

論文 コンクリート解体材からの6価クロム溶出の特性, 簡易試験法および抑制対策に関する検討

森濱 和正*1・渡辺 博志*2・片平 博*3・新田 弘之*4

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, 6 価クロムの溶出が懸念されている。そのため, コンクリート解体材から溶出する 6 価クロムの溶出特性を環境庁告示 46 号(環告 46 号法)によって検討した。環告 46 号法は試験時間, コストなどに問題があるため, 簡易な溶出試験方法(簡易法)についても検討した。さらに, 解体材が安全に使用できるように溶出抑制対策について検討した。その結果, 6 価クロムの溶出は, 中性化の進行, 粒度が小さくなるとその濃度が高くなること, 簡易法は環告 46 号法と相関関係が高い結果が得られること, 還元材に高炉徐冷スラグを用いることは溶出抑制効果が高いことが明らかになった。

キーワード: コンクリート解体材, 6 価クロム, 溶出試験, 溶出特性, 簡易溶出試験, 溶出抑制対策, 還元材

1. はじめに

コンクリート解体材(以下, 単に解体材と呼ぶ)を路盤材などに使用すると, 6 価クロムが溶出することが報告されている^{1),2),3),4)}。解体材を 6 価クロムの溶出に対して安全に使用するために当たって, 次のような問題がある。

文献 1)~4)より, 6 価クロムの溶出は, 解体材の粒度や, 中性化の進行状態などが影響するといわれている。解体材が再生骨材などに有効に利用されるまでには, さまざまな種類の解体材が中間処理施設に運び込まれ, 破碎され, 現場に出荷するという過程をとるが, そのような過程のもとで 6 価クロムの溶出がどのように変化するかという検討は少ない。

6 価クロムの溶出試験は, 土壌を対象とした環告 46 号法(試料の粒度が 2mm 以下), 産業廃棄物を対象とした環告 13 号法(試料の粒度が 0.5~5mm), 解体材あるいは再生骨材などの状態(有姿)で行うタンクリーチング試験(TL 法)(土木学会規準 JSCE G575-2005)が行われている。溶出試験は粒度の影響が大きいといわれているにもかかわらず, 粒度が定まっていないという問題がある。また, これらの方法は, コストが高く, 長時間を要するという問題があり, さまざまな状態の解体材を対象とした溶出の管理への適用性に問題がある。

解体材のごく一部に, 溶出試験方法によっては土壌環境基準(0.05mg/L 以下)を上回る場合があることが報告されて

おり, 解体材を有効にしかも安全に利用するには, 6 価クロムの溶出抑制対策を検討する必要があるものと考えられる。

以上のような問題認識の下で, 本研究では, 次の検討を行なった。

(1) 溶出特性実験

解体材からの 6 価クロムの溶出特性を調べるため, 水セメント比の異なる試料について, 破碎後からの材齢や粒度を変化させた溶出試験を行なった。

(2) 簡易法の検討

環告 46 号法などよりもコストが安く, 早期に結果が得られる簡易法⁵⁾の検討を行なった。

(3) 溶出抑制実験

環境基準を超える溶出が検出された解体材を安全に使用するために, 溶出抑制対策の方法^{6), 7)}について検討した。これらの検討結果について報告する。

2. 使用材料

2.1 溶出試験に用いた試料

6 価クロムの溶出に関する各種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, 水セメント比(W/C) 30, 50, 70%の3種類である。コンクリートの配合は表-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

表-1 コンクリートの配合

配合 No.	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

*1 (独)土木研究所 材料地盤研究グループ基礎材料チーム総括主任研究員 (正会員)

*2 (独)土木研究所 材料地盤研究グループ基礎材料チーム上席研究員 博(工) (正会員)

*3 (独)土木研究所 材料地盤研究グループ基礎材料チーム主任研究員 (正会員)

*4 (独)土木研究所 材料地盤研究グループ新材料チーム主任研究員 博(工)

