

酸化マグネシウムによる石炭灰からの六価クロム溶出抑制効果に関する研究

佐賀大学 理工学部 学生員 下田 聡 佐賀大学 理工学部 正会員 柴 錦春  
 佐賀大学 低平地研究センター 正会員 日野 剛徳 宇部マテリアルズ(株) 非会員 西野 伸幸

1. はじめに

日本では火力発電所から年間約 5400 万トンの石炭灰が発生している<sup>1)</sup>。石炭灰の有効利用は環境地盤工学の課題の一つになっている。大量の石炭灰を建設材料として利用するのが望ましいが六価クロム等の重金属の溶出・漏出により地盤環境に影響を及ぼす恐れがある。石炭灰に酸化マグネシウムを添加することで重金属の溶出を抑制し、石炭灰を盛土材として利用できる可能性がある。本研究では溶出試験およびコラム浸透試験により、石炭灰のみ、石炭灰+高炉セメントB種、石炭灰+酸化マグネシウムの溶出・漏出液中のCr<sup>6+</sup>濃度、全Cr濃度、pHを測定し、その比較検討を行って酸化マグネシウムによる石炭灰からのCr<sup>6+</sup>溶出抑制効果を確認した。

2. 実験概要

(1)材料 本研究ではブレアソールという石炭灰を利用した。その化学成分を表-1 に示す。この石炭灰の粒子の密度は測定しなかったが、2 年前と同じ銘柄の石炭灰で測定した粒子密度は 2.3g/cm<sup>3</sup>である<sup>2)</sup>。締固め試験 (JIS A 1210 A法) で得られた最大乾燥密度 1.22g/cm<sup>3</sup>、最適含水比 30%であった。添加材としては酸化マグネシウム (以下MgO) と高炉セメントB種 (以下高炉B) を用いた。MgOの成分は表-2 に示す。

表-1 石炭灰の化学成分

Ig.Loss (%)	2.31
SiO <sub>2</sub> (%)	62.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	21.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3.52
CaO (%)	4.01
MgO (%)	0.98
Na <sub>2</sub> O (%)	0.49
K <sub>2</sub> O (%)	1.05
TiO <sub>2</sub> (%)	1.09
MnO (%)	0.03
Cr <sup>6+</sup> (mg/kg)	3.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0.19
水分 (%)	0.08

(2)実験方法

(a)溶出試験 環境庁告示 46 号に基づくもので、固液比 1 : 10 で 6 時間攪拌後に上澄み液をろ過し、溶液中の六価クロム(以下Cr<sup>6+</sup>)濃度とpHを測定した。使用した液体は蒸留水に塩酸を加え、初期pHを 5.9 から 6.2 に調整したものであった。

(b)コラム浸透試験 直径 75mm、高さ 225mmの塩ビ製のコラムを用いた。コラムの底部に透水石を敷き、一枚の濾紙を入れた後に最適含水比に調整した試料をコラムにいれ、締め固めた。締め固めた後の高さを約 20mm になるように試料の量を決めた。次に試料の上に高さ約 155mm の蒸留水をいれ、試験を始める。浸出液を定期的に採取した。

溶出試験とコラム浸透試験は石炭灰のみ、石炭灰に 5%、10%の高炉B、石炭灰に 5%、10%MgO を添加した全 5 種類の試料を作成し、試験した。測定項目は溶液のCr<sup>6+</sup>濃度、全Cr濃度、pH である。Cr<sup>6+</sup>濃度測定は簡易のバックテストと法定法(JIS K 0102 65.2.1)の両方を兼用した。Cr<sup>6+</sup>濃度が高濃度(0.5mg/l以上)の場合は全て法定法で行った。Cr<sup>6+</sup>濃度が 0.5mg/l以下の場合は簡易法と法定法の差は小さかった。全Cr濃度は簡易のバックテストを用いた。pHの測定は地盤工学会基準「土懸濁液のpH試験」(JGS 0211-2000)に基づいて行った。

表-2 MgO の成分(メーカー公称値)

