

汚染土の不溶化処理に関する研究（その1）

——シアン、六価クロム、セレン汚染土の不溶化と効果の安定性——

田口 信子 川地 武
久保 博

Insolubilization Treatment of Contaminated Soil (Part 1)

——Stability of Insolubilization Treatment of Soil Contaminated with CN^- , Cr^{6+} , and Se^{4+} ——

Nobuko Taguchi Takeshi Kawachi
Hiroshi Kubo

Abstract

Contaminated soils are sometimes detected on sites of old factories or other facilities. Such soils are often subjected to an insolubilization treatment. This report describes an insolubilization treatment for soils contaminated with CN^- , Cr^{6+} and Se^{4+} , and the effects of air-drying and changes in pH on the degree of elution. Tests showed that elution from soils contaminated with CN^- and Cr^{6+} insolubilized with cement was increased by air-drying before elution. Furthermore, elution from these soils insolubilized with ferrous sulfite was increased by the addition of alkaline. However, there was little change for Se-contaminated soils insolubilized with iron oxide by air-drying, but elution increased when alkaline was added. It was found that cover soils were effective in preventing re-elution of contaminated soil insolubilized with cement.

概要

近年、都市の再開発による工場跡地等での汚染土壌の処理工事が増加している。汚染土の処理技術の一つである不溶化処理は、多く用いられている。この研究では、シアン、六価クロム、セレン汚染土の不溶化剤による効果を検討した。また、溶出特性に処理土の乾燥やpH変化などが及ぼす影響を検討した。その結果、セメント処理したシアンおよび六価クロム汚染土は、乾燥によって再溶出した。硫酸第一鉄処理したシアンおよび六価クロム汚染土は、pHを上昇させると再溶出した。また、鉄酸化物で処理したセレン汚染土は乾燥による溶出量の増大はなかったが、pH上昇によって再溶出した。乾燥による再溶出の防止対策として、覆土の効果が認められた。

1. はじめに

平成3年に「土壤汚染に係わる環境基準」（以下、土壤環境基準）が告示され、汚染土と判定された土の処理が義務づけられた。汚染土とは、土に含まれる有害物質の基準が「土壤環境基準」を超える土をいう。「土壤環境基準」では、重金属、有機塩素化合物、農薬等25項目の物質が指定され、これら物質のうち銅を除く物質は、土から溶け出す有害物質の量（溶出量）によって規制されている。

汚染土の処理技術の一つである不溶化処理は、汚染土の溶出量をセメントや薬剤を用いて低減させる方法であり、施工が比較的容易で、比較的廉価かつ確実な方法として多く用いられている。しかし、不溶化処理土の安定

性、例えば、乾燥、乾湿繰返し、酸性雨等によるpH変化などが処理土中の有害物質の溶出挙動に与える影響については明らかになっていない。そこで、本研究では、有害物質としてシアン、六価クロム、セレンをとりあげ、汚染土ならびにセメントや薬剤による不溶化処理土を作製し、溶出特性、不溶化処理の安定性と対策について検討した。

2. 試験方法

2.1 汚染土

粘土質砂に試薬を添加し、汚染土を作製した。使用した粘土質砂は2種類であるが、表-1に示すように、性状が類似したものである。また、土中に有害物質の含有は認められなかった。この土にフェロシアン化カリウム、

表-1 汚染土の性状

		シアン汚染土			六価クロム汚染土		セレン汚染土
粒度分布	砂 (%)	77			60		
	シルト (%)	5			23		
	粘土 (%)	18			17		
液性限界 (%)		35			35		
塑性限界 (%)		24			18		
有害物質添加量 (mg/kg)		340			210		20
含水比 (%)		23.5	49.8	99.6	19.0	23.6	
有害物質溶出量* (mg/l)		16.6	14.0	10.6	14.5	0.16	

