

助成事業名称：汚染土壤に含まれる有害物質の固化・不溶化に関する実用化研究

助成事業社名：株式会社 竹中工務店

助成年度：2003(平成15年)年度

1. 技術開発担当・照会先

a) 技術開発担当

両角昌公・大阪本店設計部技術担当課長

川村 聡・大阪本店設計部技術担当

b) 照会先

大阪本店設計部 大阪市中央区本町4丁目1-13 (TEL: 06-6263-9752 FAX: 06-6263-9750)

c) 共同技術開発社(先)

・大阪府立大学大学院工学研究科

大阪府堺市学園町1-1

・(財)関西環境管理技術センター

大阪府大阪市西区川口2丁目9-10

・(株)宇部三菱セメント研究所

山口県宇部市大字小串字沖の山1-6

・(株)パウレック

兵庫県伊丹市北伊丹8丁目121-1

2. 技術開発の目的と開発内容

2.1 技術開発の目的

平成14年度の事業では、ラボ実験による固化・不溶化工法の効果確認、有害物質(鉛、水銀、砒素およびカドミウム)を固化・不溶化するための材の開発、実用化に向けた実生産システムの提案および新しい評価方法を模索した。

本年度事業は、前年度事業の成果と課題を受けて、開発の第一は、実生産システム(洗浄機+脱水機+攪拌・造粒機で構成)を構築し、固化・不溶化に対する効果、生産性および生産上の問題点を明確にする。課題の第二は、対応する有害物質を六価クロム、セレンにも広げ、固化・不溶化材の開発を進める。開発の第三は、長期安定性に関する新しい評価法として、有機酸なども考慮した実用的な方法を提案する。開発の第四は、敷地内処理に拘らず、造粒物のコンクリート用骨材への適応性を検討する。以上の課題を本年度事業の開発目的とした。

2.2 開発内容

本事業は、大きく4つのサブテーマで構成した。第一のサブテーマは、平成14年度事業の成果である攪拌・造粒機に洗浄機および脱水機を加えた実生産レベルのシステムを構築し、固化・不溶化に対する効果の検証、処理能力および稼働上の問題点など、実用化する上からの資料を収集し、システムの最終仕様と最終図面を作成した。なお本事業で構築するシステムは、固化・造粒物の処理量を30m³/日産とし、それぞれが単独で稼働できる構成とした。実験は事業年度で4回計画し、2回は機械調整のための実験で重金属を含まない実験とした。また残り2回は重金属を所要量添加した汚染土壤で実験を行い、平成14年度事業で実施したラボ実験の結果と検証した。

第二のサブテーマは、本技術で対応できる重金属の種類を六価クロム並びにセレンにも拡大し、適合する固化材並びに不溶化材を開発した。また従来の固化・不溶化材が無機系であったのに対して有機系、例えばキレート剤についての検討も行った。以上については、4回のスクリーニング試験を計画した。

第三のサブテーマは、長期耐久性に関する新しい評価法として、わが国の実状に即した方法を提案する。なお実験因子は、大気による炭酸化、湿・乾燥り返し、地盤中の有機酸、平均年間降雨量、酸性度、等を取り上げた。

第四のサブテーマは、新しい再生化技術、或いは循環型技術として造粒物のコンクリート用骨材への適応性を検討した。なお以上の試験は第一のサブテーマの実施時に併せて事業年度で4回実施した。

3. 廃棄物処理技術開発の成果

3.1 サブテーマ1(実生産システムの構築と検証実験)

