

製鋼スラグを用いた石炭灰中の重金属等溶出抑制効果の検討

福岡大学大学院

学生会員 嶋村 淳平

福岡大学工学部

正会員

佐藤 研一

藤川 拓朗

古賀 千佳嗣

日鉄スラグ製品株式会社

柳 正人

1. はじめに 製鋼スラグは、年間約 1400 万トン生成されており、定常的な有効利用を推進する必要がある産業副産物である。また、天然砂と比べて単位体積重量やせん断抵抗角が大きいという特性を有している¹⁾。本研究では、製鋼スラグの利用用途の拡大に向け、同じく産業副産物であり、石炭火力発電所から副次的に発生する石炭灰に着目し、製鋼スラグと石炭灰を混合した新しい地盤材料の開発を行っている²⁾。石炭灰は、産地の影響により発電所ごとの灰の性状に違いがあり、重金属等含有量が異なることが知られている。そのため、石炭灰を用いた材料を地盤材料として利用する場合には、地盤環境安全性が懸念される。そこで本報告では、石炭灰に製鋼スラグを混合した材料を将来的に路盤材の一部として使用することを想定し、製鋼スラグが石炭灰の溶出特性に及ぼす影響について検討を行った結果について報告する。

2. 実験概要

2-1 実験に用いた試料 本実験では、製鉄所から発生する製鋼スラグ及び火力発電所から副次的に発生する石炭灰(原粉)を用いた。製鋼スラグは材料の膨張性を配慮して、蒸気エージング処理を施したものを使用している。表-1 に試料の物理特性、図-1 に粒径加積曲線を示す。製鋼スラグは石炭灰に比べ、粒子密度と粒径が大きいことが分かる。

2-2 実験方法 本研究では、石炭灰に製鋼スラグを混合した材料を将来的に路盤材の一部として使用することを想定し、重金属等の溶出特性を把握するために利用有姿による試験(JIS K 0058-1)を実施した。表-2 に利用有姿による試験の実験条件を示す。乾燥質量 200g の石炭灰とふり分けした製鋼スラグを、それぞれの最適含水比で調整し、製鋼スラグは、石炭灰の乾燥質量に対し外割配合で添加し混合している。本研究では製鋼スラグの粒径の違いによる影響も検討しているが、製鋼スラグの粒径が 4.75mm 以上になると、石炭灰との混合が不均一になることから、製鋼スラグの粒径は 2.36~4.75mm 及び 2.36mm 以下の 2 条件を採用した。また、石炭灰の最適含水比は、既往の研究から 25%を採用した³⁾。その後、pH=5.8~6.3 に調整した純水を固液比 10 の割合で混合し、プロペラ攪拌(200rpm)を用いて 6 時間攪拌を実施した。採取した混合液は、吸引濾過を行い、pH は pH メーター・水質分析計

(LAQUA: HORIBA 製)、フッ素(F)はイオンクロマトグラフィー(ICS-1000:ダイオネクス社製)、カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、セレン(Se)、ホウ素(B)は ICP プラズマ発光分析装置(ICP7000-Ver.2:島津製作所製)、六価クロム(Cr(VI))は分光光度計(UVmini-1240:SHIMADZU 社製)を用いて定量した。

3. 実験結果及び考察 表-3 に石炭灰及び製鋼スラグの溶出特性を示す。石炭灰と製鋼スラグ共にアルカリ性を呈し、製鋼スラグはいずれの項目においても土壤環境基準を満たす結果が得られた。これに対し、石炭灰は六価クロム(Cr(VI))、セレン(Se)、フッ素(F)、ホウ素(B)において溶出濃度が土壤環境基準値を超える結果が得られた。図-2 に

表-1 試料の物理特性

土質試料	粒子密度 ρ_s (g/cm ³)	自然含水比 w (%)	細粒分含有率 F _C (%)
製鋼スラグ	3.536	1.8	1.2
石炭灰	2.188	0.5	85.0

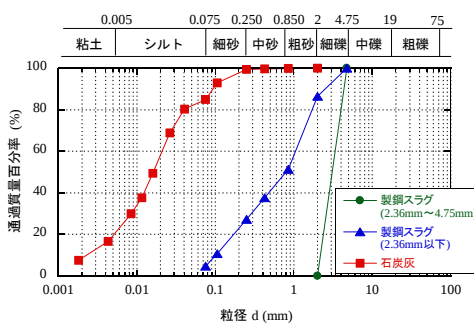


図-1 粒径加積曲線

表-2 利用有姿による実験条件

土質試料		製鋼スラグ添加率 (%)	製鋼スラグ粒径範囲 (mm)	養生日数 t (日)
母材	副材			
石炭灰	製鋼スラグ	0	2.36~4.75	0
		10	2.36以下	7
		20		

