

# 重金属不溶化材「デナイトシリーズ」

— 周辺環境にやさしい不溶化材 —



松山 祐介<sup>\*1</sup>



杉山 彰徳<sup>\*1</sup>



守屋 政彦<sup>\*2</sup>



諸角 富美男<sup>\*2</sup>

太平洋セメント株式会社<sup>\*1</sup> 中央研究所 建設マテリアルチーム<sup>\*2</sup> 資源事業部 土壌ソリューショングループ

## 1. はじめに

2003年2月に土壤汚染の状況把握と土壤汚染による人への健康被害を目的として土壤汚染対策法が施行された。以来、土地開発に伴う土地の売買や設備投資などにおける汚染土壌問題が顕在化するとともに、土壤汚染への関心は急速に高まり、その対策に多くの材料や技術が開発された。また、2010年4月の法改正により、自然由来により基準を超過した土壌も同法の対象となることが明文化された。そのため、大型の公共工事で大量に発生する汚染土の対策、処理が社会的な問題となっている。

当社では2007年に重金属不溶化材「デナイト<sup>®</sup>」の販売を開始し、2015年6月までの販売件数は100件以上にのぼる。内訳として、販売件数に占める公共工事の割合は約61%であり、対象元素はふっ素が31%、ひ素が29%、鉛が27%となっている。デナイトが使用された汚染土の初期濃度は、いずれの元素も溶出量基準の5倍未満で使用されるケースが多い(表-1)。

このように自然由来の土壤汚染

(表-1) デナイトが使用された汚染土の初期濃度

元素	溶出量基準に対する未処理土の濃度比			溶出量基準 (mg/L)
	5倍未満	10倍未満	10倍以上	
鉛	70%	10%	20%	0.01
ひ素	65%	29%	11%	0.01
ふっ素	75%	17%	8%	0.8

で多く見られる低濃度でリスクの低い土壤汚染対策において、処理単価が5～10万円/m<sup>3</sup>の掘削除去に対し、3～5万円/m<sup>3</sup>と比較的安価で実施できる<sup>1)</sup>不溶化処理は工事費用の削減という観点で有効であり、デナイトシリーズはその一役を担っていると言える。

## 2. デナイトシリーズの紹介

デナイトシリーズは酸化マグネシウムを成分とした不溶化材であり、対象元素や濃度に応じた最適な不溶化材を提供するため、3種類を提供している(表-2)。

### ●デナイト (汎用型)

汎用不溶化材として、重金属等(9項目)すべてに対して不溶化性

能を発揮する(写真-1)。

### ●デナイト CR<sup>®</sup>

高濃度の六価クロムや水銀を含む土壌や廃棄物に有効である。

### ●デナイト MP<sup>®</sup>

中性領域(pH5.8～8.6)での不溶化や改質が可能である。



(写真-1) デナイト

(表-2) デナイトシリーズ一覧

製品名	対象元素								
	Pb	Cd	Hg	As	Se	Cr(VI)	F	B	CN
デナイト®	◎	◎	○	◎	○	○	◎	○	○
デナイトCR®	○	○	◎	○	○	◎	○	○	○
デナイトMP®	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○	○

◎：高い効果あり、○：効果あり

### 3. 従来技術との比較

#### (1) 不溶化性能

重金属等の有害物質に対するセメント系材料の適用については多くの研究・報告例<sup>2)</sup>があり、その有効性が確認されている。汚染判明件数の多い鉛、ひ素およびふっ素汚染土における材齢7日の不溶化試験結果を示す(図-1)。セメント系材料では溶出量基準を満足することが困難な汚染土に対し、デナイトを使用することで溶出量基準を満足する高い不溶化性能が得られることが確認できる。

