

セメントから溶出する六価クロムの 不溶化方法に関する研究

SOLIDIFICATION OF HEXAVALENT CHROME LEACHED FROM CEMENTS

島 貴富*・貫上佳則**・山田 優***

by Takatomi SHIMA, Yoshinori KANJO and Masaru YAMADA

1. はじめに

日本では年間約 8000 万 t ものセメントが生産されており、天然の石灰石、粘土、けい石、酸化鉄を主原料としている。しかし、資源の有効利用の観点から、その原燃料として高炉スラグや石炭灰といった産業廃棄物も使用され、原燃料の約 20% はこのような産業廃棄物である¹⁾。そのため、これらの産業廃棄物由来の重金属が製品としてのセメントにも残留している可能性が十分にあり、セメント及びセメントを主成分としたセメント系固化材からの重金属の水への溶出挙動を把握することは、環境の保全という点で重要となる。実際、これらセメントやセメント系固化材を軟弱地盤の改良工事に用いる際、六価クロムが溶出するという報告²⁾を受け、平成 12 年 3 月に国土交通省から「セメント及びセメント系固化材の地盤改良への使用及び改良土の再利用に関する当面の処置について」の通達が出された。この通達では、所管の工事を対象に当面の処置として、事前に現地土壌と使用予定の固化材による固化処理土からの六価クロムの溶出試験を実施し、土壤環境基準を超える場合は適切な固化材を使用すべきこと等が指示されている。

そこで、本研究ではこのようなセメントやセメント系固化材から溶出した六価クロムを不溶化するために、製鉄所から排出される各種スラグと、キレート薬剤および硫酸鉄(Ⅱ)を利用し、その効果を実験により検討した。

2. セメントからの六価クロムの溶出

2. 1 使用材料

本研究では、表 1 に示すセメントとセメント系固化材を使用した。早強ポルトランドセメントについては、販売元の異なる 2 種類の試料を使用した。

表 1 使用したセメントおよびセメント系固化材

試料名
普通ポルトランドセメント
早強ポルトランドセメント (2種類)
高炉セメント (B種)
一般軟弱土用固化材
高有機質土用固化材
石灰・セメント複合系固化材
六価クロム低溶出型固化材

2. 2 実験方法

表 1 に示したセメントおよびセメント系固化材の粉体に対し、環境庁告示第 46 号法³⁾ (以下 46 号法) を実施した。また、水和反応が進んだ固化体からの六価クロムの溶出量を調べるために、表 1 のセメントもしくはセメント系固化材に水セメント比 40% で蒸留水を加え、7 日間、20℃で密封養生して固化体を作製し、2mm 以下に破碎したのち、46 号法を行った。46 号法の試験条件を表 2 に示す。

表 2 46 号法の試験条件

項目	条件
粒径	<2mm
溶媒の種類	純水
溶媒の pH	初期 pH 5.8-6.3
液固比 L (ml) / S (g)	10
振とう方法	水平振とう
時間 (h)	6
固液分離	0.45 μm メンブランフィルター

* 大阪市立大学大学院生，工学研究科土木工学専攻後期博士課程

(〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

** 大阪市立大学大学院助教授，工学研究科都市系専攻

*** 大阪市立大学大学院教授，工学研究科都市系専攻

46号法で得られた検液中のクロム濃度の分析には、ICP発光分析装置（S社製ICPS-1000Ⅲ、超音波ネブライザ使用）を用いた。なお、六価クロムを分析する際は、JIS K 0102 65.2に記載された備考15.bの方法に従い、検液からあらかじめ三価クロムを取り除いた後に上記のICP発光分析装置でクロム濃度を分析し、この値を六価クロムの濃度とした。

