

固化材混合ならびに高圧脱水処理を利用した重金属と化学物質の溶出低減効果について

九州大学大学院 学生会員 ○倉富 樹一郎
正会員 陳 光斉

フェロー会員 善 功企
正会員 笠間 清伸

1. はじめに

現在、循環型社会の構築の観点から、有害物質を含む廃棄物を無害化し、かつそれを有効利用する技術が求められている。著者らは、有害物質を含む浚渫粘土を対象に固化材混合ならびに高圧脱水処理を利用して、有害物質を固定化し、消波ブロックなどの高強度構造体として再利用する方法を研究している。本文では、固化材混合ならびに高圧脱水による重金属、環境ホルモンであるトリブチルスズ化合物(TBT)、トリフェニル化合物(TPT)の溶出低減効果について検討を行った。

2. 試料および実験方法

実験には、表-1 に示す成分の有害物を含む汚染浚渫粘土に凝集沈殿処理¹⁾を行った後、試料として用いた。表-2 にその試料の物理特性を示す。この試料を含水比 160%に調整後、固化材を混合し攪拌後、高圧脱水²⁾を行い供試体を作製した。作製後、恒温恒湿条件で 28 日間養生し、表-3 に示す資機材の材質に関する溶出試験³⁾を行った。ここで、溶出時間は積算時間であり、表中の(2)からは、溶媒を各段階で交換した。試験項目は、汚染が酷かった鉛(Pb)、砒素(As)、全水銀(T-Hg)、六価クロム(Cr(VI))、トリブチルスズ化合物(TBT)、トリフェニル化合物(TPT)を対象とした。ただし、溶液のブランクを検査した結果、上記の重金属の溶存は確認されなかった。また、今回粘土の吸着効果を高めるために固化材に加え、活性炭、ベントナイト、カオリン、ゼオライトを添加材として混合した実験も行った。

3. 実験結果および考察

(1) 重金属の溶出試験結果： 表-4 に溶出試験開始から 3 日目の実験結果を示した。全てのケースにおいて、今回着目した重金属の溶出量が、環境基準値よりも 1 オーダー以下の小さい値を示した。これより、高圧脱水処理のみ行うことで、重金属の溶出を環境基準値以下に低減できると考えられる。しかし、固化材を混合しない場合には、試験中に供試体が溶媒を吸水し、クラックが入り、試験開始から 15 日目までに供試体の一部が再汚泥化する結果となった。このことから、浚渫土を構造体として再利用するためには、固化材の混合が不可欠であると考えられる。

次に、固化材添加率 30%、載荷圧 20MPa の条件で作製した供試体を対象に、環境告示 46 号法と 13 号法による溶出試験を行った結果を表-5 に示した。これらの試験法は粉碎状態で振動を与えるため、有姿で静置条件である表-3 の試験法より厳しい条件で行う試験法である。表-3 の試験法と同様に今回着目した重金属の溶出量が、環境基準値よりも 1 オーダー以下の小さい値を示した。

表-4 重金属の溶出試験結果

実験ケース	固化材添加率(%)	載荷圧(MPa)	添加材	Cr(VI) (mg/l)	Pb (mg/l)	As (mg/l)	T-Hg (mg/l)
Case1	0	20	-	<0.005*	<0.001*	<0.001*	<0.00005*
Case2	10	20	-	<0.005*	<0.001*	<0.001*	<0.00005*
Case3	30	20	-	<0.005*	<0.001*	<0.001*	<0.00005*
Case4	30	20	スラグ50%	<0.005*	<0.001*	<0.001*	<0.00005*
Case5	30	20	ベントナイト10%	<0.005*	<0.001*	<0.001*	<0.00005*
Case6	30	20	ベントナイト30%	<0.005*	<0.001*	<0.001*	<0.00005*
Case7	30	20	活性炭10%	<0.005*	<0.001*	<0.001*	<0.00005*
Case8	30	20	活性炭30%	<0.005*	<0.001*	<0.001*	<0.00005*
Case9	30	20	カオリン10%	<0.005*	<0.001*	<0.001*	<0.00005*
Case10	30	20	カオリン30%	<0.005*	<0.001*	<0.001*	<0.00005*
Case11	30	20	ゼオライト10%	<0.005*	<0.001*	<0.001*	<0.00005*
Case12	30	20	ゼオライト30%	<0.005*	<0.001*	<0.001*	<0.00005*
環境基準(mg/l)	-	-	-	0.05	0.01	0.01	0.0005

