

砒素不溶化剤「ヒソガード®」の実証試験

井 出 一 貴 三 浦 俊 彦 久 保 博
福 武 健 一 日 笠 山 徹 巳 木 村 勉
(本社技術本部) (本社技術本部) (本社土木本部)

Insoluble Treatment of Arsenic-contaminated Soil

Kazuki Ide Toshihiko Miura Hiroshi Kubo
Kenichi Fukutake Tetsumi Higasayama Tsutomu Kimura

Abstract

Arsenic-contaminated Soil has become problem in Japan. We have fabricated a new material and developed treatment for immobilizing arsenic in arsenic-contaminated soil. This treatment uses three materials (silicate, ferric salt, and calcium sulfate) that can immobilize arsenic, assist in controlling the pH of soil, and increase soil fertility. We compared these three effects of the developed material with those of existing materials by laboratory tests. The tests showed that the effect of the developed materials was significant. In the field tests, we used actual equipment for the insoluble treatment and realized that the effect of this treatment was stable. The concentration of water-soluble arsenic increased in alkaline conditions; however, we were able to decrease the concentration below the environmental standard value by controlling the amount of added materials.

概 要

砒素汚染土壌の不溶化においては、pHの中性保持と強度の保持が課題であった。大林組が開発したヒソガードは、土壌に珪酸塩系薬剤と鉄塩系薬剤、石膏系薬剤を添加し攪拌混合することにより、砒素の不溶化、pH調整、強度改善の3つの効果を同時に発現する。実汚染土壌を使用し、室内試験では、市販不溶化剤と前記3つの効果についての比較を行った。実証試験では、実工事規模の攪拌混合機械を用いて3m³毎の不溶化処理試験を実施し、安定して不溶化できることを確認した。また、不溶化処理後土壌の安定性試験として、pH変動や水中浸漬の影響も確認した。アルカリ雰囲気では溶出量が増加するが、適切な添加量で砒素溶出量を土壌溶出量基準(0.01mg/L以下)に低減できることが分かった。また、処理後土壌の逐次抽出試験の結果、砒素を溶出しにくい形態に変化させていると推察できた。

1. はじめに

我が国の地質は砒素及びその化合物やその他の重金属等の化合物が自然的原因で比較的多く存在している¹⁾ことが知られている。火山活動由来の砒素を含む山岳部の地層や、それらから溶出し砒素が吸着した土砂などが堆積した地層での建設工事では、砒素の溶出量が土壌溶出量基準に適合しない土壌に遭遇する場合がある。改正土壌汚染対策法の適用を受けた工事では、このような自然的原因で基準不適合となる土壌を掘削し場外にて処理・処分する場合であっても、同法の対象となることが施行通知に明記されている。砒素汚染土壌の適正処理の一つに不溶化があり、不溶化には以下のような課題がある。

砒素を不溶化するには、通常は、不溶化剤として塩化第二鉄やカルシウム系薬剤、マグネシウム系薬剤が使われることがある。これらの薬剤成分と砒素が反応し、難溶性の物質を生成することで砒素を不溶化する。しかし、対象とする土壌によっては不溶化剤の添加に伴い、不溶化剤の影響で土壌pHが変化する。また、液体不溶化剤の場合には、土壌の含水比が増加し、要求された強度が出

ないなどの問題が発生する場合がある。さらに、不溶化する対象が、気泡シールドの排出土など土壌がはじめから軟弱な場合もあり、不溶化処理後にpH調整処理や強度改善処理が必要となることがある。

そこで著者らは、自然的原因により土壌溶出量基準に適合しない建設発生土などを対象とし、不溶化とともにpH調整、強度改善できる不溶化剤の開発を行った。鉄系薬剤と珪酸塩系薬剤を併用することで、砒素不溶化とpH調整、強度改善を同時に発現することが可能となると考え、室内試験²⁾³⁾で効果を確認した。これらの結果をもとに、開発した不溶化剤「ヒソガード」が実工事規模での処理を行った際に不溶化効果があるかどうかを確認するため、水平多軸式攪拌混合機を用いた実証試験⁴⁾を行い、不溶化処理後土壌の品質の均一性や安定性を確認した結果を報告する。

