

シアン汚染土壌に対応した土壌洗浄法

松尾 寿峰・伊藤 豊・高畑 陽・桐山 久

一般に鉛等の重金属類による土壌汚染物質は、吸着、錯体形成等により土表面に多く存在しており、比表面積が大きな土壌細粒分は粗粒分に比べ重金属含有が高い傾向がある。土壌洗浄法は、土壌表面に存在する有害物質を湿式で洗浄・剥離し、浄化された土壌粗粒分と汚染が濃縮された土壌細粒分とに分級する浄化法である。一方で、メッキ工場・化学工場・石炭ガス製造工場など幅広い事業所で扱われ、また副産物と発生するシアン化合物は、鉛等と異なり土壌細粒分への吸着性は小さく、単純な分級主体による土壌洗浄では浄化が困難であった。

このようなシアン汚染土壌のオンサイト浄化工法の確立を目的に、シアン汚染土壌に対応した土壌洗浄法を開発した。

キーワード：汚染土壌，土壌洗浄，シアン化合物，浄化

1. はじめに

鉛等の重金属類で汚染された土壌の浄化方法として、分級による土壌洗浄が広く用いられている¹⁾。一般に土壌洗浄は、吸着・錯体形成等により土粒子の表面に吸着している重金属類が、粗粒分（礫・砂）に比べて比表面積が大きな細粒分（シルト・粘土）に多く含有される特性を利用している。汚染された土壌を湿式分級洗浄装置により粗粒分と細粒分に分級することにより、土壌細粒分に汚染物質が濃縮され、土壌粗粒分から重金属類は取り除かれる。

近年、石炭ガス製造工場跡地等においてシアン化合物と複数の第二種特定有害物質（重金属類）との複合汚染が存在している事例が報告されており²⁾、シアン化合物を含む重金属汚染土壌の浄化方法が求められている。石炭ガスの製造過程で生成される遊離シアン(CN⁻)が地盤中に漏洩すると、土壌中の鉄イオンと反応してより安定した構造である鉄シアノ錯体（フェリシアン [Fe(CN)₆]³⁻、フェロシアン [Fe(CN)₆]⁴⁻）として存在することが多い。鉄シアノ錯体は、土壌中に十分な鉄イオン等の金属塩があれば更に難溶解性の塩沈殿物を形成して安定な形態となるが、塩沈殿物に至らずに土壌環境中に残存する場合もある。

鉄シアノ錯体は水溶性が大きく、マイナスに帯電しているため、同様にマイナスに帯電している土壌細粒分³⁾への吸着性が小さい。そのため、比表面積が大

きな細粒分（シルト・粘土）が粗粒分（礫・砂）に比べて重金属類の含有量が高い傾向がある鉛化合物等とは性質が異なり、単純な湿式分級主体の土壌洗浄では必要な浄化品質が確保できない可能性が懸念された。

このような背景のもと、石炭ガス製造由来のシアン化合物で汚染された土壌を湿式分級洗浄を用いて効率的に浄化する方法を検討した実証試験結果について報告する。

2. 現地実証試験内容

(1) 目的

湿式分級洗浄により浄化する汚染土壌の中にシアン化合物が存在し、それらの形態が遊離シアンや金属シアノ錯体である場合には、細粒分だけでなく粗粒分に対しても汚染が残存する可能性がある。シアンに対応した土壌洗浄法の開発にあたり、土壌粗粒分に含まれるシアン化合物を低減し、清浄土として再利用するためには、1) 土壌を繰り返し洗浄して土壌中のシアン化合物の洗浄水への溶出を促進させる方法、2) 洗浄水に金属塩を添加して、間隙水中に存在する溶解性のシアン化合物を難溶解性の塩沈殿物の形態に変化させ、細粒分に濃縮させる方法、の2つの方法が考えられた。

