

(5) 建設系再生製品の環境安全評価システムにおける環境溶出試験

○西村 貴洋¹⁾, 鎗田 功¹⁾, 肴倉 宏史²⁾, 大迫 政浩²⁾

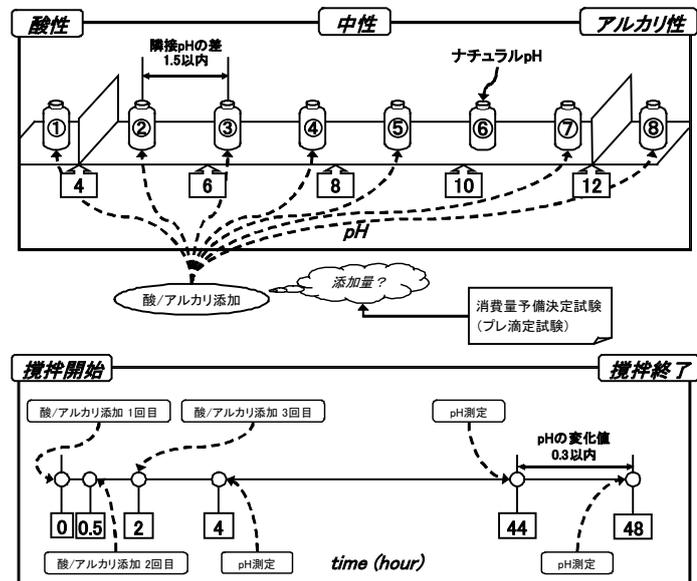
1) 中外テクノス (株), 2) (独) 国立環境研究所

1. はじめに

循環型社会の形成のためには、生活環境の保全を担保しながらリサイクルを推進していくことが不可欠である。しかし、廃棄物由来の再生製品は環境安全性を過剰に疑われ、リサイクルが進まない状況も見受けられる¹⁾。廃棄物や副産物の再生製品の循環利用に際しては、環境安全品質の確保が必須である。現在、循環利用されている再生製品は建設資材等に利用されるものが大部分を占めるが、その利用形状や利用環境は多様であるため、単純に土壌やスラグの分析方法（環境省告示第 18 号、同 19 号および JIS K 0058）を適応するのが妥当であるかという疑問もあり、統一的な考え方に基づく評価方法の提示が待たれている。そこで廃棄物学会、国立環境研究所が中心となって、建設系再生製品に起因する、重金属類等の無機物質の溶出による土壌・地下水への影響を評価するための環境安全評価試験（特性化試験）のシステム規格化への取り組みを行っている。欧州では、このような規格化が先行しているが、詳細な条件が定められていないものや精度調査の行われていないものもある。環境安全評価試験の一環として、様々な pH 条件における重金属類の溶出量を把握するため試薬初期添加方式による pH 依存性試験を実施したのでその結果の概要を報告する。

2. 実験方法

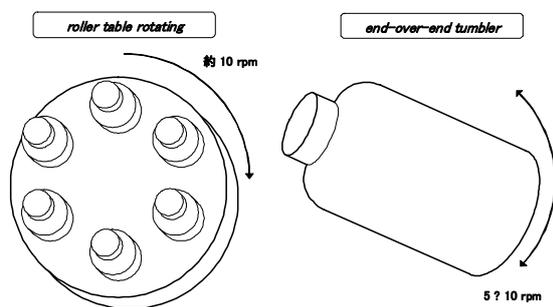
CEN/TS 14429 : 2005（欧州標準化委員会、技術仕様書）を基にする初期添加型 pH 依存性試験（図 1）では、酸/アルカリを添加して 48 時間振とうを行い、最終 pH における溶出量を測定した。このようにして最終 pH が 4 以下および 12 以上のもの、酸/アルカリを添加しないもの（ナチュラル pH）を含め 8 系列のバッチ試験を実施した。この操作をメインバッチ試験と称する。その前段階として、最終 pH を制御するために添加する試薬量を求める予備試験が必要である。予備試験は CEN/TS



14429 Annex C.2 に基づき実施しプレ滴定試験と呼んでおり、酸性およびアルカリ性溶液の調製には硝酸、水酸化ナトリウム溶液を使用した。メインバッチ試験およびプレ滴定試験試料には、銅スラグ、産廃スラグ、石炭灰の再生製品の原料を用いてこれらの試験を行った。

「プレ滴定試験」は、メインバッチ試験と同様の 1mm 以下に調製した試料を用い、液固比 9L/kg の懸濁液を調製して、1 時間攪拌した際の pH を「ナチュラル pH」として記録した（一部、液固比 10L/kg で実施）。つづいて、「酸滴定」では酸を添加して 30 分攪拌を続けた後 pH を測定し、再び酸を滴下して pH が 4 以下になるまで繰り返した。同様に「アルカリ滴定」では、pH12 になるまでアルカリを滴下して、酸／アルカリ添加量-pH をプロットし pH 応答曲線を描いた。

