汚染土壌の原位置にて安定化のための 浄化剤の性能評価に関する研究

Study on purification agents for in situ stabilization of soil contaminated with heavy metals

化学工学会学生発表会 2019年3月2日

背景

土壌汚染問題の現状

- ・工場運用による有害物質の漏洩
- ・日本固有の国土の特徴



土壌汚染対策法の改定に伴う,自然由来重金属の基準不適合土壌の早急な浄化措置の問題

汚染土壌の処理

掘削除去

・メリット

浄化完了までの時間が短い

・デメリット

汚染拡大, 処分場の不足

原位置安定化技術の適用

・メリット

環境負荷が低い、コスト削減

・デメリット

不溶化の機構・安定性に

対して理解が足りない

研究目的

| 浄化剤(重金属用):有害物質を吸着し,無害化する

汚染土壌に浸透し易くした浸透性水

混合粉体

(活性炭,ゼオライト粉末,シリサイド粉末)

- * **固化剤**(6種類):対象土壌を固化し,安定化する * **-**
- ・ 土壌の性質(地区・柔らかさ)に応じた6種類

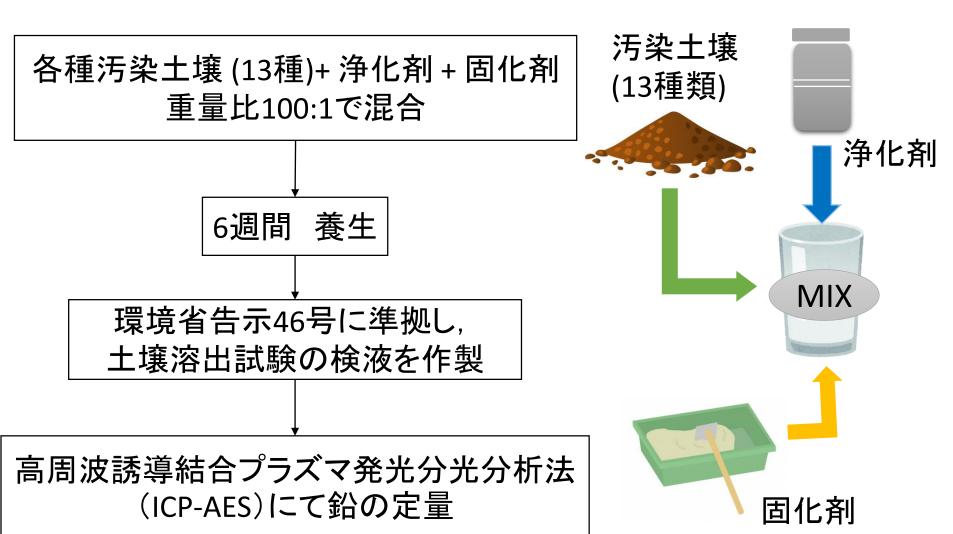
研究目的

汚染土壌を浄化剤・固化剤混合により原位置で有害物質を 浄化・不溶化した場合の安全性を実証実験により示す

- ① 汚染土壌 + 浄化剤 + 固化剤 → 鉛の浄化性能の確認
- ② 汚染土壌 + 浄化剤 → 鉛の浄化性能評価

実験方法1

浄化剤・固化剤混合による汚染土壌浄化処理前後の 鉛の溶出量変化



実験方法2

浄化剤の使用量の違いに伴う鉛の溶出量の差異

汚染土壌

環境省告示19号に準拠し, 土壌含有量試験の検液を作製

ICP-AESによる鉛の定量

土壤含有量試験

- 1. 工場排水処理場の汚泥
 - →含有量試験/溶出試験②, ④
- 2. 10 mg/L Pb²⁺aq + 褐色森林土
 - →溶出試験①,②,③,④

汚染土壌 + 浄化剤

- ① 浄化剤 0%(浄化剤 混合なし)
- ② 浄化剤 1%
- (重量混合比汚染土:浄化剤=100:1)
- ③ 浄化剤 2%
- (重量混合比 汚染土:浄化剤=50:1)
- 4 浄化剤 10%

(重量混合比 汚染土:浄化剤=10:1)

