

## 石炭灰硬化体からの六価クロムの溶出とその抑制に関する研究

新潟大学 学生員 林 錦眉  
 (株)佐田建設 神林 晃  
 愛知工業大学 正会員 長瀧重義  
 土木研究所 正会員 久田 真  
 華南理工大学 余 其俊

## 1. はじめに

日本では、石炭火力発電の拡大に伴い石炭灰の発生量が増加しつつあり、その有効利用が望まれている。しかしながら、原料となる石炭の多くは海外産であり、石炭灰の性状も多様化しているのが現状である。この結果、重金属類などの含有量も様々なものがあり、その中で、重金属の溶出量が環境基準を超える例もある。そこで、本研究では石炭灰及びその硬化体からの六価クロム（以下、Cr(VI)）の溶出データの集積、溶出メカニズムの解明及び溶出抑制法を検討するため、異なる火力発電所から産出された3種類の石炭灰を用い、石炭灰及びその硬化体からのCr(VI)溶出特性、Cr(VI)溶出抑制策としての各種添加材の添加効果を検討した。

## 2. 実験概要

## 2.1 使用材料

表-1に本研究で使用した3種類の石炭灰（以下、H灰、M灰、L灰）、普通ポルトランドセメント（以下、OPC）及び高炉スラグ微粉末、電気炉還元スラグ、天然ゼオライト、活性炭及び珪殻灰（以下、RHA）の特性を示す。

## 2.2 供試体の作製と養生

H灰、M灰及びL灰に対して、OPCと各種添加材をそれぞれ添加し、純水又は濃度5.0ppmのCr(VI)水溶液を用いて50×100mmの円柱形スラリー供試体を作製した。供試体は20±2の恒温室内で1週間の密封養生を行った後に脱型し、さらに材齢28日まで同一の恒温室内にて湿布養生を行った。スラリー作製時の使用水量はスラリーをJIS A 5201に基づくフローで240となるように調節した。表-2に各供試体の配合を示す。

## 2.3 溶出試験

材齢7日及び28日において、供試体を2mm以下となるように粉碎し、試料水比1:10（ここで、非乾燥試料の重量は乾燥試料に換算したもの）で純水に投入し、電動式水平振とう機（回転数200rpm、ストローク50mm）により6時間の連続振とうを行った。なお、45又は105に設定した電気乾燥炉で乾燥させ、続いて真空デジケータ中で静置し

表-1 使用材料の特性

材料	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)		粒度d50 (μm)	Cr含有量 (mg/kg)	結晶化度 (%)
	N <sub>2</sub> -BET	ブレーン			
H灰	12100	4740	17.5	86	69.6
M灰	14000	5020	23.1	75	62.7
L灰	2800	3350	33.8	31	55.5
OPC	8100	3310	18.3	62	—
S*	8000	4120	13.1	—	—
E*	—	—	36.1	—	—
C*	11410000	—	56.4	—	—
Z*	197000	—	270.6	—	—
R*	1250000	—	17.3	—	—

\*添加材の記号

S: 高炉スラグ微粉末; E: 電気炉還元スラグ

C: 活性炭; Z: 天然ゼオライト; R: RHA

表-2 供試体の配合

配合名*	Cr(VI)添加濃度 (ppm)	OPC置換率 (%)	添加材置換率 (%)	使用水量	配合名*	Cr(VI)添加濃度 (ppm)	OPC置換率 (%)	添加材置換率 (%)	使用水量
H0	0.0	0.0	0.0	0.38	M5-3	5.0	3.0	0.0	0.38
H0-3		3.0	0.0		M5-3-3S		3.0	3.0	
H0-0-3S		0.0	3.0		L5-3		3.0	0.0	
H0-3-3S		3.0	3.0	L5-3-3S	3.0		3.0		
M0		0.0	0.0	H0-3-2E	3.0		2.0		
M0-3		3.0	0.0	H0-3-1C	3.0		1.0		
M0-3-3S		3.0	3.0	H0-3-2Z	3.0	2.0			
L0		0.0	0.0	H0-3-6R	3.0	6.0			
L0-3		3.0	0.0	L0-3-2E	3.0	2.0			
L0-3-3S		3.0	3.0	L0-3-1C	3.0	1.0			
H5-3		5.0	3.0	0.0	0.38	L0-3-2Z	3.0	2.0	0.48
H5-3-3S			3.0	3.0		L0-3-6R	3.0	6.0	

