

セメント系固化体からの微量成分溶出機構に関する考察

鹿島建設 正会員○間宮 尚 正会員 今立 文雄
新谷 彰 青木 孝一

1. 緒言

2000年の旧建設省通達以来、ソイルセメントから溶出する六価クロムの施工前調査が実施されている。現在ではセメント側の対策が進み、ほぼ全ての土質で土壤環境基準を遵守可能である。セメント系固化処理土検討委員会[1]は、エトリガイト等のセメント水和物への固定やケイ酸カルシウム水和物表面への吸着が溶出を抑制すると指摘しているが、実務では溶出機構を考慮した対策には至っておらず、溶出基準を満たす配合を試験体で確認する方法が続いている。筆者等はソイルセメントや解体コンクリート塊中の微量成分調査[2][3]を包括的に実施したので報告する。

2. コンクリートの溶出特性

首都圏の11解体現場で採取したコンクリート42試料と解体コンクリート塊22試料の微量成分を調査[3]した結果、硫酸イオンと六価クロムの溶出にある程度の相関(図1)が見られた。これは硫酸イオンが水和物へのクロム酸固定を阻害するためと推察されている。硫酸イオンの起源[3]はセメントに添加される石膏と解体時に混入する石膏ボード(PB)の2つあり、コンクリートでも硫酸イオンと六価クロムの溶出値が高い場合があるため、PBの分別だけで解決する問題ではない。

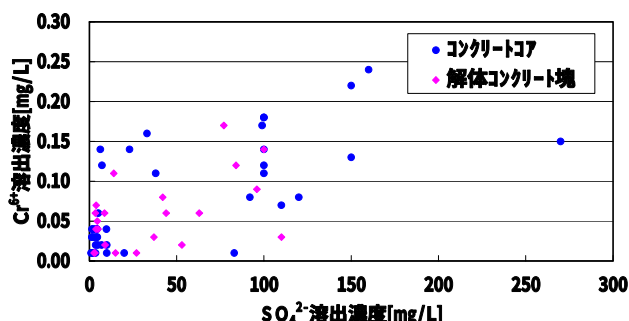


図1 硫酸塩溶出と六価クロム溶出の関係

3. 還元剤の溶出低減効果

六価クロム処理[4]は酸性下での還元とアルカリ下での水酸化物としての沈殿分離からなる。セメント系固化物は強アルカリだが、還元剤を当量以上添加すると還元反応が起きる[5]。そこで還元剤(亜硫酸カルシウム)を必要当量の0倍から1000倍まで変えて添加したコンクリートを練り、強度・溶出特性を把握した(表1)。還元剤添加量は強度には影響しなかったが、溶出量は添加量に応じて減少し、必要当量の数100倍添加すると定量下限未満となった。

4. コンクリート塊を再利用した流動化処理土の特性

(1) 背景 流動化処理土は建設発生土、高炉セメントB種に水を加えて流動性を持たせたソイルセメントで、所定の強

表1 還元剤を混練したコンクリートの特性

	還元剤 当量倍	組成				圧縮強度		Cr ⁶⁺ 溶出量
		W	C	S	G	還元剤	7日	28日
		[kg/m ³]					[N/mm ²]	
①	0倍	183	366	756	981	0.00	31.6	43.5
②	10倍					0.14	30.8	43.5
③	100倍					1.40	31.5	43.5
④	1000倍					14.0	31.4	43.5

度を得るべく配合管理がなされたものである。発生土の一部をコンクリート塊で置換した流動化処理土に対して溶出試験を行ったところ、コンクリート塊からの六価クロム溶出量0.09mg/Lに対して表2に示す溶出低減効果が見られた。高炉セメント配合比が大きいと六価クロム含有量と酸化還元電位(ORP)が低くなる傾向が見えることから、還元反応が流動化処理土製造時、溶出試験時に起きている可能性が推定される。特に後者では2mmアンダーに破碎するため、表出することで新たに溶出した六価クロムも固定あるいは一部還元されたことが注目される。