環境省告示46号に準拠し, 土壌溶出試験の検液を作製

ICP-AESによる鉛の定量

土壌溶出試験

汚染土壌(2種類)

結果と考察1

浄化剤・固化剤混合による汚染土壌浄化処理前後の 鉛の溶出量変化

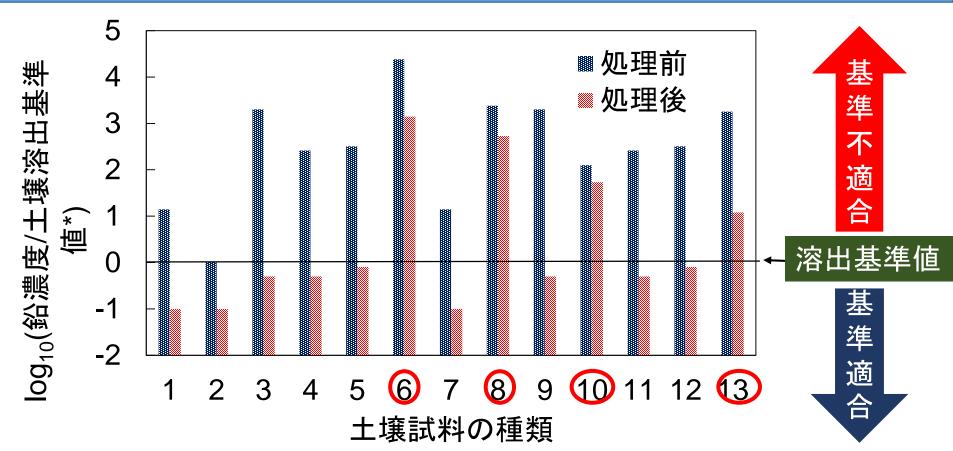


Fig.1 13種類の汚染土試料における浄化剤並びに 固化剤混合による浄化処理前後の鉛の溶出量の変化

結果と考察2

汚染土壌(工場排水処理場の汚泥)における 浄化剤の使用量の違いに伴う鉛の溶出量・鉛の含有量

Table 1 工場排水処理場の汚泥試料における土壌含有量 試験結果と浄化剤添加比較のための土壌溶出試験結果

	:米 斗	
試験種類	净化剤混合比	鉛濃度
土壌含有量試験	無添加 _{浄化剤}	118 mg/kg
土壌溶出試験	浄化剤 1% ▮ 添加量	0.856 mg/L ■ 鉛濃度
	净化剂 10%╃ up↑	0.398 mg/L

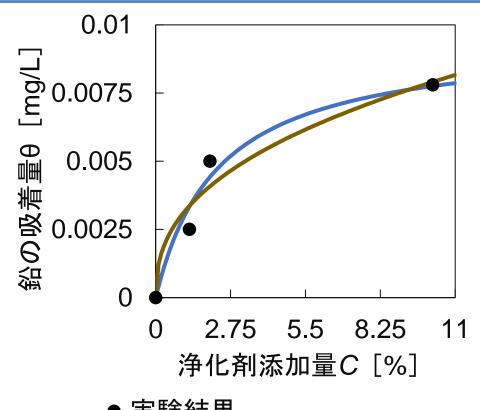
浄化剤添加量 up个

↓

鉛濃度 down↓

結果と考察2

汚染土壌(10 mg/L Pb²⁺aq + 褐色森林土)における 浄化剤の使用量の違いに伴う鉛の溶出量の関係



● 実験結果一ラングミュア型一フロイントリッヒ型

ラングミュア型吸着等温式

$$\theta = \frac{abC}{1 + aC}$$

 $(a = 0.438, b = 0.00950, R^2 = 0.970)$

フロイントリッヒ型吸着等温式

$$\theta = aC^{\frac{1}{b}}$$

 $(a = 0.00308, b = 2.46, R^2 = 0.952)$

水に溶けだした土壌中の鉛を 浄化剤に含まれる活性炭や ゼオライトが吸着した

Fig.3 10 mg/L Pb²⁺水溶液+褐色森林土における 土壌溶出試験結果と吸着等温式の適用

結論・今後の課題

結論

- ・ 浄化剤・固化剤混合による鉛の浄化作用を確認
- ・鉛の濃度が浄化剤添加量に応じて減少することを 確認
- 争化剤に含まれる活性炭やゼオライトが、水に溶けた鉛を吸着している