3.1.1 実生産システムの構成

図-3.1.1に実生産システム(連続生産方式)の構成を示す。

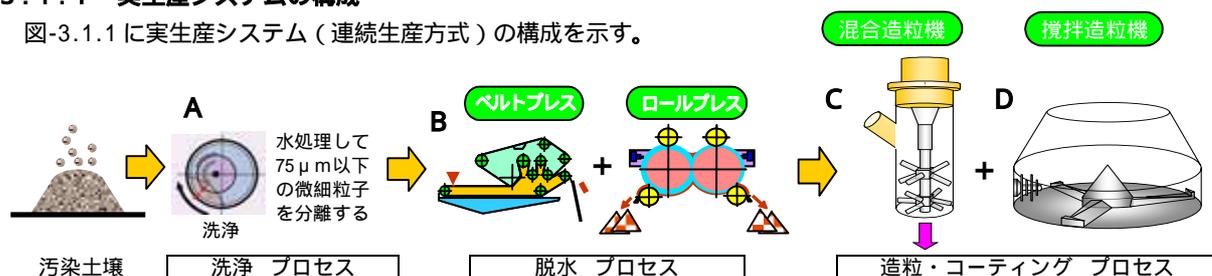


図-3.1.1 実生産システムの構成

3.1.2 確証実験

1) フェーズ1 (バッチ生産方式処理機器の調整) の結果と考察

処理能力が 30 t/日 を前提に、洗浄から造粒までの各プロセスに適した図-3.1.2 に示す機器を選定し、プロセスごとに機能を検証し改良点を見出した。さらに各定量供給機の動作に対する調整・改良も行った。なおバッチ生産方式は図-3.1.2 の D に示す攪拌造粒機の 1 機種で造粒・コーティングが行なわれる。

その結果、処理後の造粒物は平成 14 年度に実施した小型ラボ機による造粒物と同等の性能 (固化材・コーティング材の分散、減容化、粒子強度) を有していることが確認できた。(図-3.1.4 および図-3.1.5)

2) フェーズ2 (連続生産方式システムへの展開) の結果と考察

次に本技術の生産性の向上と低コスト化を目的にフェーズ 1 の処理機を基本的に連続生産方式システムの設計と検証を行った。なお土壌は重金属の含まれていないものを用いた。図-3.1.3 に造粒・コーティングプロセスの概略を示す。

脱水機により造粒に適した水分に調整した土壌は、まず定量供給機で C の混合造粒機内に供給される (パターン)。同時に固化材を連続定量供給し、一次造粒が行われる。一次造粒物は D の攪拌造粒機内に排出され、コーティング材によるコーティングと圧密化 (球形化) による二次造粒が行われる。そのうち攪拌槽上部から連続的に排出される。なお土壌の含水率が造粒の適正值より高い場合は、パターン で乾粉を加え適正な含水率とする。また適正值より低い場合は、混合造粒機内のスプレーノズルで加水する。

連続生産方式による実験の結果、二次造粒物はフェーズ1と同等の性能 (固化材・コーティング材の分散、減容化、粒子強度) を有することが確認できた。(図-3.1.6 ~ 図-3.1.8)

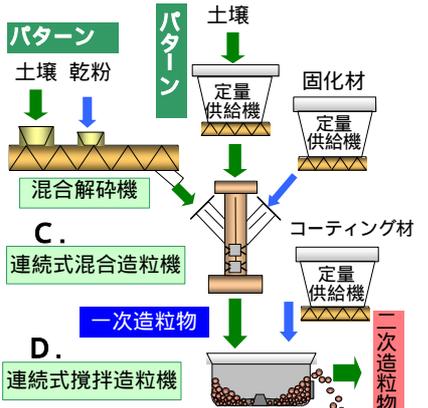
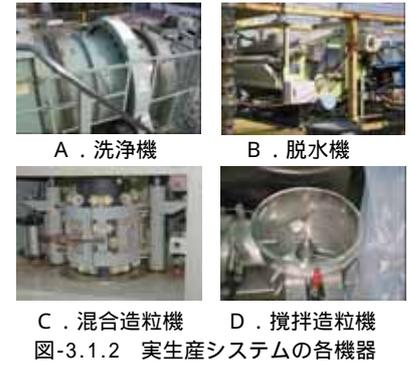
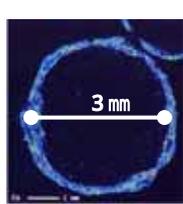
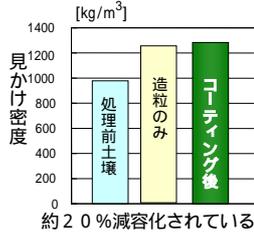


