

ヘドロの処理・処分に伴う重金属類・PCB等の挙動について

建設省土木研究所 ○竹石 和夫
長谷川 清
工藤 宏平

1. ま え が き

工場排水などに起因する有害なヘドロが社会問題となり、各地で水質汚濁防止対策の一環としてヘドロの浚渫事業が実施されている。しかし、これらのヘドロには重金属類やPCB等の有害物質が多量に含有されていることも多く、それらの挙動について十分な把握をしておかなければ、汚濁防止事業によって新たな環境汚染を引き起こすことになりかねない。

本文では、ヘドロを除去・処分するに際して、含有されている重金属類・PCB等の有害物質の挙動について室内実験による検討を行なった結果を報告するものである。

2. ヘドロ処理方法の概略

まず、現在広く用いられているヘドロ処理プロセスの概略を下に示してみる。

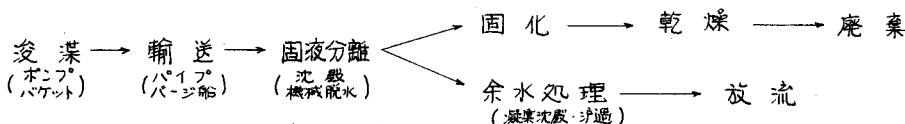


図-1 ヘドロ処理法の概略図

ヘドロ処理の方法は、ヘドロ自体の性状および堆積地・処分地の条件により、多分に影響をうけるものであるから、必ずしも一般的なものを示すことはできないが、およそ図-1のようなものであると考えられる。ヘドロの処理において問題となるのは上のような処理の各過程においてヘドロ中に含有されている有害物質が環境中へ拡散することである。その拡散の仕方としては、有害物質を含有するヘドロ自体が拡散してしまう場合、有害物質がヘドロから溶出した形となり拡散する場合の二つが考えられる。この二つを厳密に区別することは實際上容易ではないが、本研究では溶出の防止および処理という立場から、特に後者の場合を主眼において研究と実施してきた。以下、図-1の各処理プロセスに対応したヘドロからの重金属類・PCBをはじめとする有害物質の溶出を中心として述べることにする。

3. 実験に用いたヘドロの性状と有害物質の含有量

実験に用いた4種類のヘドロの性状を表-1

表-1 ヘドロの性状

に示す。Aは製紙工場排水によるものであり、その成分のほとんどが製紙かすである。Bは化学工場排水に関係するもので、砂分が多く含まれているため流動性が高い。Cは電気工場排水に関係し含水率はかなり低い。Dは都市河川の感潮部より採取したものである。

	含水率(%)	乾熱減量(%)	COD(mg/g)	T-P(mg/g)	K-N(mg/g)	PCB-Hg(mg/g)
A	85	44	209.6	2.01	6.57	PCB 111.5
B	70	22	46.06	2.35	1.64	Hg 297.5
C	54	7	20.36	0.29	2.09	PCB 1.0
D	55	16	29.30	3.21	4.12	Hg 0.567

これらのヘドロについて総水銀およびPCBの分析を行なった結果、A・Bについては表中に示すように極めて高濃度が含有されていることが知られた。ヘドロA・Bはいずれも環境庁の設定している「底質の除去基準」(総水銀25ppm, PCB10ppm)により、除去・処分の対象となるものである。

表-2はヘドロ中の重金属濃度およびクローブ数を示している。ヘドロAは製紙かすが大部分を占めているため、自然状態では5%近く存在するFeは1%しか含有されていない。しかし、Cd、Pbなどはかなり高濃度であり

工場排水の影響があらわれている。Bは全体的に重金属の含有量が多く、特にHgはクラフ数との3700倍という極めて多量が含まれている。Cは重金属の含有量が少なく、Cd、Hg以外はクラフ数と同程度がそれ以下である。ヘドロの除去処分等の際して特にその有害性を問題としているPb、Cr、Cd、Hgの4項目の総計で

表-2 ヘドロ中の重金属濃度 mg/kg (H₂O/mg/kg)