課題

- ・ 浄化剤と土壌の最適混合比の検討
- ・土壌の種類(含水率など)による浄化性能の傾向
- 固化剤混合による安定化の程度の調査 · 混合比 の検討

予備:吸着等温式•吸着等温線

吸着等温式

溶液中の溶質が、ある一定温度下で固体に吸着される際の濃度と 吸着量の相関関係を表した式

ラングミュア型吸着等温式

- 理論式
- ・ 単分子層吸着モデル
- 表面での吸着エネルギーが 一様である

$$\theta = \frac{abC}{1 + aC}$$

フロイントリッヒ型吸着等温式

- 経験式
- 多分子層吸着
- 表面エネルギーが一様でない

$$\theta = aC^{\frac{1}{b}}$$

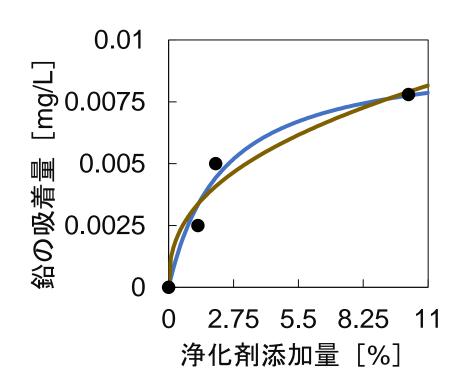
 θ : 飽和吸着量 C: 平衡時の濃度 a, b: 実験により決まる定数

ラングミュア型・フロイントリッヒ型の吸着等温線

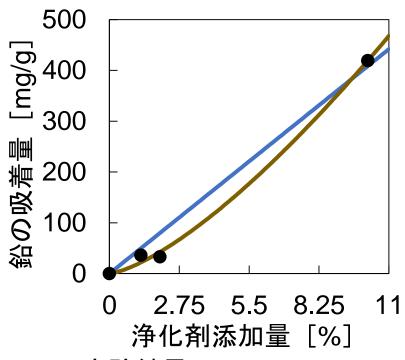
⇒ 活性炭・ゼオライトに当てはまりやすい

芳倉太郎「活性炭法による水処理」生活衛生 Vol.41 No.5 p.161-173(1997)

予備:実験結果における吸着等温線



- 実験結果一ラングミュア型一フロイントリッヒ型
- Fig.3 10 mg/L Pb²⁺水溶液+褐色森林土 における土壌溶出試験結果と 吸着等温式の適用



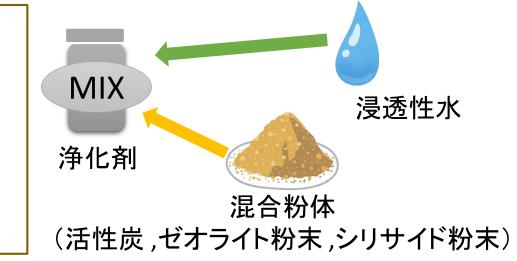
- 実験結果
- **一**ラングミュア型
- 一フロイントリッヒ型

Fig.4 10 mg/L Pb²⁺水溶液+褐色森林土 L における土壌溶出試験結果による 吸着等温線

予備: 浄化剤の特徴・役割

特徵

- 生体に対して毒性が少ない
- ・ 環境への負荷が小さい
- 資源回収・再利用が容易
- クラーク数が高い
- ・ 2次汚染の防止



役割

- 浸透性水(イオン化して汚染土に浸透し易くした水)混合粉末を汚染土中に分散させる
- <u>活性炭</u> 微細孔に汚染土中の汚染物質が取り込まれる
- ゼオライト粉末汚染物質を変性して無害な物質に変換する
- シリサイド粉末(MgSi₂など)
 活性炭やゼオライトの浄化作用を促進する

予備: 固化剤(ポルトランドセメント)の成分・役割

ポルトランドセメント

- エーライト(ケイ酸三カルシウム)…初期・長期的な強度の発現
- ・ ビーライト(ケイ酸ニカルシウム)…長期的な強度の維持
- アルミネート相(アルミン酸三カルシウム)…初期の水和反応の速さに寄与
- フェライト相(鉄アルミン酸カルシウム)…エーライトの生成温度を下げる
- 石膏(硫酸カルシウム)…防火性・遮音性に優れる

