実焼却廃棄物を混入した OPC-BFS-AH 系材料の重金属固定化に関する研究

福永隆之^{*1} 大即信明^{*2} 斎藤豪^{*3} 前野祐二^{*4}

*1 電気化学工業株式会社 セメント・特混研究部(〒949-0393 新潟県糸魚川市大字青海 2209)

*2 東京工業大学 大学院理工学研究科国際開発工学専攻(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

*3 新潟大学 工学部建設工学科研究科(〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐 2 の町 8050)

*4 鹿児島工業高等専門学校 都市環境デザイン工学科(〒899-5102 鹿児島県霧島市隼人町真孝 1460-1)

要旨：近年、焼却廃棄物を混和材として利用する研究が行われてきている。しかし、焼成温度が低い焼却廃棄物を混和材として使用する検討はされていない。一方、六価クロムなどの陰イオン有害物質の固定に関する研究は行われているが、これらは試薬として六価クロムを混入している試験であり、実際の廃棄物を混和した研究はほとんどされていない。そこで本研究では、六価クロムを多く含有している焼却廃棄物を混入したセメントペーストに高炉スラグ微粉末および無水石膏の混和率が六価クロム固定へ与える影響を検討した。その結果高炉スラグ微粉末と無水石膏を同時に混和することにより、六価クロムの固定能力は向上することが確認された。

キーワード：実焼却廃棄物、六価クロム、高炉スラグ微粉末、無水石膏

1. はじめに

近年、実際の焼却廃棄物ではなく試薬として重金属を混入した際のセメント・コンクリートによる重金属の固定に関する検討は、多くなされてきている¹⁾。しかし、これらは重金属の固定量に着目した検討が多い。高橋ら²⁾はポルトランドセメントの水和生成物に対する六価クロムの固定能力を検討した結果、セメント水和物の一つである層状カルシウムアルミネート水和物が最も固定能力が優れており、層状水和物中に層間に含まれている硫酸イオンとのイオン交換により有害なイオン物質を固定できることを報告した。また、大宅ら³⁾は層状カルシウムアルミネート水和物に着目し、有害イオンである六価クロムの固定化に関する研究を行い、固定化挙動を明らかにした。加えて、重金属混和量が多い場合は、層状カルシウムアルミネート水和物を多く生成する高炉スラグ微粉末の使用を提案している。さらに依田⁴⁾は、高炉スラグ微粉末と無水石膏を混和することにより、エトリンガイトやモノサルフェートなどの層状カルシウムアルミネート水和物の生成量が、高炉スラグ微粉末と無水石膏の未混和と比較して多く生成され、六価クロム固定量を増加できることを報告している。しかしながら、これらの研究は意図的に重金属を混入した際の検討であり、実在の焼却廃棄物を混入して検討した研究はなされていない。

そこで本研究では、六価クロムを最も多く含有している焼却廃棄物を再利用することができれば、六価クロムを含有する焼却廃棄物にも適用できると考えた。そのため、最も六価クロムを多く含有している焼却廃棄物を混

入した普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末および無水石膏をそれぞれ混和したセメント系材料を用いて、各材料が六価クロムへ与える影響を明らかにし、六価クロム固定能力を向上するための配合設計を提案することを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

Table 1 に、本研究で使用した焼却廃棄物、普通ポルトランドセメント(以下、OPC と記す)、高炉スラグ微粉末(以下、BFS と記す)および無水石膏(以下、AH と記す)の化学組成を示す。本研究で使用した焼却廃棄物は、本研究で入手できた焼却廃棄物の中で六価クロムの含有量を最も多く含んでいる(520ppm)焼却廃棄物を使用した。実焼却廃棄物と OPC に、BFS を混和したものを結合材として使用し、AH を所定の割合で置換した。

2.2 供試体作成方法

焼却廃棄物は全粉体に対して 25、50mass% と固定した。残りの 75、50mass% において、高炉セメントは OPC に対する BFS の質量比が 40、55、70mass% となるように混和した。また、AH を全粉体量に対して 0、2、3、5 および 7mass% の割合で混和した。この粉体を水粉体比 0.4 から 0.7 まで変化させ、20℃、湿度 80% の恒温恒湿室で 3 分間練り混ぜ、10mm×10mm×80mm の角柱型枠を用いて、ペーストを作製した。脱型後、所定の養生期間になるまで、20℃、湿度 100% の恒温恒湿槽にて養生を行った。

Table 1 Chemical property and Physical property of materials

Material	Ig.loss (mass%)	Chemical composition (mass%)						Heavy metal (mass ppm)	Specific surface area (cm ² /g)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cr(VI)	
waste	10-15	26.4	10.1	6.12	43.4	0.194	1.69	510	3,700
OPC	1.07	20.37	5.57	3.38	63.17	2.04	2.48	-	3,300
BFS	0.49	33.60	14.26	0.41	43.13	6.05	-	-	4,550
AH	0.85	1.00	0.30	0.10	40.50	0.10	56.80	-	3,990

