

特集 「土壌汚染と対策技術」

六価クロムで汚染された粘性土の洗浄無害化技術の開発

室内基礎試験と現場試験による実証



三浦 俊彦



佐藤 祐司



久保 博



鈴鹿 卓雄

(本社土木技術本部環境技術第二部)

Washing Remediation of Clay Soil Contaminated with Hexavalent Chromium
Laboratory Test and Substantiation by Field Test

Toshihiko Miura Yuji Sato Hiroshi Kubo Takuo Suzuka

Abstract

A soil washing treatment has been developed to remediate hexavalent chromium (Cr) from contaminated clay soil. This treatment comprises desorption and rinse processes. The former elutes Cr from soils by desorbing with washing liquid. The latter rinse Cr remaining in the pore water. The optimum conditions for these processes were investigated by laboratory test. The results show that a neutral salt containing sulfate and a weak alkalinity salt are effective as desorption reagents, and rinsing with water 10 times the volume of liquid mud after desorption in 2 steps is suitable. In the field tests, plants capable of treating about 2m³ of soil per day were used, and the effect of this treatment was validated. The trafficability and re-soluble characteristics of Cr were also investigated when the washing soil was used as a reclamation material. Washing remediation cannot be used to remove Cr existing in insoluble forms, but can decrease the concentration of water-soluble Cr and hexavalent Cr existing in soluble forms.

概 要

六価クロムにより汚染された粘性土(ロ-ム)の浄化を目的として、洗浄・無害化技術の開発を行った。本技術は、土に洗浄液を添加して六価クロムを溶出させ、脱水により分離する脱離工程と、間隙水等に残留した六価クロムを水ですすぐ工程からなる。室内基礎試験により最適な脱離・すすぎ条件を調査した結果、脱離剤は硫酸塩を含む中性塩または弱アルカリ性塩が有効であり、すすぎは脱離工程後の濃縮泥水を10倍量の水で2回に分けてすすぐ方法が適当と判断された。現場試験では、処理能力約2m³/日のプラントを設置し、実汚染土を用いて本技術の浄化効果を実証した。また、洗浄土を埋戻し材として使用する場合の力学特性や六価クロム再溶出の有無を確認した。本技術は、難溶性のクロムを減ずることは難しいが、溶出し易い形態の六価クロム除去には有効であり、環境省告示で定められた溶出量と六価クロム含有量を低減できる。

1. はじめに

重金属汚染土の処理方法は、封じ込めや不溶化処理、分級処理が一般的に行われている。封じ込めや不溶化処理は簡易で手法が確立しているが、土中の重金属量を減ずる方法ではない。このことは、汚染土が依然として残存することや、処分場の新設等の点において、大きな環境負荷につながっている。分級洗浄処理は、汚染土を浄化して埋め戻すことができるが、適用対象が砂質土に限定されることや、分級後の細粒分は処分場へ搬出する必要がある¹⁾。したがって、粘性土でも重金属を除去できる技術の開発と実用化が望まれている。

粘性土の重金属を除去する方法として、従来から強酸や強アルカリによる洗浄が提案されている²⁾が、実用化には至っていない。これらの薬剤は、土中の重金属だけでは

なく他成分にも大きな影響を与えるため、土の性状が変化したり、難溶性重金属を溶解させて、逆に洗浄後の溶出量が増えてしまうといった報告例³⁾もある。また、薬剤が高価であることや、粘性土に洗浄液を入れて泥水状にするため、設備が大規模になること、大量の水処理が必要になること等、実用化には解決すべき課題は多い。

そこで本研究は、重金属のなかで比較的土粒子に吸着されにくい六価クロム⁴⁾を対象として、難溶性のクロムに影響を与えず、溶出可能性の高い六価クロムだけを効率よく粘性土から洗浄除去する新技術の開発に着手した。本技術は、粘性土を洗浄でき、かつ全量を埋め戻すことができる特徴がある。室内基礎試験では、六価クロムを除去し、溶出量が基準値以下にできる薬剤とすすぎ手法を検討した。現場試験では、処理能力が約2m³/日のプラントを現場に設置し、浄化効果の実証を行った。

2. 洗浄無害化技術の概要

2.1 本洗浄技術の原理

本洗浄技術は、脱離工程とすすぎ工程から成る。洗浄の概念をFig. 1に示す。脱離工程は、土粒子間隙水に溶解している六価クロムや、土粒子表面に吸着・結合している六価クロムを脱離液中に溶解させ、脱水して分離水とともに除去する工程である。土粒子構造となっているものや、難溶性化合物の六価クロムは除去の対象とせず、比較的溶出し易いと考えられる六価クロムを除去対象とする。すすぎ工程は、脱離工程における脱水の後、間隙水中に分離水と同濃度で残存している六価クロムを、きれいな水によりすすぎ工程である。

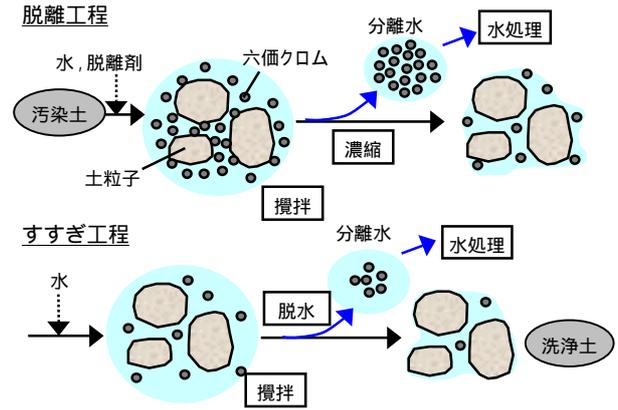


Fig. 1 洗浄の模式図

Scheme of Clay Washing Remediation

2.2 基本フロ -

本洗浄技術の基本的なフロ - をFig. 2に示す。

1) 脱離工程 掘削した汚染土に脱離剤の入った溶液を添加して攪拌し、泥水状態とする。攪拌は2軸ミキサ - 等を使用する。一定時間攪拌した後、反応槽にて凝集剤を添加混合し、シックナ - 等で泥水を凝沈させて濃縮泥水とする。必要に応じてフィルタ - プレス等で脱水して、固液分離する。分離水は、六価クロムを除去した後、再び洗浄液としてリサイクルする。