表-2 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

ら粗骨材を除いた配合とした。

100×80×400mm の供試体を作製し、4 週まで湿布養生した。その後、試料から 6 価クロムが溶出しやすくなるように、ほぼ 2mm 以下になるように破碎し、2mm ふるいを通過したものを溶出試験用の試料とした。

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 φ 50 × 100mm 供試体も置いた。

2.2 還元材

6 価クロム溶出抑制のために用いた還元材は、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。還元材は、試料を作製するためのコンクリート、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。その組成は表-2 のとおりであった。

還元材の保存は、破碎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。還元材の破碎は、用いる前日に、試料と同様に、ほぼ 2mm 以下になるように破碎し、2mm ふるいを通過したものをを用いた。

3. 溶出特性実験

3.1 実験方法

コンクリート試料およびモルタル試料から 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、1 年後 (モルタルのみ) 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。

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 以下)、破碎後の粒度 (粗) に対して粒度を変化させ (表-3)、細かい (細)、その中間 (中) の粒度ごと、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、溶出試験を環告 46 号法に準じ、濃度測定は吸光光度法によった。

そのほかに、6 価クロムの含有量を環告 19 号法に準じて求めた。コンクリートも併せて不溶残分を、0.1N の塩酸に 24 時間溶解した後求めた。

保管場所に置いた中性化深さ測定用の φ 50 × 100mm 供試体は、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

表-3 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 以下	27.4	29.9	28.3	15	40

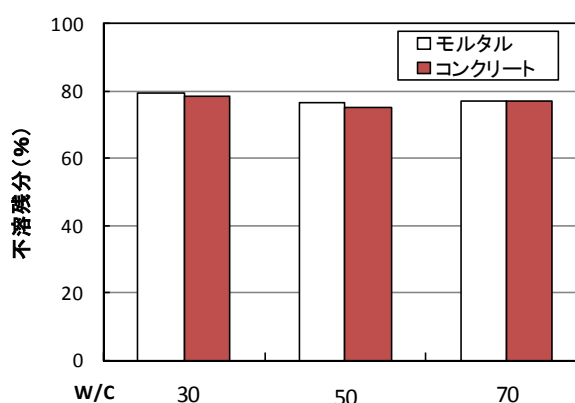


図-1 不溶残分

表-4 中性化深さ結果 (単位 mm)

W/C	試験材齢	室内	促進
30%	4 週	0.01	1.34
	9 週	0.02	—
	16 週	0.05	—
50%	4 週	0.52	5.75
	9 週	1.15	—
	16 週	1.51	—
70%	4 週	1.48	11.57
	9 週	2.36	—
	16 週	3.44	—

面 5 点ずつ中性化深さを測定し、その平均値を求めた。

3.2 溶出特性実験結果

3.2.1 含有量、不溶残分、中性化深さ

(1) 含有量

6 価クロムの含有量は、3 種類のモルタル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。今後、固液の比率を変化させた測定を行う予定である。