2. 3 実験結果

試験結果を表3に示す。すべてのセメントおよびセメント系固化材から、土壤環境基準値を3倍から20倍程度超える濃度で六価クロムが溶出したことがわかる。また、全クロムと六価クロムの値がほぼ同じであったため、溶出するクロムの大部分が六価クロムであったことがわかる。一方、各々の固化体からは、六価クロムの溶出量が減少し、5種類の試料では土壤環境基準値以下もしくは未検出であったが、高有機質土用固化材と石灰・セメント複合系固化材の固化体からは土壤環境基準値を超える濃度で六価クロムが溶出した。

3. 六価クロム不溶化の原理

六価クロムは、溶液が酸性でもアルカリ性でも安定したイオンとして存在する。そのため、他の重金属類のように不溶性の水酸化物の沈殿を生成しない。一方、三価クロムは他の重金属類と同様水酸化物の沈殿を生成する⁴⁾。そこで、本研究では、溶出試験中にセメントから溶出した六価クロムを三価クロムに還元し、水酸化物の沈殿を生成させて、六価クロムを不溶化する方法を検討した。

本研究ではまず、試薬の硫酸鉄(Ⅱ)を用いて六価クロムの不溶化の検討を行った。その後、製鉄所

から排出される各種スラグを利用して六価クロムの不溶化の検討を行った。スラグには二価の鉄が含まれるため、二価の鉄による六価クロムの還元作用を期待したものである。

また、ジチオカルバミン酸系化合物のキレート薬剤を利用して六価クロムの不溶化の検討を行った。このジチオカルバミン酸系化合物のキレート薬剤には硫黄が含まれており、硫黄により六価クロムを三価クロムに還元し、さらに三価クロムイオンとキレート結合することで土壤から六価クロムを除去することができる。

4. 硫酸鉄(Ⅱ)を用いたセメントからの六価クロムの不溶化

4. 1 使用材料

表1の早強ポルトランドセメント-1と試薬の硫酸鉄(Ⅱ)($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)を使用した。

4. 2 実験方法

早強ポルトランドセメント-1に硫酸鉄(Ⅱ)を種々の割合で添加し、この混合物に対して46号法を行った。その際、溶媒量は配合後の粉体に対して液固比がほぼ10となるように設定した。実験条件を表4に示す。なお46号法で得られた検液は2.2に記載した方法で分析した。

4. 3 実験結果と考察

硫酸鉄(Ⅱ)を用いた六価クロム不溶化実験の結果を図1に示す。セメントから溶出した六価クロムは0.2mg程度($4 \times 10^{-6}\text{mol}$ 程度)であった。そのため理論⁵⁾上、この量の六価クロムを還元するのに必要な鉄(Ⅱ)は $1.2 \times 10^{-5}\text{mol}$ であり、硫酸鉄(Ⅱ)に換算すると1.67mgに相当する。しかし、硫酸鉄

表3 46号法による溶出試験結果

(単位:mg/l)

試料名	セメント粉体		セメント固化体	
	Cr ⁶⁺	T-Cr	Cr ⁶⁺	T-Cr
普通ポルトランドセメント	0.38	0.42	0.02	0.02
早強ポルトランドセメント-1	1.02	1.20	(未測定)	(未測定)
早強ポルトランドセメント-2	0.68	0.61	0.01	0.01
高炉セメント(B種)	0.77	0.65	<0.01	0.01
一般軟弱土用固化材	0.56	0.57	0.02	0.03
高有機質土用固化材	0.63	0.58	0.15	0.17
石灰・セメント複合系固化材	0.28	0.24	0.10	0.12
六価クロム低溶出型固化材	0.15	0.26	0.04	0.05
土壤環境基準値	0.05	—	0.05	—

(注) 表中の網掛けは土壤環境基準値以上の値であることを示す

表4 硫酸鉄(Ⅱ)を用いた実験条件

硫酸鉄(Ⅱ)の 添加割合(%)	配合(g)		溶媒量(ml)	液固比
	早強ポルトランドセメント	硫酸鉄(Ⅱ)		
0	20	0	200	10
2.5		0.5	200	9.76
5.0		1.0	210	10
10		2.0	220	
25		5.0	250	

