

コンクリート再生材からの 6 価クロムの 溶出抑制に関する共同研究報告書

2011 年 3 月

独立行政法人土木研究所
公立大学法人宮城大学
JFE スチール株式会社
前田道路株式会社

Copyright © (2011) by P.W.R.I.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means, nor transmitted, nor translated into a machine language without the written permission of the Chief Executive of P.W.R.I.

この報告書は、独立行政法人土木研究所理事長の承認を得て刊行したものである。したがって、本報告書の全部又は一部の転載、複製は、独立行政法人土木研究所理事長の文書による承認を得ずしてこれを行ってはならない。

コンクリート再生材からの 6 価クロムの 溶出抑制に関する共同研究報告書

基礎材料チーム

上 席 研 究 員

渡辺 博志

総括主任研究員

森濱 和正

主 任 研 究 員

片平 博

宮城大学

教 授

北辻 政文

JFE スチール(株)

主 任 研 究 員

高橋 克則

前田道路(株)

技 術 副 部 長

守安 弘周

技 術 副 部 長

河田 久儀

要 旨：

コンクリート解体材はそのほとんどが路盤材として再利用されているが、六価クロム等の有害物質の溶出に関する知見は必ずしも十分なものではない。

コンクリート再生材の有効利用のため、有害物質の溶出の実態把握と溶出試験法、評価法、溶出抑制対策に関する検討を行なった。

キーワード：コンクリート再生材，6 価クロム，溶出試験，鉄鋼スラグ，溶出抑制

目 次

1. まえがき
2. 溶出の現状
 - 2.1 六価クロム溶出の実態
 - 2.2 再生クラッシュランからの溶出の実態調査
 - 2.3 コンクリート解体材の暴露試験
3. 研究対象および研究目的
 - 3.1 研究対象
 - 3.2 研究目的
4. コンクリート再生材の 6 価クロム溶出試験方法に関する検討
 - 4.1 溶出試験方法の種類と検討概要
 - 4.1.1 溶出試験方法の種類
 - (1) 室内試験
 - (2) フィールド試験
 - 4.1.2 溶出の基準値と判定試験方法
 - 4.1.3 コンクリート再生材からの溶出試験方法の検討内容
 - 4.2 判定溶出試験方法の検討
 - 4.2.1 各種特性実験
 - (1) 試料の作製
 - (2) 含有量試験
 - (3) W/C、材齢と中性化深さの影響
 - (4) 粒径の影響と不溶残分
 - (5) 粒度の影響
 - 4.2.2 再生路盤材からの溶出に及ぼす粒度の影響
 - (1) 試料の作製
 - (2) 環告 46 号法と環告 13 号法による溶出の比較
 - (3) 粒度分布の影響（その 1：連続分布と粒径別）
 - (4) 粒度分布の影響（その 2：連続分布と細粒分を除いた影響）
 - (5) タンクリーチング試験
 - 4.3 カラム溶出試験方法の検討
 - 4.4 簡易試験方法の検討

5. 鉄鋼スラグによる溶出抑制に関する検討

5.1 還元力による抑制のメカニズム

5.1.1 鉄鋼スラグの溶出抑制メカニズム

5.1.2 各種スラグの溶出抑制確認実験

5.2 溶出抑制に関する実験

5.2.1 モルタル試料による抑制実験

5.2.2 コンクリート試料による抑制実験

5.2.3 転炉スラグのエージングの影響

5.3 カラム試験による溶出抑制に関する実験

5.4 簡易試験に関する検討

5.4.1 モルタル試料による簡易試験

5.4.2 コンクリート試料による簡易試験

5.2.3 転炉スラグ（エージング前後）添加の簡易試験

6. 溶出抑制に関する確認実験

6.1 実験概要

6.2 材料試験

6.2.1 再生材の溶出試験

6.2.2 還元材の溶出抑制効果

6.3 降雨状況と試験時期

6.4 ポット試験

6.4.1 採取回数と溶出濃度の関係

6.4.2 還元材添加率と溶出濃度の関係

6.5 フィールド試験

6.6 簡易試験

7. まとめ

資 料

1. 溶出試験方法の提案

1.1 コンクリート再生材からの溶出試験方法

1.2 簡易試験方法

2. 溶出抑制対策の提案

1. まえがき

コンクリート解体材は、破碎して路盤材などへのリサイクル材として利用されており（再利用するものを以下「コンクリート再生材」または単に「再生材」と総称する）、非常に高い利用率となっている。しかしながら、コンクリートに使用した材料に含まれている微量の重金属が溶出するといわれている。重金属のうち、コンクリートからの溶出で検討する必要があるのは、水溶性の高い6価クロムといわれており、この研究では6価クロムの溶出を検討対象とした。

路盤材からの6価クロムの溶出は微量といわれているが¹⁾、今後さまざまな用途に対して安全に使用することをめざし、6価クロムの溶出試験の確立のための溶出特性に関する検討、および溶出抑制対策に関する検討を行うこととした。6価クロム溶出の検討が必要になっている背景と、安全に有効利用するための課題は次のとおりである。

再生材から6価クロムが溶出する原因

再生材から溶出する6価クロムの多くは、現状ではセメントからのものと考えられている。セメント原料である石灰石などや、原料を焼成するロータリーキルンに張られている耐火レンガにクロムが含まれている。大部分は Cr_2O_3 （3価）で存在しており、安定しているといわれている。しかし、焼成後に6価クロムが含まれていることから、焼成における酸化と高温によって発生するものと考えられている²⁾。

再生材からの6価クロムの溶出

コンクリートからの6価クロムの溶出は、コンクリート工事中、コンクリート構造物、解体後の三段階に分類できる。ここでは、工事中については対象とせず、硬化コンクリートを対象とする。コンクリート構造物からの溶出は、コンクリートの硬化過程で6価クロムが固定化されるといわれており、溶出はわずかであるといわれている²⁾。ただし、供用期間の長い構造物は、コンクリート表層の中性化部分と、内部の非中性化部分では、前者の溶出が多いといわれている³⁾ものの、構造物として使用されている間は比表面積が小さいので溶出は極めて少ないものと考えられる。問題になると考えられるのは、解体して再生材として有効利用を図るときである。細かく破碎するために比表面積が著しく増加すること、また中性化しやすくなることから溶出に大きく影響することが懸念されている。そのため、再生材を対象にした溶出の検討などを行う必要がある。

6価クロム溶出試験の現状と課題

溶出に対する安全性を考慮して再生材としての利用が可能かを判定するためには、6価クロムの溶出試験が必要である。用途によっては既にその方法が定められている。産業廃棄物の埋立てについては、環境庁告示（以下、環告という）第13号、土壌に関しては環告46号が定められている。埋戻し材料として再生コンクリート砂を使用する場合は、環告46号による測定を行うことになっている³⁾。しかしながら、コンクリート再生材による再生路盤材については未だに溶出試験方法が定められていないため、現状では環告13号または46号が用いられている。再生材に対してこれらの方法が適しているのかどうかの確認、あるいは再生材に適した溶出試験方法の確立が必要と考えられる。

一方で、例えばJIS A 5032（一般廃棄物、下水汚泥又はそれらの焼却灰を溶融固化した道路用溶融スラ

グ) が 2006 年に制定された。この JIS 規格は、加熱アスファルト混合物用骨材および路盤材として用いる溶融スラグの品質について規定したものである。環境側面の規定として、溶出量と含有量が規定されていて、溶出試験方法は、JIS K 0058-1 (スラグ類の化学物質試験方法 第 1 部：溶出量試験方法) によるものとされている。溶融スラグを対象とした規格であり、再生骨材とは異なるため、同じ試験方法が流用できるとは限らない。しかし、副産物に起因する材料の環境安全性に対する評価方法の考え方や骨子を統一しようとする試みがなされている状況にあり参考になるものであろう。

溶出試験は、試料からの 6 価クロムの溶出方法と、溶出した 6 価クロム濃度の測定で構成される。濃度の測定には、JIS K 0102 (工場排水試験方法) があり、1964 年に初版が制定されている。これまでの実績や普及状況をふまえると、ここに新たな検討課題を提起するものではないと考えられる。一方、検討を要する課題として溶出方法が挙げられる。溶出方法は、溶出に用いる試料の粒度の考え方、溶出に用いる溶媒、溶媒と試料の量比 (液固比)、溶出時間、溶出操作 (振とう方法など)、検液の作製 (ろ過方法) を決める必要がある。再生材からの溶出に対して、これらの条件をどのように決めるのかという問題がある。先に、溶融スラグの規格例を示したが、試料の調整方法も含め溶出方法については、由来となる試料固有の特性が関与することもあるので、必ずしも画一的な試験方法のみでよいとはならないと考えられる。コンクリートを解体して製造される再生材にあった適切な溶出方法を設定するためには、再生材からの長期の溶出挙動などと、溶出試験結果の関係を明らかにしておく必要がある。

6 価クロム溶出抑制対策の必要性

溶出試験方法が確立されても問題は解決されない。溶出濃度が環境基準値以下であればその再生材は使用可能であるが、基準値を上回った場合の対処方法が重要である。

基準を満足できない再生材は廃棄することになるが、廃棄場所の容量が数年分しかないといわれている現状で、大量の廃棄物を発生させてしまうという問題を生じる。しかも、産業廃棄物であることから、多額の費用をかけて管理型の廃棄を行うことになる。このようなことから、事実上廃棄するという選択肢はなく、環境基準を上回る溶出が確認された場合でも安全に利用できるように、溶出抑制対策を検討しておくことが必要になる。

コンクリート解体材は年間 3,000 万 t 以上も発生しており、現在のところ、そのほとんどが路盤材に利用されている。しかしながら、今後は建設工事の減少により路盤材としての利用も減少することが考えられることから、そのほかの用途への利用を考えておく必要がある。

今後の重要な用途の一つは、コンクリート用骨材としての利用であり、多くの研究成果により既に JIS 化されており、品質により H、M、L に分類されている。これまで路盤材に回っていたものが、再びコンクリート用骨材として用いられる機会も増えてくるものと考えられる。コンクリート構造物として利用されている限りにおいては、前述のとおり 6 価クロムは固定化されるので溶出の問題はほとんどない。しかし、高品質の再生骨材 H を製造するにあたって、破碎前のコンクリート量に対してコンクリート用再生骨材はその半分程度であり、残りの半分は微粒分となるため、この微粒分の有効利用を検討する必要がある。微粒分を埋戻し材などの砂として利用する場合、溶出試験が義務付けられている³⁾。その際、粒度が細くなるため 6 価クロムイオンの溶出濃度が高くなり、環境基準 (0.05mg/L 以下) を満足しなくなることも考えられる。

基準を満足できない場合であっても、廃棄することが難しいことは前述したとおりである。このような場合に対して、溶出抑制対策を検討しておくことは重要である。

以上のように6価クロムの溶出対策として、溶出試験方法の確立、そのための溶出特性の検討、また、溶出試験結果が環境基準を満足できない場合の溶出抑制対策について検討した結果を取りまとめた。

【参考文献】

- 1) 坂井悦郎ほか：コンクリートからの微量成分溶出に関する現状と課題、土木学会コンクリートライブラリー111、2003.3
- 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、pp.20～29、2000.6
- 3) 国土交通省：公共建設工事における再生コンクリート砂の使用に係る留意事項について、国官技第181号、2007.10

2. 溶出の現状

2.1 6価クロム溶出の実態

セメントコンクリートは97%以上再生利用されており、代表的な用途は再生路盤材や再生砂である。セメントには6価クロムが微量含まれていることから、舗装再生便覧¹⁾では、セメント・コンクリート再生骨材を含む再生路盤材からの6価クロムの溶出の可能性について、水が拡散するような箇所でセメントコンクリート再生骨材を含む再生路盤材を使用する場合は、6価クロムの溶出の程度を確認してから使用するとよいとされている¹⁾。また、土木学会「コンクリートからの微量成分溶出に関する現状と課題」でも、解体コンクリートからの6価クロム溶出は、実利用形態ではほとんど問題ないレベルではあるものの、微量の溶出があることが記載されている²⁾。

再生コンクリート砂については、国土交通省より「公共建設工事における再生コンクリート砂の使用に係る留意事項について」が発表された³⁾。その内容は、「再生コンクリート砂は、利用条件又は原材料の含有成分によって、六価クロムが土壤環境基準を超える濃度で溶出するおそれがあると報告されている。このことから、国土交通省の発注する建設工事の施工にあたっては、六価クロムの溶出試験を行い、あらかじめ土壤の汚染に係る環境基準に適合することを確認すること」と記載されている。

このような背景の中、再生路盤材や再生砂を製造販売するにあたって、各製造メーカーにおいて6価クロム溶出測定が行われているが、発生するセメントコンクリート塊による違いや、測定方法の違いによって測定結果にばらつきがあるのが現状である。

まず、再生クラッシュランおよびコンクリート解体材からの6価クロムの溶出調査結果の一例を、2.2 および 2.3 に示す^{4) 5)}。

2.2 再生クラッシュランからの溶出の実態調査⁴⁾

2.2.1 調査方法

試料収集の方法は、国土交通省の各地方整備局の協力を得て、実際に流通している 26 種類の再生クラッシュラン（RC）を収集した。また、過去に RC が使用された 6 箇所の道路路盤を掘り起こして試料を採取した。採取した試料に対して、以下の 2 つの方法によって 6 価クロムの溶出量を測定した。

（1）環告 46 号法

土壌を対象とした試験法である。粒子径 2mm 以下の試料と溶媒（純水）とを重量体積比 10%で混合、6 時間振とうした後、約 20 分間遠心分離した上澄み液を吸引ろ過し、溶液中の濃度を測定する。今回の試験では RC を 2mm 以下に粉砕して試料とした。6 価クロムの濃度測定は吸光光度法により行った。

（2）有姿による試験方法

環告 46 号法の結果で 0.015mg/L 以上の値が測定された試料について、有姿による試験を実施した。環告 46 号法は土壌を対象とした試験法であることから、粒子径が 2mm 以下とされているが、RC の粒度分布はそれよりも粗く、粉砕することで溶出濃度が本来の状態よりも高く出る可能性がある。このため、評価法としては厳しすぎるという意見がある。そこで、試料を粉砕せずに、そのままの有姿の状態で行うこととし、土木学会が制定しているタンクリーチング（TL）法（JSCE G575-2005）⁶⁾ に準拠して溶出試験を行った。

ただし、TL 法では、試料と純水との比率を試料表面積に応じて定めているが、今回の試料の場合、表面積を測定することは困難であったため、試料と純水との比率を環告 46 号法と同一とした。試料を純水に浸漬して 24 時間静置後に溶液を採取し、吸引ろ過した溶液中の 6 価クロム濃度を吸光光度法により測定した。この試験は同一試料に対して 4 日間連続して実施し、その 4 回の最大値をもって試験結果とした。今回の試験では、6 価クロムの最大値はいずれも第 1 日目に測定された。

環告 46 号法と有姿による試験方法の概要を表 2.2-1 に整理する。

表 2.2-1 溶出試験方法の概要

試験方法	試料の粒子径	試料と純水との重量体積比	溶出条件	検査液の抽出	検出方法
環告46号法	2mm以下に粉砕	10%(g/cc)	6時間振とう	遠心分離後に吸引ろ過	吸光光度法
有姿による試験方法	クラッシュランの粒子径のまま	10%(g/cc)	24時間静置	上澄み液採取後に吸引ろ過	吸光光度法

2.2.2 調査結果

収集した 32 種類の RC を対象に実施した試験結果を図 2.2-1 に示す。

環告 46 号法の結果としては、全 32 種類の試料のうち 19 種類については、吸光光度法の検出限界である 0.005mg/L 以下の溶出量であった。特に「掘り起こし試料」である No.27～32 の試料では全て 0.005mg/L 以下であった。有姿による試験結果は、概ね環告 46 号法の 1/2 以下の値であった。

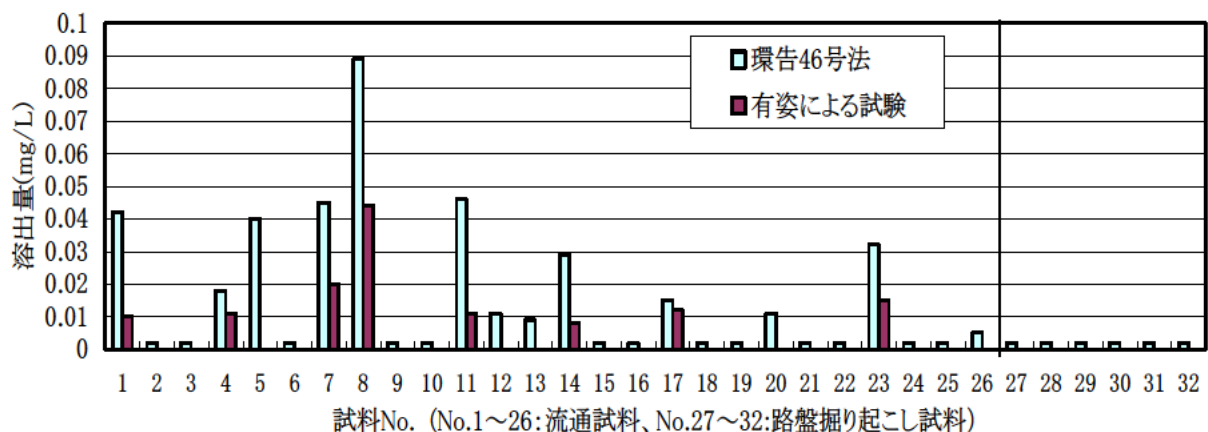


図 2.2-1 溶出試験結果

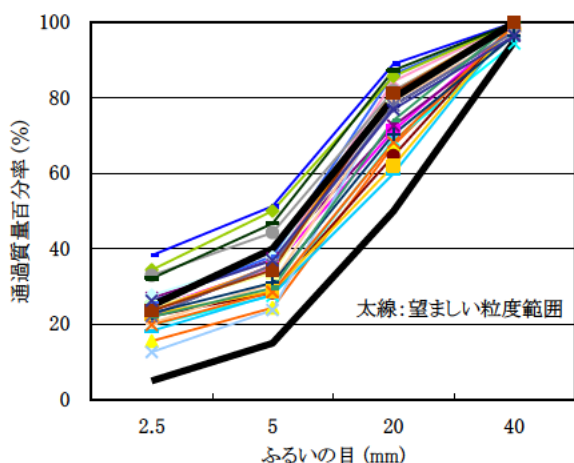


図 2.2-2 RC の粒度分布

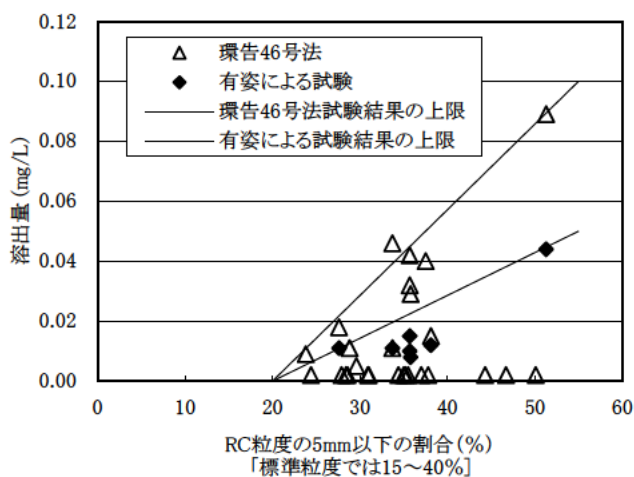


図 2.2-3 RC 粒度の 5mm 以下の割合と溶出量の関係

各 RC 試料の粒度分布を図 2.2-2 に示す。図 2.2-2 には RC の望ましい粒度範囲を太線で示しているが、今回試験に用いた試料の粒度範囲は望ましい粒度範囲に比較して全体的にやや細かめの範囲に位置している。一般的に、粒度が細くなるほど比表面積が増加して溶出しやすくなると考えられる。図 2.2-2 に示す各 RC の粒度分布から 5mm 以下の粒子の占める割合を試料ごとに求め、これと六価クロムの溶出量との関係を図 2.2-3 に示す。これによると、溶出量にはバラツキがあるが、その上限は RC 粒度の 5mm 以下の割合と比較的線形関係にある結果となった。図 2.2-2 に示すように RC の望ましい粒度範囲では、5mm 以下の粒子の占める割合は 15～40% である。その粒度範囲の試料を対象とした試験結果では、図 2.2-3 に示すように環告 46 号法で 0.05mg/L 以下、有姿による試験方法で 0.02mg/L 以下の値であった。

以上のように、この実態調査の結果では、RC からの溶出は、粒度分布に大きく依存する結果であり、望ましい粒度範囲の試料であれば、環境基準を超える溶出は見られなかった。

2.3 コンクリート解体材の暴露試験⁵⁾

2.3.1 実験方法

コンクリート解体材からの6価クロムの溶出特性を把握する目的で実験を行った。

表 2.3-1 に示す4種類の配合でコンクリートを製造し、材齢28日まで湿布養生を行った後にジョークラッシャにより25mm以下に破碎したものを解体材試料とした。各試料の粒度分布を図 2.3-1 に示すが、概ね再生クラッシャランの望ましい粒度分布に対応するものであった。

解体材は、土木研究所（茨城県つくば市）の屋外と室内に暴露した（図 2.3-2）。屋外は写真 2.3-1 に示すようにプラスチック製容器（植木鉢、150×150×150mm）内に土（細粒分まじり砂、pH6）を入れ、その上に約1kgの解体材を厚さ約30mmで敷き詰め、日光と雨の当たる場所に暴露した。室内暴露は、屋外暴露位置に隣接した鉄骨構造の建物の一角に、解体材のみを暴露した。温度と湿度は概ね外気に対応した環境であった。

表 2.3-1 コンクリートの配合

	G _{max} (mm)	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				
				W	C(普通)*	高炉スラグ	S	G
50B	20	50	46	160	160	160	817	994
30N	20	30	42	160	533	-	702	110
50N	20	50	46	160	320	-	822	998
70N	20	70	48	160	229	-	892	1004

※セメント単体での環告46号法による6価クロム溶出量は0.75mg/L

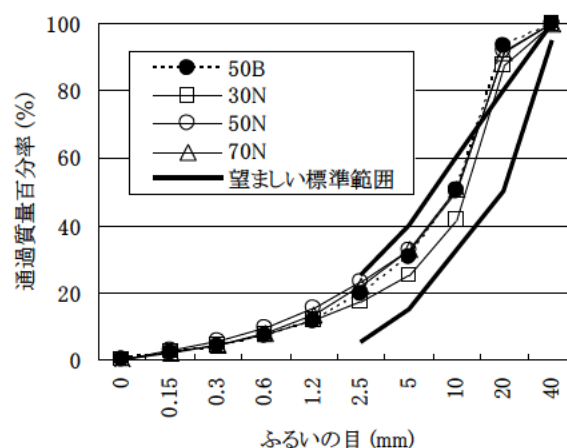


図 2.3-1 粒度分布



写真 2.3-1 屋外における暴露状況

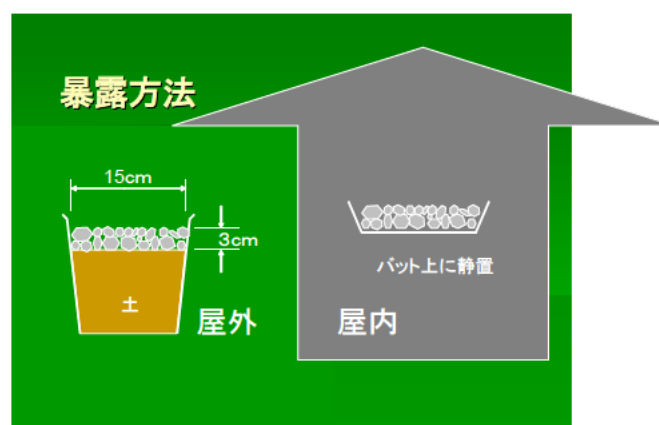


図 2.3-2 暴露状況

解体材と屋外暴露の土に対して表 2.3-2 に示す材齢で溶出試験を実施した。なお、溶出試験は同じ試料に対して繰り返し行うのではなく、1つの試料に対して1材齢のみの試験を行うこととし、試験材齢の数に必要な量の試料を暴露した。

溶出試験方法については表 2.3-3 に示すように、解体材に対しては環告46号法およびTL法に準拠しての有姿の状態

で試験を行った。環告 46 号法には試料を 2mm 以下に粉碎した試料を用いた。有姿の試験における試料と純水との質量容積比は環告 46 号法と同一（10 倍）とした。屋外暴露の試料については、解体材に接した土（上面 5mm）に対して環告 46 号法による溶出試験を実施した。

表 2.3-2 試験の実施材齢

材齢(月)	室内	屋外	
	解体材	解体材	土（上部5mm）
0	▲, ○	▲, ○	▲
1	▲	▲, ○	▲
3	▲	▲, ○	▲
6	▲	▲, ○	▲
12	▲, ○	▲, ○	▲
36	▲, ○	▲, ○	▲

▲：環告 46 号法
○：有姿による試験

表 2.3-3 溶出試験方法

試験方法	試料の粒子径	試料と純水との質量体積比	溶出条件	検査液の抽出	検出方法
環告 46 号法	2mm 以下	10% (g/cc)	6 時間振とう	遠心分離後に吸引ろ過	吸光光度法
有姿の試験	解体材の粒子径のまま	10% (g/cc)	24 時間静置	上澄み液採取後に吸引ろ過	吸光光度法

2.3.2 実験結果

室内暴露の溶出試験結果を図 2.3-3 に示す。図中の (a) ～ (e) の各図に特徴について以下に述べる。

(a) は室内暴露の環告 46 号法の結果であり、傾向としては、①水セメント比が高い配合ほど溶出量が増える傾向を示した。②高炉セメントを使用した配合ではほとんど溶出が認められなかった。③材齢と溶出量の関係については、初期の値に対して 12 ヶ月暴露した試料の値は増加し、36 ヶ月暴露した試料の値は 12 ヶ月時の値よりもやや低下する傾向を示した。増加の理由は中性化によるものと考えられるが、減少の理由については今後の検討が必要である。

(b) は屋外暴露の環告 46 号法の結果であり、(a) の室内暴露の環告 46 号法とほぼ同様の傾向を示した。

(c) は室内暴露の有姿による試験結果であり、(a) の室内暴露の環告 46 号法の 1/3 程度の溶出量を示した。

(d) は屋外暴露の有姿による試験結果であり、溶出量は (c) の室内暴露の有姿による試験結果よりもさらに小さく、0.025mg/L 以下の非常に低い溶出量となった。

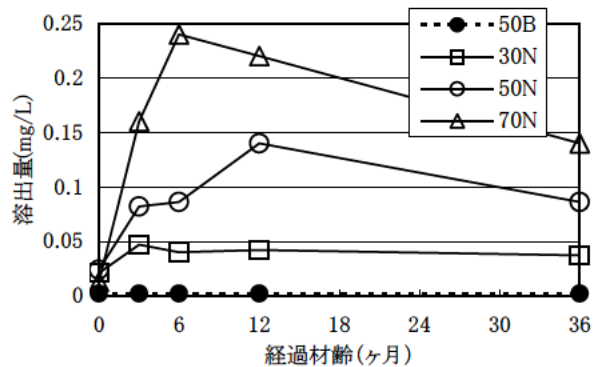
(e) は屋外暴露の土の環告 46 号法の結果であり、(d) の屋外暴露の有姿による試験結果と同様に非常に低い溶出量となった。

表 2.3-4 は解体材にフェノールフタレイン 1% 溶液を吹きかけ、中性化の状態を観察した結果であり、概ね 3 ヶ月程度までの間に解体材表面は中性化しているようであった。なお、36 ヶ月を経過した屋外暴露試料には植生が観察され、また、解体材は再固結した状態であった（写真 2.3-2 および 2.3-3）。

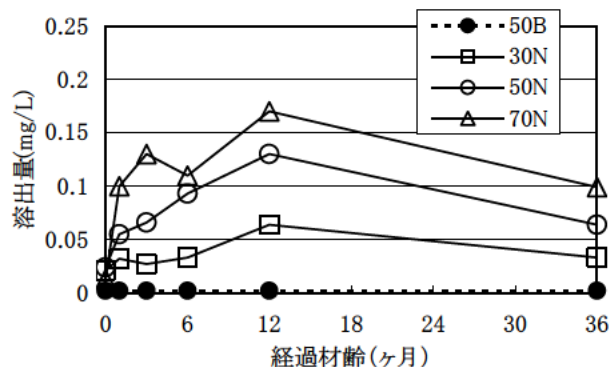
以上の結果から、本実験の範囲では、中性化が進むと 6 価クロムは溶出し易くなるが、屋外の場合にはその都度、雨水で洗い流されるために、溶出量が暫時減少するものと考えられる。その結果、屋外暴露した解体材からの溶出量は、長期間室内暴露した解体材からの溶出量に比較して格段に小さく、溶出の期間も 1 ヶ月程度と考えられる。

表 2.3-4 中性化試験結果（発色の有無）

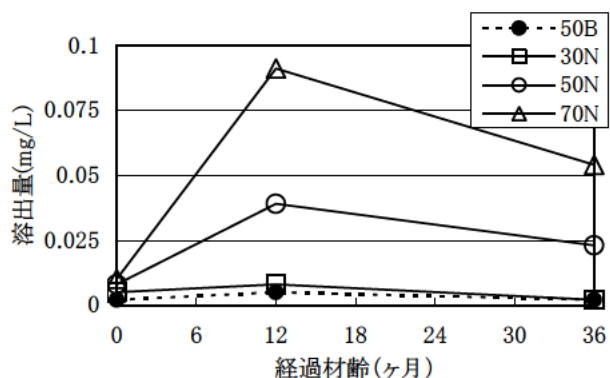
	初期	屋外				室内
		1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	12ヶ月	12ヶ月
50B	赤	赤	無し	無し	無し	無し
30N	赤	赤	僅かに赤	無し	無し	無し
50N	赤	赤	無し	無し	無し	無し
70N	赤	赤	無し	無し	無し	無し



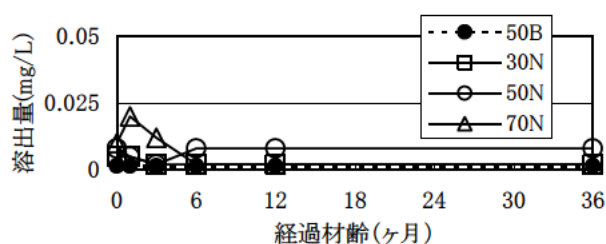
(a) 室内暴露、環告46号法



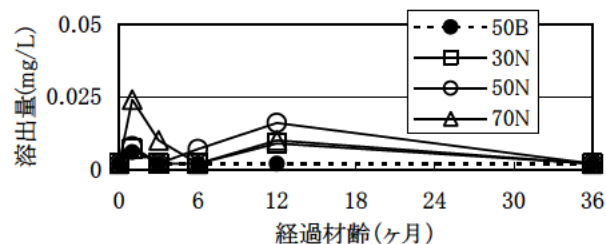
(b) 屋外暴露、環告46号法



(c) 室内暴露、有姿の試験



(d) 屋外暴露、有姿の試験



(e) 屋外暴露、土の環告46号法

図 2.3-3 溶出試験結果



写真 2.3-2 材齢3年での植生の様子



写真 2.3-3 材齢3年での再固結の状態

【2章の参考文献】

- 1) (社)日本道路協会：舗装再生便覧(平成22年度版)、2010.11
- 2) 坂井悦郎ほか：コンクリートからの微量成分溶出に関する現状と課題、土木学会コンクリートライブラリー111、2003.3
- 3) 国土交通省：公共建設工事における再生コンクリート砂の使用に係る留意事項について、国官技第181号、2007.10（平成19年10月11日付け）
- 4) 片平博ほか：再生クラッシュランの六価クロム溶出試験、第62回セメント技術大会講演要旨、pp.170-171、2008.5
- 5) 片平博ほか：コンクリート解体材の屋外暴露における微量成分の溶出特性、第64回セメント技術大会講演要旨、pp.174-175、2010.5
- 6) 土木学会：コンクリート標準示方書[規準編] 土木学会規準および関連基準（2010年制定）、JSCE G575-2005 硬化コンクリートからの微量成分溶出試験方法（案）、pp.344-347、2010.11

3. 研究対象および研究目的

3.1 研究対象

コンクリート再生材は、現在そのほとんどが路盤材として再利用されている。しかし、今後、公共事業費など建設関連予算が減少し、新設構造物が減少する一方で、構造物の老朽化に伴いさらに再生材の量が増える可能性があること、コンクリート用再生骨材のJIS化に伴い、再生骨材の製造時に多量の微粒分(再生コンクリート砂: 5mm以下)が発生すること、などが予想される。このため、従来の再生路盤材としての利用法だけでなく、埋戻し材としての活用など、用途拡大を図る必要性があることから、再生路盤材(RC40)および埋戻し材(RC10)を対象に検討する。

3.2 研究目的

この研究の目的は、次の2点である。

- (1) 再生材に適した6価クロム溶出試験方法の確立
- (2) 再生材からの6価クロム溶出抑制対策の確立

再生材を、安全に有効利用するために図3.2-1のフローを考えた。まず、再生材から6価クロムの溶出試験を行う。環境基準を満足していれば利用可能であるが、満足していない場合、溶出抑制対策を講じて利用するか、抑制対策を講じなければ廃棄することになる。

ここで問題になるのが、現在、再生材に適した溶出試験方法および溶出抑制対策が確立されていないことである。このようなことから、上記2点の確立をめざして検討することとした。

現場ではさまざまな再生材が搬入されるため、早期・迅速な溶出試験方法の確立も必要であり、簡易な溶出試験方法(簡易試験)についても検討した。

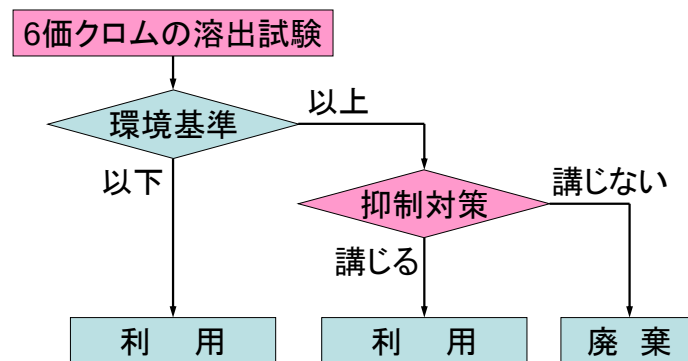


図3.2-1 再生材利用フロー

4. 溶出試験方法に関する検討

4.1 溶出試験方法の種類と検討概要

4.1.1 溶出試験方法の種類

溶出試験方法の種類は、室内試験とフィールド試験に分類できる。

(1) 室内試験

室内試験は、文献 1)によると、表 4.1-1 のように分類されている。

a) 特性化試験

短期／長期溶出挙動、各種特性に関する基本的な情報を得るための試験であり、試験目的に応じさまざまな試験方法が検討されている。

カラム試験は、比較的大掛かりな試験装置が必要である。その簡易型の試験方法として連続バッチ（シリアルバッチ）試験、拡散溶出試験などがある。連続バッチ試験は、わが国では土木学会規準 JSCE-G 575「硬化したコンクリートからの微量成分溶出試験方法」がある²⁾。

多くの試験は、用いる試料の形状は有姿であり、主に溶出濃度（mg/L）で評価されるが、溶出可能量（含有量）試験は、きわめて長い期間あるいは想定しうる最も過酷な環境条件における有害物質放出量を評価するための試験であり、試料は微粉碎され、抽出量（mg/kg）で評価される。

表 4.1-1 溶出試験方法の種類

階層	試験目的	主な試験方法、特徴など
a) 特性化試験	短期／長期溶出挙動、各種特性に関する基本的な情報を得るための試験	溶出濃度の時間変化：カラム試験、連続バッチ（シリアルバッチ）試験、拡散溶出試験、累積バッチ試験 溶出可能な量：溶出可能量試験（アベイラビリティ試験）、含有量試験、環告 19 号 外部環境的な要因：pH 依存性試験、酸化還元状態を制御した酸塩基中和容量試験、酸化還元容量試験
b) 判定試験	評価対象物が何らかの参照値に適合するかを判定するための試験	比較的短時間（24 時間程度）で完了できる試験方法 欧米各国、ISO（国際標準化機構）、CEN では各種試験方法を規格化 わが国 環告 13 号、46 号、JIS K 0058
c) 現場確認試験	受入れ先で、受入れ物が判定試験に合格したものと同等程度の性質を有しているかについて確認するための迅速な検証作業	文献 3)による簡易溶出試験方法

有害物質の挙動や溶出は、試料の物理的・化学的形態や、試料のおかれた外部環境の影響も強く受ける。コンクリート再生材の、物理的影響としては粒度など、化学的影響としては中性化など、外部環境的な要因としては pH 依存性などがあり、これらの影響を把握するための各種試験方法が提案されている。

b) 判定試験

評価対象物が何らかの参照値（環境基準）に適合するかを判定するための試験である。比較的短時間（24 時間程度）で完了できる試験方法が用いられている。特性化試験で性状が把握されている物体と同等程度の性質を有しているかについての判定などにも使用されている。

判定試験方法については、ISO（国際標準化機構）、CEN（欧州標準化委員会）がそれぞれ ISO 規格、EN 規格を制定している。欧州各国でも各種試験方法が規格化されている。

わが国では、1973 年に廃棄物埋立ての試験方法として環告 13 号が制定され、1991 年に土壤環境基準（溶出基準）へ適用可能な方法として環告 13 号が修正されて環告 46 号が制定された。しかしながら、両規格は、ろ過孔径の違いなどから大きな差異をもたらすとの指摘もある。

2005 年には、JIS K 0058「スラグ類の化学物質試験方法」が制定された。同 JIS は 2 部構成になっており、第 1 部 溶出量試験方法、第 2 部 含有量試験方法が規定されている。

c) 現場確認試験

受入れ先で、受入れ物が判定試験に合格したものと同等程度の性質を有しているかについて確認するための迅速な検証を行うための試験方法であり、現場で早期・迅速に対応できる簡易な溶出試験方法が望まれている。

(2) フィールド試験

溶出試験方法は、上記のように室内で行う試験が行われることが多いが、実際の溶出を検討する場合は、検討したい状態を模擬した試験（以下、フィールド試験と呼ぶ）も考えられる。例えば、再生路盤材からの溶出を検討する場合、実際の舗装構成を考慮した試験施工や、容器を用いてその中に舗装構成を再現し、自然環境に暴露して降雨による溶出濃度を測定する方法（以下、ポット試験と呼ぶ）などが考えられる。