2.3 六価クロム溶出量評価

六価クロムの溶出量は、環境庁告示の第46号試験に準じて行った。まず、作製したペースト供試体をそれぞれ所定の材齢において大量のアセトンを用いて水和を停止させ粉砕した後、粉砕したセメントペーストと蒸留水の液固比が10となるようにビーカーに入れて6時間攪拌した。攪拌終了後、固液分離を行い0.45 μ mのメンブランフィルターを用いて吸引ろ過を行い、そのろ液をJIS K 0102の65.2のICP発光分光分析法に従い三価クロムの除去を行った後、ICP-AESにより測定を行った。

2.4 測定項目

(1) 反応生成物

作製したペースト供試体はそれぞれ所定の材齢において大量のアセトンを用いて水和を停止させ、150 μ mふるいを通すまで湿式粉砕した試料を用いて、粉末X線回折法(以下、XRD)により、反応生成物の同定を行った。X線源はCu-K α 、管電圧40kV、管電流20mAとして、5~65°の範囲を走査速度2°/minにて定性分析を行った。また、六価クロムを含むモノサルフェート相の同定に関しては、2 θ が18.2°付近のピーク強度を測定した。

(2) 細孔径空隙の測定

所定の養生終了後、セメントペースト中の細孔径空隙を測定するため、水銀圧入式ポロシメータにより、0.01-100 μ mの細孔径空隙を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 焼却廃棄物の混和量と水粉体比が六価クロムの溶出量に及ぼす影響

Fig. 1にOPCと焼却廃棄物のみを混和した配合の水粉体比と六価クロムを溶出量の関係を示す。これより、焼却廃棄物を25%混和したものは、水粉体比が0.5以下の配合で環境基準値(0.05ppm)を満たすことが確認できた。一方、焼却廃棄物を50%混和したものは、全ての水粉体比で環境基準値を満たさないことが確認された。Fig. 2に養生7日目における焼却廃棄物を50%混和した場合の各水粉体比の2 θ =5~65°におけるX線回折パターンを示す。Fig. 2より水和生成物の変化は確認できなかった。Fig. 3に養生7日目における焼却廃棄物を50%混和した場合の各水粉体比の累積空隙量と細孔径の関係を示す。これより水粉体比の増加に伴い、空

Fig. 1 Relationship between water-binder ratio and the amount of chromium leaching

Fig. 2 XRD pattern

Fig. 3 Relationship between Pore volume and water-binder ratio

Fig. 4 Relationship between replacement ratio of BFS and the amount of chromium leaching

Fig. 6 Peak Intensity Ratio of AFm(Cr)

Fig. 5 XRD pattern

Fig. 7 Relationship between Pore volume and replacement ratio of BFS

隙総量が増加しているのが確認できる。しかし、水粉体比 0.4 と 0.7 の空隙総量を比較してみると、空隙総量に大きな差があるにも関わらず、空隙構造と溶出量の間には、相関がみられなかった。この現象は、河合らの報告²⁾と一致している。以上の結果より、空隙構造を変化させるだけでは、六価クロムの溶出量の減少に限界があると推論した。

なおこれ以降は、水粉体比を 0.5、焼却廃棄物を 50mass% 混入した配合での結果を示す。

3.2 BFS の混和量が六価クロムの溶出量に及ぼす影響

Fig. 4 に BFS の混和量と六価クロムの溶出量の関係を示す。これより、BFS を混和することにより溶出量を環境基準値以下まで下げることが確認された。Fig. 5 に $2\theta = 15 \sim 20^\circ$ における X 線回折パターンを示す。なお、Ett、CH および AFm(Cr) はそれぞれ、エトリンガイト、水酸化カルシウムおよび六価クロムを含むモノサルフェートを示す。Fig. 5 に示すように、BFS を混和することにより、 $2\theta = 18.2^\circ$ 地点にピークが発生していることが確認できる。このピークは、大宅らが、六価クロムを固定したモノサルフェート相(AFm(Cr))に現

れるという報告に一致する⁵⁾。そのため、本配合でも六価クロムを含有するモノサルフェート相が生成されていることが確認できた。なお、BFS 未混和では CH のピークが重なり、確認できなかった。以上のことから、BFS を混和した供試体内部では、モノサルフェートが生成され、このモノサルフェートが供試体内部の六価クロムとの間で反応を起こし、六価クロムを固定していると推察される。

