

◇報告◇

中性不溶化材「デナイトMP[®]」の開発Development of Neutralizing Immobilizer DENITE MP[®]

松山 祐介*, 柳谷 昌平*, 高野 博幸**,
佐野 奨***, 守屋 政彦****

MATSUYAMA, Yusuke*; YANAGIYA, Shouhei*; TAKANO, Hiroyuki**;
SANO, Susumu***; MORIYA, Masahiko****

要 旨

不溶化措置は、土壤汚染対策法において重金属等の封じ込めの一つとして規定され、近年はマグネシウム系不溶化材に関する事例が多く報告されている。しかし、同材料を使用した不溶化処理後の土壌のpHは10前後となり、中性のpH(5.8~8.6)が規定されている排水基準に適合しない。そこで、筆者らは、従来の重金属不溶化材と同等の不溶化性能を発揮し、かつ処理土のpHが中性を満足する不溶化材「デナイトMP[®]」を開発した。本検討で対象とした鉛、砒素、セレン、六価クロム、ふっ素において、デナイトMPは高い不溶化性能を示した。

また、デナイトMPを用いた処理土は、酸やアルカリ等のpH変化に対して再溶出することがないため安定した不溶化が可能となり、さらに土質によらずコーン指数200kN/m²以上の改質効果が得られることを確認した。

キーワード : デナイトMP, pH, 中性, 不溶化, 重金属, 溶出

* 中央研究所 セメント・コンクリート研究部 土壌・資源チーム Soil & Aggregate Team, Research & Development Center

** 中央研究所 資源材料研究部 資源化学チーム リーダー

Manager, Mineral Resources Chemistry Team, Research & Development Center

*** 資源事業部 営業企画グループ

Sales & Planning Group, Mineral Resources Business Department

**** 資源事業部 土壌ソリューショングループ

Geo-Solution Group, Mineral Resources Business Department

ABSTRACT

Immobilization treatment is one of the heavy metal containment technologies specified in the Soil Contamination Countermeasures Act of Japan. There are many recent reports about a magnesia-based material used to treat heavy metal-contaminated soils. However, the pH of the soil treated with the magnesia-based immobilizer is about 10, falling out of the neutral range (pH 5.8 to 8.6) specified by the effluent standards of Japan. The authors developed a new heavy metal immobilizer with soil neutralizing effect DENITE MP[®] and examined its performance. It was demonstrated in this experiment that the heavy metal immobilization capacity of the new product was equivalent to that of the conventional one, and that the final soil after the treatment had neutral pH levels. The immobilization effect of DENITE MP[®] was found high with lead, arsenic, selenium, chromium hexavalent and fluorine within the limits of this experiment.

This study also confirmed that heavy metals in the soil treated with DENITE MP[®] were stable under acidic or alkaline condition. In addition, the cone index was improved to above 200 kN/m² by the treatment with DENITE MP[®], irrespective of the soil type.

Keywords : DENITE MP[®], pH, Neutrality, Immobilization, Heavy metals, Leaching

1. はじめに

平成15年の土壌汚染対策法施行を契機に、汚染土壌に対する数多くの処理方法および材料が開発されてきた。汚染土壌の処理方法には、おもに掘削による汚染そのものの除去と原位置での対策があり、さらに後者は汚染物質の分解・除去などの無害化と封じ込め措置による汚染物質の移動制限に分けられる。不溶化措置は、第二種特定有害物質として規定されている重金属等の封じ込め措置の一つとしてあげられ、近年はマグネシウム系不溶化材に関する事例が多く報告されている^{1) 2) 3)}。しかし、同材料を使用しても不溶化処理後の土壌のpHは10前後になることから、中性のpHが求められる河川に隣接した汚染土壌の処理や、不溶化処理土を公共の埋立処分場などに処分する際に適合しないケースがある。そこで、筆者らは、従来の重金属不溶化材と同等の不溶化性能を発揮し、かつ処理土のpHが中性を満足する不溶化材「デナイトMP[®]」を開発した。本報告は、開発したデナイトMPと従来の不溶化材との諸性能を比較し、不溶化材としての適用性について検討したものである。