4.1.2 溶出の基準値と判定試験方法

本研究が対象とする路盤材、埋戻し材からの 6 価クロムの溶出は、土壤への影響が考えられる。その場合、地下水への影響が考えられることから、法律上の規制は、水質汚濁防止法、環境基本法、水道法、土壤の汚染に係る環境基準について（1991（H3）年環境庁告示 46 号）などがある。これらの法律による 6 価クロムの溶出濃度の基準値は、0.05mg/L 以下である。

溶出濃度判定のためには、試料からの 6 価クロムの溶出方法と、溶出した溶液の濃度測定が必要である。濃度の測定には、JIS K 0102（工場排水試験方法）がある。試料からの溶出方法は、溶出に用いる試料（主に粒度）、溶出に用いる溶媒、溶媒と試料の比（液固比）、溶出時間、溶出操作（振とう方法など）、検液の作製（ろ過方法）を決める必要があり、土壤の場合は環告 46 号によることが定められている。環告 46 号では、6 価クロムの溶出濃度が、環告 46 号に定められた試験方法によって、基準値である 0.05mg/L 以下であるこ

とを確認する。このように、基準値の判定には、定められた溶出試験方法が必要である。

ところが、コンクリート再生材からの溶出について、基準値は法律で上記のとおり定められているが、溶出試験方法は定められていない。そのため、現状では、土壌への影響を想定して環告 46 号を適用する場合と、廃棄物であることを想定して環告 13 号を適用する場合がある。しかし、いずれの方法も試験条件が異なるため、試験結果も異なる。そこで、まず、コンクリート再生材に適した溶出試験方法を検討することとした。検討内容を次項に示す。

4.1.3 コンクリート再生材からの溶出試験方法の検討内容

再生コンクリート砂（粒径 5mm 以下）からの溶出試験は、国土交通省では、環告 46 号によることが通知されているが、再生路盤材からの溶出試験方法は定まっていない。そのため、主に再生路盤材に対する溶出試験方法について検討した。

環告 46 号と環告 13 号、スラグ用に制定された JIS K 0058 の溶出試験方法を比較したのが表 4.1-2 である。主な違いは、試験対象が異なっていること、そのため試料の粒径が異なっていることである。試料は、最大粒径は異なるものの、基本的には有姿を用いることが前提になっている。環告 46 号は、土壌を対象としていることから、土の粒子以外のものを含みにくいように 2mm 以下としている。環告 13 号は、埋立てを対象としており、5mm 以下の有姿と、5mm 以上については 5mm 以下に破碎し、0.5mm 以下を除いたものを混合して試料としている。

表 4.1-2 6 価クロム溶出試験方法

試験方法		環告 46 号	環告 13 号	JIS K 0058
試験対象		土壌	廃棄物	スラグ
試験条件	試料の粒径	2mm 以下の有姿	5mm 以下の有姿 そのほかは 0.5～5mm に破碎	2mm 以下 または有姿
	試料の量	50g 以上		
	溶 媒	純水（HC 1 または NaOH で pH 5.8～6.3 に調整）		
	液 固 比	溶媒と試料の質量比 10 倍		
	溶出時間	6 時間		
	温 度	常温		
	攪拌方法	連続平行振とう 200 回／分		攪拌
	ろ紙	0.45 μ m メンブ ランフィルタ(MF)	1 μ m グラスファイバー フィルターペーパー(GFP)	0.45 μ m メンブ ランフィルタ(MF)

このようなことから、判定試験方法としての主な検討対象は次の2点である。

a) 粒度、特に最大粒径に関する検討

溶出試験方法の検討に当たって、試料の粒度、特に最大粒径を検討対象とした。コンクリート解体材の入荷状態、再生材として処理した後の工程などによって溶出も異なることが考えられることから、破碎からの時間経過に伴う溶出濃度の変化などの影響についても検討した。

なお、粒度以外の試験条件によっても溶出濃度は異なる。溶出濃度の基準値は、用途などに応じてすでに環告46号、13号が定められていることから、試験条件が大きく異なることは基準値にも影響する。そのため、粒度以外の試験条件は、環告46号をベースにすることとした。

b) 長期的な溶出に対する安全性の検討

溶出試験方法がほぼ妥当かを確認するためには、長期的な溶出挙動などを確認しておく必要がある。そのため、一部の試料については、フィールド試験による溶出の検討、室内においてカラム試験、タンクリーチング試験との比較も行なった。

さらに、現場確認試験方法として、簡易溶出試験方法（以下、単に簡易試験）についても検討した。

検討に用いた簡易試験は、既に文献3)によって提案されている方法である。**4.2**で判定試験方法を検討した試料のすべてについて、**4.4**で簡易試験の検討を行なった。

また、本研究の主要な目的は、仮に基準値を上回る溶出があった場合にも、溶出抑制対策を施して有効利用する方法を提案することであり、抑制対策が適切であるのかを早期・迅速に判定するためにも有効かどうかを確認するため、**5.4**でも検討した。

【参考文献】

- 1) 大迫政浩、肴倉宏史：再生製品の環境安全管理に関する現状と今後の展望—建設資材系再生製品に関する評価方法と許容基準—、廃棄物学会誌、Vol.17, No.4, pp.206-233, 2006
- 2) 土木学会：コンクリート標準示方書[規準編] 土木学会規準および関連基準（2010年制定），pp.344-347, 2010.11
- 3) 新田弘之ほか：セメントコンクリート再生骨材の六価クロム溶出判定の簡易方法の検討，土木学会第64回年次学術講演会第V部，pp.45-46, 2009.9

4.2 判定試験方法の検討

4.2.1 各種特性実験

はじめに、水セメント比（W/C）の異なるコンクリートとモルタルを、2mm 以下に破碎した試料を用いて、W/C、破碎後の経過時間、粒径・粒度などの影響について検討した。

(1) 試料の作製

6価クロムの溶出に関する各種特性実験に用いる試料を作るためのベースとなるコンクリートおよびモルタルは、W/C 30、50、70%の3種類である。コンクリートの配合は表 4.2-1 のとおりである。セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。モルタルは、コンクリートから粗骨材を除いた配合とした。

表 4.2-1 コンクリートの配合

配合 No.	粗骨材の 最大寸法 (mm)	空気量 (%)	水セメント 比 (%)	細骨材 率 (%)	単位量(kg/m ³)					
					水	セメント	細骨材	粗骨材	AE 減水剤	AE 剤
1	20	4.5	70	46	165	236	856	1032	589 mL	2.4 mL
2	20	4.5	50	46	165	330	823	988	825 mL	3.3 mL
3	20	4.5	30	46	165	550	740	888	2750 mL	16.5 mL

100×80×400mm の供試体を作製し、4 週まで湿布養生した。その後、環告 46 号による試験を行うために、試料をほぼ 2mm 以下になるように破碎し、2mm ふるいを通したものを溶出試験用の試料とした。試料の粒度は表 4.2-2 の粗の場合のとおりである。

破碎後の試料は、室内で薄く広げて保管し、所定の材齢時に実験に用いた。一部のモルタル試料は、二酸化炭素濃度 5%の雰囲気中で 4 週間促進中性化を行なった。室内保管場所と促進中性化槽には、中性化深さを測定するためにφ50×100mm 供試体も置いた。

(2) 含有量試験

1) 試験方法

W/C 30、50、70%のモルタルとコンクリート、6 種類の 6 価クロムの含有量を環告 19 号法に準じて求めた。

2) 試験結果

6 価クロムの含有量は、6 種類のモルタルとコンクリート試料とも定量できる下限値の 10mg/kg 以下であった。環告 19 号法は、固液の比率が小さいため定量できなかったものと考えられる。固液の比率を変化させる必要があるものと考えられる。

(3) W/C、材齢と中性化深さの影響

1) 実験方法

コンクリート試料およびモルタル試料の破碎後の材齢に伴う 6 価クロムの溶出特性を把握するため、破碎直後（1 日）と、8 週まで 2 週ごとと、6 カ月、1 年、2 年後に溶出試験を行なった。試験は環告 46 号法により、6 価クロム濃度の測定は JIS K 0058 の 65.2 の吸光光度法によった。

試料と同じ保管場所には、中性化深さ測定用のφ50×100mm 供試体も置いた。中性化深さの測定は、4、9、

16週時に、促進中性化槽の供試体は4週時に、割裂してフェノールフタレインを噴霧し、両側面5点ずつ中性化深さを測定し、その平均値を求めた。

2) 実験結果

W/Cが異なる試料について、破碎後からの材齢と溶出濃度の関係は図4.2-1(コンクリート)および図4.2-2(モルタル)のとおりである。0.05mg/Lの一点鎖線は、環境基準を示している。

コンクリート、モルタルとも溶出濃度はほぼ同じであり、材齢とともに溶出濃度は高くなっている。また、水セメント比が大きいほど溶出濃度は高くなっている。W/C 30%は概ね環境基準を下回っている。W/C 50%以上は、破碎直後は環境基準以下であるが、それ以後は基準値を上回っている。50%は6週以後わずかな増加にとどまっているが、70%は1年でも増加傾向にあり、コンクリートの種類や構造物の解体から再生骨材などの製造、利用(施工)までの過程に応じて溶出濃度は大きく異なることが考えられる。

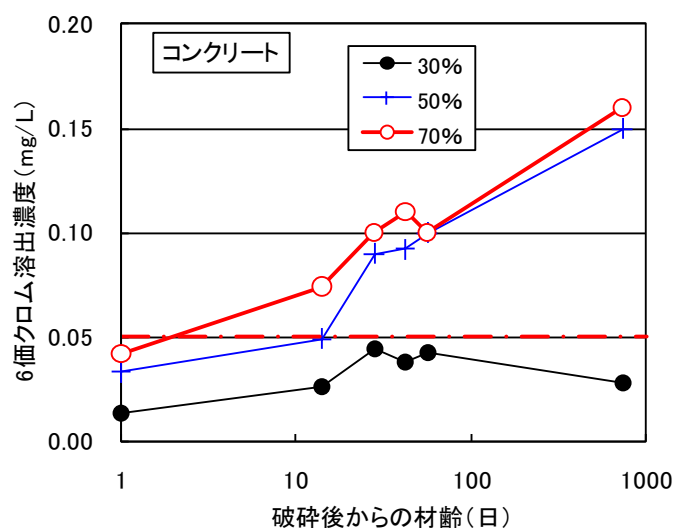


図 4.2-1 破碎後からの材齢と溶出濃度の関係 (コンクリート)

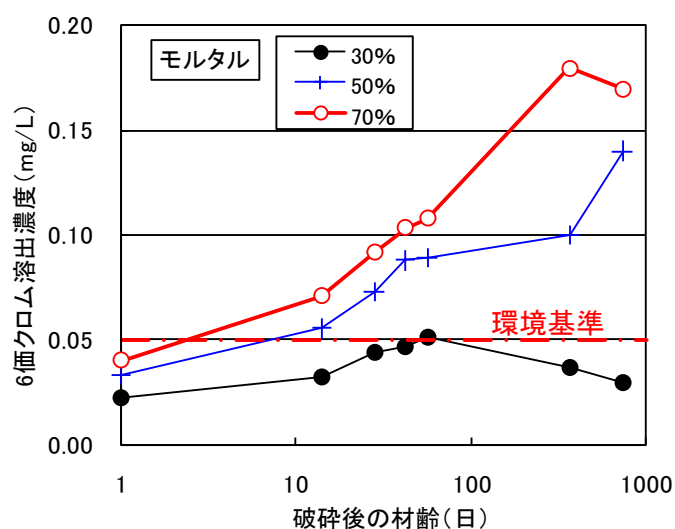


図 4.2-2 破碎後からの材齢と溶出濃度の関係 (モルタル)

図 4.2-2 の促進中性化した後の溶出は、W/C 30、50%は室内とほぼ同じであったが、70%は室内の 2 倍近くであった。W/C 30%でも試料の全体が中性化していることが考えられることから（図 4.2-3）、1 年の結果と比較すると 50%はやや少なかったものの、30、70%はほぼ近い結果が得られている。

中性化深さ結果は図 4.2-3 のとおりである。室内では、W/C 30%はほとんど中性化していないが、50%は 4 週で 0.5mm、70%で 1.5mm であり、試料のほとんどは全体が中性化している可能性がある。促進中性化試験結果は、室内のほぼ 10 倍であった。材齢に伴う溶出濃度の増加は、中性化の影響が大きいものと考えられる。

測定値のばらつきは、次のとおりかなり大きかった。材齢 2～8 週、1 年の測定では、2～4 回の繰返し試験をしている。2 週、4 週、1 年は 2 回、6 週は 3 回、8 週は 4 回である。その場合の変動係数は図 4.2-4 のとおりである。試験回数が少なく、材齢ごとの回数も異なっているので単純な比較はできないが、材齢、W/C が大きいほど変動係数も大きくなる傾向があるようである。

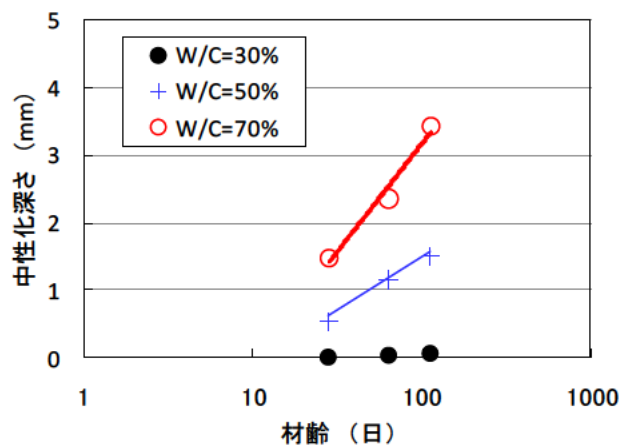


図 4.2-3 中性化深さ試験結果

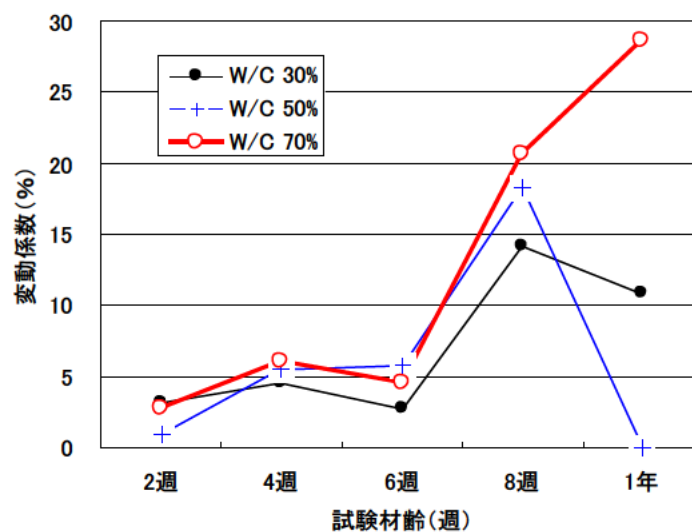


図 4.2-4 溶出濃度の変動係数

(4) 粒径の影響と不溶残分

1) 実験結果

1年後には、モルタルについて粒径ごと（2-1.2mm、1.2-0.6mm、0.6-0.3mm、0.3mm-0）の溶出を、環告46号法に準じて測定した。

また、不溶残分も測定した。試料の粒度を、破碎時の粒度分布に合わせ、0.1Nの塩酸溶液に24時間浸漬し、セメント分を溶解させた。その後、残留分のふるい分けを行い、粒径ごとの残量を測定した。

2) 実験結果

粒径ごとの溶出濃度結果は図4.2-5のとおりである。粒径が大きくなるほど溶出濃度は低下している。これは、粒径が大きくなるほど比表面積が小さくなるためと考えられる。

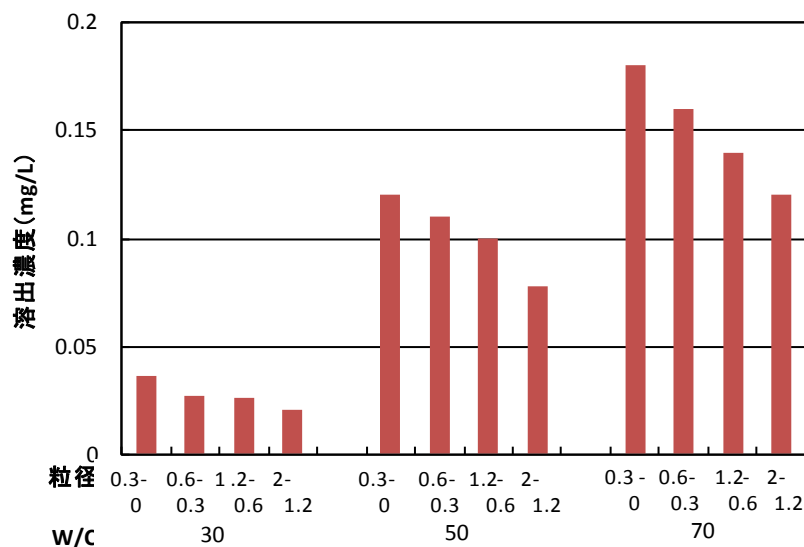


図 4.2-5 粒径ごとの溶出濃度

不溶残分のふるい分け試験結果は図4.2-6のとおりである。W/C、モルタル、コンクリートにかかわらずほぼ同じ結果であり、0.3mm以下が急激に減少している。破碎後の試料は、0.3mm以下の多くはセメントペーストであり、0.3mm以上は骨材表面にわずかにセメントペーストが付着している状態と判断できる。

0.3mm以下の多くは、6価クロムの溶出の原因であるセメントペーストであることから、溶出濃度や長期的な溶出への影響が大きいことが考えられる。

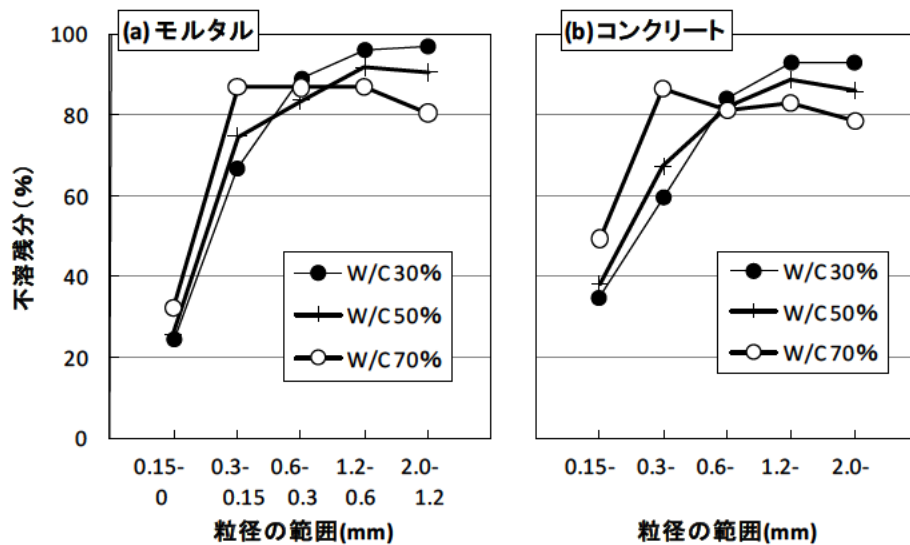


図 4.2-6 不溶残分のふるい分け試験結果

(5) 粒度の影響

1) 実験方法

破碎後の粒度（粗）に対して、表 4.2-2 のように粒度を変化させ、細かい（細）、その中間（中）の粒度ごとに、W/C の異なる試料を 2 種類ずつ 1:1 混合したものと、3 種類を 1:1:1 混合したものについて、環 告 46 号法に準じた溶出試験を行なった。

表 4.2-2 モルタル試料の粒度分布と変化させた粒度

粒径の範囲 (mm)	破碎後の粒度(W/C) (粗) (%)			粒度変化(%)	
	30	50	70	中	細
2.0-1.2	32.5	30.1	31.3	15	10
1.2-0.6	24.0	23.5	23.1	35	20
0.6-0.3	16.1	16.5	17.3	35	30
0.3-0	27.4	29.9	28.3	15	40

2) 実験結果

表 4.2-2 のように破碎後の粒度（粗）と粒度分布を変化させた（中、細）ときの溶出濃度と、図 4.2-5 の粒径ごとの溶出濃度から粒度分布を考慮して溶出濃度を計算した結果の比較を図 4.2-7 に示す。W/C 70% は図 4.2-4 のように 1 年後のばらつきが大きかったため、図 4.2-7 の結果も W/C 70% の試料が含まれているものはばらつきが大きかったものの、粒径ごとの溶出濃度から計算した結果とほぼ一致しており、粒度を考慮することにより溶出濃度のおおよその予測は可能と考えられる。

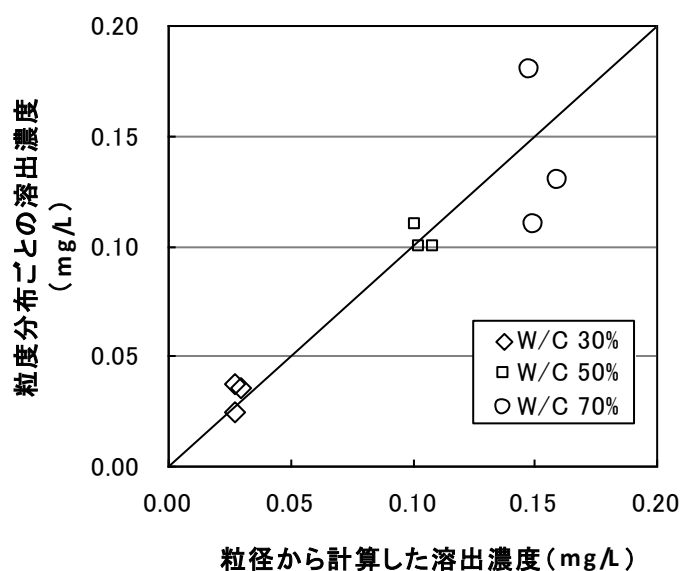


図 4.2-7 粒度分布ごとの溶出濃度と粒度分布から計算した結果の比較

W/C の異なる試料を混合したものの溶出濃度と、上記と同様に粒度分布から計算した溶出濃度の結果の比較は図 4.2-8 のとおりである。この場合も W/C 70%を混合したときのばらつきが大きくなったが、コンクリート種類の異なる試料が混合された場合も、粒度を考慮することにより溶出濃度のおおよその予測はできそうである。

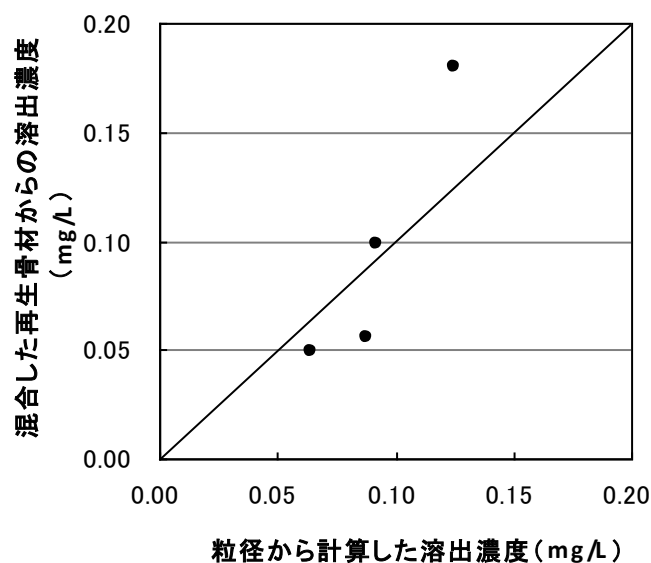


図 4.2-8 W/C の異なる試料を混合したものの溶出濃度と粒度分布から計算した結果の比較

4.2.2 再生路盤材からの溶出に及ぼす粒度の影響

再生路盤材を想定し、W/C 70%のコンクリートを 20mm 以下に破碎した試料を用いて、粒度を変化させた場合の溶出などについて検討した。

(1) 試料の作製

W/C 70%のコンクリートの配合は表 4.2-1 の No.1 と同じである。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、粗骨材最大寸法は 20mm である。

100×80×400mm の供試体を作製し、4 週まで湿布養生した。その後、20mm 以下に破碎した。ふるい分け試験を行い、粒度分布を求めた。粒度分布は図 4.2-9 のとおり、望ましい標準範囲の上限である。

破碎試料は、各粒径に分級して、室内に薄く広げて保管した。所定の材齢時に、試験目的に応じて粒度調整を行い、溶出試験を行なった。

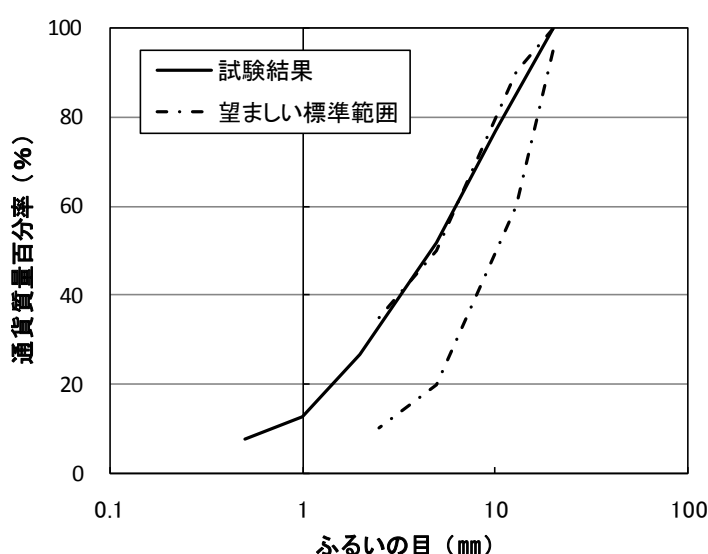


図 4.2-9 再生路盤材の粒度分布

(2) 環告 46 号法と環告 13 号法による溶出の比較

1) 実験方法

まず、環告 46 号法の試料粒度 2-0mm と、環告 46 号法の試料（粒度 5-0mm と、5mm 以上は 5mm 以下に破碎し、5-0.5mm を混合）の粒度の違いが溶出に及ぼす影響について検討した。

次の 2 つのケースについて溶出試験を行なった。

＜ケース 1＞は、最大粒径を変化させた場合であり、20mm 以下、10mm 以下、5mm 以下、2mm 以下、1mm 以下、0.5mm 以下の粒度（順番に試料 1～6 と呼ぶ）の溶出試験を行なった（図 4.2-10）。2mm 以下の試料 4 が環告 46 号の試料に相当する。また、環告 13 号との比較のため、5mm 以下の試料から 0.5mm 以下を取り除いた試料 7 については、コンクリート破碎 4 週後に、試料 3 と併せて試験した。

＜ケース 2＞は、主に環告 13 号に関する検討である。環告 13 号は、「粒径 5mm 以下のものにあつては有姿のまま採取したものとし、それ以外のものにあつては有姿のまま採取し、粉碎した後、粒径が 0.5mm 以上 5mm 以下となるようにしたもの」を試料とすることになっており、0.5mm 以下の扱いがあいまいな表現になって

いる。そこで、図 4. 2-11 のような場合について溶出試験を行なった。まず、5mm 以上(試料 8)を 5mm 以下に破碎し、試料 9 とした。20mm 以下の連続粒度のうちの 5mm 以下(図 4. 2-10 の試料 3)と試料 9 を混合したものを試料 10 とした。試料 9 の 0.5mm 以下を取り除いたものと試料 3 を混合したものを試料 11、さらに試料 3 から 0.5mm を取り除いたものを混合したものを試料 12 とした。環告 13 号を適用する場合、一般には試料 12 の状態が多いようである。

それぞれの混合比率は、20mm 以下の連続粒度の粒度分布に合わせている。例えば、試料 10 に用いた試料 3 と試料 9 の混合比率は、20mm 以下の連続粒度のうちの 5mm 以下の割合(48.0%)と 20～5mm の割合(52.0%)で混合した。

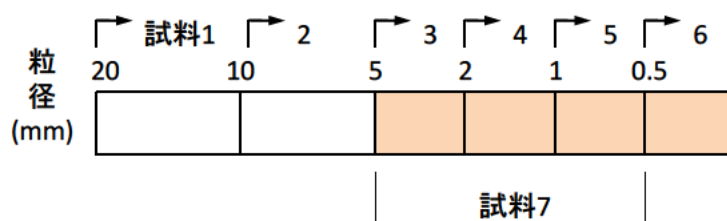


図 4. 2-10 ケース 1 の試料 (試料 1～7)

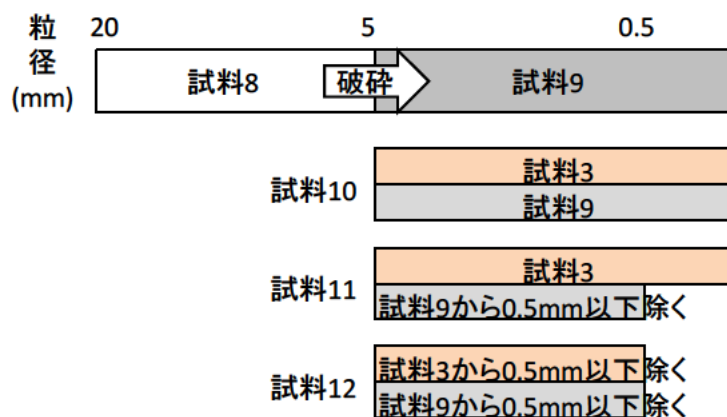


図 4. 2-11 ケース 2 の試料 (試料 8～12)

2) 実験結果

＜ケース 1＞の最大粒径の影響の結果は図 4. 2-12 のとおりである。試料 1 (20mm 以下)、2 (10mm 以下) は粒度が大きいため溶出濃度は低い、試料 3～6 はほぼ 0.1mg/L であった。試料 3 (5mm 以下) と試料 7 (0.5～5mm) は 4 週時の比較になるが、前者が 0.059mg/L に対し後者は 0.050mg/L であり、0.5mm 以下を除くことにより 20%程度溶出濃度は低下した。

＜ケース 2＞の破碎と 0.5mm 以下の影響の結果は図 4. 2-13 のとおりである。20～5mm の試料 8 の結果は、粗骨材が多いため、極めて低い濃度 (0.013mg/L) である。試料 8 を 5mm 以下に破碎した試料 9 は 0.076mg/L となったが、試料 3 の 3/4 程度である。そのため、試料 3 と試料 9 を混合した試料 10 の溶出濃度は 0.084mg/L であり、試料 3 の 84%であった。試料 9 と試料 3 から 0.5mm 以下を除いていった試料 11、

12 は、0.079mg/L、0.057mg/L と、溶出濃度は低下しており、0.5mm 以下が溶出濃度に及ぼす影響は大きい。特に元の試料（試料 3）から 0.5mm を除くと、20～5mm を破碎したものから除くよりも、かなり影響が大きい。

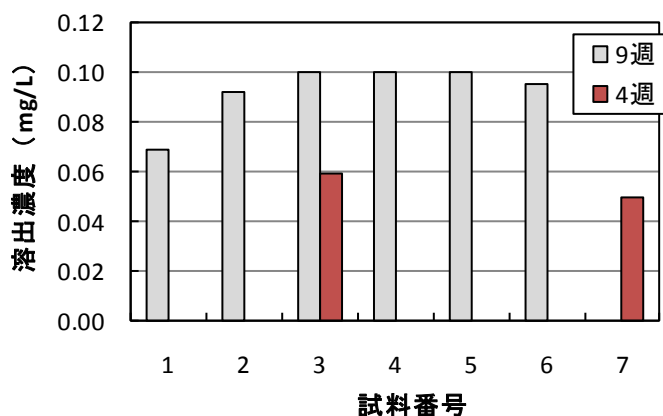


図 4.2-12 ケース 1 の結果

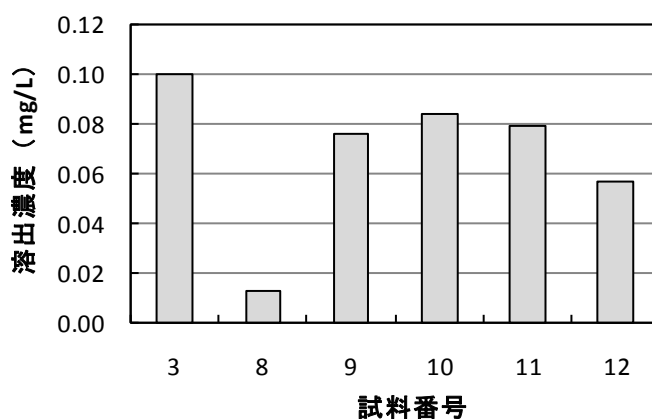


図 4.2-13 ケース 2 の結果

(3) 粒度分布の影響（その 1：連続粒度と粒径別）

1) 実験方法

図 4.2-14 のように最大粒径を 20mm～1mm まで変化させたときの連続粒度の溶出試験と、20～10mm、10～5mm のように各粒径別の溶出試験を行なった。連続粒度は、破碎時の粒度に合わせた。溶出は環告 46 号法に準じて行い、6 価クロム濃度の測定は JIS K 0058 の 65.2 の吸光光度法によった。

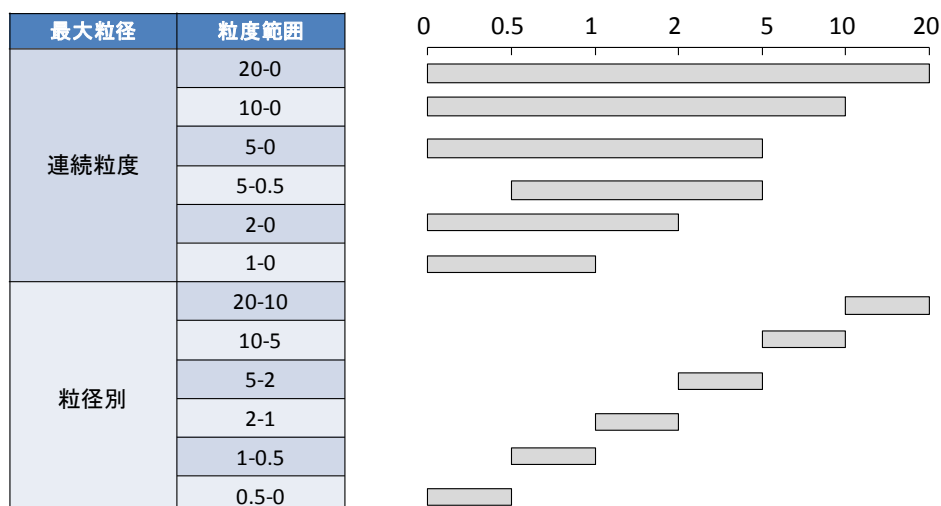


図 4.2-14 連続粒度と粒径別

2) 実験結果

連続粒度の場合と、粒径別の場合の溶出試験結果は図 4.2-15 のとおりである。結果は最大粒径の位置にプロットしている。

0.5mm 以下を除いて、粒径が大きくなるほど溶出濃度は低下している。しかし、連続粒度の低下はわずかなのであるが、粒径別の場合の低下は大きい。粒径が小さいほど溶出濃度が高いことから、連続粒度の場合は、細粒分も含まれているために濃度の低下は小さいものと考えられる。

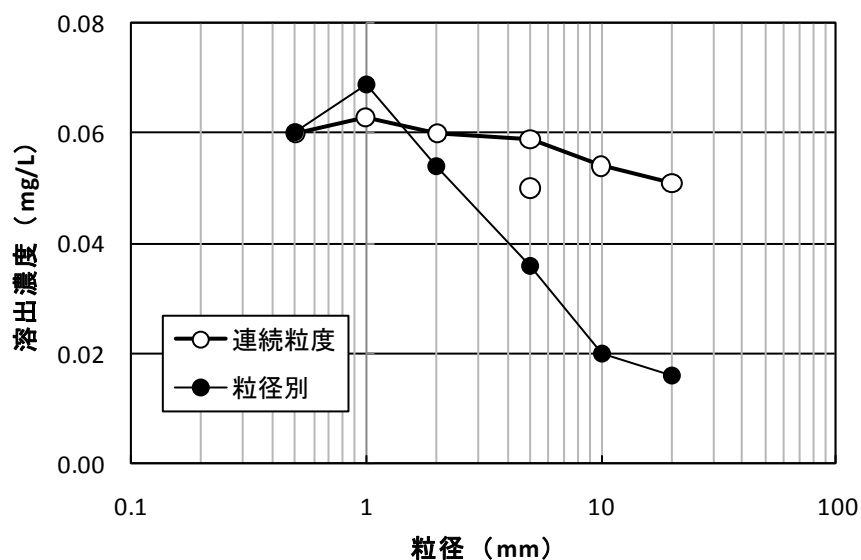


図 4.2-15 連続粒度と粒径別の結果

(4) 粒度分布の影響 (その 2 : 連続粒度と細粒分を除いた粒度)

