

上向流カラム通水試験を用いた石炭灰混合材料の環境影響評価

福岡大学工学部 学生会員 池田 哲朗 梅田 真志

福岡大学工学部 正会員 佐藤 研一 藤川 拓朗 古賀 千佳嗣

1.はじめに 石炭火力発電に伴い発生する石炭灰の有効利用技術として、電力会社や大学、建設会社などの各研究機関を中心に、石炭灰混合材料の開発が進められている¹⁾。しかしながら、この材料は周辺環境への影響や長期的な耐久性などが担保されておらず、公共工事において定常的に利用されるまでに至っていない。また、石炭灰中には重金属類が含まれており、実際に地盤材料として使用した際に、これら重金属類が土壌や地下水へ溶出する事が懸念されている²⁾。このような背景から、石炭灰混合材料から溶出される重金属類の土壌への吸着及び地下水系での移行挙動などの周辺環境への影響を把握することは、石炭灰混合材料の利用の促進を図る上で重要な因子の一つであると考えられる。そこで本研究では、石炭灰混合材料の環境安全性について明らかにすることを目的とし、本報告では、実地盤に近い状態を模擬出来る上向流カラム通水試験を用いて石炭灰混合材料の溶出特性の把握を行った結果について報告する。

2. 実験概要

2-1 実験試料および実験方法の概要 実験には、石炭灰 D(原粉)と土質試料にカオリン粘土、固化材に高炉セメント B 種を使用し、これらに所定量の水を加え、石炭灰混合材料を作製した。実験に用いた試料の物理特性を表-1 に、試料の配合条件を表-2 に示す。供試体作製において、カオリン粘土の含水比は液性限界を基準に調整を行った(液性限界の 2.5 倍の $2.5w_L=129.3\%$ 、3.5 倍の $3.5w_L=181.0\%$)。セメントと石炭灰をカオリン粘土の湿潤質量に対し外割り配合で添加している。また、石炭灰混合材料の力学特性を把握する為に、養生 28 日後に一軸圧縮試験(JIS A 1216)及び針貫入試験を実施した。カラム試験に用いた試料は、一軸圧縮試験終了後の試験片を粒径 4.75mm 以下に調整したものを使用した。

2-2 上向流カラム通水試験方法 試料充填方法は、ISO TS 21268-3³⁾及び CEN TS 14405⁴⁾に準拠し、表-3 に示す試験方法で行った。カラム試験の回路図を図-1 に示す。供試体の作製方法は、試料を 5 層に分け、高さが $30\pm 5\text{cm}$ になるようにランマーを用いて充填した。その際、突き固めは直径 5cm、重さ 125g のランマーを約 20cm から各層 3 回落下させ、供試体作製後、カラムの下端から流速 $12\pm 1.6\text{mL/h}$ で通水させ、2 日間静置させて飽和を行っている。飽和過程終了後、通水を開始し、所定の分画にて採水を行った。なお、採水タンク内は空気に接触して浸出液の pH に影響を与えることのないように、窒素で封入している。採水した浸出液は、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて吸引濾過を行い検液とし、EC(電気伝導度)、pH、フッ素(F)、ホウ素(B)、六価クロム(Cr(VI))の測定を行った。フッ素(F)は、イオンクロマトグラフィー(ICS-1000:ダイオネクス社製)を用い、ホウ素(B)は、ICP プラズマ発光分析装置(ICP7000-Ver.2:島津製作所製)、六価クロム(Cr(VI))の分析には分光光度系(SHIMADZU 社製 UVmini-1240)を用いた。また、石炭灰混合材料は、道路路盤材や裏込材といった覆土される環境での利用では摩耗や粉塵飛散はないと考えられることから、利用有姿による試験(JIS K 0058-1)⁵⁾が定められている。その為、本検討ではカラム試験との比較として、利用有姿による溶出試験を実施している。

表-1 試料の物理特性

試料	カオリン粘土	石炭灰D
土粒子密度(g/cm^3)	2.731	2.176
含水比(%)	0	0
液性限界(%)	51.7	N.P.
塑性限界(%)	34.3	N.P.
砂分($2\text{mm}-75\mu\text{m}$)(%)	0	5.1
シルト分($75\mu\text{m}-5\mu\text{m}$)(%)	35.4	35.2
粘土分($5\mu\text{m}$)(%)	64.6	59.7

