

1.はじめに

最上川の源流部に位置し、米沢市を流下する松川は旧鉱山である西吾妻鉱山からの酸性鉱山廃水を受容する酸性河川である。本研究では松川において水質調査を行い鉱山廃水が水環境へおよぼす影響を評価した。また、コンクリート廃材の強アルカリ性に注目し、コンクリート廃材を有効利用した新規の酸性鉱山廃水処理システムの実用可能性について検討した。

2.調査・研究方法

2.1 松川の水質調査

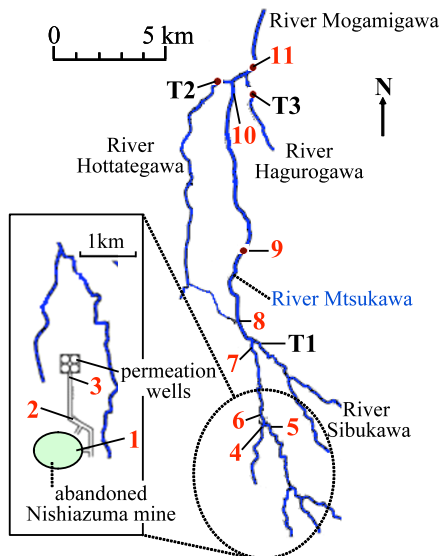


図-1 松川の調査地点概要

松川およびその支流の 14 地点において夏季と秋季に採水を行い河川水中の陰イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), NH_4^+ および溶存金属元素濃度について測定を行った (図-1 参照)。地点 3 では、鉱山廃水を集水しボーリング坑によって地下に浸透させる中和浸透処理が行われている。1998 年以降のデータを統計的に処理した。

2.2 コンクリート廃材を利用した新たな鉱山廃水処理システムの開発

2.2.1 供試サンプル

県内企業の協力を得て、構造物基礎、ビル等の構造物躯体および電柱等のコンクリート柱を由来とする 3 種類のコンクリート廃材のサンプリングを行った。得られたコンクリートをそれ

ぞれジョークラッシャーによって破碎し、ふるい分けによって粒径を整えたものをコンクリート廃材サンプルとして実験に供した。

2.2.2 コンクリート廃材中の主成分および微量成分の定量試験

2mm 以下に粒径を調整したコンクリート廃材サンプル 0.5g を硝酸によって加熱分解後ろ過し、ろ液を定容後、ICP - MS (HP-4500,HP) および ICP - AES (ICPS-7000,SHIMADZU) で RC サンプル中の主成分 (Ca, Na, Fe, Mg および Al) を測定した¹⁾。また、ろ過後の分解残渣を 850°C, 30min の条件で強熱した後、強熱残分にメタほう酸リチウム 0.20g を加え、再び 850°C, 30min の条件で強熱融解した。融成物溶解液を定容後、ICP - MS および ICP - AES を用いて微量成分 (Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo および Pb) を測定した。

2.2.3 土壌溶出試験方法 (環境省告示 46 号) に基づいた溶出試験²⁾

HCl または NaOH で pH を 5.8~6.3 に調整した純水に粒径 10~40mm および <2mm に調整したコンクリート廃材サンプルを液固比: 10ml/g となるように添加し、常温 (約 20°C) および常圧の条件下において 6 時間の水平振とう (約 200 回/min) を行った。検液を遠心分離後、0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。ろ液を硝酸で加熱分解して定容した後、ICP - MS および ICP - AES を用いて Ca, Na, Mg, Al, Fe, Sr, Cr, B, Ni, Cu, Zn および Pb の測定を行った。なお、 Cr^{6+} はジフェニルカルバジド吸光光度法で測定した。

2.2.4 コンクリート廃材サンプルの熱重量変化特性の把握

粒径 <2mm のコンクリート廃材サンプルを粉碎後、示差熱重量分析 (TG-DTA) を用いて大気中加熱、空気流量: 100ml/min および昇温速度: 5°C/min の条件下における RC サンプルの熱重量変化特性を測定した。また、 CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および Al_2O_3 を混合したものを参照試料として測定した。

2.2.5 コンクリート廃材を用いた酸性河川水の中和試験 (Batch 試験)

pH3.0に調整した松川の河川水 500ml に粒径ごとにふるい分けしたコンクリート廃材サンプルを添加し、pHをガラス電極法により5分間毎に測定した。pHが中性以上に上昇した時点で実験終了とし、2.1と同様に測定を行った。さらに、Cr(VI)についてはジフェニルカルバジド法により測定した。また、上述の実験操作においてエアレーションによる曝気処理についても検討を行った。

