

エコ混合セメントで作製した硬化体の重金属類の溶出特性

鹿児島工業高等専門学校 学 ○大田 昌孝 正 前野 祐二 正 岡部 圭子
正 金子 和久 正 長山 昭夫
鹿児島県環境技術協会 山口 善敬

1. はじめに

本研究では、都市ごみ焼却灰と産業廃棄物を主原料としたエコ混合セメントを開発した。このエコ混合セメントは、ポルトランドセメントの混合割合が3割以下とセメントの量が比較的少ないことが特徴である。ここでは、このエコ混合セメントの有効利用を図るため、エコ混合セメントで作製した硬化体の溶出特性を環境庁告示第46号による溶出試験と環境最大溶出可能量試験（アベイアビリティ試験）を行い、酸性雨や海水などの影響による溶出量を評価するとともに、溶出特性を把握するためにpH依存性試験を行った。

2. 実験試料

本研究では従来の焼却灰を用いたエコ混合セメント（以下試料①）、陶器片を追加したエコ混合セメント（以下試料②）と木質バイオ焼却灰を原料としたエコ混合セメント（以下試料③）の3つの試料の溶出特性を明らかにした。基本的な溶出特性を明らかにするためにしらすや陶器片を追加しない従来のエコ混合セメント（以下試料④）でpH依存性試験を行った。表1に追加前のエコ混合セメント混合割合表、表2に追加した混合割合（表1のエコ混合セメントを100%としたとき）を示す。なお、環境基準値は土壤環境基準（以下基準値）を用いる。

3. 環境省告示第46号による環境試験

環境省告示第46号に基づき、溶出試験を行い、Cd、Pb、Cr、As、Hg、FをJISの指定された試験法により定量を行う。図1に試験結果を示す。溶出試験では、試料①の場合Cr(VI)およびPb以外は検出されなかった。試料②と試料③ではCr(VI)およびAsが検出された。また、試料①のCr(VI)以外の試料②、試料③のCr(VI)およびAs以外が溶出基準値を満足する結果であった。しかし、試料①のCr(VI)については、他の試料と比較すると含有量が多いことが原因と考えられる。そして、試料②と試料③についても微量ではあるが、Cr(VI)およびAsの含有量が基準値を超える結果となった。

4. pH依存性試験

pH依存性試験では試料④を用いて実験を行った。それぞれの目標pH毎に行う、非連続試験を行った。一回の試験で試料60g、純水600mlを攪拌後、懸濁液を攪拌しながら設定pHを2、4、6、8、10および12になるようにした。pH制御には5mol/L硝酸もしくは1mol/L水酸化ナトリウム溶液を用いた。設定pHになった懸濁液を3時間攪拌した。この懸濁液を20±5分間静置後ろ過し、

表1 エコ混合セメント混合割合 (%)

	試料①	試料②	試料③	試料④
焼却灰	57.3	57.7	—	49.7
木灰	—	—	57.7	—
セメント	22.9	23.1	23.1	26.5
石炭灰	7.6	7.7	7.7	13.2
焼却骨	7.6	3.8	7.7	6.6
廃石膏	3.8	7.7	3.8	3.3
生石灰	0.8	—	—	0.7
合計	100	100	100	100

表2 追加した原料割合 (%)

	試料①	試料②	試料③
追加した試料			
しらす	—	—	—
廃石膏	—	15	—
陶器片	—	45	—
骨材(砂)	—	—	150
遅延剤	0.74	0.64	0.74
W/C	26	23	26

*表2の追加した原料割合は表1の合計に対しての割合を示す、遅延剤W/Cは追加した試料も含めた割合である。（試料③を除く）

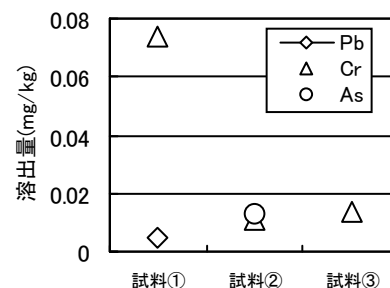


図1 環境告示46号の溶出試験

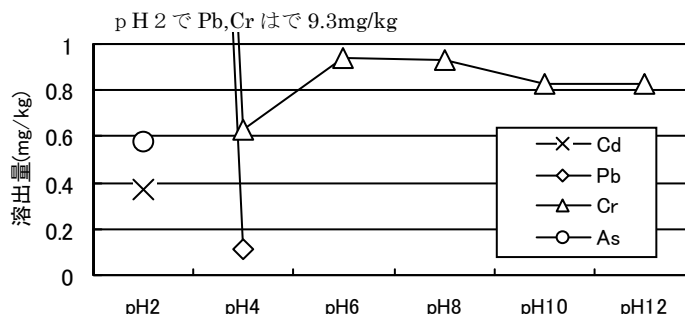


図2 pH依存性試験

ろ液は濃硝酸を用いて pH2 以下に調整し保存した。保存したろ液で Cd,Pb,Cr,As の溶出量を定量した。図 2 に試験結果を示す。pH2 で 4 物質が、最も多い溶出量が得られた。Cr の溶出量は pH4~12 の条件下ではほぼ同程度の溶出量で、pH4 以下で溶出量が多くなった。Pb は pH6 以上の溶出条件下では検出されなかったが、pH4 以下では溶出量が多くなる。As は、pH2 だけで溶出している。以上のことから pH4 以下で Cd,Pb,Cr,As の溶出量が多くなる可能性が高いことが分かった。

5. アベイラビリティ試験

この試験は、従来の溶出試験では溶媒を中性として試験を行ったが、この試験は、酸性・中性・アルカリ性と試験できる範囲を広くした。このことにより酸やアルカリの条件下でも試験データが適用できる。

