

論文 高炉スラグ微粉末の六価クロム溶出抑制効果の検討

櫻井園子*1・兼松学*2・野口貴文*3・吉澤千秋*4

要旨: 本研究では、Cr(VI)溶出メカニズムを解明するために、高炉スラグ微粉末や二水石膏の置換率を変えたセメントペーストを対象に、圧縮強度や空隙構造など、基礎物性を測定し、Cr(VI)溶出量との相関関係について考察し、スラグや石膏の置換率の影響で、エトリンサイトによる還元作用の低減、モノサルフェートの固定化の低減により、Cr(VI)溶出量が増加するという結果が得られた。また、溶出量の増減は空隙構造のような物理的要因には依存しないことがわかった。

キーワード: 高炉スラグ微粉末, 中性化, 六価クロム, セメント水和物, モノサルフェート, 空隙構造

1. 背景と目的

セメントには、原料中の三価クロム (以下、Cr(III)) がセメントクリンカー製造時に酸化されることにより六価クロム (以下、Cr(VI)) が含まれている¹⁾。

セメントに水溶性のCr(VI)が含まれる事は知られていたが、硬化過程でセメント水和物に固定されるため²⁾、その溶出が問題になる事はほとんどなかった。しかし、コンクリートからのCr(VI)溶出に関する研究が実施されるようになり、中性化の影響や路盤材などに使用した場合に、土の粘土鉱物や有機成分によってセメント水和物の生成が阻害されることによって、Cr(VI)が溶出してしまいう事がわかった³⁾。対して、高炉スラグ微粉末 (以下、スラグ) をセメントに混入させることで、Cr(VI)をCr(III)に還元し、溶出を抑制することが出来ることもわかっている⁴⁾。しかし、近年、建設系廃棄物のうちコンクリート解体材のリサイクルや、スラグの利用促進がされる中では、更なるCr(VI)溶出メカニズムを解明していく必要がある。

Cr(VI)溶出メカニズムを解明していくためには、セメントの成分、調合、供用条件、混合材などの複雑に影響しているとされている⁵⁾条件を考慮していかなければならない。

そこで、本研究ではセメントをスラグに置換し中性化させ、置換率の違いや、それに伴うセメント水和物の変化、空隙構造を調査することで、それぞれのCr(VI)溶出量との関係を明らかにすることを目的とする。

2. 実験概要

Cr(VI)溶出メカニズムを解明するために、高炉スラグ微粉末や二水石膏 (以下、石膏) の置換率を変えたセメントペーストを対象に各種試験を行った。

2.1 試験体概要

セメントは研究用セメントを用い、W/C=60%とした。スラグ置換率は、0, 10, 30, 50, 70%, 二水石膏置換率は、0, 5%の9水準とした。使用材料の仕様を表-1, 表-2, 表-3にそれぞれ示す。また、試験体水準を表-4に示す。以下、試験体を「(W/C) - (スラグ置換率) - (石膏置換率)」と表す。例えば、W/C=60%, スラグ置換率=10%, 石膏置換率=5%の試験体の場合、「60-10-5」となる。

モルタルミキサにセメント、スラグ、石膏を予め混ぜ合わせたものと、イオン交換水を入れ、JIS K 5201 に準じて練り混ぜた。ブリーディングが多かったため、暫時練り置いたものを軽く混ぜ合わせた後、プラスチック製型枠(φ50×100mm)に打設した。成形後ラップで蓋をし、20°C60%RHで24時間封緘養生し、脱型後28日間水中養生させた。水中養生後、一部試験体を、短期間で中性化させるため、φ50×10mm (比表面積 0.28 (1/mm)) とφ50×5mm (比表面積 0.48 (1/mm)) にカットし、20°C60%RHで28日間気中養生させた。カット試験体を初期材齢56日、そこから13週20°C60%RHで気中乾燥させた気中乾燥13週(材齢147日)、中性化促進(比表面積 0.28 (1/mm)) は材齢172日、比表面積 0.48 (1/mm) は材齢191日の3水準で試験した。中性化促進の二酸化炭素 (以下、CO₂) 濃度の設定を表-5に示す。また、中性化促進試験体は、予備のカット試験体を破断して、フェノールフタレイン法で呈色しなくなった時点で試験を行った。