2. 開発した不溶化剤「ヒソガード」の特徴

ヒソガードは、「珪酸塩系+鉄塩系+石膏系」の複合薬剤で、鉄塩の作用によって強い不溶化効果を持つと

もに、配合比の調整によってあらゆる土壌で処理後のpHを調整できる。また、珪酸塩系薬剤と鉄塩系薬剤の反応により、強度を改善する。目標値まで強度を改善することが出来ない場合には処理後のpHに影響がない石膏系の薬剤を添加し、強度を補強出来る。

3. 室内試験

3.1 目的

ヒソガードと既存の各種不溶化剤による比較試験を行い、砒素の不溶化効果を確認し、また、処理後土壌の強度（コーン指数）、pHを評価する。

3.2 各種不溶化剤

Table 1 に使用した砒素不溶化剤を示す。ヒソガードの比較として、石灰系、石膏系、鉄塩系、マグネシウム系、セメント系の不溶化剤を使用した。

3.3 試料土壌

Table 2 に使用した砒素汚染土壌（泥岩）の性状を示す。砒素の溶出量、含有量は土壌汚染対策法に基づく試験方法（平成15年環告18号及び19号）で測定した（以下同じ方法で測定）。砒素溶出量は0.038mg/L（基準0.01mg/L以下）、砒素含有量2.4mg/kg（基準150mg/kg以下）であった。薬剤添加による強度改善の効果を見やすくするために、粒径を2mm以下に粉碎し、含水比は液性限界（50%）に調整したものを試料土壌とした。

3.4 試験方法

試料土壌に不溶化剤を添加し、ホバートミキサーにより1分間攪拌混合した。不溶化剤の添加量はそれぞれ25, 50, 100, 200kg/m³（掘削泥岩の単位体積質量を1m³当たり1,600kgと想定）とした。処理後土壌について、混合直後の含水比、1日後の砒素溶出量と土壌pH、1日後のコーン指数を測定した。

3.5 試験結果

3.5.1 処理後土壌の砒素溶出量 Fig. 1 に不溶化剤添加量と砒素溶出量の関係を示す。ヒソガード、鉄塩系、マグネシウム系では、添加量25kg/m³で土壌溶出量基準適合となったのに対し、石灰系、石膏系、セメント系では添加に伴い砒素溶出量が低減するものの、石灰系では、50kg/m³、セメント系では200kg/m³添加する必要があるが、石膏系では200kg/m³添加でも基準適合できなかった。

3.5.2 処理後土壌の強度 Fig. 2 に不溶化剤添加量と1日後のコーン指数の関係を示す。液体で添加している鉄塩系以外は添加に伴いコーン指数も増加した。セメント系の50kg/m³以上、石灰系、マグネシウム系の200kg/m³添加時のコーン指数は2,500kN/m²以上となり、通常の試験機では最大値を測定できなかった。例えば、盛土材としての利用する場合の要求品質を、地盤強度400kN/m²以

上と想定するならば、ヒソガード、石灰系、石膏系、セメント系、マグネシウム系が適している。

3.5.3 処理後土壌のpH Fig. 3 に不溶化剤添加量とpHの関係を示す。ヒソガード及び石膏系は添加量が増加してもpHはほとんど変化しない。鉄塩系は添加に伴いpHが低下して酸性になった。マグネシウム系では添加に伴いpHが上昇し、200kg/m³添加ではpH10.7となった。セメント系も同様な傾向を示し、200kg/m³添加でpH11.4となった。石灰系は25kg/m³添加でpH12以上となった。埋立条件としてpHの中性域が求められる場合、ヒソガード及び石膏系が適している。

3.5.4 室内試験まとめ Table 3 に不溶化剤の評価を示す。砒素の不溶化効果は、ヒソガード、鉄塩系、マグネシウム系が高く、添加量25kg/m³で土壌溶出量基準適合となった。