	Fe	Zn	Mn	Pb	Cu	Cr	Ni	Ca	Hg
A	9.91	1.320	0.106	0.406	0.322	0.128	0.112	0.148	0.527
B	44.10	1.218	0.960	0.537	0.913	0.357	0.140	0.021	298
C	29.93	0.103	0.346	0.029	0.031	0.036	0.047	0.0073	0.448
D	63.0	0.588	0.506	0.438	0.222	0.096	0.094	0.0015	0.567
クラフ数	483	0.060	0.950	0.015	0.035	0.100	0.075	0.0002	0.08

は、クラフ数による値が115ppmであるのに対してB(1213ppm): 10.51倍、A: 6倍、D: 5倍、C: 0.61倍となり、特にBヘドロは重金属類による汚染の進んだ極めて有害なヘドロであることがわかる。

4. ヘドロの粒度毎の重金属類・PCB等の含有量

表-3にA、Bヘドロの粒度によるPCBもしく

表-3 粒度と水銀・PCBの含有量

はHgの含有量を示す。

粒径 (μ)	A PCB			B Hg		
	粒度(%)	濃度(μg)	含有割合(%)	粒度(%)	濃度(μg)	含有割合(%)
74以下	86.07	117.0	99.65	75.68	284.5	91.40
74	1.59	0.69	0.01	0.56	77.2	0.18
105	3.96	3.99	0.16	4.07	133.0	2.29
250	1.79	1.41	0.02	12.71	82.9	4.47
420	1.87	1.73	0.03	2.95	54.0	0.67
840	3.34	3.30	0.11	2.76	58.1	0.99
2000	0.97	1.95	0.02	0.12	—	—

Hgについては、Aを除く3種のヘドロで細粒度に

高濃度を示す傾向が見られ、表-3に示すBヘドロの場合Hg含有量の約70%が74μ以下の粒度に含まれているということになる。他の重金属についても、全体として見れば細粒度に高濃度を示すものが多い。しかし、Aヘドロについて他と異なる傾向を示す項目が多く、粒度によって非常に大きな濃度の変動が見られる。これは、Aヘドロがその成分の大部分が人工的に形成された特殊なものであり、重金属についても他とは異なる含有状態をもちているためと考えられる。

以上のように、ヘドロ中の物質が特定の粒度に高濃度に含まれる場合のあることを述べた。その粒度はヘドロの性質と対象とする物質によっても異なり、一般的に言うことはできないが、全体として見れば細粒度に高濃度に蓄積される傾向があると言える。したがって、浚渫の際などヘドロを巻き上げ拡散させること、浚渫余水を無処理のまま放流することなど、ヘドロの微細粒子を拡散させることは、ヘドロ中の有害物質によって環境を汚染する要因となりうることに注意が必要である。

5. 堆積状態のヘドロからのHg・PCB等の溶出

自然堆積状態のヘドロからのHg・PCB等の溶出量を求めるため、円筒容器(容量75L)に約10cmのヘドロを載せ、海Kもしくは淡水を充めて、好気性もしくは嫌気性条件下で保存した。温度条件は20℃および30℃である。Hgを含むヘドロとしてはB、D、PCBを含むヘドロとしてA・Cを用いた。また河川より採取したヘドロに人工的にHg(HgS、HgCl₂)、PCBを添加し同様の溶出実験を行っている。このような比較的大型の実験と別に、人工的に数段階のHg・PCB濃度としたヘドロを300ccフラスコに密封した状態で詰め、上部に蒸留水を満たしバッチ式によって溶出量を求めた。

上記のいずれの溶出実験についても約500日間にわたって実験を継続し、その間数回の分析によって溶出量の変化を求めている。その結果、まずPCBについては、実験の初期には泥の巻き上げの影響によって高い値を示

すが、約500日後には $0.3 \sim 1.6 \text{ PPb}$ (円筒試験)、 $0.5 \sim 6.9 \text{ PPb}$ (フラスコ試験)にまで溶出量が減りしている。また、PCB濃度が比較的高い場合にもPCBとSSとの間に相関が成り立っており、純然たる溶解性PCBの量は極めて少ないと考えられる。