2.2 各種試験概要

(1) 圧縮試験

参考値として、材齢56日で圧縮試験を行った。試験体はφ50×100mm×2本とした。試験体の上部を研磨し、

*1 東京理科大学 理工学研究科建築学専攻 (学生会員)

*2 東京理科大学 理工学部建築学科 准教授 博士 (工学) (正会員)

*3 東京大学大学院 工学研究科建築学専攻 教授 博士 (工学) (正会員)

*4 JFE ミネラル株式会社 製鉄関連事業部 (参与) 技術サービス部長 博士 (工学) (正会員)

表-1 セメントの化学成分

密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	化学成分 (%)													
		ig.loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl
3.16	3490	0.61	0.07	20.94	5.45	2.83	64.96	1.5	2.05	0.32	0.48	0.27	0.31	0.08	0.025

* ig.loss, insol.および Cl は JIS R 5202 による。それ以外の化学成分は JIS R 5204 による。

表-2 高炉スラグ微粉末の試験成績表

品質	種類	高炉スラグ微粉末 4000	
		JIS A 6206 による規定値	試験値
密度 (g/cm ³)		2.80 以上	2.92
比表面積 (cm ² /g)		3000 以上 5000 未満	4080
活性度指数 (%)	材齢 7 日	55 以上	70
	材齢 28 日	75 以上	100
	材齢 91 日	95 以上	110
フロー値比 (%)		95 以上	98
MgO (%)		10.0 以下	5.8
SO ₃ (%)		4.0 以下	0
ig.loss (%)		3.0 以下	0.01
Cl (%)		0.02 以下	0.004
備考	1. 石膏添加の有無		無添加
	2. 高炉スラグ微粉末の塩基度		1.86
	3. 材齢 28 日の活性度指数は前月度, 材齢 91 日の活性度指数は前々月度の値を示す。		

表-3 石膏（硫酸カルシウム（2水和物））の規格

試験項目	規格値
純度	98.0 % 以上
希塩酸溶状	限度内
Cl	0.01 % 以下
重金属	0.004 % 以下
Fe	0.003 % 以下
Al 及び Mg	0.6 % 以下
As	0.0001 % 以下

表-4 試験体水準

W/C	60 (%)
スラグ置換率 (内割)	0, 10, 30, 50, 70 (%)
石膏置換率 (スラグに対し外割)	0, 5 (%)

表-5 中性化促進の CO₂ 濃度の設定

中性化促進期間		CO ₂ 濃度
初期材齢 56 日から 1 週間 (材齢 63 日まで)		10%
～材齢 159 日まで		5%
比表面積 0.28 (1/mm)	～材齢 172 日まで	20%
比表面積 0.48 (1/mm)	～材齢 191 日まで	

質量及び寸法を計測した後に圧縮試験を行った。

(2) 全 Cr, Cr(VI)含有量および Cr(VI)溶出量

セメントの全 Cr, Cr(VI)含有量を JCAS I-52「ICP 発光分光分析及び電気加熱式原子吸光分析によるセメント中の微量成分の定量方法」および JCAS I-51「セメント及びセメント原料中の微量成分の定量方法」に準拠して行った。Cr(VI)溶出試験は環境庁告示第 46 号による溶出試験方法 (以下, JLT-46 法) に準拠し, 定量は JIS K 0102 65.2.1「ジフェニルカルバジド吸光光度法」(以下, JIS K 0102) に準拠して行った。

(3) セメントペーストからの Cr(VI)溶出量

φ50×5mm×4 枚と φ50×10mm×2 枚のカットセメントペースト試験体からの Cr(VI)溶出量を調べるため, 建設省技調発第 49 号「セメント及びセメント系固化材を使用した改良土の六価クロム溶出試験実施要領 (案)」によるタンクリーチング試験 (以下, TL 試験) を行った。

カット試験体の質量を量り, 固液比 1:10 となるようにイオン交換水と試験体を試験体同士が触れ合わないよう容器に入れ, 密封した状態で 20°C60%RH の環境下で

28 日間静置させた。28 日静置後, 容器から試験体を取り出し, 攪拌させた溶液を採水し, 試験センターにて JIS K 0102 によって Cr(VI)溶出量を測定した。また, その定量下限値が 0.020mg/L であるので, それ以下の値を見るため, 参考値として分光光度法でも Cr(VI)溶出量の測定を行った。攪拌した TL の溶媒水を, 孔径 0.45μm のメンブレンフィルターでろ過し, 2つのガラス瓶に 10ml ずつ入れ, 1つにクロム試薬を入れ, 分光光度計で測定した。