2. 試験方法

不溶材として求められる諸性能の基礎的検討として、三つの試験を実施した。STEP 1では重金属等を含む水溶液を用いた対象元素の除去性能、STEP 2では実汚染土壌を用いた各種材料の不溶化性能、STEP 3では各種土質における改質性能について検討した。

2.1 不溶化材

各試験に用いた不溶化材をTable 1に示す。STEP 1およびSTEP 2ではデナイトMPの不溶化性能を従来から不溶化材として使用されている鉄系材料、マグネシウム系不溶化材およびセメント系固化材と比較した。

2.2 対象元素

(1) STEP 1

STEP 1で不溶化対象とした元素および使用した試薬をTable 2に示す。各試薬を、対象元素の濃度がそれぞれ1 mg/l, 10 mg/lとなるよう調整した。

Table 1 Immobilizer
(使用材料)

classification	Test item		
	STEP 1	STEP 2	STEP 3
Neutralizing Immobilizer 「DENITE MP」	○	○	○
Iron-based material	○	—	—
Magnesia-based material	○	○	—
Cement-based material	—	○	—

Table 2 Targeted element and test reagent
for STEP 1
(対象元素と使用試薬)

Element	Test reagent	
Lead	Pb	Pb(NO ₃) ₂
Arsenic	As(III)	NaAsO ₂
Fluorine	F	KF
Hexavalent chrome	Cr(VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇
Selenium	Se(IV)	H ₂ SeO ₃

Table 3 Character of contaminated soil for STEP 2
(汚染土壌のキャラクター)

Element	Classification of soil	Moisture content (%)	Wet density (g/cm ³)	pH	Leaching (mg/L)
Pb	Sand	18.3	2.08	7.8	0.10
As	Cohesive soil	67.3	1.58	6.9	0.13
F	Cohesive soil	60.7	1.61	7.5	1.80
Cr(VI)	Sand	25.0	1.93	9.4	0.30
Se	Cohesive soil	77.9	1.51	6.8	0.21

(2) STEP 2

STEP 2 で使用した汚染土壌のキャラクターを **Table 3** に示す。STEP 1 と同じ元素で汚染された土壌(実汚染土)を用い、一部については非汚染土壌を混合して溶出濃度を調整した。なお、土壌はあらかじめ 4.75mm 以下に篩って試験に供した。

(3) STEP 3

STEP 3 で使用した土壌のキャラクターを **Table 4** に示す。現場より採取した土壌を、あらかじめ 4.75mm 以下に篩って使用した。

2.3 試験手順

(1) STEP 1

Fig. 1 に示すフローで各濃度に調整した水溶液中の重金属不溶化試験を実施した。水溶液に対して各不溶化材を固液比 = 1 : 100 (重量比) で添加したのち、200回/分で4時間振とうし、0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。ろ液中の各元素の濃度を **Table 5** の方法で分析し、初期濃度 (1 mg/ℓ または 10 mg/ℓ) と比較することで不溶化性能を評価した。

Table 4 Character of soil for STEP 3
(土壌キャラクター)

Classification of soil	Moisture content (%)	Wet density (g/cm ³)
Sand	44.0	1.74
Cohesive soil	62.8	1.53
Volcanic Cohesive soil	110.0	1.38

(2) STEP 2

Fig. 2 に示すフローで各種重金属等に汚染された土壌の不溶化試験を実施し、各不溶化材の不溶化性能を評価した。重金属等を含む汚染土壌に対して各不溶化材を 50, 100, 200 kg/m³ で粉体添加し、ホバートミキサを用いて 3 分間混合した。混合後の処理土は直径 3.5 cm、高さ 7 cm のアクリル製型枠に充填し、(社)地盤工学会基準 JGS-0821 : 2009 「安定処理土の締固めをしない供試体作製」に準じて供試体を作製した。作製した供試体を 20℃・70%RH の恒温恒湿室にて 24 時間湿空養生を行い、環境省告示第 18 号 (平成 15 年 3 月 6 日) 「土壌溶出量調査に係る