#### (2) pH

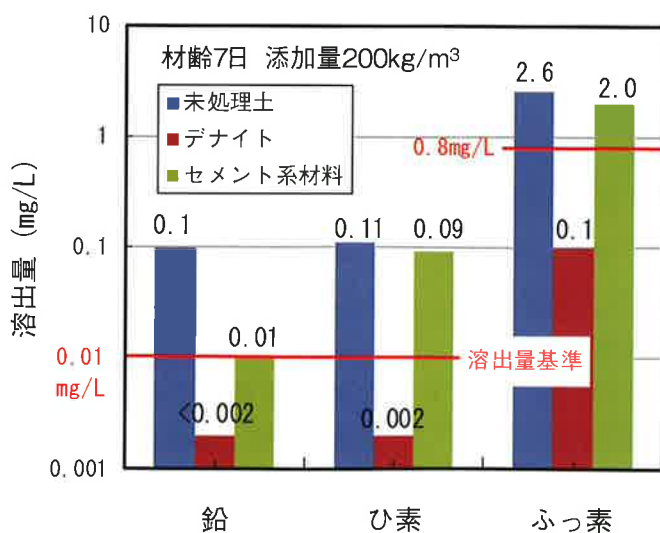
デナイトシリーズを添加した処理土の溶出検液のpHを示す(図-2)。デナイトを使用した場合、セメント系材料に比べて検液pHが約0.6～1.0低くなる。この理由は、デナイト水和時に生成する水酸化マグネシウムの溶解度がセメント水和時に生成する水酸化カルシウムの溶解度に比べて1/10程度と小さいためである。

また、デナイトMPを使用した場合、検液pHは7.7～7.8の範囲にあり、排水基準(pH5.8～8.6)を満足するレベルまで抑制できる。

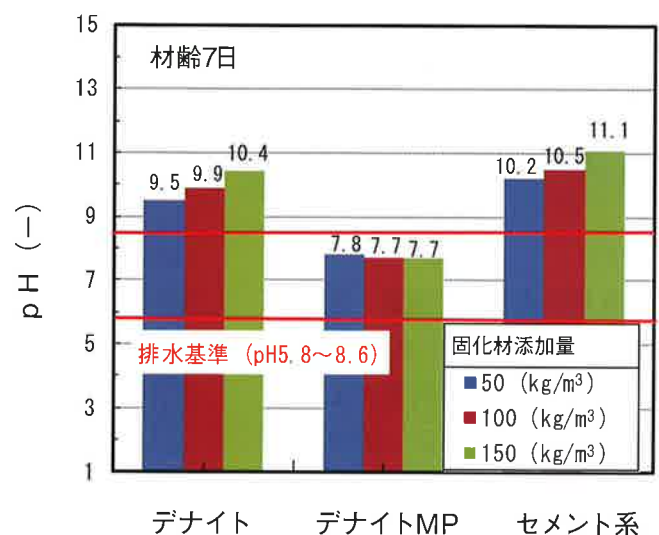
#### (3) 微量成分含有量

デナイトシリーズおよびセメント系材料(普通セメント)中に含まれる微量成分の含有量および溶出量(環告46号平成3年8月)の一例を示す(表-3)<sup>3)</sup>。セメントと比較してデナイトシリーズに含まれる微量成分の含有量は低く、その溶出量も基準値を満足する。

このように、デナイトシリーズは不溶化性能だけではなく、pHや微量成分の観点においてもセメント系材料に比べて周辺環境に及ぼす影響が小さく、環境にやさしい不溶化材であると言える。



(図-1) 不溶化試験結果



(図-2) 溶出検液のpH試験結果



(表-3) 微量成分含有量および溶出量の一例<sup>3)</sup>

成分	溶出量基準 (mg/L)	デナイト		デナイトMP		普通セメント(平均) <sup>3)</sup>	
		含有量 (mg/kg)	溶出量 (mg/L)	含有量 (mg/kg)	溶出量 (mg/L)	含有量 (mg/kg)	溶出量 (mg/L)
鉛	0.01	<5	<0.001	<5	0.004	42	0.008
カドミウム	0.01	<1	<0.005	<1	<0.001	2.3	<0.0001
水銀	0.0005	<0.005	<0.0005	<0.005	<0.0005	0.0051	<0.00032
六価クロム	0.05	<2	<0.005	<2	<0.005	8.1	0.649
セレン	0.01	<0.5	<0.002	<0.5	<0.001	0.8	0.01
ひ素	0.01	1.9	<0.002	<0.5	<0.001	9	<0.002
ふっ素	0.8	121	0.1	59	0.36	315	0.13
ほう素	1.0	7	0.1	<5	<0.1	44	<0.02

#### 4. 不溶化機構

デナイトの重金属等に対する不溶化作用は、土壌中の水分と反応直後から開始される。その不溶化機構は、3つのメカニズムが相互に作用し、元素の種類や価数によって変化していることが確認されている(表-4)。不溶化機構に関する詳細な内容は、日本大学との共同研究報告<sup>4)</sup>を参照されたい。