1) 実験方法

図 4.2-16 のように最大粒径を 20mm～2mm まで変化させたときの連続粒度の溶出試験と、各連続粒度から細粒分を除いていった粒度の溶出試験を行なった。

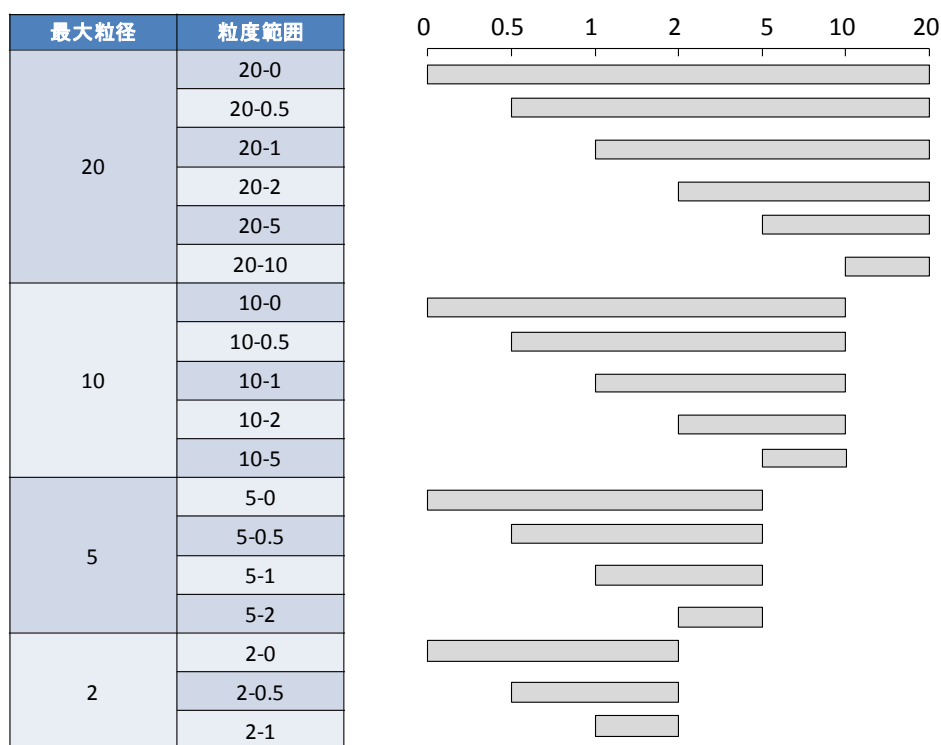


図 4.2-16 連続粒度と細粒分を除いていった粒度

細粒分を除いていった粒度は、例えば、最大粒径 20mm の場合、0.5mm 以下を除いた 20mm～0.5mm の粒度（20-0.5）、1mm を除いた 20mm～1mm の粒度（20-1）のように、順次細粒分を除いていき、最後は単粒度（最大粒径 20mm の場合、20～10mm（20-10））の場合の溶出試験を行なった。(3)のその 1 と同じく、連続粒度は、破碎時の粒度に合わせた。溶出濃度の測定もその 1 と同じく、環告 46 号法に準じ、JIS K 0058 の 65.2 の吸光光度法によった。

2) 実験結果

最大粒径の異なる連続粒度の試料と、それぞれの試料から細粒分を除いていったときの結果が図 4.2-17 である。全粒度分布の溶出に対し、各粒度の溶出の比率を図 4.2-18 に示す。

両図より、取り除く粒径が大きくなるほど濃度は低下しているが、0.5mm 以下を除いた場合がもっとも低下が大きく、取り除く粒径が大きくなるほど低下比率は小さくなる傾向があり、粒径により溶出に及ぼす影響は異なっている。

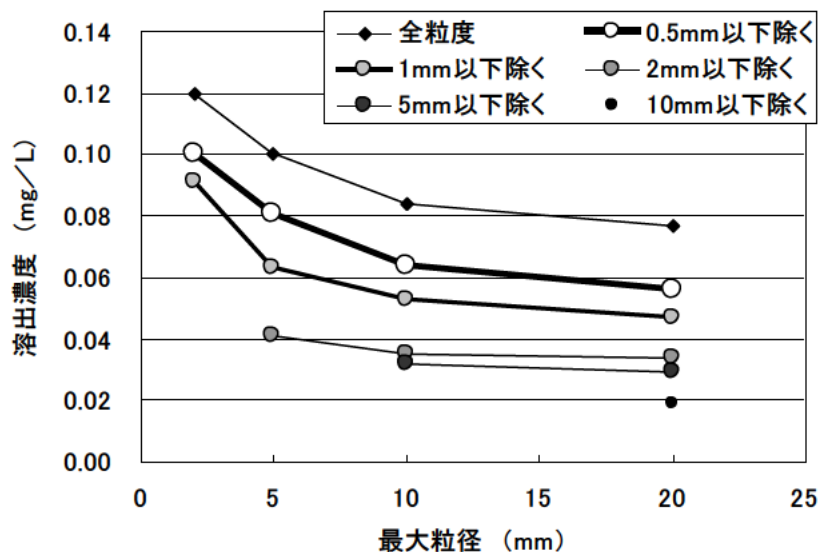


図 4.2-17 粒度の影響

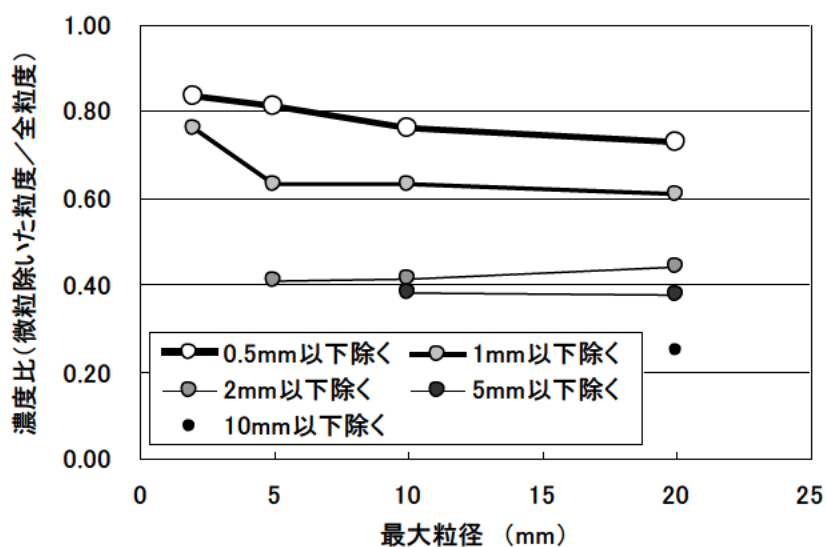


図 4.2-18 全粒度分布に対する各粒度の比率

以上の結果より、各粒径が溶出に及ぼす影響を評価するため、粒径範囲 0.5-0、1-0.5、2-1、5-2、10-5、20-10 を変数 $X_1 \sim X_6$ とし、粒径ごとに溶出に影響する係数 A_n 、 B_n 、 C_n 、 D_n を次の連立方程式(1)から求めた。

20mm 以下の粒度分布	$Y_1 = A_1 \cdot X_1 + A_2 \cdot X_2 + \dots + A_6 \cdot X_6$	} (1)
10mm 以下の粒度分布	$Y_2 = B_1 \cdot X_1 + B_2 \cdot X_2 + \dots + B_5 \cdot X_5$	
5mm 以下の粒度分布	$Y_3 = C_1 \cdot X_1 + C_2 \cdot X_2 + \dots + C_4 \cdot X_4$	
2mm 以下の粒度分布	$Y_4 = D_1 \cdot X_1 + D_2 \cdot X_2 + D_3 \cdot X_3$	

Y_n は溶出濃度、 X_n は各粒径が粒度分布に占める割合、 $A_n \sim D_n$ は溶出に影響する係数である。

計算結果は、表 4.2-3 および図 4.2-19 のとおりである。

図 4.2-19 より、粒度分布が広いほど溶出に影響を及ぼす係数が大きくなっている。すなわち、同じ粒径であっても、最大粒径が異なり、粒度分布が広い場合、セメントペーストの占める比率が高い細粒分の分散がよくなり、細粒分からの溶出の比率が高くなるものと考えられる。5mm 以上の溶出はわずかである。

表 4.2-3 粒径ごとの溶出に影響する係数

粒度範囲 (mm)	X1	X2	X3	X4	X5	X6
	0.5~0	0.5~1	1~2	2~5	5~10	10~20
20 以下	0.332	0.207	0.117	0.043	0.038	0.019
10 以下	0.266	0.200	0.119	0.038	0.032	
5 以下	0.211	0.216	0.104	0.041		
2 以下	0.170	0.124	0.091			

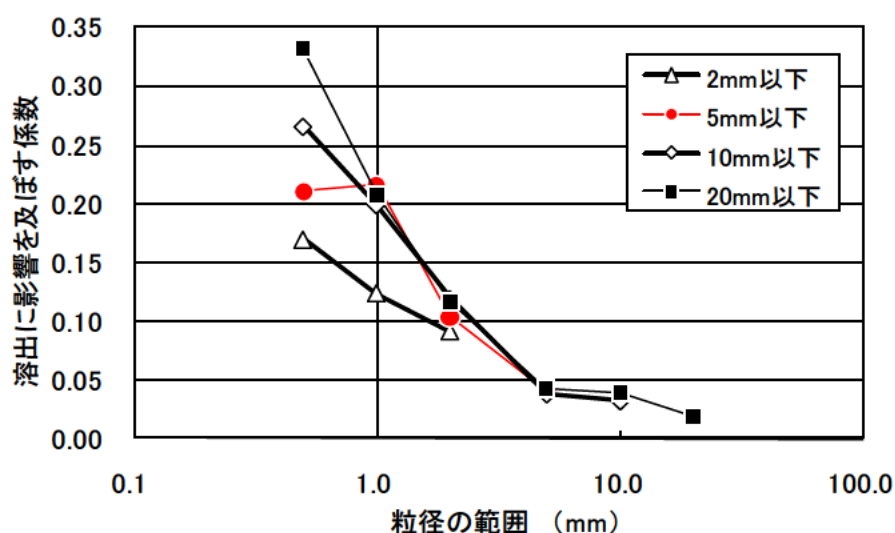


図 4.2-19 粒径ごとの溶出に影響する係数

(5) タンクリーチング試験

1) 試験方法

長期の溶出特性との関係を把握するためにタンクリーチング試験を行なった。試験した粒度と、試験回数（溶媒の交換回数）は表 4.2-4 のとおりである。

表 4. 2-4 TL 法による溶出試験に用いた粒度分布と試験回数

試験材齢	粒度範囲 (mm)	溶媒の 交換回数
4 週	2-0	4 回
	5-0	
	10-0	
	20-0	
6 箇月	2-0	10 回
1 年	2-0	5 回
	5-0	

試験した試料の粒度は、破碎後 4 週時は、2mm 以下 (2-0)、5mm 以下 (5-0)、10mm 以下 (10-0)、20mm 以下 (20-0) の 4 種類である。破碎後 6 ヶ月は 2mm 以下 (2-0) のみ、1 年後は、2mm 以下 (2-0)、5mm 以下 (5-0) の 2 種類の試験を行なった。

試験方法は、土木学会規準 JSCE-G 575 のタンクリーチング (TL) 法に準じて、溶媒の交換を 24 時間ごとに行なった。ただし、試験回数 (溶媒の交換) は、4 週は 4 回に対し、6 ヶ月後は 10 回、1 年後は 5 回の繰返しを行なった。

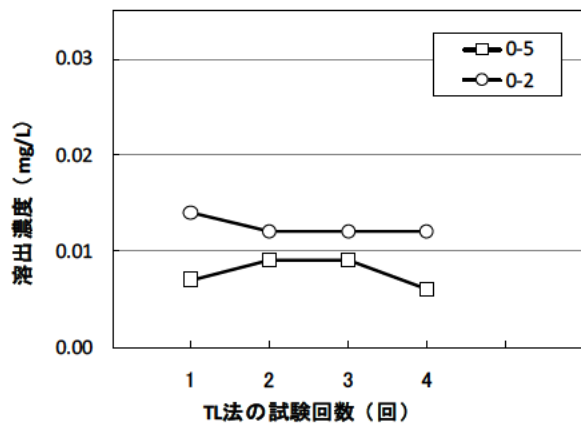
2) 試験結果

TL 法の試験結果は図 4. 2-20～4. 2-22 のとおりである。各図は、(a) 図と (b) 図の 2 図あり、(a) 図は溶媒交換回数ごとの溶出濃度であり、(b) 図は各回の溶媒交換時の溶出濃度から溶出量を算出し、累積した結果である。また、(b) 図には、環告 46 号に準じた溶出試験結果から溶出量を算出した結果も示している。

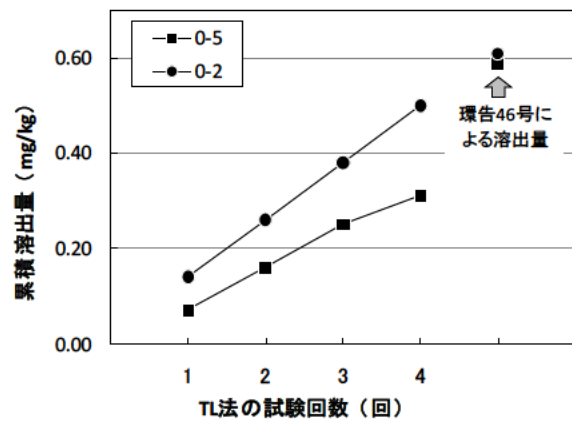
図 4. 2-20 に粒度範囲 10-0 と 20-0 の結果がないのは、濃度が測定器の測定限界以下であったためである。

各 (a) 図の各回の溶出試験結果は、通常、1 回目の溶出濃度が高く、しだいに低下するといわれているが、今回の結果は必ずしもそのような結果にはなっておらず、6 ヶ月後、1 年後の 2-0 の結果は 4 回目が最大になっている。図 4. 2-21 の 10 回繰返しの結果は、4 回目のピークの後も濃度は 0.02mg/L 程度と低いものの、溶出が続いており、水に常に接している厳しい条件の下では溶出が長期間継続することが懸念される。

各 (b) 図の溶出量の累積結果は、溶出の継続に伴い、溶出量も増加している。環告 46 号法に準じた溶出試験結果から算出した溶出量は、いずれの結果も TL 法の 4～5 回に相当していた。

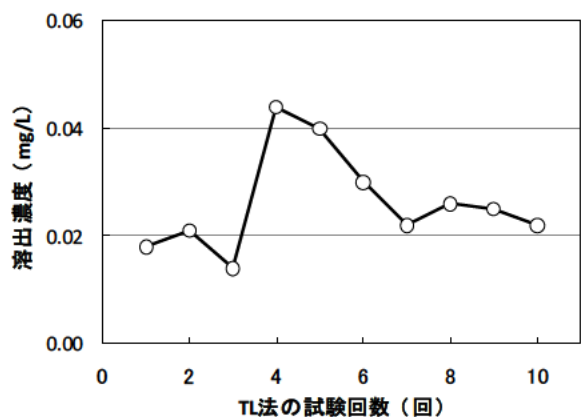


(a) TL 法による溶出濃度

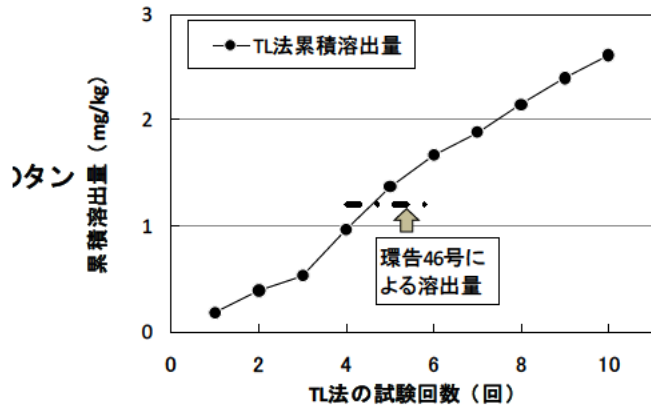


(b) 累積溶出量

図 4.2-20 破碎4週後のタンクリーチング試験結果

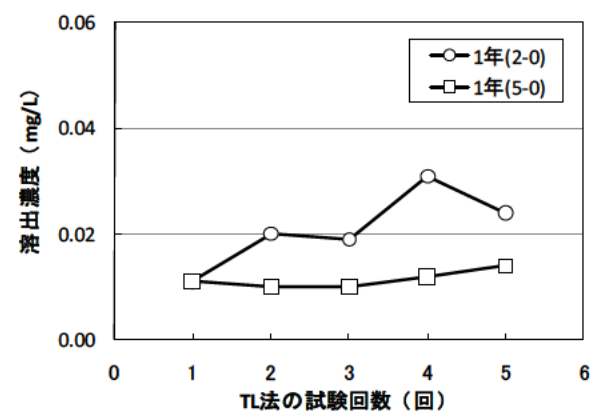


(a) TL 法による溶出濃度

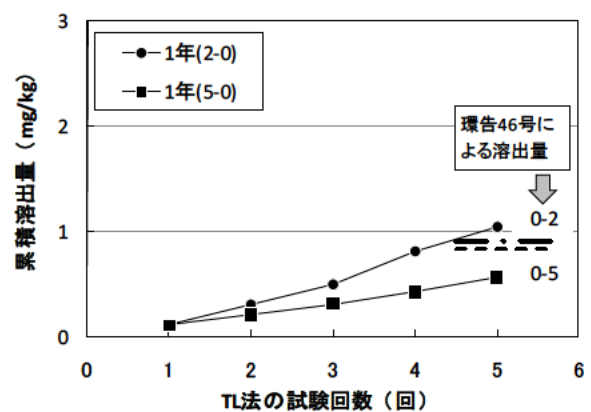


(b) 累積溶出量

図 4.2-21 破碎6箇月後のタンクリーチング試験結果



(a) TL 法による溶出濃度



(b) 累積溶出量

図 4.2-22 破碎1年後のタンクリーチング試験結果

4.3 カラム溶出試験方法の検討

再生材は、上下水道管の埋戻し材として使用されることが多く、再生クラッシュラン（RC40）は主に下層路盤材として使われている。いずれも土壌に直接接するため、再生材に含まれる有害物質はダイレクトに浸透することになる。このため、フィールドに近い環境で溶出特性を再現し、有害物の溶出挙動を把握することが重要である。そこで、本節では大型カラム試験を行った。

4.3.1 実験方法

(1) 試料の作製

コンクリート再生材は通常の再生路盤材よりも比表面積が大きく、溶出しやすいと考えられる 10mm 以下のものを用いた。なお環境庁告示第 46 号法試験における再生材からの 6 価クロム溶出量は 0.006mg/L であった。また、雨水の代替となる溶媒は水素イオン濃度指数が 5.8 以上 6.3 以下である純水を用いた。

試料をフィールドと想定した直径 15cm 高さ 50cm のカラムに、高さ 30cm となるように 3 層 5 回ずつ、軸付き有孔板(5kg)で締め固めた。その後、試料層の上に軸付き有孔板をセットし、試料を拘束した。なお、水漏れを防ぐために蛇口の底辺部には不透水膜をはり、蛇口の底辺から 2cm 以上 3cm 以下によく洗った粒径 5mm 以上 10mm 以下の礫で層を作り、試料と礫の境にフィルターを挟んだものをサンプルとした。試験装置の外観を図 4.3-1 に示す。

(2) 溶出試験

カラム溶出試験は、カラムを水平に保ち、軸付き有孔板の中央部に 25ml/min の割合で溶媒を連続的に流していった。カラム下部から溶出した 180ml を降水量 2 日分として採取した。これはわが国の年間降水量を 1800mm/年と想定したことによる。本試験は、降水量 30 日に相当する溶出液を採取できるまで行った。

さらに、連続的降雨のみならず、間断による乾燥の影響をみるために、30 日分の溶出試験後、約 2 カ月の乾燥期間を置き、同じ試料を用いて再度 30 日分の降雨量相当の溶出試験を行った。

回収した溶出液から ICP 発光分析法(JIS K 0102 65.2.4)により 6 価クロム濃度を測定した。



図 4.3-1 試験装置の外観

4.3.2 実験結果および考察

再生材からの6価クロム溶出量の推移を図4.3-2に示す。初期(2日)分におけるベースの6価クロム溶出量は0.28mg/Lとなり、土壤環境基準値(0.05 mg/L)を大きく上回る結果である。別途実施した環境庁告示第46号法試験における再生材からの6価クロム溶出量は0.006mg/Lであり、これをはるかに超える溶出量であった。したがって、工事現場においても施工直後には高濃度の有害物が溶出すると考えられる。その後、徐々に溶出量の濃度は低くなり、約30日分の降雨があると土壤環境基準値を下回る結果となった。

図4.3-3は30日分の溶出試験後、約2カ月の乾燥期間を置き同じ試料を用いて再度30日分の降雨量、すなわち60日分の6価クロム溶出量の推移を示したものである。最初の30日分連続透水では、一時環境基準を下回ったものの、乾燥後では再び溶出液の6価クロム濃度が増加していることが分かる。これは再生材の内部に含まれる6価クロムが乾燥期間中に表層部に移動したことによると考えられる。すなわち、連続浸透により再生材の表層部の6価クロムが溶出し、内部との濃度差が生じたものの、乾燥期間中に内部の6価クロムが拡散された結果、連続浸透(30日)終了時の表層部分の6価クロム濃度に比べ高くなったと考えられる。

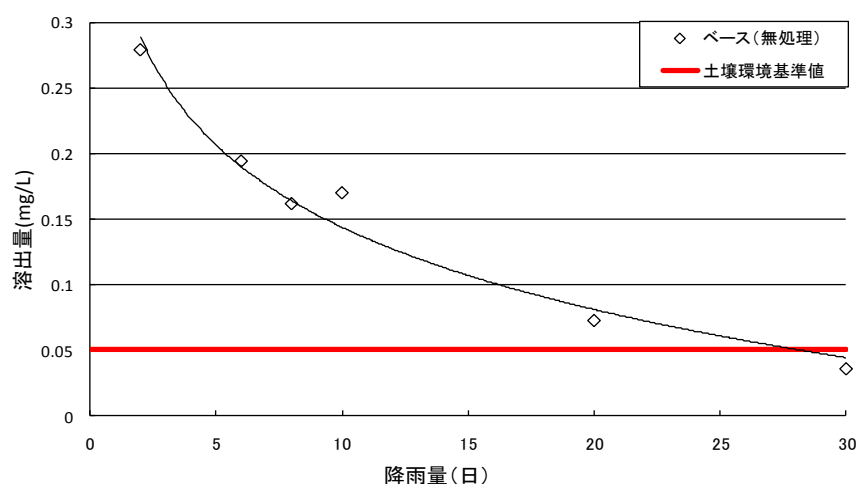


図 4.3-2 再生材からの6価クロム溶出量の推移(30日間)

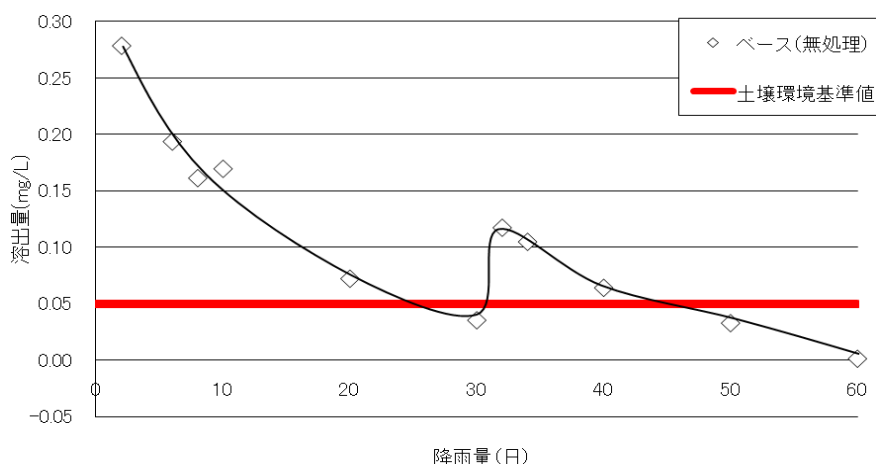


図 4.3-3 再生材からの6価クロム溶出量の推移(60日間)

4.4 簡易試験方法の検討

4.4.1 簡易試験方法

簡易試験は、200mL サンプル瓶の中に、サンプル 15g と純水 60mL を入れて行なった。これまでの検討結果を参考にして検液の濃度を高くしている。試験は、1 つのサンプルに対し 1～3 回行なった。

溶出の手順は、次のとおりである¹⁾。

- 1) サンプル瓶を手で激しく上下に 5 分間振る。
- 2) 固液が分離するように静置する。
- 3) 上澄みをシリンジで吸引する。
- 4) シリンジの先端に孔径 0.45 μ m メンブランフィルターをセットしたろ過器を取り付ける。
- 5) シリンジを押してろ過することによって、ろ液を作製する。

溶出濃度は表 4.4-1 に示すように、ジフェニルカルバジド系の試薬を用い、簡易な分光光度計を利用して溶液の濃度を測定するタイプ（分析 1 および 2）、色見本による目視（分析 3）の比較的安価なものを 3 種類使用した。分析番号が大きくなるほど簡易な方法となっている。

表 4.4-1 6 価クロム濃度の簡易試験に用いる試薬と分析器

	試薬	分析器
分析 1	ジフェニルカルバジド系, pH 緩衝剤入り	分光光度計 0.02mg/L 以上の Cr6+ が測定可能
分析 2		携帯型の分光光度計 0.05mg/L 以上の Cr6+ が測定可能
分析 3		色見本と目視で比較し判定 0.05mg/L 以上, 0.05mg/L きざみ

4.4.2 実験項目

簡易試験は、4.2 の判定試験の検討で行なった項目すべてについて実施した。

4.4.3 実験結果

(1) 各種特性実験

1) 実験方法

4.2.1 で行なった実験である、W/C 30、50、70% のモルタル、コンクリートを 2mm 以下に破碎した試料について、材齢を変化させ、表 4.4-1 の 3 種類の簡易試験を行なった。その結果と、JIS K 0058 の 65.2 の吸光光度法と比較した。

2) 実験結果

簡易試験方法（分析 1～3）による溶出濃度の試験結果と、環告 46 号法の結果の比較は、図 4.4-1～4.4-2 のとおりである。斜めの線は等値線、縦と横の一点鎖線は環境基準（0.05mg/L）を示している。

分析 1 は、図 4.4-1 のとおり環告 46 号法よりもわずかに大きく測定される傾向があるものの、ほかの 2 方法よりも高い相関関係を有している。

環境基準に対する判定の観点からみると、右上の第一象限は環境基準を上回っており、分析 1 と環告 46 号法の結果は「不合格」で一致、左下の第三象限は「合格」で一致していることを示している。左上の第二象限は、環告 46 号法では合格にもかかわらず、分析 1 では不合格という判定となっており、「安全側の誤判定」といえる。右下の第四象限は、環告 46 号法では不合格にもかかわらず、分析 1 では合格という判定になり、「危険側の誤判定」となる。

各象限の測定数は表 4.4-2 のとおりとなっている。太線によって各象限が区切られている。第一および第二象限の上段は 0.05mg/L を超える場合は不合格、第三および第四象限の 0.05mg/L 以下は合格となる測定数を示している。

分析 1 の場合、測定数 40 に対して、環告 46 号法と一致して簡易法も合格となる測定数は 11、不合格 26、安全側の誤判定 3、危険側の判定 0であることを示している。

分析 2、分析 3 の結果は、図 4.4-2 と 4.4-3 のとおりである。ただし、両図の 0.05mg/L 未満のデータは、測定できる性能を有していないため、0.03mg/L に示している。図の見方は図 4.4-1 と同様であり、分析 1 よりもばらつきが大きく、しかも環告 46 号法の結果よりもかなり大きくなる傾向がある。判定結果は表 4.4-2 のとおり、分析 1 の場合と比較すると、合格、不合格の一致する数が減り、安全側の誤判定が増えている。さらには、危険側の誤判定が、分析 2 は 2 つ、分析 3 は 4 つ生じており、分析番号順（より簡易になるほど）に判定精度は低下している。

以上の結果より、簡易試験は、分析 1 の方法が適用できる可能性が高い。

表 4.4-2 環告 46 号法と簡易試験方法の判定結果の比較

環境基準(環告 46 号法)		0.05mg/L $\geq$			0.05mg/L $<$		
簡易試験方法		分析 1	分析 2	分析 3	分析 1	分析 2	分析 3
簡易法による判定	0.05mg/L $<$	3	7	6	26	24	22
	0.05mg/L $\geq$	11	7	8	0	2	4

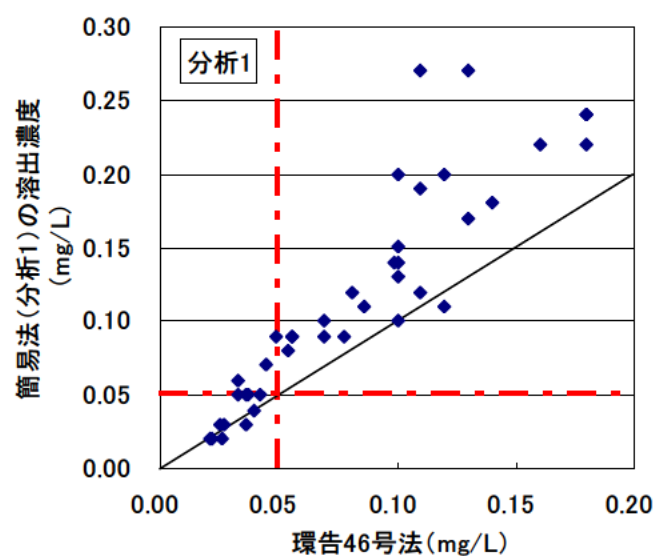


図 4. 4-1 簡易試験（分析 1）の結果

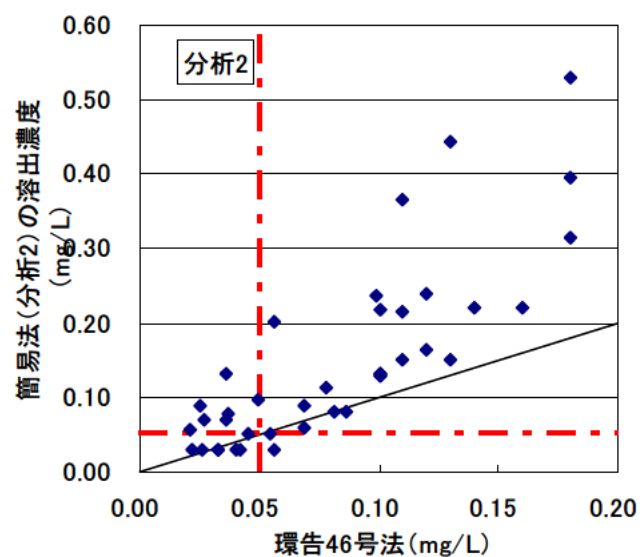


図 4. 4-2 簡易試験（分析 2）の結果

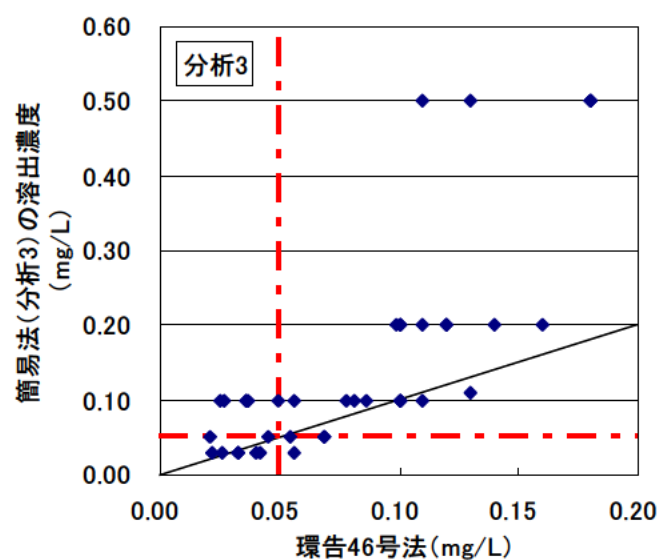


図 4. 4-3 簡易試験（分析 3）の結果

(2) 粒度分布（その1：連続粒度と粒径別）

1) 実験方法

4.2.2の(2)で用いた最大粒径20mm以下の試料の各種粒度について、上記(1)と同様に、表4.4-1の3種類の簡易試験を行い、吸光光度法の結果と比較した。

なお、3種類の簡易試験のうち、分析2と3は、上記(1)のように分析1に比べて測定精度に問題があること、判定基準である0.05mg/Lからしか測定できないことから、分析2と3の結果は省略する。

分析1は、(1)と同じ分析器に加え、小型の2種類を用いた。前者には(大)、後者には(小)を付けて区別する。

2) 実験結果

分析1(大)と分析1(小)の測定結果と、吸光光度法の比較を図4.4-4と4.4-5に示す。簡易試験結果の一部は小さく測定されている場合もあるが、その部分を除くと上記(1)と同様に、わずかに大きく測定される傾向ある。

分析1(大)と分析1(小)の結果は、ほぼ同じであった。

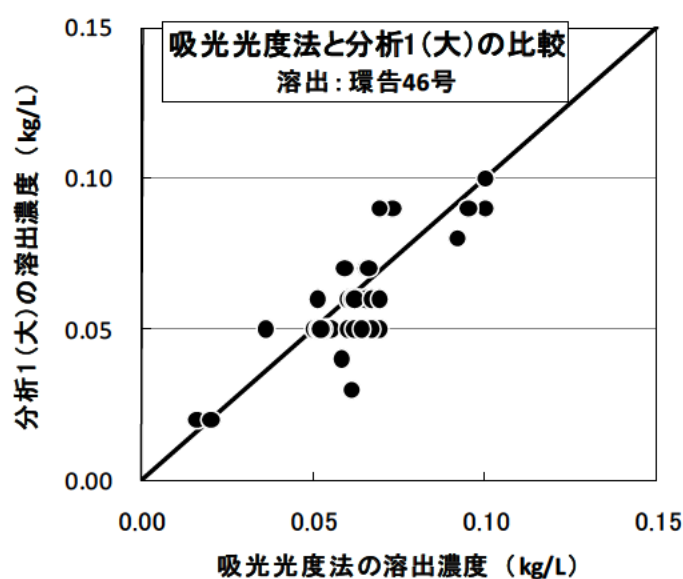


図4.4-4 分析1(大)の結果

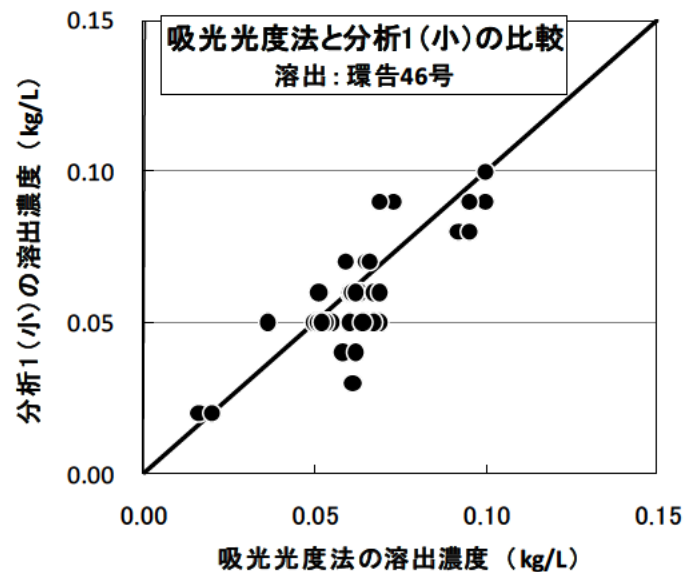


図 4.4-5 分析 1 (小) の結果

(3) 粒度分布 (その 2 : 連続粒度と細粒分を除いた粒度)

1) 実験方法

4.2.2 で用いた最大粒径 20mm 以下の試料の各種粒度について、上記(2)と同様に、3 種類の簡易試験を行なったが、分析 2 と 3 の結果は省略する。分析 1 (大) と分析 1 (小) の測定結果と、吸光光度法の結果を比較した。

上記(1)と(2)は、簡易試験の溶出を 4.4.1 の方法で行い、比較に用いたものの溶出は環告 46 号法で行なっており、溶出方法が異なっているため、分析器による直接的な比較にはなっていなかった。そこで、環告 46 号による溶出についても分析 1 (大) と分析 1 (小) による測定を行い、吸光光度法と比較した。

2) 実験結果

a. 溶出方法、測定器とも異なる場合

上記(1)と(2)と同様に、分析 1 の測定に用いた溶出は簡易法、吸光光度法の場合の溶出を環告 46 号とした場合の濃度の測定結果を比較すると、図 4.4-6 および 4.4-7 のとおりである。

簡易法による溶出と分析 1 による濃度測定結果と、環告 46 号による溶出と吸光光度法による濃度測定結果を比較した結果を、上記(1)と(2)と同様に、簡易法のほうがわずかに濃度が大きく測定される傾向にある。

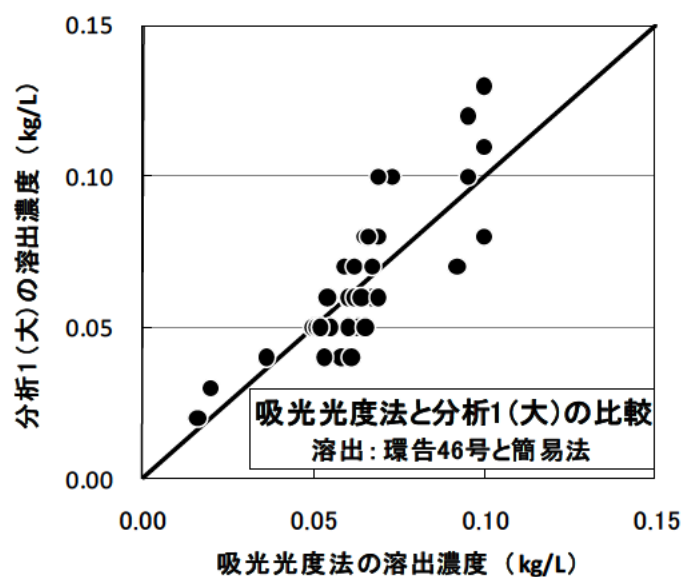


図 4.4-6 溶出：簡易法、測定：分析 1（大）と溶出：環告 46 号、測定：吸光光度法の比較

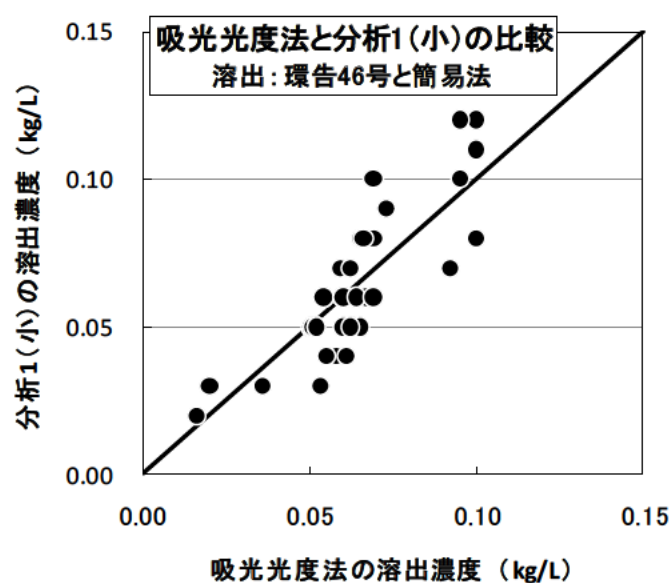


図 4.4-7 溶出：簡易法、測定：分析 1（小）と溶出：環告 46 号、測定：吸光光度法の比較

b. 環告 46 号による溶出で、測定器が異なる場合

同じ溶出方法（環告 46 号）により溶出した溶液の濃度を、分析 1（大）、（小）と吸光光度法で測定した結果の比較は、図 4.4-8 および 4.4-9 のとおりである。