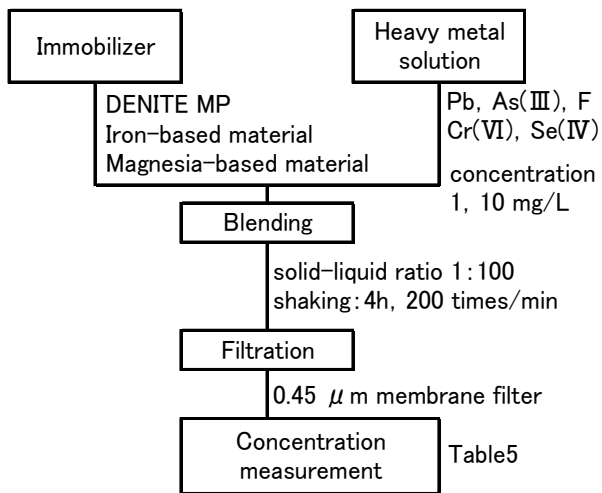


Fig. 1 Flowchart of experiment (STEP 1)
(試験フロー (STEP 1))

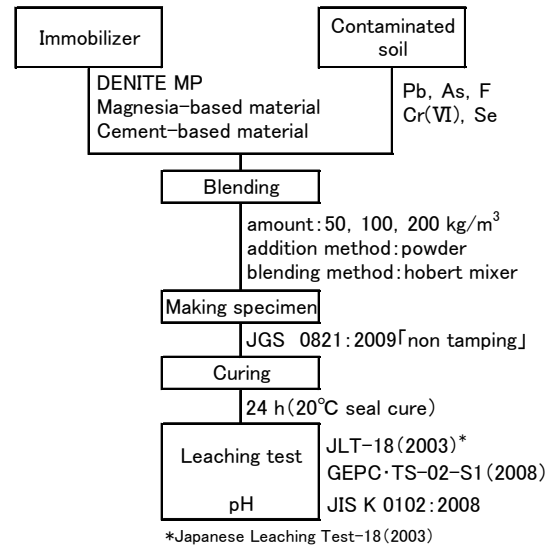


Fig. 2 Flowchart of experiment (STEP 2)
(試験フロー (STEP 2))

Table 5 Determination method of each element
(各元素の分析方法)

Element	Determination method	
Pb	ICP mass spectrometry	JIS K 0102-2008 54.4
As	ICP mass spectrometry	JIS K 0102-2008 61.4
F	Ion chromatography	JLT-17*
Cr(VI)	Absorptiometry (diphenyl carbazide)	JIS K 0102-2008 65.2.1
Se	ICP mass spectrometry	JIS K 0102-2008 67.4

*Japanese Leaching Test-17 (1971)

測定方法を定める件」および(社)土壤環境センター技術標準 GEPC・TS-02-S1「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」(平成20年3月7日)⁴⁾に準じて各元素の溶出量を分析するとともに、検液のpHを測定した。

(3) STEP 3

Fig 3に示すフローでデナイトMPを添加した際のコーン指数試験を実施した。デナイトMPを土壌に対して50, 100, 200 kg/m³(粘性土のみ300 kg/m³を実施)で粉体添加し、ホバートミキサを用いて3分間混合した。混合後の処理土を直径10 cm, 高さ12.7 cmの鋼製型枠に充填し、JGS 0821-2009に準じて供試体を作製した。作製した供試体を20℃・70%RHの恒温恒湿室にて24時間湿空養生を行い、JIS A 1228-2009「締固めた土のコーン指数試験方法」に準じてコーン指数の測定を実施した。