表-1 有害物質含有量

有害物質名	含有量
カドミウム又はその化合物(Cd)	1.45 mg/kg
六価クロム化合物(Cr(VI))	<0.5mg/kg
全クロム(T-Cr)	172 mg/kg
鉛又はその化合物(Pb)	476 mg/kg
砒素又はその化合物(As)	9.15 mg/kg
水銀又はその化合物(Hg)	7.77 mg/kg
セレン又はその化合物(Se)	0.33 mg/kg
トリブチルスズ化合物(TBT)	174 mg/kg
トリフェニルスズ化合物(TPT)	56.6 mg/kg

表-2 汚染浚渫粘土の物理特性

試料名	汚染浚渫粘土
液性限界 W_L (%)	85.7
塑性限界 W_P (%)	33.5
塑性指数 I_P (%)	52.2
土粒子密度 ρ_s (g/cm ³)	2.43
強熱減量 (%)	15.7

表-3 溶出試験方法

試料	有姿 次の前処理を行う。 1) 洗浄(水道水で1時間洗い、その後、精製水で3回洗う。) 2) コンディショニング(所定の液固比で溶媒に試料を漬け、1日静置した後、溶媒を捨てる操作を2回繰り返す)
溶媒	精製水900mLに有効塩素濃度1.0mg/mLの次亜塩素酸溶液、0.04mol/Lの炭酸水素ナトリウム溶液および0.04mol/Lの塩化カルシウム溶液を適量加えて、調整する。 pHの調整はHClまたはNaOHで行う。 pH: 7.0±0.1 硬度: 45±5mg/L アルカリ度: 35±5mg/L 残留塩素: 1.0±0.2mg/L
液固比	溶媒1につき試料の表面積50m ² を超えること
溶出時間	(1) 3日 (2) 6日 (3) 9日 (4) 12日 (5) 15日
溶出操作	常温(おおむね23℃)で静置
検液の作製	溶出後の溶媒を採取し、検液とする

表-5 環境告示 46 号, 13 号試験結果

試験方法	Cr(VI) (mg/l)	Pb (mg/l)	As (mg/l)	T-Hg (mg/l)
環境告示46号法	<0.005*	<0.001*	0.002	<0.00005*
環境告示13号法	<0.005*	<0.001*	0.003	<0.00005*
環境基準(mg/l)	0.05	0.01	0.01	0.0005

* : 定量限界値

(2) TBT と TPT の溶出試験結果： 図-1, 図-2 に TBT と TPT の溶出量と溶媒の pH の関係を示した。図中にある水質評価の目安とは、環境省が提案する公共用水域において維持されることが適当な水質レベルである。図-1 で、固化材添加率 30%では日数が経つにつれ、その溶出量が低下した。固化材添加率 0%では、pH の変化に関らず溶出量はほぼ一定である。固化材添加率 30%と 0%を比較すると、固化材添加率 30%に比べ 0%は、pH が約 3 低下し、溶出量は約 90%低減した。既往の研究⁴⁾においてカオリンの TBT の吸着力が pH6 で最大を示し、それから pH が上下すると吸着力が低下することが報告されている。以上の結果から、固化材の混合により pH が増加するため、供試体内の吸着効果が pH の影響を受け、その溶出量が上昇したと考えられる。

図-2 で TPT の溶出でも、TBT と同様の結果が得られたことから、TBT と TPT の溶出に関して、溶媒の pH が中性側に近づくとも水質評価の目安に近づけることができる。

図-3, 図-4 に添加材を試料の乾燥重量の 30%混合して溶出試験を行った時の TBT と TPT の溶出量の経時変化を示した。図-3 で、活性炭を混合した場合は、固化材のみの場合に比べ最大約 40%溶出量を低下させた。これは、TBT は、水溶解性が低く脂肪親和特性を有するため、微粒子に吸着するという特性があり、今回使用した添加材の中で活性炭は、最大の比表面積を有することに起因すると考えられる。

図-4 の TPT の溶出では、3 日の時点で活性炭を混合したケースが最も溶出量が多く、カオリンを添加したケースが固化材のみに比べ、溶出を僅かに低下させた。しかし、15 日目では、活性炭を混合したケースは、固化材のみに比べ、約 81%溶出量を低下させた。以上の結果から、TBT, TPT の溶出低減に活性炭の添加が有効であると考えられる。

