六価クロム溶出量を抑える還元材料の新たな提案（1）

―セメントペースト硬化体による検証―

（株）加藤建設　　正会員　○平山　千恵子　正会員　　桑原　崇詞

1．はじめに

セメント系固化材の構成原料は，石灰石や粘土などの天然資源を主とし，その他にも微量成分を含有している．微量成分のひとつであるクロムは，自然界で三価クロムとして存在するが，セメントの製造工程において，酸化されることで六価クロムとなり，セメント鉱物中に存在する．セメントは水和反応による固定能力を有するため，六価クロムの溶出量は問題とならないが，改良土として使用する際には，配合条件により土壌環境基準値を超える溶出量が確認される場合がある [1)]．一方で、セメントに含有している六価クロムは，酸化還元電位と密接な関係にあり，同一の pH において，酸化還元電位が低下することで，六価クロムが三価クロムに還元されるという現象が示されている [2)]．また，地盤改良分野において，硫酸第一鉄などによる還元反応を用いた施工事例は報告されているものの，薬剤を併用した際の経済性やセメント水和反応の阻害など，多くの問題点が懸念されている．本報では，新たな還元材料から得られた幾つかの知見を報告する．

2．試験概要

2.1 試験材料

使用した六価クロム還元材（以下，EC と略）の化学特性を**表－1** に示す．材料は，主に pH10 以上，酸化還元電位（以下，Eh と略）が -450mV 以下，MgO 含有量が 0.3%以上の溶液である多硫化カルシウムを含有してなる地盤安定化用液体混和剤である．

表－1　六価クロム還元材（EC）の化学特性

形状	色	密度 (g/cm3)	pH (-)	酸化還元電位 (mV)
液状	赤褐色	1.28	10.5	-520

2.2 セメントペースト硬化体の作製

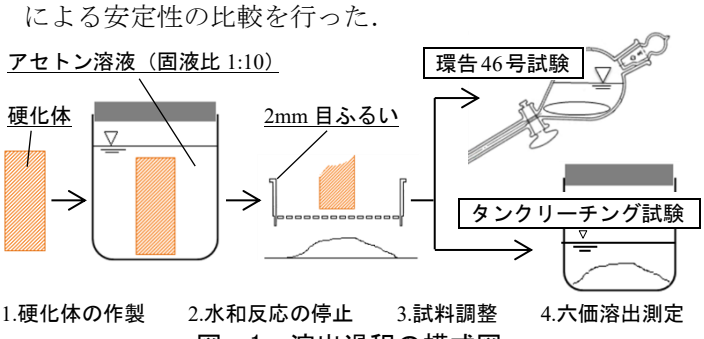
一般的に供給されている普通ポルトランドセメント，高炉セメント B 種，一般軟弱土用固化材に対して，水セメント比を 60%とし，3 分間練混ぜた．また，本還元材 EC をセメント添加量に対する 0.1, 0.3, 0.5, 1.0%を加え，還元処理を行ったものを同様の手順にて作製した．それぞれのスラリーをサミットモールド（φ50×100mm）に流し込み，20±3℃の恒温恒湿機で密封養生を行った．24 時間養生したセメントペースト硬化体を粗砕し，2.0mm 以下を前処理用の試料とした．ここで，水和反応を停止させるため，前処理試料 1g に対して，アセトン 10mL の割合で試料をアセトンに 4 時間浸せきさせた後，アスピレーターを用いて吸引ろ過し，これを乾燥試料とした [3)]．

2.3 溶出試験方法

図－1 に示すように，水和反応を停止させた乾燥試料を環境庁告示第 46 号試験を用いて，直ちに溶出させ，JIS K 0102.65.2.1 ジフェニルカルバジド吸光光度法を用いて六価クロム溶出量を測定した．また，タンクリーチング試験については，セメントペースト硬化体を有姿の状態でアセトンに 4 時間浸漬したものを用いた．このとき，溶媒をイオン交換水とし，固液比 1：10 で浸漬させ，3，7，28，56，91 日目の溶媒を検液として，六価クロム溶出量の挙動観察を行った．

2.4 試料粒径による溶出試験方法

一般に六価クロムの溶出傾向は，溶出試料の比表面積が増加すること，また中性化しやすくなることから溶出に大きな影響を与えると考えられている．ここでは，有姿の状態で浸漬させた試料と同様に，**図－1** に示す，セメントペースト硬化体を粗砕し，作製した乾燥試料を固液比 1:10 で浸漬させ，タンクリーチング試験による安定性の比較を行った．



図－1　溶出過程の模式図

キーワード　地盤改良工，六価クロム溶出量，酸化還元電位，還元材料

連絡先　　〒136-0072 東京都江東区大島 3－19－2　（株）加藤建設ジオテクノロジー事業部企画開発部　TEL：(03)3637－5341

３．試験結果

3.1 六価クロム還元材 EC と溶出量

図－3 に各種セメントペーストにおける EC を添加した際の六価クロム溶出量を示す．これより、EC はセメントの種類に関わらず，0.1%程度でも，大きな還元作用を示すことが分った．また，従来の還元材料で，十分な効果を得るためには，化学量論よりも使用量が多くなる点が挙げられていた．[4] しかし，本還元材 EC は，微量の添加で高い還元効果があり，安定的に作用していると考えられる．