*全シアンは環境庁告示第13号, 六価クロム・セレンは環境庁告示第46号

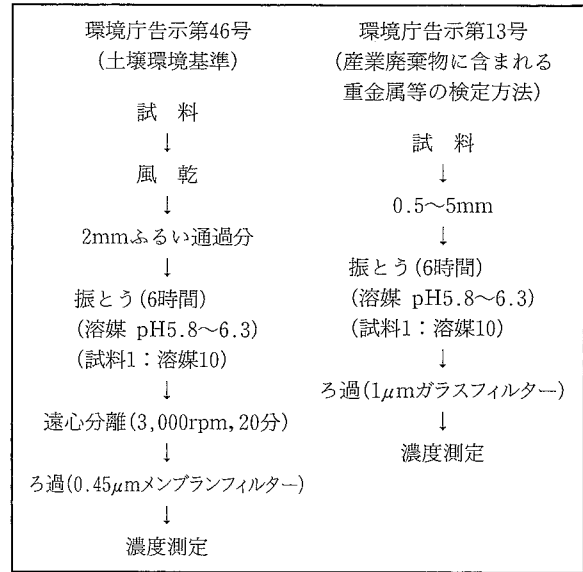


図-1 溶出試験の方法

重クロム酸カリウム, 亜セレン酸ナトリウム溶液を添加し, 各汚染土を作製した。シアン汚染土については, 土の含水比が異なる場合についても試験を行った。

2.2 不溶化剤

不溶化剤として, シアンおよび六価クロム汚染土には, 普通ポルトランドセメント (以下, セメント) および硫酸第一鉄 (7水塩) を用いた。また, セレン汚染土には, 鉄酸化物を用いた。

2.3 処理土の作製および溶出試験

(1) シアン・六価クロム汚染土のセメント処理 シアン汚染土や六価クロム汚染土にセメント (W/C=1) を混合し, モールドに詰めて密閉し, 20°Cの気中で養生した。養生後, 一軸圧縮強度を測定し, その供試体を碎き, 5mmふるい通過分について図-1の環境庁告示第13号 (シアン汚染土) と第46号 (六価クロム汚染土) の方法で溶出試験を行い, 溶出液のpHおよび有害物質濃度を測定した。また, セメント処理したシアン汚染土については, 乾燥の影響を詳しく調べるため, 5mmふるい通過分を各種の暴露条件においた後, 溶出試験とX線回折分析を行った。

処理土の中性化対策の試験として, セメント処理土に山砂を覆土して, 所定期間放置後の深さ方向の土の熱分析による炭酸カルシウム生成量を測定した。

(2) シアン・六価クロム汚染土の硫酸第一鉄処理

シアン汚染土や六価クロム汚染土に硫酸第一鉄20%水溶液を混合して作製し, 1日後に図-1の環境庁告示第13号 (シアン汚染土) と第46号 (六価クロム汚染土) の方法で溶出試験を行った。また, 処理土の乾湿繰返し後の溶出試験, 酸あるいはアルカリを加えた溶出試験を行った。

(3) セレン汚染土の鉄酸化物処理

セレン汚染土に鉄酸化物を混合し, 1日後に図-1の環境庁告示第46号

の方法で溶出試験を行った。同処理土の風乾やpH変化の影響についても同様に試験した。

3. 試験結果と考察

3.1 シアン汚染土のセメントおよび鉄塩による不溶化

3.1.1 セメントによる不溶化

(1) 処理土の溶出特性 シアン汚染土にセメントを混合した7日養生後の処理土について, セメント添加量とシアン溶出量の関係を図-2に示す。いずれの汚染土もシアン溶出量は, セメント添加量とともに減少した。また, 一軸圧縮強度とシアン溶出量の関係を図-3に示す。シアン溶出量は, 一軸圧縮強度の増加とともに減少した。例示はしないが, 28日養生後のシアン溶出量は, 図-2の結果と類似しており, 強度は増大したが, 溶出量の低下はなかった。このことから, シアンの不溶化には, 処理土の強度よりもセメント添加量の方が重要であることがわかる。

(2) 処理土を乾燥した場合の溶出特性 セメント処理土を風乾または炉乾燥した場合の含水比とシアン溶出量, 溶出液のpHの関係を図-4に示す。シアン溶出量は, 風乾による含水比の低下とともに増大した。風乾を充分に行った試料の溶出量は, 炉乾燥のそれを大きく上回った。このことは, 乾燥に伴う溶出量の増大が, 単に含水比低下によるものでないことを示唆している。

一方, 溶出液のpHは図-4の上段に示すように, 風乾の場合, 乾燥とともに低下した。炉乾燥の場合, pHの低下はわずかであった。このようなことは, セメント量の少ないものほど顕著であった。そして, pHの低下が大きいものほど溶出量は増大した。