(4) 熱分析 (TG-DTA, DSC)

炭酸カルシウム (以下 CaCO₃) や水酸化カルシウム (以下 Ca(OH)₂) は中性化の進行に, モノサルフェートは Cr(VI)の固定に関わっているといわれているため⁶⁾, CaCO₃を TG-DTA で 500~800°C, Ca(OH)₂とモノサルフェートを DSC でそれぞれ 400~550°C, 170~220°Cの範囲で脱水すると仮定し, 定量した。ただし, モノサルフェートについては, 他の水和物と吸熱ピークが重なるため, 定性的に定量した。φ50×5mm の試験体を 20°C60%RH の気中で砕き, 四分法により適量を採取し, 乳鉢で細かくした後, 63μm のふるいにかけたもの 10mg を試験体とし

表-6 全 Cr, Cr(VI)含有量および溶出量

	含有量 (mg/kg)	溶出量 (mg/L)
全Cr	55	0.43
Cr(VI)	10未満	0.41

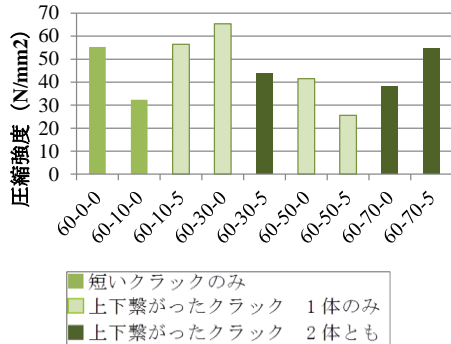


図-1 圧縮強度

表-7 JIS K 0102 における Cr(VI)溶出量

試験体	Cr(VI)溶出量(mg/L)		
	材齢 56 日	気中 13 週	中性化促進
60-0-0	-	-	0.094
60-10-0	-	-	-
60-10-5	-	-	-
60-30-0	-	-	-
60-30-5	-	-	-
60-50-0	-	-	-
60-50-5	-	-	-
60-70-0	-	-	-
60-70-5	-	-	-

* -は定量下限値未満(0.020(mg/kg))

