第43回地盤工学研究発表会要旨集. 2008, p. 2086-2087.
- 7) 小嶋芳行, 大島史也, 松山祐介, 守屋政彦, 西宮伸幸. 酸化マグネシウムによる重金属陽イオンの不溶化機構の解明. 無機マテリアル学会第120回学術講演会要旨集. 2009, p. 12-13.
- 8) 小嶋芳行, 大島史也, 松山祐介, 守屋政彦, 西宮伸幸. 酸化マグネシウムによる重金属陰イオンの不溶化機構の解明. 無機マテリアル学会第121回学術講演会要旨集, 2010, p. 24-25.
- 9) 北川靖夫. 土壤中のアロフェンおよび非晶質無機成分の定量に関する研究. 農業技術研究所報告B, 土壤肥料. 1977, 29, p. 1-48.
- 10) 小嶋芳行, 大島史也, 松山祐介, 守屋政彦. 酸化マグネシウムによる重金属イオンの不溶化機構の解明. 無機マテリアル. 2012, Vol. 19, p. 15-22.
- 11) 和田信一郎, 森下智貴. 酸化マグネシウムによる重金属類汚染土の不溶化処理と土壤中での鉱物化学反応, 粘度化学. 2013, vol. 51, p. 107-117.
- 12) 杉田 創, 小熊輝美, 張 銘, 原 淳子, 川辺能成. Mg系使用済ヒ素吸着材の環境安定性に及ぼすケイ酸の影響. 土木学会論文集G(環境). 2017, vol. 73(No. 7), p. 407-418.