図-3.1.3 造粒・コーティングプロセス



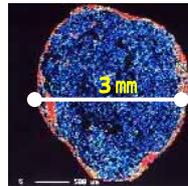
表面に被膜が均一に形成

図-3.1.4 被膜の状況 [バッチ式]



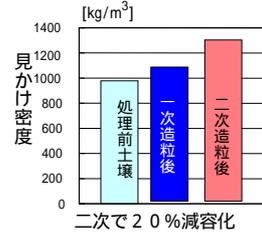
約 20% 減容化されている

図-3.1.5 造粒物の減容化 [バッチ式]



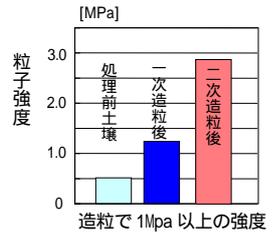
固化材が均質に分散している

図-3.1.6 固化材の分散状況 [連続式]



二次で 20% 減容化されている

図-3.1.7 造粒物の減容化 [連続式]



造粒で 1MPa 以上の強度

図-3.1.8 造粒物の粒子強度 [連続式]

3) フェーズ3 (固化・不溶化効果の検証 1)

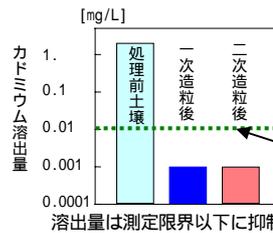
の結果と考察

連続生産方式を用いてカドミウムを添加した模擬汚染土壌による固化・不溶化の検証を行った。その結果、図-3.1.9 に示すとおり、土壌環境基準の 200 倍の汚染土壌を測定限界の 0.001mg/L まで不溶化できた。

4) フェーズ4 (固化・不溶化効果の検証 2)

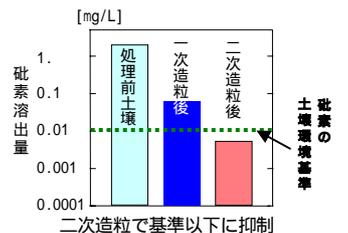
の結果と考察

砒素については図-3.1.10 に示すとおり、土壌環境基準の 150 倍程度の汚染土壌を一次造粒で 6~8 倍程度まで低減でき、二次造粒で土壌環境基準以下に抑えることができた。



溶出量は測定限界以下に抑制

図-3.1.9 重金属の不溶化効果 (Cd)



二次造粒で基準以下に抑制

図-3.1.10 重金属の不溶化効果 (As)

3.2 サブテーマ2 (固化・不溶化材の開発)

3.2.1 実験概要

対象重金属を平成 14 年度の研究から六価クロム (Cr⁶⁺) およびセレン (Se) に拡大し、無機系の固化・不溶化材 (還元剤、硫化剤を一部併用) および有機系処理剤 (キレート剤) を用いた 4 回のスクリーニング試験で評価した。この試験では、模擬汚染土の溶出量は無機系で土壌環境基準の約 100 倍、有機系で約 7000 倍に設定し、得られた安定化造粒物について環告 46 号法による溶出量を測定した。

3.2.2 実験結果

造粒物の溶出量測定結果の一例を表-3.2.1 に示す。六価クロム汚染土ではエトリンガイト系固化・不溶化材と還元

剤（硫酸第一鉄）または硫化剤（硫化ナトリウム）を併用し、またセレン汚染土ではエトリンサイト系固化・不溶化材で造粒し、さらにカルシウムシリケート水和物系コーティング材（T-2）で被覆することで、溶出量を土壤環境基準以下に抑制できた。この場合、六価クロムの不溶化は三価クロムへの還元または硫化クロムによって固定される。

