

有害物質含有汚でのセメント固型化 に関する実験的考察

Experimental studies on the cement-solidification of sludges
containing toxic substances

早川 亮太* 弦 卷 修*
中田 清志* 内藤 美雄*

Ryota Hayakawa, Osamu Tsurumaki, Kiyoshi Nakata and Yoshio Naito

はじめに

「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」では、所定の溶出試験を行って基準に不適と判定された有害な汚でいに対し、これを無害化する方法の一つとして、セメント固型化（法律用語ではコンクリート固型化）を次のように位置づけしている。

(1) 水銀またはシアンを含む汚でいであって有害と判定されたものの埋立処分を行うさいには、コンクリート固型化処理を行い、かつこれらが漏れないようにすること。

(2) 水銀、カドミウム、鉛、有機リン、六価クロム、ヒ素またはシアンを含む汚でいであって有害と判定されたものの海洋投入処分を行うさいには、コンクリート固型化処理を行い、これらが漏れないようにすること。

セメント固型化は、このように法律でうたわれながらも、その具体的な指導指針が環境庁より通達で示されたのは、法律の公布後5年以上経た昭和51年5月28日であるが、これとても、判定基準に適合させるための固型化についての基準ではなく、中間処理的なものを対象としている。ただしこれに先だち、昭和49年度厚生省委託事業として“コンクリート固型化標準化に関する研究”（土木学会）が行われ、一応「汚でのセメント固型化指針」の提案はなされているが、著者らは、この研究の実験の一部を担当したのを機に、さらに関連した課題として、

(1) 低強度（一軸圧縮強度が1～5 kg/cm²）の固型

化における重金属溶出抑制効果

(2) 水銀またはシアンの存在形態と、固型化による溶出抑制効果との関係
について実験的検討を続行した。

汚でのセメント固型化は、含水状態の汚でいに結合剤として水硬性セメントを加えて練り混ぜて、所定の形状に成形し、これを所要強度が発現するまで養生するという工程で行われる（一般のコンクリートのように、砂や砂利などの骨材は用いられない）。ただ、汚での種類によって、強度の発現の程度はいちじるしく相違するから、前記「指針(案)」では、固化物の配合は、試的パッチを練りながら決定するものを原則としている。

固化物、あるいは混合物（まだ固まらないもの）の単位容積中の汚での絶乾量をD、セメントの量をC、水の量をWとすると、汚でいが含水状態のときは、混練りにさいし、わざわざ水を加える必要はないため、(D+W)が泥でい量となる。西沢²⁾によれば、固化物の圧縮強度quは、固化物中のセメント・水比C/Wに比例することから、

$$qu = a + b \frac{C}{W} \dots\dots\dots (1)$$

セメントCと汚でい(D+W)との混合物の含水率pmは

$$pm = \frac{W}{D+W+C} \dots\dots\dots (2)$$

汚での含水率psは

$$ps = \frac{W}{D+W} \dots\dots\dots (3)$$

(2), (3)より

$$\frac{1}{pm} - \frac{1}{ps} = \frac{C}{W} \dots\dots\dots (4)$$

* 日本環境衛生センター公害部水質課
Water Pollution Laboratory, Department of
Environmental Pollution, Japan Environmental
Sanitation Center

(4), (1) より

$$qu = a + b \left(\frac{1}{pm} - \frac{1}{ps} \right) \dots (5)$$

したがって、供試汚でいと、使用セメントとの間で、あらかじめ(5)の関係線を求めておけば、処分方法に適した所要強度 qu から、これに対応する $\frac{1}{pm}$

$\frac{1}{ps}$ が決まり、 $pm = \frac{W}{D+W+C}$ から $D+W$ (汚でい) と C (セメント) の配合割合が決定する。そこでこの割合で練り混ぜてみて、混合物のコンシステンシーが適切か否かをフロー試験 (JIS R 5201 10.5) によってたしかめ、フロー値が150~200程度となるように、 W あるいは C を適宜追加し、配合の修正を行えばよい。

圧縮強度の目標をどこに置くかは、処分形態によって異なる。海洋投入処分では数百 kg/cm^2 が要求されるであろうが、陸上埋立処分では、1~5 kg/cm^2 程度とする場合と、固化物を構造物の部材として利用することを目標とした100~200 kg/cm^2 との2ケースに分けて考えることができよう。1~5 kg/cm^2 という低強度は、かたい状態ないしは団結状の粘土に相当するものであって、 N 値が10~30でかなりの支持力を有する地盤となりうるものであり、これらの埋立処分をした場合、その跡地は十分に利用しうると期待できる。