(Ⅱ)を2g(セメント量の10%,理論値の約1200倍に相当)以上添加してようやく六価クロムの濃度は土壤環境基準値以下になった。また硫酸鉄(Ⅱ)をセメント量の25%(理論値の約3000倍)添加すると、全クロムと六価クロム濃度が定量限界値以下になった。したがって、セメントからの六価クロムの不溶化には理論値の1200から3000倍に相当する二価の鉄が必要であると考えられる。

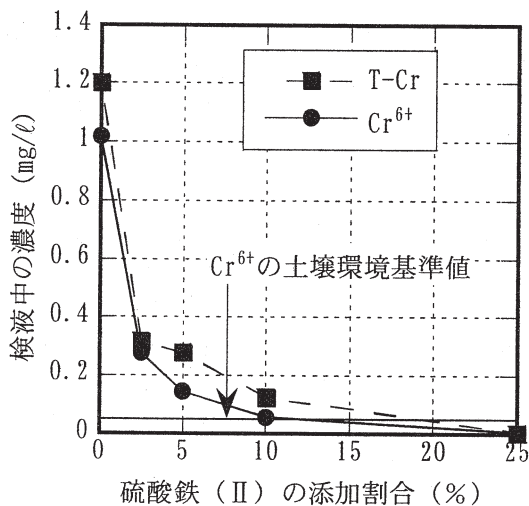


図1 硫酸鉄(Ⅱ)を用いた六価クロム不溶化実験結果

5. スラグを用いたセメントからの六価クロムの不溶化

5.1 使用材料

表1の早強ポルトランドセメント-1を使用した。使用したスラグは表5に示した5種類である。

表5 使用したスラグ

スラグ名
高炉徐冷スラグ
高炉水砕スラグ微粉末
溶銑予備処理スラグ
転炉スラグ
ステンレス鋼還元スラグ

5.2 実験方法

表1の早強ポルトランドセメント-1にスラグを添加し、この混合物に対して46号法を行った。実験条件を表6に示す。セメントとスラグの混合比は1:3(重量%)とした。この混合物と溶媒との液固比は10であるが、六価クロムの溶出源であるセメントと溶媒の比が変わると六価クロムの溶出量も変わる可能性があると考えられたため、セメントと溶媒の液固比を40と設定したものも用意した。

なお46号法で得られた検液は2.2に記載した方法で分析した。

5.3 実験結果と考察

スラグを用いた六価クロム不溶化実験の結果を表

表6 スラグを用いた実験条件

セメント量	スラグの添加量	溶媒量	液固比
早強ポルトランドセメント 20g	なし	200ml	10
早強ポルトランドセメント 5g	なし		40
早強ポルトランドセメント 5g	高炉徐冷スラグ 15g		10
	高炉水砕スラグ微粉末 15g		
	溶銑予備処理スラグ 15g		
	転炉スラグ 15g		
	ステンレス鋼還元スラグ 15g		

7に示す。なお、表7で示した六価クロム溶出量は、検液中の六価クロムがすべてセメントから溶出したと仮定した場合の数値である。表7から、すべての試料で土壤環境基準値以下に六価クロムを不溶化することができなかったことがわかる。今回、検液中の六価クロム濃度を最も低減することができたのは溶銑予備処理スラグを用いた場合であった。このスラグは銑鉄を転炉で処理する前に予備処理として石灰石を投入し、硫黄分を除去する過程で得られるスラグであるため、含有する硫黄分が還元剤として働いたためでないかと考えられる。一方、高炉水砕スラグ微粉末やステンレス鋼還元スラグを用いた場合、セメントそのものよりも単位セメントあたりの六価クロムの溶出量が2倍以上に増加した。高炉水砕スラグ微粉末は、他のスラグに比べ粒径が小さいため、水との接触面積が大きくなり、スラグに含まれていたクロムが溶出したためだと考えられる。ステンレス鋼還元スラグは、スラグ中のクロムが六価クロムとして溶出したためと考えられる。今回、セメントの3倍量のスラグを添加したが、六価クロム濃度が土壤環境基準値以下にはならなかった。これらの結果からスラグのみでセメントからの六価クロムの不