表-2 配合条件

	灰種	目標強度(kN/m^2)	セメント添加率 C(%)	設定含水比 w(%)	石炭灰添加率 ash(%)	養生日数(日)
Case1	石炭灰D	300~1000	7	$2.5w_L$	100	28
Case2				$3.5w_L$		
Case3			9	$2.5w_L$		
Case4				$3.5w_L$		

表-3 カラム試験方法³⁾⁴⁾

最大粒径	4.75mm
試料の状態	湿潤状態
充填の方法	高さ6cmを5層 125gランマーで各層3回
試料高さ	$30\pm 5\text{cm}$ 、充填量統一
ろ紙の孔径	$1.5\sim 8\mu\text{m}$
溶媒	蒸留水
飽和期間	2日間静置
流量	$12\pm 1.6\text{mL/h}$
分画	時間区切り(24時間、48時間、72時間、96時間、7日、14日、21日、28日、35日)

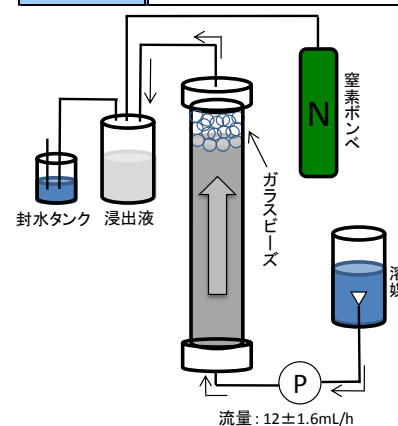


図-1 カラム試験の回路図

3. 実験結果及び考察 利用有姿による溶出試験

結果を表-4 に示す。カドミウム(Cd)、鉛(Pb)、六価クロム(Cr(VI))、セレン(Se)は定量下限値以下であった。フッ素(F)、ホウ素(B)に関しては、いずれの条件において若干の溶出が見られたが、

全て環境安全品質基準値以下であった。図-2 にカラム試験によって得られた pH の測定結果を示す。全ての条件において L/S の増加に伴い徐々に低下していることが分かる。図-3 に EC の測定結果を示す。通水初期にピークを示し、その後徐々に低下している。これは、全ての条件において同様の結果が得られた。図-4~6 にフッ素(F)、ホウ素(B)、六価クロム(Cr(VI))の試験結果を示す。フッ素については、通水初期にピークを示し、その後、減少する傾向が見られた。これは、フッ素が水溶性であるため、通水初期に溶出したと考えられる。また、フッ素は pH7 以上では、土質試料として用いたカオリナイト鉱物から成るカオリン粘土には吸着されないため、初期段階で溶出したと考えられる。また、初期段階にピークを示し、その後は安定的な挙動を示していることから、フッ素に関しては溶出初期の濃度に注意が必要であり、漸次、低下していくと考えられる。一方、ホウ素は初期段階において減少傾向にあるが、その後、溶出量は増加傾向にあることが分かる。この要因は、ホウ素は pH

12 以上では $B(OH)_4^-$ として存在し、pH7~12 の時は H_3BO_3 と $B(OH)_4^-$ が平衡して存在、pH7 以下では H_3BO_3 として存在している⁶⁾。その為、pH の低下に伴い溶媒中の電荷を帯びていない H_3BO_3 が増加し、試料に吸着されにくく溶出量が増加したと考えられる。六価クロムについては、利用有姿による試験では定量下限値以下であったにも関わらず、L/S の増加に伴い溶出する結果が得られた。これは、溶媒中の Cr(VI) が陰イオン ($HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}) として存在し、石炭灰中のヘマタイト (Fe_2O_3) や非晶質水酸化鉄 ($Fe(OH)_3$) によって吸着され初期段階で溶出しなかった事が考えられる。よって、ホウ素、六価クロムに関しては長期的なモニタリングの必要性があることが今回の結果から示唆された。このようにカラム試験は、利用有姿による溶出試験だけでは把握できない溶出のメカニズムを把握できることから、実際の環境条件に即した詳細な溶出挙動を捉えるツールとして有効であると考えられる。

4. まとめ 上向流カラム通水試験を用いることにより、石炭灰混合材料の詳細な溶出特性を把握できることが明らかとなった。特に六価クロムに関しては、有姿による試験では定量下限値以下であったにも関わらず、カラム試験では通水中期から溶出が見られた。その為、有姿による試験のみで環境安全性の評価を行うのではなく、カラム試験を併用し、横断的に環境安全性の評価を行うことが重要であると考えられる。