低強度固化による汚でい中重金属の溶出抑制効果について

前節に述べた1~5 kg/cm^2 の圧縮強度を目標とした固化物は、埋立処分にさいし、土地の有効利用という面からだけでなく、セメントの使用量が軽減されるメリットが大きいが、この程度の強度では、本来の目的である有害物質の溶出抑制効果が、どのくらい期待できるのが問題となる。

そこである電子部品製造工場のめっき汚でいが、表1に示すとおり、銅、カドミウムおよびニッケルを多量に含み、しかも溶出液中にも検出される、という条件を備えているため、これをセメント固化して1~5 kg/cm^2 の固化物を作成し、溶出抑制効果について比較検討して

表 1 供試汚での溶出試験結果

項 目	含有量 mg/kg*	溶出液濃度 mg/l**	溶出率%
Cu	71,000	36	3.17
Cd	7,100	1.1	0.097
Ni	7,900	1.6	1.30

* 絶乾物 ** pH=8.8

みた。

(1) 実験材料

(イ) 供試汚でい：めっき汚でい (電子部品製造業) 同工場乾燥床に保管中のもの。

(ロ) セメント：普通ポルトランドセメント (NPC, 宇部) および早強ポルトランドセメント (小野田)

(2) 固化物の作成

上記供試汚でい (含水率16%) 315g に、水 252g、セメント 280g を加えて混練りした。フロー値は約190。成形は5φ×10cmの型に詰め、20°Cの湿気箱中で湿空養生を行い、材令は7日および14日。一軸圧縮強度1~5 kg/cm^2 。なおこの条件での固化物の単位容積重量(kg/m^3)を示すと、

D : 558

W : 636 (D, W, C の記号は前節参照)

C : 591

のようになる。

(3) 溶出試験

固化物を粉砕し、5 mm ふるいを通過し、0.5mm のふるい上に残留したもの50g に対し、水500ml を加え、6時間振とうしたのち、ろ紙5種Cでろ過したろ液について、Cu, Cd, Ni の3項目を分析した。

(4) 結果および考察

固化物粉砕試料の溶出試験結果を表2に示す。

表1も表2も、溶出率はDをもとに算出してあるため、両者の数値を比較してみると、セメント固化化による溶出の減少は明らかにみとめられるが、抑制効果としては満足すべきものとはいえない。なお表2で見ると、早強セメントよりも普通ポルトランドセメントの方

表 2 固化物粉砕試料の溶出試験結果

項 目	NPC				早 強			
	7 日		14 日		7 日		14 日	
	溶出濃度 mg/l	溶出率%	溶出濃度 mg/l	溶出率%	溶出濃度 mg/l	溶出率%	溶出濃度 mg/l	溶出率%
Cu	0.97	0.044	0.57	0.026	1.37	0.062	1.18	0.056
Cd	0.016	0.007	0.003	0.001	0.021	0.010	0.016	0.007
Ni	0.022	0.009	0.011	0.005	0.023	0.010	0.021	0.009

表 3 塩水マッド固化物の粉砕試料の溶出試験結果

工場名	C/M*	固化物含水率%	固化物中Hg濃度 mg/kg**	溶出液中Hg濃度 mg/l	溶出率%
A	1/3	26.2	74	0.0005	0.09
	1/4	30.8	100	0.0005	0.07
B	1/3	34.0	70	<0.0005	0
	1/4	36.6	96	<0.0005	0
C	1/3	25.3	22	<0.0005	0
	1/4	23.4	25	<0.0005	0
D	1/3	32.1	15	<0.0005	0
	1/4	32.6	16	<0.0005	0
E	1/3	13.7	43	<0.0005	0
	1/4	14.9	49	<0.0005	0

* セメント・マッド比, Mに対して不溶化剤(Na₂S)0.05%添加 ** 固化物の絶乾物換算

がやや効果があり, 材令はいずれも14日の方が若干溶出が減少している。

高い強度に固化したためつき汚でい固化物の溶出に関しては, いくつかの報告例があるが²³⁾, いずれも抑制効果は100%というわけにはいかない。この供試汚では異常に金属溶出が多いことを参酌すると, 低強度にしては効果が現われていると考えられなくはないが, やはり低強度固化は, 溶出試験に不適合のものに対しては適用すべきではなく, むしろ溶出試験にパスはするが, 高濃度に重金属を含有するような汚でいに対し, 粒子の団結化による分散防止の効果をねらったの利用を計るべきではなかろうか。