3.結果および考察

3.1 松川の水質調査結果

図-2 に 1998～2009 年度における松川の各調査地点における主な金属濃度および pH 平均値を示す。地点 1～3 はそれぞれ pH2～3 程度の鉱山廃水である。浸透処理設備が設置されている地点 3 以降で Fe 濃度が急激に減少した。また、地点 9 と 10 の間で Al 濃度が 0.3ppm 程度に減少した後に pH が中性である 7 付近まで上昇した。これらの pH の上昇は支流の流入による希釈効果と NH₃ 等のアルカリ源の供給、溶存 Fe および Al の加水分解および有機酸との反応により Fe 濃度および Al 濃度が減少することに起因すると考えられる。

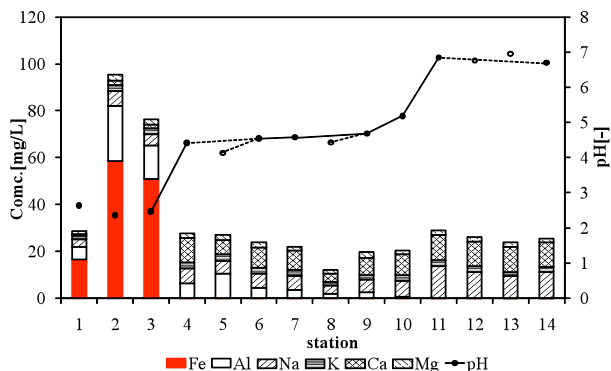


図-2 各調査地点における主な金属濃度および pH (1998～2009 年度における平均値 夏季)

3.2 コンクリート廃材中の主成分および微量成分の定量試験結果

コンクリート廃材中の主成分および微量成分の定量試験の結果を図-3 に示す。図中の Bases, Bodies, Piles および OPC の凡例は構造物基礎由来、構造物躯体由来コンクリートおよびコンクリート柱由来コンクリート廃材サンプルをそれぞれ示す。また、図中における単位 (g/kg およ

び mg/kg) はコンクリート廃材サンプル 1kg 当たりの金属含有量を示しており、○は文献から得られた普通ポルトランドセメント (OPC) の平均値を示している³⁾。普通ポルトランドセメントの主成分である Ca, Fe, Al および Mg は $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および MgO といった化合物として存在している³⁾。構造物基礎、躯体およびコンクリート柱を由来とする 3 種の RC サンプルを普通ポルトランドセメントと比較した場合、Fe, Mg および Al には含有量の大きな差は見られないものの、Ca ではコンクリート廃材サンプルにおける含有量が普通ポルトランドセメントの半分以下であった。これはコンクリート破砕物であるコンクリート廃材サンプルにはセメント以外の骨材 (砕砂および砕石) および高炉スラグ微粉末およびフライアッシュ等の混和材が多く含まれているためと推察される。一方、微量成分である Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo および Pb はセメント 1kg あたり数 mg から数百 mg 程度含有されている。各コンクリート廃材サンプルは含有量にばらつきはあるものの、普通ポルトランドセメントにおける各微量成分の含有比と類似した傾向を示した。結果からこれらのコンクリート廃材サンプルは Ca 含有量が少ないものの、その他の成分構成は普通ポルトランドセメントに類似していることが明らかとなった。

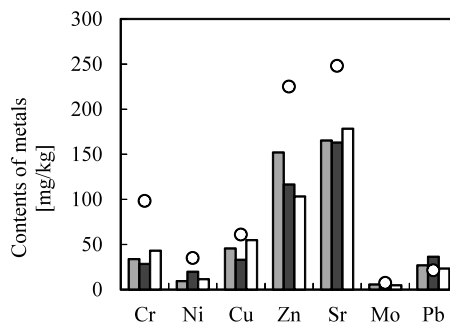
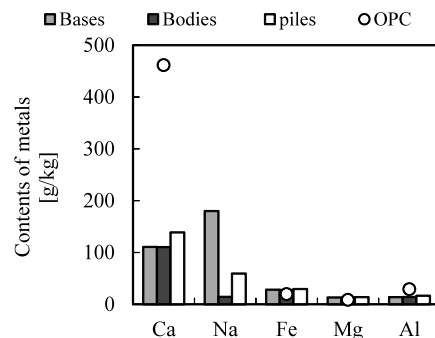


