

鉄粉を利用した六価クロム汚染土の洗浄無害化技術の開発

三浦俊彦 佐藤祐司
新村亮 久保博
(本社土木技術本部環境技術第一部)

Washing Remediation of Soil Contaminated With Hexavalent Chromium Using Iron Powder

Toshihiko Miura Yuji Sato
Akira Shimmura Hiroshi Kubo

Abstract

Soil washing using iron powder has been developed to remediate hexavalent Chromium (Cr) from contaminated soil. This treatment comprises desorption, iron powder reaction and dehydration processes. Compared with the previous method, the washing plant can be simplified because it uses less water, and water treatment process can be omitted. Laboratory tests show that the iron powder reaction proceeds under the condition that the added solution has weak acidity and four levels of contaminated soils can be washed. In a large-scale washing test, iron powder that has adsorbed Cr can be collected by a magnetic separator and the water-soluble hexavalent Cr content of washing soil can be reduced to the environmental standard and the content can be removed to 1mg/kg.

概要

六価クロムで汚染された粘性土の浄化を目的として、鉄粉を用いた洗浄無害化技術を開発した。本技術は、脱離液を添加して土粒子から六価クロムを剥がす「脱離工程」と、脱離液中の六価クロムを鉄粉に吸着させて、鉄粉を回収する「鉄粉反応工程」、脱離液と土を固液分離する「脱水工程」から成る。従来の洗浄方法と比べて使用水量が少なく、水処理工程を省けるため、プラントの簡略化が可能である。室内試験により、鉄粉の反応は鉄粉添加前の溶液が弱酸性であると効率が良く、汚染レベルが異なる4種類の実汚染土を洗浄無害化できることを確認した。実証試験では、実汚染土を用いた洗浄試験を行い、クロムを吸着した鉄粉は磁選機で回収できることや、洗浄土の六価クロム溶出量は土壤環境基準を達成し、含有量も1mg/kg以下まで浄化できることを実証した。

1. まえがき

重金属で汚染された地盤から汚染物質を除去する方法には、掘削除去と洗浄処理がある。近年、セメント工場が安価に汚染土を受入れるようになったため、掘削除去してセメント工場へ搬出する事例が多くなっている。この方法は、特別な技術を必要とせず、短期間で処理ができる利点がある。しかし一方で、汚染土搬出による周辺環境への影響から、汚染土を現場内で洗浄し、汚染物質を回収したいといった要望もある。

洗浄処理には、一般に分級洗浄処理が広く行われている。この方法は、湿式分級によりきれいな砂と汚染物質を多く含んだ細粒分に分ける方法である。実積の多い方法であるが、砂質土しか適用できないことや、大量の水を使用し、その水処理工程が必要であるため、工程が複雑でプラント費が高いといった欠点がある。

そこで筆者らは、水に溶解しやすい性質を持ち、比較的洗浄しやすいと考えられる六価クロムを対象に、できるだけ簡易で、かつ砂質土だけではなく粘性土も全量洗浄可能

とすることを目的として、鉄粉を用いた新しい洗浄手法（以下、鉄粉洗浄と呼ぶ）の開発に着手した。鉄粉は、六価クロムを三価クロムへと還元させ、三価クロムを鉄粉表面へ吸着させる性質がある¹⁾。鉄粉洗浄は、その性質を利用したもので、土粒子から六価クロムを剥がす「脱離工程」と、脱離した六価クロムを鉄粉に吸着させて回収する「鉄粉反応工程」、浄化された泥水を脱水する「脱水工程」から構成される。これにより洗浄に使用する水量を減らし、水処理工程も省くことが可能となる。本報告は、鉄粉の六価クロム除去における基礎特性調査と、実汚染土を用いた実証試験を行ったので、その結果を述べる。

2. 鉄粉洗浄処理の概要

2.1 鉄粉洗浄の原理

鉄粉洗浄の概要をFig. 1に示す。鉄粉洗浄は、脱離と鉄粉反応、脱水の3工程から成る。脱離工程は、特殊な脱離液を用いて、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