同時にHgについても実験の初期に高い濃度が見られるが、それ以降次第に減りしており約500日後には円筒試験、フラスコ試験のいずれのHg濃度も 0.5 ppb 以下となった。

以上のように、自然堆積状態のヘドロからのHg、PCBの溶解量は極めて小さく、pH、ORPなど他の水質項目との関係も見出せない。したがって、ヘドロ中のHgやPCBの水への溶解量は小さく、また注入された HgCl_2 のような場合には、他の化合物への変化、求への吸着などの作用により、溶出しにくくなるものと考えられる。

6. ヘドロの脱水性について

機械脱水法をヘドロ処理に適用した場合のヘドロの脱水性を知るため、真空濾過法および加圧濾過法によって濾過実験を行った。真空濾過法はリーフテスター、加圧濾過法は実験用フィルタプレスを用いている。濾過圧は真空濾過では 500 mmHg 、加圧濾過では圧入 3 kg/cm^2 、圧搾 $10 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$ を基本とした。濾過助剤としては消石灰および塩化第二鉄を用いた。ここでは、A、Bヘドロの濾過実験結果について述べる。

図-2はA、Bヘドロの真空濾過実験の結果を示している。AとBを比較すると、Aは脱水性が極めて悪く、特に濾過助剤を加えなかったものでは、 10 g/hr.m^2 以下の濾過速度しか得られない。これは、Aヘドロが繊維質であるため目づまりが激しく、濾過抵抗が大いなるものと思われる。

加圧濾過法では、ケーキの取り出し時間を5分と仮定し、圧入時間を6分、圧搾時間6～12分として実験を行った結果、濾過助剤無注入の場合Aで 7 g/hr.m^2 、Bで 30 g/hr.m^2 、消石灰5%注入の場合Aで 11 g/hr.m^2 、Bで 60 g/hr.m^2 の濾過速度を得ることができた。

以上からヘドロと下水汚泥等の脱水性を比較すると、性状により違いはあるが、Aヘドロが特殊なヘドロであることを考えるとヘドロの場合かなり脱水性がよいといえる。下水汚泥等の場合真空脱水で 100 g/hr.m^2 以上の濾過速度を得ることが特殊な処理を施さなければ不可能であるが、ヘドロの場合それ自体の濃度がかなり高く、また砂分が含まれるために圧縮性が小さく、濾過抵抗が小さいものと考えられる。

同様にケーキの含水率もヘドロの性状に大きく影響され、実験で得られた最低含水率は真空濾過の場合、Aで72～74%、Bで44～46%、加圧濾過の場合Aで68～70%、Bで33～37%であった。

ヘドロの脱水処理を行った場合に発生する脱離液中のHgおよびPCBの濃度を減らさせるため、脱離液の処理実験を行った。脱離液中のPCBは図-4中にも示すようにその大部分が浮遊物と結びついた状態で存在していると考えられるから、浮遊物を除去することによって極めて低濃度まで減らさせることが可能であると考えられる。しかし、Hgについては濾過助剤として消石灰を用いた場合、pHの上昇によって脱離液へのHgの溶出量が増大する傾向が見られ、凝集沈殿などの処理を行った後でもかなりの量が残留した。このようにヘドロに対してpHの与える影響は大きく、処理過程においてpHを大きく変動させることはできるだけ避けることが望ましい。

7. ヘドロ浸漬余水の処理について

現在ヘドロ処理の方法として、ポンプ浸漬→パイプ輸送→埋立という方式が広く用いられている。しかし、浸漬に用いられるポンプは、その吸引、パイプ輸送等の制約から、通常の場合70%以上のヘドロ含水率を確保する必要がある。したがって、処理の過程において埋立処分地より大量の余水の発生することになるが、特に重金類、PCB等を含有するヘドロの場合、余水の水質を排出基準以下に抑えることがヘドロの処理を円滑にす