分析 1（大）、（小）とも、ばらつきはやや大きいものの、吸光光度法とほぼ同じ測定結果になっている。

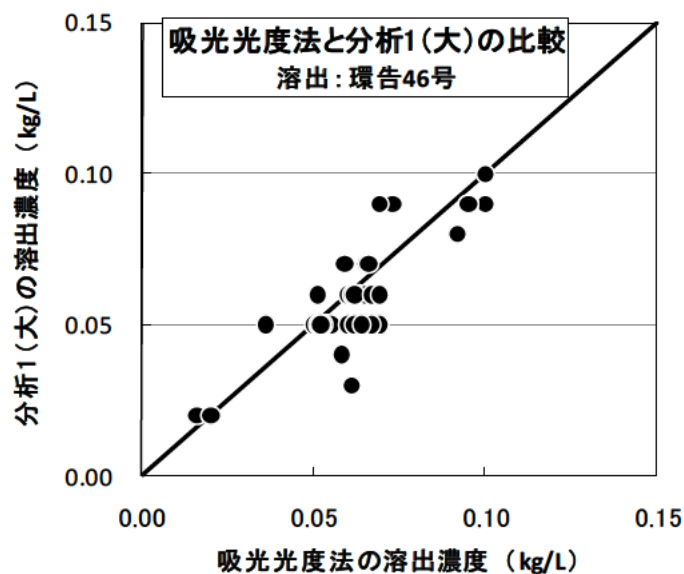


図 4.4-8 環告 46 号による溶出の場合の分析 1 (大) と吸光光度法による測定結果の比較

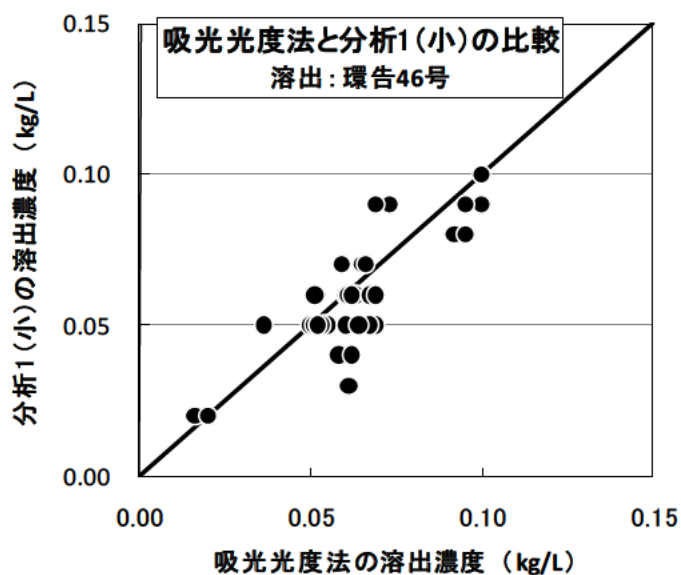


図 4.4-9 環告 46 号による溶出の場合の分析 1 (小) と吸光光度法による測定結果の比較

c. 分析 1 の (大) と (小) の比較

溶出方法を環告 46 号とした場合の分析 1 (大) と (小) の濃度測定結果の比較を図 4.4-10、簡易法の場合を図 4.4-11 に示す。

両者の測定結果はよく一致しており、(大) と (小) どちらの測定器を用いても差し支えない。

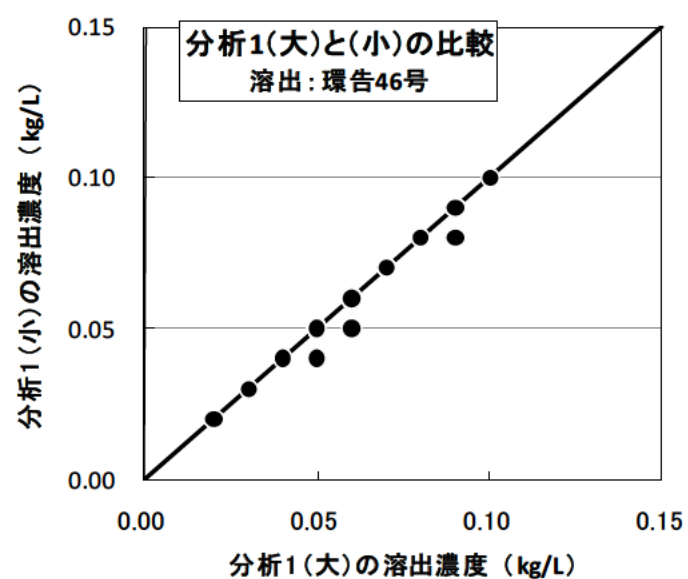


図 4. 4-10 環告 46 号による溶出の場合の分析 1 (大) と (小) による測定結果の比較

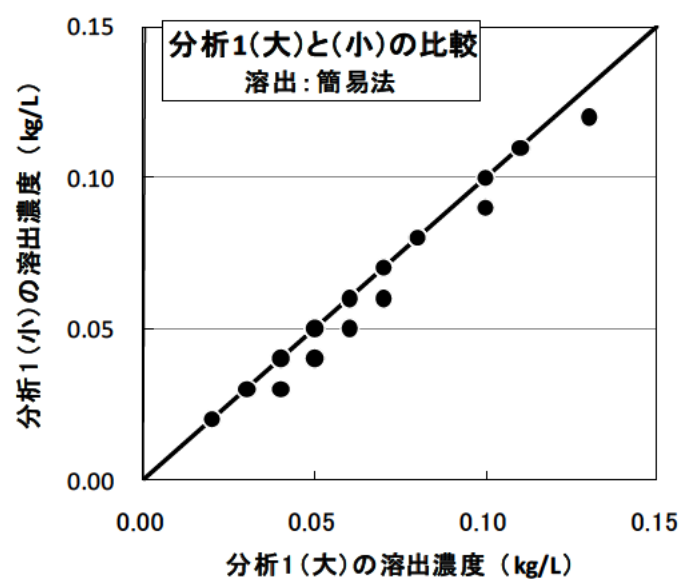


図 4. 4-11 簡易法による溶出の場合の分析 1 (大) と (小) による測定結果の比較

5. 鉄鋼スラグによる溶出抑制に関する検討

5.1 還元力による抑制のメカニズム

5.1.1 鉄鋼スラグの溶出抑制メカニズム

6 価クロムの溶出を抑制する方法としては、クロムを完全に系外に除去する方法、一般的な環境で安定かつ溶出性の低い3 価に還元する方法、およびその場で固定する方法がある。コンクリート再生材においては、基本的には硬化しているセメント水和物内に固定されているため完全な除去は現実的には困難であり、4 章で検討したとおり溶出量が微量であることを考えると、3 価に還元するか、その場で固定する方法が適していると考えられる。

図5.1- 1 にクロムの酸化還元電位図を示す¹⁾。図中には、一般的な水環境の条件も併せて示している。6 価クロムは化学的には酸化剤として使用されている材料であり、還元性の物質が共存すれば3 価となり、そこで安定となる。溶液中に存在する6 価クロムを還元する材料としては、硫酸第一鉄を用いる方法²⁾ ³⁾、硫黄系還元物質を用いる方法⁴⁾ ⁵⁾ ⁶⁾、鉄粉を用いる方法⁷⁾ ⁸⁾などが知られている。

還元ではなく、固定化することによって溶出を抑制する方法としては、カルシウムアルミネートを用いる方法⁹⁾ ¹⁰⁾、キレート剤を使用する方法¹¹⁾ ¹²⁾などがある。ただし、均質に反応させるための分散性やコストなどに課題がある。

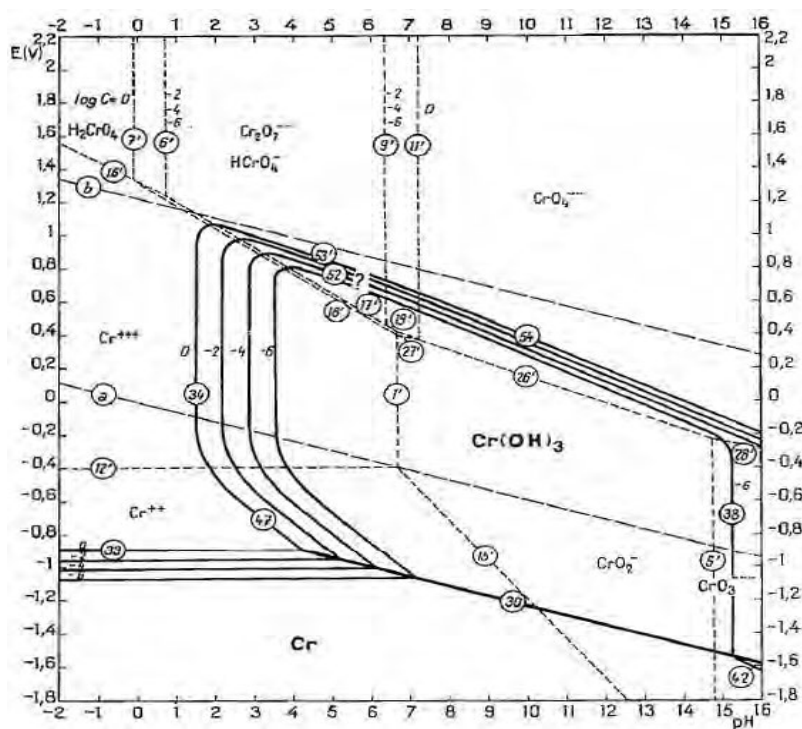


図5.1- 1 クロムの酸化還元電位

再生材の場合、構造内に閉じ込められており、そこから溶出する6 価クロムを還元する必要がある、液液反応に比べると長期的な溶出抑制効果が求められる。再生材からの6 価クロム溶出は、リスクはあるものの大半は環境基準値を満足し¹³⁾、超えた場合でも微量にすぎないことから、還元剤に相当する材料も過度の特

性は必要にはならない。むしろ強力な還元剤を適用した場合、余剰の還元剤による 2 次的な環境影響を及ぼす可能性がある。また、再生材の性質上、経済的な処理方法も求められる。これらを考えると還元用の薬品類は十分留意して使用する必要があり、安価でかつ比較的長期に還元性能を発揮する材料が求められる。

低酸化度の硫黄系イオンや 0～+2 価の鉄を含有する材料として、鉄鋼スラグがある。鉄鋼スラグの生成・製造プロセスを図 5.1-2 に示す¹⁴⁾。鉄鋼スラグは、鉄鋼石や石炭から銑鉄をつくる際に発生する高炉スラグと、銑鉄から鋼を造り込む際に発生する製鋼スラグとがある。低酸化度の硫黄系イオンが含まれるスラグとしては、高炉スラグと精錬の 2 次精錬や予備処理過程で発生する製鋼スラグの 1 種の脱硫スラグとがあり、鉄を含有するスラグとして、転炉系スラグや電気炉系スラグがある。

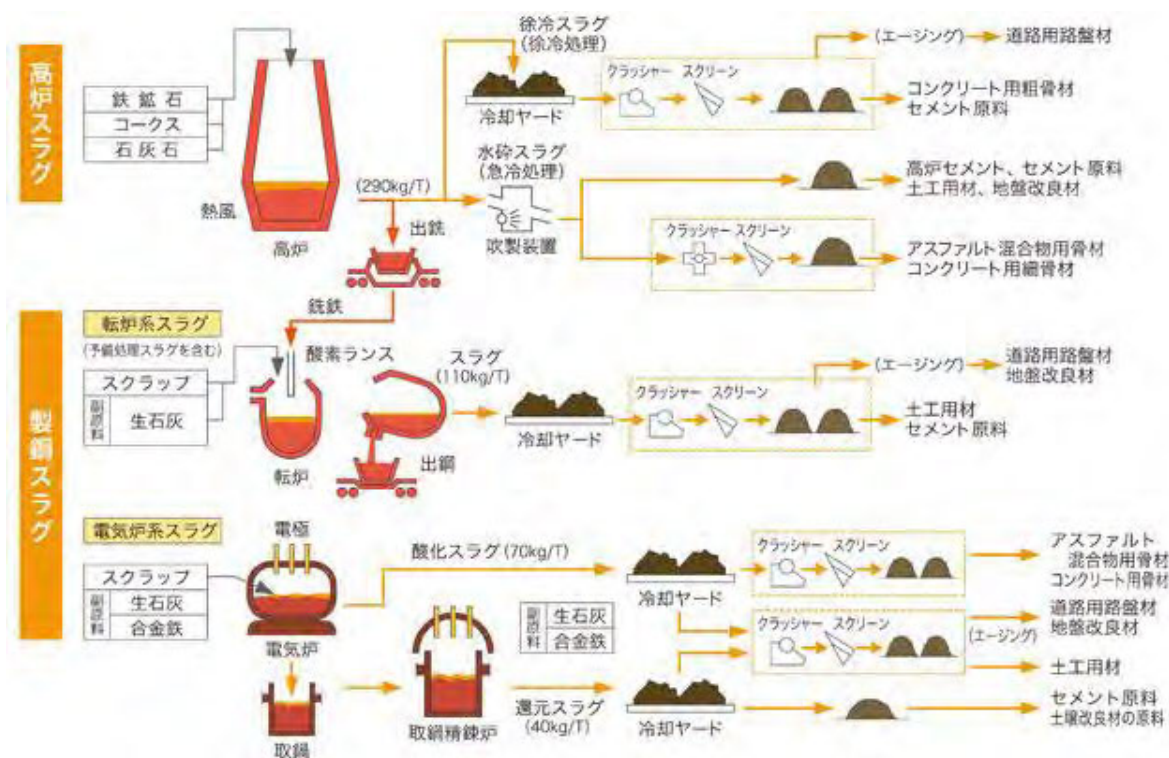


図 5.1-2 鉄鋼スラグの生成・製造プロセス

高炉プロセスにおいては、鉄鋼石、石炭（コークス）、石灰などから銑鉄を作るが、鉄鋼石の脈石分や石灰等の複合酸化物である高炉スラグも同時に発生する。高炉内では、S は酸素と置換して溶融したスラグの組織中に存在しており、還元雰囲気であるため、0～2 価の状態でも保持されたまま、内部に取り込まれていると考えられている¹⁵⁾。硫黄の電位-pH 図を図 5.1-3 に示すが¹⁾、 SO_4^{2-} （+6 価）は通常の中性域から再生材の特性である弱アルカリ域まで最も安定な形態となるため、 SO_4^{2-} に変化する方向へ反応が動きやすい。特に、0～2 価の S 形態から SO_4^{2-} にシフトする途中のチオ硫酸（ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ）や亜硫酸イオン（ SO_3^{2-} ）は、一般的にも還元能力がある薬剤として知られており、高い還元能力があることが示唆される。

高炉スラグは、ヤードに放流をするなどして、ゆっくりと冷却して製造される高炉徐冷スラグと、溶融状態のスラグに水を当てて急冷することによって製造される高炉水砕スラグがある¹⁴⁾。前者は結晶質、後者はガラス質である。高炉徐冷スラグは、「鉄鋼スラグ路盤材」として JIS が制定されていることからわかる。

ように、土工用材料として十分な特性を有している。その一方で、高炉徐冷スラグを単体で路盤材に使用する場合、6 ヶ月程度のエージングを施すのが一般的である。これは、エージングが不十分なスラグに水が接触した場合、水が黄色くなる「黄水」現象が見られるためであるが¹⁶⁾、これはスラグから溶出する微量硫黄による影響であるといわれており、エージングをする前の高炉徐冷スラグには還元能力があることを示している。この特性を利用して、高炉徐冷スラグを利用した還元処理方法が開発されている¹⁷⁾。一方、水砕スラグはコンクリート細骨材や高炉セメントや固化体等の原料となる高炉スラグ微粉末として利用されている。

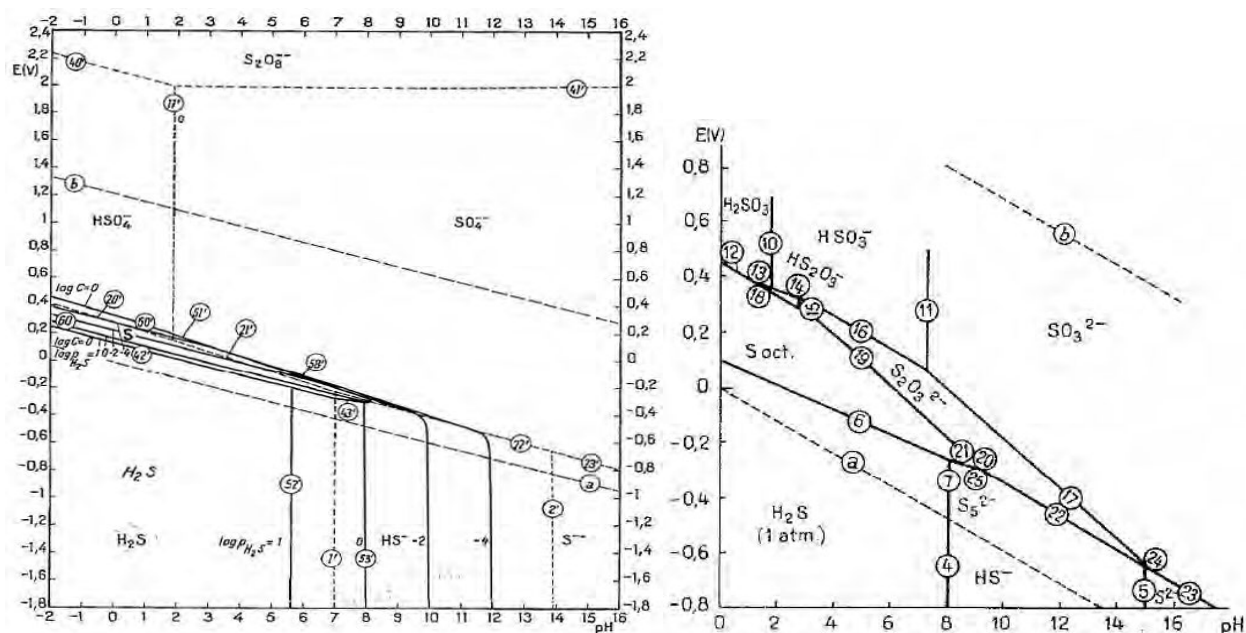


図 5.1-3 硫黄の電位 pH 図

もう一つの硫黄系還元性能を持つ材料としては、脱硫スラグがある。このスラグは、溶銑もしくは溶鋼に含まれる硫黄分を、溶鉄に石灰などを吹き込んで、CaS などの形態で分離されたものであり、低価数の S 分を含んでいる。ただし、高炉徐冷スラグが路盤材規格に相当する土木材料特性を有しているのに対し、脱硫スラグは一般的に粉状の形態を持つため、道路用材料にはほとんど使用されていない。また、脱硫スラグは、様々な用途に応じた鋼をつくるため S 量などの変動が大きいこと、過剰な消石灰を含有し、アルカリ度が徐冷スラグに比べて高いこと、なども考慮する必要がある。

鉄系の還元能力を期待する場合、鉄粉 (0 価) による反応と、2 価鉄 (Fe^{2+}) が 3 価鉄になるときの反応を活用する方法がある。製鋼系スラグの場合、精錬の際にスラグに取り込まれる金属鉄が含まれており、また、酸化鉄としてスラグ中に閉じこめられる高温環境では 2 価鉄が熱力学的に安定なため、 FeO と Fe_2O_3 が混在している状態で固定されている。常温での電位-pH 図を図 5.1-4 に示すが、通常環境では 3 価が安定のため、3 価へのシフトがおり、還元反応を起こすことが期待される。上市している還元材としては、硫酸第一鉄と鉄粉が挙げられるが、硫酸第一鉄を用いる場合には、速攻性が高いものの効果がすぐになくなってしまいうという短所がある。鉄粉の場合には、硫酸第一鉄に比べて長期的な還元効果が期待できるものの、実際には、均質混合が難しく、地盤などに利用される場合にはスラリー状にして混合するなど、安定した還

元能力の発現には技術的に留意すべき点がある。再生材は土壌に比べて粗い粒度分布をもった材料であるため、鉄粉を安定的に反応させることが可能かを十分に検証する必要がある。

以上のように、硫黄分あるいは鉄分を含有している鉄鋼スラグや電気炉スラグに代表される産業からの副産物の特性を活用することによって、ごく微量に6価クロムが溶出する可能性がある再生材を、比較的安価で、より安全に利用できる可能性がある。特に、鉄鋼系スラグは過去の道路用材料としての利用実績もあり、還元能力が確認されれば構造材料としての特性からも有効な補助材となりうる。

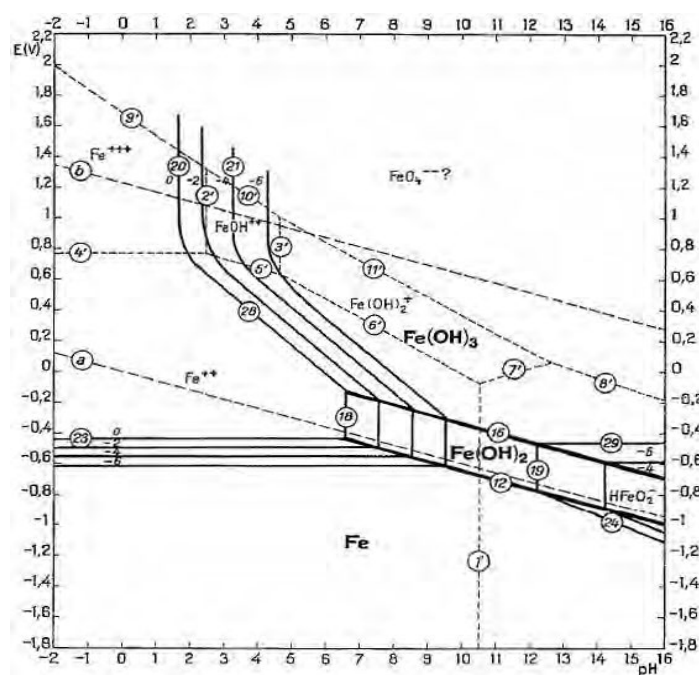


図 5.1- 4 鉄の電位 pH 図

5.1.2 各種スラグの溶出抑制確認実験

還元効果の高いスラグを一次選定するため、6 価クロム試薬に対する還元能力を調査した。供試材として、高炉徐冷スラグ、転炉スラグ、電気炉系スラグ（3 種類）を用いた。各スラグの化学組成を表 5.1- 1 に、X 線による鉱物組成の評価を図 5.1- 5～8 に示す。高炉徐冷スラグは硫黄系、その他は鉄系の還元能力が期待される。鉄系のうち、転炉スラグについては 2 価鉄の比率が電気炉系スラグに比べて高く、また塩基度（CaO/SiO₂ 比）もこれらのスラグで異なる。

表 5.1- 1 試験に供したスラグの組成

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	T.Fe	M.Fe	FeO	S
高炉スラグ	41.0	34.2	14.8	7.2	0.4	0.03	0.6	0.2	—	0.60
転炉スラグ	42.9	11.2	2.0	2.9	1.5	2.50	17.0	4.1	7.3	0.07
電気炉1	4.7	17.2	37.0	4.9	13.0	0.01	12.5	1.0	13.5	0.01
電気炉2	9.8	20.5	22.9	6.1	9.3	0.03	20.5	0.6	1.0	0.03
電気炉(非鉄)	29.9	24.5	18.7	5.9	3.8	0.06	8.6	0.8	3.0	0.17

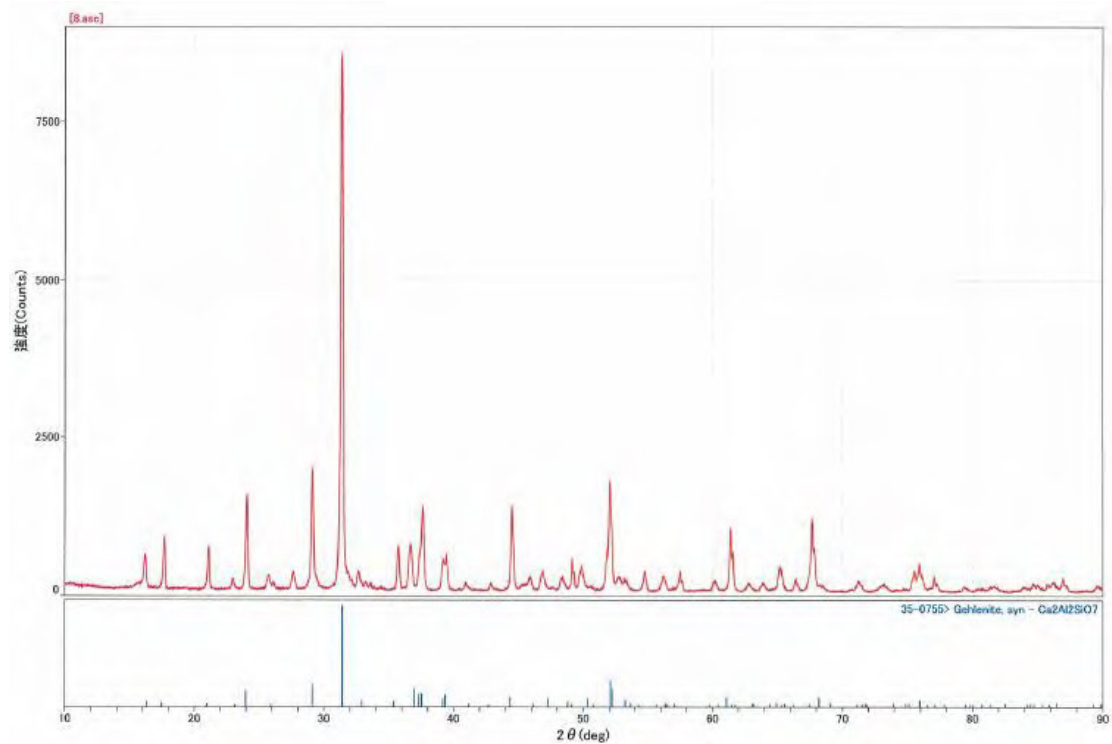


図 5.1- 5 高炉スラグのX線回折結果例

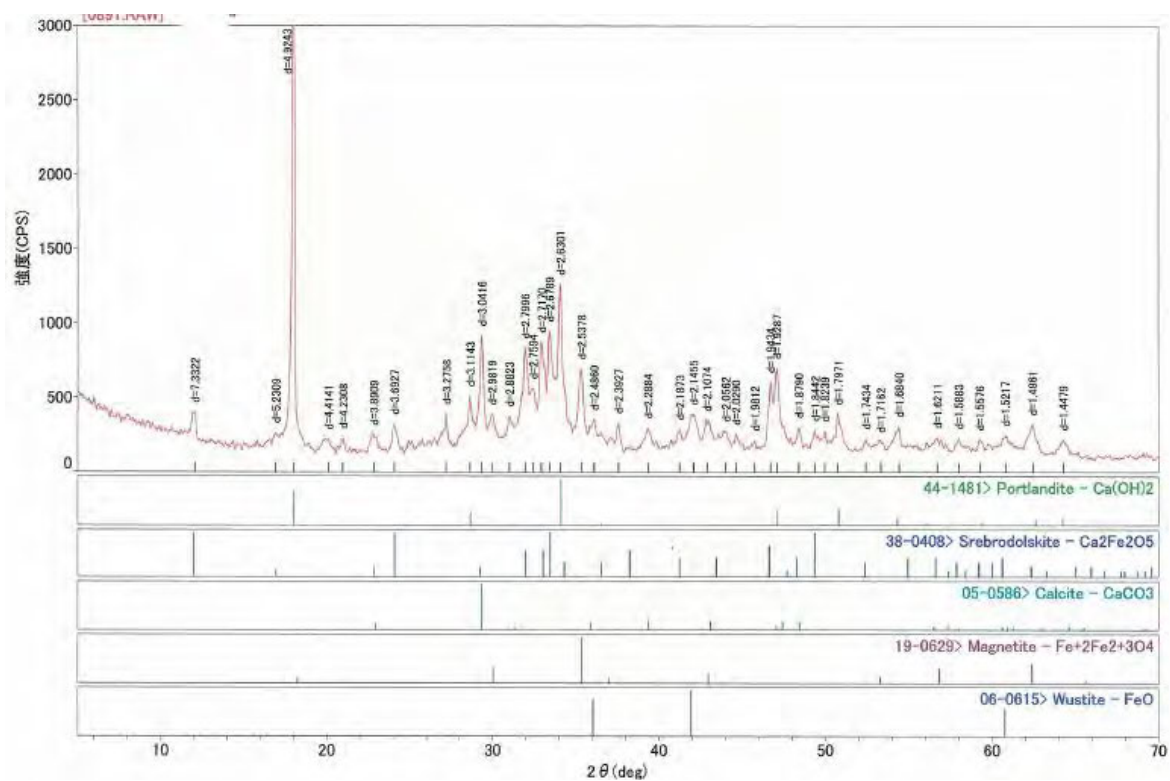


図 5.1- 6 転炉スラグのX線回折結果例

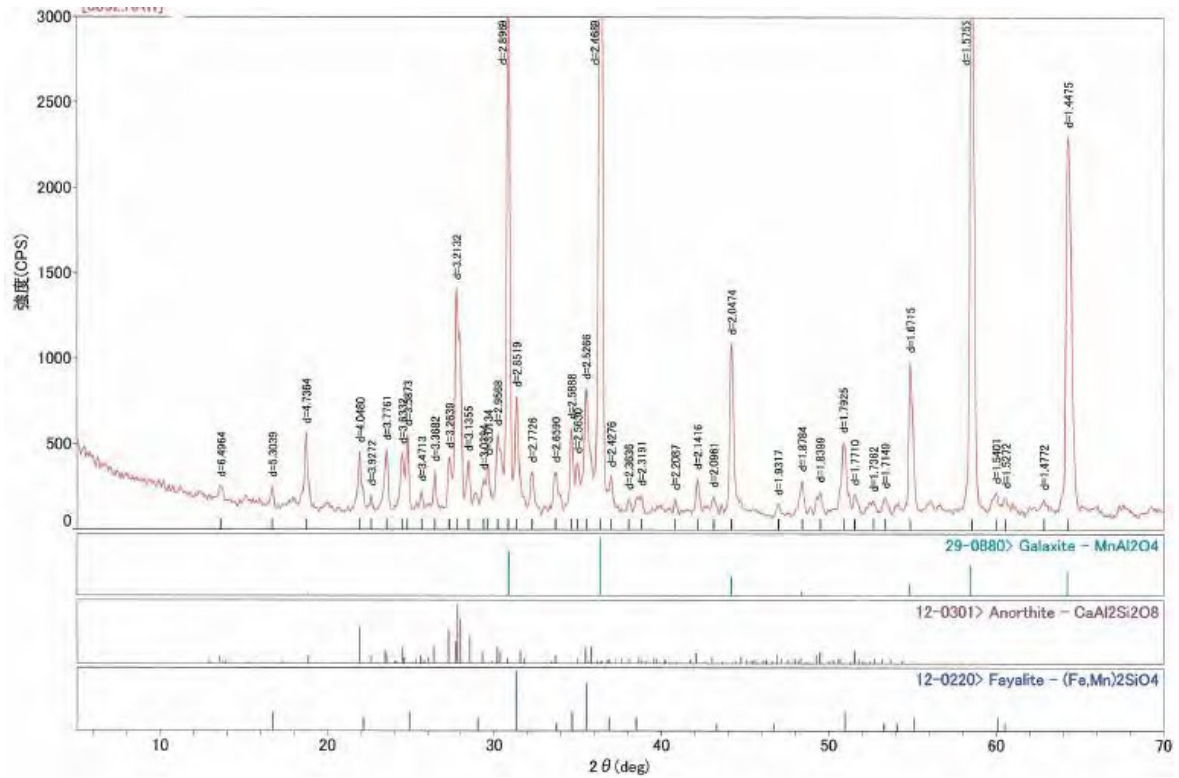


図 5.1- 7 電気炉スラグ1のX線回折結果

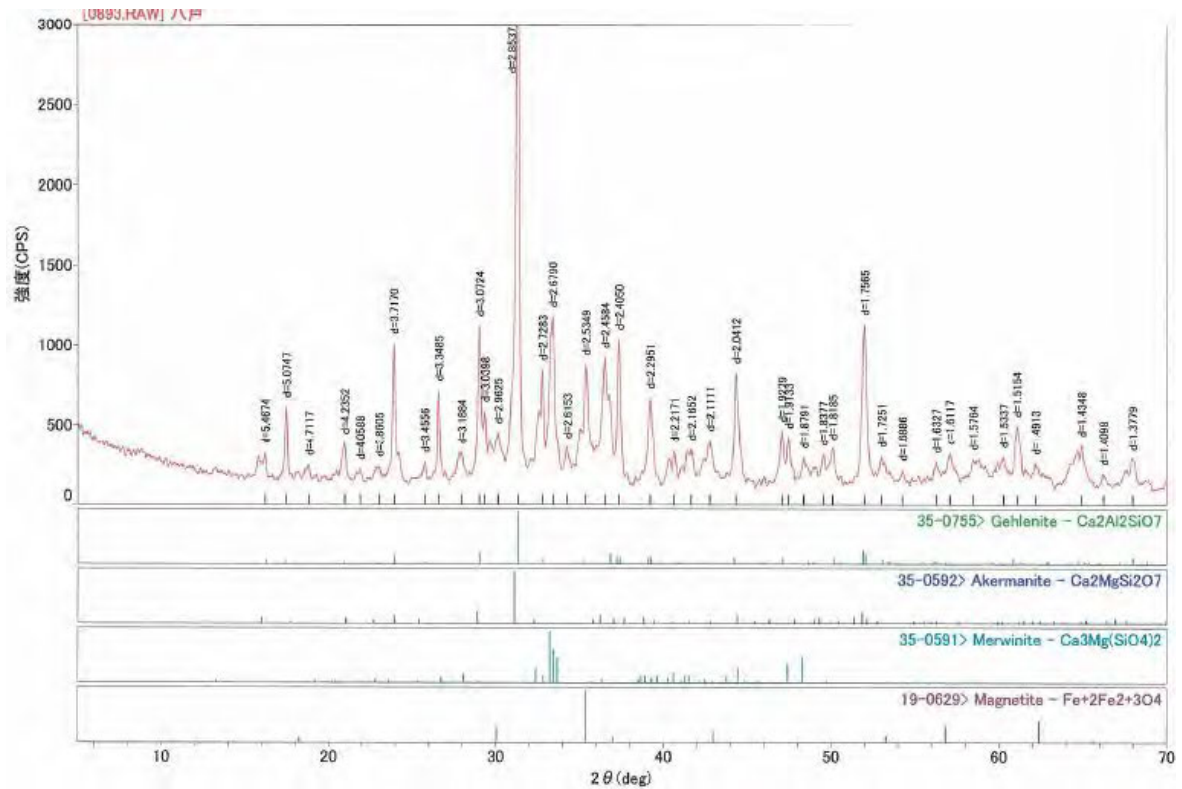


図 5.1- 8 電気炉スラグ2のX線回折結果

これらのスラグを 1mm アンダーに破碎した上で還元実験に供した。対象液は、クロム標準液（和光純薬製、1000mg/L）を純水で希釈し、1.0mg/L の試験液を調整し、これに対して各スラグを重量比で 1%～30% 装入した後、200rpm で 6 時間浸透し、静置した後に 0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ過して検液とした。回収した液は、JIS で規定される原子吸光法を用いて 6 価クロム濃度を測定した。

図 5.1-9 に、スラグ/試験液比と試験後の 6 価クロム濃度の関係を示す。高炉徐冷スラグは、1%添加でもほぼ 0 に近いレベルまで Cr^{6+} 濃度が低下している。土壌環境基準の 0.05mg/L の液体に換算すれば、添加量 0.5%添加でも有効に作用していることとなる。再生材の場合には、コンクリートからのクロムの遅れ浸出やその他成分との相互作用、コンクリートに付着する土壌の影響もあるため、上記のような効率は難しいと思われるが、極めて有効な材料であることが確認される。

転炉スラグが次に効果が大きく、5～10%の添加により 0.2mg/L 程度まで低下した。ただし、添加量が増えてもこのレベルから低下せず、平衡に到達しているような結果となった。電気炉スラグは、転炉系スラグよりも効果が小さく、単純に鉄含有量のレベルが同等でも効果は異なる結果となった。いずれの場合でも、鉄系の還元能力を期待したスラグは、高炉徐冷スラグに比べると多量に添加する必要があるといえる。

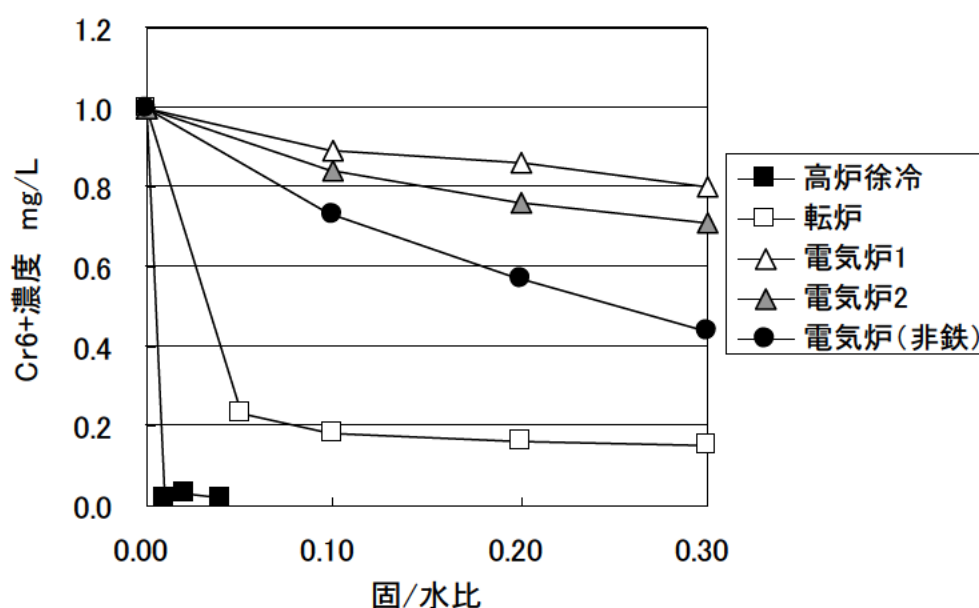


図 5.1-9 クロム水溶液に対する各種スラグの還元効果

最も効果が認められた高炉徐冷スラグについて、還元に関与する因子を評価した。高炉徐冷スラグを通常の設定で製造し、エージング期間が 1 ヶ月以内の高炉徐冷スラグをサンプリングして試験材として浸出される S 量を形態別に分析した。また、再生材として舗装下に使用された場合を想定し、密封状態で 1 年間保管したのちに浸出試験を行った結果も併せて示す。浸出は 10-0mm、25-0mm のスラグを有姿で使用し、固液比 = 1 : 10 で 200rpm × 6 時間の振とうとした。結果を図 5.1-10 に示す。製造から間もない材料では、浸出される硫黄分のほとんどが、還元性のある $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の形態であり、粒度が細かいほうが浸出量は大きい。一方、空気交換が起こらない条件(密封)であれば、粒度に係わらず S の還元能力は 1 年後でも保持されている。したがっ