次に, 処理土が乾燥された場合の鉱物学的な変質を調べた。①7日養生した処理土 (以下, 処理土), この処理土について, それぞれ②炭酸ガスを含まない空気で乾燥

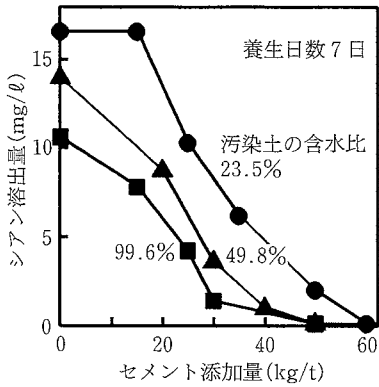


図-2 シアン汚染土のセメント添加量と溶出量の関係

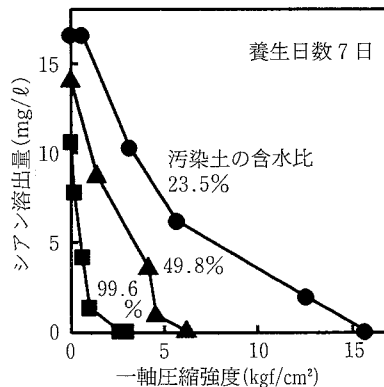


図-3 セメント処理したシアン汚染土の強度と溶出量の関係

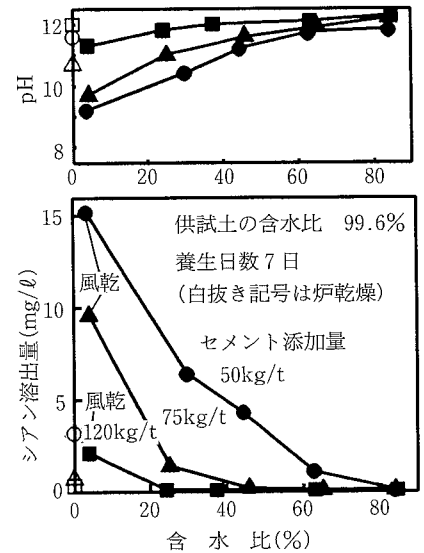


図-4 セメント処理したシアン汚染土の乾燥課程の溶出量と溶出液 pH

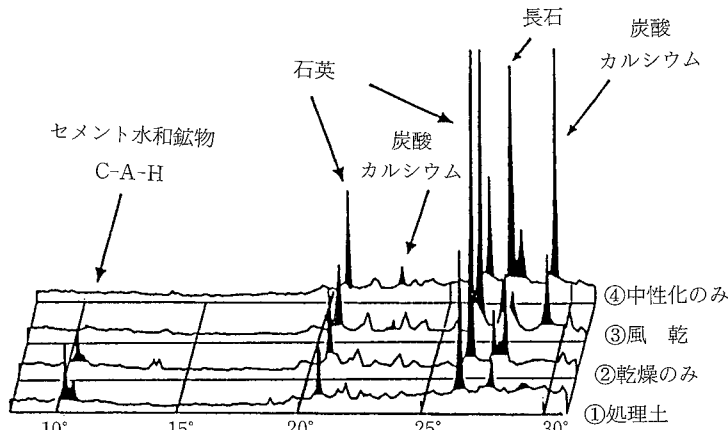


図-5 セメント処理土の各種暴露後の X 線回折図

表-2 セメント処理したシアン汚染土の各暴露後の溶出量

条件	セメント 120 kg/t		
	含水比 (%)	溶出液の pH	シアン溶出量 (mg/l)
① 処理土	84.8	12.3	0.1以下
② 乾燥のみ	14.7	12.2	0.1以下
③ 風乾	4.0	11.3	2.1
④ 中性化のみ	84.2	8.0	10.8

させた処理土(以下, 乾燥のみ), ③ 風乾した処理土(以下, 風乾), ④ 湿潤状態を保ちながら炭酸ガスを吹き込んだ処理土(以下, 中性化のみ)の4ケースについて, X線回折および溶出試験を行った。

X線回折結果を図-5に示す。①および②には, C-A-Hと思われるセメント水和鉱物が認められた。これに対して, ③および④では, この水和鉱物が消失し, 炭酸カルシウムのピークが非常に大きく現れた。このように, セメント処理土に含まれるセメント水和鉱物は, 中性化によって比較的容易に消失した。このことから, ②は中性化を伴わない乾燥, ④は乾燥を伴わない中性化処理であったことがわかる。そして, ③風乾は乾燥だけでなく, 中性化を促進したことが明らかである。