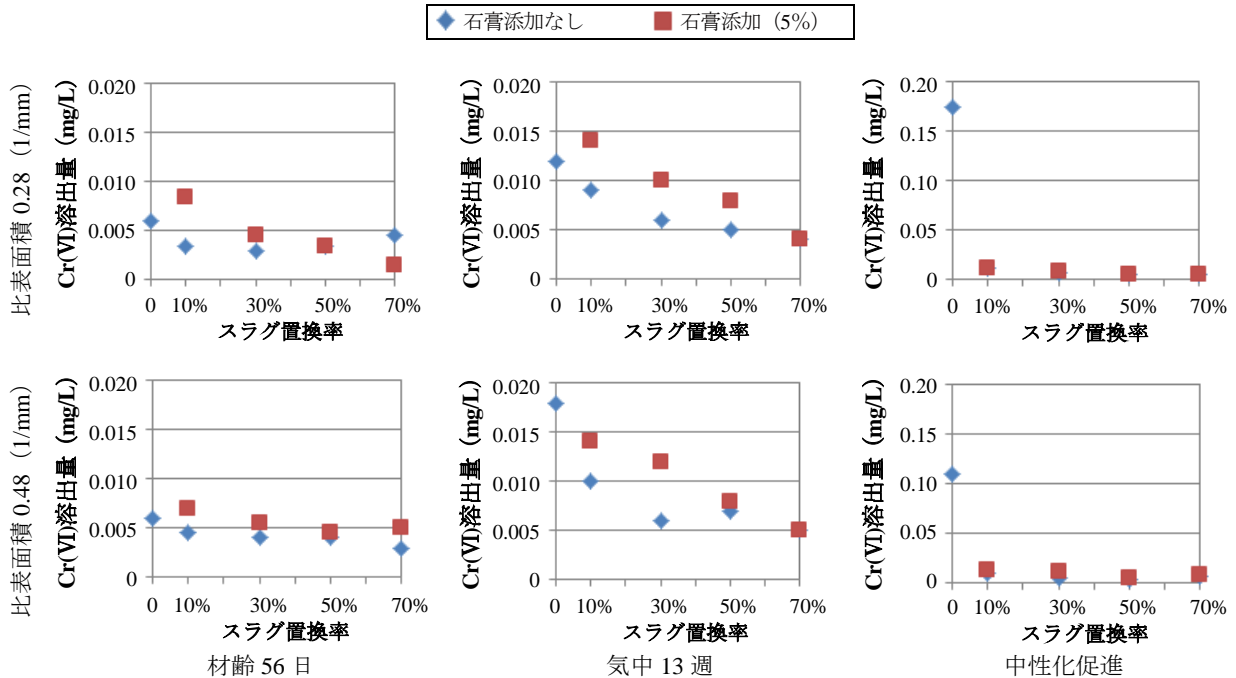


図-2 Cr(VI)溶出量 (分光光度法)

た。リファレンスはアルミナを使用した。TG-DTA の昇温速度は 10°C/min で、20~900°C とし、DSC の昇温速度は 10°C/min で、20~600°C とした。

(5) MIP (水銀圧入法)

セメントペーストの空隙構造が Cr(VI)溶出量に及ぼす影響について調べるために、ポロシメーターで水銀圧入法を行った。φ50×5mm の試験体を気中でハンマーを用いて約 3~5mm 角に砕き、アセトンに 24 時間浸け、24 時間デシケーターにて真空脱気したものとした。

3. 実験結果および考察

(1) 圧縮強度

圧縮強度試験の結果を図-1 に示す。結果より、圧縮

強度は、石膏の置換されているものほど大きい傾向を示した。しかし、一部試験体において裁荷前の試験体にクラックの発生が認められた。圧縮強度については本研究では参考値として扱っているが、クラックの発生と同時に試験体上面に色むらが確認された。クラック発生の原因として、試験体作製時の粉体の攪拌が不十分で、石膏が不均一になり、エトリンガイトの生成量に差ができたことがあげられ、本研究の目的とする六価クロムの溶出への影響が懸念された。そのため、クラックの発生した色むら箇所の水和生成物について、別途 XRD と TG-DTA を実施して確認した。XRD と TG-DTA の分析結果より、試験体の濃淡部分の水和生成物に違いはほとんど見られなかった。したがって、今回の研究では水和生成物に差