(2) 不溶残分

不溶残分の結果は図-1 のとおりである。W/C、モルタ

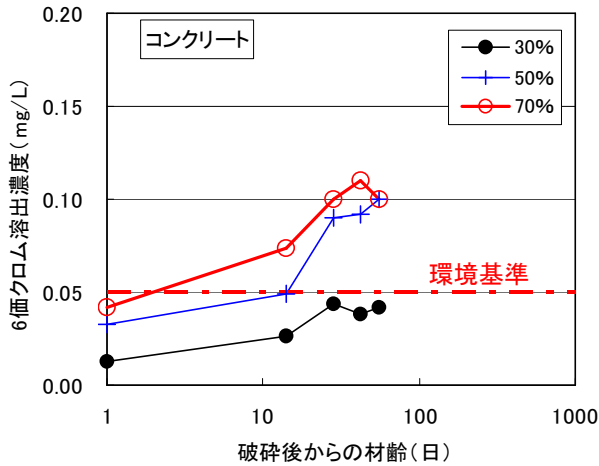


図-2 破碎後からの材齢と溶出濃度の関係（コンクリート）

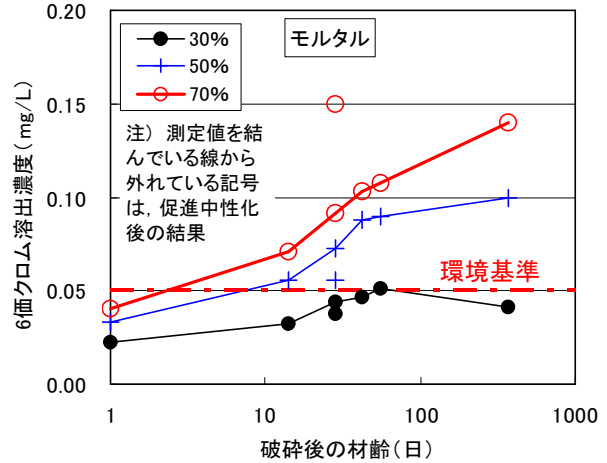


図-3 破碎後からの材齢と溶出濃度の関係（モルタル）

ル、コンクリート試料にかかわらずほぼ一定であった。

(3) 中性化深さ

中性化深さ結果は表-4 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。促進中性化は、室内のほぼ10倍であった。

3.2.2 材齢の影響

破碎後からの材齢と溶出濃度の関係は図-2（コンクリート）および図-3（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。コンクリートとモルタルの不溶残分はほぼ同じであった（図-1）ことから、溶出濃度もほぼ同じになったものと考えられる。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%は環境基準程度が上限になっている。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-3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（表-4）、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。

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

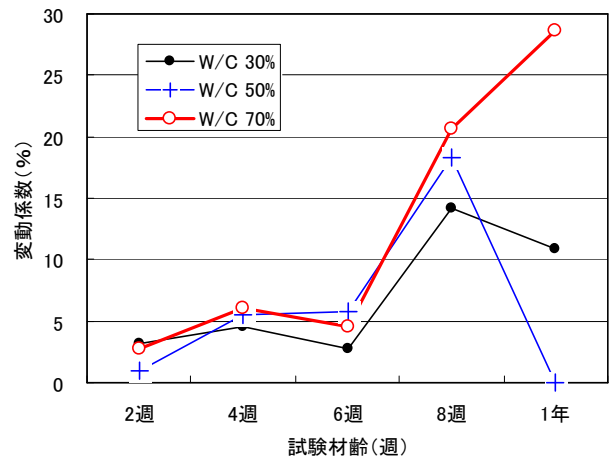


図-4 溶出濃度の変動係数

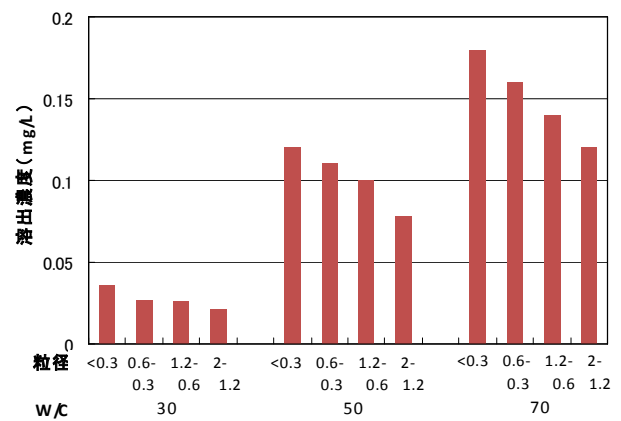


図-5 粒径ごとの溶出濃度

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。

3.2.3 粒径、粒度の影響

(1) 粒径ごとの溶出濃度

粒径ごとの溶出濃度結果は図-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。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。