2) すすぎ工程 脱離工程の濃縮泥水または脱水ケ - キに水を添加して攪拌し、泥水状態とする。攪拌は2軸ミキサ - 等を使用する。一定時間攪拌した後、反応槽にて凝集剤を添加混合し、シックナ - 等で泥水を凝沈させて濃縮泥水とする。フィルタ - プレス等で脱水して固液分離する。分離水は、六価クロムを除去した後、再びすすぎ水としてリサイクルする。脱水後のケ - キの溶出量が環境基準値以下であることを確認する。

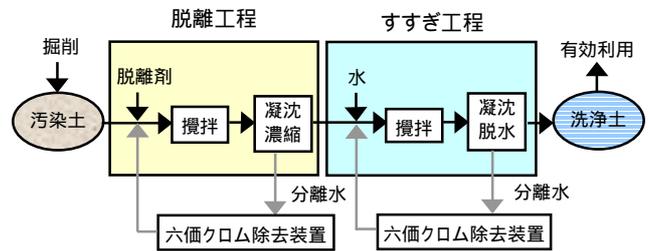


Fig. 2 基本フロ -

Fundamental Procedure

Table 1 本技術の適用範囲

		Characteristics of Clay Washing Remediation		
		本技術	従来技術	
		洗浄無害化	分級洗浄処理	場外処分
対象土	土質	粘性土	砂・礫質土	全般
	汚染物質	重金属など	重金属など	全般
	汚染レベル	比較的低汚染	比較的低汚染	第二溶出量以下
処分場への搬出		なし	分級した細粒土	全量

2.3 適用範囲と特長

本技術の適用範囲をTable 1にまとめる。本技術は他技術に比べて、重金属汚染の粘性土に適用できることが最大の特徴である。ただし、難溶性の重金属は除去できないため、重金属含有量が基準値を大きく上回らず、かつ溶出量が極端に大きくない低レベル汚染土への適用が望ましい。実際には室内トリ - タビリティ - 試験により、洗浄可能かどうかを判断する。また、本技術の特長として、浄化土は有効利用できるので環境負荷が小さい、洗浄液はリサイクルできるので排水量が少ない、攪拌、凝集沈殿、脱水など通常の土木工事のプラントが使用できる、脱離に用いる薬剤は、無毒な中性塩または弱酸、弱アルカリ塩なので、安心かつ環境への悪影響はないといった点が挙げられる。

3. 試験で用いた汚染土

本試験で用いた汚染土は、某現場で掘削し仮置きされている関東ロ - ムである。室内試験で用いたA土と、現場

試験で主に使用したB土の2種類がある。Table 2に物理・化学的性質を示す。なお、クロム含有量は環水管第127号の底質調査法で、六価クロム含有量は環告19号法で行った。両者とも、土のpHは6~7の中性、クロム含有量は約140mg/kgと同程度であった。しかし、六価クロム含有量はA土が8.2mg/kgに対して、B土は28.2mg/kgと約3倍、環告46号の溶出量はA土が0.29mg/Lに対して、B土が0.37mg/Lと約1.3倍の高い値を示した。この差は土中六価クロムの存在形態が異なることが原因と推定される。なお、本試料土の六価クロム含有量は、基準値250mg/kgよりも小さく、溶出量は基準値0.05mg/Lの6~7倍と低レベルの汚染土であった。全クロム溶出量は、両者とも六価クロム溶出量と同程度であった。したがって、溶出するクロムの大部分が六価クロムとして存在していたと判断できる。環告46号の六価クロム溶出量を乾土量当りに換算すると、A土は3.5 mg/kg、B土は4.4mg/kgとなる。これは、脱離工程における六価クロムの目標除去量（不溶化ではなく、除去であることを証明する量）となる。

4. 室内基礎試験

4.1 脱離剤の選定試験

4.1.1 目的

最適な脱離剤の種類と濃度を選定する。選定のために、脱離剤の六価クロム除去力とリサイクル性（繰返し使用しても脱離力が維持できるか）、水処理（本試験では鉄粉による六価クロムの還元・吸着法を利用）への影響を調査した。また、選定された脱離剤について、現場試験で用いたB土への適用性も確認した。

4.1.2 各種脱離剤の六価クロム除去力の比較

1) 試験ケ - ス 脱離剤は、水、硫酸塩を含む中性塩（S剤）、塩素を含む中性塩（L剤）、炭酸塩を含む弱アルカリ塩（C剤）、その他弱アルカリ性のN剤とA剤、リン酸塩を含む弱酸性塩（P剤）と弱酸性のH剤をスクリーニングした。水の液固比は20、40、80の3段階に変えて試験を行い、薬剤を用いたケ - スの液固比は20を一定として、濃度を0.01～0.1mol/Lに変えて試験を行った。