て、適切な時期に再生材と混合したうえで舗装に供すれば、長期的にも還元能力が期待できると想定される。

また大気中で養生した場合、チオ硫酸イオンが減少し、硫酸イオンが増加していることが確認される。標準の路盤材用高炉徐冷スラグとしての安定化が進行していることが再確認されると同時に、還元能力としては低下しているといえ、還元材として使用する高炉徐冷スラグとしては酸化エージングが進行していない材料を適用することが重要である。

これをさらに詳細に検討するため、破碎後に気中曝露した場合での初期の浸出イオン種の変化調査した。結果を図5.1-11に示す。1ヶ月程度の連続乾燥状態では70%程度の還元能力が期待できるが、3ヶ月になると50%以下に低下する。高炉スラグを管理するためには、完全に乾燥させないことが必要であり、また、破碎後は長期保管にならない状態でコンクリートと混合使用することが望ましいと考えられる。

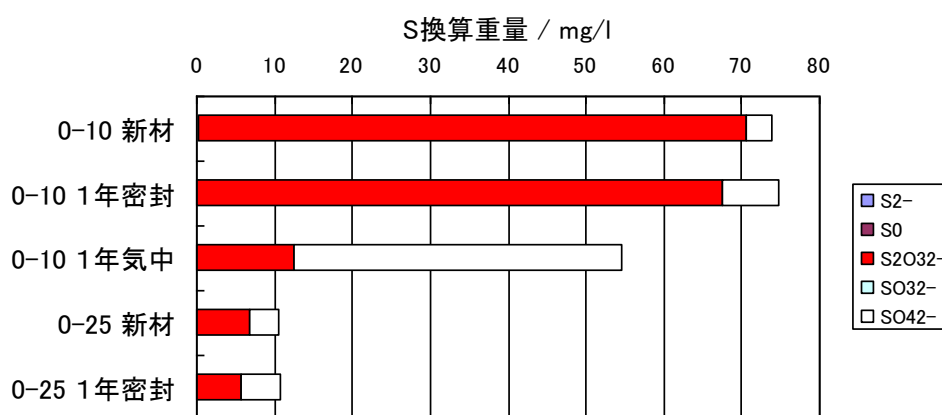


図 5.1- 10 粒度、養生期間を変えた高炉徐冷スラグからのSの浸出形態

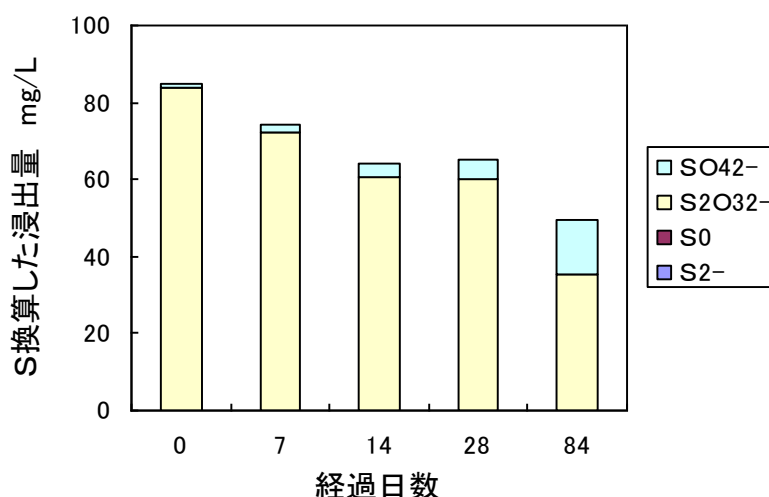
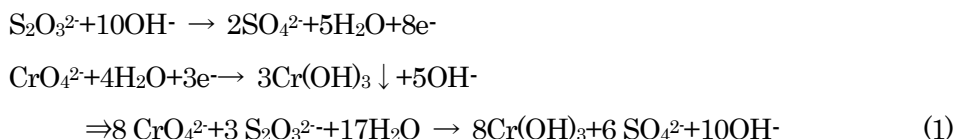


図 5.1- 11 破碎後に気中曝露した高炉徐冷スラグでのSの初期浸出形態の変化

硫黄は酸化状態によって様々な形態を持つ。一般的に知られている硫黄の形態を表5.1-2に示す。徐冷スラグ中に存在するのは、硫化物イオン (S^{2-}) あるいは固相のSといわれており、そこから若干酸化が進んだものがチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) である。チオ硫酸は代表的な還元剤として知られており、これがクロム

の酸化に有効であったと推定される。

チオ硫酸は、最終的には硫酸イオンまで酸化される。そこから推定される反応は式(1)で表される。



一方、チオ硫酸イオンの代表的な反応として、チオ硫酸が四チオン酸イオンになる反応があり（構造図：図 5.1- 12）、極めて速やかに反応が進行すると考えられる。この場合の反応は式(2)で表される。

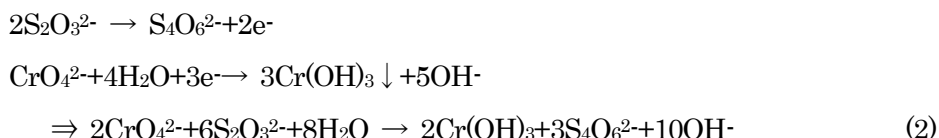


表 5.1- 2 硫黄の化学種の形態

Sの価数	硫黄化学種		Sの価数	硫黄化学種	
6	SO_4^{2-}	硫酸イオン	(+2.5)	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	四チオン酸イオン
	HSO_4^-	硫酸水素イオン	2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	チオ硫酸イオン
	H_2SO_4	硫酸		HS_2O_3^-	チオ硫酸水素イオン
5	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	二チオン酸イオン	0	S^0	(硫黄)
4	SO_3^{2-}	亜硫酸イオン	-2	H_2S	硫化水素
	HSO_3^-	亜硫酸水素イオン		HS^-	硫化水素イオン
	SO_2	亜硫酸ガス		S^{2-}	硫化物イオン

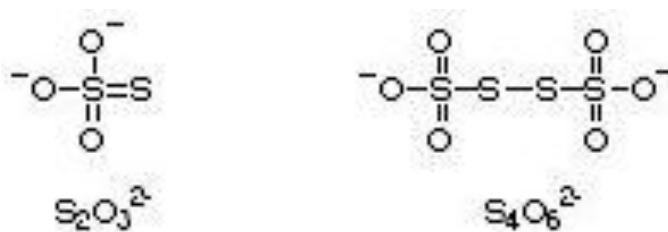
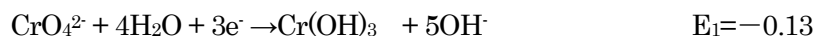


図 5.1- 12 チオ硫酸イオンと四チオン酸イオンの構造式

式(1)、式(2)による硫黄の還元能力を考えた場合、チオ硫酸として完全に反応した場合の1 mg/Lあたりのクロムの還元能力は、式(1)の 1.23mg/L、式(2)で 0.155mg/L となる。即効的な反応は、式(2)の反応に対応すると考えられ、最終的な還元ポテンシャルは、その 10 倍程度あると見ることができる。上記仮定を確認するため、高濃度の Cr^{6+} 溶液に対する高炉徐冷スラグの還元効果を検証した。各種の粒度、エージング条件の高炉徐冷スラグを用いて、純水に対するチオ硫酸浸出量と Cr^{6+} 溶液に対する還元効果を測定した結果を図 5.1- 13 に示す。還元性 S の浸出量が増加するにつれて還元された 6 価クロム量が増加していることが確認される。反応量のオーダーとしては、チオ硫酸の反応レベルと一致していることが確認されるが、チオ硫酸が完全に反応したと想定する場合に比べると、やや低い値となっている。

半反応の電位は、式(3)で求められ、ネルンストの式より各イオンの濃度との関係が計算される。



$$E = E_0 + (RT/zF) \times \ln(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}})$$

液中の想定濃度から求めた平衡のライン (pH=10.5) を同図上に示すが、ほぼ計算値に整合した結果となった。チオ硫酸が 4 チオン酸になる反応による還元能でほぼ整理され、還元によるイオン濃度のバランスで決定されると推定される。

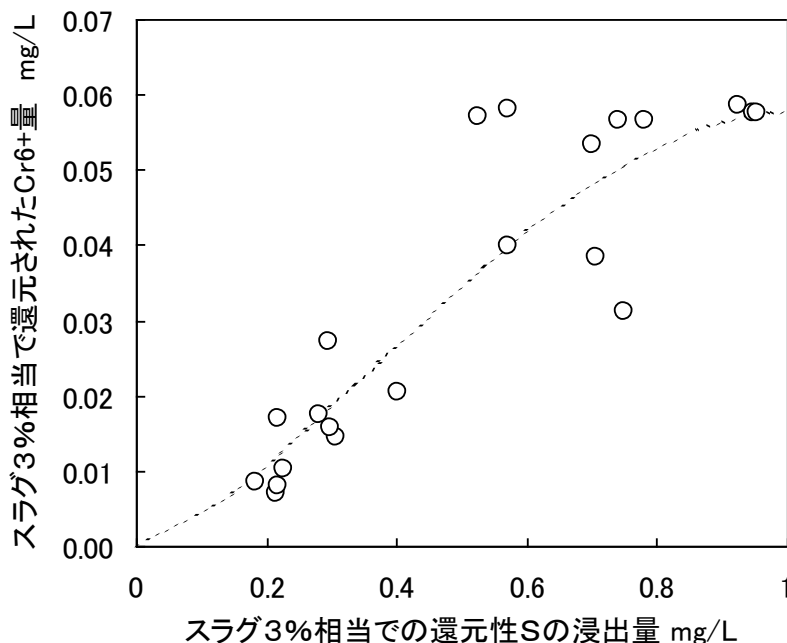


図 5.1- 13 還元性 S の浸出量と還元された Cr の量

本モデル試験は、溶液中の 6 価クロムに対して徐冷スラグが反応したものであるが、再生材の場合には、

- (1) 再生材が表面水などに接触、6 価クロムが浸出
- (2) 高炉徐冷スラグも表面水に接触、還元性硫黄が浸出
- (3) (1)と(2)によって $\text{Cr}(\text{OH})_3$ での析出やスラグ表面の水和反応物に吸着して溶出抑制

というプロセスになると推定される。その一方で、再生材からの逐次的な浸出反応で反応対象物の濃度が変化すること、クロム以外の各種イオンや土壌などによって、高炉徐冷スラグからの還元性イオンが消耗されることなどがあり、上記反応に比べると還元性能が低下することが考えられ、実際の再生材での評価が重要である。

【参考文献】

- 1) Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Marcel Pourbaix, NACE, 1974
- 2) 特開平 09-85224
- 3) 特開 2001-121109

- 4) 特許 3299174
- 5) 特開 2007-14881
- 6) 特開 2000-093934
- 7) 特開 2001-198567
- 8) 特開 2004-141812
- 9) 特開 2002-47489
- 10) 特開 2005-36159
- 11) 特開平 09-126616
- 12) 特開 2008-155069
- 13) 片平ら、セメント技術大会講演要旨、vol. 62, P.180-171 (2008)
- 14) 環境資材 鉄鋼スラグ、鉄鋼スラグ協会(2010)
- 15) 佐藤ら、東北大学選鑛製錬研究所彙報、vol. 33, 115-126 (1978)
- 16) 越田ら、鉄と鋼、vol.63, s428 (1977)
- 17) 例えば、特許第 3299174 号

5.2 溶出抑制に関する実験

5.2.1 モルタル試料による抑制実験

(1) 実験方法

還元材による溶出抑制効果を把握するため、モルタル試料の破砕4週後と、還元材が長期間効果を発揮するのかを確認するために破砕1年後にも、還元材を添加して溶出濃度を測定した。

モルタル試料は、**4.2.1** で作製したものと同一であり、W/C 30、50、70%の3種類を、2mm以下に破砕したものである。

還元材は、高炉徐冷スラグ、転炉スラグ、塩基度の異なるA、Bの2種類の電気炉スラグの計4種類である。その組成は**表 5.2-1**のとおりであった。

還元材は、試料を作製するためのモルタルの打込みとほぼ同じ時期に産出されたものを使用した。還元材の保存は、破砕する前まで表面水を保持する状態でビニル袋の中に入れておいた。還元材の破砕は、用いる前日に、試料と同様に、ほぼ2mm以下になるように破砕し、2mmふるいを通したものをを用いた。

還元材の添加率は、試料質量の1.5、3.0、4.5、6.0、8.0、10.0%とした。ただし、転炉スラグと電気炉スラグは、4週時の抑制効果が明確ではなかったことから、1年後は10、20、30%添加した。

モルタル試料と還元材の混合は、6価クロムの還元反応を進めるために試料と還元材がほぼ表乾状態になるように、両者を所定量ビニル袋に入れ、水を質量の5%になるまで徐々に加えながら激しく振った。

溶出試験は、混合した24時間後に、**4.2.1**と同様に環告46号法により、6価クロム濃度の測定はJIS K 0058の65.2の吸光光度法によった。

表 5.2-1 スラグの組成分析結果 (単位 % (ただし、塩基度を除く))

スラグの種類	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	T.Fe	M.Fe	塩基度
高炉徐冷スラグ	41.0	34.2	14.8	7.2	0.4	0.034	0.6	0.2	1.84
転炉スラグ	46.6	12.4	4.2	5.5	2.3	1.85	17.6	1.9	4.54
電気炉スラグ A	3.5	10.4	33.5	3.9	9.4	<0.005	25.5	2.1	3.93
電気炉スラグ B	6.1	16.8	22.9	5.0	9.2	0.014	25.7	2.2	2.02

(2) 実験結果

4種類の還元材を添加したときの6価クロムの溶出濃度の測定結果は、**図 5.2-1～5.2-4**のとおりである。4週時の結果を左に、1年後を右に示している。高炉徐冷スラグは、**図 5.2-1**のとおり4週、1年後とも溶出抑制効果は高く、W/C 70%の試料でも5%程度添加すれば環境基準を満足することができている。

転炉スラグの抑制効果(**図 5.2-2**)は高炉徐冷スラグよりも抑制効果は小さく、10%添加してもW/C 50、70%の試料は環境基準を満足することはできていないが、20%添加すれば満足できている。

今回使用した2種類の電気炉スラグの抑制効果は少なく、スラグ添加による希釈効果程度しか確認できていない(**図 5.2-3、5.2-4**)。

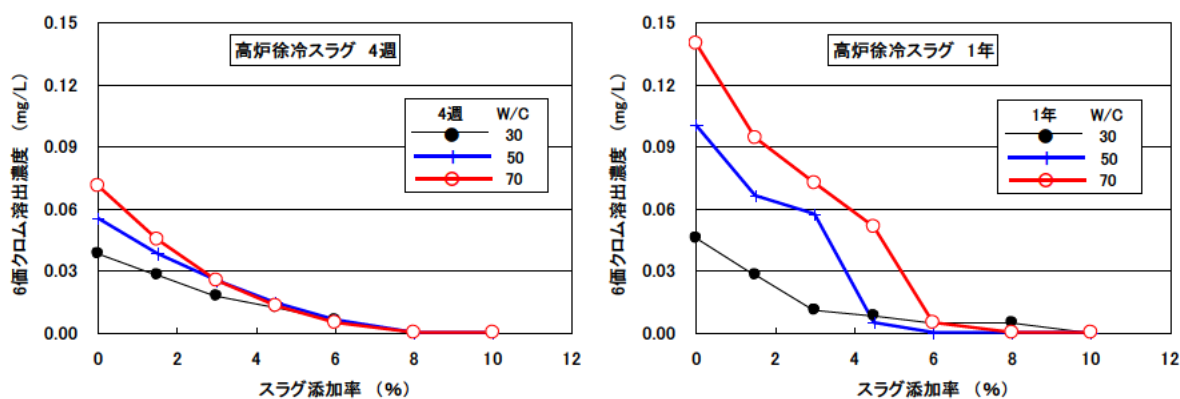


図 5.2-1 高炉徐冷スラグの添加率と溶出濃度の関係

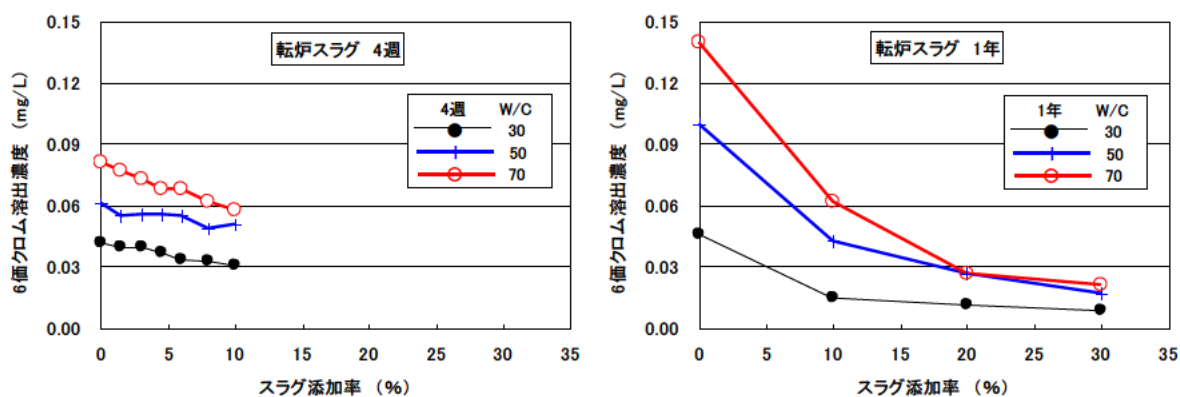


図 5.2-2 転炉スラグの添加率と溶出濃度の関係

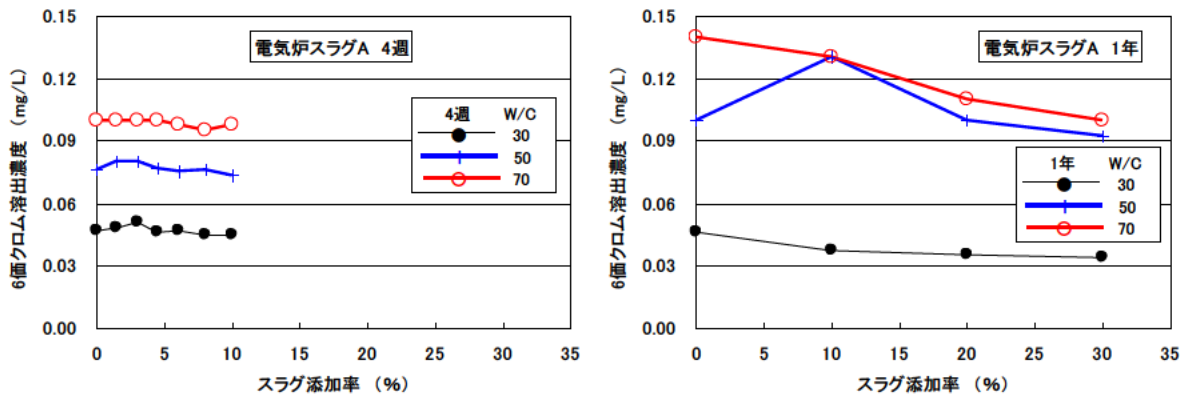


図 5.2-3 電気炉スラグ A の添加率と溶出濃度の関係

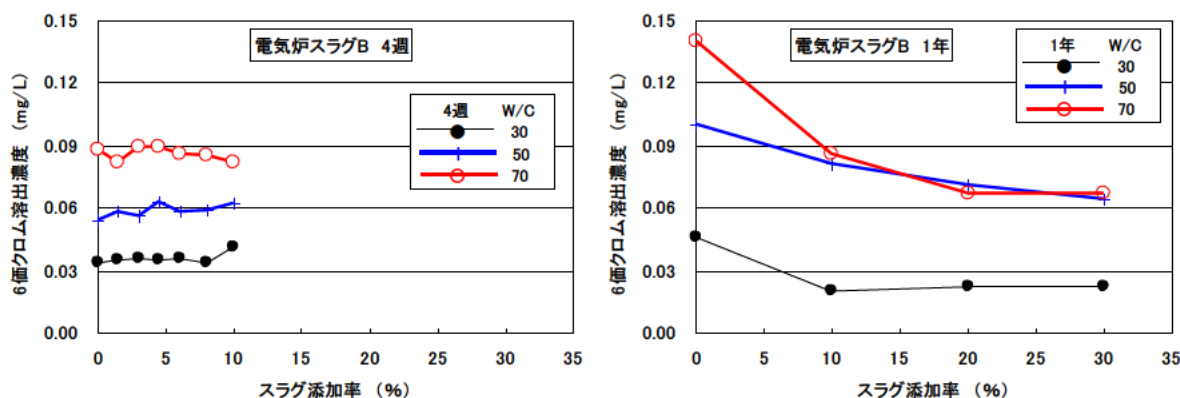


図 5.2-4 電気炉スラグ B の添加率と溶出濃度の関係

5.2.2 コンクリート試料による抑制実験

(1) 実験方法

コンクリート試料（再生材）の粒径を変化させ、還元材も粒径、添加率を変化させたときの溶出抑制効果の実験を行なった。

コンクリート試料は、表 4.2-1 の配合 No.1 の W/C 70% であり、20mm 以下に破碎したものをを用いた。破碎後の粒度分布は、図 4.2-9 のとおりである。

還元材は、5.2.1 で用いた 4 種類に、新たに電気炉スラグ C を加えた（スラグの組成は、表 5.1-1 のとおりである。ただし、電気炉スラグの 1⇒A、2⇒B、非鉄⇒C）。

実験した再生材の最大粒径、還元材の種類と最大粒径、添加率は、表 5.2-2 のとおりである。再生材 20mm 以下の場合、還元材の最大粒径は 10mm 以下、5mm 以下、2mm 以下の 3 種類を組み合わせで行なった。再生材の最大粒径 10mm 以下、5mm 以下、2mm 以下は、還元材もそれぞれの最大粒径以下での組み合わせで行なった。電気炉スラグ A、B は、10mm 以下、2mm 以下については実施していない。

還元材の添加率は、高炉徐冷スラグは 10% まで 2% ずつ増加させていった。転炉スラグは、30% まで 10% ずつ増加させた。電気炉スラグは、15%、30%、50% とした。

溶出試験は、混合した 24 時間後に、4.2.1 と同様に環告 46 号法により、6 価クロム濃度の測定は JIS K 0058 の 65.2 の吸光光度法によった。

表 5.2-2 溶出抑制実験の組合せ

コンクリート試料の 最大粒径 (mm)	還元材		
	種類	最大粒径 (mm)	添加率 (%)
20 以下	高炉徐冷スラグ	10、5、2	2、4、6、8、10
	転炉スラグ	10、5、2	10、20、30
	電気炉スラグ A、B、C	2	15、30、50
10 以下	高炉徐冷スラグ	10、5、2	2、4、6、8、10
	転炉スラグ	10、5、2	10、20、30
	電気炉スラグ C	2	15、30、50
5 以下	高炉徐冷スラグ	5、2	2、4、6、8、10
	転炉スラグ	5、2	10、20、30
	電気炉スラグ A、B、C	2	15、30、50
2 以下	高炉徐冷スラグ	2	2、4、6、8、10
	転炉スラグ	2	10、20、30
	電気炉スラグ C	2	15、30、50

(2) 実験結果

高炉徐冷スラグの結果を図5.2-5に、転炉スラグの結果を図5.2-6に、電気炉スラグ A、B の結果を図5.2-7に、電気炉スラグ C の結果を図5.2-8に示す。

1) 高炉徐冷スラグの抑制効果

図5.2-5 より、高炉徐冷スラグの溶出抑制効果はきわめて高いことが再度確認された。再生材からの溶出濃度は 0.06～0.07mg/L 程度に対して、還元材を 2%添加しただけで環境基準である 0.05mg/L を下回り、0.02mg/L 以下になっている。

特に最大粒径が大きいほど、再生材からの溶出濃度が小さくなることから、抑制効果も大きくなっており、最大粒径 20mm では、2%添加しただけで検出限界である 0.005mg/L 以下になった。

再生材の最大粒径と、還元材の最大粒径の関係は、再生材の最大粒径 10mm、5mm の結果より、還元材の最大粒径を小さくすることにより抑制効果はわずかに高くなっている。

2) 転炉スラグの抑制効果

図5.2-6 より、転炉スラグの溶出抑制効果は、添加率は異なるものの高炉徐冷スラグとほぼ同じ効果があることがわかる。高炉徐冷スラグ 2%添加、4%添加と、転炉スラグ 10%添加、20%添加の結果がほぼ同じになっていることから、使用した転炉スラグの抑制効果は高炉徐冷スラグの 1/5 程度と考えられる。

3) 電気炉スラグ

電気炉スラグを添加した結果は、図5.2-7、図5.2-8 のとおり、高炉徐冷スラグ、転炉スラグとは異なり、ほぼ直線的に低下する傾向を示している。しかし、低下割合は、最大 50%まで添加したにもかかわらず、再生材の溶出濃度の 1/2 も低下していない。電気炉スラグの溶出抑制効果が期待できなくても、電気炉スラグから 6 価クロムが溶出しないのであれば、添加率に応じて溶出濃度が低下する、希釈効果は期待されるものと考えられる。

それにもかかわらず、添加率に応じた溶出濃度の低下が期待できないのは、4.2.2 の(4)で、粒度分布の影響について考察したとおり、電気炉スラグを添加したことにより再生材の細粒分を分散させる分散効果により、溶出しやすくなったことから、電気炉スラグ添加分の希釈効果による濃度低下さえ期待できなかったものと考えられる。

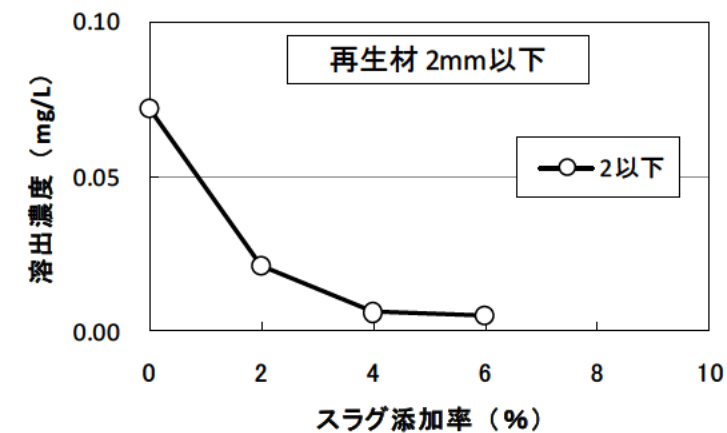
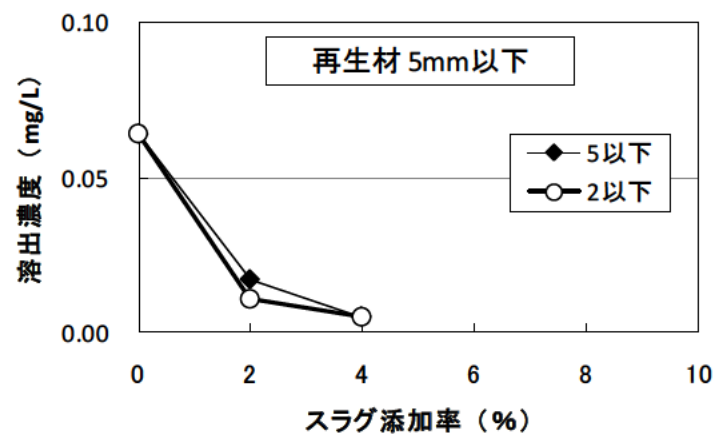
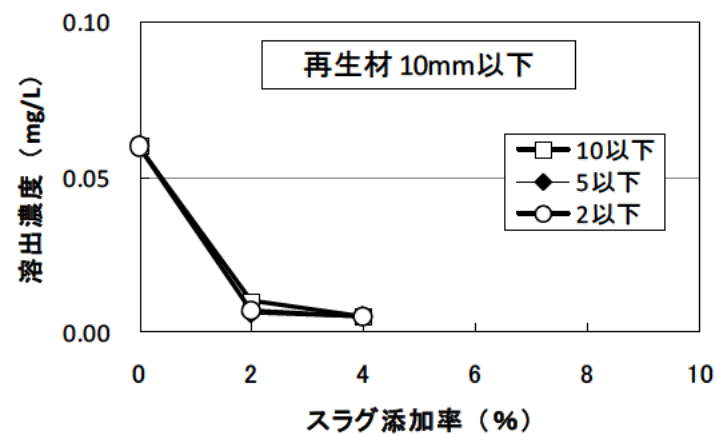
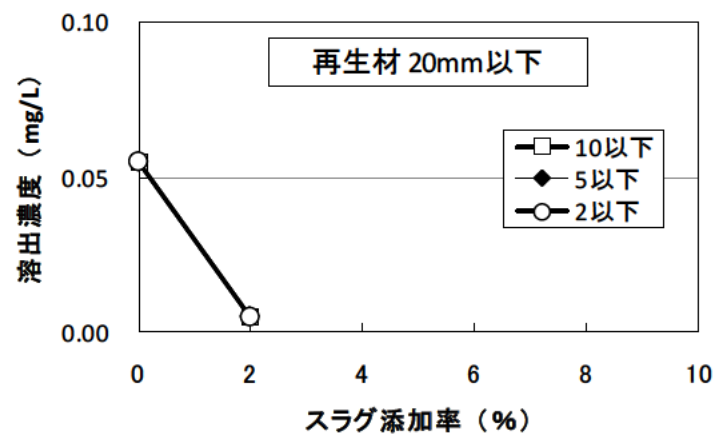


図 5. 2-5 高炉徐冷スラグの添加率と溶出濃度の関係

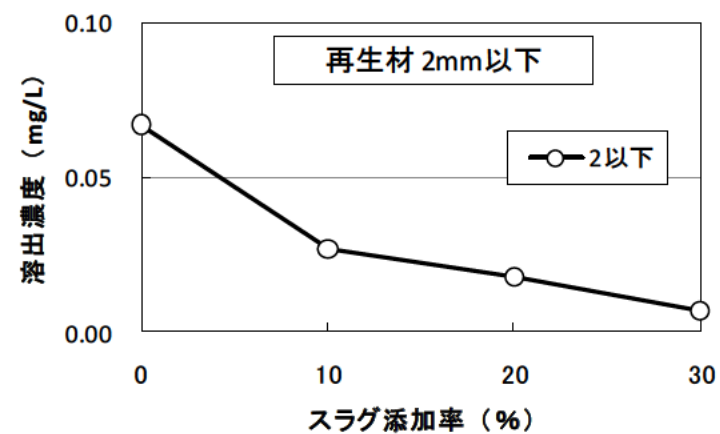
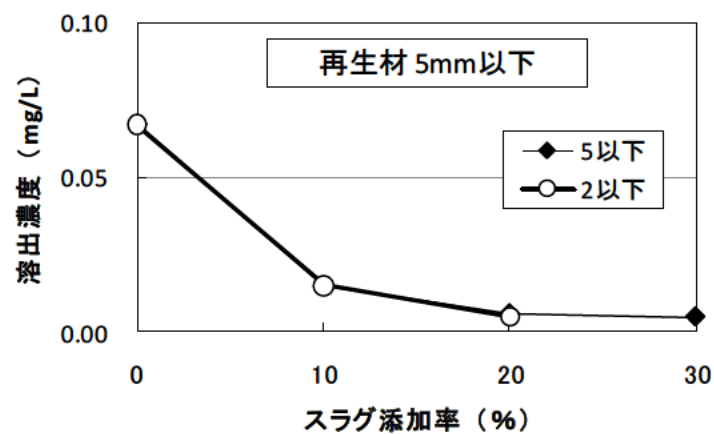
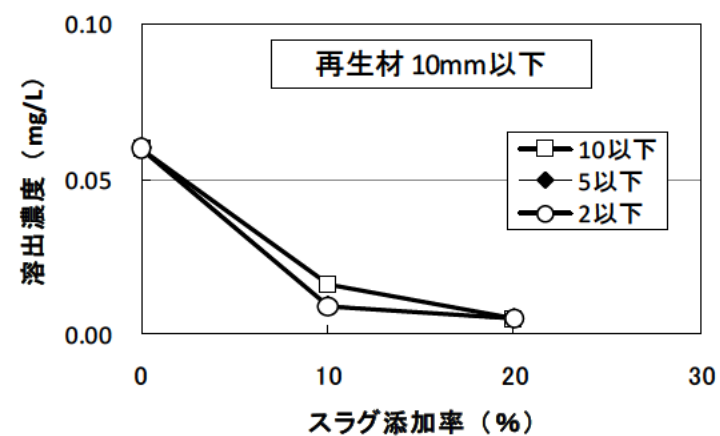
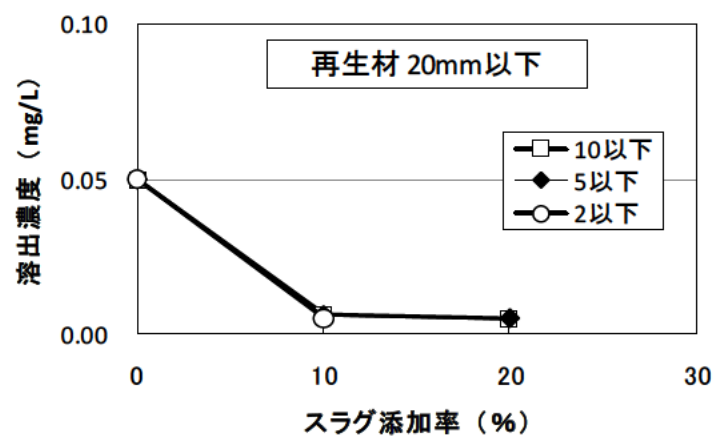


図 5.2-6 転炉スラグの添加率と溶出濃度の関係

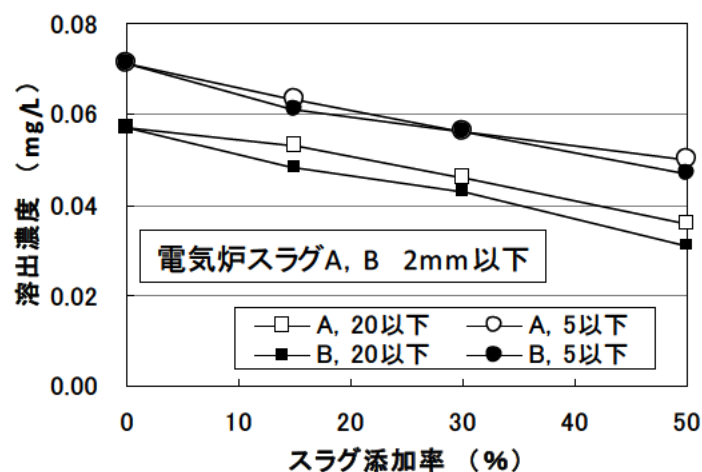


図 5.2-7 電気炉スラグ A、B の添加率と溶出濃度の関係

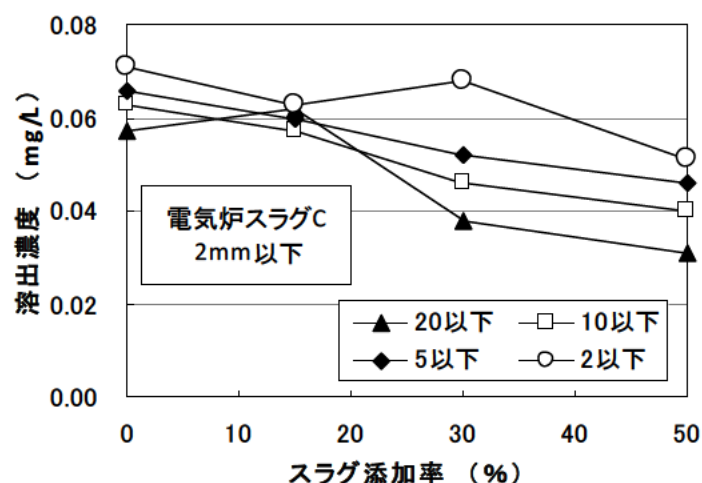


図 5.2-8 電気炉スラグ C の添加率と溶出濃度の関係

5.2.3 転炉スラグのエイジングの影響

転炉スラグは、石こうにより膨張することが知られている。膨張を防止するために、エイジングが行われる。5.2.1 と 5.2.2 で使用した転炉スラグは、エイジング前のものであったことから、エイジングを行うことによる溶出抑制効果がどうなるのかを確認する実験を行なった。

(1) 実験方法

使用した転炉スラグの、エイジング前の組成は表 5.2-3 のとおりである。

転炉スラグのエイジングは、約 1000 t を 1 山として積み上げ、スラグの山の表面をシートで覆い、スラグ下部より蒸気を 4 日間連続通気した。

エイジング前後の転炉スラグについて、粒度（最大粒径）、添加率を変化させ、表 5.2-4 の組合せの溶出試験を行なった。

表 5. 2-3 転炉スラグの組成

スラグの種類	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	T.Fe	M.Fe
転炉スラグ	40.7	12.1	3.4	5.7	2.8	2.1	16.6	2.0

