

◇報告・ノート◇

新規不溶化材「デナイト®」の開発

The Development of New Immobilized Material

<DENITE >

松山 祐介* 鶴田 昌宏*
守屋 政彦** 檜垣 徹**

MATSUYAMA, Yusuke* TSURUTA, Masahiro*
MORIYA, Masahiko** HIGAKI, Toru**

要 旨

セメント系材料は経済性に優れ、汚染物質を不溶化するとともに¹⁾²⁾³⁾セメント水和物による強度発現によって固化強度を付与することも可能とする。しかし、優れた不溶化機構を有しているものの、セメント由来の高いアルカリ性の影響によって、鉛のような両性金属に対しては必要とされる溶出量を満足できないケースや、関東ロームに代表される火山灰質粘性土に使用した場合、粘土鉱物の水和阻害作用によりセメント中の六価クロムが溶出するケースもある⁴⁾。そこで、これらの事項を補完する材料として、セメント系材料より pH が低く、六価クロムを含有しない(六価クロム含有量:定量下限値以下)新規不溶化材(商品名:デナイト®)を開発し、各種元素に対する不溶化性能について検討を実施した。その結果、デナイトによる不溶化は、セメント系材料で懸念される鉛、六価クロムおよびフッ素などの元素に対して有効であり、かつデナイトを用いた固化処理土については、酸およびアルカリなどの外的要因に対して安定性を有していることを確認した。

キーワード: デナイト, 固化不溶化, 重金属, 溶出, 汚染土壌, 鉛, 六価クロム, フッ素

* 中央研究所 研究開発部 セメント技術チーム Cement Technology Team, Research & Development Center

** 開発推進部 土壌環境プロジェクトチーム Soil Environmental Solution Project Team, Development Promotion Department

ABSTRACT

Cement-based material is not only economical and excellent for immobilizing heavy metals contaminated in the soil, but it also hardens and develops strength by hydration. However, it is difficult for the material to immobilize lead in high alkali atmosphere due to its amphoteric property and Cr(VI) which comes out of cement-based materials due to hydration inhibition in clay, especially loam in the Kanto district in Japan. Therefore, we have developed a new material for immobilizing heavy metals, DENITE, which is free from Cr(VI), and reviewed its immobilizing performance. As some results of the examination, the DENITE is effective to immobilize lead, Cr(VI) and fluorine due to lower pH(=10-11) and no chromium compounds included, and it is confirmed that heavy metals in soil immobilized by DENITE is stable in acid and alkali condition.

Keywords : DENITE, Solidification, Heavy metal, Leaching, Contaminated soil, Lead, Cr (VI), Fluorine

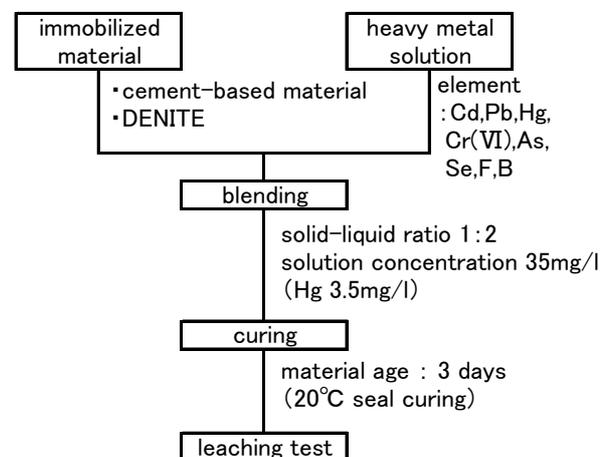
1. はじめに

近年、市街地の再開発や工場移転に伴う土地調査の結果、有害物質により汚染された土壌の処理件数が増加している。太平洋セメント(株)では汚染土壌のセメント原料化(資源化)を実施しているが、その処理量は年々増加する傾向にあり、平成18年度実績では約100万tに達する。当社では汚染土壌の処理にあたり、セメント原料化だけでなく固化不溶化についても提案を実施している。固化不溶化は原位置で実施可能であり、処理費用についてはセメント原料化に比べて安価になる傾向にあることから、場所や汚染の程度によっては優れた工法といえる。固化不溶化では従来、セメント系材料の提案を実施していたが、セメント由来による高いアルカリ性の影響によって、鉛のような両性金属で必要とされる溶出量を満足できないケースや、関東ロームに代表される火山灰質粘性土に使用した場合、粘土鉱物の水和阻害作用によりセメント中の六価クロムが溶出するケースもあることから、万能な不溶化材料とはいえない。そこで、セメント系材料よりpHが低く、六価クロム溶出の危険性がない新規不溶化材(商品名:デナイト)を開発し、各種元素に対する不溶化性能について検討を実施した。