溶解させる工程である。脱離液は、前報²⁾の結果から、アルカリ系の薬剤が適当であることがわかっている。鉄粉反応工程は、特殊な鉄粉を添加して、脱離液中に溶解した六価クロムを鉄粉表面へ吸着させて除去する工程である。鉄粉は、還元作用により六価クロムを三価クロムへと変化させると同時に、鉄粉表面の酸化・腐食により発生する酸化・水酸化鉄と三価クロムが共沈して、鉄粉表面に強く吸着保持する作用を持つ。なお、この反応は後述するように、pH5付近で効率よく進むため、必要に応じて鉄粉添加前に中和処理が必要となる。クロムを吸着した鉄粉は、磁選機や比重分離機等を用いて回収する。脱水工程は、鉄粉と六価クロムが除去された泥水を、フィルタ - プレス等で脱水し、浄化土を得る工程である。

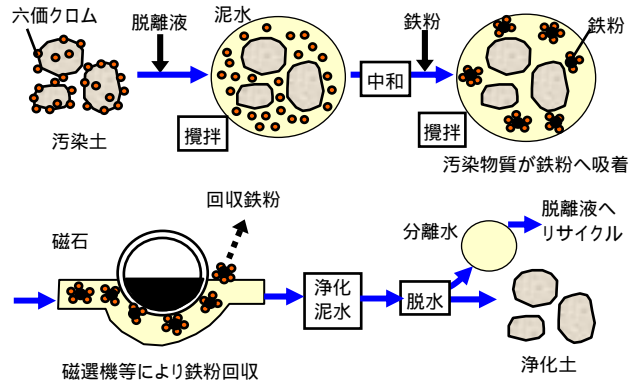


Fig. 1 鉄粉洗浄の概要
Scheme of Washing Remediation Using Iron Powder

2.2 鉄粉洗浄の基本フロ -

鉄粉洗浄の基本的な施工フロ - は以下の通りである。

- 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、液固比4程度の泥水状態とする。一定時間攪拌して、脱離液中に六価クロムを溶解させる。
- 2) 鉄粉反応工程 鉄粉が反応しやすい弱酸性～中性に脱離液を中和する。泥水に鉄粉を添加し、一定時間攪拌する。攪拌後、泥水中の鉄粉を磁力選鉱機等で回収する。
- 3) 脱水工程 泥水をフィルタ - プレス等で脱水して固液分離する。脱水に時間がかかる場合は、凝集剤を添加する。分離水は、再び脱離液としてリサイクルする。脱水後のケ - キの溶出量が土壌環境基準値(0.05mg/L)以下であることを確認する。

3. 室内基礎試験

3.1 鉄粉反応におけるpHの影響

3.1.1 目的 溶液中の六価クロムを対象として、鉄粉反応に最適なpHを調べる。

3.1.2 試験ケースと方法 脱塩水または前報¹⁾で使用したアルカリ系の脱離液に六価クロムを添加し、5mg/Lの六価クロム汚染水を作成した。六価クロム汚染水に、硫酸または水酸化ナトリウムを適量添加して、pHが5～9となるように調整した。上記の溶液100mLに鉄粉10gを添加し、振とう攪拌を行った。攪拌開始から10, 30, 60, 180分後に溶液を採取し、0.45μmのフィルタ - ーでろ過した。ろ液のpHと六価クロム濃度、全クロム濃度を測定した。

3.1.3 結果と考察 Fig. 2に鉄粉添加後の六価クロム濃度を示す。なお、全クロム濃度は、六価クロム濃度とほぼ同じであった。初期pHが5の溶液の六価クロム濃度は、鉄粉反応時間とともに減少し、約60分後に定量下限値以下まで減少した。pHが7と9の溶液の六価クロム濃度は、鉄粉添加により減少したが、pH5の溶液に比べて減少量が小さく、180分後でも2.5～3mg/Lであった。したがって、鉄粉反応には、pH5程度の弱酸が適していると考えられた。初期pHが5で脱離液を用いた場合の六価クロム濃度は、脱塩