「メインバッチ試験」における酸／アルカリの添加量は、プレ滴定試験の結果から推測して決定した。酸／アルカリ溶液を加える際は、急激な pH 変化を避けるため 3 回に分けて添加し、最終段階で液固比 10L/kg とした。まず、試料を入れた溶出容器に溶液を 1/3 添加し振とうを開始した。つづいて 0.5、2 時間後にそれぞれ 1/3 ずつ添加し、4 時間後の pH を測定した。振とうを続け試験開始から 44 時間後、48 時間後に pH の測定を行い pH の変化が 0.3 以内であれば平衡に達したと判断して、ろ過を行い検液を得た。



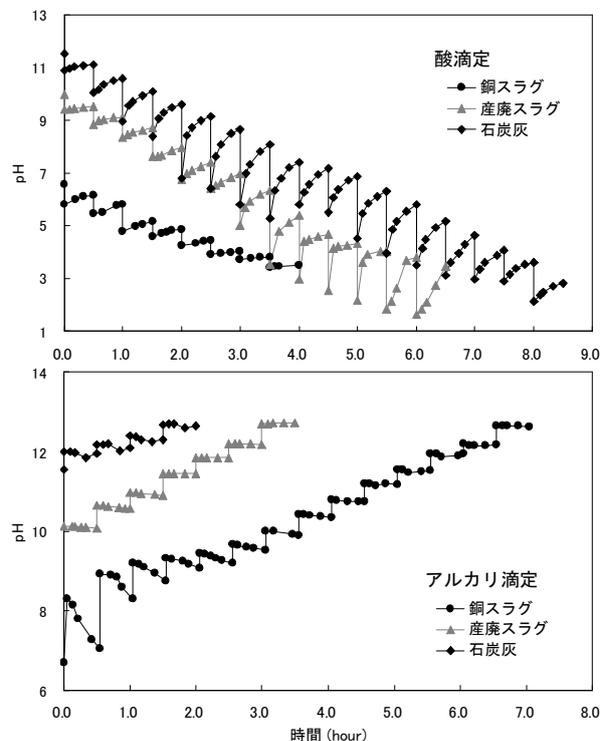
また、原案では振とう方法に、"roller table rotating（観覧車のような回転法）"および"end-over-end tumbler（起き上がりこぼしのような振とう法）”（図 2）が定められている。我が国で一般的に採用されている反復振とう法は記載されていないため、今回は"roller table rotating"および反復振とうを実施して重金属類の測定を行い、それらの溶出挙動の差を比較した。

3. 結果および考察

「プレ滴定試験」では、図 3 のような結果が得られた。緩衝作用が小さい試料である銅スラグの酸滴定では、次の滴定を実施する前にほぼ平衡に達しているようであった。しかし、産廃スラグ、石炭灰はおよそ pH4~9 の範囲では 30 分以内に平衡に達することはなかった。しかし、pH が安定するまで待つと各点での条件が異なってくるため 30 分間隔で滴定を続けた。

アルカリ滴定において、銅スラグは pH9 ぐらいまで 30 分の間に大きな戻りが見られたが、それ以上の pH では 3 試料とも滴定後速やかに安定した。

「メインバッチ試験」で得られた結果を「プレ滴定試験」とあわせて図 4 に示した。この図では、試薬を添加していないナチュラル pH を横軸の 0、酸の滴下をプラス、アルカリの滴下をマイナスとして示した。銅スラグ（図 4・左上）の pH 応答曲線はプレ滴定試験、メインバ



