促進劣化試験を用いた廃コンクリート再生碎石の溶出挙動の評価[†]

嘉 門 雅 史* 乾 徹* 嶋 田 大 士**
田 邊 雅 哉*** 勝 見 武* 貴 田 晶 子****

Evaluating the Leaching Characteristics of Waste Concrete Aggregate Using Acceleration Tests

by

Masashi KAMON*, Toru INUI*, Hiroshi SHIMADA**, Masaya TANABE***,
Takeshi KATSUMI* and Akiko KIDA****

Physical and chemical properties of cement based secondary materials, such as waste concrete aggregates and cement stabilized wastes, may change significantly under environmental conditions due to the loss of soluble salts and/or the surface wearing. Thus, it is necessary to develop the testing method to simply evaluate their long-term leaching behavior. In this study, three different acceleration tests, intermittent wetting-drying test, freezing-thawing test and abrasion test which are considered to actually occur in field conditions, are conducted respectively for waste concrete aggregate (WCA) to evaluate the effect of the exposure to these conditions on the leaching characteristics of hexavalent chromium (Cr(VI)) contained in the mortar of WCA. Leaching amounts obtained are compared with those in the conventional batch leaching test. Testing results indicate that the exposure to these accelerated conditions increases the leaching amount of Cr(VI). Particularly, effect of the intermittent drying-wetting is most significant. Leaching amounts of granular WCA exposed to these conditions are no more than that in the conventional batch leaching test, which is conducted for crushed WCA with < 2mm in grain size. This finding suggests that the Cr(VI) leaching amount of WCA exposed under environmental conditions, such as intermittent wetting-drying, freezing-thawing and abrasion, can be conservatively estimated by the conventional batch leaching test.

Key words : Waste concrete aggregate, Hexavalent chromium, Leaching, Abrasion, Freezing and thawing, Wetting and drying

1 緒 言

固体系廃棄物（建設廃棄物、石炭灰等）は、その循環利用促進の観点から、埋め戻し材や路盤材といった土木建設資材としての利用が積極的に進められている。廃棄物材料には重金属をはじめとする有害物質を含むものがあることから、その利用にあたっては環境安全性の担保が重要となる。欧州においては再生品の安全管理、環境影響試験法の総合的な体系化に関する研究が進められており、例えば Kosson ら (2002)¹⁾が廃棄物の利用条件、水分との接触条件、時間経過、pH の変化に伴う溶出量への影響を評価する試験体系を提案している。一方、我が国においては、地盤の構成材料であるという観点から、土壌を対象とした平成 3 年環境庁告示第 46 号に準ずる溶出試験（以下、JLT46）による評価が実施される。JLT46 は対象材料を 2mm 以下の粒径に破碎し、pH 調整した純水を溶媒とするバッチ溶出試験である。簡便で再現性が高いという利点がある一方で、再生品が粒状材や固化体の場合にも破碎を行うため実際の利用状態で溶出試験が行われておらず、上述した水分との接触条件、時

間変化、pH の変化に伴う溶出量への影響といった溶出の影響要因も評価できない。さらには、実際の循環利用過程で長期的に様々な環境条件に曝されたときの品質劣化や有害物質の環境侵入挙動への影響を含めた環境影響評価については、ほとんど注意が払われていない。したがって、試験方法の妥当性や環境影響に対する懸念が依然として払拭されておらず、循環利用促進を阻害する要因となっている場合もある。このことから、現場において想定される様々な環境条件下での有害物質の溶出特性に影響を与える主要な要因を抽出し、長期的な影響を室内試験で評価できる促進試験法を確立するとともに、欧州を含めた既存の試験体系との整合を図りつつ、簡便な環境影響評価試験法を提案する必要がある。

本研究では、建設廃棄物の再資源化材として代表的な廃コンクリート再生碎石を対象として、乾湿繰返し、凍結融解、すり減りといった有効利用の現場において想定される環境条件に曝露された碎石からの六価クロム（以下、Cr(VI)）溶出量を劣化促進試験、および各種溶出試験によって実験的に評価し、Cr(VI)溶出量に影響を及

[†] 原稿受理 平成 19 年 5 月 8 日 Received May 8, 2007 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 京都大学大学院地球環境学堂 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

** 京都大学大学院（現在 三菱商事(株)） 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

*** 京都大学大学院地球環境学舎修士課程 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

**** (御)国立環境研究所 〒305-8506 つくば市小野川, National Inst. for Environmental Studies, Onogawa, Tsukuba, 305-8506

ばす要因を調査した。さらに、得られた溶出量を JLT46 試験等の一般的な溶出試験での溶出量と比較することにより、簡便な試験操作によって劣化を受けた場合の溶出量を評価しうる可能性について検討を行った。