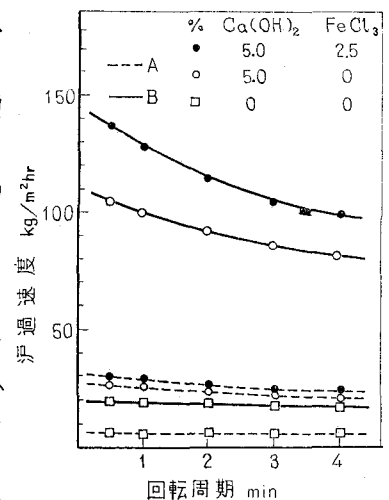


図-2 真空濾過実験の結果

めていく上で重要な条件になる。ここではA・Bのヘドロを用い、H₂O・PCBを含有するヘドロの浚渫水処理の可能性を室内実験により検討した。

7. 1 PCBを含む余水の処理

ヘドロAの蒸留水中の含有量を3/100(乾泥/ml)として振とうし、静置沈殿後の上澄水を採取し浚渫余水の原水とした。検水をビーカーに分取し、ジャーテスターを用いて凝集沈殿処理の効果を判定した。実験に使用した凝集剤は無機凝集剤としてPAC(ポリ塩化アルミニウム)およびアニオン系の高分子凝集剤である。

図-3は凝集剤注入量による濁度の変化を示したものである。PACは1000ppm程度で効果が最大となり、ポリマーについても10ppm程度で最小の濁度が得られた。

図-4は濁度とPCBの相関を示している。図-4中には先に述べたAヘドロの真空脱水試験によって得られた脱離液の凝集沈殿処理の結果も併せて示している。濁度とPCB濃度の間にはかなり良い相関が見られる。また、本実験のように蒸留水中で振とう溶出させた試料、および脱離液のようなヘドロの間隙水のどちらの場合も濁度とPCB濃度の間に同一の関係が成り立っていることから、含有量および塩分濃度によるPCB溶出量の変化は少ないと考えられる。また図中には凝集沈殿に用いたものと同一試料を数種類の濾紙を用いて濾過した濾過水の濁度とPCBの関係を示したが、凝集沈殿を行なった他のデータと比較するといずれも幾分PCB濃度は高い傾向を示しており、凝集沈殿によって溶解性のPCBの一部が除去されているものと考えられる。

いずれにしても、このような溶出条件の下では、0.45μ濾紙によって溶解性を定義すれば、溶解性のPCBは3ppb以下になることが確認された。したがって、凝集沈殿、濾過などの処理方法を用い、浚渫水の除去を完全に行なわず十分な水質を得ることが可能であると考えられる。

7. 2 水銀を含む余水の処理

ヘドロBは砂分を多く含むため振とう上澄水の水質はかなりよく、無機凝集剤10ppmの注入によって処理水のH₂濁度を定量限界(0.5ppb)以下に減少させることができた。そこで自然沈降のみによって処理することを考えるが水もしくは蒸留水中の泥量を1/100, 3/100(乾泥/ml)として振とうした後、沈降時間による上澄水の水質変化を求めた。

図-5に沈降時間と上澄水のH₂濁度の関係を示す。蒸留水と海水とでは海水の方が粒子の沈降性が悪いために上澄水の水質も劣るようであり、泥量1/100, 3/100の比較では泥量が少なくなると場合泥粒子を巻き上げ人形でゆるやかに沈降するため上澄水としては逆に清澄になるものと思われる。しかしいずれの場合も24時間の静置沈殿を行なうことにより、H₂濁度を5ppb以下に減少させることができた。