またセレンを含めてエトリンサイト結晶（ $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ）へのイオン置換・固溶によるものと推定される。なおキレート剤の効果はほとんど認められなかった。

表-3.2.1 固化・不溶化材およびコーティング材の種類・添加量と安定化造粒物からの溶出量（一例）

対象 重金属	土壤環境 基準 (mg/L)	模擬汚染土 溶出量 (mg/L)	固化・不溶化材		還元剤、硫化剤		コーティング材		安定化造粒物 からの溶出量 (mg/L)
			種類	添加量 (%)	種類	添加量 (%)	種類	添加量 (%)	
六価 クロム	0.05	5.0	S-2 (エトリンサイト系)	9.5	硫酸第一鉄	0.5	T-2 (カルシウムシリケ ート水和物系)	10	<0.005
				9.5		硫化 ナトリウム		0.5	10
セレン	0.01	0.7	S-9 (エトリンサイト系)	10	無添加	10		0.001	
		1.0		20		10		0.0009	

3.3 サブテーマ3（長期安定性に関する評価法の提案）

3.3.1 実験概要

安定化造粒物の長期安定性に及ぼす各種要因の影響調査は砒素模擬汚染土を対象とし、造粒・コーティング処理した造粒物の仮置き（乾湿繰返し）、埋め戻し（締固め時の造粒物破壊、コーティング層の剥離）、供用（酸性雨種類（硫酸、硝酸）周辺地盤の腐植酸（フミン酸）、植物の根酸（蔞酸））までを想定し、各種要因の影響を調査した。実験方法は、オランダ規格 NEN7343 のカラム試験に準拠し、酸性雨の種類、周辺地盤の腐植酸、植物の根酸の影響はそれぞれの酸、その他の場合は pH4 の硝酸溶液を NEN 規定の 10 倍速で硝酸溶液/造粒物比（L/S）が 200 になるまで流し、流出液中の砒素濃度の経時変化を測定した。さらにこの結果を踏まえて、実現場での仮置きを想定し、乾湿繰返し（炭酸化を含む）の影響を調べた。

なお対象とした重金属は鉛、砒素、水銀、カドミウム、六価クロムおよびセレンを含む造粒物である。

3.3.2 実験結果

1) 安定化造粒物の長期安定性に及ぼす各種要因の影響

図-3.3.1 に造粒物の長期安定性に及ぼす各種要因の影響の一例を示す。なお本実験では環状 46 号法による溶出量が土壤環境基準以内の安定化造粒物を用いた。

まず硝酸溶液の NEN7343 規定流速（基準 1）とその 10 倍速（基準 2）とで砒素溶出量に大差はみられない。

しかし、乾湿繰返し（印、7 日間に 5 回繰返し）を与えた場合、L/S の増加にともなって溶出量が増加し、その後減少するという特異な傾向を示した。この場合の積算溶出量は、模擬汚染土の砒素含有量の約 8% であった。この溶出量が増加した原因は、乾湿繰返し期間中の炭酸化による。実際の現場で仮置きした場合には、炭酸化は表層から 3~5% に留まることから散水などで乾燥を防止すれば、さらに抑制できるものと考えられる。また図-3.3.1 のコーティング無し（印）の場合も砒素の溶出量が増加しているが、これはコーティングの有効性を裏付けるものである。

2) 安定化造粒物の長期安定性の評価

上記の結果を踏まえ、長期安定性の評価方法（案）を策定し、鉛、砒素、水銀、カドミウム、六価クロムおよびセレンを含む造粒物の安定性を試験した。その結果、L/S 約 10 または 20 までは一時的に土壤環境基準を上回る現象がみられたが、さらに L/S が大きい領域では溶出濃度が急激に低下し、その後は土壤環境基準以下で推移することが確認できた。