そこで、石炭ガス製造工場跡地のシアン化合物実汚染土壌を用いて、湿式分級洗浄による上記の2つの方法の土壌洗浄効果を実証試験により把握した。

(2) 汚染土壌の基本性状

実証試験に使用した土壌のシアン化合物濃度および土質性状を表一1に示す。試料の測定は、予め4.75 mmの篩いを通過した土壌試料を用いた。シアン化合物溶出量は0.29 mg/Lであり、遊離シアンの濃度は定量下限値未満であったため、大部分のシアンは鉄シアノ錯体を形成しているものと考えられた。尚、砒素および鉛については、土壌溶出量および土壌含有量とも環境基準値以下であった。

表一1 試験土壌の性状

測定項目		測定値
シアン化合物溶出量(環告18号)		0.29 mg/L
溶出液中遊離シアン濃度		<0.1 mg/L
溶出液pH		7.6
シアン化合物含有量(環告19号)		<1 mg/kg
全シアン含有量(底質調査法)		13 mg/kg
全鉄含有量(底質調査法)		1.5%
粒度分布(%)	礫(>2.00 mm)	23%
	砂(2.00~0.075 mm)	70%
	シルト・粘土(<0.075 mm)	7%
含水率		11.1%

粒度分布は、粒径0.075 mm未満の細粒分が7%と少なく、湿式分級洗浄に適した土壌であった。篩い分けした個々の土壌試料についてシアン化合物溶出量を測定した結果を表一2に示す。この結果、シアン化合物溶出量は0.25～0.85 mmの粒径範囲の土壌では低かったものの、粒径範囲の変化による大きな差は確認されず、細粒分ほどシアン化合物濃度が高くなる傾向は確認されなかった。したがって、通常の湿式分級洗浄の適用のみではシアン化合物を浄化することは困難と考えられた。

表一2 土粒子の粒径別シアン化合物濃度

粒径範囲(mm)	シアン化合物溶出量(mg/L)
>2.00	0.20
2.00~0.85	0.18
0.85~0.25	0.06
0.25~0.075	0.15
<0.075	0.17

(3) 実証試験プラント装置の仕様

実証試験プラント装置の全景を写真一1に示す。実証試験装置に投入するシアン汚染土壌は、スケルトンバケットにより80 mmより大きい礫分を取り除いた土壌を汚染原土として使用した。

汚染原土の分級洗浄の工程は2段階になっており、はじめに、洗浄機Ⅰ(ドラムウォッシャーおよびスクリーンコンベア)を用いて投入土壌の洗浄・分級を行い、0.15 mm以上の処理土壌を一次洗浄土として回収した。続いて、0.15 mm以下の土壌を含む洗浄水を洗浄機Ⅱ(ハイメッシュセパレーター)を用いて二次洗浄を行い、0.075 mm以上の処理土壌を二次洗浄土として回収した。

0.075 mm以下の細粒分を含む濁水は鉄系凝集剤を用いた凝集沈殿処理を行い、上澄み水は洗浄水として再利用した。また、沈降スラリーは最終的にフィルタープレスで脱水を行い、固形分をケーキとして回収した。

(4) 実証試験条件

実証試験は、表一3に示す3条件で実施した。各条件とも、投入土壌量は約5 m³であり、洗浄水は条件1の1回目洗浄を除いて約15 kL(固液比=1:3)を使用した。洗浄水は、条件1の1回目は清水(水道水)を用い、それ以外は洗浄後の回収水を浄化した処理水を再利用した。



写真一1 実証試験プラントの全景

表一 3 実証試験条件

条件	試験条件	洗浄水	固液比	
条件1	繰り返し洗浄の効果	1回目	清水	1:7.3
		2回目	循環水	1:2.7
		3回目	循環水	1:2.6
条件2	金属塩添加の効果	鉄塩	循環水+鉄塩200 mg/L	1:3.2
条件3		銅塩	循環水+銅塩200 mg/L	1:3.4