表2 コンクリート塊で一部置換した流動化処理土の特性

コン塊 置換率	BB配合比 100 kg/m ³	Cr ⁶⁺		ORP mV	BB配合比 200 kg/m ³	Cr ⁶⁺		ORP mV
		溶出	含有			溶出	含有	
		mg/L	mg/kg			mg/L	mg/kg	
%								
0	①	<0.01	1.74	45	⑤	<0.01	1.90	5
30	②	<0.01	2.57	24	⑥	<0.01	2.13	-11
50	③	<0.01	2.90	21	⑦	<0.01	2.39	-38
70	④	0.03	2.90	27				

(2) 実験概要 コンクリート塊で一部置換した流動化処理土の試験体をパラメータと配合(表3、4)を変えて作成し、強度試験と溶出・含有分析を実施した。なお、使用した砂と粘土の化学特性(表5)は、陽イオン交換容量(CEC)と陰イオン交換容量(AEC)が同程度で、砂の硝酸吸収係数は小さかった。

(3) 実験結果 発生土と置換するコンクリート塊中の六価クロム量を考慮して石膏と還元剤の添加量を設定したが、試験体製造工程で反応・消費されたため溶出への顕著な影響が見られなかった。そこで、コンクリート塊置換率、セメント配合比、砂・粘土比の影響を検討する。置換率と配合比が大きいと六価クロム含有量(定量下限未満のため図示せず)と強度(図2)が大きくなる傾向が見える。強度は砂・粘土比が40:60付近で最大となるが、これには水・セメント比が影響したと推定される。

一方、この実験では流動化処理しても六価クロム溶出量(図3:乾重量換算)は低減されず、ORPは全試料で100mV以上と酸化雰囲気にあった。置換率が0%の場合

キーワード ソイルセメント、流動化処理土、コンクリート、微量成分、土壤環境基準

連絡先 〒182-0036 東京都調布市飛田給2-19-1 鹿島建設(株)技術研究所 TEL 0424-89-7914

は、配合比が小さく砂の割合が大きい方が六価クロムは溶出しにくかったが、置換した場合には一定の特徴は見えず、固定・溶出機構が複雑化したと考えられる。

六価クロム含有量に対する六価クロム溶出量の比（図4）は多くの試料で0.5から0.8の間であり、含有量が溶出量に影響する。個別には還元・固定・溶出促進が卓越するケースがあるが、特に置換率0で、砂の割合100%のケースの溶出低減効果が注目される。

（4）まとめ コンクリート塊で一部置換した流動化処理土の溶出機構の特徴は下記の通りである。

- ①六価クロム溶出量は六価クロム含有量の影響を受ける。
- ②溶出量はリ酸吸収係数の小さい土ほど少ない。
- ③コンクリート塊で置換した流動化処理土からの溶出はセメントの六価クロム固定能に依存する。

流動化処理土では六価クロム源が水に接触する機会は処理土製造時と溶出試験時の二度ある。コンクリート塊で置換した場合は破砕で表出する面から溶出する六価クロムの固定能を処理土が有しているかが問題となる。この機構をさらに解明するには、分析精度や誤差伝播に留意してパラメータを変えた実験を行う必要がある。

表3 実験パラメータ・水準と分析項目

	項目	水準／方法
実験 パラメータ	コンクリート塊置換率	3水準：0%、25%、50%
	配合比	2水準：50kg/m ³ 、100kg/m ³
	砂：粘土比	4水準：0:100、30:70、70:30、100:0
	石膏添加率	2水準：無添加、コンクリート塊の0.5%
	還元剤添加率	2水準：無添加、コンクリート塊の0.03%
分析 パラメータ	六価クロム溶出/含有	JIS K0102 65.2.1
	全クロム溶出/含有	JIS K0102 65.1.4、JIS K0102 65.1.2
	pH	JIS K0102 12.1
	ORP	下水試験法2.3.5
	硫酸イオン	JIS K0102 41.3

表5 使用した砂・粘土の化学的特性

試料名	矯正pH	陽イオン交換容量CEC cmol _c /kg*	陰イオン交換容量AEC cmol _c /kg*	リ酸吸着量 g/kg*	塩基飽和度 %
粘質土	pH6	2.5	<0.01	25.2	292
	pH8	2.5	<0.01	12.9	
	pH10	2.4	0.09	15.0	
	pH12	3.0	0.16	12.4	
砂質土	pH6	2.5	0.08	3.48	224
	pH8	2.4	0.10	1.01	
	pH10	2.3	0.11	2.66	
	pH12	2.6	0.11	1.37	