溶化を行うことは困難であると考えられる。

6. キレート薬剤と硫酸鉄(Ⅱ)を併用したセメントからの六価クロムの不溶化

6. 1 使用材料

表1に示すセメントとセメント系固化材を使用した。キレート薬剤には、重金属汚染土壌処理用に用いられているジチオカルバミン酸系化合物のものをを用いた。還元力をさらに高めるため、試薬の硫酸鉄(Ⅱ)を併用した。

6. 2 実験方法

まず、表8に示すように早強ポルトランドセメント-1に対する硫酸鉄(Ⅱ)の添加量を一定にし、キレート薬剤の添加量を変化させた。その際、溶媒量は配合後の粉体に対して液固比がほぼ10となるように設定した。なお、比較実験としてキレート薬剤のみを添加する実験も行った。

そこで得られた実験結果を基に、表9に示すように早強ポルトランドセメント-1に対するキレート薬剤の添加量を一定にし、硫酸鉄(Ⅱ)の添加量を変化させ、六価クロム濃度が土壤環境基準値以下となる条件を見いだした。この実験では、硫酸鉄(Ⅱ)

表7 スラグを用いた六価クロム不溶化実験の結果

添加したスラグの種類	T-Cr (mg/l)	Cr ⁶⁺ (mg/l)	Cr ⁶⁺ 溶出量 (mg/kg-セメント)
(早強ポルトランドセメント 20g)	1.20	1.02	10.2
(早強ポルトランドセメント 5g)	0.467	0.415	16.6
高炉徐冷スラグ	0.560	0.419	16.8
高炉水砕スラグ微粉末	0.762	0.589	23.6
溶銑予備処理スラグ	0.329	0.222	8.88
転炉スラグ	0.537	0.369	14.8
ステンレス鋼還元スラグ	1.02	0.800	32.0
土壤環境基準値	-	0.05	-

(注) 表中の網掛けは土壤環境基準値以上の値であることを示す

表8 キレート薬剤の添加量を変化させた場合の実験条件

キレート薬剤の 添加割合 (%)	配合 (g)			溶媒量 (ml)	液固比
	早強ポルトランド セメント	キレート薬剤	硫酸鉄 (Ⅱ)		
0	20	0	0	200	10
1		0.2	0.5		9.76
2		0.4			
3		0.6			
4		0.8	0		

表9 硫酸鉄(Ⅱ)の添加量を変化させた場合の実験条件

硫酸鉄(Ⅱ)の 添加割合(%)	配合(g)			溶媒量(ml)	液固比
	早強ポルトランド セメント	キレート薬剤	硫酸鉄(Ⅱ)		
0	20	0.4	0	200	10
5			1	210	
10			2	220	
15			3	230	

の添加量が早強ポルトランドセメントの最大15%になることから、早強ポルトランドセメントと硫酸鉄(Ⅱ)の混合物に対して液固比が10となるように溶媒量を設定した。

さらに、六価クロム濃度が土壤環境基準値以下となる条件で、他のセメントもしくはセメント系固化材についても溶出した六価クロムを不溶化することができるかどうか確認した。

なお46号法で得られた検液は2.2に記載した方法で分析した。

6.3 実験結果と考察

キレート薬剤の添加量を変えた場合の実験結果を図2、図3に示す。キレート薬剤を添加すると、六価クロムの濃度を低くすることはできたが、土壤環境基準値以下にすることはできなかった。また、キレート薬剤の添加量を1%以上に増加させても検液