Fig. 6 に X 線回折から求めた六価クロムを含む AFm 相の強度比の値を示す。なお、BFS 未混和は、CH のピークにより確認できなかったので省略した。BFS の混和率に関わらず、生成量は一定となった。一般に、供試体内部の無水石膏と C_3A のモル比によって、生成されるアルミナ水和生成物の種類が決定することが知られている。初期の反応は、高炉スラグ微粉末の反応は起きないため、すべての BFS 混和率において、石膏と C_3A のモル比が等しいと推察される。このため、生成されるモノサルフェート量に差がなく、六価クロムを固定できる量に変化がなかったと推察した。Fig. 7 に BFS の混和率と積算細孔量の関係を示す。これより、BFS を混和

Fig. 8 Relationship between replacement ratio of AH and the amount of chromium leaching

Fig. 9 XRD pattern (BFS 55 %)

した供試体の積算細孔量は混和していない供試体の細孔量に比べ増加している。これは、BFS は初期の反応が遅いことから、BFS を混和した供試体は十分な反応が起こらずに空隙構造が粗になったと推察される。

空隙総量と六価クロム溶出量との関係を見てみると、BFS を混和している供試体の空隙総量が大さいにもかかわらず溶出量は小さくなった。これは、上記で述べたようにモノサルフェートが六価クロムを取り込み固定したため溶出量が低下したためだと推察される。そのため、重金属の溶出量と空隙総量の間には関係がないという報告とはほぼ一致することが確認できた⁵⁾。

3.3 BFS の混和量と AH の混和量が六価クロムの溶出量に及ぼす影響

Fig. 8 に各 BFS 混和率における AH の混和率と六価クロムの溶出量を示す。養生 7 日目において、BFS 混和率に関わらず、AH の混和率が増加するに伴い溶出量は低下していき、AH 混和量が 5 % の時に溶出量は最小となることが確認された。特に BFS を 70 % 混和した配合において、AH を 5 % 混和することによって六価クロムの溶出量が大幅に低下することが確認された。また、BSF

の混和率に関わらず AH を 7 % 混和した場合、六価クロムの溶出量が増加することが確認された。以上の結果より、BFS と AH を同時に混和することにより、六価クロムの溶出量を大幅に低下することが確認された。

Fig. 9 に BFS を 55 % 混和した際の X 線回折パターンを示す。なお、AFt(S, Cr) は六価クロムを含むエトリンガイト相を示す。Fig. 8 より AH の混和率が増加するに従い、エトリンガイトの強度が増加していることが確認できる。また、 $2\theta = 18.2^\circ$ のところに六価クロムを含有するモノサルフェート相(AFm(Cr))が生成されていることが確認できる。ここで、エトリンガイトのピークである $2\theta = 15.8^\circ$ の注目してみると、AH を 5 % および 7 % 混和した場合、ピークはブロードや低角側にシフトしていることが確認される。同様に $2\theta = 19^\circ$ においても同様に低角側にシフトしているのが確認できる。これらの現象は近藤らにより、エトリンガイト系水和物において硫酸イオン・クロム酸イオンの連続固溶体系列(AFt(S, Cr))が存在することが報告されており⁶⁾、本研究でもこの報告と一致したと推察される。そのため、AH の混和量が増加することにより、クロム酸イオンを含むエトリンガイト(AFt(Cr))が生成したと推察される。

Fig. 10 に X 線回折から求めた AFm(Cr) の強度比を示す。AH を混和が増加することによって、AFm(Cr)が増加していくのが確認できる。しかし、AH を 5 % 混和した時点で AFm(Cr)の強度比が最大になる。これは、AH を 7 % 混和した場合、液相中の硫酸イオン濃度が高くなったために、AFm(Cr)が生成できずに、エトリンガイトが生成されたことに起因すると推察した。

Fig. 11 に X 線回折から求めた AFt(Cr) の強度比の値を示す。AH の混和率が低い配合の場合、AFt(Cr)の生成が確認されなかった。AH を 5 % 混和した際に、AFt(Cr)の存在を確認でき、7 % 混和した場合も AFt(Cr)の存在が確認できた。

Fig. 12 に細孔径が $0.1 \sim 0.05 \mu\text{m}$ での総細孔量を示す。

Fig. 10 Peak Intensity Ratio of AFm(Cr)

Fig. 11 Peak Intensity Ratio of Aft(Cr)

Fig. 12 Relationship between Pore volume and mix proportion of AH

これより、AHを5%混和した配合は7%混和したものより、空隙量が小さいことが確認された。これはAHを7%混和した場合、供試体内の硫酸イオン濃度が高く、 C_3A が反応しなかったため、総空隙量が増加したものと推察した。

4. まとめ

本研究では、六価クロムを多く含有している焼却廃棄物を混入した普通ポルトランドセメントに高炉スラグ微粉末および無水石膏をそれぞれ混和したセメント系材料を用いて、各材料が六価クロムへ与える影響を明らかに