2. 不溶化試験

2.1 不溶化性能(実験1/溶液系)

セメント系材料とデナイトの不溶化性能の把握を目的とし、Fig. 1に示すような試験フローで不溶化試験を実施した。重金属溶媒の作製には、試薬を用いて各元素の初期濃度が35mg/l(水銀は3.5mg/l)になるように調整を行い、デナイト:重金属溶媒=1:2の固液比で混合してポリ袋に投入した。養生は20℃の恒温室にて材齢3日の密封養生とし、溶出試験は風乾を行わずに環境庁告示第46号法/平成3年8月23日(以下、環告46号とする)に準拠して実



comply with JLT46 of the Basic Environment Law

Fig. 1 Flowchart of the experiment 1
(試験フロー 実験1)

施した。なお、試験操作は他の元素の影響を排除するために、各々の元素ごと単独で実施した。

試験結果を **Table 1** に示す。表のように、デナイトはセメント系材料より鉛および六価クロムに対する不溶化能力が高く、前述のセメント系材料の懸念事項を補完しているといえる。

2.2 不溶化性能(実験 2 / 溶液系)

材齢初期におけるデナイトの不溶化能力を確認するために、**Fig. 2** に示すような試験フローで不溶化試験を実施した。重金属溶媒の作製には、試薬を用いて各元素の初期濃度が 10mg/l (水銀は 1 mg/l) になるように調整を行った。その後、ポリ瓶にデナイト : 重金属溶媒 = 1 : 100 の固液比で投入し、4 時間

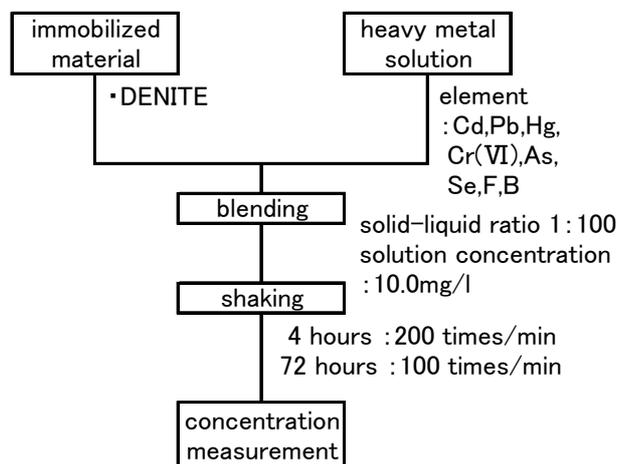


Fig. 2 Flowchart of the experiment 2 (試験フロー 実験 2)

(200回/分) および 72 時間 (100回/分) の振とうを行い、ろ過後に分析を実施した。なお、試験操作は他の元素の影響を排除するために、元素ごと単独で実施した。試験結果を **Table 2** に示す。

材齢初期におけるデナイトの不溶化能力は元素ごとに異なり、その不溶化メカニズムと密接な関係がある。デナイトによる重金属の不溶化メカニズムには、大きく以下の 3 つの作用が考えられる。

- ①水酸化物の生成による不溶化
- ②難溶性塩の生成による不溶化
- ③水和生成物による固定・吸着

陽イオンである鉛、カドミウムおよび水銀については①による作用が主であると考えられ、振とう 4 時間の材齢初期においても十分な不溶化能力が確認された。水銀については初期濃度の設定が環境基準に対して 2000 倍と高いことから、溶出量の値自体は大きいものの、環境基準がその他の元素より 2 桁ほど小さいことを考慮すると、振とう 4 時間においても不溶化能力は十分に発揮されているものと考えられる。次に、陰イオンであるヒ素、セレン、フッ素については②による作用が主であると考えられ、ヒ素については振とう 4 時間についても十分な不溶化能力を発揮している。セレンやフッ素については②に③の作用も加わり、振とう 72 時間においては初期濃度に対して十分な不溶化能力を発揮している。一方、③が主であると考えられる六価クロムおよびホウ素については、振とう 4 時間における濃度が他の元素に比べて非常に高くなっており、特にホウ素については 4 時間後に不溶化効果が確認できない。しかし、72 時間後の溶出量は 4 時間後に比べて十分

Table 1 Results of leaching test (Experiment 1/Liquid solution system) (溶出試験結果(実験 1 / 溶液系))