2) 試験方法 A土50g（湿土）に水または脱離剤の入った溶液を添加し、家庭用ミキサ - で7分間攪拌した。泥水状態となった試料に高分子凝集剤を添加して凝沈させ、加圧脱水にて固液分離した。分離水を全量採取し、六価クロム濃度等の測定を行った。固形分の含水比、六価クロム溶出量等の測定を行った。なお、溶出量測定は、湿潤状態のまま（環告13号）で行った。除去量は、分離水中の六価クロム濃度と分離水量から算出した。

3) 結果と考察 結果をTable 3に示す。同表には、除去量が最も大きかったときの脱離剤濃度の結果を示している。六価クロムの目標除去量は、初期溶出量0.29mg/Lから3.5mg/kg乾土と算出した。水の六価クロム除去量は、液固比を変えたいずれのケ - スにおいても、目標除去量よりも小さく、水は除去力不足であった。中性塩のS剤と弱アルカリ性のC、N、A剤、弱酸性P剤の六価クロム除去量は目標除去量よりも大きく、除去が達成された。これは、土粒子に吸着していた六価クロムが、硫酸やリン酸とイオン交換したことや、アルカリによる脱着が原因と考えられる⁵⁾。N剤とA剤は、脱水残さからの溶出量が他に比べて大きく、適当ではないと判断した。したがって、脱離剤はS、C、P剤を選定した。S、C、P剤で除去される六価クロムの量は、六価クロム含有量の54～92%、全クロム含有量の3～5%であった。

4.1.3 絞り込んだ3種脱離剤のリサイクル性調査

1) 試験方法 脱離剤S、C、P剤を用いて、スクリーニング試験と同様にA土の洗浄を行った。分離水の六価クロムと脱離剤の陰イオン濃度等を測定した。分離水を鉄粉処理槽に通過させて、六価クロムを除去した。通過後の液を採取し、六価クロムと脱離剤の濃度、溶解性鉄濃度等を測定した。鉄粉通過液を脱離液として再利用し、上記操作を4回繰り返した。なお、1回目の結果から脱離剤が減少する量を求め、2回目以降の洗浄開始時には脱離剤を初期と同濃度となるように添加・調整した。

Table 2 対象土の物理・化学的性質
Physico-chemical Properties of Soil Samples

項目		単位	A土	B土	
物理的性質	自然含水比	%	98	110	
	土粒子密度	g/cm ³	2.59	2.77	
	粒度分布	> 2mm	%	0	0
		0.075 ~ 2mm	%	15.2	4.7
		0.005 ~ 0.075mm	%	51.4	42.5
		< 0.005mm	%	33.4	52.8
	液性限界	%	117.8		
塑性限界	%	74.7			
塑性指数		43.1			
化学的性質	土のpH		6.8	6.0	
	EC（電気伝導度）	mS/m	11	11	
	Cr含有量	mg/kg	145	135	
	Cr()含有量	mg/kg	8.2	28.2	
	Cr()溶出量（環告13号）	mg/L	0.20	0.31	
	Cr()溶出量（環告46号）	mg/L	0.29	0.37	
	同上（質量比）	mg/kg	3.5	4.4	
	全Cr溶出量	mg/L	0.34	0.40	

Table 3 各種脱離剤による六価クロム除去量
Cr() Quantity Removed by Desorbing Reagents

脱離剤	濃度 mol/L	液固比	分離水			Cr() 脱水残さ溶出			
			pH	EC mS/m	Cr() mg/L	除去量 mg/kg	pH	Cr() mg/L	
水		20	6.6	9.9	0.10	2.0	6.9	0.05	
		40	7.0	6.4	0.06	2.4	7.4	0.03	
		80	6.9	3.9	0.04	3.2	7.4	0.02	
中性	S	0.05	20	6.7	750	0.22	4.4	7.1	0.03
	L	0.05	"	6.7	560	0.05	1.0	6.5	0.02
弱アルカリ	C	0.01	"	8.9	172	0.31	6.2	9.4	0.02
	N	0.02	"	10.2	64	0.38	7.6	10.0	0.25
	A	0.02	"	9.2	31	0.24	4.8	9.2	0.21
弱酸性	P	0.01	"	6.5	69	0.38	7.6	7.0	0.09
	H	0.01	"	3.6	99	<0.01	0	4.0	<0.01

Table 4 脱離剤の濃度変化および水処理(鉄粉)への影響
Change of Desorbing Reagents Concentration
and Their Effect on Water Treatment (Granular Iron)

		単位	S剤	C剤	P剤
洗浄前	pH		5.6	11.2	4.6
	EC	mS/m	730	174	61
	脱離剤の陰イオン濃度	g/L	4.8	0.6	0.95
分離水	pH		6.6	9.0	6.6
	EC	mS/m	695	84	50
	脱離剤の陰イオン濃度	g/L	4.5	0.56	0.29
	Cr()濃度	mg/L	0.21	0.23	0.40
鉄粉通過液	pH		8.3	9.0	7.1
	EC	mS/m	686	79	52
	脱離剤の陰イオン濃度	g/L	4.5	0.56	0.37
	溶解性鉄濃度	mg/L	<0.1	<0.1	4.8
	Cr()濃度	mg/L	<0.01	0.01	<0.01
全Cr濃度	mg/L	<0.01	0.02	<0.01	

2) 結果と考察 Table 4に1回目の脱離における脱離剤の濃度変化等を示す。S剤は、陰イオン濃度の減少量から、1回の脱離で約10%が減少すると考えられた。C剤は、pHは減少したが、陰イオン濃度は変らなかった。これは、C剤のアルカリ成分が土壌に吸着したためと考えられる。C剤の脱離効果は、アルカリに起因するため、1回の洗浄ごとに初期と同量(0.01mol/L)の添加が必要と判断した。P剤は陰イオン濃度が60%減少した。これはリン酸イオンの土粒子への特異吸着が原因と考えられる⁹⁾。また、P剤を含む脱離液を鉄粉処理した場合、溶解性鉄が4.8mg/L検出されたことから、P剤の鉄粉への悪影響が予想された。したがって、水処理に鉄粉を用いる場合は、P剤の使用を避け、S剤とC剤を脱離剤として用いることが適当と判断した。Fig. 3にS剤とC剤の5回リサイクル試験の結果を示す。両者ともに、リサイクル利用しても六価クロムの脱離量には影響せず、問題なく使用できた。

