1,4-ジオキサン汚染粘性土原位置化学酸化分解技術の開発

(株)大林組 正会員 ○緒方浩基 (株)大林組 フェロー 西田憲司
 (株)大林組 正会員 佐藤祐輔 (株)大林組 正会員 森 一星

1. はじめに

1,4-ジオキサンは、合成皮革用の溶剤や塩素系溶剤の安定剤、洗浄溶剤、医薬品合成原料等に使用されているが、発ガン性が疑われる物質として、平成 21 年 11 月に水質環境基準及び地下水環境基準が 0.05 mg/L 以下と設定された。平成 25 年 5 月には公共水域や下水道への排水基準が 0.5 mg/L 以下と設定され、平成 28 年 3 月に土壌環境基準が、0.05mg/L 以下と設定された。

1,4-ジオキサンは非常に水溶性が高いため、粘性土においても 1,4-ジオキサン汚染水が染み込みやすいと考えられる。筆者らは、粘性土に対し酸化剤として過硫酸ナトリウムと、化学酸化促進と処理土の土質改良の目的で生石灰を助剤として添加する技術を報告した¹⁾。一方、深い地層の粘性土に 1,4-ジオキサンが浸透している場合は、酸化剤と助剤を原位置攪拌混合処理することが安価な処理方法と考えられる。この深層攪拌混合の場合、液状の薬剤の方が、送液が容易で施工性が高い。過硫酸ナトリウムは薬液であるが、生石灰は液状では使用できないため、生石灰の代わりにミルク状にできる高炉セメント B 種を用いて 1,4-ジオキサンの酸化分解効果及び土質改良効果の評価を行った。

また、室内実験結果は後述するが、過硫酸ナトリウム（以下、SPS）と高炉セメント B 種だけでは 1,4-ジオキサン溶出量、土質改良効果とも十分ではなかった。そこで、化学酸化促進の目的で、強アルカリ性の水酸化ナトリウム、土質改良効果促進の目的で二水石膏の添加もあわせて検討した。

2. 室内実験方法

(1) 供試材料

酸化剤として SPS、酸化促進及び土質改良材として、高炉セメント B 種（以下、高炉セメント）、水酸化ナトリウム（以下、NaOH）及び二水石膏（以下、石膏）を用いた。

(2) 模擬汚染土作成方法

風乾したローム土を目開き 4.75 mm のフルイを通過させて、1,4-ジオキサン溶液（1,4-ジオキサン濃度：300 mg/L）を添加した。含水率は 40%、1,4-ジオキサン含有量を 170 mg/kg-乾土（100 mg/kg-湿土）に調整した。

(3) 実験区作製方法

添加薬剤と添加量を表 1 に示す。薬剤添加した後、内径 5 cm、深さ 2.5 cm のプラスチック容器に充填した。試験体の表面が乾燥しないように表面にラップをかけて、室温（22 °C）で 5 日間養生した。

(4) 測定方法

① 1,4-ジオキサン溶出量

環告 18 号に準じて土壌溶出量試験を行い、溶出液をヘッドスペース法でガスクロマトグラフ質量分析計により測定した。

② 土質改良効果

ポータブルコーン貫入試験方法（地盤工学会基準：JIS 1431-1995）により、フォールコーン貫入量を測定し、フォールコーンとコーン指数の関係式（文献²⁾の図 1 引用）からコーン指数を求めた。

表 1 薬剤添加方法

薬 剤	添加量 (模擬汚染土 湿土当り)
30 % SPS	2 %
50 % 高炉セメントミルク	3 %
33 % NaOH	1 ~ 2 %
33 % 石膏ミルク	1 ~ 2 %

キーワード 1,4-ジオキサン, 浄化, 粘性土, 化学酸化, 高炉セメント

連絡先 〒204-8558 東京都清瀬市下清戸 4-640 (株)大林組 技術研究所 自然環境技術研究部 TEL 042-495-1086

3. 実験結果

1,4-ジオキサン溶出量を図-1に、フォーロン貫入量から換算したコーン指数を図-2に示す。

(1) 1,4-ジオキサン溶出量

無添加区①の1,4-ジオキサン溶出量は3.4 mg/Lであった。② SPSのみ、もしくは③ SPS+高炉セメントでは、あまり溶出量は低下しなかった。一方、NaOHを添加することで溶出量は大きく低下し、重量比1%添加した実験区(④, ⑦)では、初期値の1/10以下にまで低下し、重量比2%添加した実験区(⑤, ⑧)では初期値の1/100以下にまで大きく低下し、環境基準値0.05 mg/Lを下回った。NaOHのアルカリによる酸化促進により溶出量が大きく低下したものと考えられた。

(2) コーン指数

コーン指数に関して、無添加区①は薬液を添加していないため、他の実験区より軟弱化していない。一方、薬液を添加した実験区はかなり軟弱化している。高炉セメントを添加した実験区③でもほとんど改善効果は認められなかった。高炉セメントに石膏を添加した実験区⑥でも改良効果が見られなかった。一方、NaOHと石膏を添加した実験区(⑦, ⑧)では改良効果が見られ、特に、NaOH、石膏をそれぞれ重量比2%添加した実験区⑧では、大きな改良効果が見られた。ローム土には結晶度の低いアロフェンが多く含まれ、カルシウムを吸着するため³⁾、石膏によりカルシウムが供給され、さらにNaOHにより固化反応が促進されたのではないかと推察される。

図-1 1,4-ジオキサン溶出量

図-2 コーン指数

4. まとめ

- ・深い地層にある1,4-ジオキサン汚染粘性土は、薬液を原位置攪拌混合処理する工法が掘削除去に比べ安価に処理できる。
- ・1,4-ジオキサン模擬汚染ローム土では、過硫酸ナトリウム、高炉セメントB種、水酸化ナトリウム、二水石膏を添加することで、1,4-ジオキサン溶出量を大きく低下させ、処理土の土質改良も行うことができた。

参考文献

- 1) 緒方ら：1,4-ジオキサン汚染粘性土化学酸化分解の促進技術の開発, 第73回土木学会全国大会, 2018
- 2) 三浦ら：砒素汚染土の処理材, 特許5448380, 2014.1.10
- 3) 清田ら：土のアロフェン量と固化処理土の強度発現性に関する検討, 第65回土木学会全国大会, 2010