

新規不溶化材の開発

太平洋セメント(株) 正会員 松山 祐介
 正会員 守屋 政彦
 非会員 檜垣 徹

1. はじめに

平成 15 年 2 月に土壤汚染対策法が施行され、対策技術のニーズが高まる中で浄化方法も含め施工方法や材料等の様々な研究開発が進められている。土壤汚染の対策技術は大きく大別すると、同法において汚染物質の除去等の無害化と封じ込め措置による汚染物質の移動制限に分けられる。後者のうち汚染物質が重金属類の場合、汚染物質の溶出量を不溶化等により土壤環境基準の 10～30 倍に相当する第 2 溶出量基準以下とするよう定められており、不溶化材料には様々な材料が用いられる。その中でもセメント系材料は経済性に優れ、汚染物質を固化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。しかしながら、セメント系材料は優れた不溶化機構を有しているものの、高いアルカリ性の影響により鉛のような両性金属で要求を満足できないケースや、関東ロームに代表されるような火山灰質粘性土で、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。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、六価クロムを含まない(含有量 < 2mg/kg) 新規不溶化材(以下、デナイトとする)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、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、デナイト:重金属溶媒 = 1:2 の固液比で不溶化材と混合してポリ袋に投入し、20 の恒温室にて材齢 3 日の密封養生を行ない、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)に準拠して溶出試験を実施した。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に実施した。

試験結果を表-1 に示す。表のようにデナイトはセメント系材料より鉛、水銀および六価クロムについて不溶化能力が高く、上述のセメント系材料の懸念事項を補完していると言える。

一方、ホウ素についてはセメント系材料の方がデナイトより若干不溶化能力が高くなる傾向にあった。この原因として、ホウ素は pH が高いほど溶解度が小さくなるとの報告がなされており⁵⁾、pH が高いセメント系材料の方がホウ素の不溶化には有利に作用したものと考えられる。

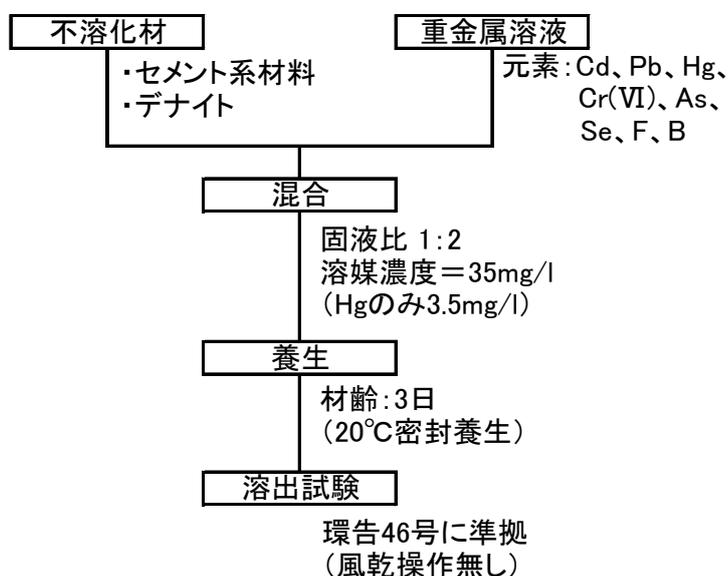


図-1 試験フロー図(実験 1)

キーワード 不溶化 溶出 重金属

連絡先 〒285-8655 千葉県佐倉市大作 2-4-2 太平洋セメント(株) 中央研究所 セメント技術チーム

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()	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

2.2 不溶化性能（実験2 / 溶液系）

デナイトによる重金属類の初期における不溶化能力を確認するために、図-2に示すような試験フローで不溶化試験を実施した。重金属溶液の作製には試薬を用い、デナイト：重金属溶媒 = 1：100の固液比でポリ瓶に投入し、振とうを4時間（振とう速度200回/分）および72時間（振とう速度100回/分）行い、その後ろに分析を実施した。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に実施した。

試験結果を表-2に示す。表のようにカドミウム、鉛、ヒ素などの元素については、吸着作用や難溶性塩の生成などにより²⁾、振とう4時間の早期においても十分な不溶化能力が確認された。水銀については溶出量の値は大きいものの、土壌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時間についても十分な不溶化能力を発揮しているものと考えられる。

一方、六価クロム、セレン、フッ素およびホウ素については72時間後の溶出量が4時間後に比べて十分に低下しており、不溶化性能の発揮にはカドミウム、鉛およびヒ素などと比較すると、ある程度の反応時間が必要と考えられる。また、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ことから、六価クロム、セレンおよびフッ素より長い反応時間が必要と考えられる。

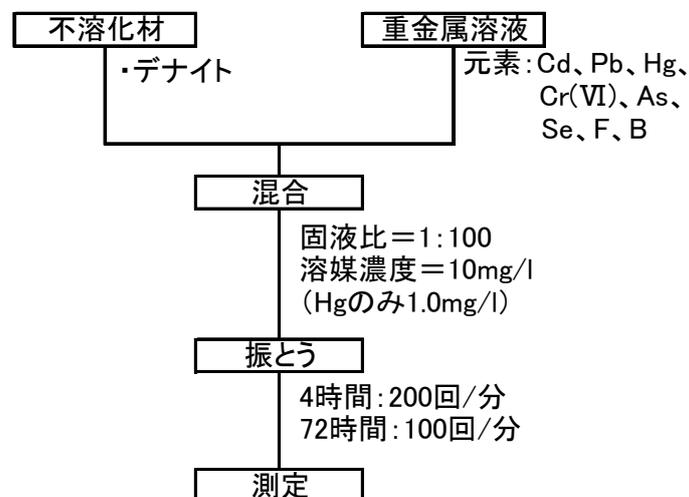


図-2 試験フロー図（実験2）

表-2 試験結果 (実験 2 / 溶液系)

