

第Ⅲ部門

ヒ素を含む軟弱粘土に対する鉄鋼スラグの溶出抑制効果の検討

京都大学大学院 学生員 ○橋本知己 非会員 Aye Cho Cho Zaw
正会員 加藤智大 高井敦史 勝見 武

1. はじめに

製鋼スラグは本来廃棄物であるものの、水硬性を有することから海底浚渫土の改良材等として有効利用されている。しかし、製鋼スラグと同時に発生する高炉スラグを海底浚渫土の改良に利用した事例は少ない。また、自然的原因で浚渫土に重金属等が含まれることがあるが、製鋼スラグや高炉スラグでの改良による有害物質の溶出抑制効果を定量的に検討した研究も少ない。本研究では、ヒ素 (As) を含む模擬浚渫粘土に高炉スラグ、製鋼スラグ等を添加して供試体を作製し、添加物の種類、添加割合や供試体の養生日数がヒ素溶出抑制に及ぼす影響を評価した。

2. 実験方法

2.1 供試体の作製方法 模擬浚渫粘土の母材には笠岡粘土を用いた。笠岡粘土の基本特性を表-1 に示す。添加物の高炉スラグには高炉水砕スラグ（日本製鉄製）、製鋼スラグには転炉系製鋼スラグ（同）を用いた。また、高炉スラグの反応促進を目的として農業用消石灰（マルアイ石灰工業製）を、海底浚渫土を模することを目的として人工海水（富田製薬製）を用いた。

はじめに、亜ヒ酸ナトリウム (NaAsO_4) と蒸留水を用いて As(III) 20 mg/L の水溶液を作製し、これと笠岡粘土を 1.0 kg ずつ混合して容器に密封したものを 7 日間常温で静置し、得られた粘土を 110°C で炉乾燥させヒ素含有粘土を作製した。静置前後で液相のヒ素濃度を測定し、粘土のヒ素濃度が 19~24 mg/kg であることを確認した。この値は、日本に分布する粘性土のヒ素含有量と比較して同等の値である。その後、含水比が液性限界の 1.2 倍となるよう、ヒ素汚染粘土と質量比で 64.5%の人工海水を混合し、設定したケースに応じて添加材を混合した。ケースと添加材の一覧を表-2 に示す。

これらの添加量は、既往研究²⁾で得られた結果を基に、高炉スラグの強度発現にはカルシウムイオン (Ca^{2+})・水酸化物イオン (OH^-) の供給が必要であることから設定した。各材料をミキサーで十分に混合・攪拌した後、プラスチックモールド（内径 5.0 cm、高さ 10.0 cm）に空気を抜くようにして流し込み、ラップで上部を覆い湿潤状態で 7、14、28 日間養生した。その後、得られた供試体を、固化したもの（シリーズ

T-3, T-5, T-6）に関しては 1 cm 角程度まで粉碎したのち混合し、固化しなかったものは攪拌してから、50 g 以上の試料を採取し、バッチ溶出試験を実施した。

2.2 バッチ溶出試験 各試料に液固比 10 となるよう蒸留水を加えて密封し、振とう機で 6 時間、振とう数 200 回/分、振とう幅 45 mm で水平振とうした。その後 10 分程度静置し、溶液の上澄みを遠心分離機で 3000 回転/分で 20 分間遠心分離し、その後孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過したものを検液とした。得られた検液に対し、pH、電気伝導率 (EC)、酸化還元電位 (ORP) の測定、ならびに原子吸光分光光度計によるヒ素濃度の測定を実施した。原子吸光分光光度計でのヒ素濃度測定にあたり、0, 1, 5, 10, 20 $\mu\text{g/L}$ のヒ素標準溶液を用いて検量線を引いた。また、ヒ素濃度が測定可能な範囲に収まるように、一部の試料については蒸留水で希釈した後分析を行った。

3. 結果と考察

バッチ溶出試験で得られた溶液のヒ素濃度を、ケースごと・養生日数ごとに図-1 に示す。消石灰を 3 wt.%以上添加したケースの大半で、環境庁告示第 46 号に定められた基準値 (10 $\mu\text{g/L}$) を下回っていることがわかる。また、14 日養生の場合では T-1 のヒ素溶出濃度が T-N の 1/10 程度となっており、高炉スラグのみを添加したケースでも一定程度ヒ素溶出を抑制できたことがわかる。次に、ケース T-3 の養生日数による溶出ヒ素濃度の変化を議論する。7、14 日養生に比べ、28 日養生のケースでヒ素溶出濃度が上昇したが、この原因として、高炉スラグの固化に伴って間隙水中のカルシウムイオンが消費されたことで、一度土粒子やスラグ粒子に吸着したヒ素イオンが脱着した可能性などが考えられる。