中の全クロム濃度も六価クロム濃度もほとんど減少しなかった。さらに、キレート薬剤のみを添加した場合、全クロムの濃度(1.20mg/l)はキレート薬剤を添加しなかった場合と変わらなかった。一方、硫酸鉄(Ⅱ)を併用した場合と比べて、キレート薬剤のみを添加した場合の六価クロム濃度は、5倍以上高かった。このことから、キレート薬剤の添加量を増やすよりも硫酸鉄(Ⅱ)の添加量を増やした方が検液中の六価クロムの濃度を抑制することができると考えられる。

次に、キレート薬剤の添加量を早強ポルトランドセメントの2%とし、硫酸鉄(Ⅱ)の添加量を変化させた場合の実験結果を図4に示す。硫酸鉄(Ⅱ)を早強ポルトランドセメントの5%以上添加すると、検液中の六価クロム濃度は土壤環境基準値以下となった。さらに硫酸鉄(Ⅱ)の添加量を増加させると、

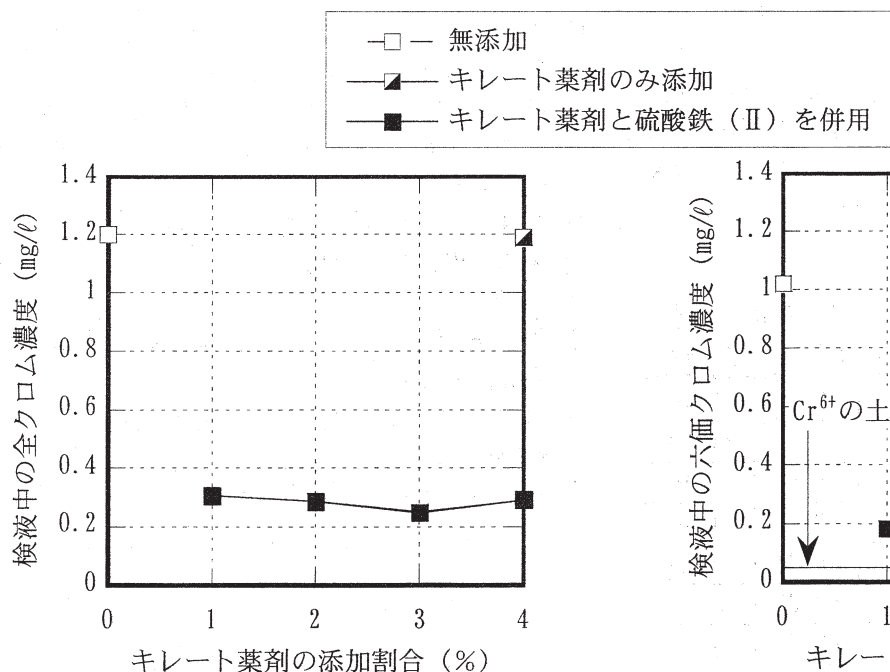


図2 キレート薬剤と硫酸鉄(Ⅱ)を併用した場合のキレート薬剤の添加割合と全クロム濃度の関係(硫酸鉄(Ⅱ)の添加量0.5g)

図3 キレート薬剤と硫酸鉄(Ⅱ)を併用した場合のキレート薬剤の添加割合と六価クロム濃度の関係(硫酸鉄(Ⅱ)の添加量0.5g)