条件1では、1回目の分級洗浄で発生した一次洗浄土と二次洗浄土をよく混合して2回目の分級洗浄に供した。同様に2回目の分級洗浄で発生した一次洗浄土と二次洗浄土をよく混合して3回目の分級洗浄に供した。

条件2および条件3では、金属塩を添加して溶解性のシアン化合物を難溶解性の塩沈殿物に変換させた場合の効果を調べるため、表一3に示す種類と濃度の鉄塩および銅塩を添加した洗浄原水を用いて分級洗浄を行った。なお、添加した金属塩の種類と濃度は、難溶解性の塩形成への有効性と残留性（安全性）を考慮の上設定した。洗浄工程の処理時間は5m³あたり合計で約1時間であり、機器の使用スペースは約700m²であった。

(5) 実証試験フローおよび試料採取地点

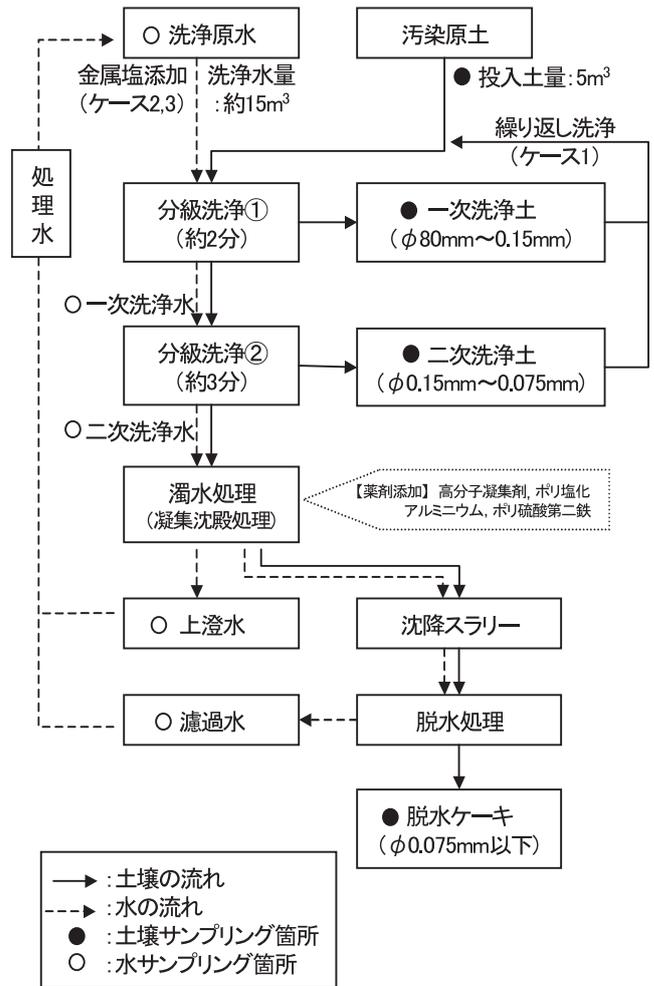
実証試験フローおよび土壌および洗浄水試料の採取地点を図一1に示す。洗浄水試料は、一次洗浄水、二次洗浄水、凝集沈殿後の上澄み水、脱水後のろ過水、および循環水槽中の洗浄水（洗浄原水）を採取した。土壌試料は、投入土壌、一次洗浄土、二次洗浄土、および濁水処理後の脱水ケーキを採取した。

3. 実証試験結果

各試験条件での洗浄水試料および土壌試料の分析結果を表一4～6に示す。なお、循環水（処理水）中の鉄濃度は、溶解性鉄が0.05～0.40 mg/L、全鉄が0.29～3.4 mg/L、pHは7.0～7.7の範囲であった。

(1) 繰り返し洗浄の効果（条件1）

繰り返し洗浄の1回目において、土壌中のシアン化合物は、含有量・溶出量とも低下し、洗浄水中のシアン化合物濃度が上昇していることから、土壌中のシアン化合物が洗浄水に溶解して移行していることが確認できた。しかし、1回目の洗浄では一次洗浄土、二次