筆者らが, これまで約300の汚でい試料について分析を行った結果を集計してみると, 溶出試験が不適となる件数は意外にすくないが, これに対し含有量については高濃度のものがきわめて多い。このことは, 溶出試験がパスしているという理由から, 重金属高濃度含有汚でいそのまま埋立処分されているケースが多いことを物語っているが, このような汚でいが, 長年月の間には降

雨等の影響により微細化して, 大気や水系中に混入するという危惧もないとはいえない。このような場合, 汚でいを構成する粒子をあらかじめ集合化しておくという意味で, セメント固化化(低強度の)を行う効果は十分にあるものと考えられる。

セメント固化化による水銀の溶出抑制効果について

水銀を含有する汚でいは, 水銀法による電解ソーダ工業の塩水マッドが代表的なものであるが, これらは現にセメント固化化され, 海洋投入が行われている。表3は筆者らが, 5社の塩水マッド固化物について, 粉砕後含有量ならびに溶出液濃度を測定した結果であるが, いずれもよく抑制されている。また, この固化物(2cm角の立方体)を10cmの層となるように, 各ポット内の土壌中に埋込み, 6か月にわたり毎日散水を行い, 浸透水中の水銀の量の消長を調べたが, いずれもほとんど溶出はみられなかった。

しかしながら, この固化物には, いずれも不溶化剤と

表 4 各種水銀塩を含む固化物からの水銀溶出率の比較

水銀塩	セメントペーストに対する添加量 g	セメント g	水 g	圧縮強度 kg/cm ²	固化物含水率 %	溶出液		溶出率 %
						pH	Hg濃度 mg/l	
Hg ₂ Cl ₂	4.35	370 (W/C 0.35)	130	589	14.6	13.1	61.7	8.3
HgCl ₂	5.01			538	14.0	13.1	73.3	9.9
Hg(NO ₃) ₂	5.99			519	14.6	13.1	74.8	10.1
Hg S	4.29			574	13.4	13.1	0.016	0.002
HgO red	3.99			463	13.7	13.1	42.0	5.7

* Hg としてはすべて3.7g(セメント量の1%にあたる)に相当する

して硫化ソーダ (Na₂S) が0.05%添加されているため、固化物中の水銀は大部分が難溶性 (pK=51.07, 25°C) の HgS となっていることが予想される。そこで水銀の形態によって溶出率がどのように相違するかを求め、各種の水銀塩を、Hg としてセメントの1%に対応するようにセメントペースト中に均等に混ぜておのおの成形し、14日養生後の固化物 (圧縮強度 500 kg/cm² 前後) を粉砕し、溶出試験を行ってその結果を比較した。表4に示すとおり、溶出率には大差があり、高い強度でありながら、加えた量の10%が溶出している例 (Hg(NO₃)₂) さえみられる。なお HgS の形では、前記塩水マッド固化物の100倍程度含まれていても、溶出率は0.002%程度に過ぎなかった。なお溶出液の pH はいずれも12.0~12.5であった。

この実験例のように、ある有害物質の含有量としては同一であり、また溶出時の pH が等しくても、存在形態の相違で溶出率が大幅に異なる事実があることは、注目すべきである。また圧縮強度が高いこと、かならずしも抑制効果を確実にするとはかぎらないことが、この実験例からも明らかである。

セメント固型化によるシアンの溶出抑制効果について

アルカリ性塩素酸化法によるめっき排水処理においては、単純のシアン化合物は容易に酸化分解されるのに対し、錯塩型のシアンは完全に分解されないため、排水処理汚水の中にはおうおうにして多量のシアン錯塩が含ま