強度改善には、石灰系、マグネシウム系、セメント系の効果が高かった。処理目標をコーン指数400kN/m²（第3種改良土相当）とした場合、石灰系、マグネシウム系、セメント系では25kg/m³添加で、石膏系、ヒソガードでは100kg/m³添加で目標を達成した。

また、処理後土壌のpHはヒソガードと石膏系は中性域であったが、鉄塩系では酸性、石灰系、マグネシウム系、セメント系ではアルカリ性となった。

ヒソガードは、砒素不溶化、強度改善、pH中性化のいずれにも効果がある。

Table 1 使用した不溶化剤
Immobilized Material

	材料分類	形状
①	ヒソガード（複合系）	液体+粉体
②	石灰系	粉体
③	石膏系	粉体
④	鉄塩系	液体
⑤	マグネシウム系	粉体
⑥	セメント系	粉体

Table 2 試料土壌の性状
Properties of Soil Sample

項目	単位	測定値	試験方法
土粒子密度	g/cm ³	2.63	JIS A1202:1999
自然含水比	%	31.3	JIS A1203:1999
液性限界	%	49.8	JIS A1205:1999
塑性限界	%	31.6	JIS A1205:1999
塑性指数		18.2	JIS A1205:1999
pH		8.5	IGS 0211-2000
EC(電気伝導度)	mS/m	14.4	IGS 0212-2000
砒素溶出量(環告18号)	mg/L	0.038	平成15年環告18号
砒素含有量(環告19号)	mg/kg	2.4	平成15年環告19号

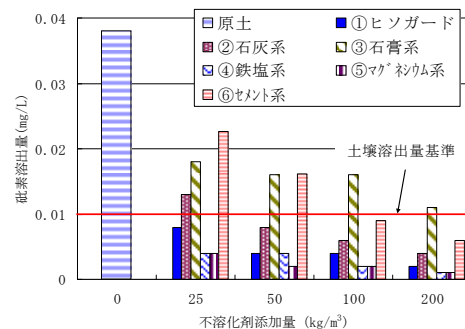


Fig. 1 不溶化剤添加量と砒素溶出量の関係
Relation between additive amount of immobilized materials and dissolved As

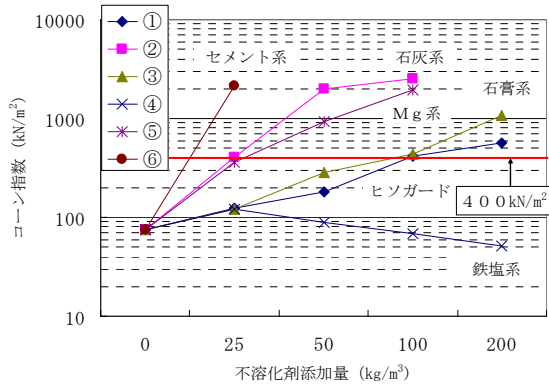


Fig. 2 不溶化剤添加量とコーン指数の関係
Relation between additive amount of immobilized materials and cone index

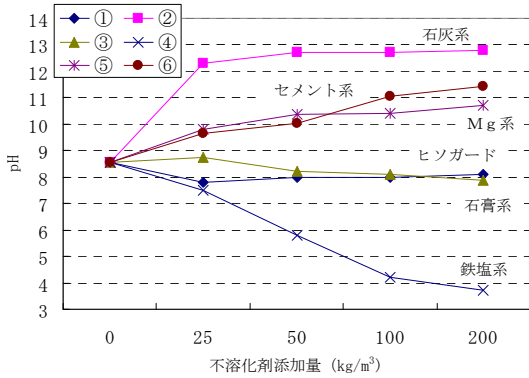


Fig. 3 不溶化剤添加量とpHの関係
Relation between additive amount of immobilized materials and pH of treatment-soil