図一 1 試験フローと試料採取地点

表一 4 洗浄原水の測定結果

条件	試験条件	洗浄原水 pH	全シアン濃度 (mg/L) (工場排水試験法)					
			洗浄原水	1次洗浄水	2次洗浄水	上澄水	濾過水	
条件1	繰り返し洗浄の効果	1回目	7.4	<0.01	1.10	1.10	0.20	1.40
		2回目	7.8	0.09	0.34	0.35	0.12	
		3回目	7.8	0.04	0.25	0.23	0.04	
条件2	金属塩添加の効果	鉄塩	3.1	<0.01	0.54	0.45	0.13	0.95
条件3		銅塩	3.8	<0.01	0.01	0.05	<0.01	0.43

表一 5 土壌溶出量の測定結果

条件	試験条件	シアン化合物溶出量 (mg/L) (環告18号)				
		汚染原土	1次洗浄土	2次洗浄土	脱水ケーキ	
条件1	繰り返し洗浄の効果	1回目	0.28	0.12	0.11	0.40
		2回目	0.11	0.07	0.07	
		3回目	0.07	0.06	0.05	
条件2	金属塩添加の効果	鉄塩	0.20	0.10	0.08	0.41
条件3		銅塩	0.20	0.06	0.06	0.77

表一六 土壌含有量の測定結果

条件	試験条件		シアン化合物含有量 (mg/kg) (底質調査法)			
			汚染 原土	1次 洗浄土	2次 洗浄土	脱水 ケーキ
条件1	繰り返し 洗浄の 効果	1回目	16	5	3	20
		2回目	4	4	4	
		3回目	4	1	1	
条件2	金属塩 添加の 効果	鉄塩	8	5	3	20
銅塩		8	4	3	38	

洗浄土ともに、環境基準値以下まで土壌溶出量が低減できなかった。一方、2回目の洗浄では、一次洗浄水および二次洗浄水のシアン化合物濃度は1回目の洗浄に比べて1/3～1/4に低下し、土壌溶出量基準値を満たすことができた。3回目の洗浄試験では更に土壌中のシアン含有量および溶出量を低下できたことから、繰り返し水洗浄を行えば土壌中のシアン化合物濃度を低減できることが確認された。しかしながら、2回目の洗浄終了時点で、処理土壌量の約10倍、3回目終了時点で処理土壌の約13倍の洗浄水が必要となり、処理時間も長くなることから、単位土壌当たりの処理コストは大きくなり実用性は低いと考えられた。

(2) 金属塩添加の効果 (条件2, 3)

洗浄水に金属塩を添加することにより、1回洗浄で、洗浄土の土壌溶出量基準値を満たせることが示された。また、銅塩を用いた場合は、鉄塩と比較して各処理工程での洗浄水中のシアン化合物濃度および一次・二次洗浄土の土壌溶出量が低く、脱水ケーキ中の土壌含有量が高くなっていることから、シアン化合物が難溶解性の塩沈殿物に変換され、細粒分とともに凝集沈殿物の脱水ケーキとして回収できたものと考えられた。