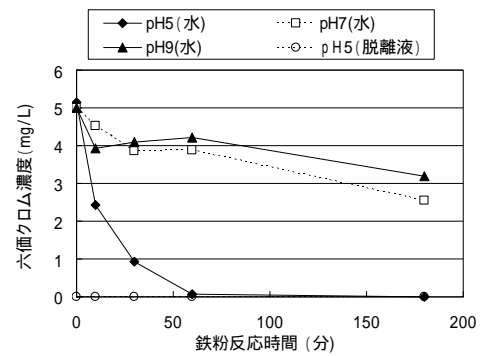


Fig. 2 鉄粉添加にともなう六価クロム濃度の変化
Changes of Cr() Concentration by Iron Powder

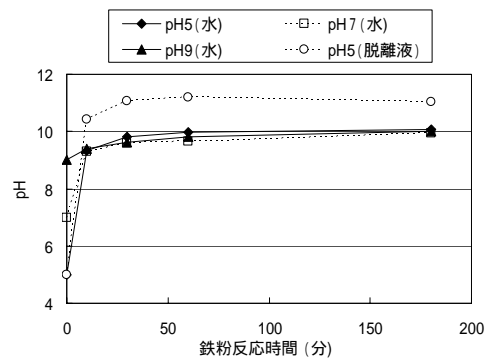


Fig. 3 鉄粉添加にともなうpHの変化
Changes of pH by Iron Powder

水で作成した同じpHの溶液よりも早く低減する傾向にあった。これは、脱離液に含まれている塩が、鉄粉の還元反応を促進したためと考えられる。Fig. 3に鉄粉添加後のpH変化を示す。溶液のpHは、いずれのケ - スにおいても鉄粉添加とともに上昇し、10分後は9.5～11の範囲で一定となった。これは、鉄粉により水が一部還元分解されて、少量の水素ガスを発生し、水酸化物イオンが残存したためと考えられる。脱離液を用いたケースのpHは約11を示し、他のケ - スに比べて高い値を示したが、これは鉄粉反応が促進されたためと考えられる。

3.2 六価クロム汚染土の洗浄試験

3.2.1 目的 4種類の六価クロムの実汚染土を用いて、鉄粉洗浄の効果を確認するとともに、浄化に必要な鉄粉添加量と反応時間等の基礎条件を調べる。

3.2.2 試料土 試料土の六価クロム溶出量（環告46号）と六価クロム含有量（環告19号）をTable 1に示す。いずれの試料土も粘性土で、溶出量は環境基準値（0.05mg/L）を超えていたが、含有量は基準値（250mg/kg）以下であった。A土とB土は溶出量と含有量ともに低かった。C土は溶出量が0.94mg/Lと高かったが含有量が低い土で、D土は含有量が70.1mg/kgと高い汚染土であった。pHは6~7の中性であった。

3.2.3 試験ケ - スと方法 試験条件をTable 2に示す。

試料土100gに液固比6の脱離液を添加し、ミキサ - で3分間攪拌して泥水とした。泥水に硫酸を添加し、pHを5に中和した。泥水に鉄粉を乾土当り0~2%添加し、鉄粉が底に沈殿しないように一定時間攪拌振とうした。振とう後、磁石により鉄粉を回収し、回収した鉄粉の乾燥重量を測定した。また、回収鉄粉を1N塩酸で2時間抽出して、鉄粉に吸着したクロム量の分析を行った。泥水を0.45 μmのフィルタ - で固液分離した。分離した間隙水のpH、EC、六価クロム濃度を測定した。また固形分については、環告46号法の六価クロム溶出量と環告19号の六価クロム含有量を測定した。

3.2.4 結果と考察

1) 鉄粉洗浄による浄化効果 結果の抜粋をTable 2に示す。Fig. 4に、各試料土に鉄粉1%を添加した場合の、間隙水の六価クロム濃度の変化を示す（D土のみ2%の場合も示す）。いずれの試料土においても、間隙水の六価クロム濃度は鉄粉反応時間とともに減少した。したがって、鉄粉により間隙水の六価クロムが除去されることが確認できた。A、B、C土の六価クロム濃度は、鉄粉添加後30分で環境基準値（0.05mg/L）が達成されたが、D土の六価クロム濃度は、鉄粉添加量1%では180分後でも基準値に達せず、鉄粉添加量2%で基準値以下となった。間隙水のpHは、鉄粉添加の前後とも6~7の範囲で一定であった。鉄粉添加後の溶液がアルカリ性となった前述の水系試験の結果とは異なるが、これは土のpH緩衝力が影響したためと思われる。

