

新規不溶化材「デナイト®」による重金属汚染土壌の不溶化処理

太平洋セメント株式会社 資源カンパニー 事業推進部新規事業グループ 守屋 政彦
太平洋セメント株式会社 資源カンパニー 事業推進部新規事業グループリーダー 檜垣 徹
太平洋セメント株式会社 中央研究所 研究開発1部 土壌環境チーム 松山 祐介

1 はじめに

2003年2月15日に土壤汚染対策法が施行されて以来、土壤汚染対策への関心は急速に高まり、まず土地売買に関係して汚染物質を取り除く浄化処理が市場の主流となった。当社は2003年に汚染土壌のセメント資源化による完全リサイクルを実現し、2006年度は100万tを超える汚染土壌を含む建設発生土を資源化するまでに至っている。一方、不溶化処理は汚染物質の安定化処理により地下水への拡散防止が主な効果であるため、土地売買を動機とする初期の市場拡大においては敬遠される傾向が強く市場性が未知数であった。しかし大都市圏での大型土壤汚染対策案件のピークが過ぎ、対策が地方都市へ拡大するとともに土地価格に対する浄化処理費用比率が高くなり、東京23区以外では浄化費用をペイできなくなる可能性が報告されている⁶⁾。これに加えて処分場の枯渇、浄化処理能力の限界等の課題が重なり、最近では対策を先延ばしにする土地のブラウンフィールド化問題(土地の塩漬け)が指摘され始め、市場の関心が浄化以外の対策にも広がってきた。当社では多様化する市場ニーズに応えるため、2006年に土壤環境プロジェクトチームを設置して土壤汚染事業の多角化・拡大を検討してきた。その中で公共工事を中心として汚染土壌を管理して土地を活用する考えが現れ始めたことから原位置での不溶化対策が今後の有望分野ととらえ、当社

の材料設計と製造に関する知識とノウハウを活用して、重金属不溶化材の商品化に着手した。

不溶化において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である。しかし、セメント系材料はセメント由来の高アルカリ性の影響によって、鉛等の两性金属の溶出量を抑制できないケースや、火山灰質粘性土(関東ローム等)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、六価クロム溶出の危険性がないマグネシウム・カルシウム化合物系の新規の重金属不溶化材「デナイト®」を開発して、2007年8月より販売を開始した。本報告では各種元素に対するデナイトの不溶化性能について検討を報告する。

2 重金属溶液を用いた不溶化性能の確認/実験1

デナイトとセメント系材料(一般軟弱土用固化材)の不溶化性能の把握を目的とし、図-1に示すような試験フローで不溶化試験を実施した。重金属溶液の作製には試薬を用い、不溶化材:重金属溶媒=1:2の固液比で不溶化材と混合後ポリ袋に密閉して20℃にて3日間養生した。溶出試験は風乾を行わずに環境庁告示第46号法に

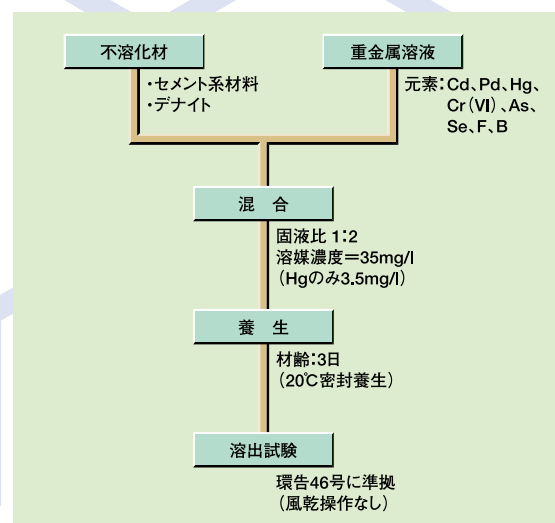


図-1 試験フロー図(実験1)

準拠して実施した。

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(表-1)からデナイトはセメント系材料よりPbおよびCr(VI)について不溶化能力が高く、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。

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。

①Pb、CdおよびHgに対しては水酸化物の生成による不溶化が主なメカニズムであり、練混ぜ直後より作用するものと考えられる。

②F、AsおよびSeに対しては難溶性塩の生成による不溶化が主なメカニズムであり、この作用も練混ぜ直後より作用するものと考えられる。

③Cr(VI)やBについては水和生成物による固定・吸着が主なメカニズムであり、材齢経過により不溶化性能が増加するものと考えられる。

水和生成における不溶化の検証として、水和反応率と不溶化能力の関係について検討した結果を図-2に示す。試験方法は、Cr(VI)濃度を9.8mg/lに調整した溶液にデナイトを固液比1:100で投入し、1～72時間振とう後にろ過液のCr(VI)濃度を測定して実施した。ろ過残渣(0.45μm以上)についてはTG-DTAを用いて水和物の脱水量より水和反応率を算出した。試験結果(図-2)から水和反応率が高くなるほどCr(VI)濃度は低下する傾向にあり、水和とともにCr(VI)が固定・吸着されていることを確認できる。

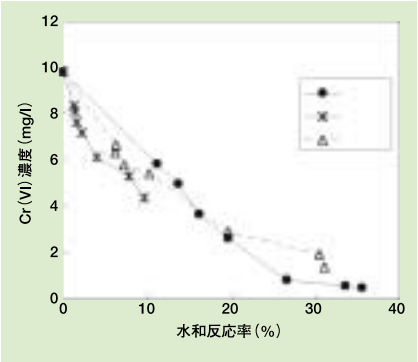


図-2 水和反応率と不溶化能力の関係

表-1 試験結果(実験1/溶液系)