##### (I) 難溶性水酸化物の形成

重金属等と安定した難溶性水酸化物を形成して溶出を抑制する。

##### (II) 難溶性塩類の形成

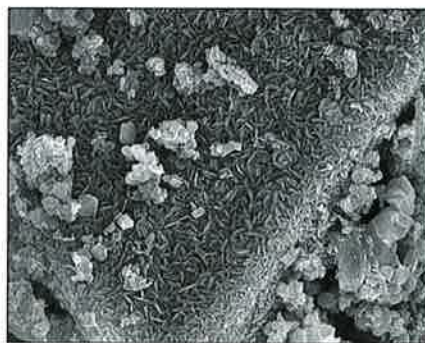
デナイトにより供給される陽イオンと重金属等が難溶性の塩類を形成して溶出を抑制する。

##### (III) 水和生成物への吸着・固定

デナイトの水和生成物(写真-2)への重金属等の吸着および結晶中への固定などにより溶出を抑制する。

(表-4) デナイトによる重金属等の不溶化機構<sup>4)</sup>

機構/メカニズム	不溶化される主な元素
I	鉛、カドミウム、水銀 など
II	ひ素(5)、セレン(4)、ほう素 など
III	ひ素(3)、セレン(6)、ふっ素、六価クロム など

(写真-2) デナイト水和生成物  
(材齢1日)

#### 5. 実施例

##### (1) デナイト

デナイトを用いた各種の汚染土における不溶化例を示す(表-5)。重金属等(9項目)の全てに対し、土壌溶出量基準を満足する高い不溶化性能が確認されている。

また、検液のpHは添加量や土壌によって変化し、概ね9.5~10.9の範囲にあることが確認できる。

デナイト処理土のpH変化に対する安定性<sup>5)</sup>の評価結果を示す(表-6)。同法は一般社団法人土壌環境センターから提案されており、酸性雨やコンクリート構造物周辺のアルカリ水に曝された不溶化処理土の安定性を評価する方法として、土壌汚染対策法のガイドライン<sup>6)</sup>でも推奨されている。

同法を用いた結果、元素や試験方法によらず、デナイト処理土の溶出量には変化が見られないことから、酸やアルカリ等のpH変化に対して一定の安定性を有していることが確認されている。

なお、農業土木分野では、農林水産省 関東農政局 両総農業水利事業の南部・東部幹線用水路周辺整備工事など、河川やため池のような水辺で使用されるケースが多い。

(表-5) デナイトを用いた各種汚染土における不溶化例

元素	湿潤密度 (g/cm <sup>3</sup> )	含水比 (%)	材齢 (日)	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	未処理土 溶出量 (mg/L)	処理土 溶出量 (mg/L)	溶出量基準 (mg/L)	検液 pH
鉛	1.92	12.5	7	50	0.12	<0.01	0.01	10.1
				100		<0.01		10.5
				200		<0.01		10.8
カドミウム	1.80	35.0	7	100	0.36	0.002	0.01	10.2
				200		0.001		10.5
水銀	1.99	16.3	7	75	0.0019	<0.0005	0.0005	9.7
				100		<0.0005		9.9
				125		<0.0005		10.1
ひ素	2.08	20.0	3	30	0.094	0.004	0.01	10.7
				50		0.002		10.8
				70		0.001		10.9
セレン	1.80	4.2	1	45	0.026	0.015	0.01	9.8
				90		0.007		9.9
				135		0.008		10.0
六価クロム	1.95	22.4	7	100	0.12	0.03	0.05	10.4
				200		0.02		10.5
シアン	1.92	27.0	3	50	0.2	0.096	未検出 (<0.1)	9.9
				100		0.026		10.3
				150		0.014		10.5
ふっ素	1.97	26.0	3	30	4.1	0.50	0.8	9.6
				50		0.18		10.1
				75		<0.08		10.4
ほう素	1.64	60.0	7	50	15.3	1.69	1.0	9.5
				100		0.71		10.0
				150		0.45		10.2

(表-6) デナイトを用いた処理土の pH 変化に対する安定性試験

元素	湿潤密度 (g/cm <sup>3</sup> )	含水比 (%)	材齢 (日)	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	試験方法	未処理土 溶出量 (mg/L)	処理土 溶出量 (mg/L)	溶出量 基準 (mg/L)
鉛	2.08	21.0	7	100	環告 18 号	0.10	<0.01	0.01
					硫酸添加		<0.01	
					消石灰添加		<0.01	
ひ素	1.56	14.6	7	80	環告 18 号	0.51	<0.001	0.01
					硫酸添加		<0.001	
					消石灰添加		<0.001	
ふっ素	1.56	14.6	7	60	環告 18 号	2.7	0.31	0.8
					硫酸添加		0.20	
					消石灰添加		0.21	