図-6は上述の沈降試験における上澄水のSSとH₂濁度の関係を示したものである。濁度の結果を合わせて判

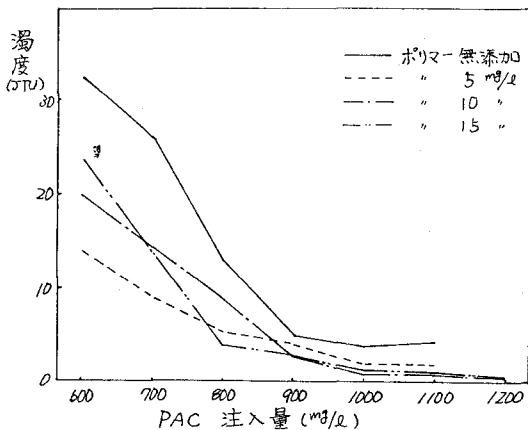


図-3 凝集剤注入量と濁度

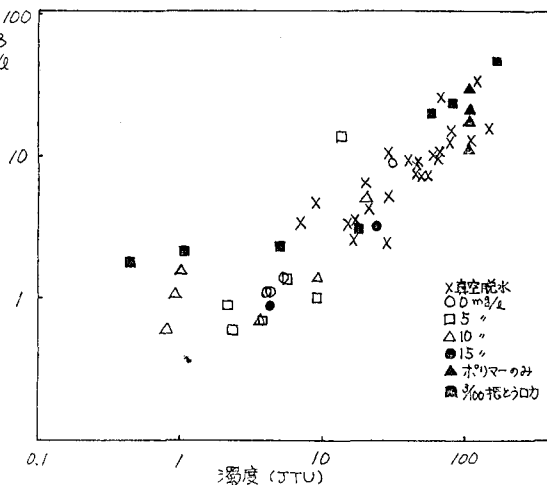


図-4 濁度とPCBの相関

断すると塩分濃度および含有泥量の増加による水銀溶出量の変化は少ないと考えられる。
SSとHg濃度の間にほぼ等しい相関があり、これは淤泥中のHg濃度が約300ppmであり、試料中の水銀のすべてがSS中に含有されているとした場合(すなわち図中の直線)とよく一致を示している。以上のことから、このような物理的な撈拌条件の下ではHgのほとんどすべてが浮遊物と結びついた形で存在しており、水への溶解量は非常に小さいものと予想される。

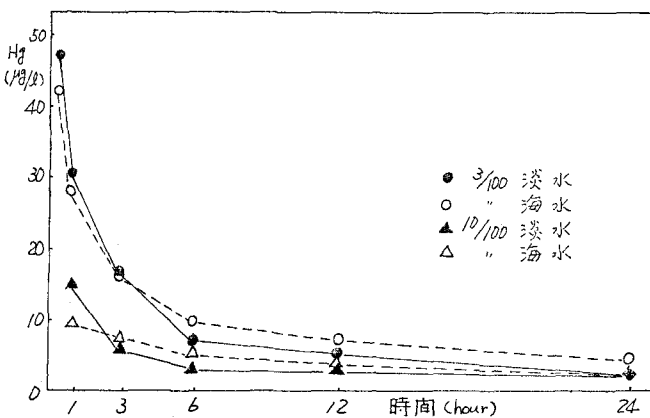


図-5 沈降時間と水銀濃度

8. ヘドロ固化体からの溶出について。

重金属類など有害物質を含有するヘドロについて、埋立などの処分を行なうに際して溶出試験を行ない、有害物質の溶出が一定量以上になるものについてはコンクリート固化などの溶出防止処理を施すことが法令によって定められている。ここではヘドロA・Bを固化し、海側埋立を行なう場合を想定し、固化による含有成分の溶出性を求めた。

8. 1 固化体からの成分の溶出

ヘドロに数種類の固化剤を混入し、φ5cm×10cmの型枠につめ20℃恒温室で7日間湿空養生したのち一軸強度を求めた。次に「産業廃棄物に含まれる有害物質の検定方法」に則り、振とう溶出量を求めた。

溶出試験結果の一部を表-4に示す。いずれも強度1kg/cm²程度のものを選んで掲げている。また、

表-4 固化体の溶出試験結果

原泥を振とうした場合の溶出量を表-5に示す。

PCBの溶出量は0.3~1.0mg/lであり極めて微量である。重金属類についても同様に溶出量は小さく検出された場合も定量限界前後の値のものが多い。しかし、Hgについては0.7~144mg/lと他の重金属との比較およびHgの規制値から考えてかなり高い濃度となっている。これは固化剤によるPH上昇に原因するものと考えられる。