Table 3 不溶化剤の評価
Account of immobilized materials

	材料分類	不溶化	強度改善	処理土pH
①	ヒソガード (複合系)	○	○	中性
②	石灰系	○	○	アルカリ性
③	石膏系	×	○	中性
④	鉄塩系	○	×	酸性
⑤	マグネシウム系	○	○	アルカリ性
⑥	セメント系	○	○	アルカリ性

○：基準もしくは目標に適合 ×：基準もしくは目標に不適合

4. 実証試験

4.1 目的

実工事規模での攪拌混合機を用いて、ヒソガードの添加量、試料土壌の性状を変えて不溶化効果を検証するとともに、薬剤の混合性の評価や処理後土壌の性状についても調べる。

4.2 試料土壌

試料土壌には、室内試験と同じ泥岩を使用した。なお、実証試験は気泡シールドトンネル工事からの発生土砂を想定し、10cm以下に破碎した泥岩に、起泡剤を添加した水道水を加え、含水比を調整したものを試料土壌とした。



Photo 1 試料土 (破碎・含水調整前)
Soil sample



Photo 2 攪拌混合機械の全景
Soil blend machine

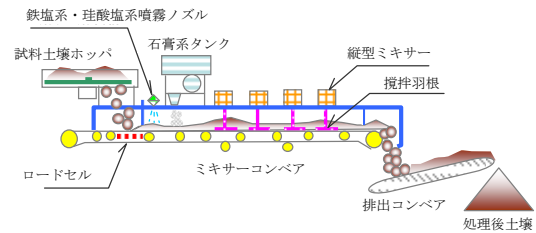


Fig. 4 攪拌混合処理のイメージ図
Image of Immobilized treatment

Table 4 攪拌混合機械の性能
Capability of soil blend machine

項目	緒元
寸法	長さ10m×幅2.5m×高さ3.1m
混合方法	縦型ミキサー+攪拌羽根
ミキサー軸動力	14.8kw (3.7kw×4台)
ミキサー回転数	240rpm
ミキサー部	長さ2.8m
コンベア速度	14.2m/min
ミキサーコンベア	幅0.9m

4.3 攪拌混合機械

実証試験に使用する攪拌混合機械は、軟弱粘性土の大容量改質に実績のある自走式の土質改良機を選定した。Table 4に機械性能を、photo 1に攪拌混合機械の全景を示す。また、Fig. 4に攪拌混合処理のイメージ図を示す。ホッパから投入された土壌は、ミキサーコンベアにより送り出される。そこに上部より薬剤が添加された後、上部から直角方向に4軸配置された縦型ミキサーで連続的に攪拌混合が行われる。例えば、コンベア速度14.2m/minの場合の処理能力は約56m³/hrとなる。また、土量や薬剤添加量はロードセルで連続計測し、一元的に監視制御できるシステムになっている。

4.4 試験方法

Table 5に示すように薬剤配合量や試料土壌の含水比をパラメータとした攪拌混合試験を行った。Fig. 5に試験のフローを示す。試料土壌に攪拌混合機内でヒソガードを添加し、攪拌混合した。薬剤添加量は掘削泥岩1m³を1600kgと想定し添加量を決定した。1ケースあたり試料土壌を3m³使用し、混合後20箇所から1kgずつ採取し、よく混合したものを処理後土壌とした。処理後土壌は、直後の含水比、1日後の砒素溶出量、1日後のコーン指数を測定した。また、処理後土壌の安定性評価として、pH変動に対する溶出量変化や長期浸漬試験などを行った。また、混合処理前後の土壌で逐次抽出試験を行い、砒素の存在形態の変化について調べた。

4.5 試験結果

4.5.1 処理後土壌の砒素溶出量 ヒソガード添加量と砒素溶出量の関係をFig. 6に示す。石膏系薬剤は砒素の不溶化効果に影響を与えないので、横軸に珪酸塩系+鉄塩系薬剤の合計添加量、縦軸に1日後の砒素溶出量を示す。薬剤の合計添加量が6.3kg/m³添加の場合でも処理後土壌の砒素溶出量は基準を満足することができた。また、珪酸塩系+鉄塩系薬剤を添加したすべてのケースで土壌溶出量が基準適合となったので、安定して不溶化処理ができることが分かった。