4.1.4 選定された2種脱離剤のB土への適用性

1) 試験方法 4.1.2試験と同じ。
 2) 結果と考察 Table 5に結果を示す。同表には、比較のためA土を用いた結果も併せて示す。なお、B土の六価クロム目標除去量は、溶出量0.37mg/Lから4.4mg/kg乾土と算出した。六価クロム除去量は、水洗浄では目標に達しなかったが、S剤とC剤を用いると、目標値を上回ることができ、B土へ適用できることが確認された。B土はA土に比べて高い除去量を示したが、これはB土の六価クロム含有量が高かったことによると考えられる。なお、SとC剤によって除去できた六価クロム量は、六価クロム含有量の50~57%、全クロム含有量の10~12%であった。B土の脱離処理後の溶出量は環境基準値0.05mg/Lを超えており、後のすすぎ工程の重要性が示唆された。

4.2 2つのすすぎ方式の特性試験

4.2.1 目的

すすぎ方式は、脱離工程後の脱水ケ-キをすすぐ方式(ケ-キすすぎ)と、濃縮泥水をすすぐ方式(泥水すすぎ)の2種類で、それぞれの洗浄土の溶出量低減効果と浄化に必要なすすぎ水量を調べた。それぞれのフロ-をFig. 4に示す。ケ-キすすぎは、すすぎ水量が少量ですが、脱水を2回行う必要がある。一方、泥水すすぎは、すすぎの水量が多くなるが、脱水は1回ですむ特徴がある。

4.2.2 ケ-キすすぎ試験

1) 試験ケ-ス Table 6に試験ケ-スを示す。なお、同表には液固比(乾土量に対する全水量の比)と間隙水の希釈倍率(ケ-キに残存していた水分量に対するすすぎ水量の比)も併せて示す。B土をS剤とC剤で脱離させた後のケ-キ(含水比約100%)をすすぎ対象とした。すすぎには水を使用し、添加量はケ-キの湿潤体積に対して30~100倍とした(以降、すすぎ倍率と呼ぶ)。

2) 試験方法 脱離工程後の脱水ケ-キにすすぎ用の水を一定量添加し、家庭用ミキサ-で7分間攪拌した。泥水状態の試料に高分子凝集剤を添加した後、加圧脱水に

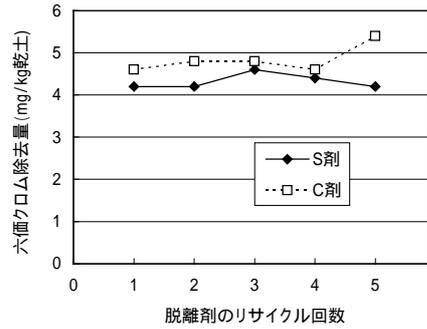


Fig. 3 SとC剤をリサイクル使用した際の六価クロム除去量
Removal Quantity of Hexavalent Chromium Using Recycled S and C Reagents

Table 5 S剤とC剤によるB土からの六価クロム除去量
Cr() Quantity Removed by S and C Reagents from B Soil

土	脱離剤	液固比	分離水			Cr() 除去量 mg/kg	脱水残さ溶出	
			pH	EC mS/m	Cr() mg/L		pH	Cr() mg/L
A	水	20	6.6	9.9	0.10	2.0	6.9	0.05
B	"	"	6.0	9.8	0.21	4.4	6.0	0.14
A	S	"	6.7	750	0.22	4.4	7.1	0.03
B	"	"	6.3	746	0.73	14.0	6.3	0.20
A	C	"	8.9	92	0.31	6.1	9.4	<0.01
B	"	"	7.9	128	0.84	16.0	8.0	0.16

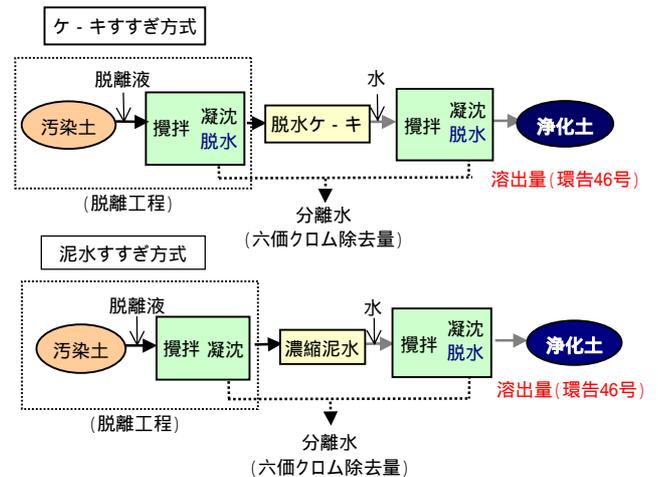


Fig. 4すすぎ方式のフロ-
Scheme of Rinsing

Table 6 ケ-キすすぎの試験ケ-ス
Experimental Cases of Rinsing Soil Cake

脱離剤	脱離条件	ケ-キすすぎ条件			
		液固比	液種	すすぎ倍率 添加水量 ケ-キ体積	液固比 全水量 乾土量
S剤	20	水	30	43	43
	"	"	50	70	70
	"	"	100	139	139
C剤	20	水	30	43	43
	"	"	50	70	70
	"	"	100	139	139

