

高有害物質「六価クロム(Cr⁶⁺)」の溶出防止技術の開発

—汚染土壌の浄化に係る環境保全マネジメント—

日大生産工 ○須藤 誠 恭誉建設㈱ 山下 操

1 まえがき

単体のクロム(Cr)は、無害で極めて安定した金属であり、天然にはエビやレバーの食品中に含まれており、またミネラル補給サプリメントの形で市販されている。

しかし、六価クロム(Cr⁶⁺)は、自然界ではクロム鉱石として極限定的に存在するに過ぎず、人為的に三価クロム(Cr³⁺)を高温で焼成し生成している。

その用途目的として、鋼の耐食性を高めるため、鉄との合金としてステンレスに利用するほか、金属めっき、顔料、皮のクロムなめし剤などに用いられている。その毒性は極めて高いところから、有害重金属の一つとして、法的に厳しく規制されている。

本報告は、六価クロムによる汚染土壌に対し、その溶出防止剤と技術開発について報告する。

2 六価クロムの高毒性

(1) 毒性

地球上の土壌の中に、クロム(Cr)単体或いは三価クロム(Cr³⁺)の形で無害にクロムは存在しており、必須ミネラルの生体微量元素の一つとして、体内には凡そ2mgが存在し、生理作用に必要な無機物として生命活動を維持する上での重要な元素である。

一方、六価クロム(Cr⁶⁺)は極めて強い毒性を有し、様々な規制の対象になっている。この六価クロムは、高沸点重金属の化合物であるので、融点・沸点とも高いため、常温でも気化することはない。しかし、六価クロムの中でも、代表的な一つニクロム酸カリウム

(K₂Cr₂O₇)は、クロムめっきや酸化剤として火薬に含まれ、毒物及び劇物取締法によって劇物に、また消防法により第一類危険物に指定され、致死量は約0.5~1gと極めて毒性が高い。その他、三酸化クロム(CrO₃)、ニクロム酸カリウム(K₂Cr₂O₇)などがあり、酸化剤やメッキなどに使用されている。

(2) 病理

六価クロムは、長期に多量に吸引すると呼吸機能障害から肺がんを引き起こすし、

他にもクロム酸工場の労働者に多発した鼻中隔穿孔(左右の鼻の穴の隔壁に穴が開く症状)や上気道炎症や皮膚炎を引き起す。これは、長期にわたって飛散した顔料や酸化剤などの六価クロムの粉末を鼻腔から吸引したこと起因する。これらは、六価クロムの強い酸化力によるものと考えられている。

(3) 規制関係

六価クロム(Cr⁶⁺)に係る主な法規制は、その毒性から非常に厳しく基準値が定められている。

例えば、次の様なものがある。環境基本法・環境基準(河川・湖沼等:0.05mg/L以下)、水質汚濁防止法・排水基準(工場排水等:0.05mg/L以下)、土壌汚染対策法・土壌環境基準(土壌:検液1L当り0.05mg以下)、EU-RoHS指令(電気電子機器:非含有、最大許容濃度0.1wt%)、玩具の安全性(EN71-3)ヨーロッパ基準(玩具:Crとして60mg/kg)、労働安全衛生法・作業環境評価基準(Cr酸・その塩:Crとして0.05mg/m³)、廃棄物の処理及び清掃に関する法律(Cr又はその化合物:試料当り0.5mg/kg以下)。

3 無害固定・不溶化技術の開発

(1) 従来处理技術の問題点

従来、六価クロム(Cr⁶⁺)溶出によって起こる土壌汚染・水質汚染についての防止法には、セメント固化法、酸などの溶剤による抽出法、熔融固定化法、などがある。しかし、例えば、薬剤添加法については、処理の対象物に有機液体キレート剤を添加混合することにより重金属とキレート化合物を形成して不溶性の固定化物とする。しかし、この有機液体キレート剤では、六価クロム溶出防止効果は低く、且つ形成されたキレート化合物は、有機化合物と金属との配位結合なので、酸・アルカリ

Development on the Technology of the Prevent Dissolution against
High Toxic Substance" Hexavalent Chromium(Cr⁶⁺)"

—Environmental Preservation on Purification of Contaminated Soil—

Makoto SUDO and Misao YAMASHITA

に弱く、長年の酸性雨や強アルカリセメントなどの存在下では、長期的に不安定である。

その他、薬剤添加法や還元薬剤を直接注入する方法などが存在し、毒性のない三価クロムに(Cr³⁺)に転化するが、土壌などの処理対象物と混練された場合などには酸化が進み、毒性の高い六価クロムに再転化してしまうことになる。従って、六価クロムを固定・不溶化する技術の開発は急務である。