4.5.2 処理後土壌の強度 Fig. 7に石膏系薬剤の添加量と処理後土壌のコーン指数の関係を示す。処理前は45kN/m²と軟弱である試料土壌が、処理後にはコーン指数が増加する。珪酸塩系+鉄塩系薬剤のみの添加でもコ

Table 5 試験ケースのパラメータ
Setting of a parameter in test case

パラメータ		設定値
薬剤配合	鉄塩系	0~30kg/m ³
	珪酸塩系	0~20kg/m ³
	石膏系	0~100kg/m ³
試料土壌の含水比 (調整結果)		40%程度 (40~44.5%)

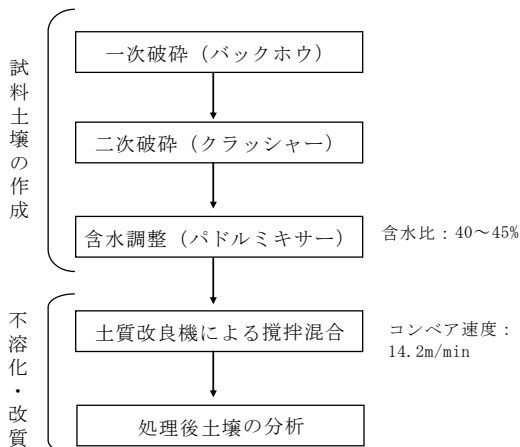


Fig. 5 実証試験フロー
Flowchart of the field test

ーン指数は増加するが、強度の補強として石膏系薬剤を添加すると添加量の増加に伴いコーン指数も増加する傾向があり、概ね50kg/m³以上添加するとコーン指数が400kN/m² (第3種改良土相当) 以上となる。

4.5.3 処理後土壌のpH Fig. 8に珪酸塩系+鉄塩系薬剤の合計添加量とpHの関係を示す。合計添加量が0~50kg/m³の間で処理後土壌のpHは中性域と設定した5.8~8.6の間であった。

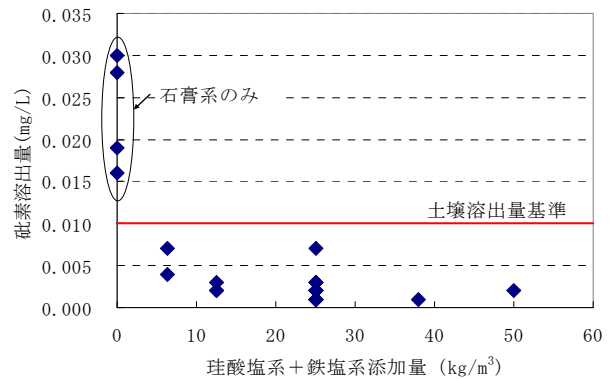


Fig. 6 ヒソガード添加量と砒素溶出量の関係
Relation between additive amount of new immobilized materials and dissolved As

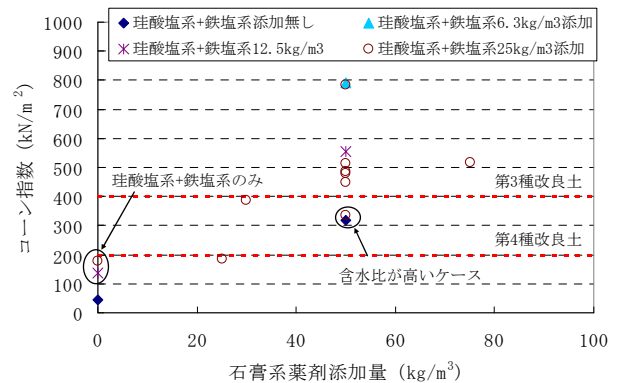


Fig. 7 石膏系添加量とコーン指数の関係
Relation between additive amount of new immobilized materials and cone index