Element	Test reagent	Environmental standard (mg/l)	Determination limit (mg/l)	Leaching (mg/l)	
				DENITE	Cement-based material
Cd	CdCl ₂	0.01	0.005	<0.005	<0.005
Pb	Pb(NO ₃) ₂	0.01	0.01	<0.01	0.03
Hg	HgCl ₂	0.0005	0.0005	<0.0005	0.0062
Cr(VI)	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	0.05	0.01	0.02	0.15
As	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	0.01	0.01	<0.01	<0.01
Se	H ₂ SeO ₃	0.01	0.002	0.003	<0.002
F	KF	0.8	0.4	<0.4	<0.4
B	Na ₂ B ₄ O ₇	1.0	0.05	0.05	<0.05

に低下していることから、③は経時的に反応し、他の元素よりも長い時間を要するものと考えられる。これを検証するため、六価クロムを用い、Fig. 3(実験 2-2) に示す試験フローにて、1, 2, 4, 6, 24, 48, 72 時間と振とう時間を変化させた場合のデナイトの水和反応率と六価クロムの溶出量の関係を Fig. 4 に示す。なお、水和反応率の測定については TG-DTA を用い、水和物の結合水量から算出した。図のように、水和率が高いほど六価クロム溶出量は低下する傾向にあることから、材齢の経過によって、水和反応とともに六価クロムの不溶化も進行することを確認した。

以上の結果のように、材齢初期におけるデナイトの重金属類に対する不溶化能力は、不溶化メカニズムと密接な関係があり、さらに同じメカニズムで不溶化される場合であっても、その速度は元素ごとに異なる。そのため、実際の不溶化工事にあたっては、対象となる元素の不溶化時間を考慮して工期を設定する必要がある。

2.3 不溶化性能(実験 3/土壌系)

セメント系材料とデナイトの不溶化性能の比較を目的とし、フッ素および六価クロムの実汚染土壌を

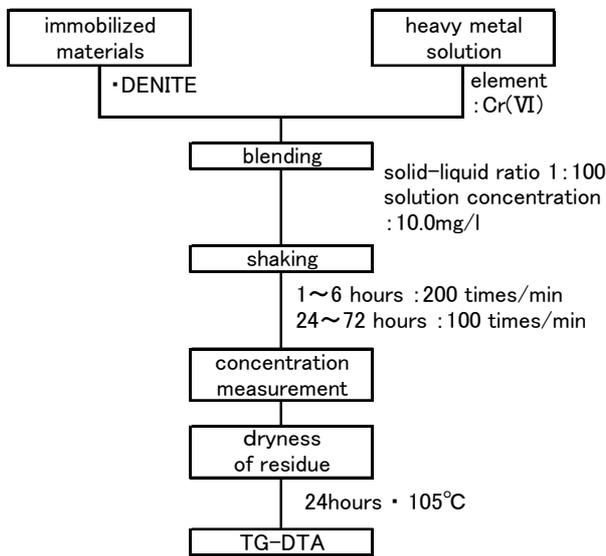


Fig. 3 Flowchart of the experiment 2-2 (試験フロー 実験 2-2)

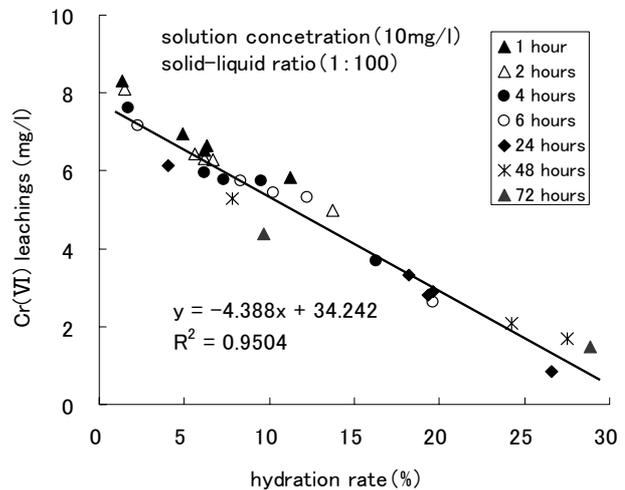


Fig. 4 The relationship between hydration rate and Cr(VI) leaching (水和率と Cr(VI) 溶出量の関係)

Table 2 Results of leaching test (Experiment 2/Liquid solution system) (溶出試験結果(実験 2/溶液系))