Fig. 5に、試料土と洗浄土の六価クロム溶出量と含有量の関係を示す。洗浄土の六価クロム溶出量と含有量は、いずれの試料土においても、鉄粉添加量と反応時間の増加とともに減少し、環境基準値以下を達成できた。したがって、鉄粉洗浄により六価クロム汚染土が浄化できることが確認できた。六価クロム溶出量と含有量の間には、正比例の関係があり、溶出量が環境基準値まで減少したときは、含有量は3mg/kg以下となった。

2) 浄化に必要な鉄粉量と反応時間 浄化に必要な鉄粉量、反応時間と六価クロム含有量の関係をFig. 6に示す。なお、ここでの浄化とは、洗浄後の六価クロム溶出量が土壌環境基準値以下になることを示す。浄化に必要な鉄粉量と反応時間は、六価クロム含有量が高い土ほど多い傾向を示した。

Table 1 室内試験で用いた試料土の性状
Physico-chemical Properties of Soil Samples

試料土	含水比 (%)	pH	EC (mS/m)	Cr(Ⅵ) 溶出量 (mg/L)	Cr(Ⅵ) 含有量 (mg/kg)
A	110.3	6.3	17	0.36	21.0
B	100.1	6.2	24	0.53	28.3
C	99.4	7.0	28	0.94	32.9
D	47.4	6.1	7.0	0.69	70.1

Table 2 試験の条件と結果
Experimental Cases and Results

試料土	試験条件			間隙水		環告46号		環告19号
	液固比	鉄粉添加量 (%)	鉄粉反応時間 (min)	pH	Cr(Ⅵ) 濃度 (mg/L)	pH	Cr(Ⅵ) 溶出量 (mg/L)	Cr(Ⅵ) 含有量 (mg/kg)
A土	6	0	30	5.8	1.52	6.1	0.46	10.5
		0.5	30	6.0	0.19	6.3	0.07	2.2
		0.5	60	5.7	0.007	5.6	0.013	0.7
		1	30	6.0	0.005	6.1	0.005	0.4
B土	6	0	30	6.6	1.69	6.4	0.45	16.2
		0.5	60	6.5	0.52	6.4	0.14	5.7
		0.5	180	6.6	0.006	6.4	0.012	0.7
		1	60	6.3	<0.005	6.1	0.007	0.5
C土	6	0	30	5.9	2.43	6.4	0.87	20.2
		0.5	120	6.3	0.76	6.5	0.15	7.3
		1	30	6.1	0.83	6.3	0.14	7.6
		1	60	6.4	<0.005	6.5	<0.005	1.0
D土	6	0	30	6.2	4.2	6.1	0.78	48.6
		1	180	7.3	0.81	6.8	0.19	17.5
		2	60	6.6	1.78	6.6	0.48	28.6
		2	180	7.2	0.005	7.0	<0.005	0.3