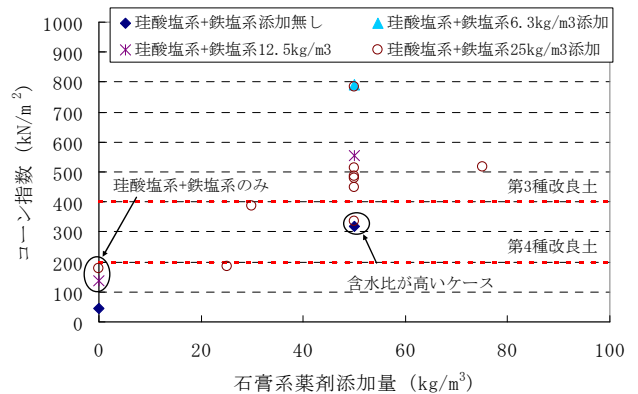


Fig. 8 ヒソガード添加量とpHの関係
Relation between additive amount of new immobilized materials and pH of treatment-soil

4.5.4 薬剤混合の評価 添加した薬剤が均一に混合されているかどうかと評価するため、鉄塩系+珪酸塩系薬剤の添加量 25kg/m^3 添加時の試験ケースで、処理後土壌1ロット (3m^3) からランダムに20箇所採取した試料についてpHと砒素溶出量を測定した。鉄塩系が酸性、珪酸塩系がアルカリ性を示すため、どちらか一方に偏って混合されていた場合は、処理後土壌は酸性あるいはアルカリ性を示すが、目標配合比で混合されているか、もしくは両方混合されていない場合にはもとの土壌と同じ中性域のpHを示す。また、処理後土壌のpHが中性で、砒素溶出量が基準値適合まで下がらない場合には、薬剤が混合されていないことがわかる。Fig. 9にpHの測定結果を、Fig. 10に砒素溶出量の測定結果を示す。処理後土壌pHの平均は8.01、変動係数は0.84%であり、pHのバラツキは少なかった。また、砒素溶出量もすべての箇所で基準に適合しており、これらのことから目標配合比で均等に混合されたことが確認された。

4.5.5 処理後土壌の不溶化安定性 処理後土壌の不溶化効果が維持されるかどうかは、処理後土壌が置かれる環境に応じた安定性の評価が必要となる。しかし、想定される状況が多様で想定が難しいため、現状では試験

方法が確立されていない。そこでpH変化に対する安定性と水中含浸による影響について試験を行い、不溶化安定性を評価した。

(1) pH変化に対する安定性 pH変化に対する安定性試験は、「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」((社) 土壌環境センター H20.03) で試験を行った。溶媒に 0.769mmol/L の硫酸溶液及び 3.85mmol/L の水酸化カルシウム溶液を用いて溶出試験を行い、溶出量を測定した。

薬剤添加量と砒素溶出量の関係をFig. 11に示す。環告18号溶出試験に比べて、酸溶出では溶出量が減少するかほぼ同等であるが、アルカリ溶出では溶出量が増加している。処理前の土壌でもアルカリ溶出で溶出量が増加していることから、砒素の化合物形態もしくは吸着形態がアルカリ雰囲気で変化し砒素が出やすくなるものであった。処理後土壌についてもアルカリ溶出で溶出量が増える傾向が見られるが、薬剤添加量の増加に伴い、アルカリでの溶出量が減少しており、 50kg/m^3 添加で砒素溶出量は 0.01mg/L 以下となった。処理後土壌がアルカリ条件下(セメントや石灰による改良体・構造物の近傍など)に置かれることが想定される場合には、適切な薬剤添加量を設定することにより、アルカリ雰囲気による溶出量増加のリスクを低減できると考えられる。

(2) 処理後土壌の水中浸漬試験 水中浸漬による安定性は、「セメント及びセメント系固化剤を使用した改良土の六価クロム溶出試験実施要領(案)」(国土交通省, H12.03) で試験を行い、評価した。

