

コンクリートからの重金属溶出と固定に関する基礎的研究

広島大学大学院
広島大学大学院
大広エンジニアリング

正会員
学生会員
正会員

河合研至
○賀谷剛志
豊田英雄

1. はじめに

資源有効利用の観点からフライアッシュ、高炉スラグ等のコンクリート材料としての利用および再生骨材等に関する研究が行われている。また、性能照査型設計法への移行によって、これまで利用できなかった他産業の廃棄物や都市ごみ焼却灰等が材料としての性質を満足すればコンクリート材料へ利用が可能となる。しかしながら、廃棄物中に重金属が存在する可能性は否定できず、廃棄物を利用したコンクリート構造物から重金属が溶出してくることが懸念される。

本研究は、意図的に重金属を含有させたモルタルを用いて、廃棄物の環境影響を把握する各種の溶出試験を行い、水セメント比、重金属の相違が溶出挙動に及ぼす影響、セメントによる重金属の固定について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では意図的に重金属を含有させたモルタル供試体を作製し、実験に供した。着目重金属として銅および亜鉛を選定した。セメントには早強ポルトランドセメント（HC）、細骨材には6号および7号珪砂（混合比率は質量比で6号：7号＝4：6）、練混ぜ水には純水を使用した。投入した重金属の量は単位量8kg/m³とし、供試体作製時に銅は試薬の塩化銅（Ⅱ）二水和物（CuCl₂・2H₂O）を練混ぜ水に溶解させ、亜鉛は試薬の塩化亜鉛（ZnCl₂）を粉体のまま、モルタルに投入した。モルタルの水セメント比は0.4および0.6とした（以下、それぞれをCu4、Cu6、Zn4、Zn6と記述）。

2.2 実験方法

本研究で行った溶出試験概要を表1に、使用した供試体の大きさおよび液固比を表2に示す。pH依存性試験は、環境庁告示13号試験およびDEV S4試験に準じて行い、2N硝酸でpHを4および7に維持した。pHの確認にはpHメーターを用いた。酸溶性試験および水溶性試験は、コンクリート中の全塩分量および可溶性塩分量を求める試験方法を利用した。

表 1 試験概要

溶出試験名	概 略
環境庁告示13号試験（日本）	純水を用いて振とう機により試料を6時間平行振とうする
DEV S4試験（ドイツ）	純水を用いてスターラーにより試料を24時間攪拌する
7ペイジリティ試験（オランダ）	純水、2N硝酸を用いたスターラーによりpH4、7の2段階で試料を3時間ずつ攪拌する
タンクリング試験（オランダ）	試料をpH4の硝酸酸性溶液に浸漬し、定期的に溶液採取を行う
pH依存性試験	溶液pHを4、7に2N硝酸を用いて維持し各溶出試験を行う
酸溶性試験	試料を2N硝酸で溶解させ、5分間煮沸を行う
水溶性試験	試料を50℃の温水に入れ、30分平行振とうを行う

表 2 供試体寸法

溶出試験名	試料の寸法	液固比 (ml/g)
環境庁告示13号試験	6mm	10
DEV S4試験	10mm	10
7ペイジリティ試験	500μm	50
タンクリング試験	10cm	5
	4cm	5
	5mm	5
	5mm	10
	700μm	10
	125μm	50
	50μm	50

3. 結果および考察

図1に環境庁告示13号試験、図2にDEV S4試験の結果を示す。環境庁告示13号試験、DEV S4試験いずれにおいても、Cuについては水セメント比の低いCu4が溶出量が大きくなっており、Znについては水セメント比の高いZn6が溶出量が大きくなっている。これは、Cuは練混ぜ水に溶解させてイオンで投入しているのに対し、Znは粉体のまま投入した重金属の投入方法の違いが影響しているものと考えられる。つまり、

イオンの形で投入させた Cu では、Cu4 の方でセメントの水和反応により Cu6 より多くの水が消費され、Cu イオンの内部濃度が高くなり濃度勾配が大きくなったため溶出量が増加したと考えられる。一方、粉体のまま投入した Zn では、溶解量が極めて少なく水セメント比によらず Zn イオンの濃度は同程度と考えられ、細孔量の多い Zn6 の方が溶出しやすいためであると考えられる。

図 3 に pH 依存性試験の結果を示す。Cu、Zn いずれにおいても、pH が低くなると溶出量が高くなるという pH 依存性が認められ、重金属の溶出を評価する上で周囲の pH 環境も重要な要因であることが明らかとなった。