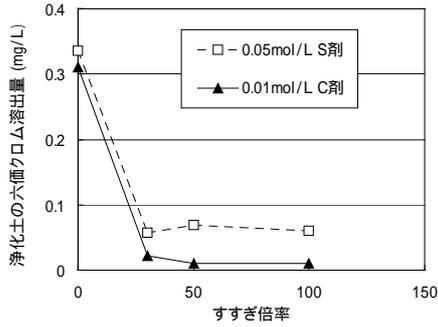


Fig. 5 すすぎ倍率と六価クロム溶出量 (ケ - キすすぎ)
Relation of Water-soluble Cr() quantity and Dilution Rate of Rinsing Soil Cake

て固液分離を行った。 脱水残さのpH, 六価クロム溶出量 (環告46号) 等の測定を行った。

3) 結果と考察 Fig. 5にケ - キすすぎ倍率と六価クロム溶出量の関係を示す。S剤洗浄土の六価クロム溶出量は, すすぎ無しに比べて, すすぎ有りのケ - スでは約5分の1に減少したが, 僅かに環境基準値を上回る結果となった。一方, C剤洗浄土の六価クロム溶出量は, すすぎにより10分の1に減少し, 基準値以下となった。したがって, ケ - キすすぎ方式では, C剤洗浄のすすぎ倍率30以上で浄化が達成できることがわかった。

4.2.3 泥水すすぎ試験

1) 試験ケ - ス Table 7に試験ケ - スを示す。B土をS剤とC剤で脱離させた後の濃縮泥水(比重1.12~1.13)を用いた。すすぎには水を使用し, 添加量は泥水の体積に対して50~150倍(すすぎ倍率)とした。また, 同じすすぎ倍率で使用水量を減らすために, 少量のすすぎを2回繰り返す試験(すすぎ倍率10倍を2回)も行った。

2) 試験方法 脱離工程後の濃縮泥水にすすぎ用の水を一定量添加し, 30分間攪拌した。攪拌後, 高分子凝集剤を添加して凝沈を行った。2回すすぎを行う場合は, 濃縮泥水を取り出した後, とを繰り返した。凝沈した濃縮泥水を加圧脱水して固液分離した。脱水残さのpH, 六価クロム溶出量(環告46号)等の測定を行った。

3) 結果と考察 Fig. 5に泥水すすぎの間隙水希釈倍率と六価クロム溶出量の関係を示す。S剤とC剤ともに, 洗浄土の六価クロム溶出量は, すすぎ倍率の増加とともに減少し, すすぎ倍率100以上で環境基準値以下になった。また, すすぎを2回に分けて行ったケ - スは, 同じ希釈倍率で1回すすぎした場合に比べて, 同程度の溶出量を示した。このことから, すすぎを2回に分けても同程度の効果が認めると判断された。

5. 現場実証試験

5.1 洗浄無害化試験

1) 目的 実規模のプラントを用いて, 室内試験で選定された脱離剤およびすすぎ方式の洗浄効果を検証するとともに, 六価クロムの収支を調べる。

Table 7 泥水すすぎの試験ケ - ス

Experimental Cases of Rinsing Liquid Mud

脱離剤	脱離条件		泥水すすぎ条件		
	液固比	液種	すすぎ倍率 添加水量 泥水体積	液固比 全水量 乾土量	間隙水希釈倍率 全水量 間隙水量
S剤	20	水	0	0	0
	"	"	50	244	55
	"	"	100	483	110
	"	"	150	723	164
	"	"	100 (2回)	113 (2回)	134 (2回)
C剤	20	水	0	0	0
	"	"	20	109	23
	"	"	50	264	55
	"	"	100	523	109
	"	"	150	783	163
	"	"	25 (2回)	57 (2回)	41 (2回)
	"	"	49 (2回)	77 (2回)	73 (2回)
	"	"	100 (2回)	109 (2回)	139 (2回)

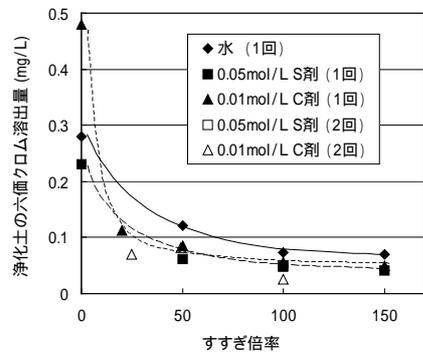


Fig. 6 すすぎ倍率と六価クロム溶出量 (泥水すすぎ)
Relation of Water-soluble Cr() quantity and Dilution Rate of Rinsing Liquid Mud

Table 8 現場プラント運転管理条件
Operation and Control Conditions of Field Plant

工程	装置	運転管理条件	
脱離	2軸ミキサ - 循環ポンプ	液固比	2~5
		攪拌時間	30分
	水中ミキサ - (アンダ - タンク内)	液固比	約20
		攪拌時間	30~90分
すすぎ	水中ミキサ - (アンダ - タンク内)	液固比	151~182
		攪拌時間	約30分
凝集	凝集反応槽	反応時間	10~20分
沈殿	シクナ -	水面積負荷	2.1~4.7m/h
		濃縮泥水比重	1.05~1.11
		分離水の濁度	20ppm以下
脱水	フィルタ - プレス	圧力	4kgf/cm ²
		脱水時間	45~90分
水処理	六価クロム除去槽 (鉄粉と砂の混合層)	処理速度	3.5~15m ³ /h
		鉄粉層体積	6m ³