(2) 粒度分布ごとの溶出濃度

表-3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-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-6に示す。W/C 70%は図-4のように1年後のばらつきが大きかったため, 図-6の結果もW/C 70%のばらつきが大きかったものの, ほぼ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できそうである。

(3) 混合の影響

W/Cの異なる試料を混合したものの溶出濃度と, (2)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-7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。

4. 簡易法の検討

4.1 検討方法

3の実験のすべてについて, 簡易法による溶出濃度試験を行なった。簡易法は, 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⁵⁾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, 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し, 3)上澄みをシリンジで吸引し, 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, 5)シリンジを押してろ過することによって, ろ液を作製した。

溶出濃度は, 表-5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。

4.2 簡易法の検討結果

簡易法(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-8~10のとおりである。

表-5 6価クロム濃度の簡易分析

	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

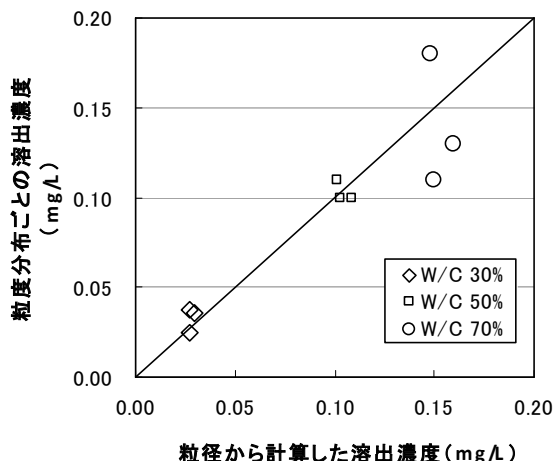


図-6 粒度分布ごとの溶出濃度と
粒度分布から計算した結果の比較

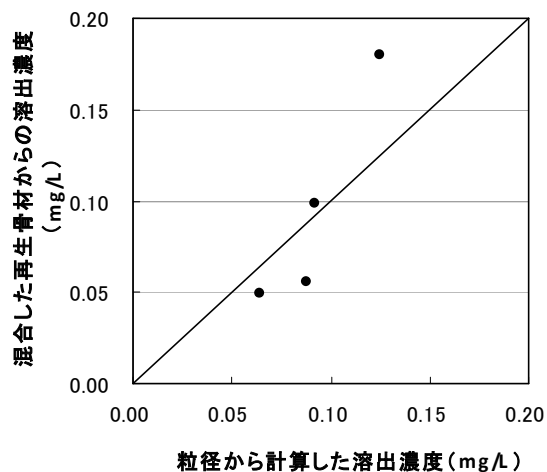


図-7 W/Cの異なる試料を混合したものの溶出濃度
と粒度分布から計算した結果の比較

斜めの線は等値線, 縦と横の一点鎖線は環境基準を示している。

分析1は, 図-8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-6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-9、10のとおりである。ただし、両図の0.05mg/L未満のデータは、測定できないため示してはいるが、表-6に0.05mg/L未満の測定数を示している。図の見方は図-8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-6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、簡易法は、分析1の方法が適用できる可能性が高い。

5. 溶出抑制効果確認実験

5.1 実験方法

還元材の溶出抑制効果を把握するため、モルタル試料の破碎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碎1年後にも、還元材を添加して溶出濃度を測定した。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。

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、2.2と同様の方法で行なった。

5.2 溶出抑制効果確認実験結果

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-11~14のとおりである。4週時の結果は実線、1年後は破線で結んでいる。高炉徐冷スラグは、図-11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-12）は高炉徐冷スラグよりも小さく、10%添加してもW/C 50、70%の試料は環境