表-3 各試料 (単体) の溶出特性

試料	pH	溶出濃度 [mg/L]					
		Cd	Pb	Cr(VI)	Se	F	B
製鋼スラグ	12.26	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.03
石炭灰	10.75	N.D.	N.D.	0.09	0.06	1.5	2.4
土壤環境基準		0.01	0.01	0.05	0.01	0.8	1

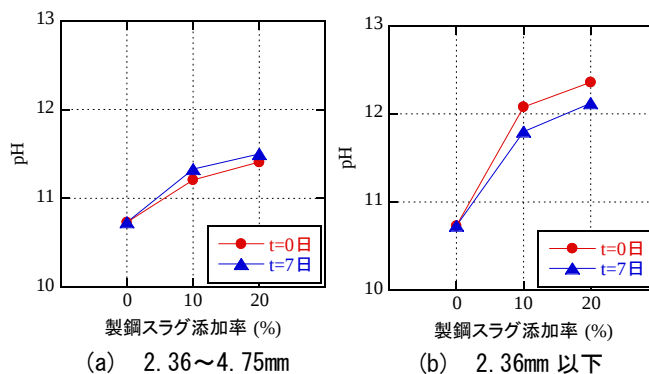


図-2 製鋼スラグ添加率と pH の関係

利用有姿による試験結果より得られた製鋼スラグ添加率と pH の関係を示す。製鋼スラグ添加率の増加に伴い、pH も増加傾向を示し、製鋼スラグの粒径が小さいものほど pH は大きい値を示した。また、pH における養生日数による影響はほとんど見られず、養生日数を増加させても依然として高いアルカリ性を呈する結果が得られた。図-3～6(a), (b) にかけて六価クロム、セレン、フッ素、ホウ素のそれぞれの利用有姿による試験結果を示す。製鋼スラグの添加率が増加するほど溶出濃度は減少し、石炭灰中の重金属等を不溶化させていることが分かる。また、2.36～4.75mm 利用の六価クロム以外は、養生日数 7 日において、いずれの製鋼スラグ添加率においても石炭灰との混合材料は、土壤環境基準値を満たす不溶化効果が得られ、養生日数が不溶化効果に大きく関わっていると考えられる。粒径については、粒径 2.36～4.75mm よりも 2.36mm 以下の方が、溶出濃度が小さい値を示していることから、粒径の小さい製鋼スラグの方がより効果を得やすいことが明らかとなり、粒径の与える影響が著しいことが分かる。既往の研究⁴⁾では、フッ素の溶出は、フッ素イオン(F^-)の形で進行し、カルシウムイオン(Ca^{2+})を多量に供給すればフッ化カルシウム(CaF_2)の沈殿物が生成するため、水溶液中のフッ素イオンの量が減少し、フッ素の溶出が抑制されることを明らかにしている。今回の利用有姿試験結果より、製鋼スラグの有するカルシウム分がフッ素の溶出抑制に起因したと考えられる。また、粒径が小さく、養生日数が長いものほど不溶化効果が現れたのは、養生することによるフッ素イオン(F^-)とカルシウムイオン(Ca^{2+})の反応が促進されたことに加え、製鋼スラグの粒径が小さくなることで製鋼スラグの表面積が増加し、カルシウムイオン(Ca^{2+})の溶脱が増加したことが溶出濃度の低減に起因したと考えられる。しかしながら、六価クロムやセレン、ホウ素の不溶化メカニズムについては未だに未解明な部分が多く、今後詳細なメカニズムを解明していく必要がある。

4. まとめ 1) 石炭灰中にある六価クロム、セレン、ホウ素、フッ素の溶出濃度は、いずれも製鋼スラグの添加率増加に伴い減少し、製鋼スラグの粒径が 2.36mm 以下でいずれの条件においても土壤環境基準を満足することが明らかとなった。2) 養生日数の増加に伴い、いずれの重金属等も溶出濃度が低下する傾向にあることから、将来的には安定していく方向にあることが分かる。今後は、固化体としての性状を把握するとともに、この結果を踏まえ XRD(X 線解析法)、XRF(蛍光 X 線分析)を行い、不溶化メカニズムの解明を行う。

【参考文献】1) 一般財団法人沿岸技術センター：港湾・空港・海岸等における製鋼スラグ利用技術マニュアル, pp.4-17, 2015. 2) 大原ら：ポストミックス方式による石炭灰・製鋼スラグ混合材料の上層路盤材としての性能評価, 令和元年度土木学会西部支部研究発表会, 論文掲載予定, 2019. 3) 沖縄電力株式会社・日本国土開発株式会社：石炭灰を利用した人工地盤材料「頑丈土破砕材」, 建設技術審査証明書, 建技審証第 0519 号. 4) 公開特許公報 特開 2007-75714, 2007.