## (2) デナイト MP

デナイト MP を用いた各種の汚染土における不溶化例を示す (表-7)。デナイト MP の使用により、中性領域 (pH5.8 ~ 8.6) において溶出量基準を満足する不溶化性能を得られることが確認されている。

次に、デナイト MP 処理土の pH 変化に対する安定性の評価結果を示す (表-8)。デナイトでの試験結果と同様に、元素や試験方法によらず、処理土の溶出量には変化が見られない。このことから、酸やアルカリ等の pH 変化に対して一定の安定性を有していることが確認されている。

デナイト MP を用いた処理土におけるライ麦の植生試験結果を示す (表-9)。デナイト MP を用いた場合、添加量によらず根の長さや作物の重量が未処理に比べて変化しないことが確認された。

一方、セメント系材料を用いた場合、添加量の増加にともなって成長が阻害されていることを確認できる。

このように、デナイト MP を用いた処理土の pH は中性領域 (pH5.8 ~ 8.6) にあるため、処理土に植生を行った場合においても問題ないことが確認されている。

## (3) デナイト CR

デナイト CR を用いた各種の汚染土における不溶化例を示す (表-10)。デナイト CR は六価クロムや水銀の不溶化性能が高く、これらの元素を高濃度で含む汚染土や廃棄物でも使用可能となる。

その他、デナイトシリーズを使用しても濃度によっては対応が困難と考えられる自然由来のセレン、高濃度のひ素、ふっ素およびほう素に対し、不溶化性能を向上させた処方も準備しており、顧客のニーズに応じた不溶化材を迅速に提供できる体制を整えている。

(表-7) デナイト MP を用いた各種汚染土壌における不溶化例







元素	湿潤密度 (g/cm <sup>3</sup> )	含水比 (%)	材齢 (日)	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	未処理土溶出量 (mg/L)	処理土溶出量 (mg/L)	溶出量基準 (mg/L)	検液 pH
鉛	2.08	18.3	1	50	0.10	0.002	0.01	7.6
				100		0.002		7.7
				200		0.002		7.8
ひ素	1.89	29.0	1	20	0.028	0.003	0.01	7.8
				30		0.002		7.8
				40		0.001		7.5
ふっ素	1.78	40.6	1	50	1.6	0.60	0.8	7.7
				100		0.55		7.7
				150		0.50		7.7

(表-8) デナイト MP を用いた処理土の pH 変化に対する安定性試験

元素	湿潤密度 (g/cm <sup>3</sup> )	含水比 (%)	材齢 (日)	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	試験方法	未処理土溶出量 (mg/L)	処理土溶出量 (mg/L)	溶出量基準 (mg/L)
鉛	2.08	21.0	7	100	環告 18 号	0.10	<0.01	0.01
					硫酸添加		<0.01	
					消石灰添加		<0.01	
ひ素	1.58	67.3	7	100	環告 18 号	0.13	0.001	0.01
					硫酸添加		0.002	
					消石灰添加		0.002	
ふっ素	1.61	60.7	7	100	環告 18 号	1.8	0.44	0.8
					硫酸添加		0.25	
					消石灰添加		0.39	



(表-9) ライ麦を用いた植生試験 (30日間、種子 35 個)

不溶化材	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )		
	0 (未処理)	75	150
デナイト MP			
根長さ (cm)	15.5	13.5	14.0
重量 (g/本)	0.09	0.12	0.12
セメント系 材料			
根長さ (cm)	15.5	6.0	3.0
重量 (g/本)	0.09	0.06	0.05

(表-10) デナイト CR を用いた各種汚染土壌における不溶化例

元素	湿潤密度 (g/cm <sup>3</sup> )	含水比 (%)	材齢 (日)	添加量 (kg/m <sup>3</sup> )	未処理土 溶出量 (mg/L)	処理土 溶出量 (mg/L)	溶出量基準 (mg/L)	検液 pH
六価クロム	1.86	31.9	7	50	1.51	0.07	0.05	10.1
				100		0.04		10.6
				150		0.02		10.8
水銀				50	0.0092	<0.0005	0.0005	10.1
				100		<0.0005		10.6
				150		<0.0005		10.9

## 6. 施工状況

デナイトシリーズは粉体およびスラリーのどちらの添加方法でも施工が可能のため、セメント系材料を用いた通常の地盤改良を実施できる技量があれば、誰でも問題なく施工することが可能である。しかし、施工不良や混合精度が低下した場合には溶出量が基準を超