図-3 コンクリート廃材の主成分および微量成分の定量試験結果

表-1 コンクリート廃材の溶出試験結果

Type	Bases	Bodies	Piles	Bases	Bodies	Piles
Grain size	<2mm			10-40mm		
Ca	101	36.7	112	59.8	21.7	75.2
Mg	6.51	6.93	6.41	6.36	6.84	6.46
Al	2420	56.3	1640	1400	170	1574
Fe	303	84.4	314	160	49.5	196
Sr	357	76.4	223	144	18.2	106
Cr	73	16	43	5.6	2.8	7.6
Cr ⁶⁺	69	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B	51.3	81.2	41.9	57.2	38.0	50.8
Cu	37.1	10.5	23.3	2.08	0.83	0.32
Zn	0.1	<0.1	0.3	0.6	<0.1	0.2
Pb	0.3	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2

3.3 溶出試験結果

2.2.3 の溶出試験結果を表-1 に示す。各 RC サンプルを由来別に比較した場合には、構造物躯体由来のコンクリート廃材サンプルにおける Ca, Fe, Al, Sr, Cr および Cu の溶出量が他と比較して少ないことが明らかとなった。小粒径 (<2mm) の構造物躯体由来のコンクリート廃材では B の溶出量が顕著に高い値を示している。コンクリート混和材であるフライアッシュには B が 400mg/kg 程度含まれていることが報告されており³⁾、構造物躯体コンクリート廃材にはこのフライアッシュを混和材とするコンクリートが多く含まれていた可能性が高いといえる。

各コンクリート廃材サンプルを粒径別に比較すると、主要成分である Ca, Mg, Al および Fe と微量成分である B, Cu, Cr, Cr⁶⁺ および Ni の溶出量はほとんどの場合、大粒径 (10~40mm) よりも小粒径 (<2mm) の方が多いことが確認された。結果から、小粒径のコンクリート廃材 (<2mm) のサンプルでは Cr⁶⁺ が環境基準を超過して溶出したものの¹⁾、粒径が 10~40mm の場合には B, Cr⁶⁺, Cu および Pb 等において環境基準の超過は確認されなかった。従って、鉱山廃水の中和処理にコンクリート廃材を使用する場合に、それらの粒径を 10~40mm 程度に調整することによって水域生態系に対する安全性を確保できることが示唆された。

3.4 コンクリート廃材サンプルの熱重量変化特性

図-4 および表-2 にコンクリート主成分である CaCO₃, Ca(OH)₂ および Al₂O₃ を混合した参照試料における TG-DTA 測定結果および参照試料と各コンクリート廃材における Ca(OH)₂ および CaCO₃ の推定量を示す。セメントを加熱した場

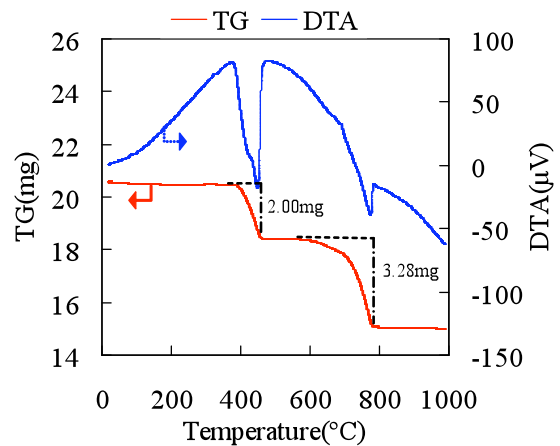


図-4 CaCO₃+Ca(OH)₂+Al₂O₃ 混合参照試料における TG-DTA 測定結果

表-2 参照試料とコンクリート廃材における CaCO₃ および Ca(OH)₂ の推定量

		Ca(OH) ₂	CaCO ₃	Al ₂ O ₃
参照試料	実重量(mg)	8.46	7.46	4.45
	予測値(mg)	8.66	7.46	-
構造物基礎		-	102	-
構造物躯体	予測値(mg/g)	-	119	-
コンクリート柱		-	154	-

合、450°C 付近で Ca(OH)₂ からの脱水があり、800°C 付近で CaCO₃ からの脱炭酸が進行する (図-4 参照)。脱水時の重量減と Ca(OH)₂ と H₂O の分子量比から Ca(OH)₂ 量を、脱炭酸時の重量減と CaCO₃ と CO₂ の分子量比から元の CaCO₃ 量を推定することが可能である⁴⁾。参照試料では CaCO₃ および Ca(OH)₂ における実際の重量と TG-DTA 分析より予測した値は非常によく一致していた。各コンクリート廃材では 450°C 付近における Ca(OH)₂ からの脱水を示す明確なピークが確認されず、Ca(OH)₂ 量を推定することが不可能であった。これはすべてのコンクリート廃材における Ca(OH)₂ の存在量が非常に少ない