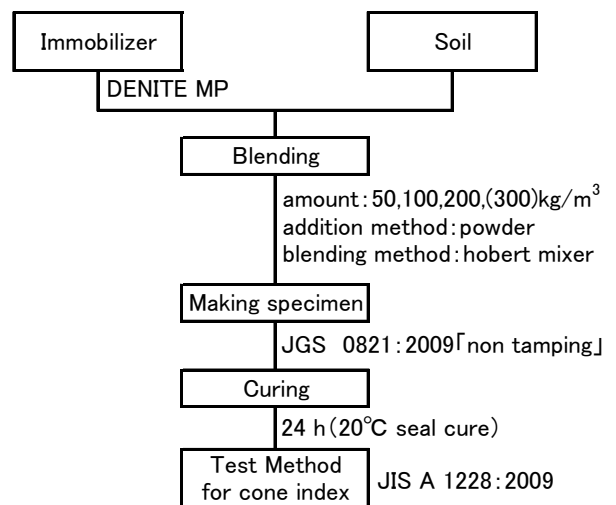


Fig. 3 Flowchart of experiment (STEP 3)
(試験フロー (STEP 3))

3. 結果および考察

3.1 水溶液を対象とした不溶化性能 (STEP 1)

各不溶化材による水溶液からの対象元素の除去率(= (初期濃度-処理後濃度)/(初期濃度)×100)をFig. 4に示す。初期濃度に関わらず、デナイトMPは特に鉛、砒素、六価クロムの除去能力に優れていた。対照とした不溶化材との比較において、鉛、砒素およびセレンに対してはマグネシウム系不溶化材と同等の除去率を示した。また、六価クロムに対しては鉄系材料と同等の除去率を示した。ふっ素に対しては、特に低濃度において比較対照とした不溶化材の除去率を超える性能を示した。

3.2 汚染土壌に対する不溶化性能と pH (STEP 2)

(1) 不溶化性能

重金属等に汚染された土壌に対して、各不溶化材を混合して24時間後の不溶化率(= (未処理土溶出量-処理後溶出量)/(未処理土溶出量)×100)をFig. 5に示す。今回試験に用いた汚染土壌の場合、デナイトMPは添加量に関わらず、すべての元素に対して80%以上の不溶化率を示した。対照としたマグネシウム系不溶化材およびセメント系固化材との比較において、デナイトMPはいずれの元素に対しても同等かそれ以上の不溶化率を達成していた。

また、デナイトMPは従来のマグネシウム系不溶化材などより少ない添加量で同等の効果が発揮された。

(2) pH

Fig. 6に溶出検液のpHを示す。デナイトMPで処理した土壌検液は、添加量や土壌のpHに関わらずpH6.5~8.5の範囲内を示した。一方、マグネシウム系不溶化材で処理した土壌検液はpH9.0以上を示し、添加量の増加とともにpHも上昇した。セメント系固化材も同様の傾向を示し、特に土壌のpHが高い六価クロム汚染土壌に200kg/m³添加するとpH12.0を超えた。したがって、たとえば土壌からの浸出水中に排水基準(pH5.8~8.6)などが規定された場合においても、デナイトMPを使用した処理土は浸出水の処理(pH調整)が不要となる。

(3) 酸・アルカリに対する安定性

デナイトMPを各汚染土壌に100kg/m³添加した際の不溶化試験結果をFig. 7に示す。いずれの元素においても、硫酸や消石灰を用いた溶媒のpH変化によって顕著な溶出量の差は認められないことから、デナイトMPを用いた処理土は酸性雨やアルカリ水等の外的要因に対して再溶出することがなく、安定であることが確認された。

