

東京理科大学

柏谷 衛・出口 浩・○上岡 誠一

ライト工業㈱技術研究所 岩佐 弘・飯尾 正俊・増渕 淳

1. はじめに

Cr⁶⁺化合物に汚染された地下水の不拡散化を行う手法の一つとして、セメント・ベントナイト（以下CBと記す）系遮水壁を使用する方法が用いられてきた。CB系遮水壁により汚染地下水の拡散を防止する方法には、（１）早期に透水係数を 10^{-7} cm/s以下に低下させる。（２）CB系遮水壁内部での物理・化学作用を利用し、汚染物質のみを抑留させ、浸出を防止する。の二つが考えられる。CB系遮水壁内部で生じる物理・化学作用には、ろ過機能に起因した力、分子間力、静電気力等の物理的ろ過・吸着作用、溶解・不溶解反応、酸化・還元反応、セメント水和物によるイオン交換反応等の化学的結合作用があり、これらの作用を複合して、あるいは選択的に働かせることでCr⁶⁺の拡散を防止することが考えられる。

筆者らはセメントには高炉セメントB種を用い、ベントナイトにはNa型ベントナイトを用いた（セメント：250kg, ベントナイト：60kg, 水：1000kg）CB遮水壁について実験的に検討を行ってきた。Na型ベントナイトは、その膨潤性の高さから十分な強度の発現が認められない若材令の遮水壁でも透水性を低下させる効果が期待できる。しかし、若材令においてはCB遮水壁だけで、十分なCr⁶⁺遮蔽能力が認められていない。¹⁾

今回の実験では、Cr⁶⁺人工汚染水にMg化合物とAl化合物の付加材料を添加し、より大きな汚染物質の抑留効果を得ることを目的としている。

2. 実験装置及び実験条件

CB系遮水壁によるCr⁶⁺保持能力の評価には、図-2に示した室内透水実験装置を用いた。直径5cm、長さ10cmの円柱CB供試体を20℃に保持した恒温水槽内の透水試験モールドにセットし、連続28日間、Cr⁶⁺人工汚染水の透水試験を行った。人工汚染水のCr⁶⁺濃度は5mg/ℓとし、側圧、透水圧はそれぞれ、1.0kgf/cm²、0.5kgf/cm²とした。CB供試体を浸出した水は、大気中の炭酸ガスに触れないようにポリエチレン製の袋に採取し、24時間毎にサンプルとして保存した。浸出水はその水量およびPH、電導度、Ca²⁺濃度、Mg²⁺濃度、Al³⁺濃度、全Cr濃度、Cr⁶⁺濃度等を測定した。

Cr⁶⁺人工汚染水は、地下水にK₂Cr₂O₇試薬を用いてCr⁶⁺濃度を調製した。地下水は千葉県野田市内の浅井戸で晴天が3日間以上続いた翌日に採取したものを用いた。地下水成分

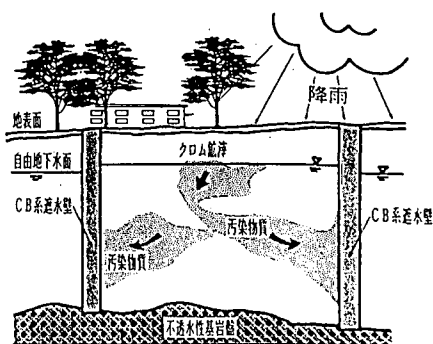


図-1 汚染物質の隔離

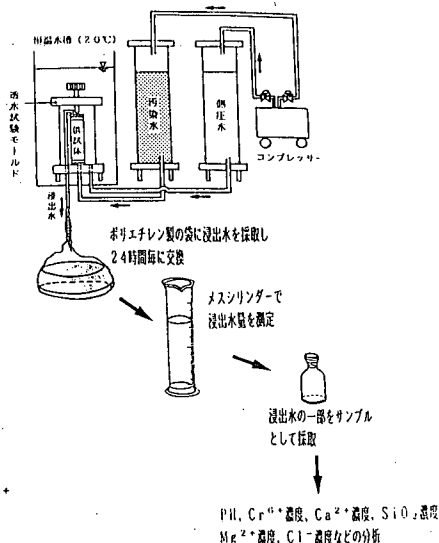


図-2 実験装置図

による変動を極力取り除くよう努力したが、この採取方法を用いても Mg^{2+} 濃度には $\pm 3 \text{ mg/l}$ 程度の変動が認められた。付加材料として Mg 化合物には溶解度の高い $MgCl_2$ を用いた。『水道法』に基づく飲料水の水質基準に関する省令に記載されている塩素イオン濃度 200 mg/l 以下であることをもとに、 $MgCl_2$ の添加量は 270 mg/l とした。また、この $MgCl_2$ と共に添加した Al 化合物には $Al_2(SO_4)_3$ あるいはポリ塩化アルミニウム (PAC) を用いた。これらの付加材料は、アルカリ性である C B 供試体内部に不溶性物質を形成させ、間隙の目詰まりを生じさせて透水係数の低下を導くために用いた。