化学組成 (%)	MgO	82.6
	CaO	0.55
	SiO <sub>2</sub>	0.18
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06
	SO <sub>4</sub>	4.06
	Ig.Loss	11.16
	付着水分	1.29
物性	見掛比重	0.7

3. 試験結果

(1)溶出試験 まず、高炉B、MgOのみの溶出試験を行って、高炉Bでは、Cr<sup>6+</sup>濃度=0.5mg/l、pH=13.11 であり、MgOでは、Cr<sup>6+</sup>は未検出 (測定下限値 0.005mg/l)、pH=10.24 の結果を得た。溶出試験におけるCr<sup>6+</sup>とpHをそれぞれ図-1,2 にまとめている。図-1 より高炉Bには石炭灰より多くCr<sup>6+</sup>が含まれているため、高炉Bの添加量によりCr<sup>6+</sup>濃度が増加する傾向を示している。5%、10%のMgOの添加によってCr<sup>6+</sup>は未検出の結果となり、MgOのCr<sup>6+</sup>溶出抑制効果をはっきり示されている。pHについては大きな差はなかったが、高炉Bの添加により増加、MgOの添加により減少した傾向が認められる。

(2)コラム浸透試験 コラム浸透試験結果の整理に間隙体積数(N)を用いた。その定義は以下のようである。

$$N = \frac{\text{浸出液の体積}}{\text{試料の間隙体積}} \quad - (1)$$

試料の間隙体積の計算において固体粒子の密度を石炭灰 2.3 g/cm<sup>3</sup>、高炉B3.0 g/cm<sup>3</sup>、MgO0.7 g/cm<sup>3</sup> を用いた。Cr<sup>6+</sup>濃度 N、

pH N関係を図-3、4に示す。図-3ではNの増加によるCr<sup>6+</sup>濃度の減少が見られる。MgO添加の場合のCr<sup>6+</sup>は石炭灰のみとセメント添加のものよりずいぶん小さい値を示すことがわかる。しかし、5%MgOを添加した場合、またNが5より小さい場合環境基準(0.05mg/l)を超えている。また高炉B添加の場合コラム浸透試験のNが3~5より小さい場合はCr<sup>6+</sup>濃度は溶出試験値よりも高いことがわかる。Nが3~5までの固液比が約1:1.75~1:2.76で溶出試験の固液比1:10より大きく液体が少ないのが主な原因であると考えられる。コラム浸透試験のpHについて高炉B添加の結果がMgO添加のものよりも1~2高かった。一般にNの増加によりpHは減少するが、MgOの場合はNが5以下の場合でむしろ増加した。この原因は不明である。