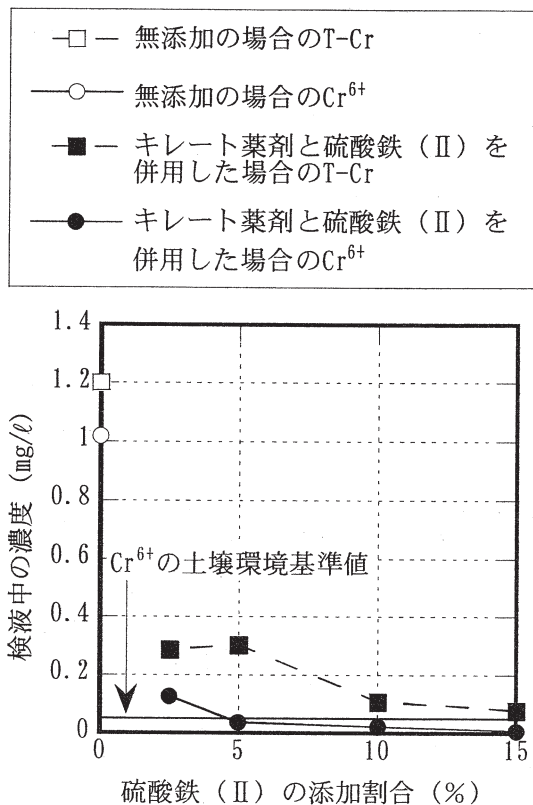


図4 キレート薬剤と硫酸鉄 (II) を併用した六価クロム不溶化実験の結果 (キレート薬剤の添加量 0.4g)

この量に応じて検液中の六価クロム濃度も全クロム濃度減少した。

これらの実験結果を踏まえ、表1に示したセメントとセメント系固化材に対して、キレート薬剤をセメント量の2%、硫酸鉄 (II) をセメント量の15%添加して46号法を行った。その結果を表10に示す。セメント量の2%のキレート薬剤と15%の硫酸鉄 (II) を添加することで、早強ポルトランドセメン

表10 キレート薬剤と硫酸鉄 (II) を併用した六価クロム不溶化実験の結果 (単位: mg/l)

試料名	Cr ⁶⁺	T-Cr
普通ポルトランドセメント	<0.01	<0.01
早強ポルトランドセメント-1	0.01	0.08
早強ポルトランドセメント-2	<0.01	<0.01
高炉セメント (B種)	<0.01	<0.01
一般軟弱土用固化材	<0.01	<0.01
高有機質土用固化材	<0.01	<0.01
石灰・セメント複合系固化材	<0.01	<0.01
六価クロム低溶出型固化材	<0.01	<0.01
土壤環境基準値	0.05	-

ト-1 以外では検液中の全クロムおよび六価クロム濃度が定量限界以下になった。また早強ポルトランドセメント-1でも検液中の濃度はごく低濃度であり、六価クロムの値は土壤環境基準値以下であった。

7. まとめ

セメントやセメント系固化材からの六価クロムの溶出挙動と、これらのセメントやセメント系固化材から溶出する六価クロムの不溶化実験により、以下のような知見を得た。

- ① セメントもしくはセメント系固化材に対して環境庁告示第46号法を行うと、検液中の六価クロム濃度が土壤環境基準値を3倍から20倍程度超えることが確認できた。
- ② セメントもしくはセメント系固化材から溶出するクロムの大部分が六価クロムであった。
- ③ 早強ポルトランドセメントに対して3倍量 (重量比) の各種スラグを添加しても、環境庁告示第46号法による検液中の六価クロム濃度が土壤環境基準値を超えた。
- ④ 8種類のセメントもしくはセメント系固化材に対して2% (重量比) のキレート薬剤と15% (重量比) の硫酸鉄 (II) (試薬) を添加することにより、六価クロム濃度を土壤環境基準値以下に抑制することができた。

参考文献

- 1) 社団法人 セメント協会:セメントハンドブック 2001年度版, pp.9-25 (2001)
- 2) 高橋茂:セメントに含まれる微量成分の環境への影響, セメント・コンクリート, No.640, pp.20-29 (2000)
- 3) 酒井伸一, 水谷聡, 高月紘:溶出試験の基本的考え方, 廃棄物学会誌, Vol.7, No.5, pp.383-393 (1996)
- 4) 川原浩:有害物含有排水とその処理, 産業用水調査会, pp.85-86 (1980)
- 5) 川口正人, 堀内澄夫, 林錦眉, 小峯秀雄, 田野崎隆雄, 原一夫, 長瀧重義:石炭灰スラリーの地盤材料として利用する際の環境対策方法, 第5回環境地盤工学シンポジウム, pp.163-168 (2003)

(2004年5月28日受付 2004年9月4日受理)