ということを示唆している。また、800°C 付近における CaCO_3 からの脱炭酸を示すピークはすべてのコンクリート廃材において確認された。 CaCO_3 推定量はコンクリート柱由来コンクリート廃材において 154mg/g で最も高い値を示し、他のサンプルに比べて CaCO_3 を多く含有していることが明らかとなった。

3.5 コンクリート廃材による中和試験

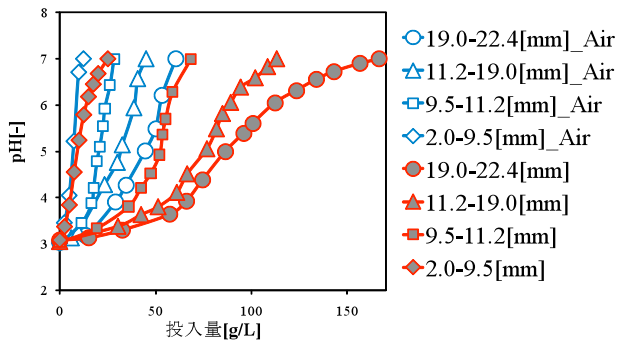


図-5 コンクリート廃材サンプルによる中和試験結果

図-5 にコンクリート廃材サンプルによる中和試験結果を示す。図中の凡例にふり分けした粒径を示し、「_Air」はエアレーション処理を行ったことを示す。なお、図中の投入量[g/L]は鉱山廃水試料水へのコンクリート廃材サンプル累計投入量を 1L 当りに換算した値を示す。コンクリート廃材サンプルの粒径ごとに比較すると、粒径 19.0-22.4[mm]の実験終了時におけるサンプル投入量に対して、それより小さい粒径の投入量は 1/10~1/1.5 程度となり、粒径が小さいほどサンプル投入量が減少する結果が得られた。各粒径間における比表面積の違いに伴う試料水との接触効率の差異が、コンクリートサンプルの投入量の違いに大きく影響しているものと考えられる。また、エアレーションによる曝気処理を添加した条件ではエアレーション無しの場合に比べていずれの粒径においても pH の上昇勾配が増大し、サンプル投入量は 1/2~1/1.5 程度となり、処理効率が上昇することが明らかになった。コンクリート廃材サンプルによる酸性水の中和処理では、コンクリート中に含まれる CaO 、 Ca(OH)_2 および CaCO_3 等のアルカリ分が試料水に溶解することによって pH が上昇する。この時、 CaCO_3 等の炭酸塩が試料水中に溶解することによって溶存二酸化炭素 [$\text{CO}_2(\text{aq})$] および炭酸水素イオン [HCO_3^-] が試料水中で過飽和の状態であると考えられる。この過飽和状態の試料水をエアレーションし、急激な CO_2 の気液平衡を進めることによって試料水中の過

剰な CO_2 が大気へ散逸し、以下の反応が右に進みアルカリが供給され、pH の上昇が促進されているものと考えられる。



また、コンクリート廃材サンプルの中和実験後の試料水への Cr(VI) の溶出濃度は、いずれの場合でも試料水への Cr(VI) の溶出は環境基準である 50[ppb] を十分に下回る結果となった⁵⁾。

4. まとめ

- ・溶出試験の結果より、コンクリート廃材を使用する場合に、粒径を調整することによって金属の溶出量を抑えることが可能であり、水域生態系に対する安全性を確保できることが示唆された。
- ・中和試験の結果から、コンクリート廃材による鉱廃水の中和処理が可能であることが示唆された。また、処理水中の Cr^{6+} の溶出濃度はいずれの条件でも環境基準を十分下回った。
- ・エアレーション処理の添加により、コンクリート廃材サンプルの投入量を削減させ、中和処理を高効率化することが可能であった。
- ・酸性河川である松川は Al の緩衝によって pH 上昇が阻害されており、酸性河川水から炭酸の脱離を早めて pH の上昇を促進させるエアレーション処理を付与した本処理方法を適用することによって水質の改善が可能であることが示唆された。

5. 参考文献

- 1) 社団法人セメント協会編, 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, 2003.
- 2) 環境庁告示第 46 号, 土壌の汚染に係る環境基準について, 2008.
- 3) 土木学会コンクリート委員会編, コンクリートからの微量成分溶出に関する現状と課題, 丸善, 2005.
- 4) 炭酸化を受けたコンクリート構造物の判定マニュアル, 日本コンクリート工学協会炭酸化研究委員会, 1993.
- 5) 環境省編, 水質汚濁に係る環境基準について, 2003.