試料土壌(粒径 19mm 以下) 400g に 4L の水を加えて密閉して静置し、経時的(28日ごと)に水を 100ml 採取し、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過した後に砒素濃度を測定した。採取前に、攪拌棒で溶液部分を攪拌し採取した。

Fig. 12に試験結果を示す。薬剤を添加しないケースでは初期に土壌溶出量基準適合であった。環告18号の溶出試験に比べて試料土壌と水との攪拌混合がほとんど行われ

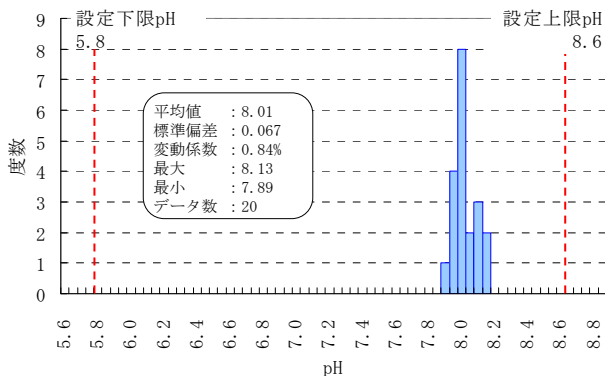


Fig. 9 処理後土壌1ロット中のpHのヒストグラム
Histogram of treatment-soil pH in a unit of lot

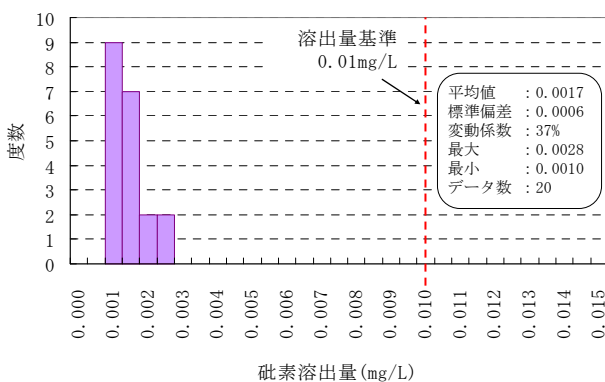


Fig. 10 処理後土壌1ロット中の砒素溶出量のヒストグラム
Histogram of dissolved As in a unit of lot

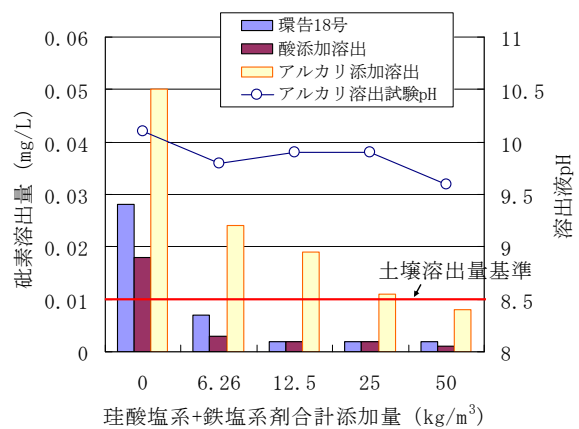


Fig. 11 ヒソガード添加量とpH変化溶出試験結果
Results of leaching test in acid and alkali condition

なかったためと思われる。しかし、その後、経時的に溶出量が増加する傾向が見られた。一方、ヒソガードを添加したケースでは、25kg/m³添加でも50kg/m³添加でも砒素溶出量は増加しなかった。このことから、砒素の不溶化が維持されていると言える。

4.5.6 処理後土壌の砒素形態分析 試料土壌と薬剤25kg/m³添加した処理後土壌の砒素の形態について、井上⁵⁾の方法を参考にして逐次抽出試験し、砒素形態分析を行った。Fig. 13に結果を示す。ヒソガードによる処理後は、処理前に溶出しやすかった交換態、リン酸交換態の割合が減少し、溶出しにくい鉄酸化物態の割合が増加した。ヒソガードによって溶出しやすい形態の砒素が溶出しにくい形態になったと考えられる。