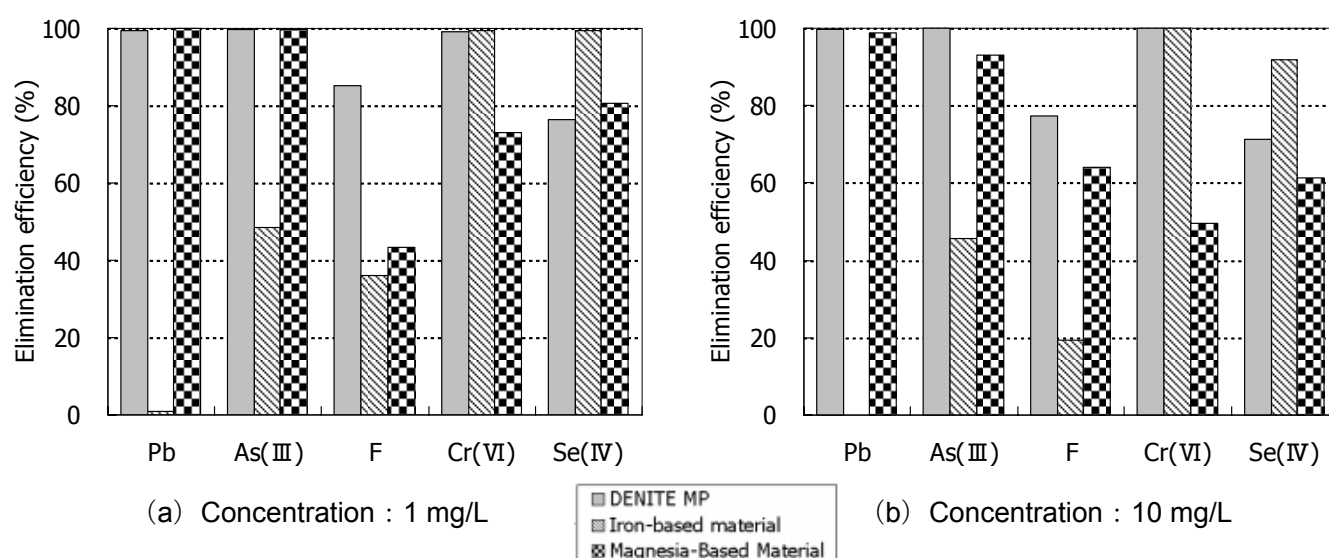


Fig. 4 Elimination efficiency of heavy metal (STEP 1 / Liquid solution system)
(重金属等の除去率 (STEP 1 / 水溶液試験))