表 3 に水溶性および酸溶性試験の結果を示す。理論値とは配合から計算した重金属量である。また、固定率は次式によって求めた。

$$\text{重金属固定率 (\%)} = \frac{\text{酸溶性溶出量} - \text{水溶性溶出量}}{\text{酸溶性溶出量}} \times 100$$

(1)

理論値と酸溶性試験結果がほとんど一致していることから、試料中の全重金属量は酸溶性試験によって求めることができると考えられる。また、固定率はどの試料においても 99%以上を示しており、モルタルに投入した重金属はほとんど固定されていると考えられる。

表 4 にそれぞれの溶出試験結果を用いて溶出率を計算したものを示す。水溶性試験、環境庁告示 13 号試験、DEV S4 試験による溶出率はほぼ 0.1%以下となっているのに対し、アベイラビリティ試験による溶出率は大きくなっている。これは、アベイラビリティ試験において硝酸を用い溶液 pH を調整することで試料自身の溶解が起こり、それにより内部の重金属が他の試験に比べて多く溶出したものと考えられる。また、溶出期間 64 日におけるタンクリーチング試験から溶出率を求めると、大きさに関わらず 0.1%以下となっておりアベイラビリティ試験ほど溶出率が大きくなっていない。このことから、アベイラビリティ試験では重金属溶出を過大評価してしまう可能性があると考えられる。

重金属の固定形態は水と生成物への置換固溶、組織の緻密化による封じ込めなどの様々な形態があるといわれているが、本研究では Cu、Zn それぞれの内部での存在状態、固定形態を明らかにすることはできなかった。

4. 結論

重金属溶出を評価する上で、重金属の存在状態、固定形態を明らかにすることが適切な評価を行うために大変重要であると考えられる。

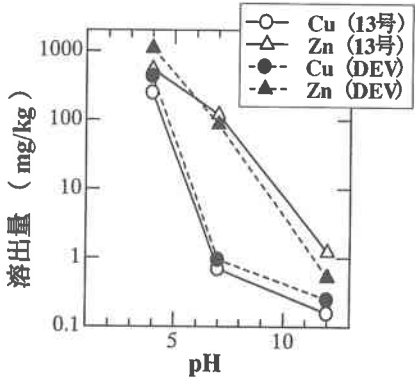
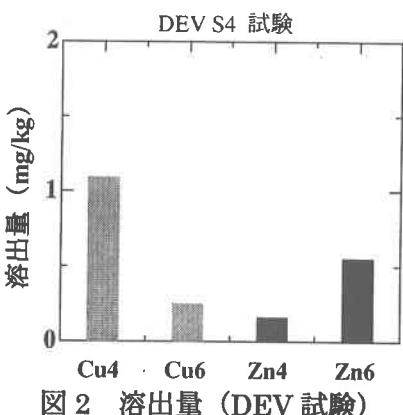
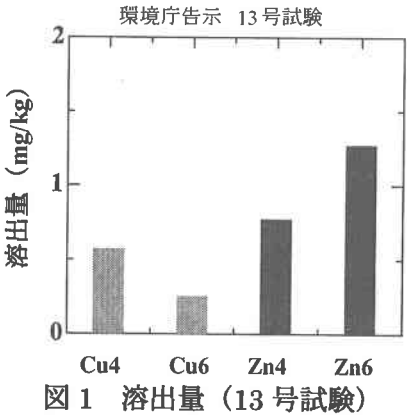


表 3 固定率				
試料名	理論値 mg/kg	酸溶性 mg/kg	水溶性 mg/kg	固定率 %
Cu4	3620	3430	4.10	99.88
Cu6	3620	3560	3.20	99.91
Zn4	3620	3190	0.898	99.97
Zn6	3620	3400	1.30	99.96

試料名	溶出率 (%)						
	水溶性	13号	DEV	アベイラ	タンクリーチング (64day)		
					10cm	4cm	5mm
Cu4	0.113	0.0122	0.0302	7.20	0.0075	0.0099	0.0945
Cu6	0.0883	0.0044	0.0069	31.9	0.0055	0.0074	0.0383
Zn4	0.0248	0.0193	0.0045	10.9	0.0054	0.0097	0.0288
Zn6	0.0359	0.0336	0.0145	75.9	0.0027	0.0103	0.0561