以上のようにBヘドロは、300mg/lという極めて微量のHgを含有しているにも拘らず

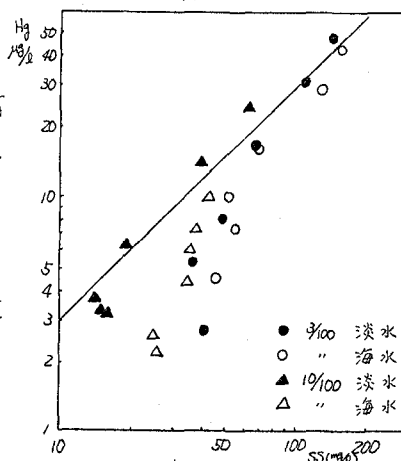


図-6 SSとHgの相関

	ヘドロ 含水率%	固化剤 主成分%	軸強度 kg/cm ²		PH	COD mg/l	T-P mg/l	K-N mg/l	NH ₃ -N mg/l	PCB μg/l	
A ヘドロ	54.55	セメント 20 灰 0	0.97	濃度 溶出率 (%)	10.01	114	0.533	16.53	1.294	0.9	
						1.30	0.61	6.03	—	0.019	
	64.29	セメント 40 灰 0	1.00	濃度 溶出率 (%)	11.72	155	1.50	19.3	0.65	1.0	
						2.37	2.39	9.40	—	0.029	
	65.52	消石灰 38 灰 190	0.89	濃度 溶出率 (%)	12.66	100	0.354	16.8	1.48	0.5	
						2.46	0.88	13.2	—	0.023	
	65.52	生石灰 40 灰 100	1.03	濃度 溶出率 (%)	12.68	101	0.234	10.18	1.45	—	
						2.07	0.50	6.64	—	—	
D) 湿空養生後前含水率 (%) 20℃使用したものは10日間浸出液に於ける濃度 (%) (元の試料中)											

	ヘドロ 含水率%	固化剤 主成分%	軸強度 kg/cm ²		PH	COD mg/l	T-P mg/l	K-N mg/l	Ca mg/l	Pb mg/l	Cr mg/l	Hg μg/l
B ヘドロ	56.61	セメント 20	0.98	濃度 溶出率 (%)	12.11	203	0.042	3.07	N.D	N.D	N.D	22.4
						11.04	0.045	4.69	—	—	—	0.19
	30.45	セメント 20	1.17	濃度 溶出率 (%)	11.42	63.2	0.235	2.28	0.001	N.D	0.02	N.D
						2.25	0.164	2.28	0.244	—	0.190	—
	56.61	消石灰 80	0.73	濃度 溶出率 (%)	12.95	179	0.036	3.02	N.D	N.D	N.D	35.6
						12.0	0.050	5.72	—	—	—	0.37
	56.61	生石灰 40	0.65	濃度 溶出率 (%)	12.91	214	0.032	3.92	N.D	N.D	N.D	83.4
						12.56	0.037	6.46	—	—	—	0.752

法令によって定められた試験法による溶出量は 2 mg/l 程度である。しかし、更にこのヘドロをセメントや石灰等を用いて固化したとすると、 Hg の溶出量は増大し固化の意味を失わせるものとなる。したがって、このような Hg の溶出量の増加を何らかの方法によって防止しない限り、溶出液の pH を上昇させるような固化剤の効果は Hg について言えばヘドロ自体の物理的な固定にあるというべきであろう。