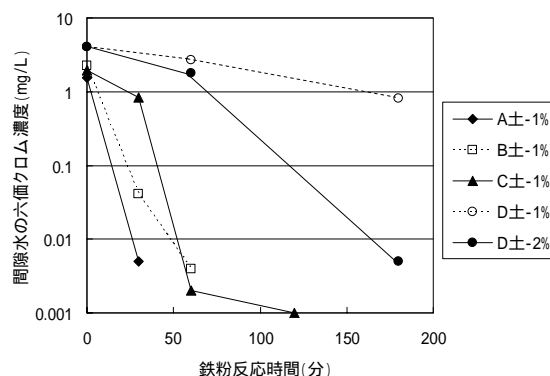


Fig. 4 鉄粉による間隙水の六価クロム濃度の変化
Changes of Cr(Ⅵ) Content of Pore Water

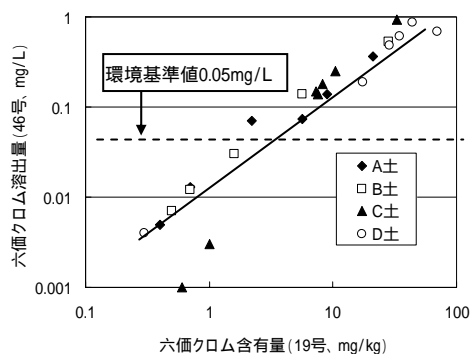


Fig. 5 洗浄土の六価クロム溶出量と含有量の関係
Relation of Water-soluble Cr(Ⅵ) and Cr(Ⅵ) Content

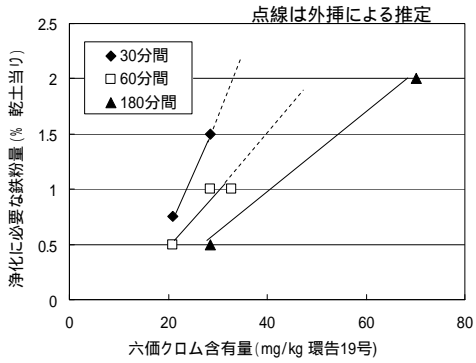


Fig. 6 浄化に必要な鉄粉量と反応時間
Iron Powder Quantity and Reactive Time
Necessary for Remediation

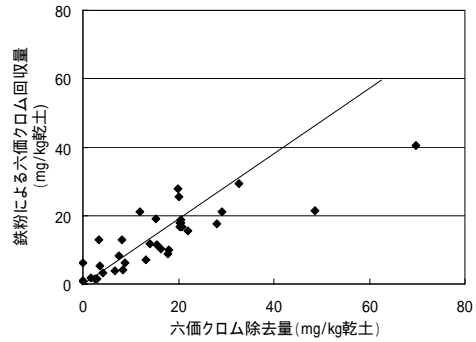


Fig. 7 六価クロム除去量と回収量の関係
Relation of Removal and Collection Cr() Quantity

また、同じ土でも、鉄粉量が少ないと反応時間を多く必要とした。六価クロム含有量が低いA, B, C土の浄化には、鉄粉量1%と反応時間60分、含有量の高いD土の浄化には、鉄粉量2%と反応時間180分を必要とした。

3) 土からの六価クロム除去量と鉄粉により吸着・回収されたクロム量 六価クロム除去量と回収量の関係をFig. 7に示す。なお、除去量は洗浄による六価クロム含有量の減少量から算出し、回収量は磁石により回収された鉄粉の重量と、1N塩酸で抽出した鉄粉のクロム吸着量を乗じて算出した。六価クロム除去量が30mg/kg以下の場合には、回収量は除去量と同程度の値を示し、物質収支の裏づけが得られた。除去量が多くなると、回収量は除去量に比べて少し低い値を示した。これは、鉄粉に吸着したクロム量が多い場合は、1N塩酸では抽出力が弱く、クロムの抽出が不十分であったためと推測される。

4. 実証試験

4.1 目的

鉄粉を混合するための攪拌槽と磁選機のモデル試験機を用いて、鉄粉洗浄の浄化効果を検証する。

4.2 試料土

実証試験で使用した六価クロム汚染土の性状をTable 3に示す。室内試験のA土と近い場所から採取した関東ロームの粘性土を約2m³使用した。使用前にはバックホウとシャベルでよく攪拌し、均一な土とした。試料土から10点採取して分析した結果、環告46号の六価クロム溶出量は0.77~0.94mg/L (平均値0.88mg/L)、環告19号の六価クロム含有量は25.1~36.0mg/kg (平均値30mg/kg)であった。

4.3 実証試験の装置と方法

Fig. 8に実証試験の装置を示す。また、Table 4にプラントの運転条件を示す。処理フローは次の通りである。30L容ミキサ - に試料土約10kgと水10L (液固比3) を添加して3分間攪拌し、合計140kgの泥水を作成した。泥水を脱離・鉄粉反応槽へ添加し液固比が4~8になるように水を