2) 対象土 B土を約20m³使用した。使用前には, 油圧シヨベルでよく攪拌混合し, 均一な土とした。

3) 実証プラントと処理フロ - Fig. 7と8に泥水すすぎとケ - キすすぎのプラントを示す。また, Table 8にプラント運転管理条件を示す。処理フロ - は次の通りである。

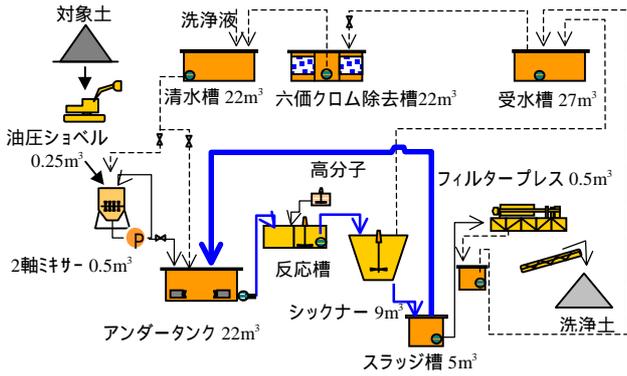


Fig. 7 泥水すすぎのプラントフロ -
Plant Scheme of Rinsing Liquid Mud

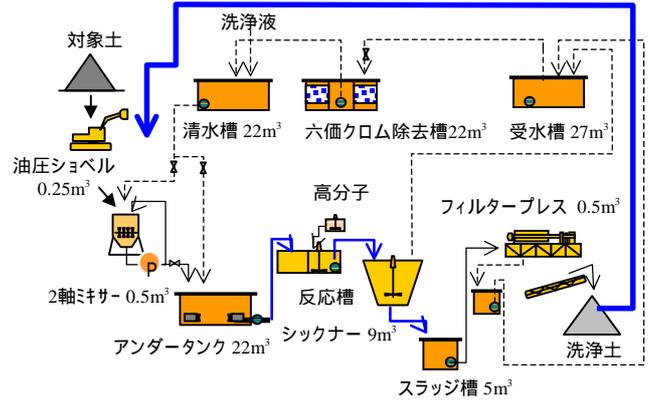


Fig. 8 ケ - キすすぎのプラントフロ -
Plant Scheme of Rinsing Soil Cake

泥水すすぎ： 2軸ミキサ - に対象土約250kgと脱離液（液固比2～5）を添加して10分攪拌した後、循環ポンプによる攪拌を20分間行った。攪拌後の泥水をアンダータンクに送り、液固比が約20になるように脱離液を追加し、30～90分水中ミキサ - で攪拌した。Photo 1と2に2軸ミキサ - と水中ミキサ - による攪拌の様子を示す。泥水を反応槽に送り、高分子凝集剤を添加混合してシクナー - で凝沈させた。濃縮泥水は、すすぎのため再度アンダータンクに送り、所定量のすすぎ水を添加して、水中ミキサ - で約30分攪拌した。攪拌後に とを繰り返し、凝集剤を添加混合してシクナー - で凝沈させた。濃縮泥水をフィルタ - プレスで脱水し、洗浄土とした。

ケ - キすすぎ： , , は泥水すすぎと同じ。濃縮泥水をフィルタ - プレスで脱水した。No.1, 4, 7のすすぎなしのケ - スは、ここで終了。すすぎ有りのケ - スは、再び脱水ケ - キをミキサ - へ投入し、すすぎ水を添加して ~ と同じ操作を行った。なお、脱離とすすぎ工程の分離水は、鉄粉を利用した処理槽で六価クロムを除去した後、脱離液やすすぎ液として再利用した。本試験中の主な分析項目は、分離水中の六価クロム濃度、pH、EC、洗浄土の含水比、六価クロム溶出量（環告13号と46号）、六価クロム含有量（環告19号）等である。なお、試験工事の実施にあたっては、大宮土木事務所の加古藤所長、本社土木技術本部環境技術第二部の辻部長、黒岩グループ長の協力・指導をいただいた。

4) 試験ケ - ス Table 9に試験ケ - スを示す。実際には、多くのケ - スを実施したが、洗浄効果を比較しやすい一部のケ - スを抜粋している。脱離剤は、水とS剤、C剤を使用し、液固比は約20とした。すすぎは、すすぎ倍率約100を2回に分けてすすぐ（10倍すすぎを2回）泥水すすぎと、すすぎ倍率約100のケ - キすすぎを行った。

5) 結果と考察 Table 10に洗浄結果を示す。なお、表中の六価クロム除去量は、脱離とすすぎ両工程の分離水量とその六価クロム濃度から算出した。浄化が達成されるためには、六価クロム除去量が目標値（本試験では初期溶出量4.4mg/kg）を上回ることで、洗浄土の溶出量が環境基準値以下になることが必要である。以下この2点に



Photo 1 2軸ミキサ - による攪拌の様子
Agitating by Two Shaft Mixer



Photo 2 水中ミキサ - による攪拌の様子
Agitating by Underwater Mixer

Table 9 現場試験のケ - ス
Experimental Cases of Field Tests

No.	脱離工程		すすぎ工程			
	脱離剤	液固比	すすぎ方式	すすぎ倍率 添加水量 泥水体積	液固比 全水量 乾土量	間隙水の 希釈倍率 全水量 間隙水量
1	水	25.5	なし			
2		22.8	泥水(2回)	86	182	90
3		22.5	ケ - キ	73	170	125
4	0.05mol/L S剤	21.7	なし			
5		22.9	泥水(2回)	85	174	91
6		21.7	ケ - キ	73	165	129
7	0.01mol/L C剤	22.8	なし			
8		28.3	泥水(2回)	77	151	93
9		22.8	ケ - キ	72	154	134