対象元素	使用試薬	土壌環境基準 (mg/l)	定量下限値 (mg/l)	溶出量 (mg/l)	
				デナイト	セメント系材料
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

3 汚染土壌を用いた不溶化性能/実験2

実験2では実現場より採取した汚染土壌を用い、対象元素を汚染判明件数の多いF、Cr(VI)、PbおよびAsに絞り、デナイトとセメント系材料(特殊土用固化材)の不溶化性能について検討した試験結果を表-2に示す。実験2では材齢を練混ぜ直後、7日および28日とし、所定材齢経過後の改良土を40℃恒温乾燥機にて24時間の風乾を行い、環境省告示第46号法に準じて溶出試験を行った。試験結果(表-2)から練混ぜ直後における両者の不溶化性能差は顕著であり、デナイトでは練混ぜ直後から高い不溶化効果が得られているが、セメント系材料ではその効果の発現がデナイトに比べて遅く、材齢経過ごとに徐々

表-2 試験結果(実験2/土壌系)

土壌 No.	使用 材料	対象 元素	添加量 (kg/m³)	原土溶出量 (mg/l)	土壌環境基準 (mg/l)	不溶化処理後・溶出量 (mg/l)			不溶化処理後・pH		
						直後	7日	28日	直後	7日	28日
1	デナイト	F	300	15.0	0.8	—	<0.10	<0.10	—	10.6	10.1
	セメント系					—	0.67	0.49	—	11.7	11.6
2	デナイト	F	100	12.7	0.8	0.58	0.54	0.69	10.5	10.5	10.4
	セメント系					11.4	11.0	9.7	11.3	11.2	11.0
3	デナイト	F	100	6.3	0.8	0.52	0.30	0.36	10.5	10.6	10.4
	セメント系					6.93	5.91	5.06	11.2	11.1	11.1
4	デナイト	F	200	1.7	0.8	—	0.49	0.40	—	10.2	9.9
	セメント系					—	3.70	2.70	—	11.5	11.3
	デナイト	Cr(VI)		0.21	0.05	—	<0.02	<0.02	—	10.2	9.9
	セメント系					—	0.09	0.06	—	11.5	11.3
5	デナイト	Cr(VI)	200	0.12	0.05	<0.02	0.02	0.02	—	—	—
	セメント系					0.13	0.03	<0.02	—	—	—
6	デナイト	Pb	100	0.10	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	—	10.4	10.2
	セメント系					0.10	0.04	<0.01	—	10.8	10.9
7	デナイト	Pb	100	0.04	0.01	0.01	0.01	<0.01	—	10.0	9.9
	セメント系					0.02	0.02	<0.01	—	10.7	10.6
8	デナイト	As	200	0.72	0.01	0.07	<0.01	<0.01	—	10.5	10.4
	セメント系					0.34	0.23	0.26	—	11.1	11.1
9	デナイト	As	200	0.11	0.01	0.01	<0.01	<0.01	—	10.5	10.3
	セメント系					0.10	0.09	0.11	—	11.0	11.0

に進行している。また、セメント系材料はデナイトに比べて土壌環境基準を超過する可能性が高く、今回対象とした元素においてはデナイトの有効性を確認できる。

4 汚染土壌を用いた酸・アルカリ条件下での不溶化試験/実験3

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等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3では3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。試験結果を表-3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ある程度の安定性を有していることを確認した。

表-3 処理土の安定性について(材齢7日)

土壌No.	対象元素	添加量 (kg/m ³)	溶出量 (mg/l)				
			処理前	デナイト処理後			土壌環境基準 (mg/l)
			環告46号	環告46号	硝酸添加溶出試験I	消石灰添加溶出試験I	
6	Pb	100	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
9	As	100	0.11	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
10	F	100	2.60	<0.20	<0.20	<0.20	<0.8

5 まとめ

本報告ではマグネシウム・カルシウム化合物を主成分とした新規不溶化材「デナイト[®]」とセメント系材料との不溶化性能の差について検討を実施した。固化不溶化にあたっては対象元素ごとに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。今後も市場のニーズに応じて材料改良/開発を行い、不溶化処理の市場拡大に貢献していく。



【参考文献】

- 1) 守屋政彦他, 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) 松山祐介他, 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) 松山祐介他, 重金属の固化不溶化技術に関する研究, 第10回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2004, p.136-139
- 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) 王寧他, 重金属等不溶化処理土壌の安定性を考慮した溶出試験方法の検討, 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
- 6) 保高徹生他, 日本におけるブラウンフィールド発生確率に関する検討, 第12回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2006, p.529-532



まつやま・ゆうすけ

【著者略歴】

2001年 太平洋セメント株式会社入社
現在 同社中央研究所研究開発1部土壌環境チーム



ひがき・とおる

【著者略歴】

1988年 日本セメント株式会社
(現 太平洋セメント株式会社)入社
現在 同社資源カンパニー事業推進部新規事業グループリーダー



もりや・まさひこ

【著者略歴】

1991年 小野田セメント株式会社
(現 太平洋セメント株式会社)入社
現在 同社資源カンパニー事業推進部新規事業グループ