れ、またこれらから生じた、あるいは未反応の遊離シアンが共存する例が多くみられる。

一般にセメント固型化によるシアンの溶出抑制効果については否定的であるが、これもシアン化合物の存在形態によっては、一がいに断定するわけにはいかないことが考えられる。そこである3社のめっき汚水で、すなわち表5のとおり、No. 1, No. 3は全シアンは5,200ppm, 5,400ppm とほとんど近似であるが、遊離シアンが190ppm, 1.4ppm と差がある例、ならびに No. 2は全シアン870ppm 中70ppm が遊離シアンの形であるもの、を実験材料とし、まずこれらについて所定の溶出試験により溶出液中のシアン濃度を求めたのち、表5の条件にしたがい、NPC を用いて固型化を行った。圧縮強度を同程度にそろえることができなかったが、材令7日と14日の各固化物の粉砕試料について、溶出試験を行った結果は表6に示すとおりで、No. 1は圧縮強度が最高であるにかかわらず、シアンの溶出率はずっとも多く、2.8~2.9%を示し、ついで No. 2, No. 3の順序に減少している。なお No. 1は、No. 3とシアンの含有量においては、ほとんど同一であるのに、No. 3の40~140倍も溶出濃度が高い結果となっているのは、明らかに原汚水の中の遊離型シアンの濃度に左右されているものであることがわかる。溶出液の pH は13付近であるので、難溶性のシアン錯塩といえども、複交換反応によって解離が増加することは考えられるが、セメント中においては遊離シアンにくらべるとなお溶出されにくい傾向を維持するものと思われる。

表 5 3種類のめっき汚水のシアン分析結果とセメント固型化の条件

供 試 汚 水	CN (供試汚水に関する)					溶出液の pH	混合物単位容積重量 kg/m ³			フロー値
	含有量 mg/kg			溶出液濃度 mg/l	溶出率%		D	W	C	
	free	complex	total							
No. 1	190	5,010	5,200	17.6	3.7	9.1	600	587	593	200
No. 2	70	800	870	6.8	8.3	9.2	365	652	702	160
No. 3	1.4	5,400	5,400	0.36	0.13	8.6	256	666	690	170

表 6 めっき汚水の固化物についての溶出試験結果

供 試 汚 水	材 令 7 日				材 令 14 日			
	圧縮強度 kg/cm ²	溶出液の pH	CN		圧縮強度 kg/cm ²	溶出液の pH	CN	
			溶出液濃度 mg/l	溶出率%			溶出液濃度 mg/l	溶出率%
No. 1	120	13.0	6.3	2.9	270	12.6	5.8	2.8
No. 2	25	13.1	0.12	0.79	40	12.7	0.02	0.11
No. 3	20	12.9	0.07	0.07	35	12.8	0.02	0.02

おわりに

セメント固型化は、法律に裏づけされた処理方法ではあるが、本来の無害化処理という目標に対しては、かならずしも確実で安全な手段とは思われない。従来、経済性の見地から、汚でいに対するセメントの配合比をいかに小さくして、最大の強度がえられるかに、研究の重点が置かれてきたようであるが、強度の高いことが、かならずしも溶出抑制効果が大いことを意味するものでないことは、以上の実験結果からも明らかである。今後は対象とする有害物質が、セメント固型化にさいし、どのような化学反応にあずかるかを明らかにし、従来のコンクリート工学の対象にはならなかった新技術（たとえば添加剤）を開発することによって、所期の目的達成を計るべきであろう。

一方、基準をこえてはいないためセメント固型化が義務づけられてはいないが、有害物質を多量に含むような汚でいを埋立処分するにあたり、微粒子分散化防止と、地盤の安定化を兼ねて、きわめて低強度のセメント固型化を試みることの意義等についても、実用上検討する余地が残されているものと考えらる。

物理試験にあたり御協力たまわった、元住友セメント(株)の田中貞夫氏ならびに芝浦工業大学の西田宏氏に深謝する。

なお、この研究は、日本薬学会第2回環境汚染物質とそのトキシコロジーシンポジウム(昭和50年)において発表を行ったものである。

引用文献

- 1) 廃棄物の処理技術開発に関する調査研究(コンクリート固型化標準化に関する研究), 土木学会, (1975).
- 2) 長野県精密工業試験所: めっきスラッジのセメントによる固型化処理, めっきスラッジの無害化処理と有効利用に関する研究報告書(第1集), 金属表面技術協会: 17-27, (1973).
- 3) 東京都公害研究所: めっき工場排水処理汚泥の固型化について, *ibid*: 73-84, (1973).

Summary

In order to prevent the leaching of toxic matter from disposed industrial sludges, cement-solidification is now recommended. However, it has been pointed out that the landfill by cemented sludges of high compressive strength is inadequate for future utilization of the lands. The effects of low-strength solidification were observed using electroplating sludge. It was impossible to stop the leaching of heavy metals. In experiments of high strength solidification of several kinds of mercury compounds, and of several sludges containing different ratios of free and complex cyanides, it was found that prevention of leaching depends on the chemical form of the toxic substance, but not on the strength of solidification.