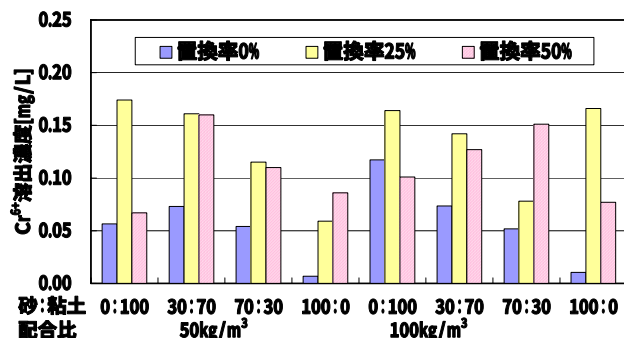


図3 乾重量換算六価クロム溶出量[mg/L]

5. 結論と考察

六価クロム溶出に硫酸イオンが影響すること、亜硫酸カルシウムに溶出低減効果があること、溶出値が溶出試験中の反応の影響を受けること、さらには土質が影響すること等の知見を得た。セメント、コンクリート塊等からの六価クロム溶出は水と接触する際に固定・還元能を有する環境があるかで決まる。この機能は土の化学的特性とその発現環境に依存するもので、水の存在やORPだけでなく、リ酸吸収係数が影響する。土が陰イオンであるリ酸を強く吸着する機能が、同じ陰イオンであるクロム酸の溶出を促進すること [2]、クロム酸固定がエトリンゲル生成と関連がある [1] こと等の知見を整理すると、生成する水和鉱物とその吸着選択性、Ca、Al の存在形態を追及することで六価クロムの固定機構が解明されることが考えられる。

参考文献 [1]セメント系固化処理土検討委員会、セメント系固化処理土に関する検討(案)、2003、[2]岩本他、表層改良土からの六価クロム溶出特性、土木学会第57回年次学術講演会、2002、[3]関宮他、含有・溶出特性からみたコンクリート塊リサイクルに関する考察、土木学会第59回年次学術講演会、2004、[4]公害防止の技術と法規(水質編)、丸善、1998、[5]セメントの混練方法、特許公報2876441、1999

表4 1m³当たりの配合例（コンクリート塊置換率25%）

添加物	セメント	砂	粘土	水	コンクリート塊
比重[t/m ³]	3.04	2.00	1.70	1.00	2.20
No \ 単位	kg	kg	kg	kg	kg
9	50	0	624	366	550
12	50	195	387	408	550
15	50	395	144	451	550
18	50	514	0	477	550
21	100	0	610	358	550
24	100	191	378	399	550
27	100	386	141	441	550
30	100	502	0	466	550

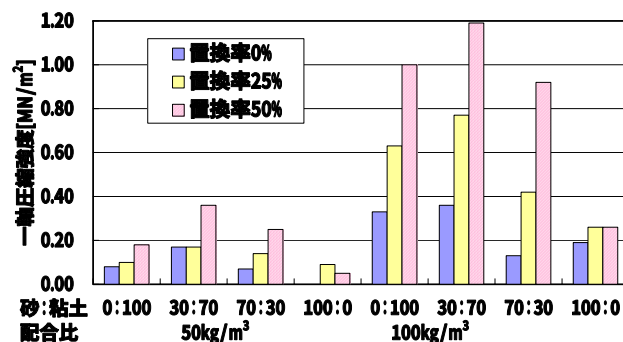


図2 一軸圧縮強度

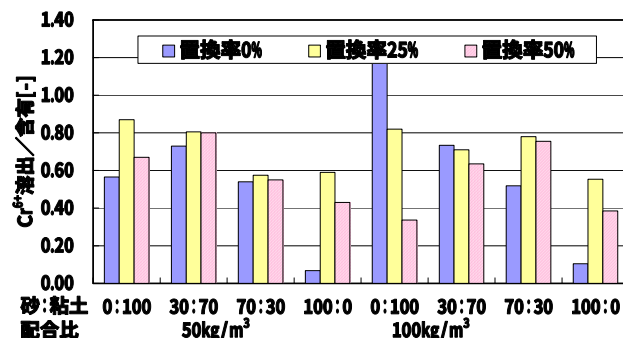


図4 六価クロム含有量に対する溶出量の割合