着目して結果を評価する。水洗浄したケ - スの六価クロム除去量は、すすぎの有無に関らず、目標除去量よりも

高かった。すすぎ無し (No.1) のケ - スにおいて、室内試験とは異なり目標除去量に達したのは、現場試験の洗浄時間が長いことが原因と思われる。No.2でとくに高い除去量を示したが、これは試験の終期に行ったため、他ケ - スで使用した脱離剤がすすぎ水に混入したためである。水洗浄の六価クロム溶出量は、すすぎの有無に関らず、環境基準を上回り浄化が達成されなかった。S剤とC剤で洗浄したケ - スの六価クロム除去量は、水洗浄よりも大きく、目標除去量を上回った。六価クロム溶出量は、S剤では環境基準を超えてしまったのに対し、C剤ではすすぎ有りのケ - スで環境基準値をクリアできた。したがって、除去量と溶出量の両条件を満足するC剤脱離・すすぎ方法が洗浄方法として適当であると結論づけられた。

六価クロム除去量と洗浄土の溶出量 (環告46号)、含有量 (環告19号) の関係をFig. 9に示す。同図の横棒は、これらの値を単位乾土量当りに換算して、合計した値である。環告19号含有量は、環告46号溶出量として評価される六価クロムを含むため、同図の白と黒部分の合計で表した。水洗浄は、すすぎなしのケ - スで含有量が約15mg/kgに減少し、すすぎで更に約4mg/kgまで減少した。含有量の減少とともに除去量は増加しており、洗浄により六価クロムが除去されたことを示している。SとC剤で洗浄したケ - スは、水よりも除去量が大きく、含有量が小さい結果を示した。このことは、S剤とC剤の脱離力が強く、洗浄除去が進行したことを示す。溶出量が基準値以下に達したのはNo.8と9のみであったが、含有量はどのケ - スにおいても減少しており、本洗浄技術は六価クロム含有量の減少に大きく寄与することがわかった。最も洗浄効果が高かったNo.8では、含有量は洗浄前の1/10以下である2mg/kgに、溶出量は0.5mg/kgまで減少した。なお、洗浄した全ケ - スにおいて、除去量と含有量の合計が洗浄前に比べて小さかったが、これは洗浄過程で六価クロムの一部が形態変化したことや、測定誤差によるものと思われる。

5.2 洗浄土の埋戻し試験

- 1) 目的 現場試験の洗浄土を埋戻し材として有効利用する場合の地盤強度 (トラフィカビリティ) の調査と、長期屋外暴露による六価クロムの再溶出を調査する。
- 2) 対象土 六価クロム溶出量が基準値以下となった洗浄土 (No.8, 9等) を用いた。なお、洗浄土のみでは地盤強度の確保が困難なことが予想されたため、現場の砂質土 (非汚染) と混合して埋め戻す試験も行った。Table 11 に洗浄土と砂質土の物理化学的性質を示す。
- 3) 試験ケ - スと方法 Table 12 に試験ケ - スを示す。Photo 3 に埋戻しの状況 (盛土) を示す。洗浄土と砂質土の混合割合は、湿潤重量比で30/70, 50/50, 100/0の3ケ - スとした。方法は次の通りである。洗浄土を油圧シヨベルにより2~5cmに解砕した。解砕した洗浄土に所定量の砂質土を添加し、油圧シヨベルにより十分に混合した。混合土を高さ35cmに敷き均した後、口 - ラ - で

Table 10 現場試験の結果

Results of Field Tests

No.	脱離剤	すすぎ方式	洗浄によるCr()除去量 (mg/kg)	洗浄土の溶出量		浄化の評価
				環告13号 (mg/L)	環告46号 (mg/L)	
1	水	なし	5.6	0.31	0.37	×
2		泥水(2回)	17.0	0.06	0.11	×
3		ケ - キ	10.3	0.04	0.07	×
4	0.05mol/L S剤	なし	13.6	0.13	0.23	×
5		泥水(2回)	17.7	0.04	0.11	×
6		ケ - キ	17.3	0.03	0.07	×
7	0.01mol/L C剤	なし	15.9	0.26	0.48	×
8		泥水(2回)	15.4	0.02	0.04	
9		ケ - キ	17.6	0.02	0.04	

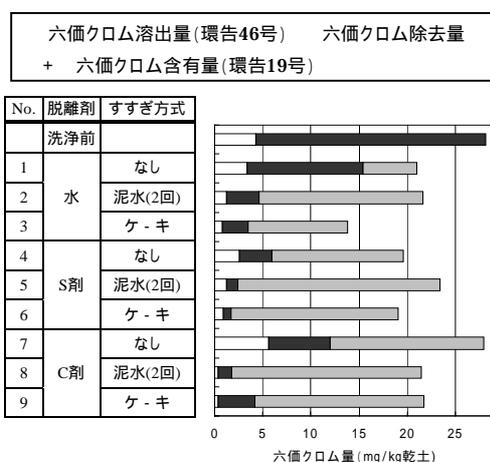


Fig. 9 六価クロム除去量と洗浄土の溶出量、含有量 Removal Quantity by Washing and Water-soluble Cr() and Cr() Content in Washing Soils

Table 11 洗浄土と現場砂質土の性質 Physico-chemical Properties of Washing Soil and Sand Soil in The Field