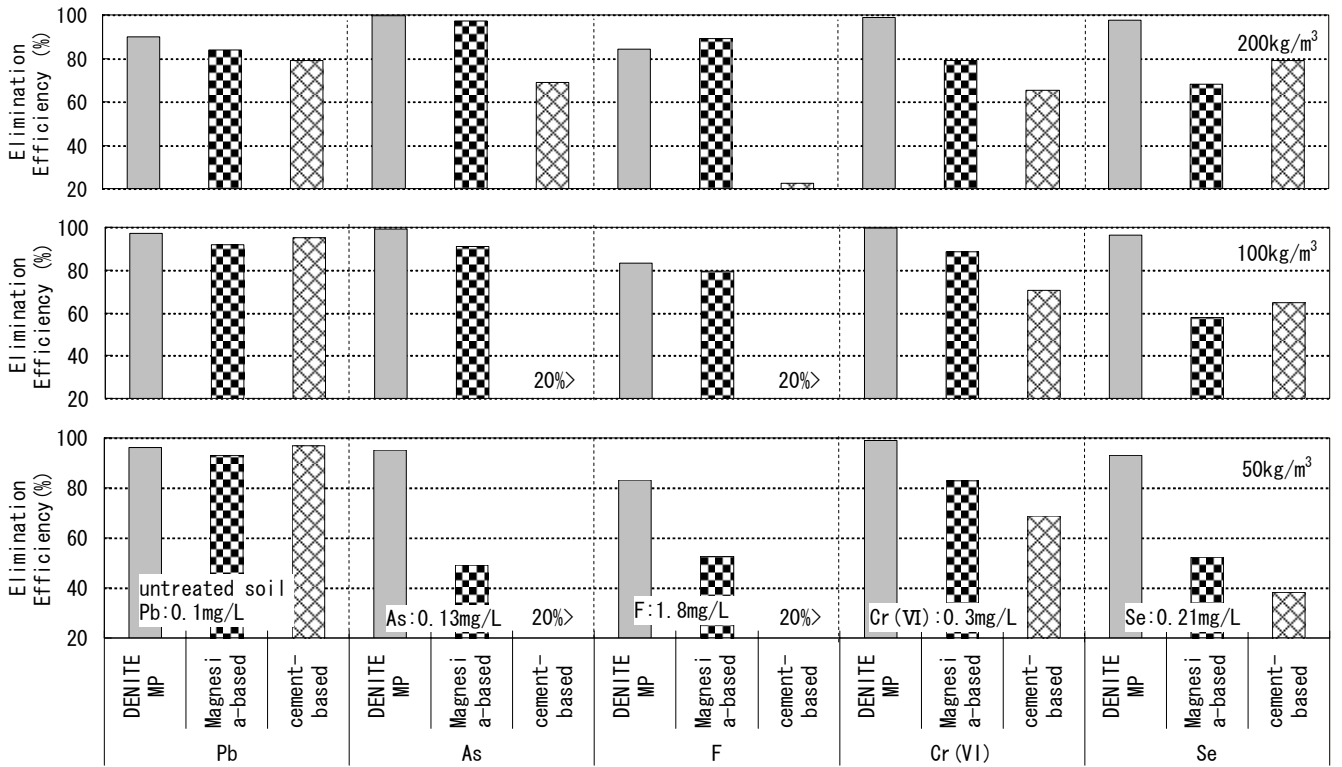


Fig. 5 Elimination efficiency of heavy metal (STEP 2 / Soil system)
(重金属等の除去率 (STEP 2 / 土壤試験))

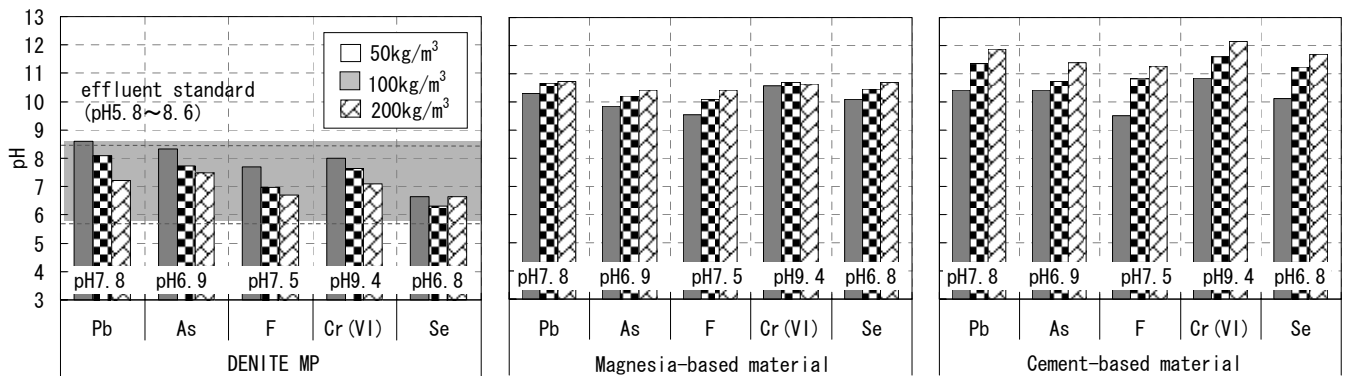


Fig. 6 Test results of pH (STEP 2 / Soil system)
(pH 試験結果 (STEP 2 / 土壤試験))

3.3 改質性能 (STEP 3)

デナイトMPを混合した24時間後のコーン指数結果を Fig. 8 に示す。同一添加量において粘性土の改質性能は砂質土や火山灰質粘性土に比べて低くなる傾向にあるが、一定量以上を添加することにより、

コーン指数は 200kN/m² (第4種改良土) 以上を示した。したがって、デナイトMPを使用することで処理土壤にコーン指数 200kN/m² 以上の改質性能を付与することが可能であることを確認した。