2 室内試験

2・1 廃コンクリート再生碎石

建設工事に係る資材の再資源化に関する法律の制定(2000 年)等を受け、建設廃棄物のリサイクル率は近年高い水準を保っている。コンクリート塊は年間 3,200 万トン程度排出されているが、破碎、粒度調整等を経て、廃コンクリート再生碎石として加工され、道路の路盤材等に利用される事例が多く、その再資源化率は 2005 年度で約 98% となっている。しかし、廃コンクリート再生碎石に付着するモルタル分からは Cr(VI) が溶出することが確認されており、²⁾利用にあたっては環境影響に対する配慮が必要である。

室内試験においては、ある解体現場から発生したコンクリート塊を破碎、粒度調整し製造された廃コンクリート再生碎石 (Fig. 1) を使用した。碎石の粒度分布を Fig. 2 に示す。オランダ NEN7341 試験による Cr(VI) の最大溶出可能量は 2.1mg/kg、JLT46、および国土交通省通達の「セメントおよ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要領(案)」に準じたタンクリーチング試験による Cr(VI) 溶出濃度はそれぞれ 0.073mg/L、0.025mg/L であった。なお、オランダ NEN7341 試験は再生品からの利用条件下での最大溶出量を同定することを目的としており、欧州の試験体系にも導入されている。

2・2 溶出試験

Table 1 に示すバッチ溶出試験とタンクリーチング試験を実施した。バッチ溶出試験においては、有姿の再生碎石、13.2mm 以下粒径の試料、2mm 以下の粒径となるように破碎した試料をそれぞれ用い、Cr(VI) 溶出量を測定した。なお、2mm 以下に破碎した試料でのバッチ試験は JLT46 試験に相当する。タンクリーチング試験は水浸

Fig. 1 Waste concrete aggregate used in the experiment.

Fig. 2 Grain size distribution of the waste concrete aggregate.

させた成型体からの化学物質の溶解、拡散に起因する溶出量を評価する試験である。28 日間に渡って実施し、セメント安定処理土を対象とした旧建設省通達の試験法に準ずる浸漬試験と、時間経過に伴って溶媒を交換する試験(以下、溶媒交換試験)を実施した。なお、溶媒交換は、試験開始 1 日、3 日、7 日、14 日経過後にそれぞれ実施した。いずれの試験においても、Cr(VI) 溶出量はジフェニルカルバジド吸光光度法により測定した。

2・3 酸添加試験

酸への曝露に対する Cr(VI) 溶出量の変化を評価するため、酸添加試験を実施した。有姿の碎石、粒径 2mm 以下に破碎した碎石を対象に、溶媒の初期 pH を硝酸を用いて様々に変化させ、Table 1 に示すバッチ溶出試験を実施した。試験終了後、溶液の pH と Cr(VI) 溶出濃度を測定した。

2・4 促進劣化試験

有姿の廃コンクリート再生碎石を対象として、以下の 3 種類の促進劣化試験を実施した。促進試験中の Cr(VI) 溶出量と、試験終了後の碎石を対象として実施したバッチ溶出試験、および 28 日浸漬タンクリーチング試験による Cr(VI) 溶出量を測定し、劣化作用が Cr(VI) 溶出量におよぼす影響を比較、評価した。

2・4・1 すり減り試験 実環境中で碎石表面が摩耗、すり減りによる劣化を受ける場合を想定し、すり減り試験を実施した。回転ミル内に碎石を投入し、すりへり減量 5、10、15% の試料を作成した後、それぞれの試料について溶出試験を実施し、すりへり減量と Cr(VI) 溶出量の関係を調査した。なお、ここでのすりへり減量の定義は、試験前の碎石の質量に対するすりへり操作により発生した 2mm ふるいを通過する細粒分の質量百分率としている。

2・4・2 乾湿繰返し試験 実環境中では、降雨などの水分が地盤内に浸透することで碎石は湿潤し、その後蒸散によって乾燥する。このような乾燥・湿潤の繰返しによる碎石の劣化が Cr(VI) 溶出量に及ぼす影響を評価した。(1) 60℃で炉乾燥(24 時間)、(2) 空気中で放冷(1 時間)、(3) 室温の蒸留水(液固比 10)に水浸(23 時間)を 1 サイクルとし、計 12 サイクルの乾湿繰返しに曝露させた。なお、試験終了後の碎石からの溶出量に加え、各サイクル毎の水浸後の溶液についても Cr(VI) 濃度を計測した。

2・4・3 水中凍結融解試験 気温が 0℃をまたいで変化する寒冷地では、碎石内の水分が凍結・膨張し、その後気温の上昇に伴って融解・収縮する。このような凍結融解の繰返しによる碎石の劣化や破碎が溶出量に及ぼ

Table 1 Testing conditions of batch and tank leaching tests conducted in this study.