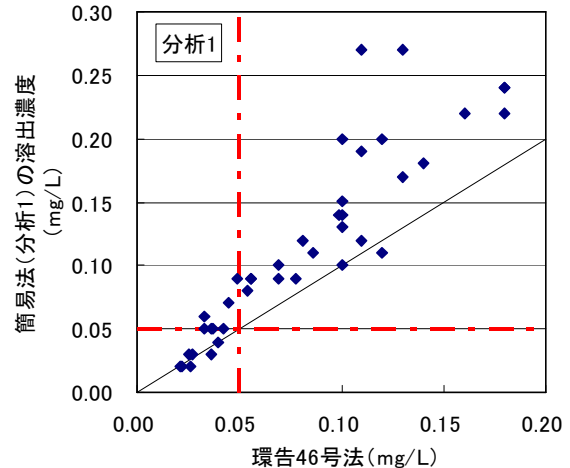


図-8 簡易法（分析1）と環告46号法の比較

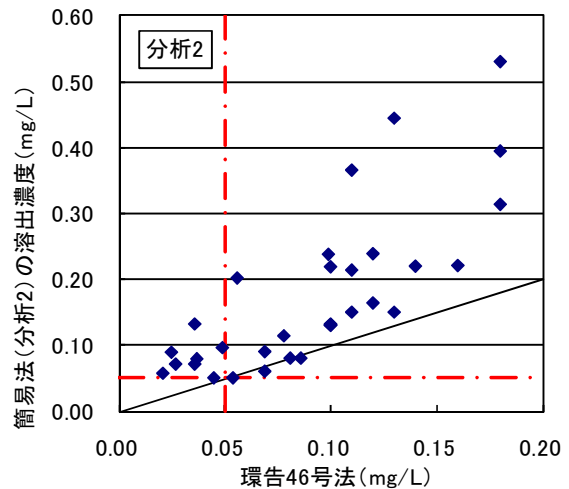


図-9 簡易法（分析2）と環告46号法の比較

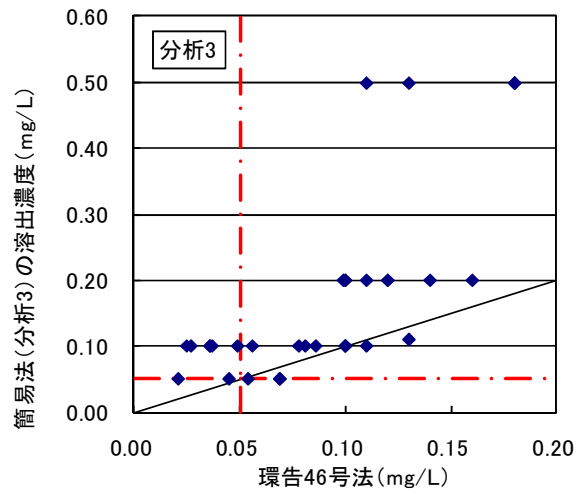


図-10 簡易法（分析3）と環告46号法の比較

表-6 環告46号法と簡易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 $<$		
		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