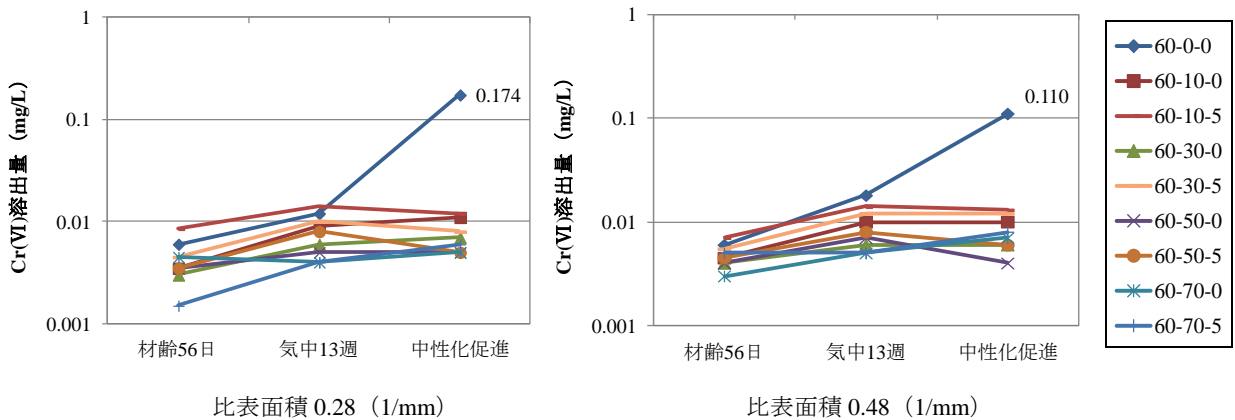


図-3 Cr(VI)溶出量と材齢の関係

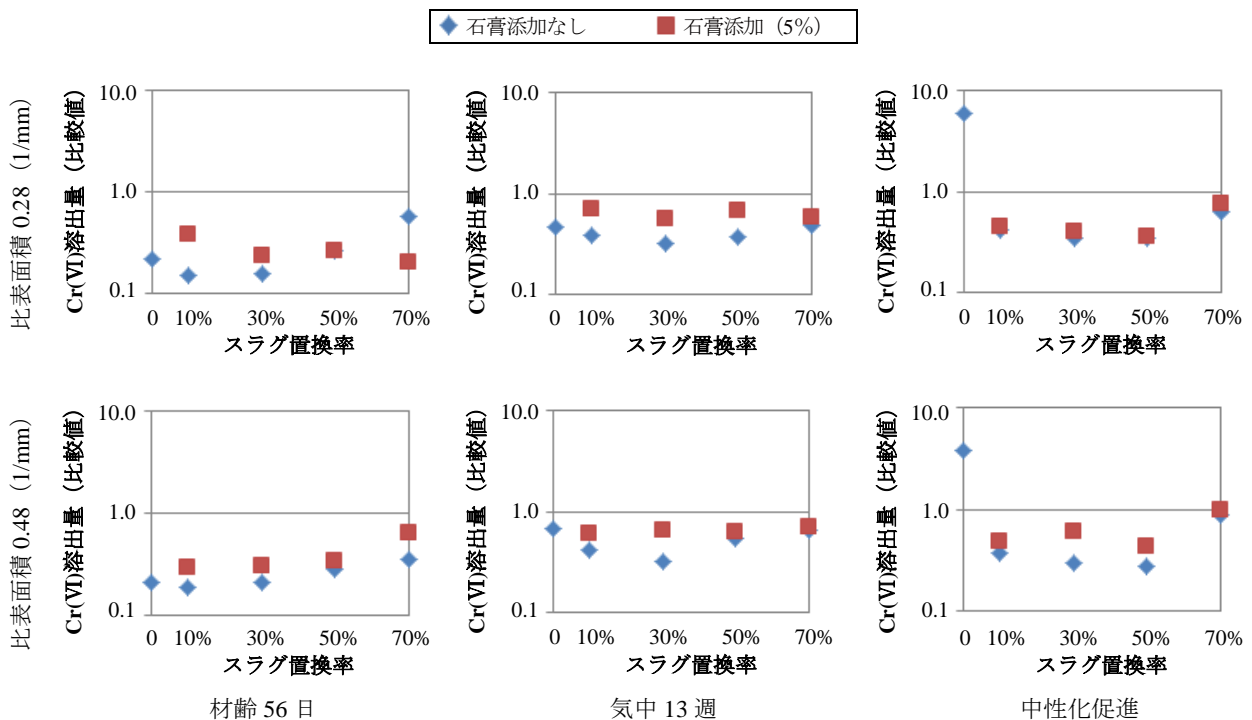


図-4 セメント量に対する Cr(VI)溶出量 (分光光度法)

が無ければ大きな問題はないと判断した。

(2) 全 Cr, Cr(VI)含有量および溶出量

セメントの全 Cr, Cr(VI)含有量および Cr(VI)溶出量の結果を表-6 に示す。

含有量は全 Cr が 55mg/kg で、Cr(VI)は定量下限値の 10mg/kg 未満であった。また、溶出量は全 Cr が 0.43mg/L に対し、Cr(VI)は 0.41mg/L となり、溶出したほとんどが Cr(VI)であった。これは一般的に、Cr(VI)は Cr(III)より水に溶けやすいためと考えられる。

(3) セメントペーストからの Cr(VI)溶出量

JIS K 0102 における Cr(VI)溶出量の結果を表-7 に示す。中性化促進「60-0-0」は 0.094mg/L となり、土壤環境基準 (0.05mg/L) を上回った。その他は全て定量下限値未満 (0.020mg/kg) となった。

