

新規不溶化材の不溶化性能に関する研究

固化不溶化 重金属

太平洋セメント株式会社 正会員 松山祐介, 守屋政彦, 檜垣徹

1. はじめに

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<sup>1)2)3)</sup>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, 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<sup>4)</sup>。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不溶化材「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. 実験 1 (溶液系)

新規不溶化材とセメント系材料 (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, 粉体材料: 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℃の恒温室内にて材齢 3 日の密封養生を行い, 風乾を行わずに環境庁告示第 46 号法 (H3.8.23) 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各々の元素ごと単特で実施した。試験結果を表-1 に示す。表のように新規不溶化材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言える。新規不溶化材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。Pb, 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。

F, 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。Cr(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。試験方法として, Cr(Ⅵ) 濃度を 9.8mg/l に調整した溶媒に新規不溶化材を固液比 1:100 で投入し, 1~72 時間振とう後にろ過液の Cr(Ⅵ) 濃度を測定する。また, ろ過残渣 (0.45 μm 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。図のように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。

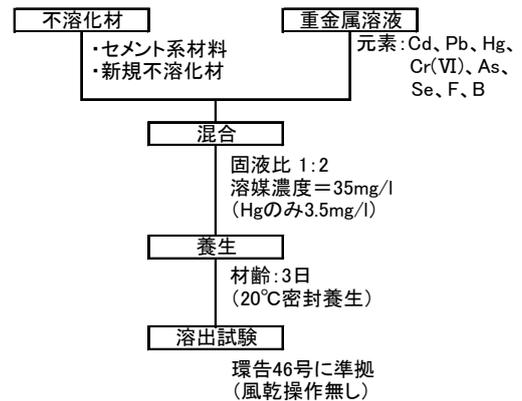


図-1 試験フロー図 (実験 1)

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)	
				新規不溶化材	セメント系材料
Cd	CdCl <sub>2</sub>	0.01	0.005	< 0.005	< 0.005
Pb	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01	0.01	< 0.01	0.03
Hg	HgCl <sub>2</sub>	0.0005	0.0005	< 0.0005	0.0062
Cr(Ⅵ)	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.05	0.01	0.02	0.15
As	Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.01	0.01	< 0.01	< 0.01
Se	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	0.01	0.002	0.003	< 0.002
F	KF	0.8	0.4	< 0.4	< 0.4
B	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1.0	0.05	0.05	< 0.05

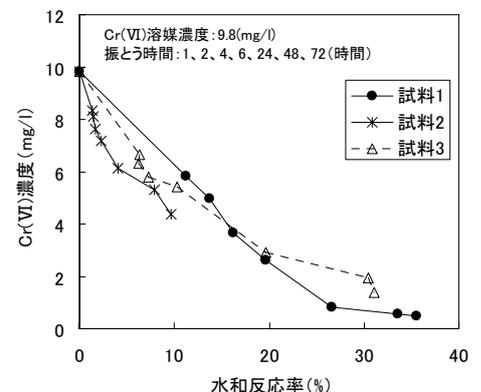


図-2 水和反応率と不溶化能力の関係

Study on immobilizing performance of new immobilized material  
Yuusuke Matsuyama(Cement Technology Team, Research & Development Center, Taiheiyo Cement Corporation)  
Masahiko Moriya, Toru Higaki(Soil Environmental Solution Project Team, Development Promotion Department, TCC)

### 3. 実験2(土壌系)

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( ), PbおよびAsに絞り、新規不溶化材とセメント系材料(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。なお、本試験では材齢を練混ぜ直後、7日および28日の3水準とし、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。表のように、練混ぜ直後における両者の不溶化性能差は顕著であり、新規不溶化材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新規不溶化材に比べて遅く、材齢経過ごとに徐々に進行している。また、セメント系材料は新規不溶化材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新規不溶化材の有効性を確認できる。

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/m <sup>3</sup> )	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	新規不溶化材	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	新規不溶化材	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	新規不溶化材	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	新規不溶化材	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
	新規不溶化材	Cr( )		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	新規不溶化材	Cr( )	200	0.12	0.05	<0.02	0.02	0.02	-	-	-
	セメント系					0.13	0.03	<0.02	-	-	-
6	新規不溶化材	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	新規不溶化材	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	新規不溶化材	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	新規不溶化材	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

### 4. 実験3(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<sup>5)</sup>。実験3では3種類の実汚染土壌を用いて作製した新規不溶化材を用い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-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、新規不溶化材による不溶化が、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 <sup>3</sup> )	溶出量(mg/l)				土壌環境基準(mg/l)
			処理前	処理後			
			環告46号	環告46号	硝酸添加溶出試験	消石灰添加溶出試験	
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が、新規不溶化材「デナイト」がその一役を担えるものと確信している。今後は改良を加え、不溶化性能の更なる向上に努めたい。

#### - 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, p136-139
- 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, p182-185