\*配合名の中、前のアルファベットは石炭灰種類、最後のアルファベットは添加材を示し、添加材の記号は表-1と同様。

て乾燥させた試料に対しても同様な振とう抽出を行った。振とう抽出時間がCr(VI)の溶出量に及ぼす影響を検討するため、一部配合の非乾燥試料を対象とし、10、30、60、120、240、360、720、1080及び1400分間振とう抽出を行った。

振とう抽出液体を0.45μmのメンブレンフィルターでろ過し、分光光度計によりCr(VI)濃度を測定した。

キーワード: 石炭灰, 六価クロム, 溶出, 実験条件, 抑制

連絡先: 〒950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050 番地 新潟大学工学部建設学科 TEL 025-262-7279

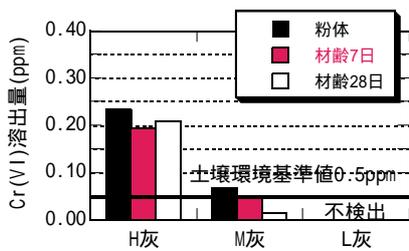


図-1 添加材なしの硬化体及び粉体からの溶出量

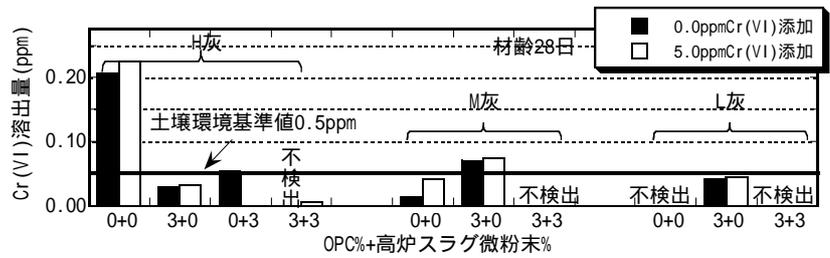


図-2 OPC 及び高炉スラグ微粉末の混合により溶出量の変化

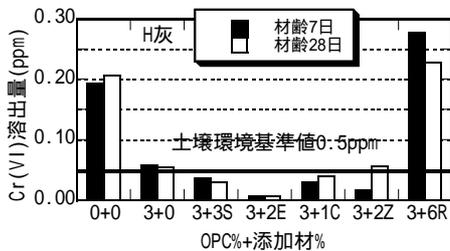


図-3 OPC 及び各種添加材の混合により溶出量の変化

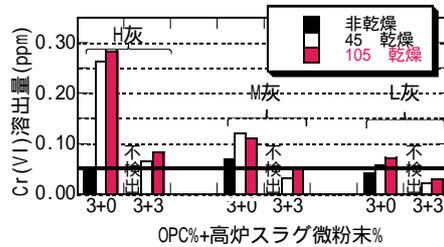


図-4 乾燥条件による溶出量の変化

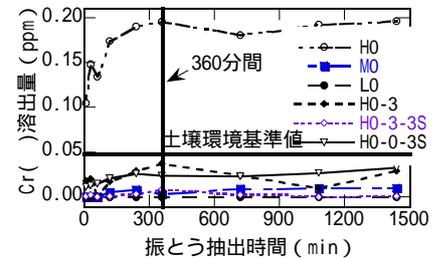


図-5 振とう抽出時間による溶出量の変化

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 Cr(VI)溶出挙動

図-1 に添加材を混合していない 3 種類石炭灰硬化体からの Cr(VI)溶出量並びに石炭灰粉体からの Cr(VI)溶出量を示す。石炭灰の種類に関しては、H 灰を用いたものの Cr(VI)溶出量は最も大きく、しかも環境基準値を大幅に超えたことがわかった。L 灰を用いたものは、粉体と硬化体いずれの溶出量も検出限界値 0.05ppm 以下であった。M 灰を用いた場合は、材齢 28 日以後溶出量は環境基準値以下になった。このような溶出量の相違の原因としては、各種灰の比表面積、粒径、Cr 含有量及び化学活性などが考えられる。