材齢 56 日、気中 13 週及び中性化促進の試験体にお

ける分光光度法の Cr(VI)溶出量の結果を図-2 に、材齢と Cr(VI)溶出量の関係を図-3 に示す。JIS K 0102 同様、中性化促進「60-0-0」のみ、0.174mg/L と 0.110mg/L となり土壤環境基準を大きく上回った。これは、中性化したことにより Cr(VI) を固定していたセメント水和物が分解されたためと考えられる。材齢が進むと Cr(VI)溶出量は大きくなる傾向となったが、スラグを置換しているものに関しては、材齢が進んでも溶出量は抑制されていた。そして、スラグ置換率が大きくなると溶出量は小さくなる傾向になった。これは、スラグに含まれている Fe や S による還元作用によるものと考えられる。また、石膏を添加した方が溶出量が大きくなる結果になった。これは、石膏を添加することによって生成されたエトリンガイトの SO_4^{2-} が、スラグに含まれる Fe と反応するため、スラグの還元効果が低くなったためと推察される。スラグに

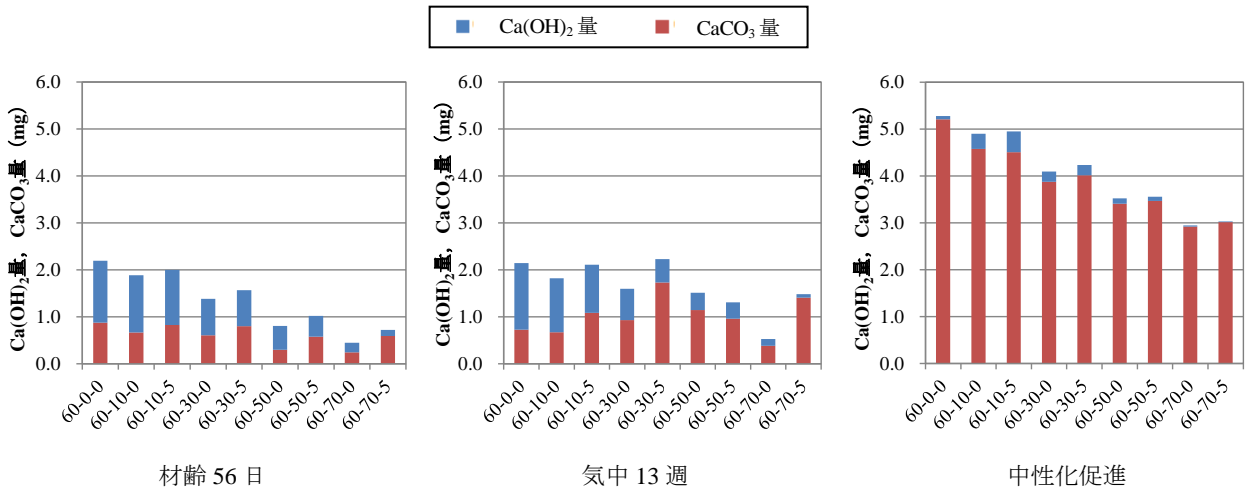


図-5 Ca(OH)₂量, CaCO₃量

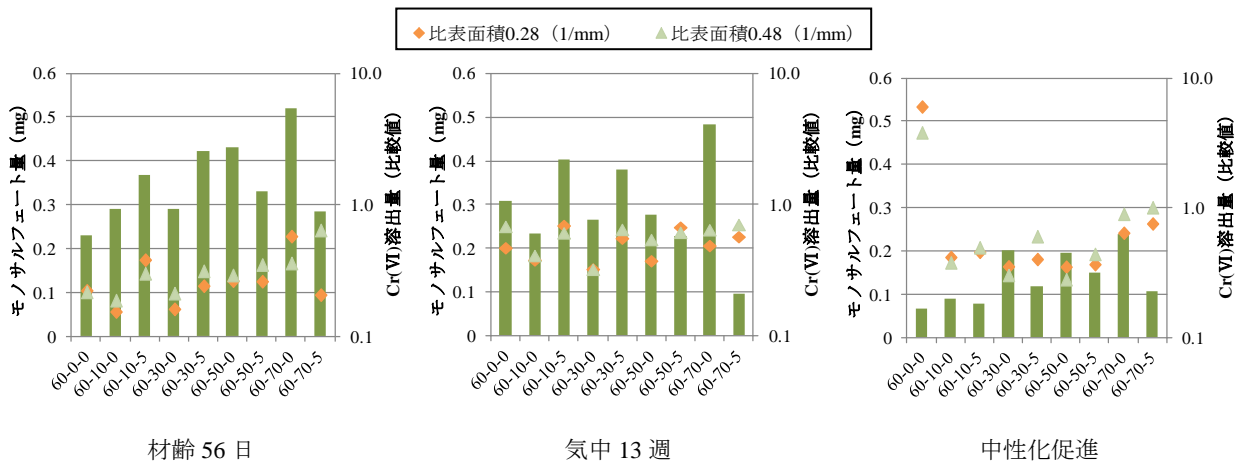


図-6 モノサルフェート量と分光光度法でのCr(VI)溶出量との関係