(2) 新技術開発の概念

乾いた粉形状硫酸第一鉄(+FeSO₄・7H₂O)一水塩と同じく乾いた粉形状の無水チオ硫酸ナトリウム(Na₂S₂O₂・5H₂O)を混入攪拌し、不溶固定剤をつくる。双方粒径と比重が同程度であることが望ましい。それぞれの使用混合比は、六価クロムの含有量に応じて設計配合する。更に、消臭や土壌強度向上など付加的な目的に応じて添加配合する。

粉形状混合物の使用目的と設計値を示す。

① 粉形状の硫酸第一鉄一水塩については、不溶化処理対象物に含まれる六価クロム量によって5～95重量部の範囲で変化させ、適量を添加・混合することで、還元作用によって有害な六価クロムを無害な三価クロムに転化させる。

② 粉形状の無水チオ硫酸ナトリウムについては、不溶化処理対象物に含まれる六価クロム量及び硫酸第一鉄一水塩の還元作用によって三価クロムに転化された後に、土壌等に含有する酸化性物質によって六価クロムに再転化された量に応じて、5～95重量部の範囲で変化させ、適量を添加・混合することで、六価クロムイオンをチオ硫酸金属塩Na₃[Cr(S₂O₃)₂]として分子内に吸着固定させ不溶化させる。

4 実用化検証例

開発した代表的実用例を次に示す。

(1) セメント系固化への適用

① 粉形状の硫酸第一鉄(+FeSO₄・7H₂O)一水塩50重量部と、粉形状の無水チオ硫酸ナトリウム50重量部を均一に混合し、粉形状組成物Aを調整作成した。

② その組成物Aを、改良対象とする市販のセメント系固化材(住友セメント：タフロックTL-3)100重量部に対して、5重量部を添加し、六価クロム溶出防止固化材を作成。

③ セメント系固化材に粉形状組成物Aの添加有無による六価クロム含有量の比較試験を実施。当該試験は環境庁告示第1号に定める方法により含有検液を作成し、JIS K 0102 65.2.1による吸光光度計にて計量。比較結果を表1に示す。粉形状組成物Aの5重量部添加の固化材においては、定量下限値0.2 mg/kg未満を示し、有害な六価クロムが無害な三価クロムに転化された。

表-1 六価クロム含有量の比較値(住友C)

改良前 or 改良後の試料 名	改良前	改良後
	セメント系 固化材タフ ロックTL-3	
六価クロム含 有量 (mg/kg)	8.7	0.2未満

[定量下限値 0.2 mg/kg]

(2) 低減六価Crセメント系固化材への適用
セメントメーカーによって開発された低減六価クロム固化材(宇部三菱セメント：ユースタビラスーパー10)を対象にした。

① 粉形状の硫酸第一鉄一水塩60重量部と、粉形状の無水チオ硫酸ナトリウム40重量部を均一に混合し、粉形状組成物Bを作成した。

② を改良対象とする市販の六価クロム溶出低減セメント系固化材100重量部に対して、粉形状組成物Bを3重量部添加し、六価クロム溶出防止の固化材を作成した。

③ 六価クロム溶出低減セメント系固化材に粉形状組成物Bの添加有無による六価クロム溶出量の比較試験を実施した。環境庁告示第1号に定める含有検液を、JIS K 0102 65.2.1による吸光光度計にて計量。試験結果を示す。

表-2 六価クロム含有量の比較値(宇部三菱)

改良前 or 改良後の試料 名	改良前	改良後
	セメント系固 化材ユースタ ビラスーパー 10	
六価クロム溶 出量 (mg/L)	0.268	0.005 未 満

[環境基準値0.05 mg/L, 定量下限値0.005mg/L]

結果によれば、改良前個化材は環境基準値の5.3倍の値を示し、組成物B添加した改良後では、基準値の1/10以下となり、その効果は顕著であった。

5 まとめ

軟弱地盤の改良強化材として、市販のセメント系固化材を広く用いているが、当該粉形状組成物を添加剤として用いることにより、有害な六価クロムの溶出を大きく基準値以下に抑え、土壌汚染や地下水汚染への対策に極めて効果的であることが検証できた。

また、本技術は、メッキ工場やなめし工場からの六価クロム溶出汚染水或は建物外壁のガルバリウム鋼板の防錆塗料溶出防止などにも応用できる。

「参考文献」

理化学辞典 新增補改訂版 岩波書店

恭誉建設(株)特許資料：山下・芝辻

フリー百科事典 Wikipedia：六価クロム