3.4 サブテーマ4（コンクリート用骨材への適用性）

3.4.1 コンクリート用細骨材に利用する場合の要求性能

- JASS-5(日本建築学会標準仕様書)および JIS A 5308 で規定する骨材品質を満足している。(フェーズ 1)
- 所定のコンクリート強度が得られる。(フェーズ 1)
- コンクリート製造時に磨耗や破損がない。(フェーズ 2)
- 土壤環境基準値以上の重金属を溶出しない。(フェーズ 3)
- 水とセメントの比と圧縮強度との間に相関がある。(フェーズ 4)

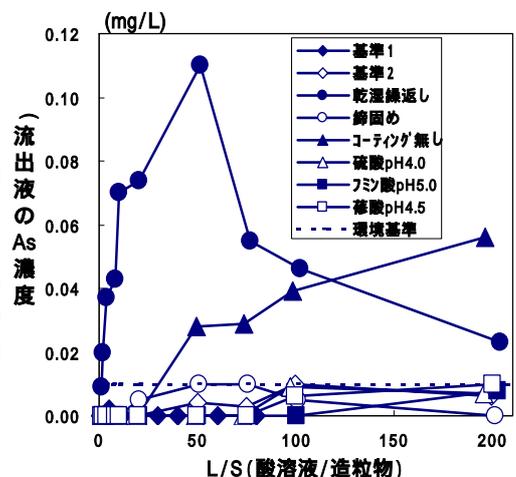


図-3.3.1 安定化造粒物の長期安定性に及ぼす各種要因の影響

3.4.2 コンクリートの基本調合と物理的特性

基本調合を表-3.4.1に示す。造粒物の混合比は0,10,20,30および50%の5水準とした。なお3.4.1項c~eについての造粒物の混合比は30%とした。その物理的特性を表-3.4.2に示す。

3.4.3 試験項目と試験方法

造粒物のコンクリートへの適用性を調べるために表-3.4.3に示す各実験を行った。

3.4.4 試験結果と考察

1) フェーズ1の結果と考察

コンクリートの物理的特性および造粒物の混合割合と圧縮強度との関係を表-3.4.4および図-3.4.1に示す。

試験の結果、造粒物は構造用軽量コンクリート骨材(JIS A 5002)のうち副産物軽量に適用できる。また物理特性を見ると造粒物が球形であるため、そのペアリング効果でコンクリートが軟らかくなる。これは施工上から利点と言える。

一方、造粒物の混合割合とコンクリートの圧縮強度との関係は、当然ではあるが混合割合が多いほど圧縮強度が低下する傾向を示した。また本実験から混合割合が30%までは実用の範囲であると判断した。

2) フェーズ2の結果と考察

無機系の色粉で着色した造粒物を30%代替してコンクリートを製造した。図-3.4.2は直径100mmの供試体の切断面の状況を示している。以上の結果、造粒物の破損や磨耗は認められない。

3) フェーズ3の結果と考察

図-3.4.3は造粒のみ、固化コーティング、コンクリート製造時のブリーディング水および将来の解体を考慮して2mm以下に粉砕した試料からの重金属の溶出量である。試験の結果、造粒のみを除けば何れも土壌環境基準以下で、特にブリーディング水および2mm以下に粉砕した試料で土壌環境基準を下回ったことはコンクリートへの適用の可能性を示唆しているものと考えられる。

4) フェーズ4の結果と考察

造粒物をコンクリートに適用する場合、図-3.4.4に示す相関関係が条件となる。

試験の結果、両者には高い相関性($r=0.96$)が認められた。また大阪協組式とも一致しておりコンクリートへの適用性が高いと言える。

4.まとめ

サブテーマ1では、実用化レベルで平成14年度のラボテストと同等の効果が確認できた。また実用化に必要な仕様・計画図書および造粒・コーティングに対するタイムテーブルの基本資料を得ることができた。