4. 結論

本文では、固化材混合および高圧脱水による有害物質の低減効果について報告した。1) 重金属の溶出に関して、資機材の材質に関する溶出試験、環境告示 46 号法および 13 号法による溶出試験に関して各々の環境基準を満足できた。2) TBT と TPT の溶出は pH の影響を受け、中性に近い方が、各々の溶出量は低くなった。3) TBT, TPT の溶出低減には、活性炭を混合することが有効であった。

なお本研究は、科学研究費基礎研究 B(No.163100600(トリブチルスズを含む海底堆積汚泥中の地層処分に関する実用化研究))と国土交通省九州地方整備局下関港湾空港技術調査事務所受託研究(浚渫土砂を利用した高強度構造体の開発研究)の成果の一部である。

<参考文献> 1) 杉町仁美ら(2003)：有機スズ (TBT) を含む海底土の凝集沈殿特性について、土木学会西部支部研究発表会講演概要集第2分冊 pp.B122-pp.B123. 2) 倉富樹一郎ら(2004)：高圧脱水固化処理を施した浚渫粘土の力学的特性、第49回地盤工学シンポジウム論文集, pp.111-pp.118. 3) 土木学会(2003)：コンクリートからの微量成分溶出に関する現状と課題, pp.9-pp.10. 4) Hock, M(2004)：Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems, Applied Geochemistry 19, pp.323-pp.334.

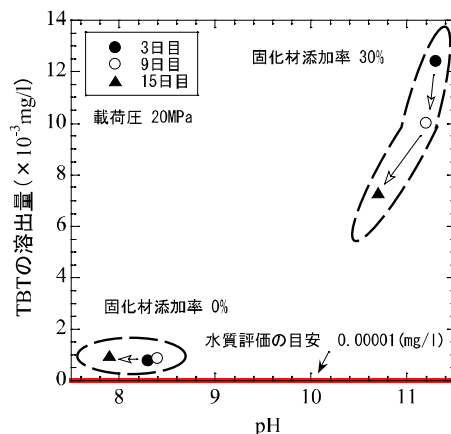


図-1 TBT の溶出における pH の影響

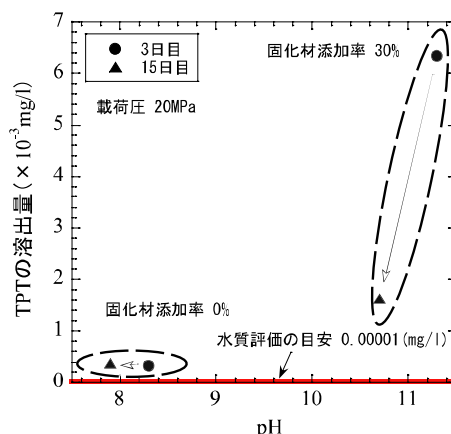


図-2 TPT の溶出における pH の影響

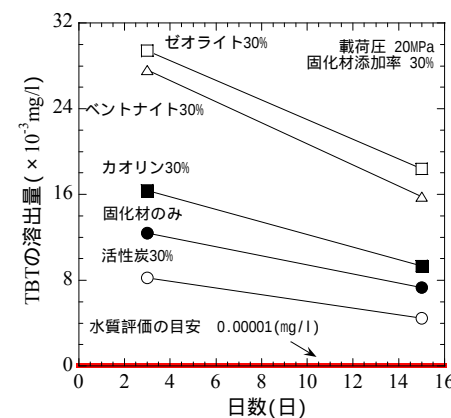


図-3 TBT の溶出の経時変化(添加材の影響)

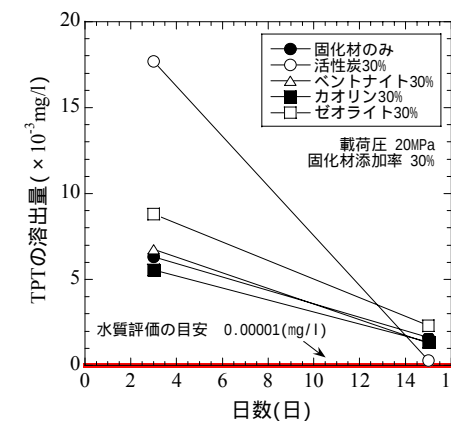


図-4 TPT の溶出の経時変化(添加材の影響)