還元作用があることは結果からも実証されているが、これは各水準のスラグ置換率の違いでセメント量が異なるため、元のCr(VI)含有量自体も異なることが影響しているとも考えられる。そこで、含有率の差を考慮するため分光光度法での結果をそれぞれのセメント量(g)で除して、比表面積0.28(1/mm)の中性化促進「60-70-5」の値を1として、比較した。以降は、Cr(VI)溶出量として比較値を用いて考察していく。

その結果を図-4に示す。スラグ置換率が高くなるにつれてCr(VI)溶出量が少なくなる傾向があったが、10~50%まではほぼ一定になる傾向となった。しかし、スラグ置換率70%では少し大きくなった。これは先述したように、スラグを多く置換すると、セメント量が減り、セメント水和物の生成量も少なくなってしまうためと考えられる。

(4) Ca(OH)₂量, CaCO₃量及びモノサルフェート量がCr(VI)溶出量に及ぼす影響

Ca(OH)₂量, CaCO₃量を図-5に、モノサルフェート量とCr(VI)溶出量との関係を図-6に示す。

図-7にDSCのチャートの例として気中13週

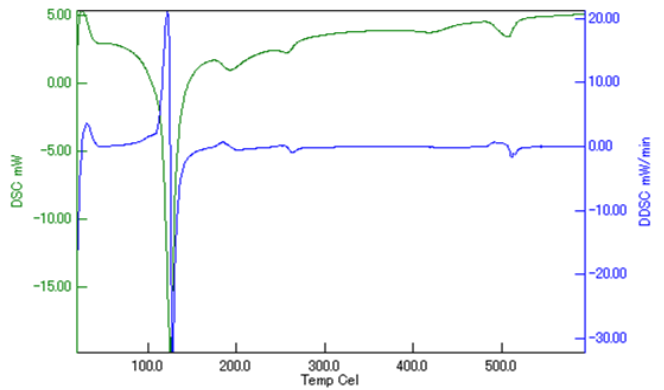


図-7 DSCのチャート例(気中13週, 60-50-0)

「60-50-0」のものを示す。水和物の脱水温度はそれぞれ異なるが、エトリンガイトの脱水はC-S-Hの脱水と重なっており、定量できなかった。また、モノサルフェートについても、他の水和物と脱水温度の範囲は重なるが、今回、170~200°C付近で脱水しているものをモノサルフェートと仮定して定量した。