溶出試験の結果を表-2に示す。②乾燥のみは, ①処理土と同様にシアンの溶出が認められなかった。一方, ③風乾では, 溶出量が増大し, ④中性化のみでは, さら

に著しく増大した。

これらのことから, 風乾によるシアン溶出量の増大は, シアンを結晶構造中に置換あるいはイオン吸着していたセメント水和鉱物が炭酸カルシウムに変化し, シアンが遊離しやすくなったためと考えられる。

(3) 覆土による処理土の中性化防止の基礎試験

覆土による中性化の防止の効果について検討した。処理土の上に山砂で厚さを変えて覆土を行い, 室内放置し, 経過日数と処理土の中性化深さの関係を調べた。中性化の深さは, 熱分析による炭酸カルシウム含有量が1%以上の部分とした。中性化したセメント処理土のTG-DTA(熱分析)の例を図-6に示す。また, 覆土による影響を図-7に示す。覆土のない場合, 90日で約2.5cmの深さまで中性化したが, 覆土厚に伴い, 中性化は抑制された。また, 降雨等を想定して, 山砂の水分を保つように定期的に散水した場合, 中性化はさらに抑制された。

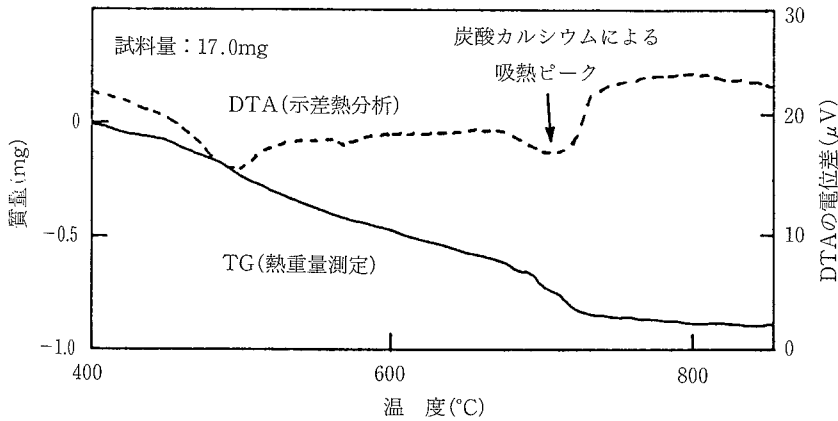


図-6 中性化したセメント処理土の TG-DTA の例

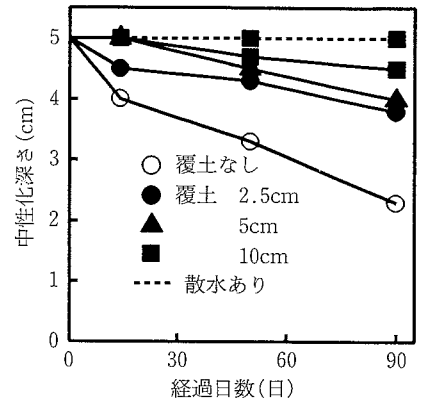


図-7 セメント処理土の中性化に対する覆土の効果

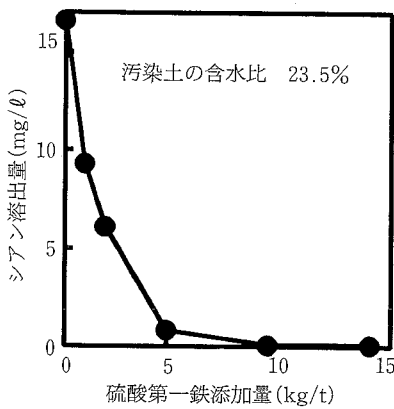


図-8 シアン汚染土の硫酸第一鉄添加量と溶出量の関係

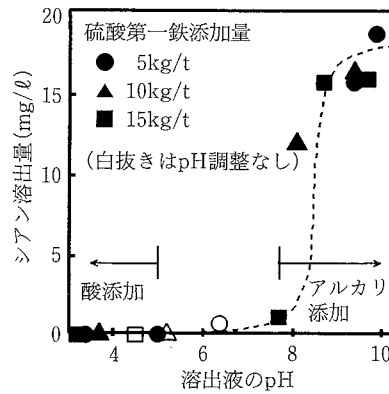


図-9 硫酸第一鉄処理したシアン汚染土の溶出液 pH と溶出量の関係

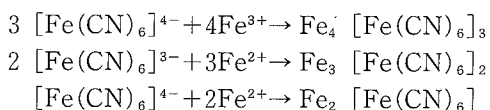
表-3 硫酸第一鉄処理したシアン汚染土の乾燥後の溶出量