し、六価クロム固定能力を向上するための材料設計を提案することを目的とした。以下に結論を示す。

- (1) 焼却廃棄物を 25 % 混和した配合の場合、水粉体比が 0.5 以下の配合で環境基準を満たした。
- (2) 高炉スラグ微粉末と無水石膏を同時に混和することにより、六価クロムの固定能力は向上した。これは、六価クロムを固定したモノサルフェートに加えて、六価クロムを含むエトリンガイトが生成したことに起因したものと結論付けた。
- (3) 高炉スラグ微粉末に無水石膏を 5 % 混和した配合において、国内の土木・建築で使用される範囲すべての配合において環境基準を満たすことが確認できた。特に高炉スラグ微粉末 70 % - 無水石膏 5 % を混和した配合において、最も優れた重金属固定能力を得た。
- (4) 本研究の結果から、無水石膏を 5 % 混和することにより重金属固定能力が増加した。これより焼却廃棄物を大量に混和した材料設計を行う場合、無水石膏の混和率を従来の 2 % から 5 % へ増加することを提案する。

参考文献：

- 1) 田代忠一、福山学：CaCrO₄ 溶液中における C₃A の水和について、セメント技術年報、No. 29、pp. 50-52 (1975)
- 2) S. Takahashi, M. Daimon and E. Sakai : Sorption of CrO₄²⁻ for Cement Hydrates and Leaching from Cement Hydrates after Sorption, Proc. 11th int'l Cong. Chemistry of Cement, Vol. 2, pp. 2166-2172 (2003)
- 3) 大宅淳一ほか：六価クロムの AFm 相への固定化と溶出挙動、セメント・コンクリート論文集、No. 64、pp. 35-41 (2010)
- 4) 依田侑也、大場陽子、坂井悦郎：高炉スラグ高含有セメントの六価クロム固定化に及ぼす石灰石微粉末の影響、セメント・コンクリート論文集、No. 64、pp. 42-46 (2010)
- 5) 河合研至、賀谷剛志：モルタルからの重金属溶出評価試験方法、セメント・コンクリート論文集、No. 57、pp. 731-738 (2003)
- 6) 近藤連一：セッコウおよびカルシウムスルホアルミネート中の硫酸イオンのクロム酸イオンによる置換、セッコウ・石灰、No. 67、pp. 230-236 (1963)

STUDY ON FIXING HEAVY METALS BY CEMENTITIOUS MATERIALS WITH MUNICIPAL WASTE COMBUSTION ASH, OPC, BLAST FURNACE SLAG AND ANHYDRITE

Takayuki FUKUNAGA^{*1}, Nobuaki OTSUKI^{*2}, Tsuyoshi SAITO^{*3} and Yuji MAENO^{*4}

^{*1} DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISYA, Cement & Additives Research Laboratory (13-2, Omi, Itoigawa-shi, Niigata 949-0393, JAPAN)

^{*2} TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY, Department of International Development Engineering (2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, JAPAN)

^{*3} NIIGATA UNIVERSITY, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering and Architecture (2-8050, C2-3006, Igarashi, Nishi-ku, Niigata-shi, Niigata 950-2181, JAPAN)

^{*4} KAGOSHIMA NATIONAL COLLEGE OF TECHNOLOGY, Department of Urban Environmental Design and Engineering (1460-1, Shinko, Hayato-cho, Kirishima-shi, Kagoshima 893-5102, JAPAN)

ABSTRACT : Nowadays, it is difficult to get natural resources due to environmental issues. From that point of view, recycling Municipal Waste Combustion Ash (waste) is highly demanded in construction field. One of the effective methods is to use wastes as cementitious admixture. However, wastes include hexavalent chromium (Cr(VI)) which is a deleterious effect of health and difficult to remove it of all heavy metals. Therefore, it is necessary to fix Cr(VI) by using cementitious admixture. Recently, Takahashi reported that Cr(VI) can be fixed by aluminate hydration products such as AFm phase, and Yoda reported²⁾ that fixing Cr(VI) could be increased by using industrial waste such as blast furnace slag (BFS) and anhydrite (AH). However, these studies did not use existing waste. For the above reason, this research are conducted to prevent leaching of Cr(VI) by using BFS and AH to generate AFm phase. The purpose of this research is to prevent leaching of Cr(VI) from cementitious materials with waste-Ordinary Portland Cement (OPC)-BFS-AH and To consider possibility as a practical material In this paper, when mixing 50 % of waste, BFS 31.5 % -OPC13.5 %-AH5 % (BFS70 %-OPC30 %-AH5 %) showed the highest fixing ability of Cr(VI).

KEY WORDS : Municipal waste combustion ash, Hexavalent chromium, Blast furnace slag, Anhydrite