検液の pH とヒ素濃度関係を図-2 に示す。図を見ると、検液の pH とヒ素濃度の間に負の相関が見られる。林ら³⁾は、pH が増加するほどヒ素溶出量は増加する可能性を指摘しており、本研究では異なる傾向が得られたが、本研究で実施した実験ケースのアルカリ供給源はほぼすべて水酸化カルシウムであるため、検液の Ca^{2+} 濃度と pH の間に正の相関があると考えられる。齋藤ら⁴⁾によって溶出液中の Ca^{2+} 濃度とヒ素溶出量に負の相関があることが示されており、これにより本研究での pH とヒ素溶出濃度の相関が説明できる可能性がある。一方で、検液中の Ca^{2+} 濃度やヒ素濃度測定には設備や費用が必要なのに対し、pH は簡便に測定可能である。そのため、ヒ素溶出量の低減を目的に、汚染土壌に消石灰や各種スラグを添加する際、現場で溶出液の pH を測定することによりヒ素の溶出抑制効果を簡便に推定することができる可能性が示唆された。

固化の影響を議論する。pH ≥ 10.5 の領域にプロットされたデータは、未固化・不均質な固化のケース (消石灰 1 wt.%添加ケース、ならびに製鋼スラグ添加ケース) が含まれる pH ≤ 11.6 の領域と、固化したケース (消石灰を 3 wt.%以上添加したケース) が含まれる pH > 11.6 の領域に分けることができるが、この 2 領域の間で大きく分布傾向が変化するようなことは発生していないため、固化したか否かはヒ素溶出量に大きく影響しないと考えられる。

4. おわりに

本研究ではヒ素汚染された模擬浚渫粘土を母材として各種スラグ等を混合した供試体を用い、高炉スラグ改質によるヒ素溶出抑制度を評価した。その結果、消石灰を 3 wt.%以上添加したケースでは環境基準値以下のヒ素溶出量となること、高炉スラグ単体の添加でもヒ素溶出をある程度抑制できること、改質土が固化したか否かはヒ素溶出量に大きく影響しないことを示した。また、溶出液の pH をヒ素溶出濃度の推定に利用できる可能性を指摘した。

参考文献

- 1) カルシア改質土研究会 (2018) : 沿岸技術ライブラリーNo.47 港湾・空港・海岸におけるカルシア改質土利用技術マニュアル
- 2) Zaw ら (2021) : 鉄鋼スラグ混合粘土の力学特性と化学特性の評価, 第 56 回地盤工学研究発表会
- 3) 林ら (2008) : 自然由来の重金属 (ヒ素) を含んだ掘削土の処理工法事例について, 平成 20 年度技術研究発表会
- 4) 齋藤ら (2011) : 石膏粉添加による土壌中の自然由来ヒ素の不溶化—石膏共存下ヒ素の溶解度—, 地盤工学会北海道支部技術報告集, 第 51 号, pp.177-182

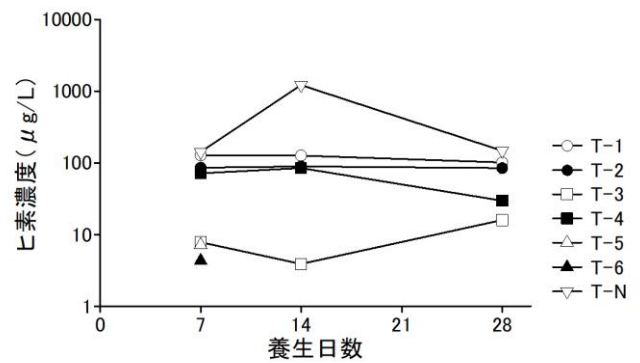


図-1 養生日数による溶出ヒ素濃度の変化

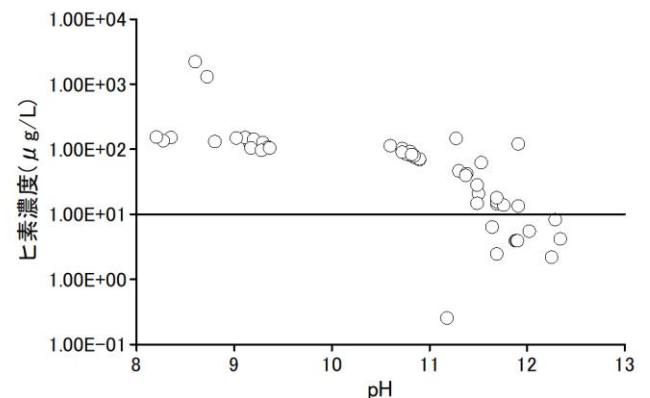


図-2 溶出液の pH とヒ素濃度の関係