	化学組成	平均 含有量(%)	5-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11-11	水和熱	化学	乾燥	
	名称		短期	長期		抵抗性	収縮
エーライト	3 CaO•SiO3	50	大	大	大	中	中
ビーライト	2 CaO•SiO2	25	小	大	小	大	小
アルミネート相	3 CaO•Al2O3	9	中	小	極めて大	小	大
フェライト相	4 CaO • Al2O3 • Fe2O3	9	小	小	中	中	大

予備:なぜ鉛なのか

なぜ鉛なのか

- 自然界・人為的要因により、 土壌中にありふれた元素である
- 汚染事例が多く報告されている

用途

鉛蓄電池, ガソリン添加 剤, 塗料, 耐食材料, 電極 材料, 装飾品, はんだ

など

鉛の土壌汚染

自然由来重金属

鉛, カドミウム, 六価クロム, 水 銀, ヒ素, セレン, フッ素, ホウ素 およびそれらの化合物

人為的な要因

採鉱,製錬,加工,使用,回収,廃棄 の過程で汚染される

予備:汚染事例数の比較(平成28年度の有害物質の内訳)

CN-

As

5%

5%

 $Cr(\mathbf{VI})$

8%

Cd 2% R-Hg 1%

Pb

29%

土壌汚染事例 2,135件 揮発性有機化合物:344件

重金属等:1,681件

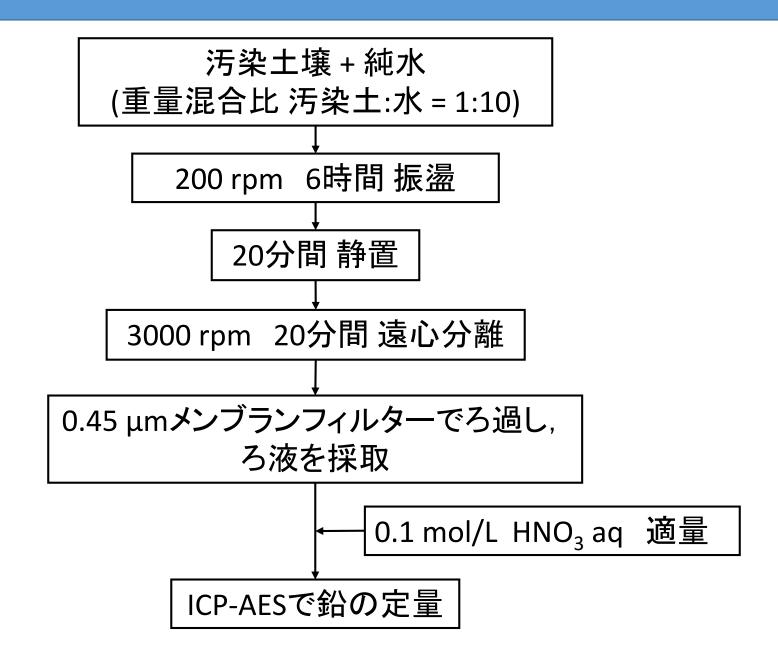
農薬等:50件



Fig. 特定有害物質別の基準不適合事例件数(平成28年度)

出典:環境省「平成28年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果」(2018)

予備:鉛の土壌汚染調査方法について・公定法(環境省告示46号)



予備:土壌汚染について

目的

土壌汚染の現状を把握,土壌汚染による人体への健康被害の防止に関する措置などの土壌汚染対策の実施を図ることにより,国民の健康を保護すること

(平成15年2月 土壌汚染対策法 施行)



日本の移り変わりや 問題の発覚などにより 何度か改訂される (最終...平成26年3月)

土壌調査が必要とされるとき

- 法第三条
- 有害物質使用特定施設の使用を撤廃するとき
- 法第四条
- 一定規模(3,000 m2)以上の土地の形質変更の届出の際に、土壌汚染のおそれがあると都道府県知事等が認めるとき
- 法第五条
- 土壌汚染により健康被害を生ずるおそれがあると都道府県知事等が認めるとき