第 1 段階(以下ステップ 1)では pH を酸、アルカリ共に中性に調整し 3 時間攪拌する。次に、酸系列の第 2 段階(以下ステップ 2)で pH を 3.9~4.1、アルカリ系列では pH11.9~12.1 の範囲に調整し、3 時間攪拌し、最後に固液分離して、分析を行う。図 3 に試料①、図 4 に試料②、図 5 に試料③のアベイラビリティ試験結果を示す。Cd,Pb,Cr の溶出量は、酸系列での溶出量が多い。しかし、As は図 4 に示すようにアルカリ側で多く溶出している。試料①では Pb が特に多く溶出し、Cr もステップ 1、ステップ 2 の両方で多く溶出している。試料②、試料③では、Cd,Pb,Cr が多く溶出しているが、As が試料②では、ステップ 1 で溶出が検出できず、ステップ 2 で酸系列、アルカリ系列で溶出量が多くなる。試料③はステップ 2 の酸、アルカリ系列で検出されていることが特徴的である。

6. コンクリートの炭酸化による溶出特性の変化

本研究で開発したエコ混合セメントで作製した硬化体を 2mm 以下に粉砕した試料を炭酸化させたことによる溶出特性の変化について明らかにする。炭酸化は、試料(500g)と二酸化炭素を真空容器内に密封し、炭酸化反応による炭酸ガス補充は窒素ガスで行った。炭酸化前と炭酸化後の試料でアベイラビリティ試験を行い、溶出特性を明らかにする。試料は表 1 の試料②を用いた。図 6 に示すように炭酸化前は Cr や Pb の溶出量は少ないが、検出可能である。しかし、炭酸化後は酸系列で 1/3 程度、アルカリ系列で検出できないまでになっている。これは粒子の周りの Ca と CO₂ が反応し、CaCO₃ が生成され、膜を作り粒子を覆い Cr や Pb を閉じ込めている状態になっていると思われる。図 7 にアベイラビリティ試験で酸系列 Step2 の pH 調整に滴定した量を示す。図に示すように炭酸化前・後の硝酸滴下量(○印)に示すように滴定量は、炭酸化後は炭酸化前の 1/4 程度となり、反応が阻害されて、溶出量が少なくなっていると考えられる。

7. まとめ

本研究のエコ混合セメントで作製した硬化体の炭酸化により溶出が少なくなることが分かった。

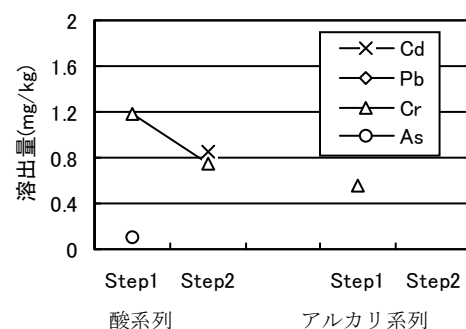


図 3 アベイラビリティ試験 (試料①)

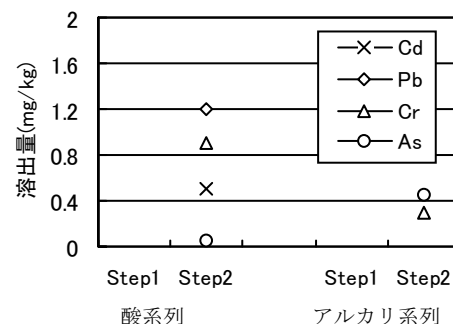


図 4 アベイラビリティ試験 (試料②)

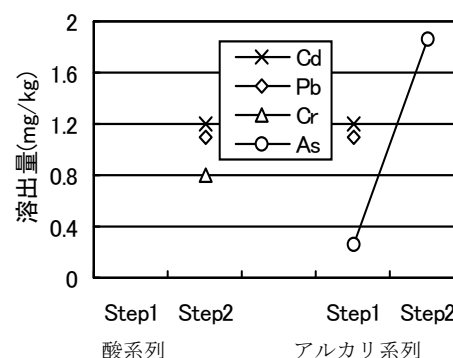


図 5 アベイラビリティ試験 (試料③)

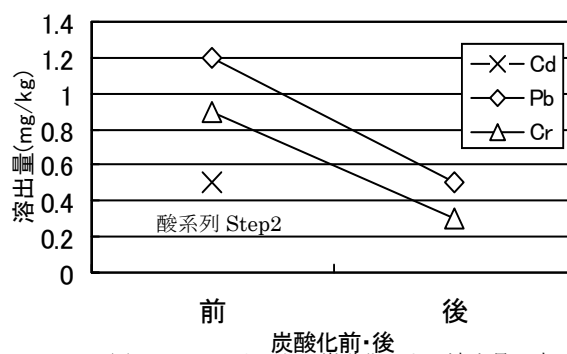


図 6 コンクリートの炭酸化による溶出量の変

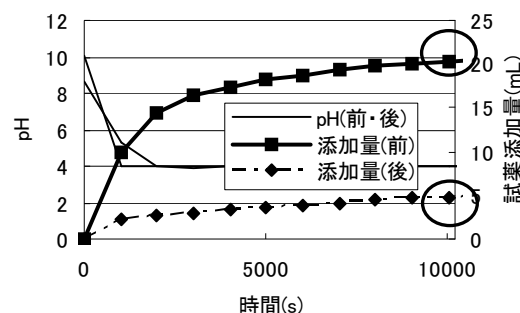


図 7 炭酸化による硝酸滴下量の変化