

フライアッシュからの六価クロム溶出抑制における不溶化剤やセメント混合の影響

九州産業大学 学生会員 砂田 幸太郎
九州産業大学 正会員 林 泰弘 九州産業大学 正会員 松尾 雄治

1. はじめに

フライアッシュからは土壤環境基準を超える有害重金属が溶出する懸念がある。フライアッシュを地盤材料として再利用するためには、土壤環境基準を満足するだけでなく長期的な溶出挙動を評価する必要がある。

本研究では、フライアッシュからの六価クロムの溶出を抑制する方法を検討するために、不溶化剤の種類と混合方法、セメントの混合条件を変えた試料を作製し、液固比バッチ試験と上向流カラム通水試験の結果を比較することで溶出抑制効果を検討した。

2. 試験試料

不溶化剤には多硫化カルシウム (CaSx) や硫化水素ナトリウム (NaSH)、セメントには高炉セメント B 種 (BB) を用いた。不溶化剤の混合方法は type-a と type-b (表-1) とし、不溶化剤の種類やセメントの混合条件を組み合わせることで試料 (表-2) を作製した。名称の大文字は材料を表し、F はフライアッシュ、C は CaSx、N は NaSH、B は BB、小文字は不溶化剤の混合方法を表している。多硫化カルシウムは経済性、長期安全性、六価クロム等の不溶化効果が高い¹⁾とされる。硫化水素ナトリウムは秋武ら²⁾が六価クロムの不溶化効果が高いことを示している。高炉セメントには固化による不溶化効果を期待した。

3. 液固比バッチ試験による評価

液固比バッチ試験は、環告 46 号試験に基づくが、液固比のみ L/S = 10、20、50、100 に変え検液を作製した。検液は、学内で HACH 社の吸光光度計を用いた「簡便法」、外部機関に委託し紫外可視分光光度計を用いた「JIS 法」で六価クロムの溶出濃度を分析した。

図-1 に液固比と JIS 法で求めた六価クロムの溶出濃度 C の関係を示す。環告 46 号試験に相当する L/S=10 で判定すると、不溶化剤の種類や混合方法、セメントの有無に関係なく六価クロムの溶出濃度は土壤環境基準値以内に抑えられ、type-b の溶出濃度の方が低かった。

肴倉ら³⁾は、汚染物質保有材料の吸脱着パラメーターを液相に存在する汚染物質質量 M_L (mg/kg) と溶出濃度 C (mg/L) の関係をヘンリー型に当てはめ、吸脱着関与総量 M_T (mg/kg) と平衡定数 K_d を求める手法を提案している。吸脱着関与総量が大きいと試料から溶出する六価クロムの総溶出量が多くなり、平衡定数が大きくなると溶出しにくいことを示している。図-1 に示したデータを図-2 で整理し、吸脱着パラメーターを求めた (表-3)。吸脱着関与総量や平衡定数は、FC-a>FC-b、FCB-a>FCB-b である。FN-a や FNB-a は検出限界以下の結果があり、吸脱着関与総量や平衡定数が求められなかった。また、土壤環境基準以下など溶出濃度が低い場合

表-1 不溶化剤の混合方法

名称	不溶化剤の混合方法
type-a	フライアッシュに直接不溶化剤を添加し、超純水を加えて最適含水比28.5%にしたもの
type-b	不溶化剤を添加した超純水をフライアッシュの含水比が70%になるように加えて、良く馴染ませてから最適含水比28.5%まで風乾したもの

表-2 対象試料と配合条件

名称	CaSx	NaSH	BB
F			
FC-a	0.2%		
FC-b	0.2%		4%
FCB-a	0.2%		
FCB-b	0.2%		4%
FN-a		0.2%	
FNB-a		0.2%	4%

数値はFAの乾燥質量に対する添加率

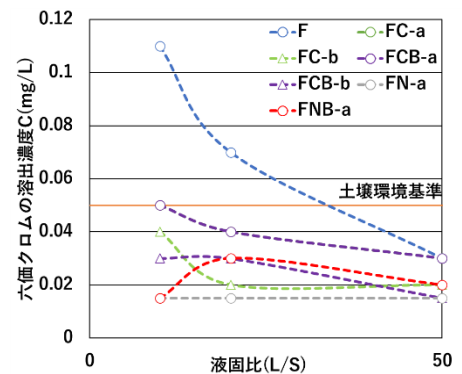


図-1 液固比バッチ試験の結果 (JIS 法)

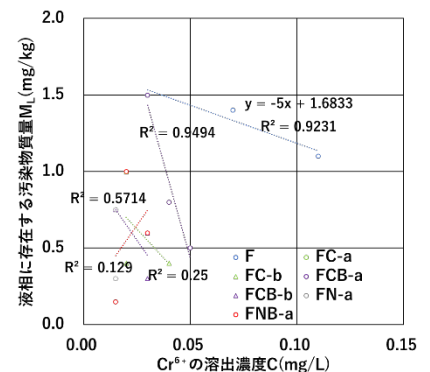


図-2 吸脱着パラメーター

や、FC-a や FNB-a など結果にばらつきがある場合は吸脱着関与総量や平衡定数の信頼性は低い。

4. 上向流カラム通水試験による評価

ISO/TS 21268-3 をもとに、図-3 に示す装置を用いて通水試験を実施した。直径 5cm×高さ 30 cmのカラムに、125g のランマーを使用して 5 層に分け 1 層あたり 15 回試料を突き固めて供試体を作製した。カラム内の速度が 15cm/d~30cm/d⁴⁾になるように超純水を下部から通水し、液固比 10 になるまで継続した。設定した液固比ごとに上部のタンクで採水し、六価クロムの溶出濃度を簡便法、pHをpH計、Eh を酸化還元電位計により測定した。

