

フェロニッケルスラグの有効利用に関する基礎的検討 (その1) ～環境安全性に関する溶出試験結果～

前田建設工業(株) 正会員 ○山本 達生 前田建設工業(株) フェロー 石黒 健
日本冶金工業(株) 館農 昇 日本冶金工業(株) 安田 智弘
立命館大学 フェロー 建山 和由

1. はじめに

日本冶金工業(株)大江山製造所では、ステンレス鋼の原料となるフェロニッケルを製錬する際、36万t/年のフェロニッケルスラグ(以下、FNSとする)が副産物として発生する¹⁾。FNSは緻密・硬質であることから、「ナスサンド」と称する細砂に加工し、コンクリート用骨材などの建設資材に有効活用をしている²⁾。

「ナスサンド」の製造工程で副次的に微粒状のFNS(以下、ファインサンドとする)が発生するが、一部を埋戻し材料として利用している程度であり、大量消費が期待できる大規模土工材料等への活用を検討している。

大江山製造所では、ニッケル鉱石等の原料を「ロータリーキルン」により半熔融状態で製錬するため、副産物であるナスサンド・ファインサンドの再結晶化が進み、非常に安定した性状となることから、環境安全性の高い材料となる。事実、品質管理の一環として1回/月の頻度でナスサンド・ファインサンドの有害物質の溶出量・含有量(環境省告示18号または46号、19号)の分析を行っているが、基準値超過の事例は全く生じていない。しかしながら、ファインサンドを大規模土工材料として利用する場合、我が国の基準試験の範囲外ではあるが、酸性雨やセメント改良によるpH環境変化による有害物質溶出リスクについても検討を加えておくことが必要と思われた。上述の状況を鑑み、本報告は、酸性・アルカリ環境下におけるファインサンドからの重金属類最大溶出可能量を評価した結果を報告するものである。

2. ファインサンドの諸物性

環境安全性の検証に使用したファインサンドの諸物性及び外観を表-1、2、写真-1に示す。鉱物組成は、Enstatite($MgO \cdot SiO_2$)、Forsterite($2MgO \cdot SiO_2$)、Quartz(SiO_2)である。

表-1 物理特性

土 粒 子 密 度 (g/cm ³)	3.10~3.14
粒 礫 分 (2mm 以 上) (%)	0.0
度 砂 分 (75 μm ~ 2mm) (%)	1.6
特 シルト分 (5 ~ 76 μm) (%)	85.1
性 粘 土 分 (5 μm 以 下) (%)	13.3
液 性 限 界 wL (%)	NP
塑 性 限 界 wp (%)	NP
塑 性 指 数 Ip (%)	NP

表-2 化学組成

成分名	重量 (%)
SiO ₂	53.4
FeO	8.1
Al ₂ O ₃	2.3
CaO	5.4
MgO	28.7



写真-1 顕微鏡写真

表-3 アベイラビリティー試験の手順³⁾

①	中性域での溶出 試料8gに蒸留水400mLを加え、攪拌しながら1N硝酸操作(第1段階) 酸を適宜加えることで、pH7±0.5に3時間維持する
②	固液分離 0.45 μmのメンブレンフィルターで濾過し、ろ液と残さに分別する
③	②の残さに再度蒸留水400mLを加え、①と同様pHを pHを変化させ 4.0/5.5/12(±0.5)に各々3時間維持した後、②同様に 溶出操作 固液分離する。②、③で得られたろ液を混合して対象 (第2段階) となる重金属濃度分析を行い、試料1kgあたりの重金属溶出可能量を算出する。

表-4 pHの設定根拠

設定値	設定根拠	pH調整剤
pH4.0	黄鉄鉱が混在する場合を想定	1N硝酸
pH5.5	酸性雨が浸透する場合を想定	1N硝酸
pH12	セメント改良する場合を想定	0.4N水酸化カルシウム

3. 環境安全性試験方法

オランダで廃棄物の安全性を評価する際の公定法の一つとして用いられる「アベイラビリティー試験」に準拠した溶出試験(表-3参照)により、ファイン

サンドからの重金属類の最大溶出可能量を把握することとした。アベイラビリティー試験では、pHを4に変化させて溶出操作を行うが、ファインサンドの利用形態に応じ、表-4に示すpHに維持した溶出試験とした。

4. 試験結果

各pHにおける溶出可能量を表-5に示す。アベイラビリティー試験は、溶出する可能性のある重金属量を評

キーワード フェロニッケルスラグ、アベイラビリティー試験、溶出量、環境安全性

連絡先 〒101-0064 東京都練馬区旭町 1-39-16 Tel.03-3977-2242

価する分析方法であり、環境省告示 18 号試験(以下、公定法とする)と比較し、過酷な条件での溶出試験である。酸性領域で鉛の溶出可能量が低濃度で検出されたが、それ以外の重金属類については、過酷な条件下においても溶出する可能性がないことが分かった。

5. 考察

重金属類は pH、酸化還元電位、共存イオンの影響などの周囲の雰囲気により、化学的形態が変化する。酸性領域でのアベイラビリティ試験で鉛の溶出可能量が低濃度で検出された結果を評価するため、鉛の Eh-pH 図(図-1 参照)により、溶出試験環境下における鉛の存在形態と対応策について検討した。

アベイラビリティ試験に近似した条件であると考えられる a)炭酸濃度が希薄な環境(Pb-O-H 系)及び b)炭酸を含む環境下(Pb-CO₃-H₂O 系)では、鉛は 2 価陽イオンとなり、溶出性が高くなったものと考えられる。c)硫黄・炭酸を含む環境下(Pb-S-C-O-H 系)では、pH4.0、5.5 の環境下において鉛は、炭酸鉛、硫酸鉛、硫化鉛の化合物となり溶出性が小さくなるため、硫黄成分を混合することで酸性領域においても鉛の溶出性は小さくなると推測された。