#### 3.2 添加材及び OPC の混合により Cr(VI) 溶出抑制効果

図-2 に OPC と高炉スラグ微粉末を混合した材齢 28 日における石炭灰硬化体からの Cr(VI)溶出量を示す。この図によれば、高炉スラグ微粉末の添加によって石炭灰硬化体からの Cr(VI)溶出量が低減し、かつ OPC を併用した場合溶出量は更に減少し、全て環境基準値を下回った。OPC を単独に混合した場合は、H 灰硬化体の溶出量は低減したが、M 灰と L 灰硬化体の溶出量は逆に OPC 無添加の場合より大きくなった。硬化体の粉末 X 線回折分析結果により、H 灰が水との反応で AFt を生成したことを確認できたが、M 灰と L 灰硬化体には AFt の生成を認められなかった。このことから、H 灰に OPC の混合によって Cr(VI)は AFt との固溶体生成により固定されると考えられる。なお、M 灰と L 灰の場合は、AFt 生成することができず、また OPC 自体から Cr(VI)の溶出(0.489ppm)も認められたため、溶出量が反って大きかったと考えられる。

図-3 に各種添加材及び OPC を混合した H 灰硬化体からの溶出量を示す。この結果から、使用した添加材の中で最も大きな Cr(VI)溶出抑制効果を示したのは電気炉還元スラ

グであることがわかった。電気炉還元スラグと高炉スラグ微粉末はともに還元性を持ち、Cr(VI)を三価 Cr に還元することが知られている。活性炭は大きな比表面積を持つため、吸着作用で Cr(VI)溶出を抑制すると考えられる。RHA は大きな比表面積を有するものの、石炭灰硬化体における Cr(VI)溶出抑制効果は今回の実験で認められなかった。

#### 3.3 実験条件による溶出量の影響

図-4 に試料の乾燥条件により Cr(VI)溶出量の変化を示す。この図から見ると、105 で乾燥させたものからの溶出量は最も高く、これに対し非乾燥条件で得られた溶出量は全て低かった。これは非乾燥の時は OPC 水和物、特に AFt などの働きで Cr(VI)は固定化されていたが、高温乾燥により水和物が分解され、AFt による固定能力が失われることが原因の一つと考えられる。

図-5 に振とう抽出時間による溶出量の変化を示す。この図から、振とう開始から最初の 6 時間までに、振とう抽出時間増加に伴い Cr(VI)の溶出量は増大する傾向が見られる。6 時間を越えた後、配合によって溶出量が増大したり、減少することがあるが、大きな変化ではないので、今回用いた材料について環境庁告示第 46 号の試験方法の振とう抽出条件である 6 時間が妥当であったと考えられる。

#### 4. まとめ

- 1) 高炉スラグ微粉末と電気炉還元スラグの添加により石炭灰硬化体からの Cr(VI)溶出量は環境基準値を下回ることができる。石炭灰硬化体における活性炭が Cr(VI)溶出に抑制効果があることも認められる。
- 2) 石炭灰硬化体は高温乾燥条件で Cr(VI)溶出が進む。
- 3) 今回用いた材料について 6 時間の振とう抽出が Cr(VI)の溶出評価に妥当である。