

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 池田 圭子
正 金子 和久 正 長山 昭夫 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混合セメントを開発した。この混合セメントは、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、この混合セメントの有効利用を図るため、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（アベシアビリティ試験）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混合セメントにしらすを追加した混合セメント（以下試料①）、陶器片を追加した混合セメント（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 に追加前の混合セメント混合割表、表 2 に追加した混合割合（表 1 の混合セメントを 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を用いて実験を行なった。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 60 g、純水 600

ml 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、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

表 1 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	7.7	3.8	6.6
廃石膏	3.8	3.8	7.7	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
しらす	45	—	—
廃石膏	15	45	—
陶器片	—	15	—
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）

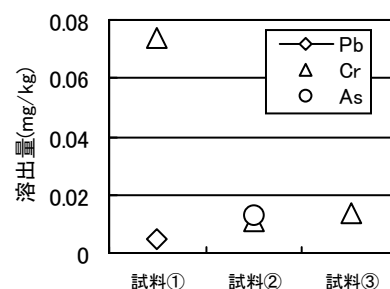


図 1 環境告示 46 号の溶出試験

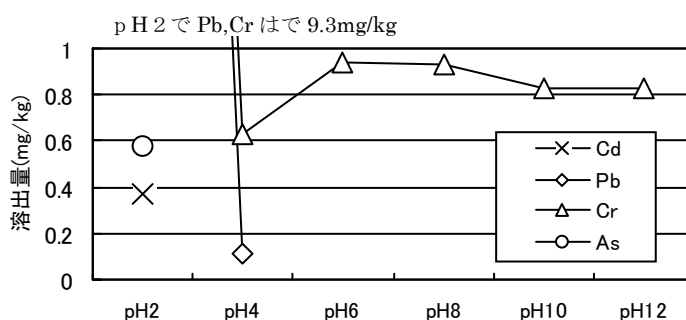


図 2 pH 依存性試験

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出来る。

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。試料③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。

6. コンクリートの炭酸化による溶出特性の変化

本研究で開発した混合セメントで作製した硬化体を2mm以下に粉碎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。

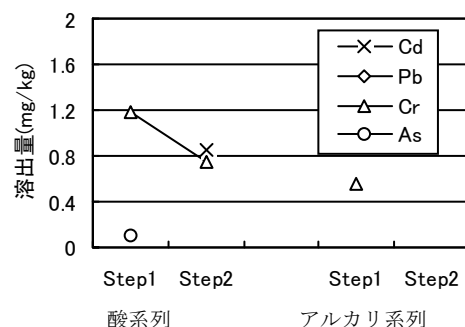


図3 アベイラビリティ試験 (試料①)

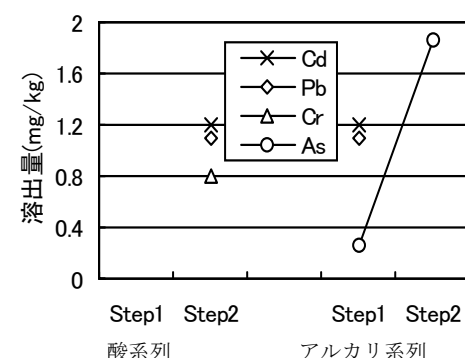


図4 アベイラビリティ試験 (試料②)

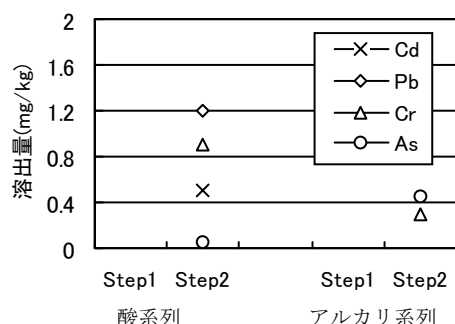


図5 アベイラビリティ試験 (試料③)

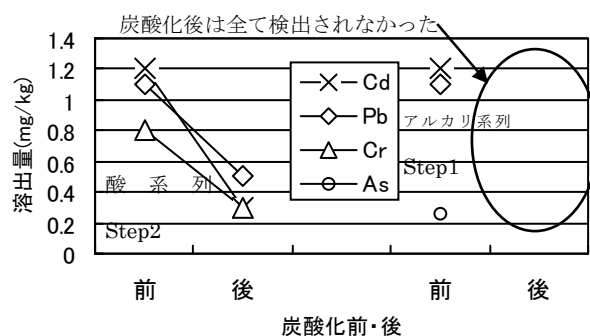


図6 コンクリートの炭酸化による溶出量の変化

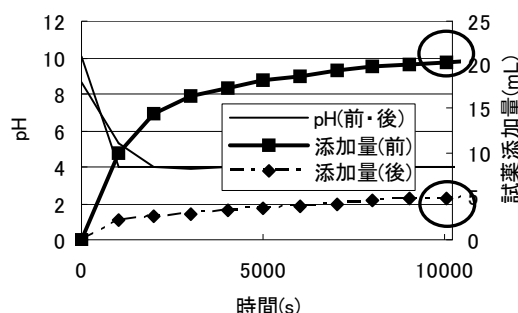


図7 炭酸化による硝酸滴下量の変化