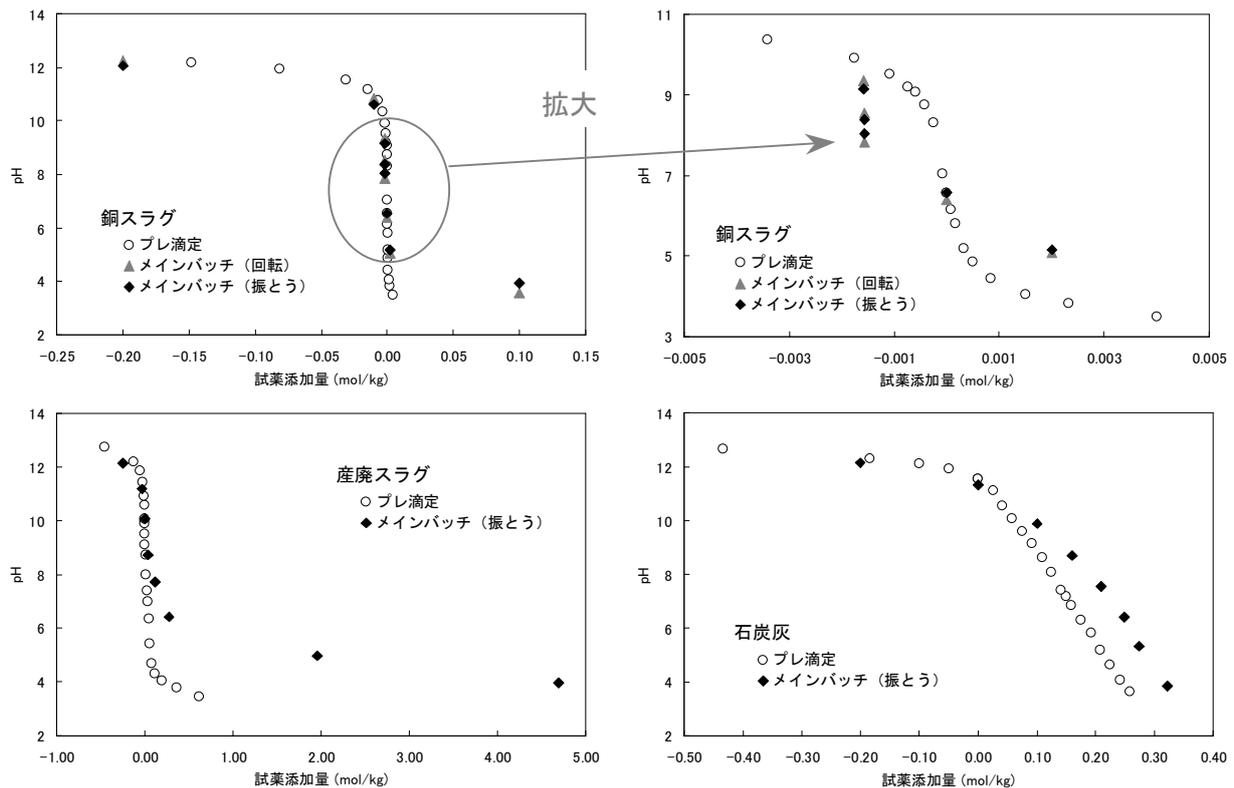


図4 プレ滴定試験とメインバッチ試験のpH応答曲線比較

ッチ試験 (roller table rotating [回転法] および反復振とう法) いずれも同じような曲線を描いたが、pH4 以下ではプレ滴定試験とメインバッチ試験で乖離が大きくなった。また、詳細を見ると中性付近でも両者の乖離 (図4・右上) が見られ、プレ滴定試験の結果のみでは、メインバッチ試験における酸/アルカリの添加量の適正值の推測は困難であった。産廃スラグでも、pH9 以下でプレ滴定試験とメインバッチ試験での乖離が大きく現れた。石炭灰は、ナチュラル pH (試薬添加量 0) より酸性側でプレ滴定試験とメインバッチ試験の乖離は見られたが平行移動したような形を現していた。銅スラグ、産廃スラグのように、pH が低くなるにつれて乖離が大きくなる傾向は見られなかった。また、3 試料ともアルカリ性側はプレ滴定試験とのずれは見られたものの酸性側ほど大きなものではなかった。

表1にプレ滴定試験とメインバッチ試験におけるナチュラル pH および pH4 における ANC (酸中和容量)、pH12 における BNC (アルカリ中和容量) をま