Table 3 実証試験に用いた試料土の性状
Physico-chemical Properties of Soil Samples

項目		単位	値	
物理的性質	自然含水比	%	108	
	土粒子密度	g/cm ³	2.680	
	粒度分布	>2mm	%	0
		0.075 ~ 2mm	%	9.7
		0.005 ~ 0.075mm	%	47.9
		<0.005mm	%	42.4
液性限界	%	98.8		
塑性限界	%	48.4		
化学的性質	土のpH		7.02	
	EC (電気伝導度)	mS/m	26	
	Cr()溶出量 (環告46号)	mg/L	0.88 (n=10)	
	Cr()含有量 (環告19号)	mg/kg	30.0 (n=10)	

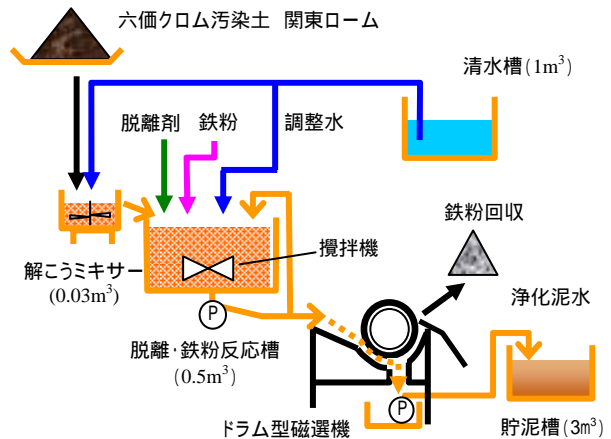


Fig. 8 実証試験の装置
Apparatus of Verification Test

追加した。その後脱離剤を入れて、20分間水中ミキサ - 等により攪拌した。脱離反応後、泥水のpHが5となるまで希硫酸を添加し、約5分間攪拌した。中和した泥水に所定量の鉄粉 (乾土量当り0~2%) を添加し、120分間攪拌混合した。Photo 1に脱離・鉄粉反応槽での攪拌の様子を示す。なお、鉄粉反応時間の影響を調べるため、鉄粉を添加してから0, 30, 60, 90, 120分後に泥水を約1L採取し、

分析した。攪拌後、泥水をドラム型磁選機へと送り、泥水中の鉄粉を回収した。Photo 2にドラム型磁選機を、Photo 3に磁選機に付着した鉄粉の回収の様子を示す。鉄粉回収後の泥水は、一部を固液分離して、間隙水と固形分に分けた。主な分析項目は、間隙水のpHと六価クロム濃度、固形分の六価クロム溶出量（環告46号）、六価クロム含有量（環告19号）、磁選機で回収した鉄粉の乾燥重量等である。

4.4 試験ケ - ス

Table 5に試験ケ - スを示す。実際には多くのケ - スを実施したが、効果を比較しやすい一部のケ - スを抜粋している。試験は、鉄粉添加量（0~2%）と液固比（4~8）の異なるケ - スを実施し、浄化に最適な条件を調べた。

4.5 結果と考察

1) 鉄粉洗浄の浄化効果 Table 5に鉄粉洗浄の結果を示す。鉄粉を添加しないNo.0の洗浄後の六価クロム溶出量と含有量は、それぞれ0.36mg/L、24.2mg/kgと高い値を示し、浄化が達成されなかった。一方、鉄粉を添加した場合は、いずれのケ - スにおいても、120分後には溶出量が環境基準値（0.05mg/L）以下となり、浄化が達成された。六価クロム含有量も同様に、1mg/kg以下まで浄化できた。したがって、実証試験においても、鉄粉洗浄により浄化できることが確認できた。

Fig. 9に、No.2のケースにおける、鉄粉を添加した場合の間隙水の六価クロム濃度と固形分の溶出量、含有量の経時変化を示す。間隙水の六価クロム濃度は、鉄粉反応時間とともに減少し、90分後に定量下限値以下となった。六価クロム溶出量は、間隙水の濃度と同様に鉄粉反応時間とともに減少し、30分後には土壤環境基準値を達成した。六価クロム含有量も、同じ傾向を示し、約30分後に1mg/kg以下を達成した。