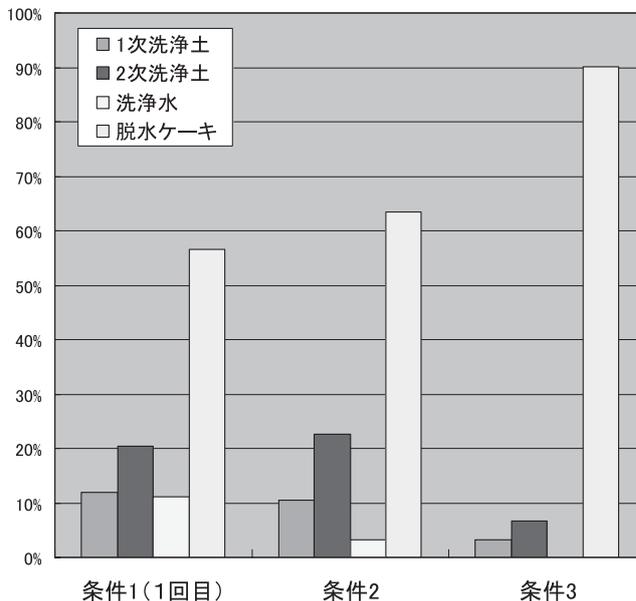
(3) 各工程のシアン化合物の存在比率

試験の各条件において、土壌の初期シアン濃度や試験条件(固液比)が異なっているため、洗浄効果はシアンが脱水ケーキに移行する割合で評価した。実証試験における処理土壌量とシアン化合物含有量から算出した各工程でのシアン化合物の存在比率を図一2に示す。金属塩を添加することにより、洗浄土中のシアン化合物の存在比率が減少し、特に銅化合物では脱水ケーキにおける存在比率が高くなる傾向が顕著であることが確認された。

本試験結果より、洗浄水に金属塩を加えることにより、難溶解性の塩沈殿物が脱水ケーキ(細粒分)に移行するため、標準的な固液比(土壌量の3倍程度)の

洗浄水量でも湿式分級洗浄によりシアン汚染土壌の浄化が可能であることが示された。

試験中の洗浄土を写真一2に、脱水ケーキを写真一3に示す。



図一2 各工程でのシアン化合物の存在比率



写真一2 洗浄土 (土壌粗粒分)



写真一3 脱水ケーキ (細粒分)

4. まとめ

水溶性の高い遊離シアンや鉄シアン錯体などのシアン化合物による汚染土壌は、通常の湿式分級方式による土壌洗浄法に下記2つの工程を付加すれば、難溶解性の塩または錯体の形成・沈殿分離を促進させることができ、土壌洗浄法による浄化が可能であることが示された。

- ・ 洗浄水中に金属塩を添加する工程
- ・ 分級洗浄土のすすぎ工程

JCM A

《参考文献》

- 1) 環境庁 水質保全局（現環境省）（1999）：土壌・地下水汚染に係る調査・対策指針運用基準，環境庁水質保全局，参 1-48-49
- 2) 桐山 久，佐藤 健（2009）：石炭ガス製造工程に起因する汚染問題の概要と浄化対策の技術的課題，地盤工学会誌，No.618，pp.38-41
- 3) 山口柏樹（1975）：改定増補 土質力学，技報堂出版（株），pp.26

【筆者紹介】

松尾 寿峰（まつお としみね）
大成建設（株）
環境本部 土壌・環境事業部
課長



伊藤 豊（いとう ゆたか）
大成建設（株）
環境本部 土壌・環境事業部
主任



高畑 陽（たかはた よう）
大成建設（株）
技術センター 土木技術研究所
課長



桐山 久（きりやま ひさし）
東邦ガス（株）
生産計画部 生産計画第一グループ
次長



大口径岩盤削孔工法の積算 ——平成 22 年度版——

■改訂内容

- ・ 国交省の損料改正に伴う関連箇所の全面改訂
- ・ ケーシング回転掘削工法のビット損耗量の設定
- ・ 工法写真、標準積算例による解りやすい説明
- ・ 施工条件等に対応した新たな岩盤削孔技術事例の追加
- ・ “よくある質問と回答”の追加

● A4判／約 250 頁（カラー写真入り）

● 定 価

非会員：5,880 円（本体 5,600 円）

会 員：5,000 円（本体 4,762 円）

※学校及び官公庁関係者は会員扱いとさせていただきます。

※送料は会員・非会員とも

沖縄県以外 450 円

沖縄県 340 円（但し県内に限る）

● 発刊 平成 22 年 5 月

社団法人 日本建設機械化協会

〒105-0011 東京都港区芝公園 3-5-8（機械振興会館）

Tel. 03 (3433) 1501 Fax. 03 (3432) 0289 <http://www.jcmanet.or.jp>