3.2 浸漬期間と溶出量

図－4 に長期安定性を評価するための一試験として，タンクリーチング試験による浸漬開始後の六価クロム溶出結果を示す．EC を添加していないものについては，浸漬開始から徐々に溶出し，40 日程度で頭打ちとなる結果が得られた．一方で，EC を添加することで，概ね環境基準値（0.05mg/L）を満足し，0.3%以上の添加量では定量下限値(0.005mg/L)以下となることが分った．また，本試験では 91 日間の浸漬と短い観察期間であるものの，EC を用いることで安定的な三価の形態を維持していると推察され，今後も継続的な六価クロムの溶出抑制が考えられる．

3.3 試料粒径による浸漬期間と溶出量

図－5（粗砕形状）に試料粒径を変化させた際の長期観測結果を示す．図－4（有姿形状）の試験結果と比較した場合，比表面積と溶出量が比例関係である事が確認された．しかし，EC を 0.3%以上添加した試料では，環境基準値を下回る結果が得られた．

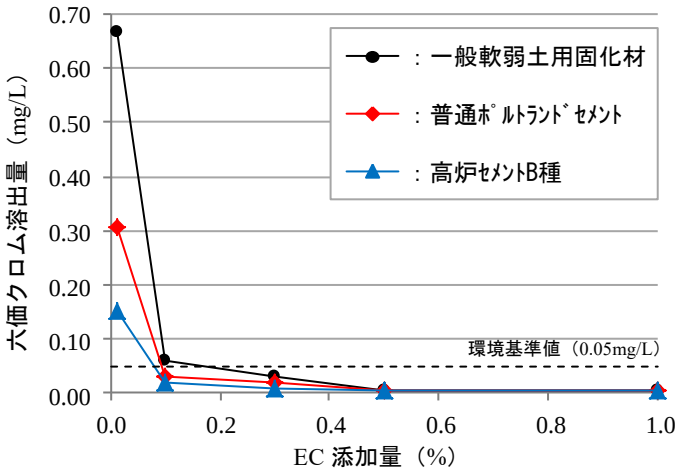
４．まとめ

以上の結果より，次の知見が得られた．

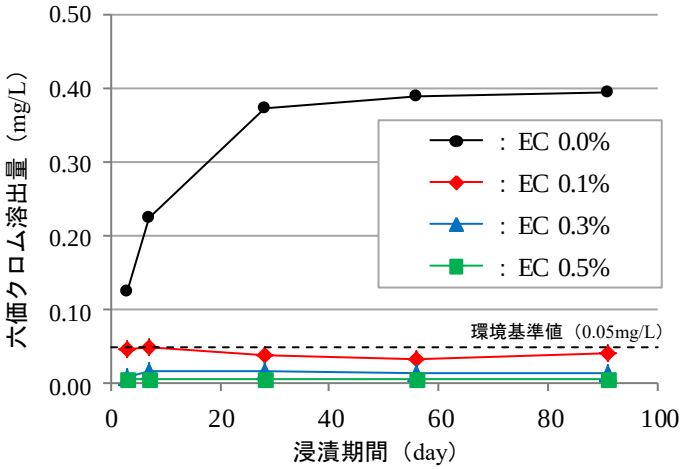
・EC の添加量が 0.1%程度で，六価クロムの溶出量が低減し，概ね 0.3%添加することで，環境基準値を満足することが示された．

・EC を 0.5%以上添加した際には，定量下限値（0.005mg/L）以下となる結果が確認された．

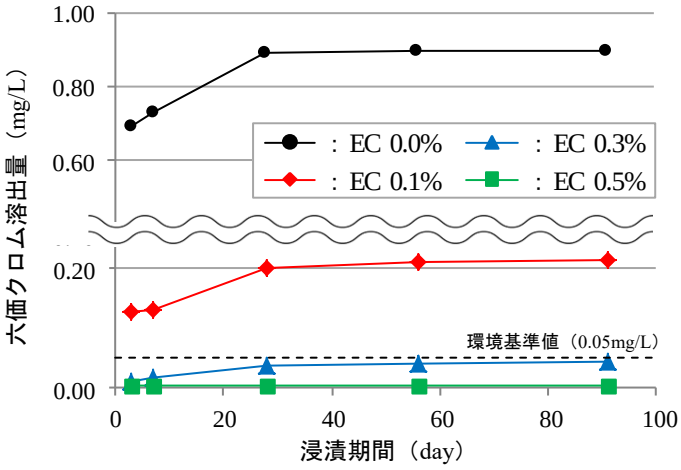
・長期安定性の確認試験においては，未処理の物は浸漬開始から徐々に溶出する傾向にあったが，EC を 0.3%以上添加したものについては，環境基準値（0.05mg/L）を満たす結果となり，0.5%以上添加したものは定量下限値（0.005mg/L）以下となる結果が得られ，継続的な六価クロムの溶出抑制が確認された．



図－3　EC 添加量と六価クロム溶出量の関係



図－4　浸漬期間と溶出量の関係（有姿形状）



図－5　浸漬期間と溶出量の関係（粗砕形状）

参考文献

1)セメント協会：地盤改良マニュアル、pp 1-6、技報堂出版、2012

2) European Commission-Joint Research Centre : European Union Risk Assessment Report、Vol. 53、pp 70-75、2005

3)セメント化学専門委員会報告：セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討、C-11、pp28-34、2008

4)加藤忠蔵：粘土による 6 価クロム汚染地の無害化、粘土科学、第 18 巻、第 3 号、pp80-81、1978