表 5. 2-4 転炉スラグによる実験の組合せ

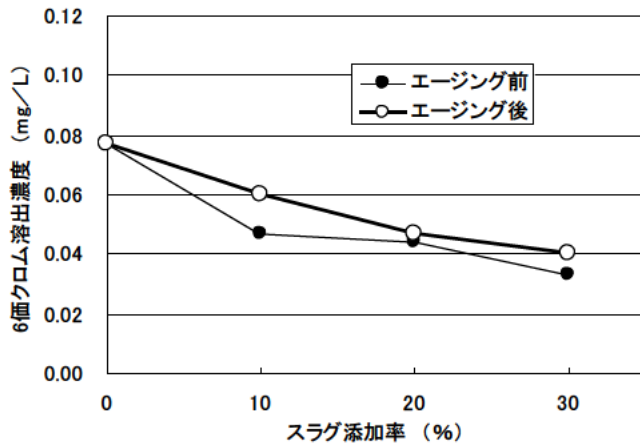
再生材の粒度	スラグの粒度	添加率 (%)	エージング
20-0	10-0	10 20 30	前 後
10-0	10-0		
5-0	5-05		
2-0	2-0		

(2) 実験結果

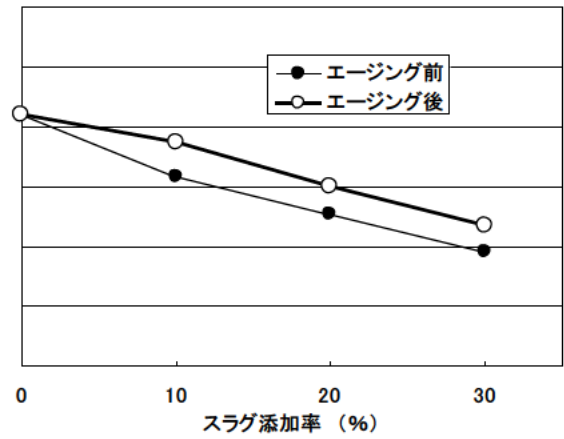
エージング前後の転炉スラグについて、粒度（最大粒径）、添加率を変化させたときの溶出試験結果を図 5. 2-9 に示す。エージング後は、エージング前よりも溶出抑制効果は小さくなっている。

スラグ無添加（0%）の溶出濃度に対する各添加率の濃度の比率を図 5. 2-10 に示す。エージング後の抑制効果は、添加率 10% の場合、エージング前が約 68% に対してエージング後は約 78%、同様に添加率 20% の場合、55% に対して 62%、添加率 30% の場合、42% に対して 51% になっている。

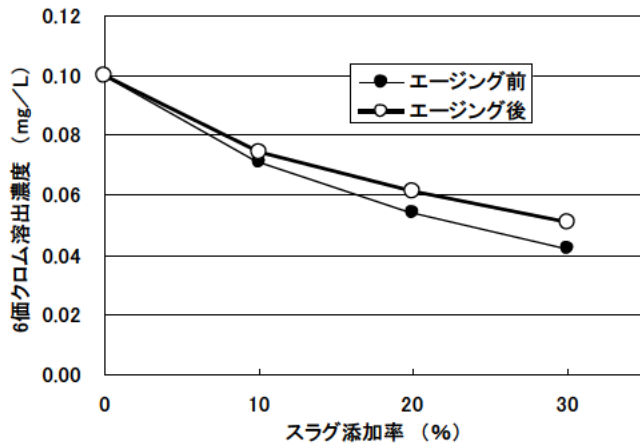
転炉スラグをエージングすることにより、エージング前よりも溶出抑制効果は 10 ポイント程度低下することから、基準値を満足するために添加率を増加させる必要があるものと考えられる。



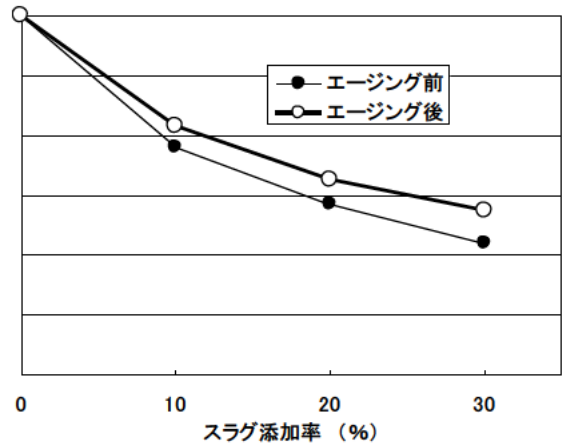
(a) 試料粒度 20-0, 転炉スラグ粒度 10-0



(b) 試料粒度 10-0, 転炉スラグ粒度 10-0

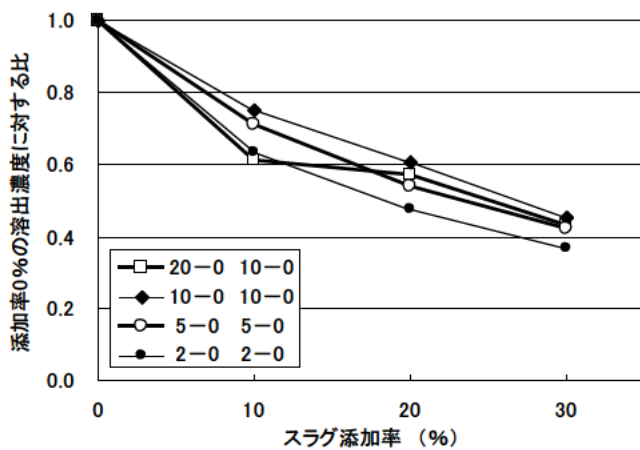


(c) 試料粒度 5-0, 転炉スラグ粒度 5-0

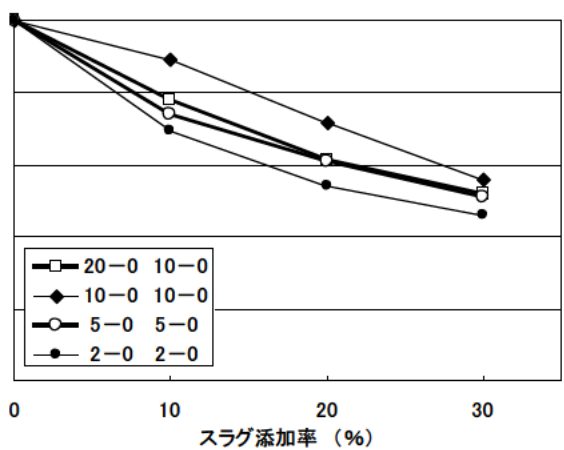


(d) 試料粒度 2-0, 転炉スラグ粒度 2-0

図 5.2-9 エージング前後の抑制効果



(a) エージング前



(b) エージング後

図 5.2-10 エージング前後の抑制効果（無添加に対する比率）

5.3 カラム溶出試験方法の検討

鉄鋼スラグによる溶出抑制を確認するため、先ずスラグの還元効果確認試験を行い、続いてカラム試験を行った。

5.3.1 実験方法

(1) スラグの還元効果確認試験

スラグは1～2mmに破碎したものをを用いた。還元対象の液として、6価クロム標準液を純水で希釈し、6価クロム濃度0.1mg/Lに調整した溶媒を作製した。この溶媒500mLに対して各種スラグを1.5g添加した後、200rpmで6時間振とうした。6時間経過後に15分程度静置した後に3000rpmで20分間遠心分離した。その後に0.45μmのメンブレンフィルターでろ過して検液を作製した。回収した液はICP発光分析法(JIS K 0102 65.2.4)により6価クロム濃度を測定した。

(2) カラム試験

カラム試験は、4.3の方法と同様に行った。ただし、高炉徐冷スラグおよび転炉スラグを2～1mm以下に破碎したものを添加した。配合は、再生材(8kg)に対し、各種スラグを質量比で5%(400g)の外割とし、20Lソイルミキサで2分間混合したものを試料とした。

5.3.2 実験結果および考察

各種スラグ添加による6価クロム濃度を図5.3-1に示す。スラグを添加した試料の6価クロム濃度は、いずれもベースとなる6価クロム濃度0.10mg/Lよりも低い濃度となった。このことから、いずれのスラグにも6価クロム還元効果があることが認められる。とくに高炉徐冷スラグ添加による6価クロム溶出量は0.003mg/Lと極めて低い値となり、その還元効果は極めて高いと判断される。高炉徐冷スラグはチオ硫酸イオン($S_2O_3^{2-}$)による還元力を持っており、本研究でもこのチオ硫酸イオンが6価クロムの還元に大きく寄与したものと推察される。一方、転炉スラグは、製鋼スラグの一種であり、鉄を多く含み、還元効果が高いと推測したが、実験値では、高炉徐冷スラグと比べて還元効果が低い結果となった。この要因は不明であるが、鉄による還元能力は2価鉄が作用することが報告²⁾されているため、各種スラグの化学組成について詳細に検討を行う必要がある。

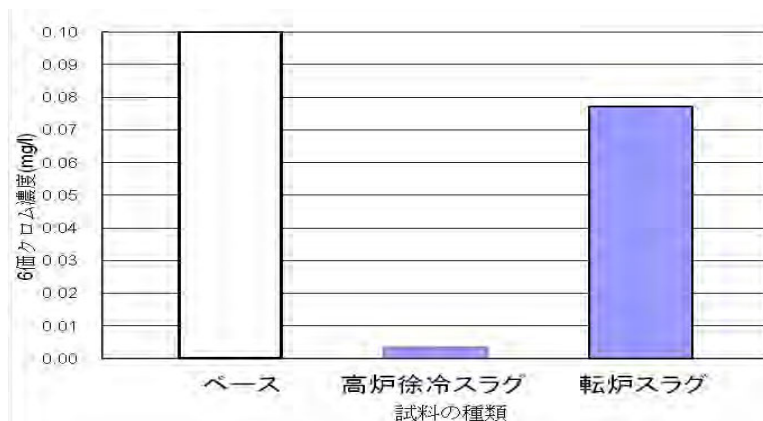


図 5.3-1 スラグ添加による6価クロム濃度の低減効果

図5.3-2はカラム試験による溶出の推移を示したものである。

高炉徐冷スラグを添加した試料では、初期の段階から6価クロムの溶出量が大きく低下していることが分かる。しかし、乾燥履歴を受けた直後では、やや増加している。これは、スラグの還元力が低下し、再溶出した6価クロムに対応できなかったことによると考えられる。この対応策としては、スラグの粒径を大きくし、スラグに含まれるチオ硫酸の溶出を遅らせる必要がある。しかしながら、本研究で用いた粒径においても土壤環境基準を大きく下回っており、添加量とともに施工時の参考となると思われる。

一方、転炉スラグを添加した試料では、高炉徐冷スラグに比べると抑制効果は劣るものの、6価クロム還元材として利用の可能性が期待できる。初期段階では無処理に比べ、約半分の6価クロム溶出量となっている。このことから、転炉スラグにおいては、添加量を再生材に対して質量比で10～20%程度まで増やすことが必要であると推察される。

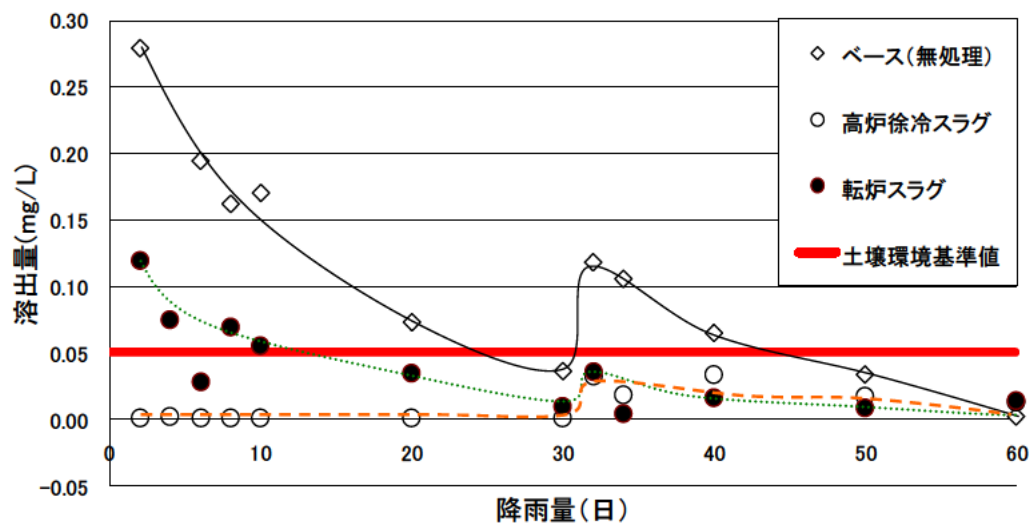


図 5.3-2 スラグを添加した再生材からの6価クロム溶出量の推移(60日間)

【参考文献】

- 1) 特開 2007-14881
- 2) 特開 2008-49214

5.4 簡易試験

抑制対策を講じた場合にも、簡易試験が適用可能かを確認するため、5.2 の抑制実験と合わせ、簡易試験も行なった。

5.4.1 モルタル試料による簡易試験

(1) 実験方法

5.2.1 で実施した 2mm 以下に破碎した試料に、4 種類の還元材（スラグ）を添加した抑制実験に関して、簡易試験を実施した。

簡易試験方法は、4.4.1 のとおりである。

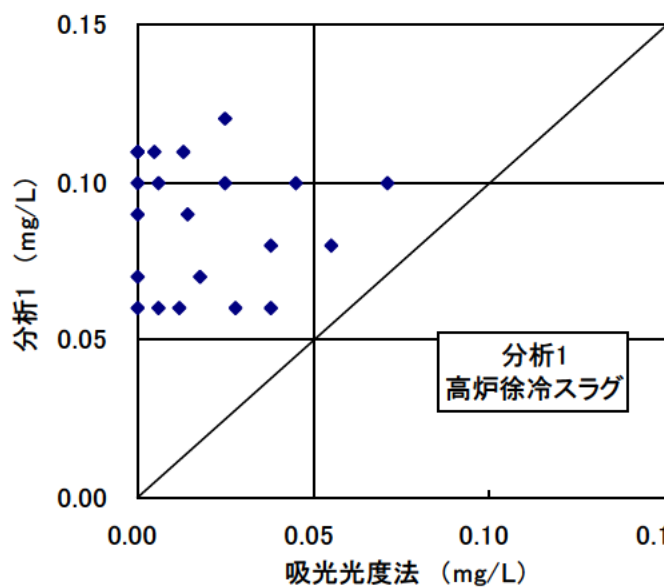
(2) 実験結果

還元材を添加した場合の、分析 1 による簡易試験結果と吸光光度法による結果の比較は図 5.4-1 のとおりである。

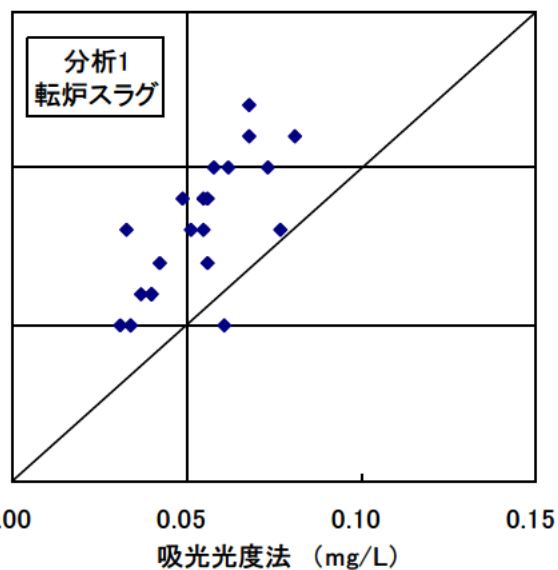
(a)の高炉徐冷スラグの結果を除いた(b)～(d)の3種類のスラグの結果は、4.4 の結果と同様に、両者には相関関係があり、簡易試験結果のほうが濃度が高い傾向がある。しかし、後述するとおりコンクリートの試験結果（図 5.4-3～5.4-5）は、小さい傾向になっており、抑制対策を施した場合に簡易試験による溶出試験の結果はバラツキが大きくなるものと考えられる。

判定結果も、吸光光度法では多くの試料は基準値を下回っているが、簡易法はすべて基準値以上の測定結果になっており、モルタル試料では安全側の誤判定となっている。しかし、コンクリート試料では危険側の判定になっており、バラツキが大きい。

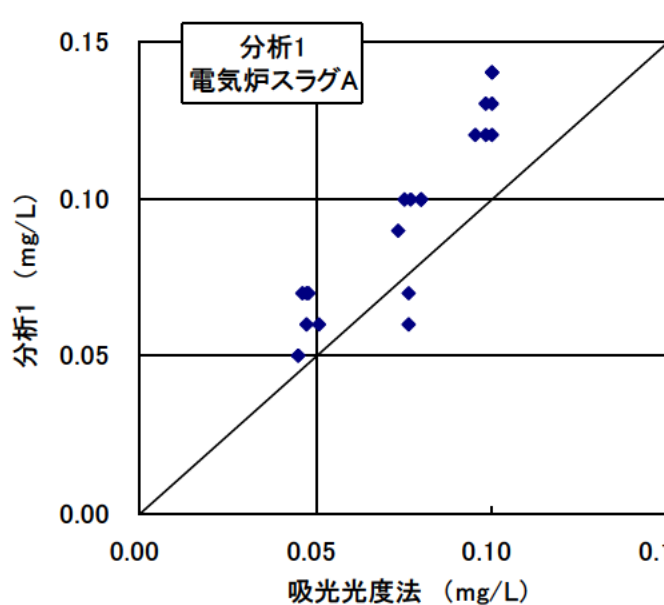
(a)の高炉徐冷スラグの結果は、溶出抑制効果が高く、吸光光度法ではほとんど基準値以下であるが、簡易法の結果はすべて基準値以上であった。コンクリート試料（図 5.4-2）の結果も、吸光光度法よりは高い傾向にあるが、モルタル試料のようにすべての結果が基準値以上となり、本来使用可能なものまでほとんど使用不可の判定になっているわけではなく、コンクリート試料の場合も抑制対策を施した場合はバラツキが大きいものと考えられる。



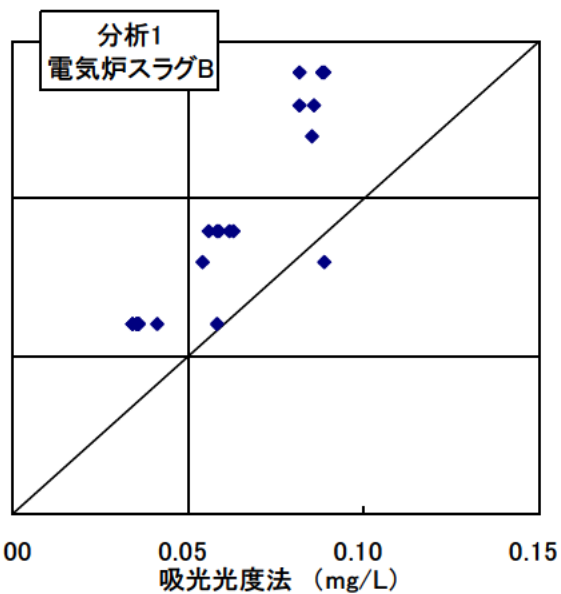
(a) 高炉徐冷スラグ



(b) 転炉スラグ



(c) 電気炉スラグ A



(d) 電気炉スラグ B

図 5. 4-1 還元材を添加した場合の簡易試験結果

5.4.2 コンクリート試料による簡易試験

(1) 実験方法

5.2.2 で実施したコンクリート試料の溶出抑制実験について、簡易試験を実施した。

簡易試験方法は、4.4.1 のとおりである。

(2) 実験結果

高炉徐冷スラグを添加した場合の簡易試験結果（分析 1）と吸光光度法の結果の比較を図 5.4-2、転炉スラグを添加した場合の結果を図 5.4-3、電気炉スラグ A、B を添加した場合の結果を図 5.4-4、電気炉スラグ C を添加した場合の結果を図 5.4-5 に示す。

図 5.4-2 の高炉徐冷スラグを添加した結果は、5.4.1 のモルタルの結果と同じく、抑制効果が高く、吸光光度法では溶出濃度は小さいが、簡易法の結果は、基準値以上は 2 試料のみであったが、ほとんどは基準値程度である。

図 5.4-3 の転炉スラグを添加した結果は、ほぼ良好であり、簡易法が基準値を上回ったのは 1 試料のみであった。

図 5.4-3、図 5.4-4 の電気炉スラグを添加した結果は、簡易法と吸光光度法の相関関係は高炉徐冷スラグ、転炉スラグよりもよいが、これまでの結果とは異なり、簡易法のほうが小さい結果になり、吸光光度法では基準値を上回っているにもかかわらず簡易法では基準値以下となり、危険側の判定となるものが半数近くもある。

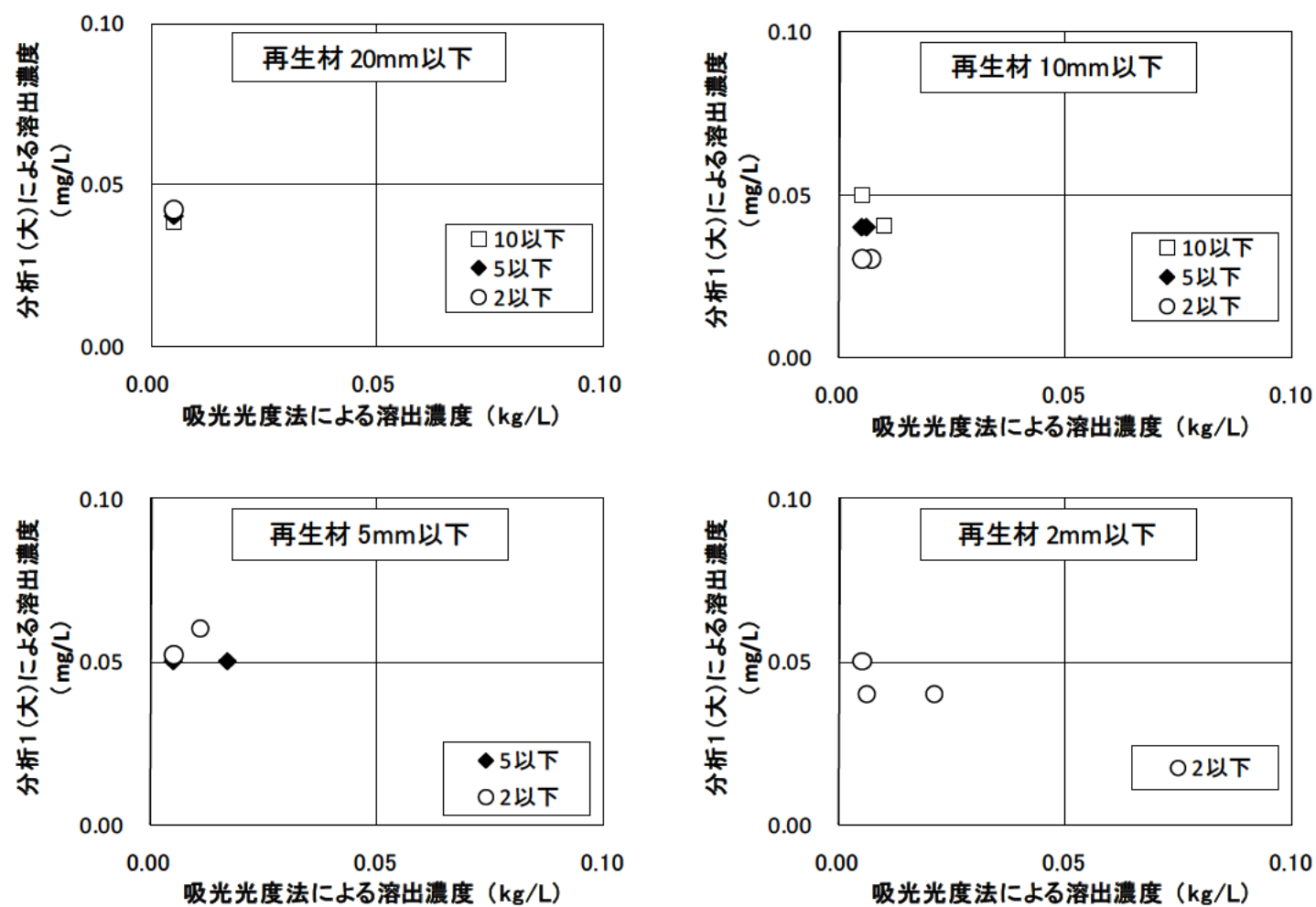


図 5.4-2 高炉徐冷スラグを添加した場合の簡易試験結果

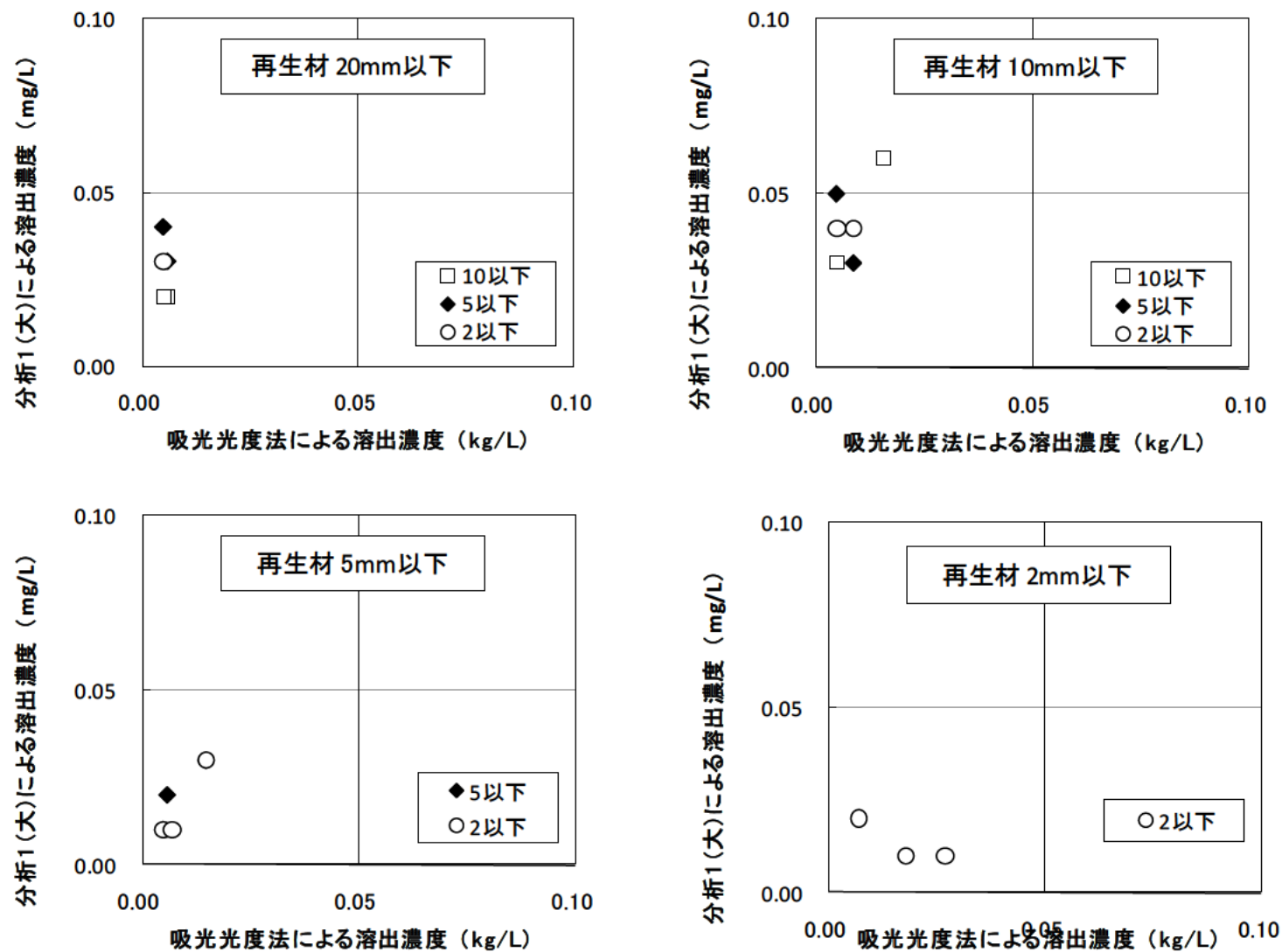


図 5.4-3 転炉スラグを添加した場合の簡易試験結果

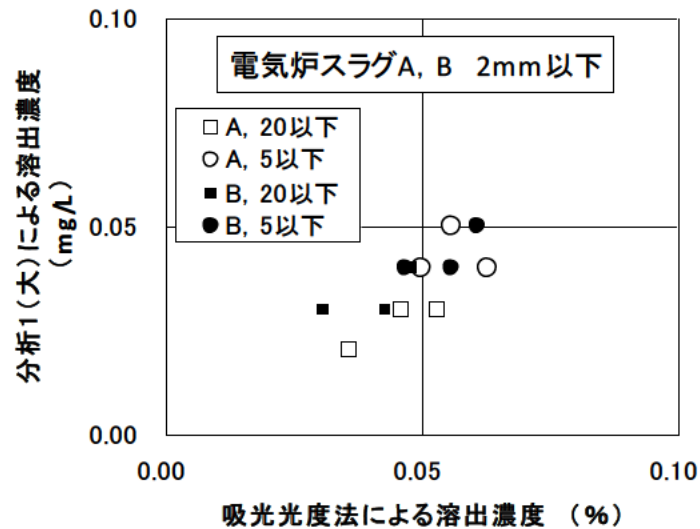


図 5.4-4 電気炉スラグA、Bを添加した場合の簡易試験結果

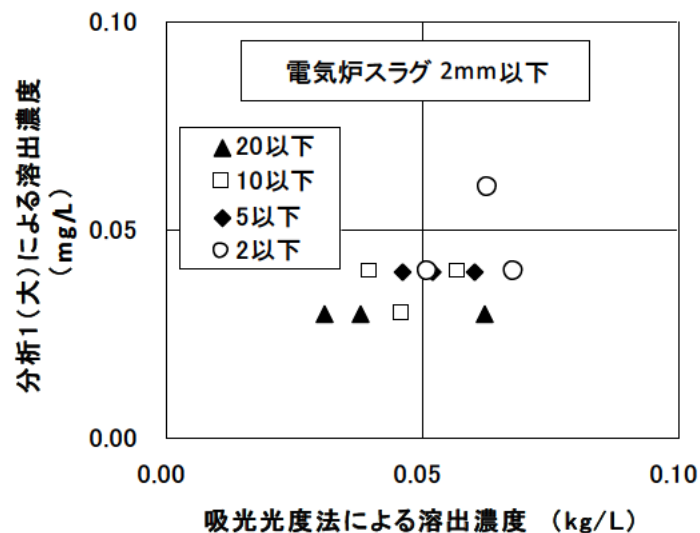


図 5.4-5 電気炉スラグCを添加した場合の簡易試験結果

5.4.3 転炉スラグ（エージング前後）添加の簡易実験

(1) 実験方法

5.2.3 で実施した抑制実験について、簡易試験も実施した。

(2) 実験結果

エージング前後の転炉スラグを添加したときの、簡易法に分析1（大）と（小）の結果を図5.4-6と5.4-7に示す。

還元材を添加しない場合と同様に、簡易法の濃度がわずかに大きくなる結果になっており、安全側の誤判定は数試料あるものの、危険側の判定はなかった。

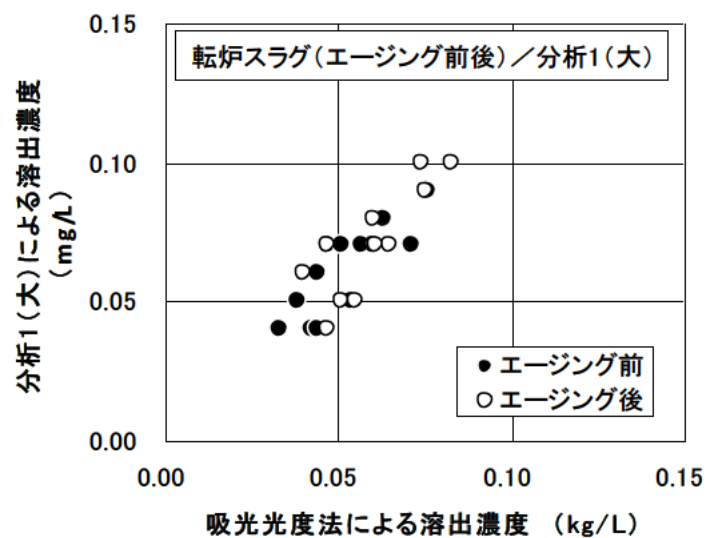


図 5.4-6 分析 1 (大) による簡易試験結果

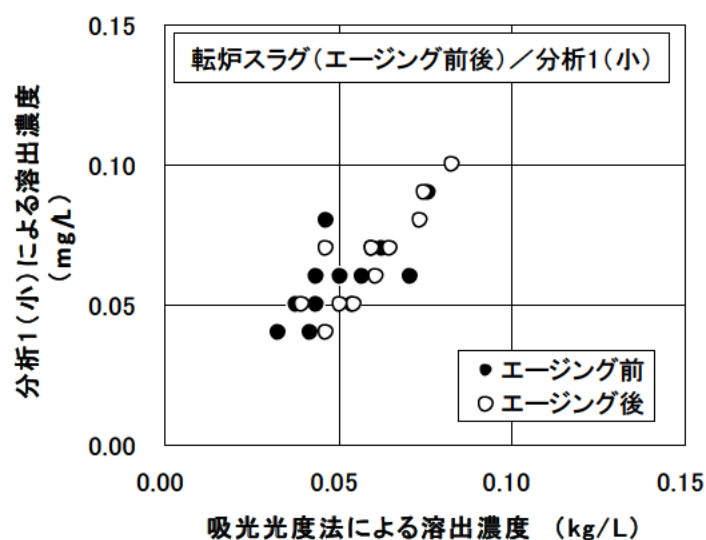


図 5.4-7 分析 1 (小) による簡易試験結果

以上の結果より、高炉徐冷スラグを添加した場合に簡易法を適用することには問題があるが、転炉スラグの場合は適用できる可能性がある。

電気炉スラグの場合も適用の可能性はあるが、それ以前に溶出抑制効果に問題があり、適用の可否以前の問題がある。

6. 溶出抑制に関する確認実験

6.1 実験概要

6.1.1 実験目的

6 価クロムの実際の溶出実態を把握するため、実施工の舗装路盤における溶出実験を行った。また、フィールド実験では、多くの要因を把握できないこと、水を採取することも難しいため、ポット試験も行った。

6.1.2 フィールド実験

フィールド実験では、室内試験の結果から再生材に対し 5% 添加したものを用いた。また、表層の違いによる影響を調べるため、不透水性な密粒度アスコンと透水性アスコンを施工した。

(1) 舗装断面

舗装断面は、図 6.1-1 に示すように、GL 上に排水層（砂）を設け、その上に再生材（路盤材（RC40）もしくは埋戻し材（RC10））を施工し、表層（密粒度または透水性アスコン）を施工した。

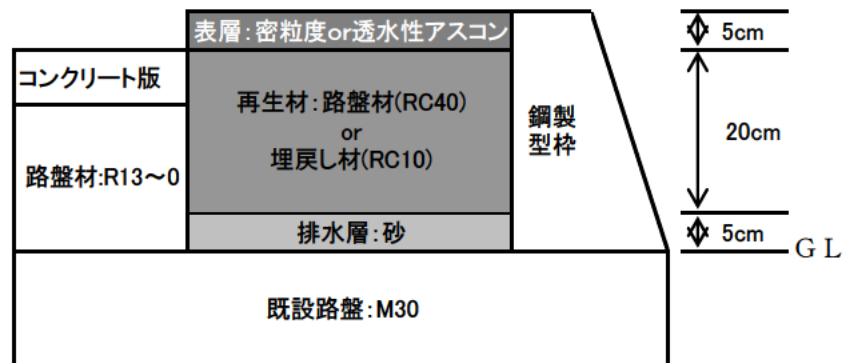


図 6.1-1 舗装断面

(2) 工区概要

再生材とスラグ添加の有無、表層の組み合わせと配置は、図 6.1-2 に、工区現況を写真 6.1-1 と 6.1-2 に示す。なお、スラグ有無の工区境には仕切り板（ベニア板：25×250cm）を埋め込んだ。

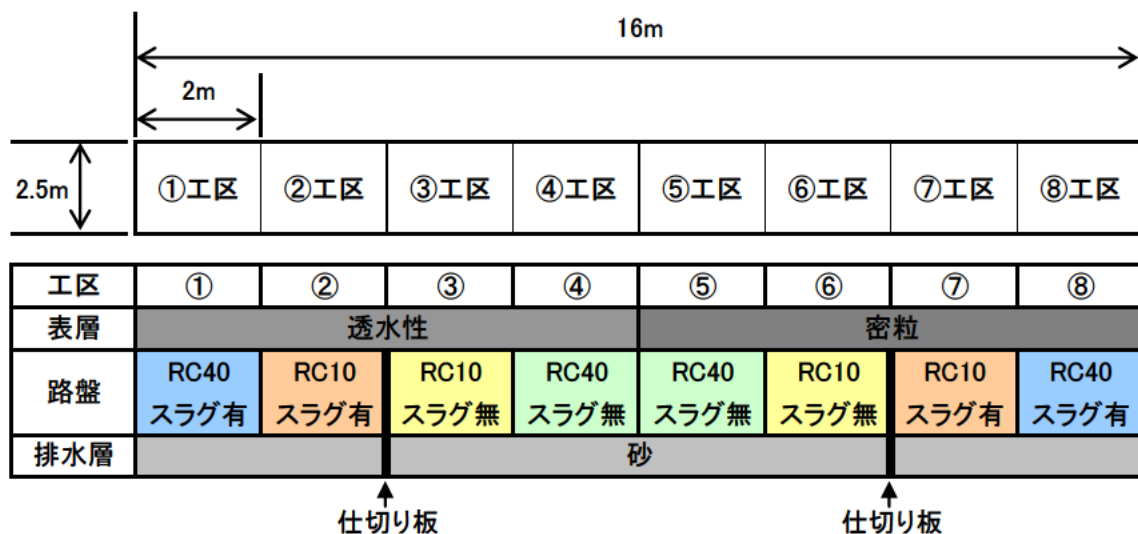


図 6.1-2 再生材およびスラグの表層の組合せと配置



写真 6.1-1 工区全景（現況）



写真 6.1-2 工区断面（現況）

(3) 使用材料

使用材料を表 6.1-1 に示す。

使用したスラグの組成は、表 6.1-2 のとおりである。

表 6.1-1 使用材料

材料		使用量	備考
敷砂	細砂	2m ³ (5t)	2.5 × 16 × 0.05m
スラグ		400kg	RC路盤材に対し5%添加
RC路盤材	RC40(スラグ無)	2m ³ (4t)	2.5 × 2 × 0.2m × 2工区
	RC40(スラグ有)	2m ³ (4t)	2.5 × 2 × 0.2m × 2工区
	RC10(スラグ無)	2m ³ (4t)	2.5 × 2 × 0.2m × 2工区
	RC10(スラグ有)	2m ³ (4t)	2.5 × 2 × 0.2m × 2工区
仕切り板	ベニヤ板	2枚	25 × 250 × 1cm
表層	密粒(13)	3t	2.5 × 8 × 0.05m × 2.3
	透水性(13)	3t	2.5 × 8 × 0.05m × 2.1