過し、汚染を拡散させる可能性もあることから、汚染土と不溶化材の混合精度について留意する必要がある。そのため、現場条件にあった施工機械や施工方法を選定し、出来高管理を確実に実施することが重要である。これまでの施工状況の一例を示す(写真-3～写真-8)。

土質、土量、周辺環境など多くの要因により施工状況は異なるが、これまでの100件以上の実績の中で、デナイトに起因する施工上のトラブルについては報告を受けていない。

このように、デナイトシリーズを用いた不溶化処理は比較的簡便に施工できると言える。





(写真-3) 自走式改良機を用いた施工状況 (粉体添加)



(写真-4) 特殊攪拌機を用いた施工状況 (スラリー添加)



(写真-5) スタビライザを用いた施工状況 (粉体添加)



(写真-6) トレンチャーを用いた施工状況 (スラリー添加)



(写真-7) バケットスタビを用いた施工状況 (粉体添加)



(写真-8) バックホウを用いた施工状況 (スラリー添加)



## 7. 新技術の登録

重金属不溶化材「デナイトシリーズ」は、新技術として下記の公的機関に登録されている。今後登録作業を継続し、認知度を高めていく。

### ◆農業農村整備情報総合センター

NNTD/ 農業農村整備民間技術情報データベース

登録番号：1117

登録日：2014年9月16日

### ◆国土交通省

NETIS/ 新技術情報提供システム

登録番号：KT-140040-A

登録日：2014年7月8日

### ◆宮崎県建設技術推進機構

登録番号：279-1256

登録日：2014年8月27日

### ◆北海道建設部建設管理局

登録番号：20141003

登録日：2014年10月14日

## 8. 農業土木分野への適用

デナイトシリーズの開発で培った技術を応用し、当社では汚染土の不溶化以外にも農業土木分野で酸化マグネシウム系材料を提供している。

### ①肥料登録（輸第13061号）

デナイトの類似品「まぐたん粉状<sup>®</sup>」は農地でのカドミウム吸収抑制剤として、肥料登録されている。

### ②環境配慮型中性系可塑性充填材

(NNTD 登録番号：0410)

河川や地下水の水質、農作物等への影響を最小限にすることを目的として、フレッシュ状態および硬化後においても水のpHを中性域（水質汚濁防止法排水基準・

pH5.8～8.6）に維持できるMgOを主成分とした環境配慮型の充填材を開発し、農林水産省 関東農政局 勝瓜頭首工護床工改修建設工事におけるエプロン下部で使用されている。



(写真-9) 中性可塑性充填材

### ③表土削り取り工用固化剤

放射性物質除去技術の一つである固化剤を用いた表土削り工にデナイトを使用した<sup>7)</sup>。福島県飯館村草野向押工区に適用した結果は、平成24年8月31日「農地除染対策実証事業の結果（中間取りまとめ）」及び「農地除染対策の技術書」として公表されている。



(写真-10) スラリー散布状況

## 9. おわりに

デナイトシリーズを使用した不溶化は、低コストで大量の汚染土壌を比較的簡便にできる処理方法である。今後も実績を蓄積することで、より一層知識を深め、他材料や他工法への優位性を実証していきたいと考えている。

## 引用文献

- 1) 東京都環境局 (2014)：中小事業者のための土壌汚染対策ガイドライン，pp36
- 2) 高橋秀夫ほか (1973)：重金属類を含む産業廃棄物類のセメント類による固化に関する研究，セメント技術年報，27，pp91-95
- 3) 土木学会 (2003)：コンクリートからの微量成分溶出に関する現状と課題，pp25-26
- 4) 小嶋芳行ほか (2012)：酸化マグネシウムの不溶化機構の解明，Journal of Society Inorganic Materials, Japan 19，pp15-23
- 5) 土壌環境センター (2008)：重金属等不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の相対的評価方法，GEPC・TS-02-S1
- 6) 環境省 (2012)：土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン改訂第2版，pp397
- 7) 松山祐介ほか (2013)：デナイトを使用した表土削り取り工の適用事例について，CEM's，pp16-20

## ■お問い合わせ先

太平洋セメント株式会社

資源事業部 守屋・松山

〒135-8578

東京都港区台場2-3-5

台場ガーデンシティビル

電話 03-5531-7398

URL <http://www.taiheiyo-cement.co.jp/>