条件	硫酸第一鉄 10 kg/t	
	含水比 (%)	シアン溶出量 (mg/l)
乾燥前	60.5	0.1以下
風乾 (1回目)	4.1	0.1以下
湿潤 (1回目)	27.3	0.1以下
風乾 (2回目)	5.0	0.1以下
湿潤 (2回目)	25.8	0.1以下

実際の工事において、処理土を仮置きあるいは埋立処分する場合、覆土や不透水性シートなどにより、空気と遮断し、中性化防止を図ることが望ましいと考えられる。

3.1.2 硫酸第一鉄による不溶化

(1) 処理土の溶出特性 硫酸第一鉄添加量とシアンの溶出量の関係を図-8に示す。シアン溶出量は硫酸第一鉄添加量の増大とともに減少した。硫酸第一鉄によるシアンの不溶化は、土に含まれるシアンの錯イオンが、鉄イオンと反応して以下のような難溶性の錯塩を形成することによると考えられる。



(2) 処理土を乾燥した場合の溶出特性 処理土の溶出特性に乾燥が及ぼす影響を調べるため、室内乾燥3日間・加水し密閉して湿潤3日間を1サイクルとして、乾湿繰返しを行った。硫酸第一鉄10 kg/t添加の結果を表-3に示す。乾燥および乾湿繰返しによるシアン溶出量の増加は認められなかった。したがって、硫酸第一鉄

添加によって形成されるシアン錯塩は、乾燥や酸化によって変化し難い安定なものと考えられる。

(3) 処理土に酸・アルカリを添加した場合の溶出特性 処理土の溶出特性に pH 変化が及ぼす影響を検討するため、硫酸あるいは消石灰を添加して溶出試験を行った。振とう後の溶出液の pH とシアン溶出量の関係を図-9に示す。溶媒に硫酸を添加して pH を低下させた場合、シアン溶出量の増加は認められなかった。これに対して、消石灰を加えて溶出試験を行った場合、溶出液の pH が約8を越えるとシアン溶出量は急激に増大した。このことは、難溶性のシアン錯塩が、pH 上昇によって可溶性に変化したためと考えられる。