表-5 原泥と乾燥泥の溶出量の比較 (100g乾泥/1l) 1)ヘドロの含水率

	溶出法	pH	COD mg/l	T-P mg/l	K-N mg/l	Cd mg/l	Pb mg/l	Cr mg/l	Hg mg/l
A ヘドロ	原泥	NaOH pH8	7.65	52.7	0.479	18.4	0.009	N.D	N.D
	85%	溶出率(%)	—	0.25	0.24	2.80	0.04	—	—
		NaOH pH13	13.08	2710	35.3	174	N.D	0.06	3.9
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ pH13	12.11	123	0.448	114	N.D	N.D	0.6
	乾燥泥	NaOH pH8	5.48	87.4	0.089	17.7	—	0.02	N.D
	21.1%	pH13	12.99	1840	160	125	0.004	0.04	5.2
B ヘドロ		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ pH13	12.75	113	1.38	31.0	N.D	0.01	N.D
	原泥	NaOH pH8	8.98	16.8	3.62	217	N.D	N.D	2.0
	57%	溶出率(%)	—	0.37	1.54	132	—	—	0.01
		NaOH pH13	11.30	181	61.8	12.1	0.009	0.654	179
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ pH13	12.68	109	0.169	5.08	N.D	N.D	148
	乾燥泥	NaOH pH8	8.00	80.4	0.211	4.48	0.001	Tr	N.D
	6.96%	pH13	12.73	167	34.7	8.56	N.D	0.02	3.5
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$ pH13	12.75	72.5	0.118	6.00	N.D	0.13	N.D

固化体が長期の溶出状態におかれた場合の溶出量を求めるため、固化体を水中に浸漬し長期間の溶出実験を行なった。Aヘドロの場合、重量67~87gのセメント固化体を2lの蒸留水に浸漬し、バッチ式によって約30日間の溶出量を求めた。Bヘドロの場合およびAヘドロのいくつかの条件について320~380gのセメント固化体を40lの蒸留水に浸漬し、経時的に採水する方法によって約40日間の溶出量を求めている。

Aヘドロの場合、PCBについて最高 1 mg/l という値が見られるが、他すべて $0.1 \sim 0.6 \text{ mg/l}$ であり、定量限界値もしくはそれ以下であった。PCBは極めて安定で化学的作用を受けにくい化合物であることから、固化剤などの影響によって溶出量が増加することはないものと考えられる。

Bヘドロの場合も Hg をはじめとする重金属の溶出はほとんどないと見られ、 pH の上昇によっても固化による Hg 封じ効果の効果があらわれている。

8.2 ヘドロの乾燥と溶出液の pH 上昇の影響

ヘドロを焚焚し埋立処分を行なった場合、ヘドロが乾燥し酸化状態となることによって、溶出性にどのような影響を与えるかを調べるため、ヘドロを風乾し同様の振とう溶出試験を行なった。また、これまで述べたような pH 上昇の影響を調べるため NaOH 、もしくは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による溶出液の pH を約3まで上昇し溶出量を求めた。結果を表-5に示す。 Hg は pH の上昇により溶出量が増大し、特に NaOH で調整した場合にはヘドロがコロイド状となり溶解するため大きく増大している。しかし、ヘドロを乾燥させた場合には、 Hg 溶出量は大きく減りする。この現象は pH が増大した場合更に著しい。そこで、ヘドロの含水率を数段階に変化させ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の一定量を注入し、 Hg 溶出量を求めた。結果を表-6に示す。ORPは含水率の低下によって還元状態から酸化状態へ大きく変化し、それと共に Hg 溶出量も大きく減りしている。前掲表-4中の含水率30.5%のヘドロを固化した場合も Hg の溶出は多く、ヘドロを乾燥させることは、 Hg の溶出量の減りに大きな効果があるものと思われる。

表-6 含水率による Hg 溶出量の変化

含水率 (%)	PH	ORP (mv)	COD (mg/l)	Hg (mg/l)
6.83	11.82	+144	104	0.9
14.15	11.94	+123	141	0.3
23.98	11.83	+128	110	0.4
36.61	11.70	-233	126	35.2
54.69	12.17	-214	106	44.9

おわりに

本研究の一部はオッパ〜3 国下水道研究発表会において発表済みである。本研究は土木研究所水質研究室長村上健の指導の下に行われたものであることを付記する。また、研究の遂行にあたって多くのヘドロ処理の現場の方々にお世話になった。ここに記して感謝の意を表したい。