一般に、スラグが多くなるにつれてモノサルフェート量が大きくなるといわれている。また、全体として石膏に置換された方がモノサルフェート量が多くなる傾向と

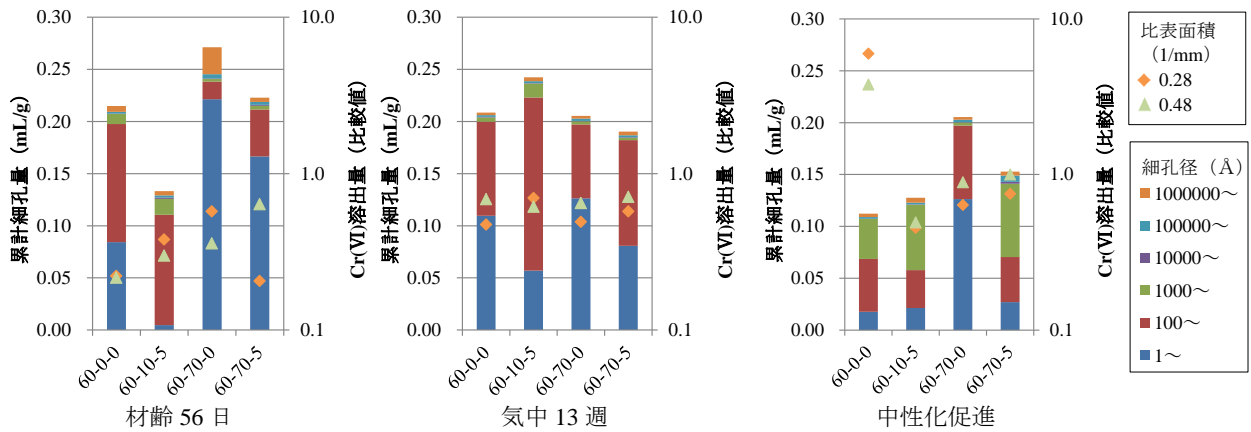


図-8 空隙構造とCr(VI)溶出量の関係

なったが、スラグ置換率 50%以上では、石膏に置換された方がモノサルフェート量が小さくなった。これは、石膏置換率がスラグに対して外割りのため、スラグ置換率が高いほど石膏量が多いため、50%以上ではエトリンガイト量が増え、モノサルフェート量が小さくなったと考えられる。そのため、エトリンガイトによる還元作用の低減、モノサルフェートの固定化の低減により、Cr(VI)溶出量が大きくなったと推察される。

(5) 空隙構造が Cr(VI)溶出量に及ぼす影響

空隙構造と Cr(VI)溶出量の関係を図-8 に示す。

セメント硬化体の空隙は、水や外部からの気体などの移動経路となるため、Cr(VI)の溶出に関しても空隙構造は重要な要因であると思われる。しかし、総空隙量や空隙分布と Cr(VI)溶出量に傾向は見られなかった。このことから、Cr(VI)溶出に関しては空隙構造のような物理的要因には依らず、セメント水和物による固定やスラグの還元など、化学的要因に依ることがわかった。

4. まとめ

本研究によって得られた結果を以下に示す。

- (1) セメントの Cr(VI)含有量は定量下限値の 10mg/kg であった。また、Cr(VI)溶出量は 0.41mg/L で、溶出したほとんどが Cr(VI)であった。
- (2) 中性化し、スラグで置換をしていないものは、土壤環境基準を超える値になった。しかし、中性化してもスラグで置換しているものは、全て基準値を大きく下回った。これは、スラグに含まれる Fe や S による還元作用が働いたためと考えられる。
- (3) 石膏を添加しているものと、そうでないものの Cr(VI)溶出量を比べると、石膏を添加したものの方が大きくなった。これは、石膏を添加することによって生成されたエトリンガイトの SO_4^{2-} が、スラグに含まれる Fe と反応するため、スラグの還元効果が低くなったためと推察される。
- (4) スラグ置換率 50%以上ではエトリンガイト量が増

え、モノサルフェート量が小さくなったと考えられる。そのため、エトリンガイトによる還元作用の低減、モノサルフェートの固定化の低減により、Cr(VI)溶出量が大きくなったと推察される。

- (5) セメント硬化体の空隙構造は、Cr(VI)の溶出量に影響はなく、セメント水和物による固定やスラグによる還元などの化学的要因に依存していた。

謝辞

本研究の実施にあたり、東京大学工学部建築学科野口研究室の方々に多大なご協力をいただきました。また、セメントに関する試験では、JFE ミネラル株式会社 製鉄関連事業部の方々に多大なご協力をいただきました。最後に、多くの試験において、高森慎氏、林瑞紀氏（当時：東京理科大学）に尽力をいただきました。末筆ながら厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) M.Frias.etal.ContributionofToxicElements : Hexavalent Chromium in Materials Used in the Manufacture of Cement Cement and Concrete Research , Vol.24 , pp533-541, 1994
- 2) 高橋茂：セメントに含まれる微量成分の環境への影響、セメントコンクリート, No.640, pp.20-29, 2000.6
- 3) セメント系固化処理士検討委員会：セメント系固化処理士に関する検討 最終報告(案), pp.18-20, 2003.05
- 4) 盛岡実ほか：高炉徐冷スラグの還元効果とその機構, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, pp408-415, Vol.12, 2005
- 5) 黒田泰弘, 興石直幸：セメントコンクリートからの六価クロム溶出に及ぼす各種要因の影響, 日本建築学会論文集, Vol.75, No.650, pp715-722, 2010
- 6) 盛岡実：各種カルシウムアルミネートの水和にともなう六価クロム収着挙動, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, pp355-362, Vol.10, 2003