対象元素	使用試薬	土壤環境基準 (mg/l)	定量下限値 (mg/l)	溶出量 (mg/l)	
				4 時間	72 時間
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()	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

2.3 不溶化性能 (実験 3 / 土壤系)

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、フッ素の実汚染土壌を用いて図-3 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、添加量を 300kg/m³ として粉体添加で 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 5cm × H10cm の塩ビ型枠に投入し、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) まで湿空養生を行なった。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 は溶出検液を用いた測定した。

試験結果を表-3 に示す。表のように、セメント系材料およびデナイトのいずれの不溶化材料でも土壤環境基準 (0.8mg/l) を満足しているが、デナイトの溶出量はセメント系材料のそれより

1桁低くなっており、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 程度低く、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については、セメント系材料より強度発現性が低下する傾向にあるが、これは汚染土壌の含水比が 237.8% と大きいことに起因していると考えられる。

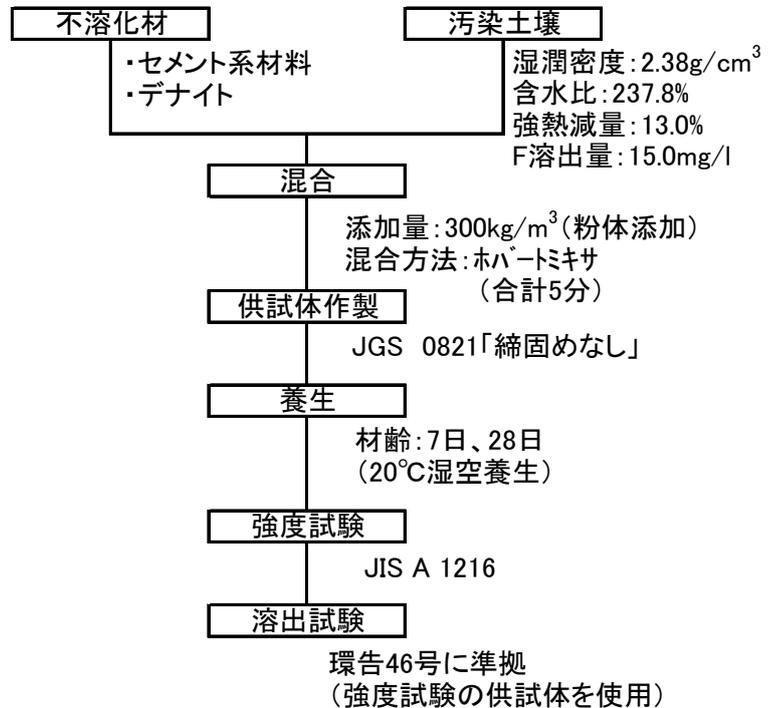


図-3 試験フロー図 (実験 3)

表-3 試験結果 (実験 3 / 土壤系)

		セメント系材料	デナイト
添加量 (kg/m ³)		300	300
F 溶出量 (mg/l)	未処理	15.0	15.0
	材齢 7 日	0.67	0.08
	材齢 28 日	0.49	0.07
処理土の pH	材齢 7 日	11.7	10.6
	材齢 28 日	11.6	10.1
一軸圧縮強さ (kN/m ²)	材齢 7 日	1018	100
	材齢 28 日	2103	356

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提案された方法がある⁶⁾。当該試験方法は、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である。実験4では4種類の実汚染土壌を用いてデナイトで作製した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-4に示す。表のように、いずれの元素および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効果の酸性雨やアルカリ水等の外的要因に対する安定性が確認された。

表-4 試験結果（実験4/土壌系）

試料土 No.	試験方法	検液 pH ()	溶出試験結果 (mg/L)				
			Pb	B	F	Se	As
試料土 A	未処理	7.8	0.12				
	環告46号	10.1	<0.01				
	硫酸添加溶出試験	10.1	<0.01				
	消石灰添加溶出試験	10.1	<0.01				
試料土 B	未処理	7.1		0.65			
	環告46号	10.6		0.06			
	硫酸添加溶出試験	10.5		<0.05			
	消石灰添加溶出試験	10.7		<0.05			
試料土 C	未処理	6.8			1.4		
	環告46号	10.4			<0.4		
	硫酸添加溶出試験	10.3			<0.4		
	消石灰添加溶出試験	10.3			<0.4		
試料土 D	未処理	7.9				0.13	0.35
	環告46号	10.3				0.034	<0.002
	硫酸添加溶出試験	10.3				0.038	<0.002
	消石灰添加溶出試験	10.3				0.021	<0.002

3. おわりに

以上の4つの実験によって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の不溶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、対象とする元素によって不溶化材に最適な材料を選択する必要がある、その一役をデナイトが担えると確信している。今後、デナイトの更なる不溶化能力の向上と不溶化のメカニズムについて研究したいと考えている。

参考文献

- 1) 有害重金属含有土壌の固定化技術に関する一考察、守屋・岡田・大森、第2回環境地盤工学シンポジウム発表論文集、pp73~78、1997
- 2) 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、松山・守屋・大森、第5回地盤改良シンポジウム、pp255~259、2002
- 3) 汚染土壌の固化不溶化技術に関する研究、松山・守屋、太平洋セメント研究報告第147号、pp47~54、2004
- 4) セメントに含まれる微量成分の環境への影響、高橋茂、セメント・コンクリート No.640、pp20~29、2000
- 5) セメント材料による土壌中のホウ素の不溶化効果について、小口・林原・林、第35回地盤工学研究発表会、pp2555~2556、2000
- 6) (社)土壌環境センター、土壌環境ニュース、Vol.31、No.6、2003