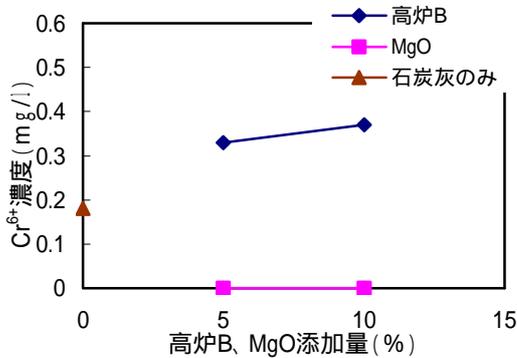


図-1 高炉B、MgOの添加量に伴うCr<sup>6+</sup>濃度の変化

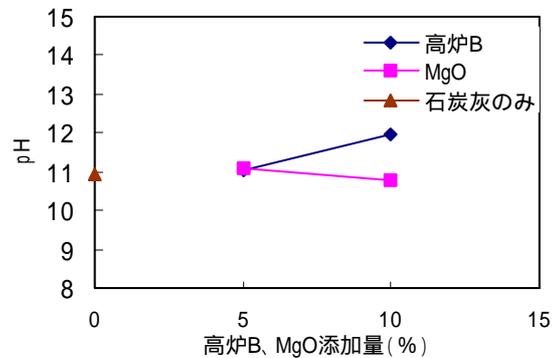


図-2 高炉B、MgOの添加量に伴うpHの変化

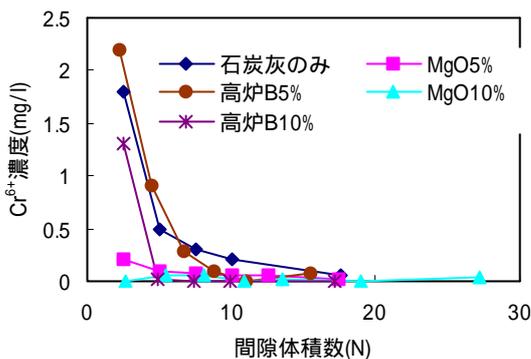


図-3 間隙体積数(N)に伴うCr<sup>6+</sup>濃度の変化

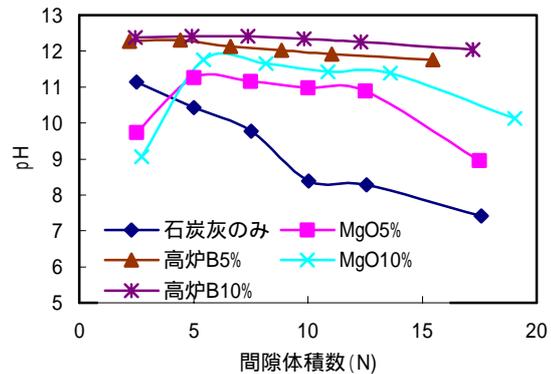


図-4 間隙体積数(N)に伴うpHの変化

4. 考察

MgOによるCr<sup>6+</sup>の溶出・漏出を抑制するメカニズムを検討するために、検液の全Cr濃度を測定した。溶出試験において高炉B5%、10%とMgO5%、10%添加量の場合、すべて全Cr濃度は約0.5mg/lであった。コラム浸透条件下における全Cr濃度の変化を図-5に示す。MgOを添加したものが全Cr濃度は低かったが、その差はCr<sup>6+</sup>濃度のものよりずいぶん小さかった。この結果から、MgOの添加により、Cr<sup>6+</sup>を三価クロム(Cr<sup>3+</sup>)等低価イオンに還元されたと考えられる。

5. まとめ

溶出試験、コラム浸透試験を用いて、石炭灰、石炭灰+高炉B、および石炭灰+酸化マグネシウム(MgO)からの六価クロム(Cr<sup>6+</sup>)の溶出・漏出量を検討した。試験結果から、石炭灰+5%、10%MgOの方のCr<sup>6+</sup>濃度は石炭灰のみと石炭灰+高炉Bより小さいことがわかった。MgOの添加により、Cr<sup>6+</sup>が三価クロム(Cr<sup>3+</sup>)等の低価イオンに還元されたと考えられる。

参考文献

- 1) 廃棄物の地盤材料としての利用に関する研究委員会(1999) 廃棄物の地盤材料としての利用に関する研究委員会活動報告、第3回環境地盤工学シンポジウム論文集、東京
- 2) 江口仁志(2005)石炭灰の地盤環境・力学特性に関する試験検討 佐賀大学修士論文

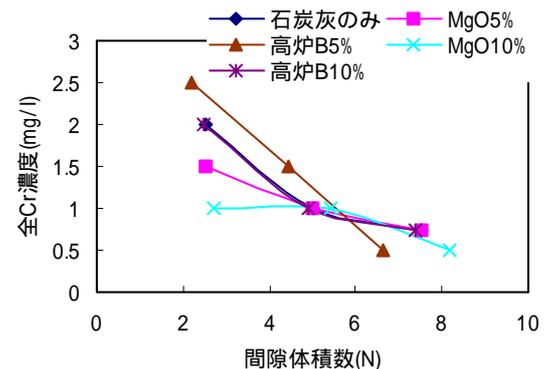


図-5 コラム浸透条件下における間隙体積数(N)に伴う全Cr濃度の変化