- 以上より、ファインサンドを盛土材に使用する場合、以下の点に留意することが必要であることが分かった。
- ① 黄鉄鉱や酸性雨の影響によりファインサンドが pH4.0～5.5 の環境下となることが想定される場合、鉛が溶出する可能性がゼロではないため、a)硫黄等をファインサンドに混合する、b)覆土工の施工により、土壌の有する pH 緩衝作用による中和された雨水の浸透のみを許容する、c)セメント改良土層をファインサンド盛土層上部に設置し、雨水等の浸透を防止する、の何れかの対策を併用する
 - ② セメント改良については、鉛の溶出が抑制できるため、特段の配慮が必要ない

6. おわりに

本環境安全性試験の結果、日本冶金工業㈱社製の「ファインサンド」は、pH7.0～12 の雰囲気であれば、重金属類の溶出がなく、環境安全性が高いことが示されたが、酸性条件下では、僅かながら鉛溶出リスクが認められた。大規模土工材料として利用する場合、降雨浸透を防止するなどの pH 環境を中性に維持する対策を講じることにより、有害物質溶出リスクを十分に抑制できることが分かったため、上記①に示す対策の有効性確認や、締固め特性等の土質材料としての品質確認を進めていく予定である。

【参考文献】

- 1) 内山等, 大江山製造所のフェロニッケル製錬と副産物の製造, 資源と素材, Vol. 109, pp. 1082-1086, 1993
- 2) 国府等, フェロニッケルスラグ細骨材のコンクリートへの利用, コンクリート工学, Vol. 32, No.2, pp15～22, 1994
- 3) 酒井等, 廃棄物の溶出試験に関する研究, 廃棄物学会論文誌, Vol. 6, No. 6, pp225-234, 1995
- 4) 島田允堯, 自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質: 鉛, 応答地質技術年報 No. 32, p8, 2013

表-5 アベイラビリティ試験結果一覧

	溶出可能量(mg/g)		
	pH4.0	pH5.5	pH12
カドミウム及びその化合物	0.0002未満	0.0002未満	0.0002未満
六価クロム化合物	0.002未満	0.002未満	0.002未満
水銀及びその化合物	0.0001未満	0.0001未満	0.0001未満
セレン及びその化合物	0.0005未満	0.0005未満	0.0005未満
鉛及びその化合物	0.003	0.001未満(※1)	0.001未満
ヒ素及びその化合物	0.001未満	0.001未満	0.001未満
ふっ素及びその化合物	0.02未満	0.02未満	0.02未満
ほう素及びその化合物	0.02未満	0.02未満	0.02未満

※1 参考値:0.0005mg/g

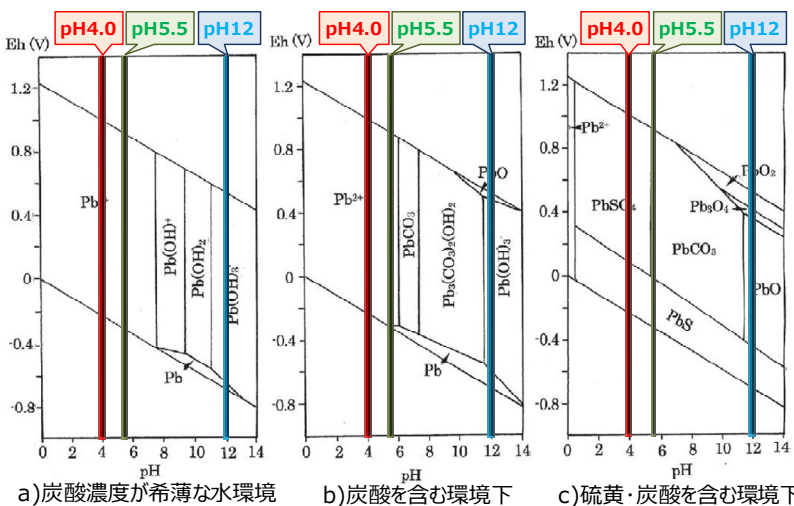


図-3 Eh-pH 図 (25℃, 1 atm). a) Pb-O-H 系, $\Sigma \text{Pb} = 10^{-10}$ (竹野⁵⁰⁾, b) Pb-CO₃-H₂O 系, $\Sigma \text{Pb} = 10^{-6}$, $\Sigma \text{CO}_3 = 10^{-2}$ (Scheetz and Rimstidt⁵⁶⁾, c) Pb-S-C-O-H 系, $\Sigma \text{Pb} = 10^{-8}$, $\Sigma \text{CO}_2 = 10^{-3}$, $\Sigma \text{S} = 10^{-3}$ (Brookins⁵⁷⁾.
Fig. 3 Eh-pH diagrams (25℃, 1 atm). a) Pb-O-H system, $\Sigma \text{Pb} = 10^{-10}$ (Takeno, 2005), b) Pb-CO₃-H₂O system, $\Sigma \text{Pb} = 10^{-6}$, $\Sigma \text{CO}_3 = 10^{-2}$ (Scheetz and Rimstidt, 2009), c) Pb-S-C-O-H system, $\Sigma \text{Pb} = 10^{-8}$, $\Sigma \text{CO}_2 = 10^{-3}$, $\Sigma \text{S} = 10^{-3}$ (Brookins, 1988).

図-1 鉛の Eh-pH 図(25℃, 1atm)⁴⁾