表 6.1-2 スラグの組成

スラグの種類	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	T.Fe	M.Fe
高炉徐冷スラグ	42.1	34.2	14.9	6.5	0.4	—	0.5	0.2
転炉スラグ	39.3	11.9	2.3	5.6	3.1	2.0	21.5	2.2

(4) 溶出試験

溶出試験は、施工後 1 ヶ月、3 ヶ月、6 ヶ月で表層を開削し、路盤材を採取し、溶出試験を行う。表層の開削はドライカッターを使用し、開削に伴う水の影響が無いようにした。

6.1.3 ポット試験

(1) 使用ポットと層構成

使用するポットは図 6.1-3 に示すとおり直径 250mm、深さ 290mm のプラスチック製のものを用いた。

層構成はフィールド実験と同様に、表層を厚さ 50mm の透水性アスコンとした場合、ポットの底に砂層を 40mm 設け、再生材路盤材 (RC40) もしくは埋戻し材 (RC10) を 200mm とした。表層を設置しない場合は、砂層を 90mm とし、再生材路盤材 (RC40) もしくは埋戻し材 (RC10) を 200mm とした。

ポット下部にはホースを取り付け、採取容器に水が採取できるようにした。

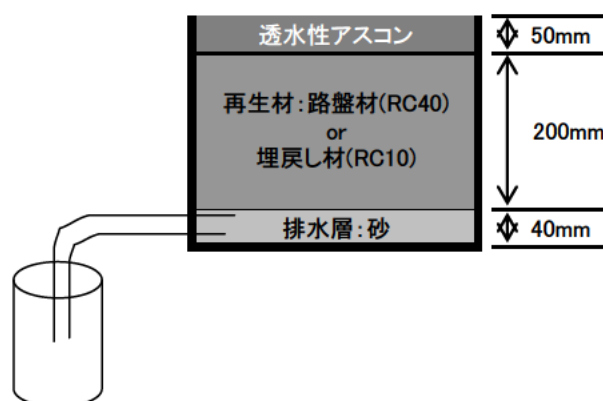


図 6.1-3 ポット試験の層構成

(2) 再生材、スラグ、表層の組合せ

再生材およびスラグ、表層の組み合わせを表 6.1-3 に示す。

表 6.1-3 再生材およびスラグ、表層の組み合わせ

		再生路盤材 (RC40)							埋め戻し材 (RC10)						
スラグ添加率 (%)	徐冷	0	3	5	7				0	3	5	7			
	転炉					10	15	20					10	15	20
表層	A密粒	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—	—
	B透水	B 0	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	b 0	b 1	b 2	b 3	b 4	b 5	b 6
	Cなし	C 0	—	C 2	—	—	C 5	—	c 0	c 1	c 2	c 3	—	c 5	—

(3) 濃度試験

採取した水の 6 価クロムの濃度試験は、採取容器に 400mL を目安に貯まる毎に行った。

6.2 材料試験

フィールド試験、ポット試験に用いる再生路盤材 (RC40)、再生埋戻し材 (RC10) を、中間処理工場から、基準を上回る溶出濃度のものを入手した。そのために、中間処理工場において、随時溶出試験を行い、溶出濃度が 0.07 mg/L の再生材を得た。その再生材の詳細な溶出試験を行なった。

また、還元材として用いる高炉徐冷スラグ、転炉スラグの溶出抑制効果を確認した。

6.1 再生材の溶出試験

(1) 試験方法

再生材 RC40 と RC10 の、詳細な溶出特性を把握するため、粒径などを変化させたときの溶出試験を行なった。

まず、最大粒径を変化させたときの 6 価クロム溶出試験を行なった。RC40 は、最大粒径 2mm (2-0)、5mm (5-0)、10mm (10-0)、20mm (20-0)、40mm (40-0) と、5mm については 0.5mm 以下を除いた場合 (5-0.5) も実施した。RC10 も、最大粒径 10mm (10-0) までと、5-0.5 の場合も実施した。

次に、5mm 以上を 5mm 以下に (破碎 5-0) し、再生材の 5mm 以下 (有姿 5-0) と混合したときの溶出試験も行なった。組合せは、有姿 5-0 と 5-0.5、破碎 5-0 と 5-0.5 を混合した。

溶出試験は、4 章、5 章と同様、環告 46 号に準じている。

(2) 試験結果

再生材の最大粒径を変化させたとき (RC40 の 2-0~40-0 と 5-0.5、40-5、RC10 の 2-0~10-0 と 5-0.5、10-5 の溶出試験結果は図 6.2-1 のとおりである。20-0 以上の粒度の結果に下向きの矢印が付いているのは、測定器の検出限界である 0.005 mg/L 未満であることを示す (以下、同じ)。

RC40 の 2-0、5-0 は 0.011mg/L、RC10 の 2-0 は 0.027 mg/L であり、当初の試験結果である 0.07 mg/L よりもかなり低かった。

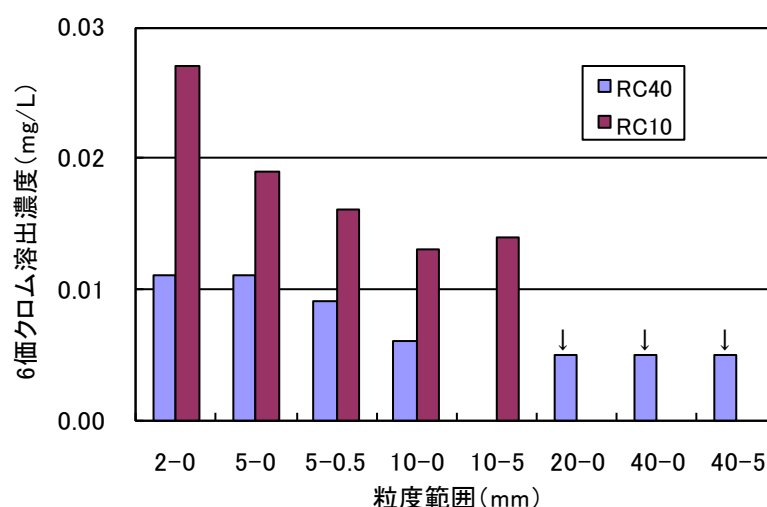


図 6.2-1 再生材からの 6 価クロム溶出濃度

有姿の 5-0、5-0.5 と、破碎した 5-0、5-0.5 を混合した場合の 6 価クロム溶出濃度は表 6.2-1 のとおりであった。図示すると図 6.2-2 のとおりである。

有姿に対して破碎したものの濃度が高くなっている。また、有姿の 5-0 と破碎の 5-0.5 の混合が環告 13 号の結果であり、RC40 は 0.018 mg/L、RC10 は 0.030 mg/L であった。

この結果は、4.2.2 の(2)で検討した結果と異なっている。4.2.2 の(2)では、5mm 以上の再生材は、付着しているペーストが少なく (4.2.1 の(4)の不溶残分の結果より)、骨材が多いため、5mm 以下に破碎したものの溶出は有姿よりかなり小さくなった。

このような結果になったことは、この再生材の利用を決めたときの溶出試験結果 (0.07mg/L) などとも合わせて考えると、さまざまな種類のコンクリートが大量に運び込まれている中間処理施設では、採取位置などによって溶出試験結果は大きく異なるものと考えられる。試料採取方法、試験回数などをどのように決めるのかも、重要な課題と考えられる。

表 6.2-1 再生材の 6 価クロム溶出濃度

再生材	環告 46 号	有姿			破碎		環告 13 号
	粒度範囲	有姿 2-0	5-0	5-0.5	5-0	5-0.5	有姿 5-0 破碎 5-0.5
RC40		0.011	0.011	0.009	0.020	0.017	0.018
RC10		0.027	0.019	0.016	0.051	0.030	0.030

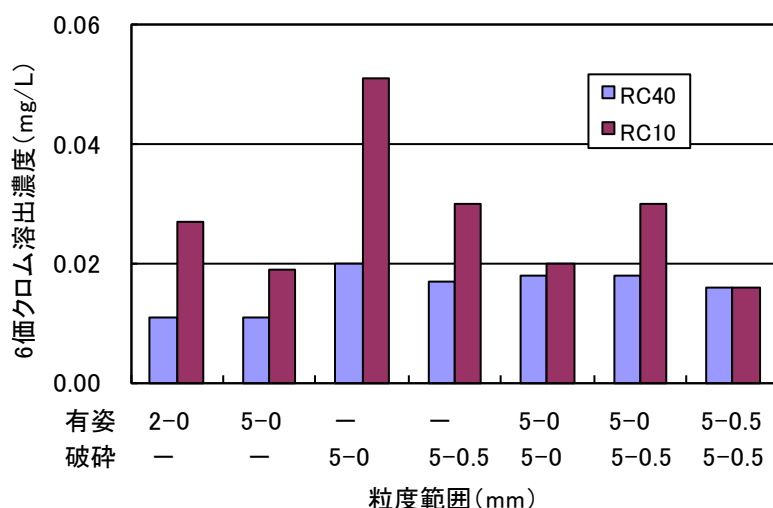


図 6.2-2 有姿と破碎した試料を混合したものの 6 価クロム溶出濃度

6.2.2 還元材の溶出抑制効果

(1) 実験方法

還元材の添加率をフィールド試験、ポット試験に合わせ、RC40 の 5-0、RC10 の 2-0 に、高炉徐冷スラグを 3、5、7%、転炉スラグを 10、15、20% 添加した時の溶出試験を行なった。

(2) 実験結果

高炉徐冷スラグ、転炉スラグを添加したときの溶出濃度の結果は、図 6.2-3 と 6.2-4 のとおりである。

高炉徐冷スラグは抑制効果が認められる。

転炉スラグは、RC10 に添加した場合は抑制効果が認められる。RC40 は、一見、抑制効果が認められないが、これは 6.2.1 のとおり、試料のばらつきによる可能性が高いものと考えられる。

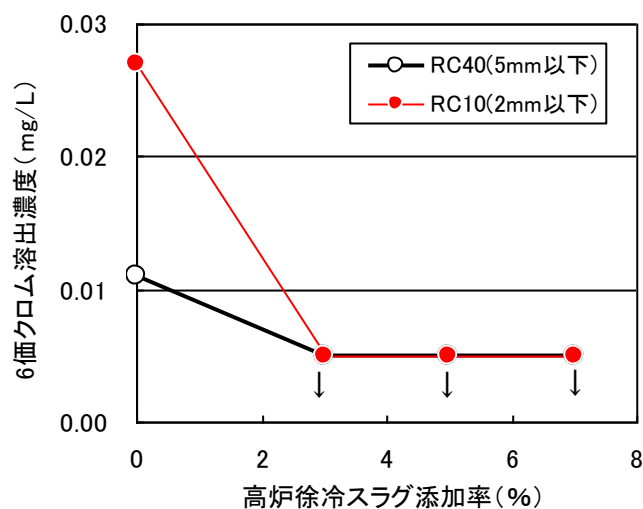


図 6.2-3 高炉徐冷スラグの溶出抑制効果

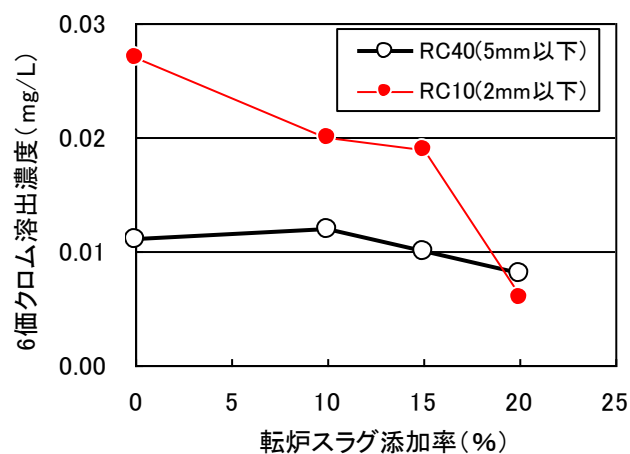


図 6.2-4 転炉スラグの溶出抑制効果

6.3 降雨状況と試験時期

試験舗装の構築、容器（ポット）内に舗装と同じ層構成を作製した日からの降雨状況は図 6.3-1 のとおりである。

試験施工の路盤の開削（フィールド試験）、ポットからの水の採取（ポット試験）した月日と、水採取直前の雨量、開削、水採取までの累積雨量は、表 6.3-1 のとおりである。

1 回目の水の採取、開削は、実験開始以後 1 ヶ月以上ほとんど降雨がなく、80mm 降った直後に行なった。

2 回目の水の採取は、数日後に 85mm 降った後に行なった。

3 回目の水の採取は、2 回目以後 1 週間、ほぼ毎日降り、7 日後に 106mm 降った後（1 週間の累積 202mm）に行なった。

その後は水の採取を休止し、累積雨量がほぼ 600mm（年間雨量の 1/3）になったとき（11 月 2 日）から再開した。

4 回目の水の採取と 2 回目の開削は、11 月中に数 mm～10mm 程度の雨が 7 回あり、濃度測定が可能になった量が溜まった 11 月 30 日（11 月 2 日からの累積雨量 38mm、実験開始からの累積雨量 633mm）に行なった。

5 回目の水の採取は、4 回目の 3 日後に 1 日で 65mm の雨が降った後に行なった。

4 回目は約 1 箇月かかって溜まった場合に対し、5 回目は比較的激しい雨によって急激に溜まった場合を比較するために行なった。

6 回目は、2 月 8 日から採取し、13 日後の 2 月 21 日に採取した。この間の雨量は、68.5mm であった。

表 6.3-1 開削、水採取と雨量

月日	開削	累積雨量 (mm)	ポットの水の採取		
			採取回数	水採取直前の 雨量 (mm)	備 考
7 月 28 日	開始	0		0	
9 月 10 日		92	第 1 回	92	
9 月 15 日	第 1 回	96.5		—	
9 月 21 日		181	第 2 回	89	
9 月 29 日		383	第 3 回	202	
11 月 30 日	第 2 回	632.5	第 4 回	38	11 月 2 日から採取
12 月 6 日		697	第 5 回	64.5	
2 月 21 日		818	第 6 回	68.5	2 月 8 日から採取

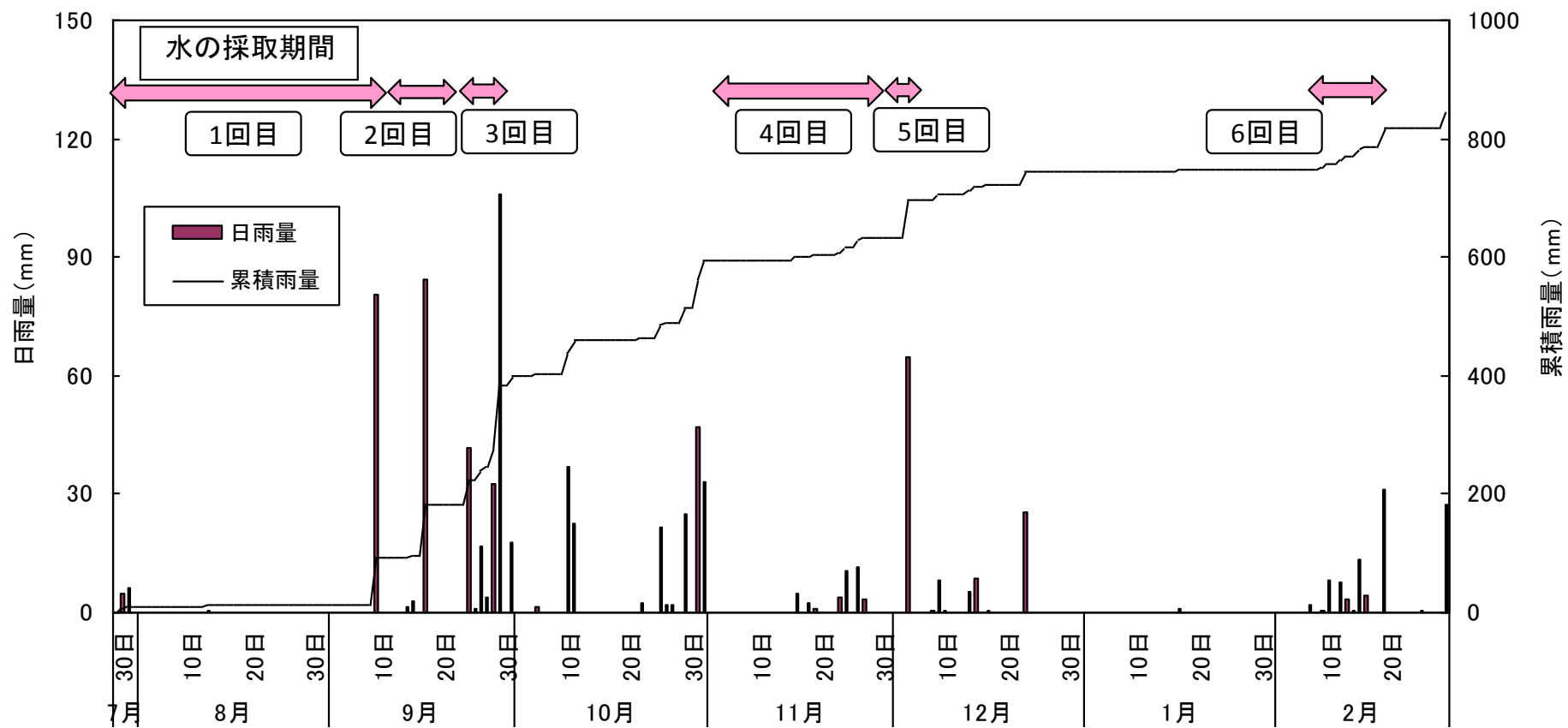


図 6.3-1 降雨状況

6.4 ポット試験

6.4.1 採取回数と溶出濃度の関係

還元材を添加していない場合の、水採取回数と溶出濃度の関係は図 6.4-1 のとおりである。

表層を透水アスファルトとした場合、RC40（再生路盤材）、再生埋戻し材（RC10）ともほぼ同様の挙動をしており、3 回まで低下し、その後は 0.06mg/L 程度で推移しているが、6 回目は高くなる傾向がある。

表層を設けていない場合には、1 回目から 4 回までは 0.04mg/L 程度で推移している。5 回目、6 回目は、原因は不明であるが、高くなっている。

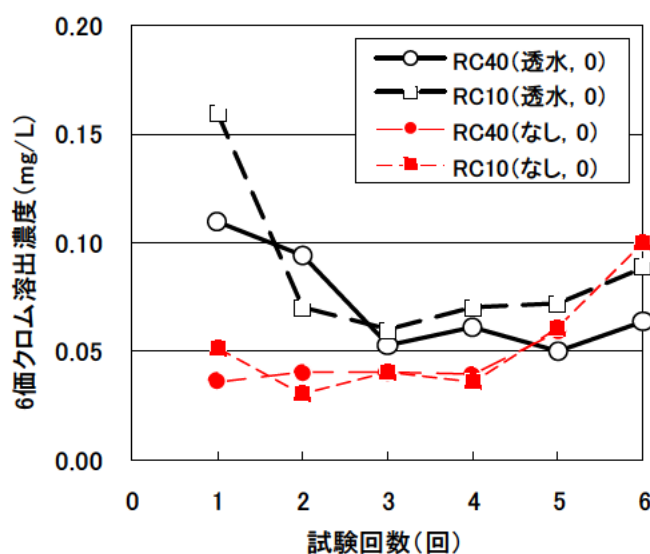
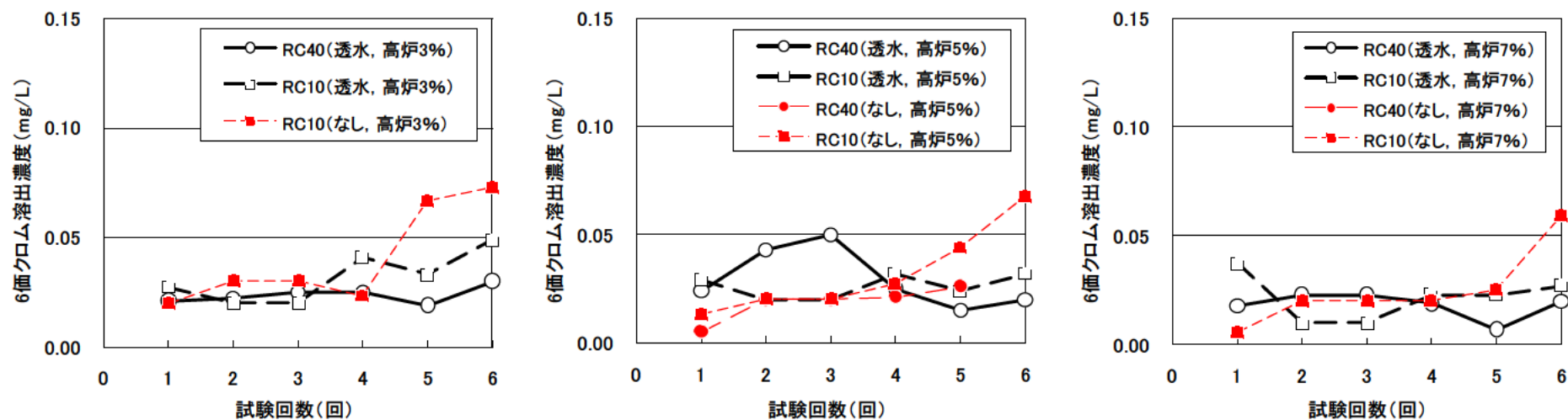


図 6.4-1 還元材を添加していない場合の水採取回数と溶出濃度の関係

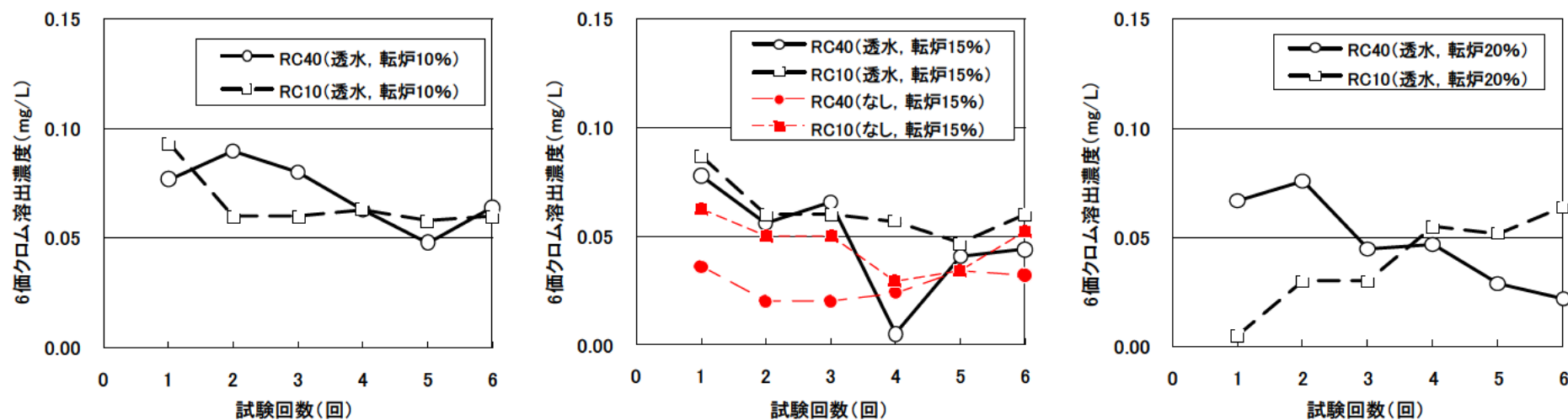
還元材を添加した結果は図 6.4-2 のとおりである。上段は高炉徐冷スラグを添加した場合、下段は転炉スラグを添加した場合である。左の添加率は少なく、右ほど多くなっている。

高炉徐冷スラグを添加した結果は、RC10、表層なし、5 回目の結果を除き、基準値の 0.05mg/L 以下であり、多くの場合は 0.02mg/L 程度である。

転炉スラグを添加した場合は、高炉徐冷スラグほどの抑制効果はなく、1 回目は 10%添加で 0.09mg/L 程度、20%添加で 0.07mg/L 程度である。その後は低下する傾向にあるが、5 回目でも 10%添加で 0.06mg/L 程度で基準値を上回っている。15%、20%添加で基準値程度であった。



(a) 高炉徐冷スラグの添加（左から添加率 3%、5%、7%）



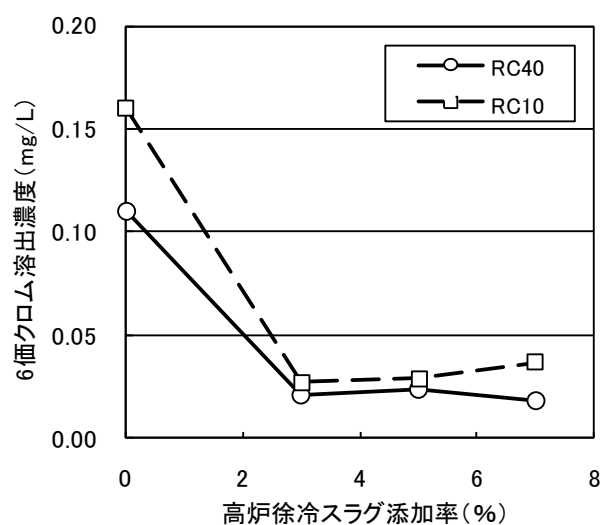
(b) 転炉スラグの添加（左から添加率 10%、15%、20%）

図 6.4-2 還元材を添加した場合の水採取回数と溶出濃度の関係

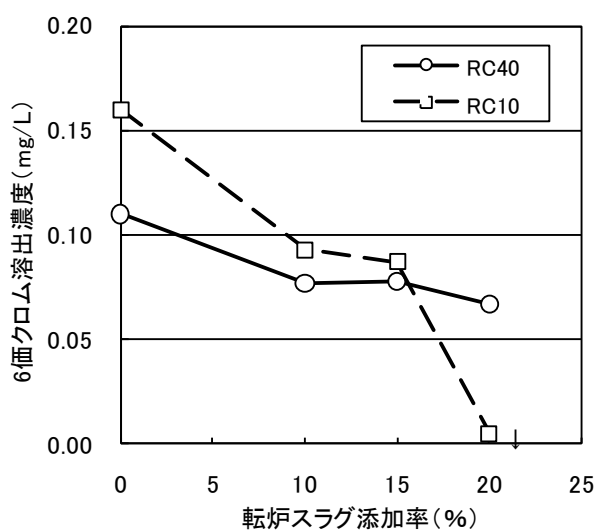
6.4.2 還元材添加率と溶出濃度の関係

還元材の添加率と溶出濃度の関係を、図4.2-3～4.2-8に水の採取回数ごとに示した。4枚一組になっており、上段は表層が透水アスファルト、下段は表層なしである。また、左は高炉徐冷スラグ、右は転炉スラグを添加している。

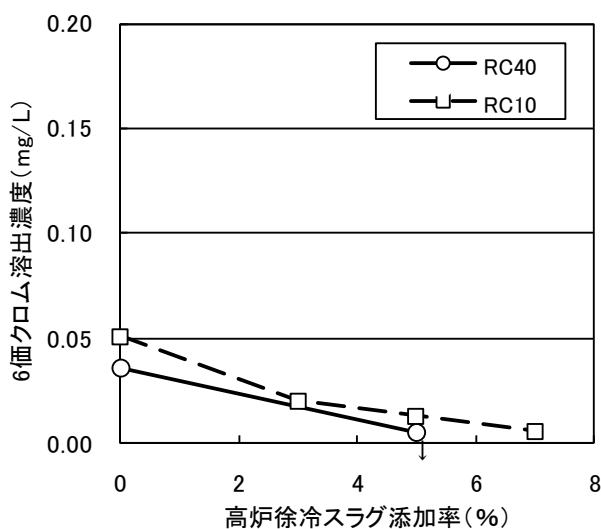
今回使用した再生材からの溶出を環境基準以下に抑制するためには、高炉徐冷スラグであれば3～5%添加すれば十分な効果を発揮する。転炉スラグは、バラツキが大きいため明確ではないが、20%以上の添加が必要と考えられる。



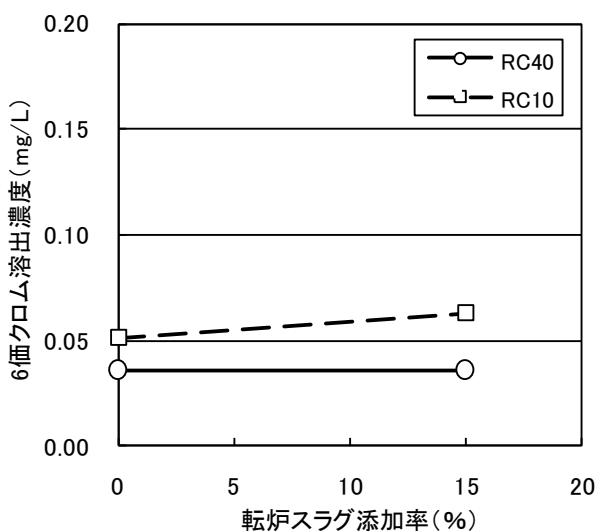
(a) 透水As—高炉徐冷スラグ



(b) 透水As—転炉スラグ

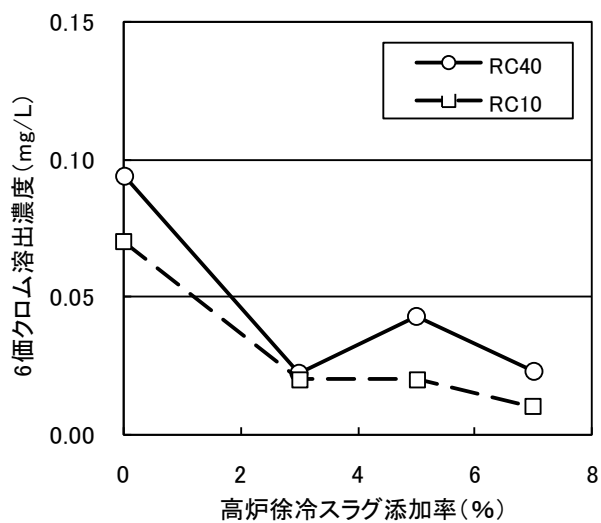


(c) 表層なし—高炉徐冷スラグ

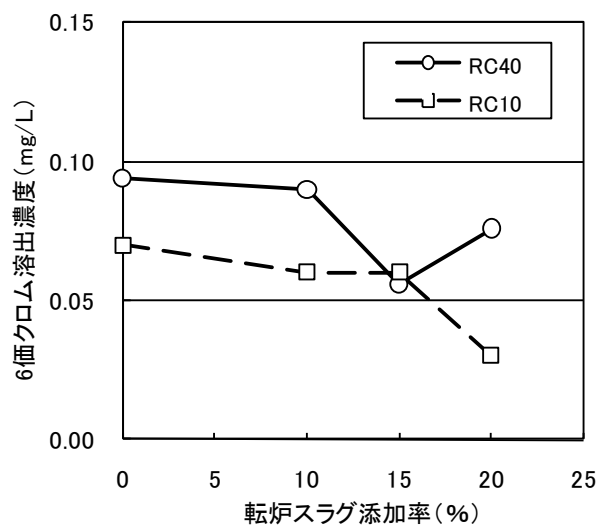


(d) 表層なし—転炉スラグ

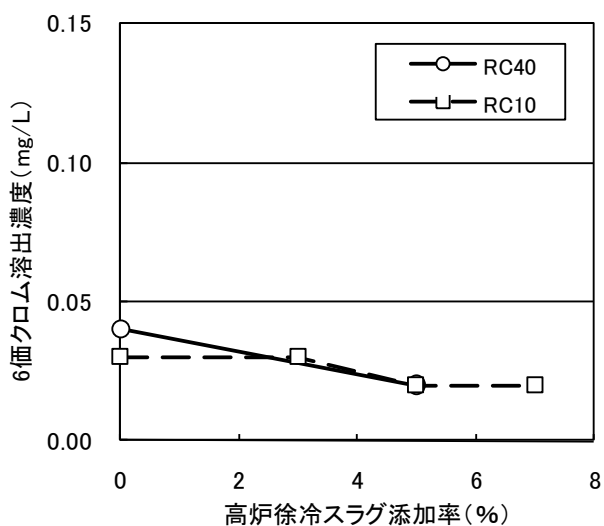
図 6.4-3 還元材添加率と溶出濃度の関係（1回目）



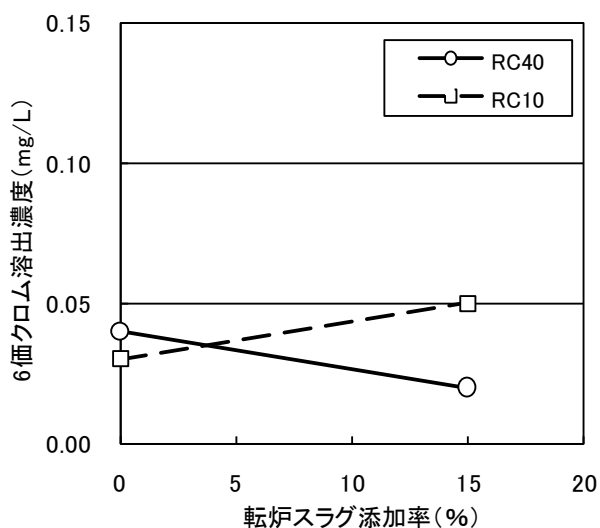
(a) 透水As-高炉徐冷スラグ



(b) 透水As-転炉スラグ

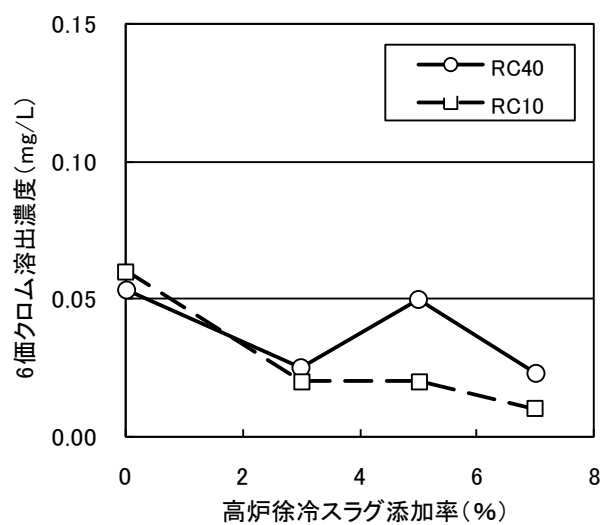


(c) 表層なし-高炉徐冷スラグ

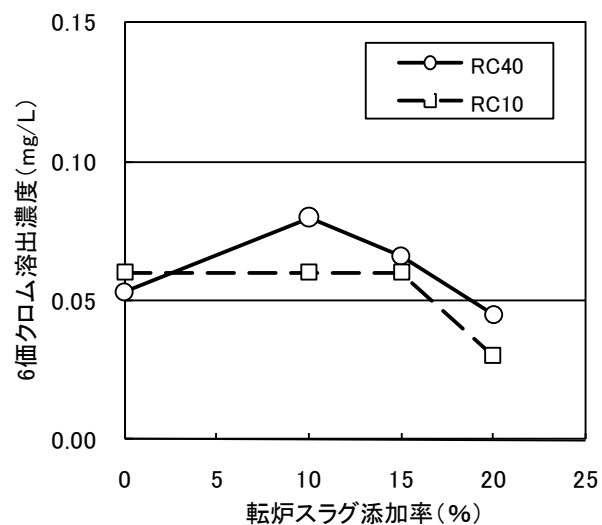


(d) 表層なし-転炉スラグ

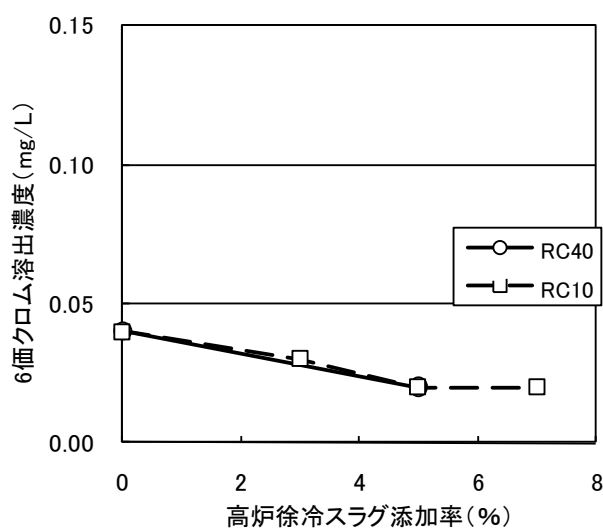
図 6.4-4 還元材添加率と溶出濃度の関係 (2 回目)