	項目	単位	洗浄土	砂質土	
物理性	自然含水比	%	123	12	
	土粒子密度	g/cm ³	2.85	2.80	
	粒度分布	> 2mm	%	0	6.2
		0.075 ~ 2mm	%	5.5	91.5
		0.005 ~ 0.075mm	%	52.8	2.3
		< 0.005mm	%	41.7	
	液性限界	%	177.3	NP	
塑性限界	%	107.6	NP		
塑性指数		69.7	NP		
化学性	強熱減量	%	13.8	1.4	
	pH		6.3	7.1	
	Cr()溶出量 (環告46号)	mg/L	0.04	< 0.01	

Table 12 埋戻し試験のケ - ス

Cases of Reclamation Experiment

No.	洗浄土/砂質土 (湿潤重量比)	盛土形状 (長さ×幅×高さ)	強度試験の期間	再溶出試験の期間
10	30/70	2.5m × 2.5m × 0.3m	0 ~ 28日	0 ~ 84日
11	50/50	2.5m × 2.5m × 0.3m		
12	100/0	1m × 1m × 0.3m		

転圧した。転圧直後と2週間、4週間後に、現地でコ - ン貫入試験を行いコ - ン指数を測定した。また、同時に盛土から土を採取して、六価クロム溶出量を測定した。なお、溶出量のみ84日後も土を採取して測定を行った。

4) 結果と考察 Fig. 10に暴露期間とコ - ン指数の関係を示す。いずれのケ - スについても、コ - ン指数は、埋戻し直後ではダンプトラックの走行が可能とされる1200kN/m²よりも小さかった。しかし、暴露期間が増加するにつれて増加し、洗浄土の混合率50%以下で、14日以降には1200kN/m²を上回った。したがって、強度の確保には、砂質土を50%以上添加する必要があると判断できた。暴露期間とともに強度が増加したのは、雨による水締め効果と思われる。Fig. 11に暴露期間と六価クロム溶出量の関係を示す。埋戻し直後の六価クロム溶出量は、洗浄土の混合率30、50、100%でそれぞれ0.015、0.02、0.04mg/Lであり、砂質土の混合割合が多いほど低い値を示した。また、いずれのケ - スにおいても、暴露期間が増加しても溶出量の増大はみられず、本試験の範囲内では再溶出の懸念はないと判断できる。

6. まとめ

六価クロムにより汚染された粘性土を対象として、室内基礎試験と現場実証試験を行い、以下の結論に達した。

- 1) 本洗浄無害化技術は、「無害で希薄な脱離剤の添加・攪拌による脱離工程」と「十分な水を用いたすすぎ工程」から構成される、実用的な浄化技術である。
- 2) 脱離剤は、炭酸塩を含む弱アルカリ塩が適当であった。また、水処理（鉄粉処理）への悪影響はなく、洗浄時に消費される量を補充することで、脱離液の循環利用が可能であった。
- 3) すすぎは、脱離工程後の濃縮泥水を10倍量の水で2回に分けてすすぐ方法、または脱水ケ - キを湿潤土量の100倍の水ですすぎ方法が適当であった。
- 4) 本技術は、溶出しやすい六価クロムの大部分（環告19号の六価クロム含有量）を除去でき、洗浄土は土壤環境基準（環告46号）を満足することを実証した。
- 5) 洗浄土を埋戻し材として用いる場合、砂質土を50%以上混合することで、ダンプトラック走行に必要な強度を確保できた。また、約3ヶ月間屋外暴露をしても、六価クロムの再溶出はないことを確認した。

本実証試験は、六価クロム汚染土が対象であったが、今後は他の重金属への適用拡大を検討する予定である。

謝辞

本研究は、環境省公募技術（平成14年低コスト低負荷型土壤汚染調査対策技術実証試験）に採択され、実施したものである。環境省の担当者や検討委員各位のご指導に謝意を表します。



Photo 3 埋戻し（盛土）の状況
Appearance of Reclamation in the Field

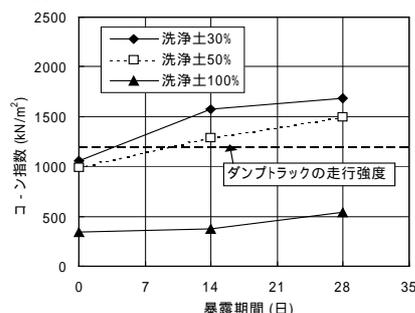


Fig. 10 暴露期間とコ - ン指数の関係
Relation of Exposure Time and Cone Index

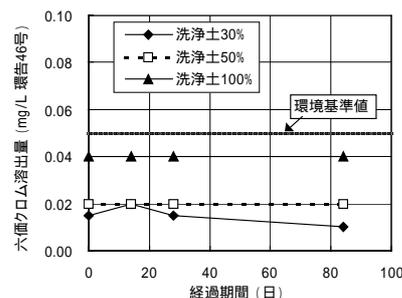


Fig. 11 暴露期間と六価クロム溶出量の関係
Relation of Exposure Time and Water-soluble Cr(VI)

参考文献

- 1) 斎藤章：重金属汚染土壌の洗浄処理システム，産業機械，No.601，pp.47～49，（2000）
- 2) Riyad J. Abumaizer, Edward H. Smith：Heavy metal contaminants removal by soil washing，Journal of Hazardous Materials，Vol.70，pp.71～86，（1999）
- 3) B. J. W. Tuin, M. Tels：Distribution of six heavy metals in contaminated clay soils before and after extractive cleaning, Environmental Technology, Vol.11, pp.935-948, (1990)
- 4) 佐藤靖彦，阪本廣行他：CEC試験用カラムを用いた土の重金属吸着試験，第35回地盤工学研究発表会講演集，pp.2579-2580, (2000)
- 5) Y. M. Tzou, Y. R. Chen, M. K. Wang：Chromate sorption by acidic and alkaline soils, J. Environ. Sci. Health, A33, 1607-1630, (1998)