Test	Batch leaching test			Tank leaching test
Sample	Gravel	≤13.2 mm	≤2 mm	Gravel
Sample weight	200 g	80 g	50 g	200 g
Solvent	Distilled water (pH = 5.8 to 6.3)			
Solvent volume	L/S* = 10			L/S* = 10
Duration	6 hours			28 day
Remarks	Horizontal shaking			With or without the solvent renewal

*L/S: Liquid to solid ratio (L/kg)

す影響を調べた。水浸状態の碎石（液固比 1.5）に対して、1 サイクル 4 時間の凍結（ -18°C ）、融解（ 5°C ）、凍結（ -18°C ）のサイクルを所定回数繰り返した。試験終了後、碎石からの Cr(VI) 溶出量を測定するとともに、水浸液中への Cr(VI) 溶出量を計測した。

3 実験結果とその考察

3・1 溶出試験

Fig. 3 に有姿、13.2mm 以下粒径の試料、2mm 以下の粒径となるように破碎した試料を対象としたバッチ溶出試験結果を示す。試料の粒径が小さくなるほど pH が低下したが、これは破碎による骨材の露出、比表面積の増加に伴って、モルタルから溶出するアルカリ分の中和作用が増加したためであると考えられる。一方、Cr(VI) 溶出量は試料の粒径が小さいほど増加し、2mm 以下に破碎した場合、有姿の碎石と比較して 4.5 倍程度増加した。Cr(VI) 自体は pH が高くなった場合に存在しやすいことを考慮すると、³Cr(VI) 溶出量の増加は破碎による影響であると考えられる。

Fig. 4 にタンクリーチング試験の結果を示す。Table 1 に示した 28 日間浸漬試験と溶媒交換試験を有姿の碎石、および表面を洗浄し、微粒分を除去した碎石を対象に実施した。いずれの試料についても、溶媒交換により Cr(VI) の溶出は促進され、28 日経過時点での溶出量は 28 日間浸漬試験と比較してやや大きな値を示した。一方、表面洗浄によって僅かではあるが Cr(VI) 溶出量が低減する傾向がみられた。しかしながら、大きな効果は確認されなかったことから、利用に先立っての洗浄はコスト等を考えると効率的ではないと判断できる。

3・2 酸添加試験

Fig. 5 に有姿の碎石、および 2mm 以下破碎試料を対象に実施した酸添加試験の結果を示す。横軸に試験終了時の溶液の pH、縦軸には単位質量当たりの試料からの Cr(VI) 溶出量をとっている。Fig. 3 に示したバッチ溶出試験と同様に、破碎試料からの溶出量は有姿試料からの溶出量より多くなっているが、酸添加に対する Cr(VI) 溶

Fig. 3 Cr(VI) leaching concentration in the batch test.

Fig. 4 Mass of Cr(VI) leached in the tank leaching test.

Fig. 5 Mass of Cr(VI) leached affected by pH.

出量の変化はどちらも同様の傾向を示している。具体的には、Cr(VI) 溶出量は初期値（pH 最大時の溶出量）から酸添加によって pH が低下すると増加し、pH = 10 前後の時に最大 0.4mg/kg 程度増加した。それ以上 pH が低下し、pH が酸性～中性領域になると再び Cr(VI) 溶出量は低下した。これは、酸性～中性領域では Cr(III) が生成されるためであると考えられる。このことから、実環境における酸への曝露、もしくは中性化作用は廃コンクリート再生碎石中の Cr(VI) の溶出を促進させるものの、その影響は大きなものではないと判断される。