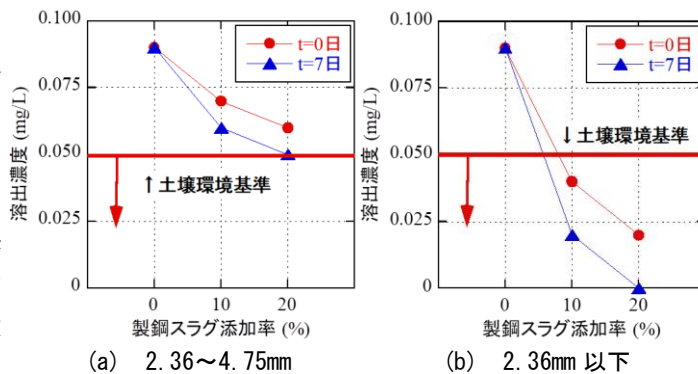


図-3 製鋼スラグ添加率と溶出濃度の関係(六価クロム)

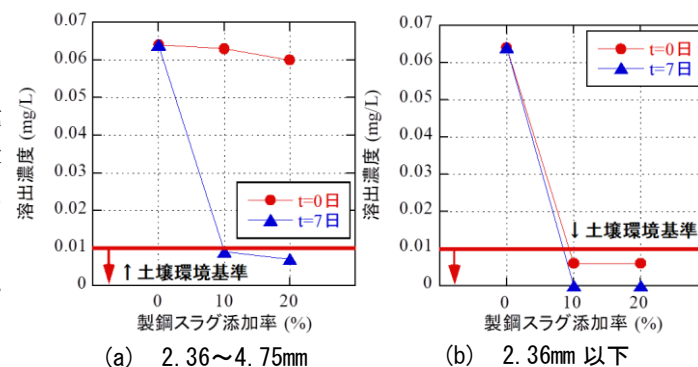


図-4 製鋼スラグ添加率と溶出濃度の関係(セレン)

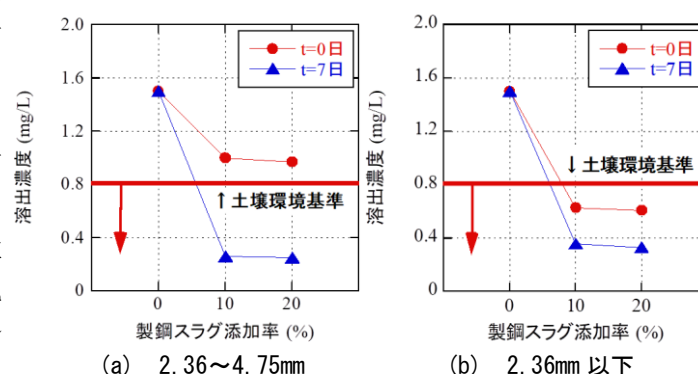


図-5 製鋼スラグ添加率と溶出濃度の関係(フッ素)

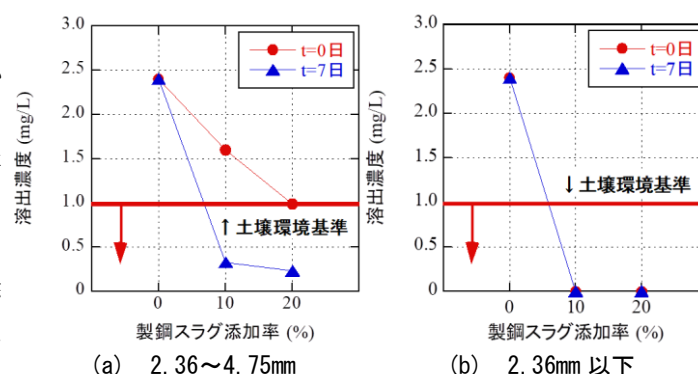


図-6 製鋼スラグ添加率と溶出濃度の関係(ホウ素)