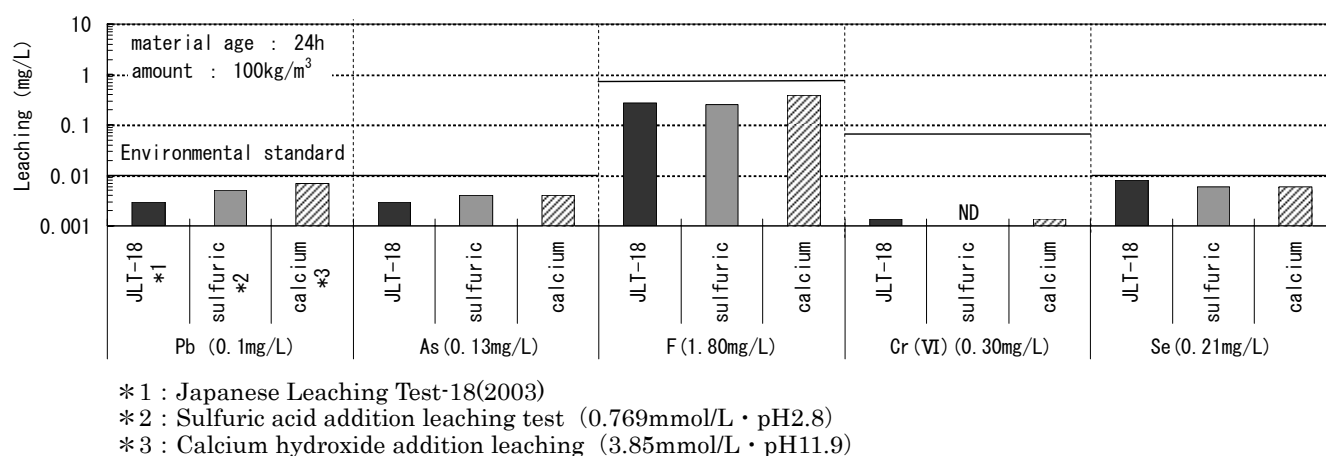


Fig. 7 Test results of stability under acid and alkali condition (STEP 2 / Soil system)
(酸アルカリ条件化での安定性結果 (STEP 2 / 土壌試験))

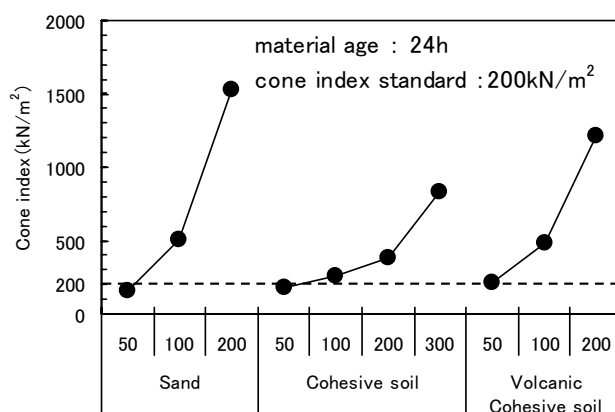


Fig. 8 Test results of cone index (STEP 3 / Soil system)
(コーン指数試験結果 (STEP 3 / 土壌試験))

4. まとめ

参考文献

デナイトMPの重金属等(鉛, 砒素, ふっ素, 六価クロム, セレン)に対する不溶化性能, 処理土のpHおよび改質性能について検討し, 鉄系材料, マグネシウム系不溶化材およびセメント系固化材の性能と比較した. 本検討で対象とした元素および汚染濃度の範囲において, デナイトMPは従来から使用されている不溶化材と同等以上の不溶化性能を示し, かつ処理土の検液のpHは中性領域(5.8~8.6)を満足することを確認した. また, デナイトMPで不溶化した処理土は, 酸やアルカリ等のpH変化に対して再溶出することがないため安定であり, さらに, 土質によらずコーン指数200kN/m²以上の改質効果が得られることを確認した.

- 1) 松山祐介, 守屋政彦, 檜垣 徹, 鶴田昌宏. 新規不溶化材「デナイト」の開発. 太平洋セメント研究報告, 2007, 153, p. 57-63.
- 2) 松山祐介, 守屋政彦, 檜垣 徹. 新規不溶化材の不溶化性能に関する研究. 第43回地盤工学研究発表会要旨集, 2008, p. 2086-2087.
- 3) 守屋政彦, 奥村征弘, 小向雄人, 堀 常男, 坂本泰教. 不溶化材による汚染土壌の不溶化事例. 第15回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, 2009, p. 105-108.
- 4) 社団法人土壌環境センター. GEPC・TS-02-S1 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. 2008.