サブテーマ2では、六価クロムおよびセレンについて含有量が土壌環境基準の100倍程度までは溶出量を土壌環境基準以下に抑制できる材料が開発できた。

サブテーマ3では、日本の風土、環境および地質に適した長期安定性の評価方法(案)を策定できた。

サブテーマ4では、コンクリート用の骨材品質、性能および重金属の溶出量において適用の可能性が明らかになった。

表-3.4.1 コンクリートの調合

調合	W/C (%)	スランブ (cm)	S/a (%)	単位水量 (kg/m ³)	単位質量(kg/m ³)					
					セメント	川砂	砕砂	造粒物	粗骨材	Ad
基本	55	15	45.5	181	329	553	236	-	960	3.29
混合	55	15	45.5	181	329	316	236	237	960	3.29

表-3.4.2 細骨材(砂)の混合比と物理的特性

調合	細骨材の混合比率 (%)			物理的特性			
	造粒物 (%)	川砂 (%)	砕砂 (%)	絶対乾密度 (g/cm ³)	表乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	粗粒率 (%)
基本	0	70	30	2.54	2.58	1.21	2.88
混合	30	40	30	2.32	2.45	6.63	3.05

表-3.4.3 試験項目と試験方法

-	試験項目	試験方法	備考
1	密度(比重)	JIS A 1109	造粒物
2	吸水率	JIS A 1134	同上
3	粗粒率	JIS A 1102	同上
4	スランブ値	JIS A 1101	コンクリート
5	空気量	JIS A 1116	製造時
6	圧縮強度	JIS A 1108	材令7.28日
7	重金属溶出量	環告46法	製造時,硬化時

表-3.4.4 コンクリートの物理的特性

調合	スランブ (cm)	空気量 (%)	CT (°)	単位容積質量 (t/m ³)	状態	圧縮強度 (N/mm ²)	
						材令7日	材令28日
基本	18.0	4.0	24.0	2294	やわめ良	27.5	37.8
混合	20.5	4.4	24.0	2239	分離ギミ	24.5	33.3

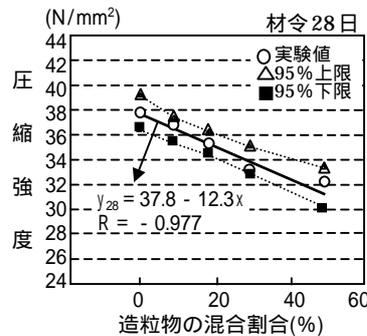


図-3.4.1 混合割合と圧縮強度との関係

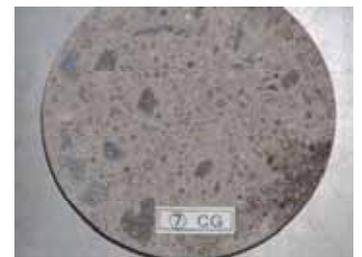


図-3.4.2 コンクリート中の造粒物の状況

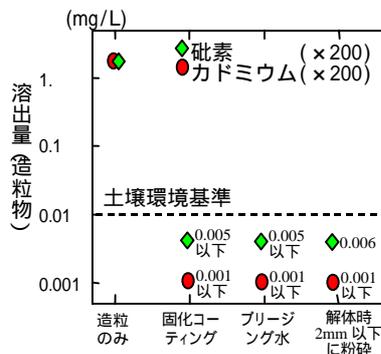


図-3.4.3 コンクリートからの重金属溶出量

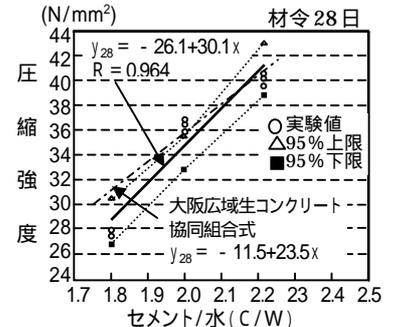


図-3.4.4 セメント水比と圧縮強度との関係