液固比と六価クロムの溶出濃度の関係を図-4 に示す。FNB-a は最初に溶出濃度の最大値を示したのち下降するスローブ型、FNB-a 以外は液固比が小さい範囲で溶出濃度の最大値を示したのち徐々に下降するアーチ型になった。最大値が小さい試料は六価クロムの溶出抑制効果が高いことを示している。溶出濃度の最大値は FC-a>FC-b、FCB-a>FCB-b であり、FN-a と FNB-a は F より大きい値を示した。type-b の混合方法の方が六価クロムの溶出抑制効果が高いといえる。

表-4 は、左側が上向流カラム通水試験での累積溶出量 M_{Lc} 、中央列がカラム試験後の環告 46 号試験から得た溶出量 M'_{46} 、右列が総溶出量 $M_{LT}=M_{Lc}+M'_{46}$ である。 M_{Lc} 、 M'_{46} 、 M_{LT} が小さい試料は六価クロムの溶出抑制効果が高いことを示している。 M_{LT} が最も小さいのは FCB-b であった。 M_{Lc} については、FC-a>FC-b、FCB-a>FCB-b であり、F より大きな値を示したのは FNB-a のみであった。 M'_{46} については、FC-b>FC-a、FCB-b>FCB-a であり、すべて F より小さい値を示した。 M_{LT} については、FC-a>FC-b、FC-b>FCB-b、FCB-a>FCB-b であり、FN-a は F より大きな値を示した。 M'_{46}/M_{LT} が大きいと溶出しづらいことを示しているが、FC-b、FCB-b は F より大きな値を示した。type-b の混合方法の方が溶出しにくいといえる。

5. まとめ

フライアッシュからの六価クロムの溶出抑制には、多硫化カルシウムを添加した超純水をフライアッシュの含水比が 70%になるように加えて、良く馴染ませてから最適含水比 28.5%まで風乾し高炉セメントを加え養生させた方が、液固比バッチ試験の溶出濃度や上向流カラム通水試験の最大値を抑えられ、高炉セメントを加えた方が上向流カラム通水試験の総溶出量も抑えられた。

謝辞 本研究は JSPS 科研費 20K04690 の助成を受けて実施した研究の一部である。

参考文献 1) 重金属不溶化処理剤セグロ X, <https://f-worldlink.com/construction/segurox.html>, 2022. 12(閲覧)、 2) 秋武ら: 薬物添加によるフライアッシュの六価クロム溶出抑制効果、令和 3 年度土木学会西部支部研究発表会、pp371-372、2022. 3、 3) 肴倉宏史ら: 「液固比バッチ試験」による汚染物質を保有する材料の吸脱着パラメーターの取得法、第 53 地盤工学研究発表会、pp. 2167-2168、 4) 保高徹生ら: 上向流カラム通水試験の国際標準化への取組状況(4)、第 23 回地下水・土壌汚染と孫防止対策に関する研究集会 2018. 11

表-3 吸脱着関与総量 M_T と平衡定数 K_d

材料	吸脱着関与総量 M_T (mg/kg)	平衡定数 K_d (L/kg)	相関係数 R^2
F	1.68	5	0.9231
FC-a	2.93	50	0.9494
FC-b	1.00	15	0.25
FCB-a	2.93	50	0.9494
FCB-b	1.05	20	0.5714
FN-a	-	-	-
FNB-a	-	-	0.129

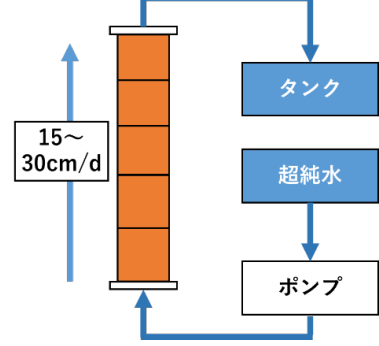


図-3 上向流カラム通水試験の模式図

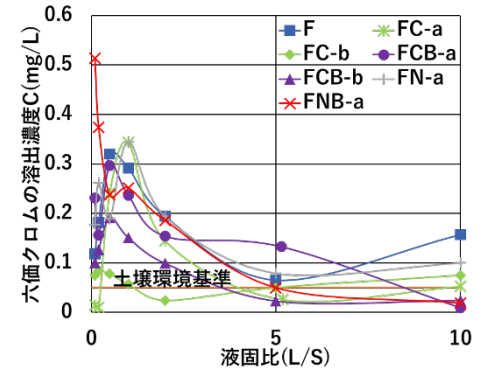


図-4 上向流カラム通水試験の結果 (簡便法)

表-4 上向流カラム通水試験と試験後の六価クロムの溶出量

試料	M_{Lc} (mg/kg)	M'_{46} (mg/kg)	M_{LT} (mg/kg)	M'_{46}/M_{LT}
F	1.44	0.72	2.16	0.33
FC-a	0.89	0.24	1.13	0.21
FC-b	0.53	0.55	1.08	0.51
FCB-a	1.23	0.18	1.41	0.13
FCB-b	0.58	0.37	0.95	0.39
FN-a	1.36	0.63	1.99	0.32
FNB-a	2.39	0.23	2.62	0.09