Element	Test reagent	Environmental standard (mg/l)	Determination limit (mg/l)	Leaching (mg/l)	
				4 hours	72 hours
Cd	CdCl ₂	0.01	0.005	<0.005	<0.005
Pb	Pb(NO ₃) ₂	0.01	0.01	<0.01	<0.01
Hg	HgCl ₂	0.0005	0.0005	0.818	0.631
Cr(VI)	Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O	0.05	0.01	6.02	1.97
As	Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	0.01	0.002	<0.002	<0.002
Se	H ₂ SeO ₃	0.01	0.002	3.64	0.074
F	KF	0.8	0.4	3.27	<0.4
B	Na ₂ B ₄ O ₇	1.0	0.05	10.90	6.58

用いて Fig. 5 に示す試験フローで不溶化試験を実施した。汚染土壌と不溶化材の混合はホバートミキサを用い、不溶化材の添加方法および添加量を、土壌 No. A では粉体添加で 300kg/m³、土壌 No. B ではスラリー添加で 200kg/m³ とし、練混ぜ時間を合計 5 分間

(2分30秒で掻き落とし)とした。供試体作製は、混合後の試料をΦ5cm×H10cmの塩ビ型枠に投入し、地盤工学会基準 JGS0821「安定処理土の締固めをしない供試体作製」に準じて実施した。供試体の養生は、20℃の恒温室にて所定材齢(7日、28日)まで湿空養生を行った。一軸圧縮試験は JIS A 1216 に準じて行い、試験後の供試体を用いて環告 46号に準拠して溶出試験を実施した。また、pHは溶出検液を用いて測定した。試験結果を Table 3 に示す。表のように土壌の種類によらず、フッ素の不溶化については、デナイト処理によるフッ素溶出量がセメント系材料のそれより1桁低くなっており、六価クロムの不溶化についてもデナイト処理の溶出量は環境基準を満足することから、デナイトは実汚染土壌においてもセメント系材料に比べて不溶化能力が非常に高いことを確認できる。また、デナイト処理土の pH はセメント系材料と比較して約1低く、セメント系材料に見られるような高 pH による環境負荷も軽減されている。デナイト処理土の一軸圧縮強さは土壌によってその傾向が大きく異なり、含水比の大きな土壌 A (含水比 238%) ではセメント系材料 > デナイトとなり、土壌 B (含水比 100%) ではセメント系材料 < デナイトとなった。これらの結果より、デナイト改良土の一軸圧縮強さは原土の含水比や液性限界などに大きく影響を受けるものと考えられ、含水比の小さな土壌については十分な一軸圧縮強さを得られるものと考えられる。

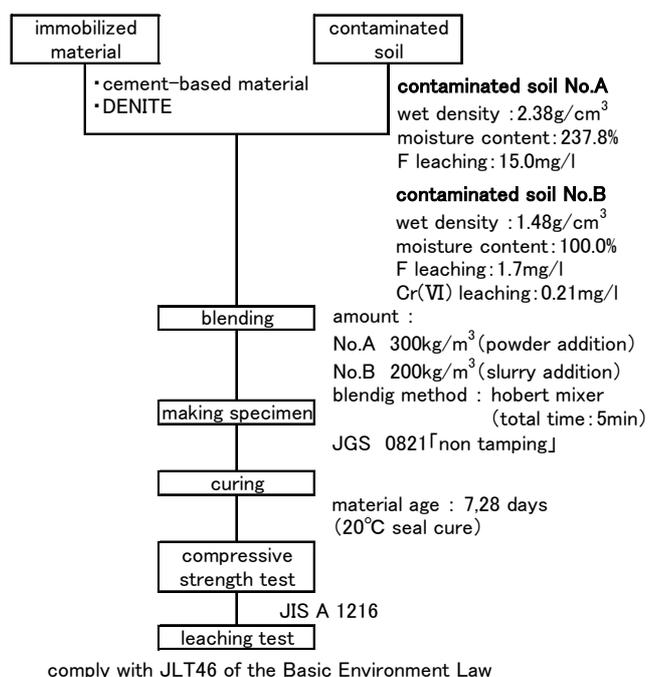


Fig. 5 Flowchart of experiment 3 (試験フロー 実験 3)

Table 3 Results of leaching test (Experiment 3/Soil system) (溶出試験結果 実験 3/土壌系)