2) 鉄粉添加量の影響 Fig. 10に、液固比4で洗浄した場合の、鉄粉添加量と間隙水の六価クロム濃度の関係を示す。鉄粉を0.5~2%添加した場合の間隙水の六価クロム濃度は、鉄粉を添加してから60分後に定量下限値以下となった。鉄粉0.25%の場合の六価クロム濃度は、定量下限値以下を達成するのに120分の時間を要した。したがって、短時間で浄化するためには、鉄粉量が0.5%以上必要であることが

Table 4 プラントの運転条件
Operation Conditions of Plant

目的	装置	運転管理条件	
		液固比	
解こう	ミキサ -	液固比	3
		攪拌時間	3分
脱離	脱離・鉄粉反応槽	液固比	4~8
		攪拌時間	20分
中和	脱離・鉄粉反応槽	目標pH	5
		攪拌時間	5分
鉄粉反応	脱離・鉄粉反応槽	反応時間	120分
鉄粉回収	ドラム型磁選機	処理速度	2.4m ³ /h
		供給溝	10mm
		磁束密度	0.5T

Table 5 試験ケ - スと洗浄結果
Experimental Cases and Results

No.	液固比	鉄粉添加量 (%乾土)	環告46号			環告19号
			pH	EC (mS/m)	Cr()溶出量 (mg/L)	Cr()含有量 (mg/kg)
0	6	0	6.5	76	0.36	14.2
1	4	0.25	7.2	82	0.01	0.3
2	4	0.5	6.8	77	0.005	0.2
3	4	1	6.8	101	<0.005	0.3
4	4	2	7.0	89	0.007	0.3
5	6	1	6.8	67	0.006	0.3
6	8	1	6.9	63	<0.005	0.2

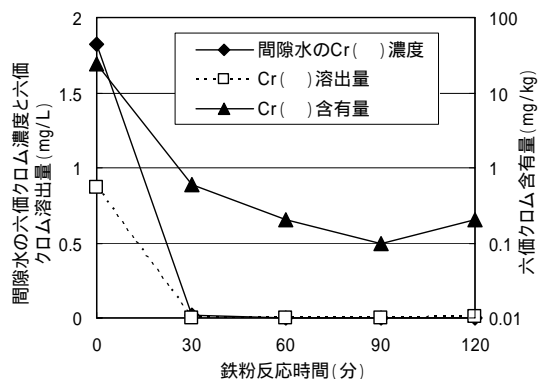


Fig. 9 間隙水の六価クロム濃度と溶出量、含有量の経時変化 (No.2のケース)
Changes of Cr(VI) Concentration of Pore Water, Water-soluble Cr(VI) and Cr(VI) Content of Soil



Photo 1 使用した六価クロム汚染土
Cr(VI) Contaminated Soil

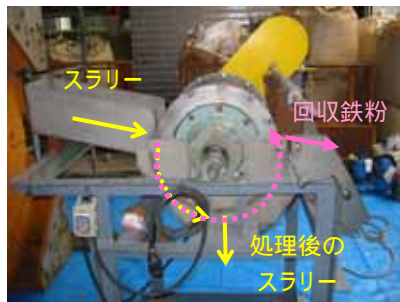


Photo 2 ドラム型磁選機
Drum Type Magnetic Separator



Photo 3 鉄粉の回収
Collection of Iron Powder

わかった。

3) 液固比の影響 Fig. 11に、鉄粉を1%添加した場合の、液固比と間隙水の六価クロム濃度の関係を示す。六価クロム濃度は、いずれの液固比においても、鉄粉反応時間とともに減少し、30~60分で定量下限値以下を達成した。液固比8の場合は、他の液固比に比べて少し高い値を示した。これは液量の増加により、泥水の粘性が低下し、鉄粉が反応槽の底に一部沈殿したためと考えられる。液固比の小さい方が、プラント規模が小さくなり、コストも安価になると考えられるため、鉄粉洗浄の液固比は4が適当と考えた。

4) 磁選機による鉄粉回収量 鉄粉添加量と磁選機による回収量の関係をFig. 12に示す。鉄粉回収量は、添加量に比べて1.5%程度高い値を示した。これは、土に含まれていたフェライト等の鉄分が磁選機により回収されたためと考えられる。添加量と回収量の関係は比例であったことから、磁選機によって添加した鉄粉の大部分が回収できることが確認できた。