3. 室内透水実験：Mg 化合物と Al 化合物の添加

本実験では、PAC をケース 1 で 0.92 mg/l 、ケース 2 で 1.84 mg/l 添加した。 $Al_2(SO_4)_3$ の添加量は、ケース 1 とケース 4 の Al 量が等しくなるようケース 4 では 629.3 mg/l とした。又、ケース 3 はケース 4 の 1/2 倍の添加量 314.7 mg/l とした。調製後の Cr^{6+} 人工汚染水の PH は、ケース 1 が 4.4、ケース 2 が 4.2、ケース 3 が 4.3、ケース 4 が 4.1 であった。

実験結果及び考察

図-3 は透水係数と経過日数の関係を示している。 $MgCl_2$ と共に PAC を添加したケース 1 とケース 2 では、実験開始 2 日目に透水係数が難透水性を示す 10^{-7} cm/s オーダーまで低下した。他方、 $MgCl_2$ と共に $Al_2(SO_4)_3$ を添加したケース 3 とケース 4 では、PAC を添加した際に生じた実験初期での透水係数の低下は認められなかった。PAC に含まれるアルミニウムは、PH 5~8 で不溶性の $Al(OH)_3$ を形成するが、12.5 前後の PH で $Al(OH)_3$ に再溶解することが知られている。²⁾ この $Al(OH)_3$ は、セメント中に多量に存在する遊離の Ca^{2+} と、さらに、PAC と同時に添加した $MgCl_2$ による Mg^{2+} との間に電荷を中和する反応を生じ、コロイド粒子を形成することで電気的反発力を失うことになると予想される。さらに、このコロイド粒子がブラウン運動や水流により C B 供試体の間隙を移動し接触することで、粒子相互間に常に引き合う分子間力 (ファンデルワールス力) が働いたと考えられ、また、不溶性のアルミニウムにより互いの粒子を引き付け合う架橋作用が働き、より結合力を強めたと推察した。³⁾ ケース 1 及びケース 2 における PAC の遮水効果は、これらの結合作用により形成されたフロックが C B 供試体の間隙を目詰まりし、透水係数の著しい低下を導いたためであると考えている。他方、透水係数の低下が認められなかったケース 3 と 13 日目より透水係数が低下してきたケース 4 は、 $Al_2(SO_4)_3$ の添加により多量の SO_4^{2-} が、セメントの水和により生じた $Ca(OH)_2$ と反応し $CaSO_4$ を生成した。この $CaSO_4$ の一部がカルシウムアルミネート水和物と反応し、写真-1 のケース 4 (ケース 3 も同じ) に見られる六方柱状あるいは六

方針状結晶のセメント水和物、エトリンガイト ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) を形成した。エトリンガイトの生成量は $Al_2(SO_4)_3$ の添加量の多いケース 4 がケース 3 に比べて多くなっていた。このエトリンガイトは生成の際に大きな膨張を生じ、これに伴う組織の破壊を引き起こしたものと考えられる。また、走査電子顕微鏡写真で、ケース 4 の浸出側よりも侵入側のエトリンガイトが少なく、短小であることが確認でき、六方柱状あるいは六方針状結晶のエトリンガイトは、強度が弱く、加圧水の流れに耐えることができず破壊と生