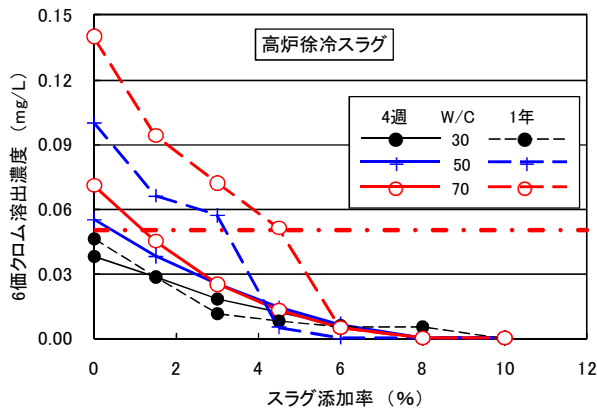


図-11 高炉徐冷スラグの添加率と溶出濃度の関係

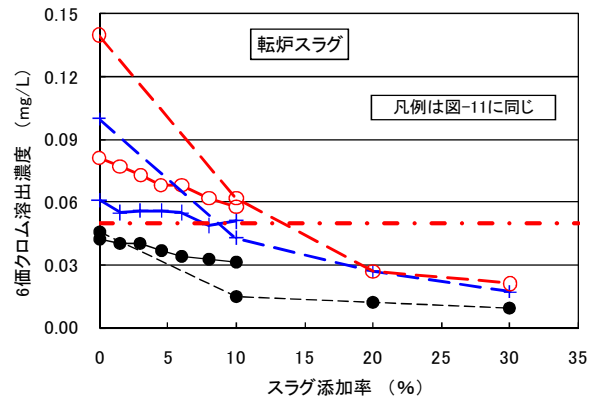


図-12 転炉スラグの添加率と溶出濃度の関係

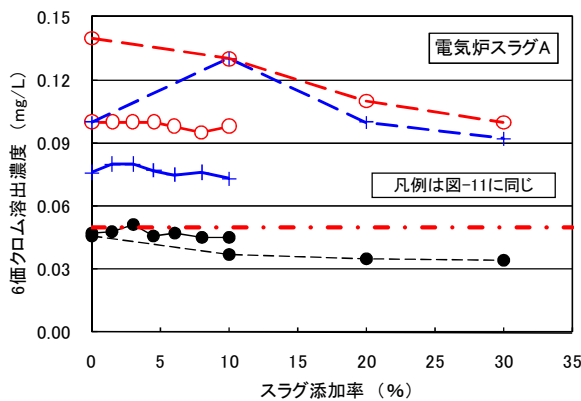


図-13 電気炉スラグ A の添加率と溶出濃度の関係

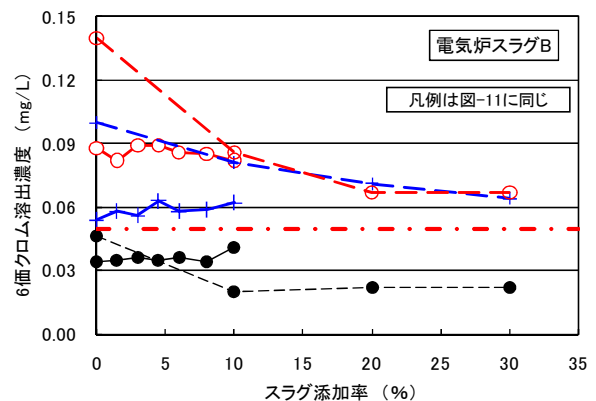


図-14 電気炉スラグ B の添加率と溶出濃度の関係

基準を満足することはできていないが、20%添加すれば満足することができている。

今回使用した2種類の電気炉スラグの抑制効果(図-13, 14)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。

6. まとめ

以上の検討の結果、次のことが明らかになった。

- (1) 解体材からの6価クロムの溶出は、粒径・粒度、中性化などの影響を受ける。
- (2) 簡易法による溶出濃度の試験は、分析1によって環告46号法とほぼ同じ判定が可能である。
- (3) 還元材による溶出抑制効果は、スラグの種類によって異なる。高炉徐冷スラグの抑制効果が高い。

【謝辞】

本実験を行うにあたり宮城大学の北辻教授、JFE スチールの高橋氏、前田道路の河田氏にご協力いただきました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 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，コンクリートライブラリー111，pp.56-63，2003.3
- 2) 廣嶋裕晃ほか：解体コンクリートからの六価クロム溶出に関する研究，建築学会大会梗概集，pp.609-610，2006.9
- 3) 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
- 4) 黒田泰弘，興石直幸：解体コンクリートからの六価クロム溶出に関する研究，日本建築学会構造系論文集，Vol.74，No.646，pp.2155-2161，2009.12
- 5) 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回，pp.45-46，2009.9
- 6) 松永久宏ほか：クロム化合物含有物質の処理方法，特許3299174号，11998.12
- 7) 小菊史男ほか：コンクリート廃材の路盤材への使用方法およびその路盤材，特許公開2005-240313,2005.9