このような処理土を仮置きする場合、処理土が強アルカリのセメントなどとの接触・混合することを避けることが望ましいと考えられる。

3.2 六価クロム汚染土のセメント、鉄塩による不溶化

3.2.1 セメントによる不溶化

(1) 処理土の溶出特性 7日養生後の処理土のセメント添加量と六価クロム溶出量の関係を図-10に示す。

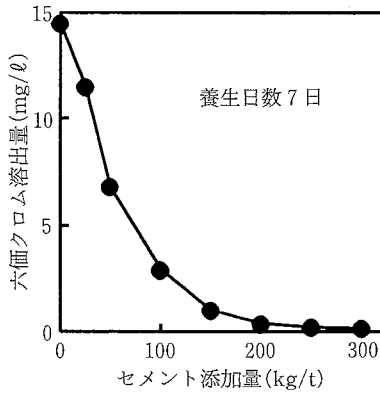


図-10 六価クロム汚染土のセメント添加量と溶出量の関係

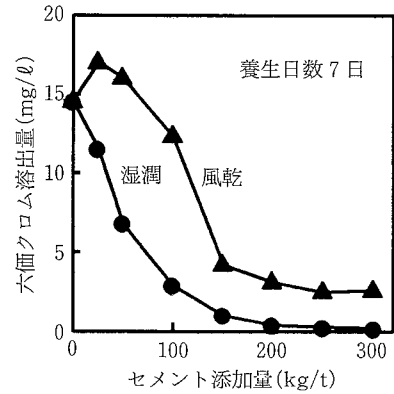


図-11 セメント処理した六価クロム汚染土の湿潤・乾燥時の溶出量

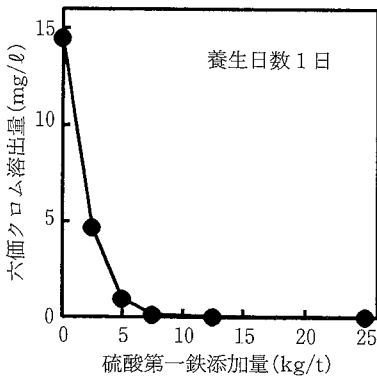


図-12 六価クロム汚染土の硫酸第一鉄添加量と溶出量の関係

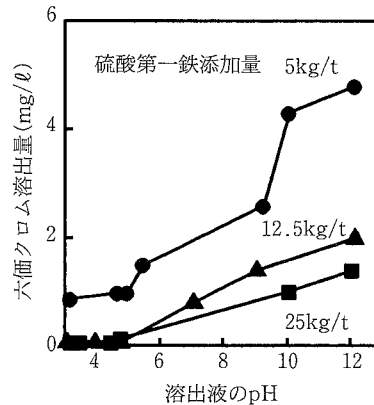


図-13 硫酸第一鉄処理した六価クロム汚染土の溶出液 pH と溶出量の関係

表-4 硫酸第一鉄処理した六価クロム汚染土の各乾燥による溶出量

条件	硫酸第一鉄 12.5 kg/t	
	含水比 (%)	六価クロム溶出量 (mg/l)
乾燥前	22.2	0.05以下
風乾 (1回目)	3.2	0.05以下
湿潤 (1回目)	22.7	0.05以下
風乾 (2回目)	3.3	0.05以下
湿潤 (2回目)	32.5	0.05以下
連続乾燥 (60日)	3.0	0.05以下

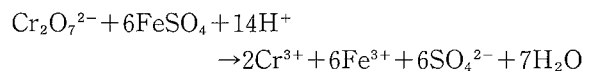
溶出量はセメント添加量とともに低下した。なお、例示しないが、養生日数が増加しても溶出量の低下は認められなかった。

(2) 処理土を乾燥した場合の溶出特性 処理土をそのまま(湿潤)および風乾後に溶出試験をした場合の結果を図-11に示す。風乾によって、溶出量は増大した。例示はしないが、風乾によって、溶出液のpHは低下した。セメントによる六価クロムの不溶化は、セメント水和鉱物のひとつであるエトリンガイト中の硫酸イオンとクロムイオンの置換によるといわれている²⁾。乾燥による溶出量の増大は、中性化によってエトリンガイトなどが変質したためと考えられる。

3.2.2 硫酸第一鉄による不溶化

(1) 処理土の溶出特性 硫酸第一鉄は、六価クロム溶出量に対する当量比(当量比1は添加量2.5 kg/tに相当)で添加した。硫酸第一鉄添加量と六価クロム溶出量との関係を図-12に示す。溶出量は添加量の増大とともに低下した。このことは、土中に含まれる六価クロムが、

硫酸第一鉄によって、以下のように毒性の弱い三価クロムに還元されたことを示唆する。



(2) 処理土を乾燥した場合の溶出特性 処理土を約60日間室内乾燥した。また、室内乾燥7日間・加水し密閉して湿潤7日間を1サイクルとして、乾湿繰返しを行った。12.5 kg/t添加の結果を表-4に示す。いずれの場合も乾燥前の溶出量と変わらなかった。したがって、硫酸第一鉄で不溶化した六価クロム汚染土は、乾燥に影響され難い不溶形態を維持すると考えられる。

(3) 処理土に酸・アルカリを添加した場合の溶出特性 処理土のpH変化による溶出試験の結果を図-13に示す。溶媒に硫酸を添加して溶出液のpHを低下させた場合、増大は認められなかった。これに対して、水酸化ナトリウムを加えてpHを上昇させた場合、六価クロム溶出量は溶出液のpHが約6を越えると急激に増大した。この溶出量の増大は、三価クロムが酸化され、六価のクロム