4.5.7 攪拌混合処理の施工性 市販の自走式土質改良機に3種類の薬剤添加装置を装着した今回の実証試験

での処理後土壌の品質評価については、前述のとおりである。また、使用した土質改良機の施工性能については、今回の実証試験では、処理能力として56m³/hrを確認した。大量に発生するシールド残土に対応するためには、ミキサーへの負担が予想されるため、最大処理量に合わせた機械の設計・開発が必要である⁶⁾。

5. まとめ

室内試験において、砒素不溶化、強度改善、pH中性域を同時に満足するヒソガードを従来薬剤と比較し、その3つの目的を達成するのに優れた材料であることを確認した。次にヒソガードを用いた実証試験を実施し、実工事規模での不溶化処理が可能であることを確認した。また、処理後土壌の安定性については、水中浸漬試験では非常に安定（不溶化を持続）であるが、アルカリ環境下では再溶出の傾向があるものの事前に薬剤の添加量や配合を調整することによって対処可能であることが分かった。また、ヒソガード処理前後の逐次抽出による砒素形態分析によって、砒素が安定した形態に変化していることが推察された。

参考文献

- 1) 環境省(2003)：環境省土壌汚染対策法の施行について(別紙1)土壌中の特定有害物質が自然的原因によるものかどうかの判定方法、環水土第20号,(2003)
- 2) 井出一貴, 他：埋立て処分等の条件を考慮した砒素不溶化剤の検討, 第44回地盤工学会研究発表会講演論文集, pp.1855-1856,(2009)
- 3) 井出一貴, 他：埋立て処分等の条件を考慮した砒素不溶化剤の検討, 第45回地盤工学会研究発表会講演論文集,(2010)
- 4) 福武健一, 他：自然的原因による砒素汚染土壌の不溶化事例, 第16回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, pp.131-135,(2010)
- 5) 井上千弘, 他：土壌や岩石試料からの重金属溶出挙動, 資源・素材2009講演資料, pp.183-186,(2009)
- 6) 福武健一, 他：水平多軸式攪拌混合機による砒素汚染土壌の大容量不溶化実証実験について, 土木学会第65回年次学術講演会(投稿論文),(2010)

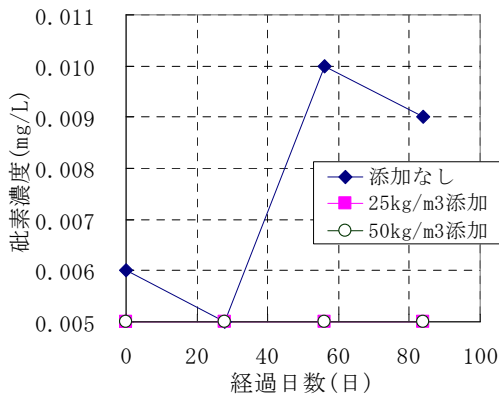


Fig. 12 タンクリーチング試験結果
Results of tank leaching test

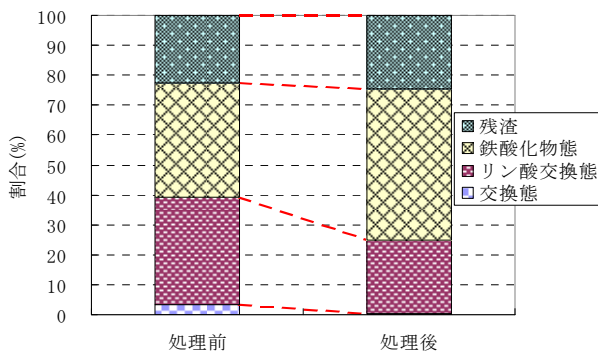


Fig. 13 処理前後の逐次抽出試験結果
Results of sequential extraction of before and after treatment-soil