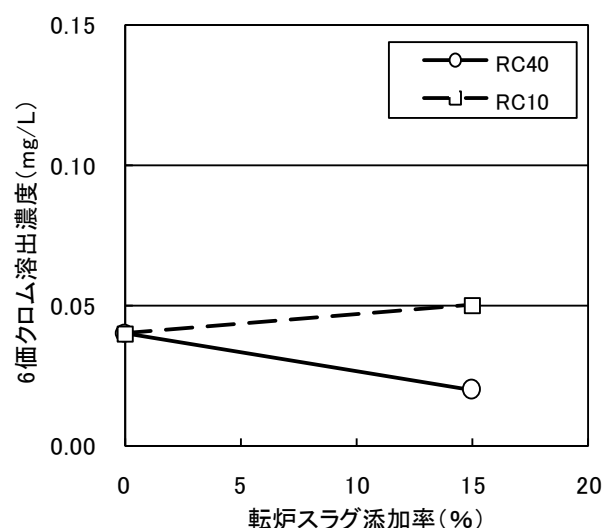
(a) 透水As—高炉徐冷スラグ



(b) 透水As—転炉スラグ

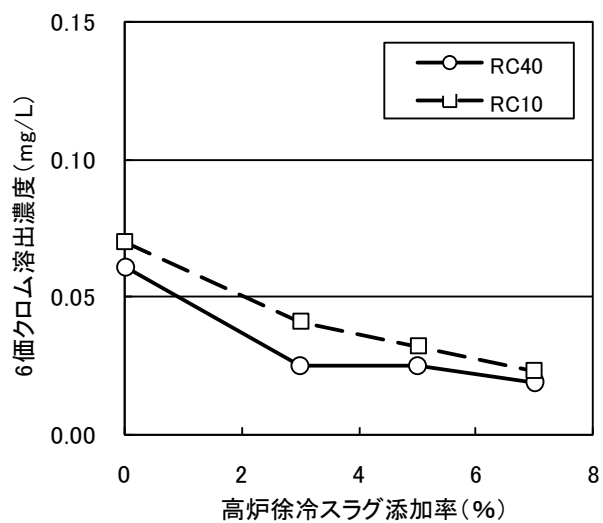


(c) 表層なし—高炉徐冷スラグ

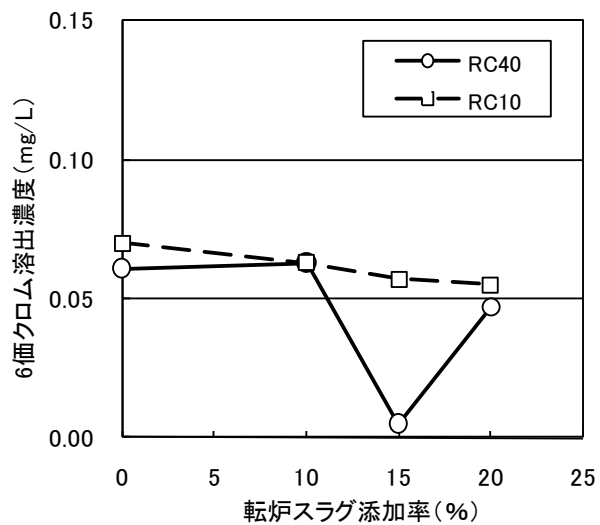


(d) 表層なし—転炉スラグ

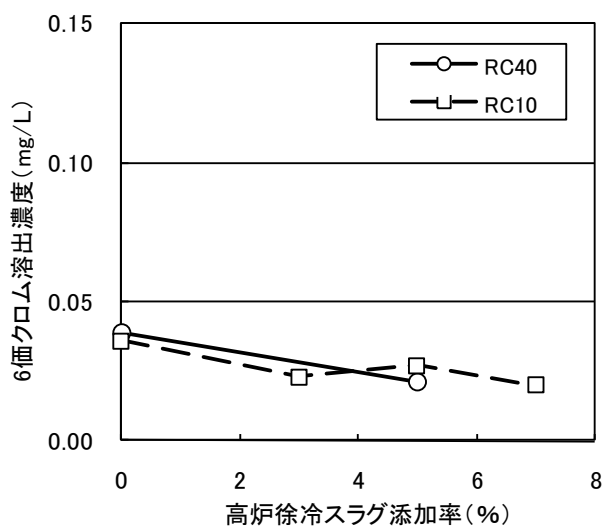
図 6.4-5 還元材添加率と溶出濃度の関係 (3 回目)



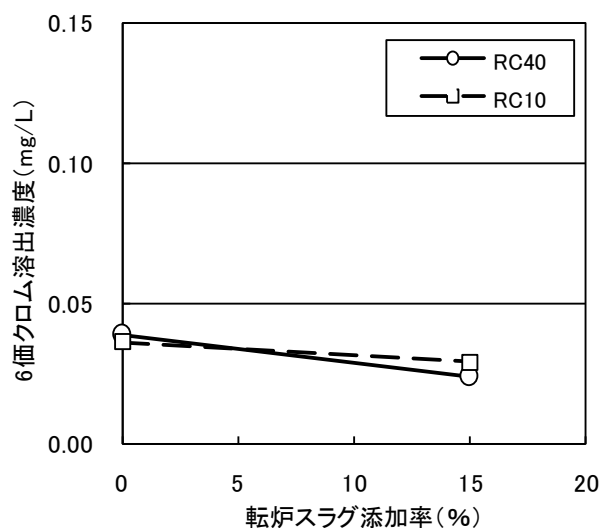
(a) 透水 As-高炉徐冷スラグ



(b) 透水 As-転炉スラグ

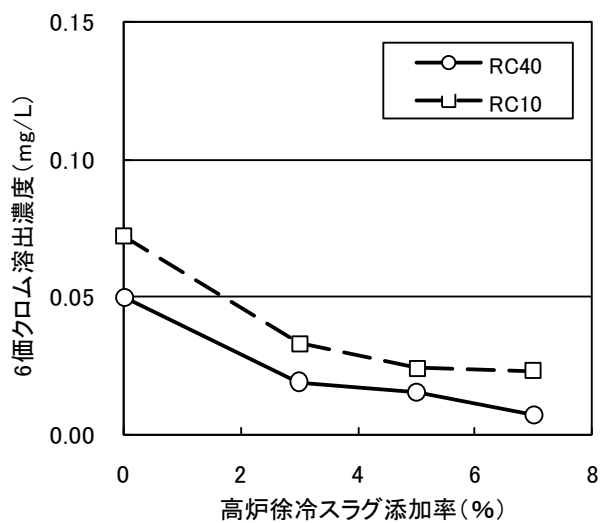


(c) 表層なし-高炉徐冷スラグ

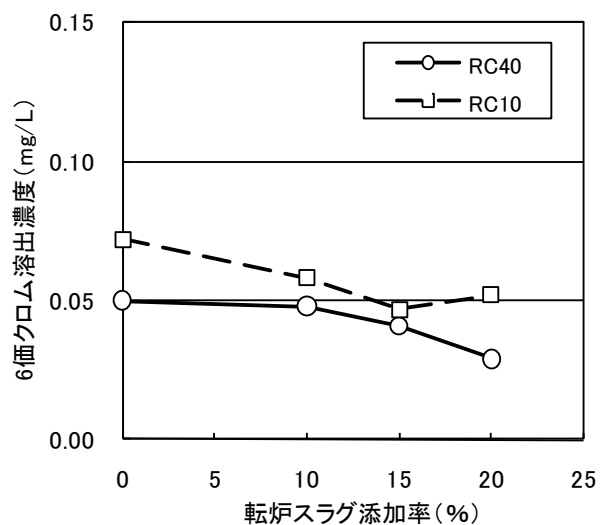


(d) 表層なし-転炉スラグ

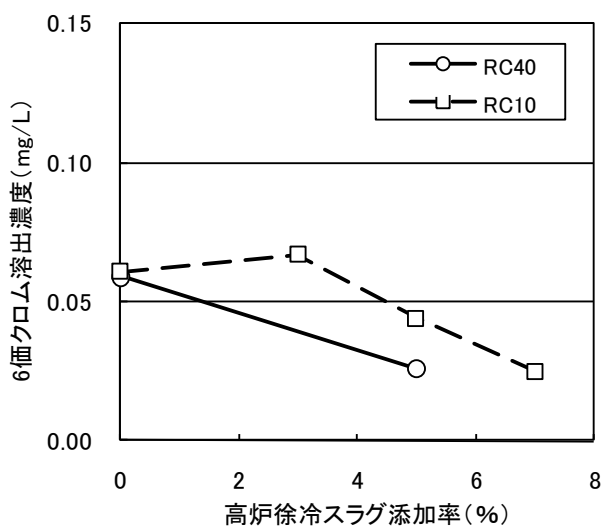
図 6.4-6 還元材添加率と溶出濃度の関係 (4 回目)



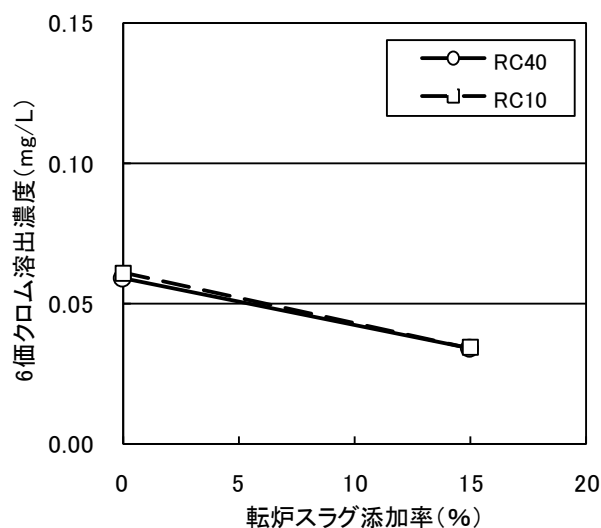
(a) 透水As—高炉徐冷スラグ



(b) 透水As—転炉スラグ

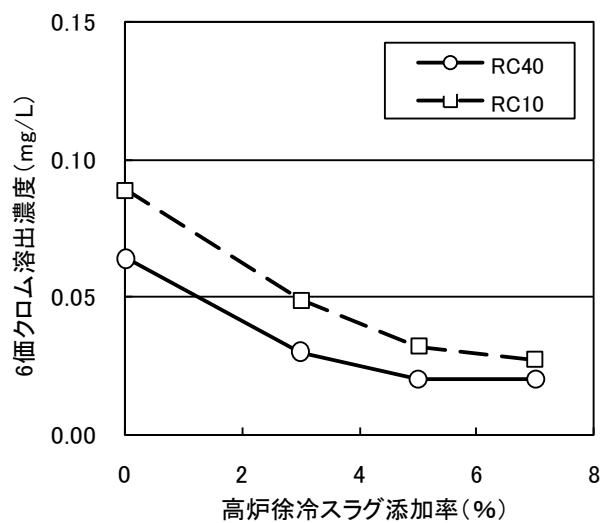


(c) 表層なし—高炉徐冷スラグ

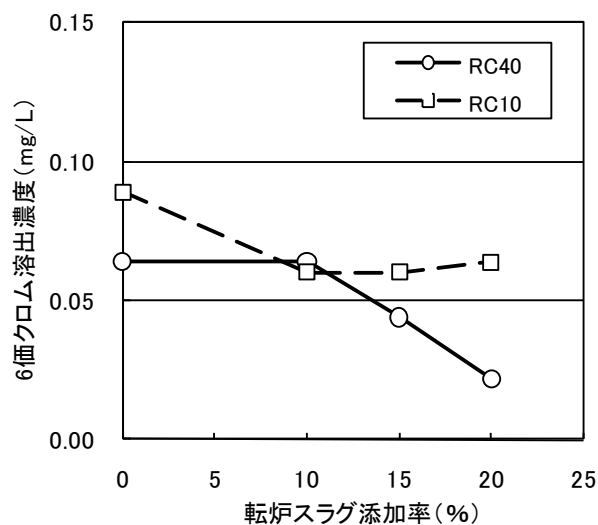


(d) 表層なし—転炉スラグ

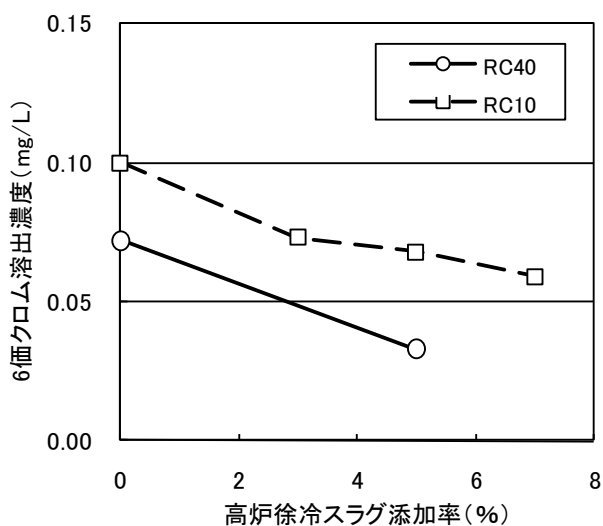
図 6.4-7 還元材添加率と溶出濃度の関係 (5 回目)



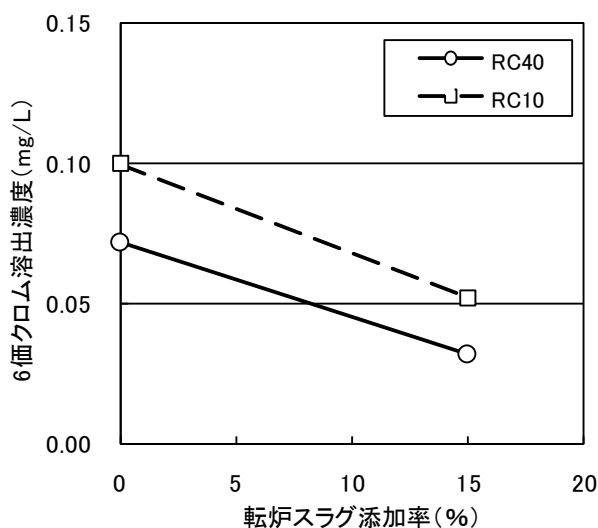
(a) 透水As—高炉徐冷スラグ



(b) 透水As—転炉スラグ



(c) 表層なし—高炉徐冷スラグ



(d) 表層なし—転炉スラグ

図 6.4-8 還元材添加率と溶出濃度の関係 (6 回目)

6.5 フィールド試験

6.5.1 1回目の開削結果

1回目の開削により採取した再生路盤材（RC40）と再生埋戻し材（RC10）からの溶出試験を行なった結果は、**図 6.5-1** と **6.5-2** のとおりである。RC40 は、2-0、5-0、10-0、RC10 は、2-0、5-0 の溶出試験を行なった。

RC40 の溶出試験結果（**図 6.5-1**）は、スラグを添加していない場合について、表層の違いを比較すると、2-0 では透水アスファルトの場合 0.009mg/L、密粒アスファルトの場合 0.013mg/L であり、透水状況による違いがある可能性がある。スラグを添加している場合、検出限界の 0.005mg/L 以下であった。

RC10 の溶出試験結果（**図 6.5-2**）についても、スラグを添加していない場合、添加している場合について、表層の違いを比較すると、RC40 の場合と同様な傾向にあり、今後の推移を見る必要がある。

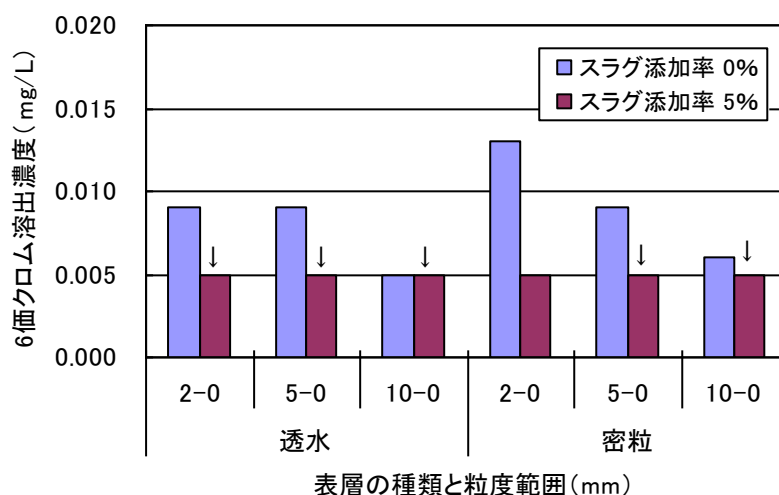


図 6.5-1 1回目の開削後の溶出試験結果（RC40）

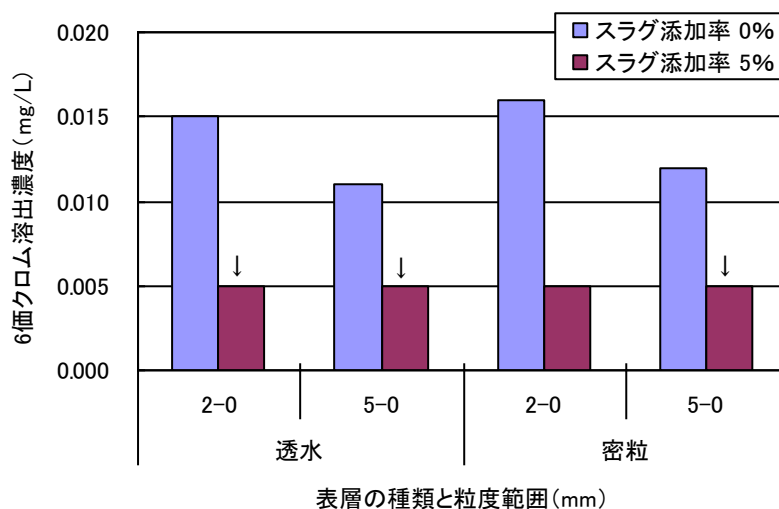


図 6.5-2 1回目の開削後の溶出試験結果（RC10）

6.6 簡易試験

6.2 で試験したフィールド実験に用いた再生路盤材 (RC40)、再生埋戻し材 (RC10) からの溶出試験と、還元材による溶出抑制試験、6.4 のポット試験による溶液の濃度測定、6.5 の開削した再生材の溶出試験時に簡易試験を行なった。

再生路盤材 (RC40)、再生埋戻し材 (RC10) の簡易試験、還元剤の溶出抑制試験結果は、図 6.6-1、図 6.6-2 のとおりである。開削した再生材の溶出試験結果は、図 6.6-8 のとおりである。ほとんどの結果は 0.05mg/L 以下であった。

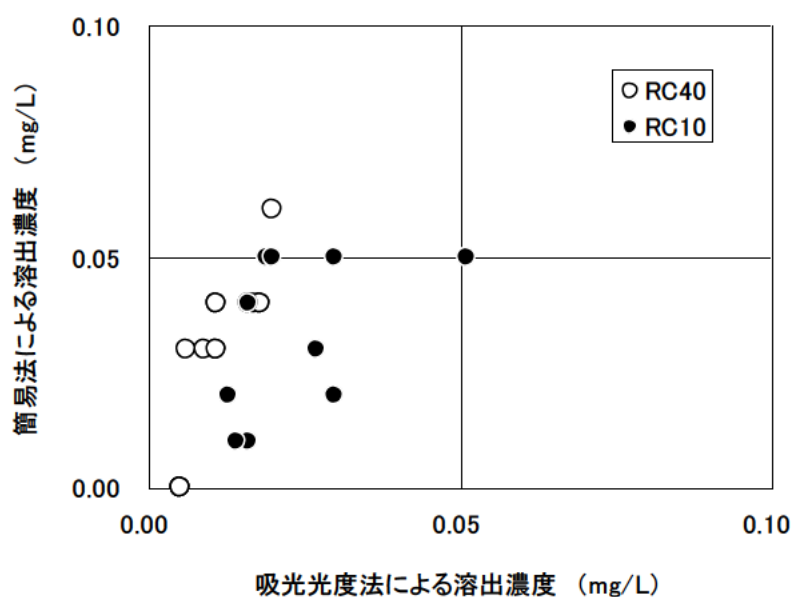
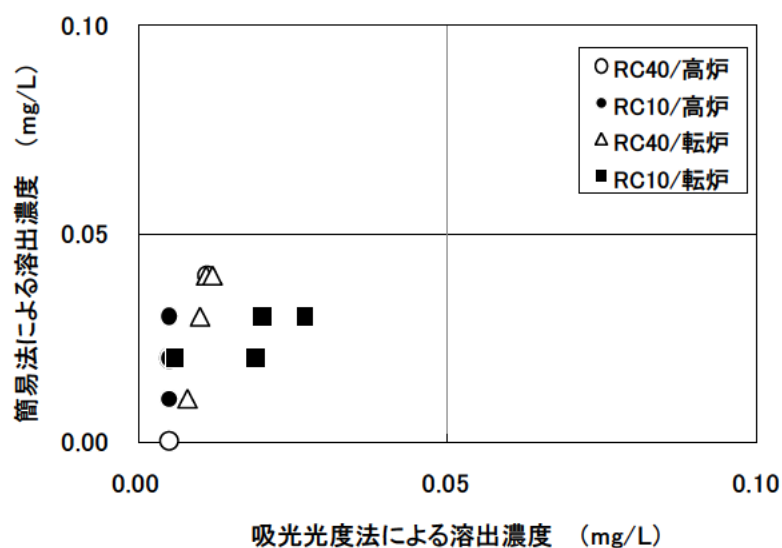


図 6.6-1 再生路盤材 (RC40)、再生埋戻し材 (RC10) の簡易試験結果



ポット試験による溶液の濃度測定は、図 6.6-3～6.6-7 のとおりであった。いずれも還元剤を添加しており、4章、5章の簡易試験と同様、吸光度法と簡易試験の関係は明確ではない。

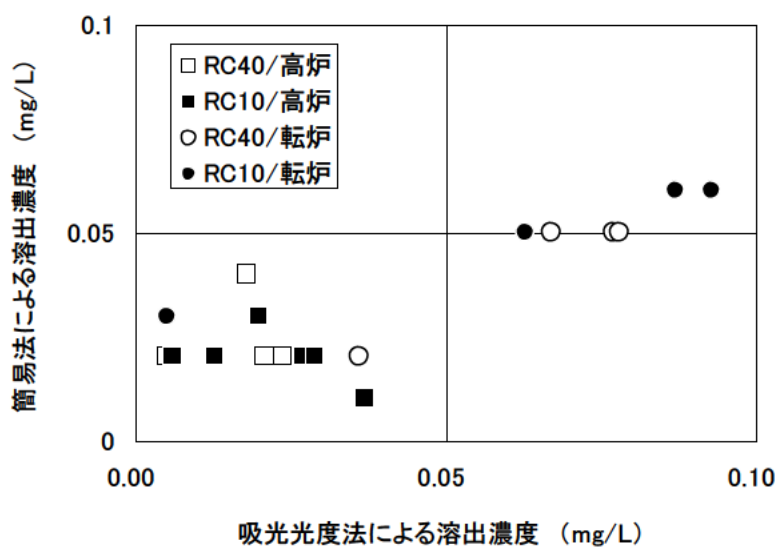


図 6.6-3 ポット試験の簡易試験結果 (1 回目)

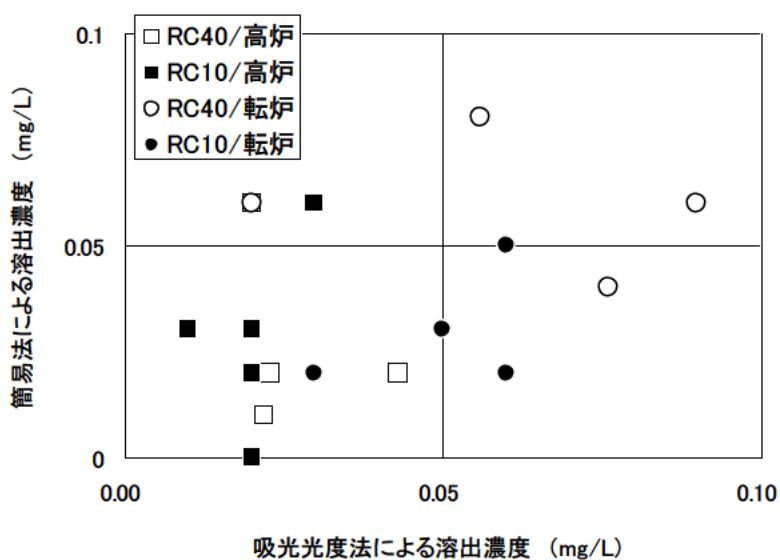


図 6.6-4 ポット試験の簡易試験結果 (2 回目)

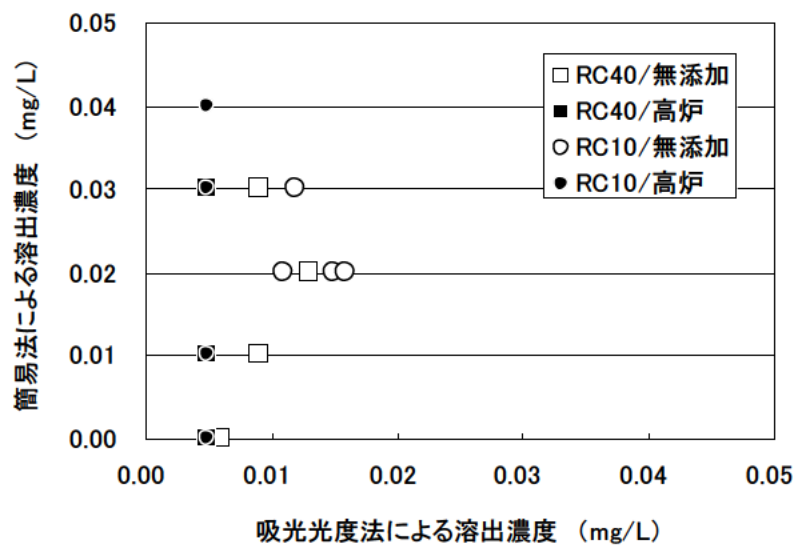


図 6.6-8 開削した再生材の簡易試験結果

7. まとめ

再生路盤材、再生埋戻し材からの6価クロムの溶出実態の把握と、溶出試験方法および溶出抑制対策の提案を目的に、各種実験を行なった。それらの結果をまとめると、次のとおりである。

(1) 溶出実態

道路の路盤を掘り起こして環告46号法および有姿による溶出試験の結果、粒度分布に大きく依存する結果であった。

(2) 試験方法に関する検討

① 溶出特性実験

W/C、破碎後の材齢、粒度などの検討を行い、これまでいわれているとおり、次のような場合に溶出濃度が高くなる。①W/Cが大きい。②材齢が進行し中性化が進む。③粒径が小さい。

粒径に関しては、不溶残分の試験結果より、6価クロムが含有されているセメントペーストは、粒径が細かいほど多く、特に0.3mm以下に集中していたことから、粒径が細かいほど6価クロムが溶出するものと推定できる。

② 判定試験の検討

判定試験は、基準値と関係することから、主に再生路盤材に適した粒径を選定することを目的とし、そのほかの試験条件は環告46号に合わせて検討を行なった。粒径が細くなるほど溶出濃度は高くなり、溶出の多くは5mm以下からであった。

③ 簡易試験の検討

土研で提案している簡易試験を適用したところ、再生材からの溶出は環告46号とほぼ一致したことから、現場における早期・迅速な判定に適用できる可能性を有している。

しかし、還元材を添加したものに対する抑制効果の確認への適用は、現状ではバラツキが大きいため難しく、さらに検討が必要である。

(3) 溶出特性対策に関する検討

① 還元材として鉄鋼スラグを添加することにより、6価クロムの溶出抑制効果の確認を行い、スラグの種類によって効果が異なることがわかった。高炉徐冷スラグは高い抑制効果が期待でき、3%程度添加することにより基準値を満足することができる。転炉スラグも抑制効果が期待できるものの、高炉徐冷スラグよりも数倍の添加率が必要である。電気炉スラグは、溶出抑制効果を確認することができなかった。

② ポット試験により路盤を通過した水の濃度測定の結果、高炉徐冷スラグは室内試験と同様、3%の添加でも高い抑制効果が認められた。転炉スラグは、添加率を増やすことによって抑制効果も高くなるが、環境基準を安定して満足するためには、20%以上の添加が必要と考えられる。

以上の結果より、溶出試験方法と溶出抑制対策を、**資料1**および**2**に提案した。

資 料

資料1 溶出試験方法の提案

資料2 溶出抑制対策の提案

資料1 溶出試験方法の提案

1. 概要

- (1) 本提案は、コンクリート再生材を対象とし、コンクリート再生材から溶出する六価クロムの溶出量を測定し、環境安全性の判定を行うことを想定して作成したものである。
- (2) コンクリート再生材の用途として、再生路盤材の場合と、再生コンクリート砂を用いた埋戻し材の場合とで分けて考えることとする。
- (3) 本提案は、精度に主眼を置いた判定試験方法と、簡易性や即時性に主眼を置いた簡易試験方法から構成される。

【解説】

(1)について

コンクリート再生材の利用に当たっては、本報告書の1. まえがきにも述べたとおり、コンクリート再生材から溶出する六価クロムの溶出に伴う環境安全性の確認も必要となる。

コンクリート再生材を舗装用材料として用いる場合、再生クラッシュランとして使用されることになる。再生クラッシュランの品質は舗装再生便覧に示されるとおりであり、六価クロムの溶出に対する環境安全性についても注意喚起がなされている。しかし、環境安全性の評価方法については具体的に示されておらず、溶出試験方法および判定方法についての提案が必要であると考えられた。このような背景から、本資料をとりまとめたものである。

(2)について

ただし、コンクリート再生材は再生路盤材としてばかりではなく、再生コンクリート砂として埋戻し材として使用される等、用途は多岐にわたることが想定され、用途に応じて評価の考え方も変わるものと考えられる。本提案の適用にあたって、できるだけ正確さを期すようにする主旨から、コンクリート再生材の用途に応じ明確に区別することとした。

すなわち再生路盤材として用いる場合は舗装を構成する構造物の一部として見なすこととした。この場合の六価クロムの溶出に対する評価方法はこれまで示されておらず、本資料に新たな提案を示すこととした。本資料の主眼はここにおいたものである。

一方、埋戻し材として使用する場合は、その適用箇所によっては土壌と見なされる場合もあると考えられる。この場合は、既に国官技第181号（平成19年10月）「公共建設工事における再生コンクリート砂の使用に係る留意事項」に暫定的に対応が示されていて環告46号法に準じたものとなっている。埋戻し材として使用する場合は、本提案においても国官技第181号に従うこととしている。

(3)について

再生材からの六価クロム溶出について、迅速かつ正確な手法を用いることが理想であるが、これを高いレベルで両立することは必ずしも容易ではない。このため本提案では、判定の正確さを目的とした**2. 判定試験方法**と、現場確認試験用として迅速性や簡易性を目的とした**3. 簡易試験方法**について記述することとした。簡易試験方法を用いる場合は、判定試験方法との関係を事前に確認し、現地での一次判定などに使用する

ることが考えられる。

2. 判定試験方法

(1) 分析試料の粒度について

- a) 再生路盤材は、利用有姿を公称目開き 4.75mm のふるいでふるって通過したものを試料とする。
- b) 再生コンクリート砂を用いた埋戻し材は、環告 46 号法に従うこととする。

(2) 検液の作製・分析・判定基準について

分析試料の粒度以外については環告 46 号に示す方法による。

【解説】

(1)および(2)について

判定方法を構築する上で次の 2 点を前提としている。

① 環境庁告示によって試験方法と基準値が決まっている。これを修正することは基準値の考え方に立ち戻らざるを得ず、検討の範囲が膨大となる。このことから、再生路盤材に適した粒径を決めるのみとし、分析方法や基準値などは環告 46 号に従うものとした。

② 再生路盤材からの溶出の安全性を考慮する。

①の粒径の検討では、溶出の原因であるセメントペーストは細かい粒径に集中しており、0.3mm 以下に集中している。粒径を変化させた溶出試験では、溶出のほとんどは 5mm 以下であった。

②の安全性の検討では、5mm 以下の試料の環告 46 号に準じた溶出試験結果と、タンクリーチング試験¹⁾を行い、溶出量を算出したところ、前者の溶出量は後者の 4～5 回の累積溶出量に相当している。

これらの結果から、再生路盤材では、特に 5mm 以下の粒径の影響を把握するため、利用有姿を公称目開き 4.75mm のふるいでふるって通過したものを試料とすることとした。

一方、再生コンクリート砂を用いた埋戻し材については、土壌の範疇に含まれると考えられることから、粒度調整も含め、環告 46 号法すなわち 2mm 以下の試料を用いて溶出試験を行うこととした。

3. 簡易試験方法

(1) 簡易試験方法は還元材を含まない試料について六価クロムの溶出量の一次判定に用いることができる。

(2) 試験方法は、文献 2)による。

ただし、試料の粒度は(3)による。

(3) 簡易試験に用いる試料の粒度は、次による。

- a) 再生路盤材は、利用有姿を公称目開き 4.75mm のふるいでふるって通過したものを試料とする。
- b) 再生埋戻し材は、利用有姿を公称目開き 2mm のふるいでふるって通過したものを試料とする。

【解説】

(1)について

簡易試験方法は 5 章などで示したとおり、高炉スラグなどの還元材を添加した試料については、必ずしも適切な結果を与えない場合がある。このため、高炉スラグなどの還元材を添加した試料は、暫定的に簡易試

験方法の適用対象に含めないこととした。この点については、今後の課題であり、試料調整方法などを工夫し、簡易方法でも相関性の高い結果が得られると考えられる場合では、これを適用することも可能である。

(2)について

簡易試験方法は文献2)に収録されているので、これを参照されたい。なお、試験方法の背景や適用結果については、文献3)にも示されているので、合わせて参照されたい。

(3)について

2. 判定試験方法と同様の前提のもとに、粒度を変化させた試料による簡易溶出試験結果と環告 46 号法に準じた試験結果より、粒度を合わせるにより簡易溶出試験結果は環告 46 号法とほぼ同等の結果が得られている。この結果より、再生路盤材、再生埋戻し材ごとに試料の粒度を、**2. 判定試験方法**と同じとした。

【文献】

- 1) 土木学会：コンクリート標準示方書[規準編] 土木学会規準および関連基準（2010 年制定）、JSCE G575-2005 硬化コンクリートからの微量成分溶出試験方法（案）、pp.344-347, 2010.11
- 2) (社)日本道路協会：舗装再生便覧、付録-12「参考資料：セメントコンクリート再生骨材を含む再生路盤材料からの六価クロム溶出量の簡易分析の検討事例」、pp.251-255、2010（H22）.11
- 3) 新田弘之ほか：セメントコンクリート再生骨材の六価クロム溶出判定の簡易方法の検討，土木学会第 64 回年次学術講演会第V部，pp.45-46，2009.9

資料2 溶出抑制対策の提案

コンクリート再生材中の六価クロムは、含有量そのものは低いこと、環告46号法であっても環境基準を超える溶出リスクは低いことから、比較的弱い還元処理を行うことでリスクを回避できると考えられる。また、実際に使用されている路盤材からの6価クロムはほとんど検出されないこと、降雨等にさらされた再生材は溶出量が大きく低下すること、を考慮すると、破碎初期の溶出を抑えることが最も重要である。これらの条件および本共同研究結果をもとに、還元能力をもった状態の高炉徐冷スラグを添加することによる、溶出抑制型再生材を提案する。

1.1 高炉徐冷スラグの添加量と粒度

- ・ 添加量は、2～7%程度を目安とする。
- ・ 粒度は、0～5mm、0～10mmを標準とする。
- ・ 高炉徐冷スラグは、発生から3ヶ月以内での使用を目安とする。

【理由】

高炉徐冷スラグの還元性は、スラグの粒度（表面積）と還元性硫黄の供給能力によって決定される。コンクリート再生材の利用量を最大化するためには、できるかぎりスラグの使用量を少なくすることが望ましいが、あまり少なすぎる場合には安定した混合が難しくなる。この観点から、スラグ添加量としては2～7%程度が妥当だと考えられ、上記添加量で還元性を確保するためには、0～5mm、0～10mmといった粒度が望ましいと考えられる。今回の共同研究より、空気が入れ替わらない場合は1年後でも初期と同等の還元性能を保有するものの、乾燥した場合には、3ヶ月程度で還元能力が50%程度となり、1年では15%まで低下していた。実際のスラグは、ヤード等での山積み保管では上記の中間的な値となると考えられ、還元能力の管理値が優先されるものの、3ヶ月を使用目安とした。

1.2 高炉徐冷スラグの管理

- ・ 還元用の高炉徐冷スラグは、還元能力を確認した上で、使用に供する。

【理由】

高炉徐冷スラグは、一般に破碎後はヤード等に山積み保管される。完全に乾燥した場合には還元性能の低下が進むため、2～10%程度の保水状態にあることが望ましい。また、ゲリラ豪雨のような多量の雨が一気に振った場合にも、表面からの還元性硫黄成分の溶出が考えられるため、そのような場合には還元性能を事前にチェックすることが必要である。

還元性能の評価は、6価クロム標準液に対しての還元性能の評価が直接的な方法である。還元能力には、液中のクロム濃度、硫黄濃度が影響するため、実状に近いクロム濃度と硫黄の比となるように混合して還元性を評価することが望ましい。例えば、0.1mg/Lのクロム溶液に対して高炉徐冷スラグを3～5%程度の添加量に相当する量（固：液比＝0.03～0.05：10）を添加して還元能力を評価する方法が考えられる。これによって、0.05mg/L未満まで落とす還元能力があれば、標準的なコンクリート再生材をより安全な溶出レベルに還元できると考えられる。

この場合、スラグ量が少なくなることで評価が不安定と考える場合、例えば、全体を20倍した2.0mg/Lの

クロム溶液に対して、高炉徐冷スラグを 0.6～1:10 で添加して還元能力を確認する方法も考えられる。この場合には、高濃度で反応が進行しやすいことなどから、0.5mg/L 未満まで低下することが必要となる。

また、本報告書（本編 4.2 参照）で評価されているように、ラボで 0.1mg/L 程度の溶出が想定されるコンクリート試験体を作成し、これに対する還元能力の評価を行うことも可能である。その場合、還元材を添加していない状態と、実用時に想定される添加量を加えた場合とで評価を行い、還元性能を確認して適用する。

1.3 還元材を混合したコンクリート再生材の評価

- ・ 還元用高炉徐冷スラグを添加した再生材は、出荷ごと、あるいは定期的に溶出量を管理し、溶出量が十分低いことを確認する。

【理由】

本共同研究より、適切な粒度、管理をもつ高炉徐冷スラグであれば、コンクリート原再生材 3～5% 添加することによって、環告 46 号法レベルの環境基準も満足できる、溶出抑制型再生材となることが期待できる。しかしながら、特殊な条件のコンクリート原再生材の混入などにより溶出量が極めて高い場合には、完全に溶出を抑制できないケースも考えられる。

したがって、定常的に還元材を添加している場合においても、コンクリート再生会社による添加量の選定と適切な管理頻度が重要であり、定期的に溶出量を管理することが必要である。生産量によって、その管理頻度を検討する必要があるが、出荷ごと、1 回／月、1 回／5000 t、などのように、定期的な分析を行い、安定して溶出が抑制できていることを確認すること、トレンドを確認することが望まれる。

また、高炉徐冷スラグに限らず、還元材によって溶出抑制を行う場合、還元材を定常的に再生材に入れていることを立証する品質管理も必要である。