謝辞：本研究は、文科省 科研費 26870786 及び 15H02264 の助成を受けたものです。関係者各位に心より感謝申し上げます。

【参考文献】1) (公)土木学会：石炭灰有効利用技術について一循環型社会を目指してー、第 58 回土木学会全国大会・研究討論会、報告書、p.29, 2003. 2) 田島ら、石炭灰の重金属不溶化と改良盛土材の環境安全性 大林組技術研究所報 No.79 2015. 3) ISO/TS 21268-3 Soil quality-Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials, Part3:Up-flow percolation test 4)CEN/TS 14405 Characterization of waste -Leaching behavior tests-Up-flow percolation test(under specified conditions) 5)(財)石炭エネルギーセンター、港湾工事における石炭灰混合材料有効利用ガイドライン、pp.47-52, 2011. 6) 島田允亮：自然由来重金属と環境汚染(応用地質学・地球科学的データバンク), pp220-221, 2014.

表-4 利用有姿による溶出試験結果

分析項目		Case1	Case2	Case3	Case4	環境安全品質基準
カドミウム(Cd)	mg/L	n.d(<0.005)	n.d(<0.005)	n.d(<0.005)	n.d(<0.005)	0.003
鉛(Pb)	mg/L	n.d(<0.01)	n.d(<0.01)	n.d(<0.01)	n.d(<0.01)	0.01
六価クロム(Cr(VI))	mg/L	n.d(<0.02)	n.d(<0.02)	n.d(<0.02)	n.d(<0.02)	0.05
セレン(Se)	mg/L	n.d(<0.01)	n.d(<0.01)	n.d(<0.01)	n.d(<0.01)	0.01
フッ素(F)	mg/L	0.0370	0.1437	0.0223	0.0515	0.8
ホウ素(B)	mg/L	0.05	0.05	0.08	0.04	1
pH	-	10.00	10.04	9.60	9.23	-

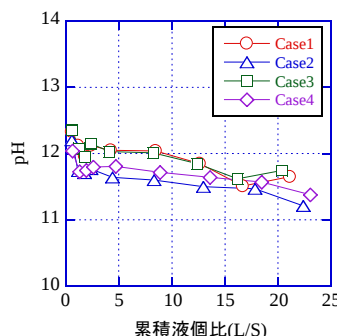


図-2 浸出液の pH

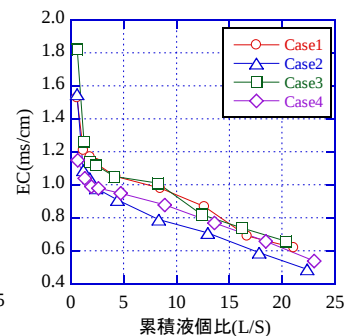


図-3 浸出液の EC

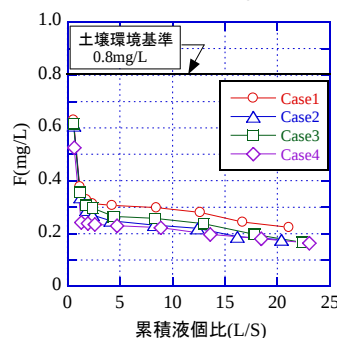


図-4 フッ素 (F) の溶出特性

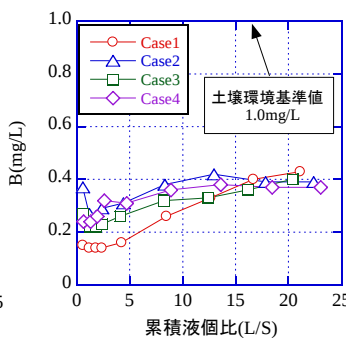


図-5 ホウ素 (B) の溶出特性

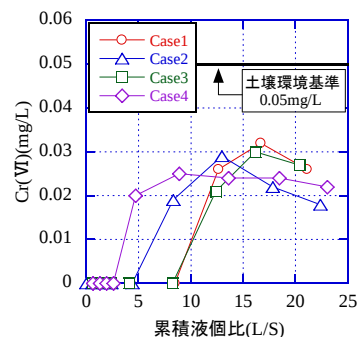


図-6 六価クロム (Cr(VI)) の溶出特性