		Soil No.A		Soil No.B	
		DENITE	Cement-based material	DENITE	Cement-based material
Amount (kg/m ³)		300		200	
F leachings (mg/l)	unstabilized	15.0		1.7	
	7days	0.08	0.67	0.50	3.70
	28days	0.07	0.49	<0.4	1.50
Cr(VI) leachings (mg/l)	unstabilized	—		0.21	
	7days	—	—	<0.02	0.47
	28days	—	—	<0.02	0.44
pH	7days	10.6	11.7	10.2	11.5
	28days	10.1	11.6	9.9	11.3
Compressive strength (KN/m ²)	7days	100	1018	840	56
	28days	356	2103	1072	61

2.4 不溶化性能の安定性 (実験4/土壌系)

不溶化性能の安定性を評価する方法として、(社) 土壌環境センターから、酸およびアルカリなどの外的要因に対する不溶化処理技術の安定性を評価する試験方法が提案されている⁵⁾。実験4では、7種類の実汚染土壌を用いて作製したデナイト処理土の安定性を確認することを目的とし、処理土の溶出試験を3種類の方法で実施した。試験結果を**Table 4**に示す。表のように、いずれの元素においても溶出試験方法の違いによる顕著な溶出量の差は認められず、デナイトによる不溶化が酸性雨やアルカリ水等の外的要因に対して安定であることが確認された。

3. おわりに

本報告では、デナイトの不溶化性能について検討を行い、デナイトを重金属類(特に鉛、六価クロム、フッ素)の不溶化材として従来のセメント系材料と同等以上に使用できることを確認した。汚染土壌の不溶化においては、対象とする元素にあわせて最適な不溶化材を選択する必要がある。デナイトがその一役を担えるものと確信している。今後、デナイトの更なる不溶化能力の向上に努めたい。

Table 4 Results of leaching test (Experiment 4/Soil system)
(溶出試験結果(実験4/土壌系))

Soil No.	Leaching method	pH (—)	Leaching (mg/l)				
			Pb	B	F	Se	As
C	unstabilized	7.8	0.12	—	—	—	—
	JLT-46	10.1	<0.01	—	—	—	—
	sulfuric*1	10.1	<0.01	—	—	—	—
	calcium*2	10.1	<0.01	—	—	—	—
D	unstabilized	7.1	—	0.65	—	—	—
	JLT-46	10.6	—	0.06	—	—	—
	sulfuric*1	10.5	—	<0.05	—	—	—
	calcium*2	10.7	—	<0.05	—	—	—
E	unstabilized	6.8	—	—	1.4	—	—
	JLT-46	10.4	—	—	<0.4	—	—
	sulfuric*1	10.3	—	—	<0.4	—	—
	calcium*2	10.3	—	—	<0.4	—	—
F	unstabilized	7.9	—	—	—	0.13	0.35
	JLT-46	10.3	—	—	—	0.034	<0.002
	sulfuric*1	10.3	—	—	—	0.038	<0.002
	calcium*2	10.3	—	—	—	0.021	<0.002
G	unstabilized	7.7	0.1	—	—	—	—
	JLT-46	10.4	<0.01	—	—	—	—
	nitric*3	10.3	<0.01	—	—	—	—
	calcium*2	10.3	<0.01	—	—	—	—
H	unstabilized	7.9	—	—	—	—	—
	JLT-46	10.2	—	—	<0.2	—	—
	nitric*3	10.1	—	—	<0.2	—	—
	calcium*2	10.2	—	—	<0.2	—	—
I	unstabilized	8.1	—	—	—	—	0.1
	JLT-46	9.9	—	—	—	—	0.008
	nitric*3	9.9	—	—	—	—	0.008
	calcium*2	9.9	—	—	—	—	0.007

*1・・・Sulfuric acid addition leaching test I⁵⁾

*2・・・Calcium hydroxide addition leaching test I⁵⁾

*3・・・Nitric acid addition leaching test I⁵⁾

参 考 文 献

- 1) 守屋政彦, 岡田光芳, 大森啓至, 有害重金属含有土壌の固定化技術に関する一考察, 第2回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, 1997, p. 73-78
- 2) 松山祐介, 守屋政彦, 大森啓至, フッ素およびホウ素を含む土壌の固化・不溶化技術に関する研究, 第5回地盤改良シンポジウム, 2002, p. 255-259
- 3) 松山祐介, 守屋政彦, 汚染土壌の固化不溶化技術に関する研究, 太平洋セメント研究報告, 2004, 147, p. 47-54
- 4) 高橋 茂, セメントに含まれる微量成分の環境への影響, セメント・コンクリート, 2000, 640, p. 20-29
- 5) 橋本正憲, 王 寧, 重金属等不溶化処理土壌の安定性を考慮した溶出試験法の検討, 第9回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2003, p. 182-185