

京都大学 学生員 ○溝端良健
 正会員 乾 徹・高井敦史・勝見 武
 電力中央研究所 正会員 小川翔平・井野場誠治

1. はじめに

石炭火力発電を行った際に副生される石炭灰は年間発生量が 1,000 万トンを超え、石炭灰の定常的な有効活用を推進していく必要がある。石炭灰に水、セメント、必要に応じて土砂や添加剤等を混合後、固化した石炭灰混合材料は盛土や裏込材など土木分野で利用されているが、微量の有害物質を含有していることから、利用の促進にあたっては環境安全性の評価、管理が重要となる。石炭灰混合材料には固化体を破碎することによって製造されるものもあり、その粒径、粒度分布は有害物質の溶出特性にも大きな影響を及ぼすとされる²⁾。本研究では粒径の異なる 3 種の石炭灰混合材料に対して、粒径に応じた寸法のコラムを用いた上向流コラム溶出試験を実施し、溶出量の経時変化を比較することで材料粒径や比表面積が飽和浸透挙動に伴う溶出特性に及ぼす影響を評価した。

2. 使用材料と実験方法

2.1 使用材料 フライアッシュに対し質量約 24%の普通ポルトランドセメントを混合し、混合物に対し含水比約 35%で水を練り混ぜ、固化・破碎した石炭灰混合材料を①2 mm 以下、②2-9.5 mm、③9.5-19 mm の画分に分級したものを使用した。以下ではそれぞれ 2 mm 試料、9.5 mm 試料、19 mm 試料と称す。表-1 に各試料の物理特性を示す。各試料の外観、走査電子顕微鏡によって観察した 2 mm 試料の表面試料表面を

図-1、図-2 にそれぞれ示す。

2.2 比表面積の測定 比表面積は、粒径と相関性を持ち、一般的に、粒径が小さいほど大きくなる。本研究では、JIS A 1204 に規定された粒度試験を行い、得られた平均粒径 D_{50} より、試料粒子を直径 D_{50} の球と近似し、その球の比表面積を算出した。

2.3 上向流コラム通水試験 3つの粒径区分の試料に対し、大きさの異なる 3 種のアクリル製コラムを用いてコラム通水試験を行った。試験装置を図-3、実験条件を表-2 に示す。2 mm 試料には直径 5 cm×高さ 30 cm、9.5 mm 試料には直径 10 cm×高さ 50 cm、19 mm 試料には直径 20 cm×高さ 50 cm のコラムを用い、30 cm 高さに各試料充填して供試体を作製した。なお、高さ 50 cm のコラムについては、コラム下端から 20 cm の高さまでガラスビーズを充填した。試料の充填は、6 cm 高さずつ 5 層に分け、ランマーを用いて 20 cm 高さから各層 3 回ずつ突き固めを行った。締固めエネルギーを統一するため、ランマーとして、各コラム内径よりわずかに小さい外径の円筒形ポリエチレン容器に乾燥砂を入れて質量を表-2 中の値に調整したものを用いた。試料充填後に送液ポンプにより蒸留水をコラム下端から線速度 15 cm/day で通水させた。このとき、静置による初期飽和は行わず、溶媒が下流端に達してから連続的に通水を継続させた。溶出液は、外気との化学反応の影響を最小限にするために採取容器の排気口をチューブで 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液中に接続し水封をした。その後、累積流量が液固比で 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10 L/kg に達した時点、および 10 L/kg 以降は、

表-1 使用材料の物性値

粒径 (mm)	0-2	2-9.5	9.5-19
粒子密度 (g/cm ³)	2.49	2.39	2.26
自然含水比 (%)	27.4	27.0	19.0
平均粒径 D_{50} (mm)	0.62	5.80	14.25
比表面積(m ² /kg)	3.887	0.433	0.186



図-1 試料の外観 (左から 2 mm、9.5 mm、19 mm 試料)

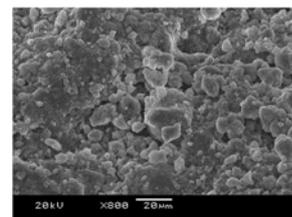


図-2 試料表面

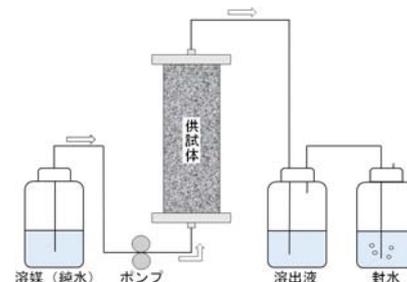


図-3 コラム通水試験の模式図

5.0 L/kg 毎に採水を行った。採取した浸出液は、0.45 μ m のメンブランフィルターを用いて吸引濾過を行い検液とし、EC、pH および各種イオンの濃度の測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 ほう素溶出量 累積液固比で表記した累積流量と流出水の pH、およびほう素濃度・累積溶出量の関係をそれぞれ図-4、図-5 に示す。ほう素については、累積液固比 0.1 および 0.2 までは累積溶出量は粒径に依存して推移し、粒径が小さくなるほど溶出量は大きくなったが、それ以降は 2 mm 試料と 9.5 mm 試料で溶出量はほぼ等しくなった。石炭灰がほう素に対する吸着能を有することは既往研究でも報告されており、また pH9.2 以上ではホウ酸イオン (B(OH)₄) の形態となり³⁾、pH が高い灰ではほう素が溶出しにくい傾向も観察されている。2mm 試料では溶出液の pH が累積液固比 0.5 以降において 9.5 mm 試料を大きく上回っており、pH の増加に伴いほう素の吸着量が大きくなった可能性も考えられる。