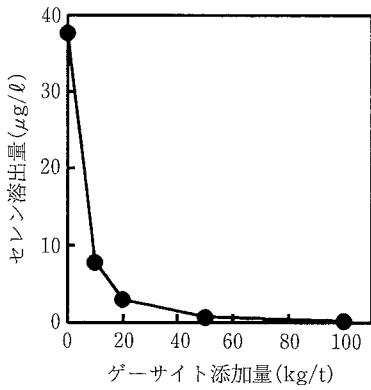


図-14 セレン汚染土のゲーサイト添加量と溶出量の関係

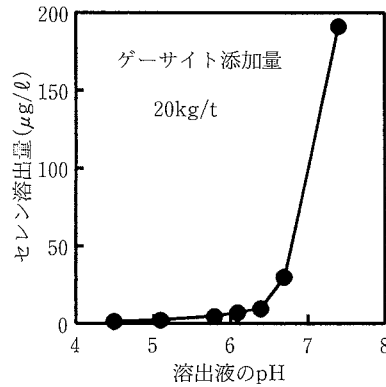


図-15 ゲーサイト処理したセレン汚染土の溶出液 pH と溶出量の関係

表-5 ゲーサイト処理したセレン汚染土の乾燥による影響

ゲーサイト添加量	条件	含水比 (%)	溶出液の pH	セレン溶出量 (μg/l)
20 kg/t	湿潤	33.4	5.8	3.0
	風乾	3.5	6.0	5.5
100 kg/t	湿潤	33.4	5.0	0.22
	風乾	3.5	5.5	0.33

酸イオンに変化したためと考えられる。

3.3 セレン汚染土の鉄酸化物による不溶化

(1) 処理土の溶出特性 セレンは四価あるいは六価として存在することが多いが、ここでは四価セレン汚染土について検討した。鉄酸化物として、ゲーサイト、ヘマタイトによる効果を検討し、効果の認められたゲーサイトで以下の試験を行った。pH7の汚染土を塩酸で約6に調整するだけで、セレン溶出量は約25%に低下した。さらに、ゲーサイトを添加した結果を図-14に示す。溶出量は、ゲーサイト量とともに低下した。ゲーサイトによるセレンの不溶化は、アニオン吸着によると考えられる⁴⁾。

(2) 処理土を乾燥した場合の溶出特性 処理土の乾燥による影響を検討した。試験結果を表-5に示す。乾燥に伴うセレン溶出量の増大は、ほとんど認められなかった。

(3) 処理土に酸・アルカリを添加した場合の溶出特性 処理土の pH 変化による影響を調べるため、溶媒に水酸化ナトリウムを添加して溶出試験を行った。試験結果を図-15に示す。セレン溶出量は、溶出液の pH が約6.5を超えると激増した。これは、pH 上昇に伴いゲーサイトのアニオン吸着力が低下したためと考えられる。

4. まとめ

シアン、六価クロム、セレン汚染土を作製し、各種不溶化剤の効果および処理土の乾燥や pH 変化による影響を検討した。その結果は以下のとおりである。

① シアン、六価クロム汚染土に対して、セメントの不溶化効果が認められた。しかし、乾燥するとセメント水和鉱物が空気中の炭酸ガスにより中性化し、シアン、

六価クロムが再溶出した。この対策として、覆土などが有効である。

② シアン、六価クロム汚染土に対して、硫酸第一鉄の不溶化効果が認められた。これらの処理土は、pH を上昇させると再溶出した。シアンが可溶性の錯イオンに、また、三価クロムが六価のクロム酸に形態変化したためと考えられる。したがって、このような処理土は、セメントなどのアルカリ物質と接触・混合を避けることが望ましい。

③ セレン汚染土に対して、ゲーサイトの不溶化効果が認められた。この処理土は、乾燥による影響は認められなかったが、pH の上昇で再溶出した。

以上のことから、不溶化処理工事に際しては、有害物質の種類、不溶化剤の特性、現場条件などを考慮して設計、施工を行う必要がある。

謝 辞

セレン汚染土の不溶化に関しては、高知大学農学部元当社技術研究所の康 峪梅氏に担当して頂いた。ご協力に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 公害対策技術センター：土壌・地下水対策ハンドブック、(1995)
- 2) 内川、他：廃棄物の有害物質固定機構、PPM, p. 68~83, (1975)
- 3) 阿部：セメント固化法による飛灰処理技術と実際例、PPM, p. 18~31, (1994)
- 4) P. Zhang, P.L. Spark: Kinetic of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface, Environ Sci. Technol., vol. 24, p. 1848~1856, (1990)