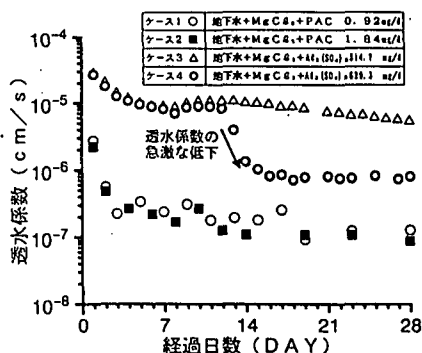


図-3 4種類の Cr^{6+} 人工汚染水を透水した際の透水係数と経過日数の関係

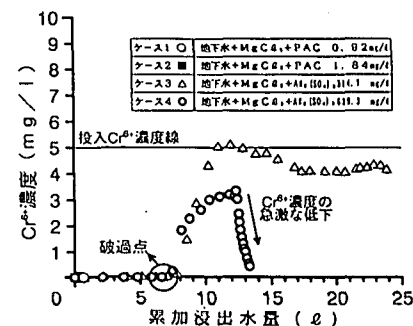
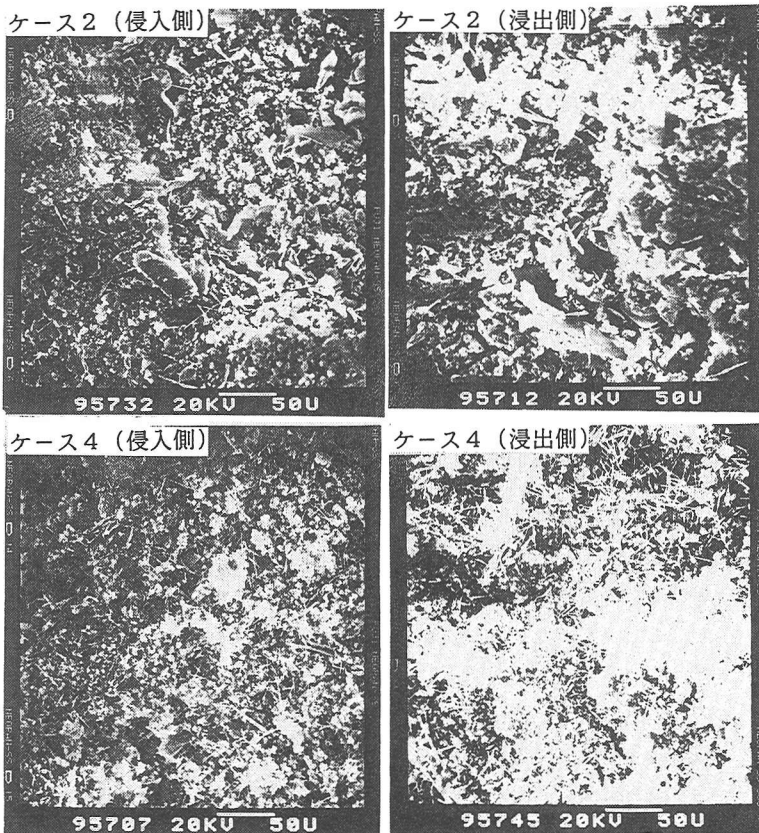


図-4 4種類の Cr^{6+} 人工汚染水を透水した際の Cr^{6+} 濃度と累加浸出水量の関係



写真－1：ケース2，ケース4の侵入側と浸出側の走査電子顕微鏡写真

表－1：実験終了後のCB供試体の
Cr成分分析

	T-Cr	Cr ⁶⁺	Cr ³⁺
ケース1：侵入側	40.3	ND	40.3
ケース2：侵入側	39.6	ND	39.6
ケース3：侵入側	894	57.6	836.4
ケース4：侵入側	846	15.2	830.8

単位：mg/kg

表－1に示す。この結果から侵入したCr⁶⁺がCr³⁺にかなりの割合で還元されていることが分かった。これは高炉セメント中の高炉スラグと関連があるものと考えており、現在検討を行っている。ケース4で生じた透水係数が急激に低下した現象（図－3）と投入Cr⁶⁺濃度に達することなくCr⁶⁺濃度が急激に低下する現象（図－4）がほぼ同時に認められることから、還元されたCr³⁺はCr(OH)₃となり、内部で抑留、目詰まりされたと考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、適切なご助言とご援助をいただいた

小野田ケミコ㈱技術研究所所長 下田 正雄 様に厚く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 柏谷ら；第29回 日本水環境学会年会講演集「セメント系遮水壁による地下水汚染防止に関する研究（3）－Cr⁶⁺に対する検討（その2）－」P249（1995）
- 2) 3) 丹保 憲仁・小笠原 紘一；浄水の技術P45～54（1985）
- 4) 宗宮 重行 編；クロム－資源と利用－Ⅱ P473～478

成を繰り返したため透水性を低下させる効果が得られなかったと推察できる。図－4は浸出水中のCr⁶⁺濃度と累加浸出水量の関係を示している。PACを添加したケースでは浸出水中にCr⁶⁺も認められなかったAl₂(SO₄)₃を添加したケース3及び4では、約7ℓから浸出水中にCr⁶⁺が認められる破過を生じた。しかし、過去の実験で付加材料を添加しない地下水のみのCr⁶⁺人工汚染水を透水した場合、5～6ℓでCr⁶⁺の破過を生じることが確認されており、Al₂(SO₄)₃の添加によって約1ℓ程度のCr⁶⁺が余計に保持されたことになる。これは、エトリンガイト(3CaO・Al₂O₃・3CaSO₄・32H₂O)の硫酸根とアルカリ側で存在するCrO₄²⁻のイオン交換作用(3CaO・Al₂O₃・3CaCrO₄・32H₂O)の影響であると考えられる。⁴⁾次に、実験終了後のCB供試体を浸出側・中央部・侵入側に3等分し、最もCrの抑留量が多いと予想された侵入側のCr成分分析を行った結果を表－1

に示す。この結果から侵入したCr⁶⁺がCr³⁺にかなりの割合で還元されていることが分かった。これは高炉セメント中の高炉スラグと関連があるものと考えており、現在検討を行っている。ケース4で生じた透水係数が急激に低下した現象（図－3）と投入Cr⁶⁺濃度に達することなくCr⁶⁺濃度が急激に低下