

III-198 石炭灰による有害物質の吸着保持に関する基礎的研究

大成建設(株)技術研究所 正会員 藤原 靖
 同上 正会員 深沢道子
 同上 大脇英司
 日本磁力選鉱株式会社 泊 正雄

1. はじめに

近年の石炭火力発電所から発生する石炭灰は、NO_x、SO_xの規制のために低温燃焼させるので、未燃カーボンを10~30%と多量に含有している。そのためフライアッシュセメントには使用できず、極一部がセメントの原料として用いられているが、大部分は埋め立て廃棄されている。

このような未燃カーボンを多量に含む石炭灰の利用法の1つとして、有害物質の吸着保持材としての利用法について検討している。石炭灰の利用に関する研究は、コンクリート材料や建設材料への利用に関するものがほとんどであり、一部に有用金属の抽出などが見られる¹⁾。しかし有害物質の吸着保持材の利用について検討したものは少ない。

本研究では、石炭灰は粉末であるため、これを適当な粒度分布と強度を持つようにセメントを数%程度混合して、造粒したものを用いて検討した。今回は石炭灰が未燃カーボンを多く含有することに着目して、有害物質のうち特に農薬の吸着に関する検討を行った。

2. 実験方法

2-1 実験材料

使用した石炭灰の化学組成は表-1に示したように、未燃カーボンを15%含むものである。これにセメント及びゼオライトを表-1に示した割合で配合して造粒した。

有害物質として用いた農薬は殺虫剤であるフェニトロチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、トリクロルホン、殺菌剤であるチウラム、クロロタロニル、イソプロチオラン、キャプタン、イプロジオン、除草剤であるアシュラム、シマジン、プロピザミド、ペンディメタリンの13種類である。

2-2 実験方法

造粒石炭灰について、吸水率、表乾比重、仮比重、圧壊強さ、陽イオン交換容量(CEC)などについて測定した。また表面の微細構造について、走査型電子顕微鏡を用いて観察を行った。

農薬の吸着保持に関する検討は、以下の方法によるカラム試験によった。まず表乾状態の造粒石炭灰Bを直径11cmのガラスカラムに充填した。濃度200ppm程度に調整した13種の農薬混合液を、通常の農薬散布量を目安に散布した。農薬散布後、2時間、1日、2日、7日経過ごとに、降雨量20mmに相当する蒸留水を散布して、カラムからの流出水を回収し、その農薬濃度については、ジクロロエタン抽出してガスクロマトグラム及び高速液体クロマトグラムを用いて定量した。

表-1 石炭灰の化学組成並びに造粒石炭灰の配合と物理、化学的性質 (wt%)

石炭灰の 化学組成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss	(carbon)
	36.7	23.7	2.8	12.4	0.6	0.2	0.1	18.5	(15.1)
試料	配合(%)			物理、化学的性質					
	石炭灰	セメント	ゼオライト	吸水率(%)	仮比重	圧壊荷重 kgf	CEC meq/100g		
造粒A	94	6	0	79.8	0.48	2.5~3.2	47.8		
造粒B	74	6	20	80.6	0.51	2.5~3.9	82.4		

3. 実験結果

3-1 石炭灰の性質について

石炭灰の未燃カーボン含有量は15%である。造粒した石炭灰A、Bの吸水率はいずれも80%と高く、3kgf前後の圧壊荷重を示していた。陽イオンの吸着力の目安となる陽イオン交換容量(CEC)は、それぞれ48meq/100g、82meq/100gと非常に高く、特にゼオライトを配合した造粒石炭灰BのCECが著しく高くなっていた。

造粒石炭灰の表面は、A、Bのいずれも図-1に示したように微細な空隙や亀裂が開いており、その間に粒状や板状の粒子が重なりあって付着して、非常に微細で複雑な構造を持っていることが明かとなった。

3-2 造粒石炭灰の農薬吸着保持特性について

図-2に吸着保持力の評価の目安となる遅延係数(Kd=固相の農薬量/液相の農薬量)の大きさについて示した。なおこのKd値は、農薬散布終了2時間後に模擬降雨した時の流出液の農薬濃度を液相の濃度とし、散布量と流出量の差に相当する量が固相に存在する農薬量と仮定して算出した。比較として、農薬を良く吸着保持するフミン酸の場合についても示した。

造粒石炭灰BのKdはキャプタンの場合を除いていずれも大きな値を示している。一般に農薬などを良好に吸着すると言われているフミン酸と比較しても、造粒石炭灰Bはこれに相当する吸着保持力を有していることが明らかである。中でもトリクロロホン、イソプロチオラン、アシュラムについては、造粒石炭灰Bの方がフミン酸よりも吸着保持力が強い。

次に造粒石炭灰Bからの農薬流出の経時的な変化は、フェニトロチオン(MEP)について見ると、農薬散布後2時間、1日、2日、7日の模擬降雨では、全く溶出してこず、強く吸着保持されていることが明かとなった。

農薬の吸着は物理結合、イオン結合、水素結合、配位結合などにより生じる。このような造粒石炭灰の強い吸着保持力は、構造が微細で、カーボンを多く含むため物理結合力が強く、CECが非常に大きいため、イオン結合力も強いことなどに起因していると考えられる。

4. まとめ

- 造粒石炭灰は吸水率80%、圧壊荷重3kgf前後、CEC60meq/100g前後であった。
- 造粒石炭灰の農薬吸着保持力は13種中の12種に対して非常に高い。フェニトロチオンについて見ると、農薬散布後、2時間、1日、2日、7日の連続した降雨でも非常に溶出しにくい傾向にある。

[参考文献]

1)D. M. Golden, Research to develop coal ash uses:Proceeding, Ninth International Ash Use Symposium vol.1, 1991.



50μm

図-1 造粒石炭灰のSEM像

農薬の種類	遅延係数 (固相の農薬量/液相の農薬量)	
	フミン酸*	造粒石炭灰B
フェニトロチオン	+++	++
ダイアジノン	+++	+++
クロルピリホス	++	+
トリクロロホン	-	++
チラウム	++	++
クロロタロニル	++	+++
イソプロチオラン	+	++
キャプタン	+	±
イプロジオン	++	++
アシュラム	±	+++
シマジン	+++	++
プロビザミド	++	++
ベンディメタリン	+++	+++

+++ : 極めて大きい
 ++ : 大きい
 + : 中程度
 ± : 小さい
 - : 極めて小さい

図-2 各農薬に対する遅延係数の大小