3・3 促進劣化試験後の Cr(VI) 溶出挙動

3・3・1 すり減り曝露後の溶出挙動 Fig. 6 にすり減り試験後の碎石分、およびすり減り分（粒径 ≤ 2mm）からの Cr(VI) 溶出量とすり減り減量の関係を示す。各すり減り減量に対して 3 つの試料を作成し、試験を行っている。試料によって溶出量にばらつきがみられるものの、すり減り量 5% 以上の碎石からの溶出量は、有姿の碎石（すり減り量 0%）からの溶出量に比べて増加する。しかし、すり減り減量が 10%、15% のケースの結果を 5% のケースと比較すると、すり減り分からの溶出量は増加するものの、碎石分からの溶出量が僅かに減少し、Cr(VI) 溶出総量に大きな相違はみられなかった。これは、すり減り初期では、フレッシュなモルタル面の露出によって碎石表面のモルタルに含有されている Cr(VI) の溶出が促進されるが、すり減りが進行すると、モルタルのはく離に伴って碎石分からの溶出量が減少し、溶出量自体には影響しなかったと考えられる。

3・3・2 乾湿繰返し曝露後の溶出挙動 乾湿繰返し試験中の湿潤過程における湿潤液への Cr(VI) 溶出量と湿潤液の pH、および促進劣化終了後の碎石を対象としたタンクリーチング試験（28 日間浸漬）の結果を Fig. 7 に示す。Cr(VI) 溶出量は各サイクル毎、もしくはタンクリーチング試験での溶出量とそれらの累積溶出量の双方を示している。pH の変化に着目すると、乾燥作用による中性化および水和生成物の分解作用が原因と考えられ

Fig. 6 Cr(VI) leaching after accelerated abrasion test.

る pH の顕著な低下が確認される。具体的には、サイクル数の増加に伴って pH は徐々に低下するが、7 サイクル目で急激に pH = 8 程度に低下し、その後は pH = 8 前後を推移している。一方、Cr (VI) の溶出量をみると、1 サイクル目が最大で 0.1mg/kg 程度の溶出が確認された。これは、水浸時間と溶媒量がほぼ同じである Fig. 4 に示した溶媒交換試験とほぼ同じ溶出量であり、試験開始直後に高い溶出量を示すのも同じ傾向である。しかし、その後は継続して低い濃度での Cr (VI) の溶出が確認され、12 サイクル終了時点での累積溶出量は 0.55mg/kg、乾湿繰返し終了後のタンクリーチング試験の溶出量を加えると 0.69mg/kg と Fig. 4 に示した溶媒交換を行ったタンクリーチング試験での溶出量の約 2 倍となっている。このことから、乾湿繰返し曝露は廃コンクリート再生砕石中の Cr (VI) 溶出促進に大幅に寄与すると判断できる。

3・3・3 凍結融解曝露後の溶出挙動 Fig. 8 に凍結融解サイクル数と、浸漬液への Cr (VI) 溶出量およびサイクル終了後の砕石を対象としたバッチ溶出試験における Cr (VI) 溶出量の総和の関係を示す。各ケース 2 つの供試体を作成し、試験を行っている。試料によってばらつきはあるものの、凍結融解 10 サイクルの砕石からの溶出は凍結融解 20 サイクル以上の砕石と比較して小さかった。目視による外観の観察でも、凍結融解 10 サイクルまでは砕石からモルタルの顕著のはく離は確認されないが、20 サイクル以降はモルタルがはく離、細粒化されており (Fig. 9)、Cr (VI) の溶出に寄与したと考えられる。

3・4 SEM による表面観察

Fig. 10 に劣化試験前の廃コンクリート再生砕石、すり減り試験後の再生砕石 (すり減り減量 15%)、乾湿繰返し曝露後の再生砕石、凍結融解 90 サイクル終了後の再生砕石それぞれの SEM による表面観察写真を示す。すり減り試験後、および凍結融解サイクル後の砕石の表面は劣化試験前と比較して、モルタル量が減少しており、

特に凍結融解後の砕石はモルタル分が完全にはく離して、骨材表面が露出している。このことから、すり減り、凍結融解への曝露に対しては、モルタルのはく離、細粒化といった物理的な要因が Cr (VI) の溶出に影響を及ぼしているといえる。一方、乾湿繰返し曝露後の砕石表面はモルタル分が残留しているものの、劣化試験前と比較して、そのミクロな構造に変化が確認できる。詳細のメカニズムについては検討が必要であるが、空気中の CO₂ によって生成する H₂CO₃ と反応生成物との相互反応に起因する化学的な要因が Cr (VI) の溶出に影響を及ぼしていると考えられる。

4 総合評価

Fig. 11 に 3 で報告したすべての試験における Cr (VI) の溶出量を比較を示す。本論文で示した実験結果を Sample A、ならびに別途実施した他の 3 種類の廃コンクリート砕石を対象とした同様の試験結果⁴⁾を Sample B, C, D として示している。Sample B ~ D の特徴としては、吸水率がそれぞれ 5.3%, 7.0%, 5.2% であり、Sample C のモルタル付着量が比較的多いと判断される。⁴⁾なお、試験結果は累積液固比で表した試験時に接触させた溶媒量と Cr (VI) の累積溶出量の平均値の関係で示しており、促進劣化試験を実施した場合においては最大溶出量を示した試験ケースでの溶出量を採用している。