3.2 比表面積と溶出量の関係 球形近似で算出した比表面積とほう素、ふっ素、全クロム、ナトリウムの累積溶出量の関係を図-6 に示す。なお、各元素の溶出量は 2 mm 試料からの溶出量で正規化した無次元数で表示している。9.5 mm 試料と 19 mm 試料では比表面積と溶出量はほぼ比例することが確認されたが、2 mm 試料では溶出量の増加割合が小さくなった。以上より、球形近似で算出した比表面積を用いて溶出量を評価する場合、小粒径試料では溶出量は比表面積に比例せず、比表面積の比から予測される値よりも小さくなることが確認された。図-2 に示すように石炭灰混合材料の表面は細孔が発達しており、幾何学的近似により比表面積を求める方法では、溶出に影響を及ぼす材料表面を正確に評価できない可能性が考えられる。しかしながら 9.5 mm 試料と 19 mm 試料では球形近似による比表面積と溶出量に相関性が見られたことから、2 mm 試料が他の試料と異なる性質を持つと推察される。また、供試した石炭灰混合材料は、固化物を破碎後、分級したものであるため、2 mm 試料のような破碎されやすい部分を多く含む試料は化学的性質が異なり、そのため破碎されにくい部分 (9.5 mm 試料, 19 mm 試料) と異なる溶出挙動を示す可能性も考えられる。

4. まとめ

石炭灰混合材料を用いて上向流カラム通水試験を行った結果、概ね粒径が小さくなるほど溶出量は大きくなった。しかしながら、石炭灰への吸着が考えられるほう素の溶出量は、溶出液の pH が高い 2 mm 試料において比較的小さくなった。また、2 mm 試料では溶出量が比表面積に比例しなかったことから、石炭灰混合材料の不均質性により、破碎しやすい部分を多く含む小粒径試料は、破碎しにくい部分と異なる物性や化学特性をもち、その違いが溶出特性に大きく影響を及ぼしている可能性が考えられた。

参考文献

- 1) 石炭エネルギーセンター:石炭灰全国実態調査報告書(平成 26 年度実績)2016.
- 2) 小川翔平・井野場誠治:電力中央研究所報告, V17002, 2017.
- 3) 五十嵐敏文・下垣久:地下水学会誌, 第 40 巻第 2 号, pp.121-132, 1998

表-2 上向流カラム通水試験の条件

試料の状態	湿潤		
	-2	2-9.5	9.5-19
粒径 (mm)	-2	2-9.5	9.5-19
溶媒	蒸留水		
カラム内径 (cm)	5	10	20
充填高さ (cm)	30		
充填方法	5 層、突固め回数 3 回/層		
ランマー質量 (g)	125	500	2000
ランマー落下高さ (cm)	20		
締固めエネルギー(kJ/m ³)	6.25		
湿潤密度 (g/cm ³)	1.14	1.08	0.93
乾燥密度 (g/cm ³)	0.90	0.85	0.78
通水速度 (cm/day)	15		
流量 (mL/h)	12	49	196

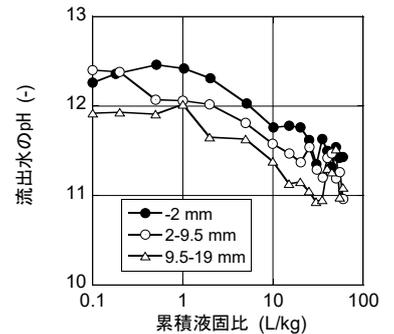


図-4 流出水中の pH

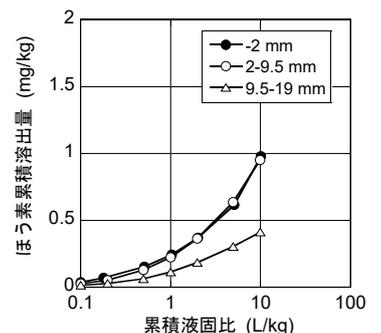
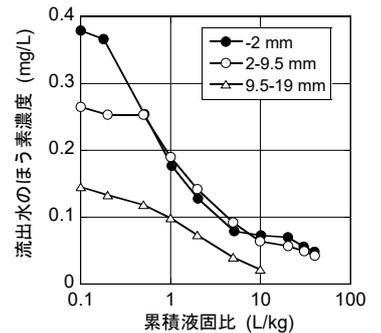


図-5 流出水のほう素濃度(上)と累積溶出量(下)

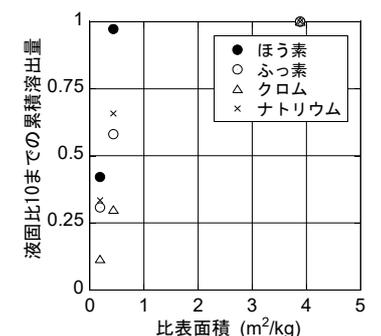


図-6 比表面積と累積溶出量