予備:土壌汚染について

特定有害物質

それらが土壌に含まれることに起因して人の健康に関わる被害を生ずるおそれがあるもの(直接・地下水等による摂取)

第一種特定有害物質

- •揮発性有機化合物(VOC)
- …土壌中に気体で 存在し、移動しやす い
- •全11物質

第二種特定有害物質

- •重金属類
- …鉛や水銀をはじめとし、土壌汚染調 査の66%を占める
- •全9物質

第三種特定有害物質

- 過去に田畑で農薬として使用された
- •PCBなど …1972年に製造禁 止

Table 土壌汚染対策法における鉛の含有量基準値・溶出量基準値

金属名	土壌含有量基準値	土壌溶出量基準値
鉛	150 mg/kg	0.01 mg/L

予備:土壌汚染について(調査事例数の推移)

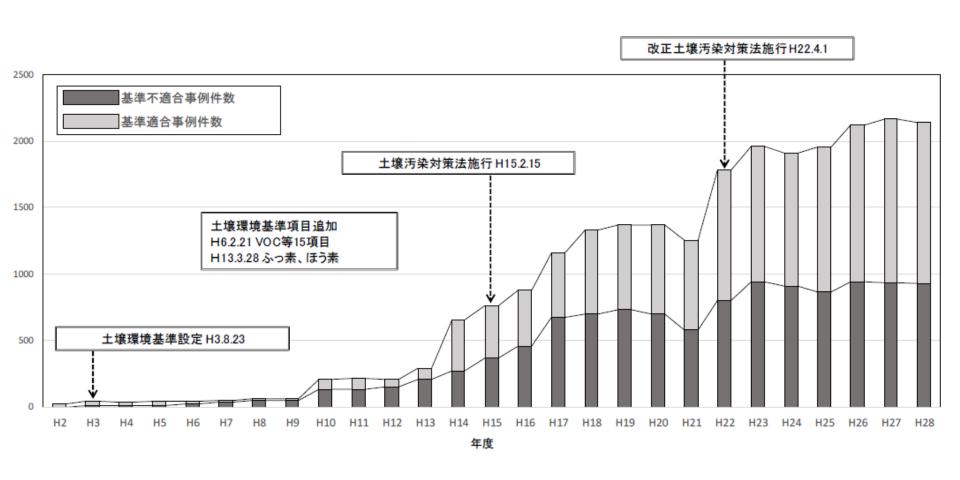


Fig. 年度別の土壌汚染調査事例

出典:環境省「平成28年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果」(2018)

予備:原位置措置技術の原理

【浄化剤】

特定有害物質やダイオキシン類を吸着し閉じ込める性質

汚染土壌に混錬・撹拌

【土壌固化剤】

6種類

汚染土壌に混錬・撹拌

吸着・浄化で有機化合物・重金属などを封じ込め ⇒ 無害化

原位置で固化剤により固化 ⇒ 対象土壌を固化・安定化

低コスト・簡便作業で低環境負荷・汚染土壌を搬出しないため 二次影響防止を実現

予備:原位置措置の手順

汚染 土壌

> 現場の環境調査 室内試験

試料採取
含有量·溶出量·土質試験
室内配合試験
配合決定

- 浄化剤・土壌固化剤を 混錬・撹拌する
- ・ 現場条件と室内試験に応じた工法で施工
- 汎用の建設機械等を 用いる

施工

静置養生 安定化確認試験

- 浄化剤と固化剤の効果 が出るまで静置養生
- 確認試験

無害化土壌

予備:鉛の溶解(pHによる変化) 10 mg/L Pb2+aq + 褐色森林土 10.0 pH 7.14 各存在形態の活量 (×10-5 mol/L) 8.0 $Pb(NO_3)_2$ (aq) Pb(OH), (aq) 6.0 Pb(OH)3-Pb2+ 4.0 Pb₂OH³⁺ 2.0 Pb3(OH)42+ $Pb_4(OH)_4^{4+}$ 0.0 PbNO3+

Fig. Pb2+とその化合物のpH依存性

6.0

pΗ

7.0

8.0

9.0

PbOH+

5.0

4.0

3.0