5. まとめ

六価クロム汚染土の鉄粉洗浄は、脱離液を添加して土から六価クロムを剥がす「脱離工程」と、脱離液中の六価クロムを鉄粉で回収する「鉄粉反応工程」、「脱水工程」から成る簡易で実用的な洗浄技術である。六価クロムで汚染された粘性土を用いて、鉄粉洗浄の室内試験と実証試験を行った結果を以下に要約する。

- 1) 鉄粉反応を効率よく行うためには、鉄粉を添加する前の溶液を、pH5程度の弱酸性に調整することが適当であった。pHが7以上になると、鉄粉反応の効率が低下する傾向があった。
- 2) 洗浄による六価クロム含有量の減少量から算出した六価クロム除去量と、鉄粉により吸着・回収されたクロム量は同程度の値を示した。したがって、本技術は、脱離した六価クロムが鉄粉により回収されて、浄化をしていることが確認できた。
- 3) 実証試験により、鉄粉洗浄による浄化効果は、液固比や鉄粉添加量、反応時間を調整することによって、最適な浄化が可能であることが検証された。鉄粉洗浄の最適条件は、対象土の性状によって異なるが、本試料土の場合は、液固比4で鉄粉添加量0.5%、反応時間30分が適当であった。

参考文献

- 1) 根岸昌範, 他: 透過性地下水浄化壁工法による六価クロム汚染地下水の原位置安定化処理, 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, pp.179~182, (2000)

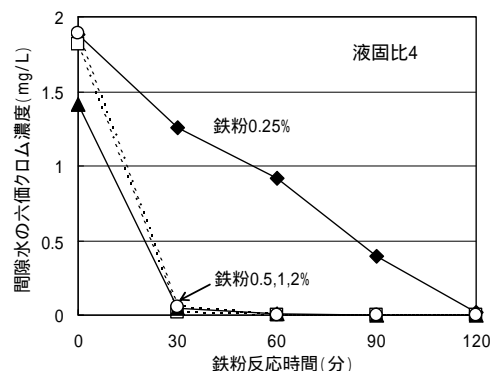


Fig. 10 鉄粉添加量と間隙水の六価クロム濃度の関係
Relation of Iron Powder Quantity and Cr()
Concentration of Pore Water

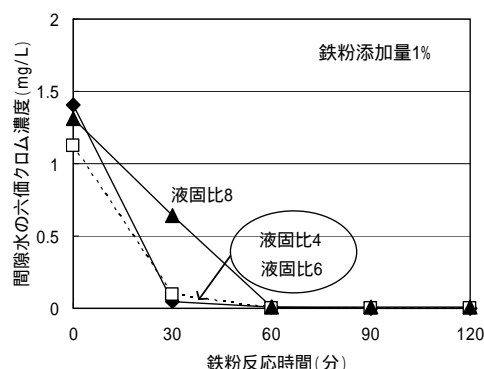


Fig. 11 液固比と間隙水の六価クロム濃度の関係
Relation of the Ratio of Liquid to Soil
and Cr() Concentration of Pore Water

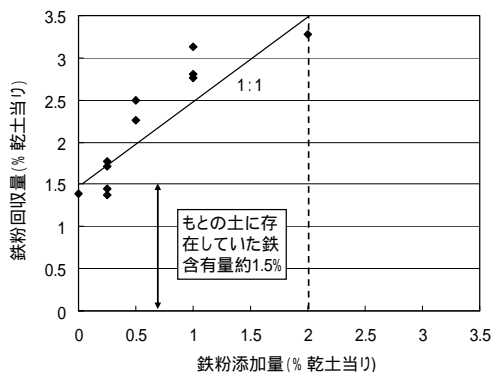


Fig. 12 鉄粉添加量と回収量の関係
Relation of Addition and Collection Quantity
of Iron Powder

- 2) 三浦俊彦, 他: 六価クロムで汚染された粘性土の洗浄無害技術の開発, 大林組研究所所報, No.67, (2003)