劣化促進試験のうち Cr (VI) の累積溶出量が最も大きかったのはいずれの試料においても乾湿繰返し曝露であった。このことから、すり減りや凍結融解といった作用と比較して乾湿繰返し曝露による Cr (VI) の溶出を促進する効果が比較的大きいといえる。モルタル付着量が比較的多かった砕石 (試料 C) については、凍結融解作用によるモルタル分のはく離、細粒化がすり減り減量が大きくなっても継続的に進行したため、Cr (VI) 溶出は促進され、⁴⁾乾湿繰返し曝露時と同等の溶出量を示した。

次に促進劣化後の溶出量と標準的な溶出試験 (バッチ試験、タンクリーチング試験、酸添加試験) の溶出量を比較すると、有姿の砕石を対象としたバッチ試験と比較して、促進劣化後の Cr (VI) 溶出量はいずれも高い値を示した。しかしながら、ほとんどの試料において促進劣化後の溶出量は 2mm 以下に破碎した砕石を対象とした JLT46 試験、およびそれに近い条件 (溶媒の初期 pH を 5.5 に調製した酸添加試験) と同等、もしくは小さい値を示した。例えば、乾湿繰返し試験とその後の溶出試験に要した期間 (劣化 24 日 + タンクリーチング 28 日) に比べ、JLT46 試験 (6 時間) は非常に短時間の溶出操作で実施できる試験である。実験操作そのものも簡易なこ

Fig. 7 Cr (VI) leaching during/after intermittent drying-wetting test.

Fig. 8 Cr (VI) leaching during/after accelerated freezing-thawing.

Fig. 9 Waste concrete aggregate after accelerated freezing-thawing (Left : after 10cycles, Right : after 60cycles).

Fig. 10 Visual observation by SEM (Magnification : x1000).

Fig. 11 Comparison of Cr(VI) leaching amounts under various testing conditions (Data for Samples B to D are collected from Kamon et al. (2007)⁴⁾).

とから、実環境での碎石の劣化が生じた場合の溶出量を、JLT46 試験によって安全側かつ簡便に評価できる可能性が高いといえる。

5 結 言

本研究では、廃コンクリート再生碎石を対象として、すり減り、乾湿繰返し、凍結融解といった実際の利用時に想定される環境条件下での Cr(VI) 溶出を促進劣化試験により評価した。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 廃コンクリート再生碎石のモルタル分からの Cr(VI) の溶出が確認された。特に、碎石の破碎により溶出量が著しく増加する。

(2) 実施した促進曝露試験の中で乾湿繰返し曝露が Cr(VI) の溶出を最も促進する作用がある。しかしながら、促進劣化後の溶出量は 2mm 以下に破碎した碎石を対象とした JLT46 試験結果と同等程度の値を示すことから、実環境での碎石の劣化が生じた場合の溶出量を、JLT46 試験によって安全側かつ簡便に評価できる可能性が指摘される。

(3) 溶出促進のメカニズムが JLT46 試験と乾湿繰返し試験では異なることから、今後は溶出メカニズムの観点からデータの蓄積を図り、溶出量との相関を導く必要があるといえる。

本研究は環境省地球環境保全等試験研究「再生建材の

循環利用過程における長期的な環境影響評価のための促進試験系の開発および標準化に関する研究」の一環として実施した。記して謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) D. S. Kosson, H. A. van der Sloot, F. Sanchez and A. C. Garrabrants, "An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials", Environmental Engineering Science, Vol.19, No.3, pp.159-204 (2002).
- 2) K. Endo, M. Kamon, Y. Shoji, A. Kida and S. Sakai, "Leaching characteristics of hexavalent chromium in waste concrete powder utilized as geo-material", Proceedings of the Sixth National Symposium on Ground Improvement, pp.185-190 (2004) The Society of Material Science, Japan.
- 3) M. B. McBride, "Environmental Chemistry of Soils" (1994) Oxford Press.
- 4) M. Kamon, M. Tanabe, T. Inui, T. Katsumi and A. Kida, "Evaluating Cr(VI) leaching from recycled waste concrete aggregate using acceleration tests", Proceedings of the Seventh Japan-France-Korea Joint Seminar on Geoenvironmental Engineering, pp.127-131 (2007).