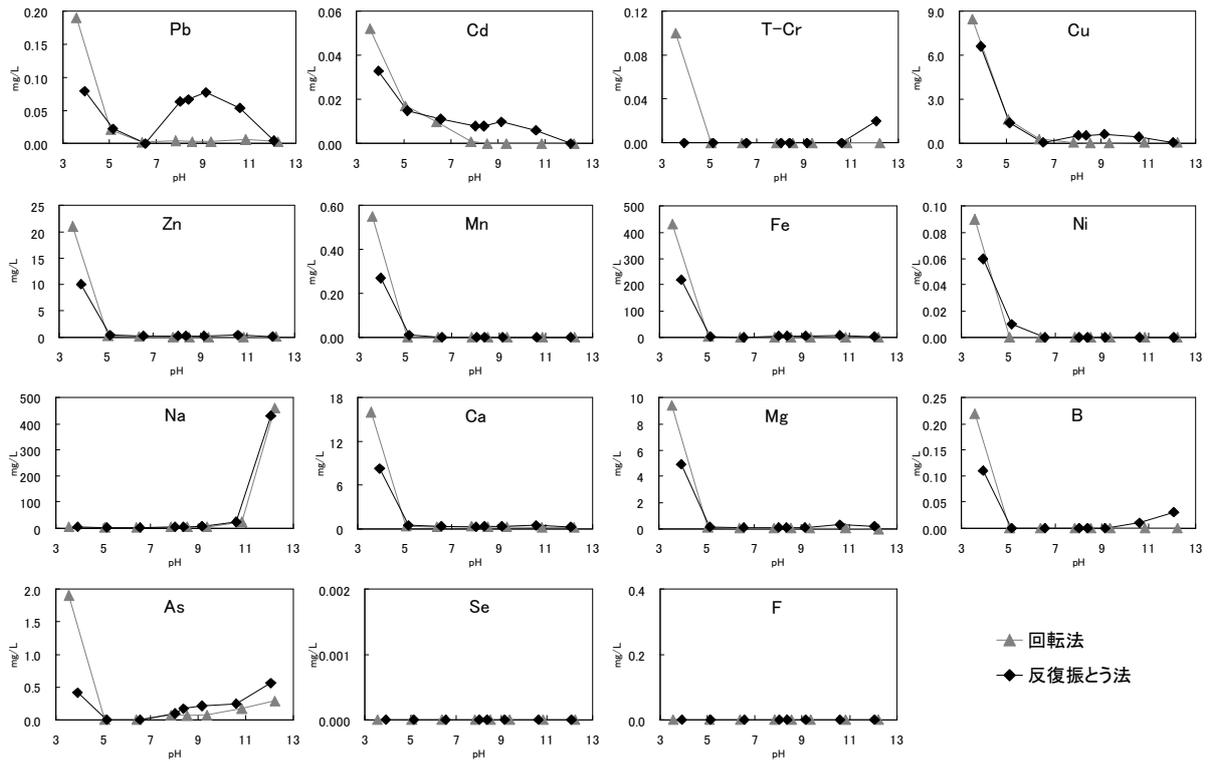
表1 ナチュラル pH, ANC および BNC の測定結果

	ナチュラルpH		ANC (mol/kg)		BNC (mol/kg)	
	PT試験	MB試験	PT試験	MB試験	PT試験	MB試験
銅スラグ	6.2	6.6	0.0016	0.039	0.098	0.16
産廃スラグ	9.8	10.1	0.22	4.1	0.091	0.23
石炭灰	11.5	11.4	0.24	0.3	0.069	0.17

PT 試験：プレ滴定試験, MB 試験：メインバッチ試験 (反復振とう)

とめた。ナチュラル pH は両試験でほぼ同じ値を示したが、銅スラグ、産廃スラグの ANC はプレ滴定試験とメインバッチ試験で約 20 倍異なった値を示した。石炭灰の ANC および 3 試料の BNC は両試験間で約 2 倍前後と比較的近い値であった。

次に銅スラグにおいて、振とう方法の違いによる重金属類等の溶出挙動の差を検討するため、両検液の定量分析を行った (図5)。鉛およびカドミウムの一部の pH で振とう方法による差が現れたが、他の重金属類等では概ね近い溶出曲線を示した。鉛の pH8~11 では反復振とう法の方が多く溶出されたが、これは溶出方法として反復振とう法の方が物理的に強く、振とう中に試料粒



子が砕けて溶け出しのではないかと考えられる。また、鉛は中性付近ではあまり溶出せず、酸性・アルカリ性で多く溶出する傾向が見られる。しかし、今回の溶出結果では pH9 よりアルカリ性側で溶出量が減少した。これは、試料に含まれていた鉄イオンがアルカリ性環境で水酸化鉄になり沈殿を生じ、その際の共沈作用により溶出液中の濃度が低くなったのではないかと推測される。

4. まとめ

メインバッチ試験における酸/アルカリの添加量をプレ滴定試験から推測しているが、pH の挙動が両試験間で大きく異なるものがある。pH が平衡に達するのに時間を要するような試料は、短時間でメインバッチ試験の pH 応答曲線を突き止めるのは困難である。また、両試験間での乖離のパターンも試料により様々であるため、多様な試料でこのような試験を行い類型化できれば予測が可能になると考えられる。

今回、欧州で採用されている溶出方法の一つである回転法と我が国で頻繁に使用されている反復振とう法による溶出量の検討を行い、概ね同等の結果が得られた。しかし、試験を実施した試料は銅スラグのみであり、回転法を反復振とう法に置き換えるためには、さらに複数の試料での検討が必要である。

5. 参考文献

- 1) 大迫ら, 再生製品に対する環境安全評価手法のシステム規格化に基づく安全品質レベルの合理的設定手法に関する研究, pp.1-1, 2-1 (2008)