

液固比バッチ試験を用いた移流分散解析によるカラム試験の再現性 ～石炭灰中の六価クロムの溶出挙動について～

福岡大学大学院 学生会員 崎山 大星
福岡大学工学部 正会員 佐藤 研一 藤川 拓朗 古賀 千佳嗣
国立環境研究所 正会員 肴倉 宏史

1. はじめに 近年、土壤汚染やリサイクル材の環境安全性評価手法の一つとして注目されている上向流カラム通水試験（以下、カラム試験）は、1試験あたり約1ヶ月の試験時間と労力を要することから、試験時間短縮化が求められている。そこで筆者らは、液固比バッチ試験を用いた移流分散解析によるカラム試験結果（溶出挙動）の再現について取り組んでいる。これまでの研究成果によれば、汚染土の場合、汚染土中に存在する移動性の高い六価クロムやホウ素は、液固比バッチ試験¹⁾で得られた分配係数を用いた移流分散解析により、溶出挙動をある程度再現（予測）できることを報告²⁾している。そこで、今回、指定副産物である石炭灰を用いて、カラム試験によって得られる六価クロムの溶出挙動を再現した結果について報告する。

2. 実験概要

2-1 上向流カラム通水試験 図-1にカラム試験³⁾の配管図を示し、表-1に実験に用いた試料の物理特性と環告46号試験結果を示す。試料には、火力発電所から副次的に発生する石炭灰を用いた。カラム試験は、ISO規格(ISO2168-3)に準拠して行っており、カラム容器への試料充填は、試料を5層に分け、最終高さが 30 ± 5 cmになるように充填している。突固めは直径3.5 cm、重さ125 gのランマーを高さ約20 cmから各層3回落下させ供試体を作製し、その後、カラムの下端から溶媒をカラム上端まで通水し、2日間以上静置させている。飽和過程終了後、通水速度10～15 mL/hとなるようにポンプの調整を行い、所定の分画にて流出液の採取を行った。なお、採水タンク内は空気に接触して浸出液のpHに影響を与えないように、あらかじめ窒素を封入している。採水した浸出液は、孔径0.45 μm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、pH、六価クロム(Cr(VI))を測定した。分析には、分光光度計(SHIMADZU社製 UVmini-1240)等を用いた。

2-2 液固比バッチ試験による移流分散方程式のパラメータ取得 カラム出口における浸出濃度の予測には、式(1)に示す次元移流分散方程式による理論解を用いた。

$$c(x, t) = c_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{Rx - vt}{2\sqrt{DRt}} \right) + \exp \left(\frac{vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{Rx + vt}{2\sqrt{DRt}} \right) \right] \right\} \quad (1)$$

ここで、R:遅延係数($R = 1 + \rho K_d/n$ 、ここで ρ :乾燥密度(kg/L)、 K_d :分配係数(L/kg)、 n :間隙率)、 c :液相濃度(mg/L)、 D :分散係数(m^2/s)、 v :間隙内流速(m/s)を表す。ここで筆者らは、図-2に示すように、液固比を所定の範囲で段階的に割り振った

複数の単一バッチ試験を並行して行う液固比バッチ試験を実施することにより、吸脱着関と総量 M_T を変えずに液相存在量 M_L と液相濃度 C の関係を用いて分配係数 K_d （ヘンリー型）を求める手法を提案している。吸脱着関と総量 M_T は、液相存在量 M_L と有害物質質量 q の和で表すことができ、ヘンリー型の吸脱着関係を仮定すると、有害物質質量 q は分配係数 K_d と液相濃度 C の積となり、 M_L と C の間に線形関係を得ることができる。そこで K_d を求めるために、表-2に示す条件で液固比バッチ試験を行った。なお、溶出時間は環告46号試験と同じく6時間と、カラム試験の初期飽和時間と等しい48時間の2条件で試験を行った。

3. 実験結果及び考察 今回行った液固比バッチ試験 $L/S=100$ においては、分析結果が定量下限値以下であったため、結果から割愛している。図-3に液固比バッチ試験における溶出時間と溶出量の関係を示す。各液固比において溶出

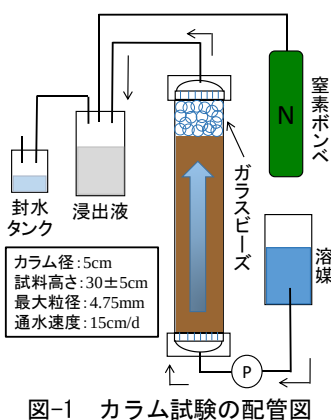


表-1 試料の物理特性と環告46号試験結果

試料		石炭灰
土粒子密度 $\rho_s(\text{g/cm}^3)$		2.21
初期含水比 $w(\%)$		0.46
細粒分含有率 $F_c(\%)$		85.0
環告46号法	pH	11.52
	Cr(VI) (mg/L)	0.10

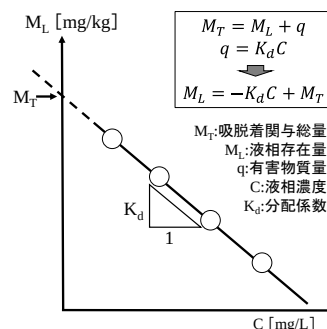


図-2 汚染物質の液相存在量と液相濃度の関係（ヘンリー型）

表-2 液固比バッチ試験の条件

液固比(L/kg)	3	10	30	100
試料量(g)	200	60	20	6
溶媒量(mL)	600			
容器容量(mL)	1000			
溶出時間(h)	6, 48			

6 時間に比べ、48 時間の溶出量が高いことから、時間経過に伴い、試料からの溶出が進んでいることが示唆される。しかしながら $L/S=3$ においては、溶出量(mg/kg)は僅かな増加しか見られない。これは液相の濃度(mg/L)が高いことが要因であると考えられる。図-4 には、図-3 と同じデータを、液固比を横軸として示したものである。(a) 6 時間、(b) 48 時間いずれの条件においても液固比の増加に伴い溶出量は増加していることが分かる。図-5 は、図-3 と同じデータを、溶出濃度を横軸、溶出量を縦軸として示したものである。(a) 6 時間に比べて(b) 48 時間の方が近似線の傾きが急になったことにより、分配係数 K_d が大きくなっている。図-3 でも述べたように、 $L/S=3$ では(a) 6 時間、(b) 48 時間ともに差は見られないが、 $L/S=10, 30$ の条件では(b) 48 時間の方が溶出量は多くなっていることにより、吸脱着関与総量 M_T も僅かながら高い値を示した。また、(a) 6 時間については $n=2$ 、(b) 48 時間については $n=3$ で試験を行ったが、全体的な溶出のばらつきは(a) 6 時間の方が大きかった。(b) 48 時間においてはばらつきが小さかった理由として、溶出時間の増加により固相・液相間での吸脱着反応が安定したためと考えられる。

以上の結果を踏まえ、図-5 で取得したパラメーター(K_d , M_T)を基に移流分散解析を行った。図-6 にカラム試験結果と移流分散解析結果を示す。通水初期($L/S=0\sim3$)においてカラム試験結果と解析結果に大きな差が見られ、カラム試験結果は通水初期の濃度が低く、その後ピークを示した後、低下する傾向を示した。式(1)では固相からの溶出は、吸脱着のみによって表現されるため、図-6 のような単調減少しか描くことができない。しかし、液固比バッチ試験において、6 時間よりも 48 時間の方において M_T が増加していることからわかるように、石炭灰では固相内部からの拡散も進行していると考えられる。したがって、今後、内部拡散と吸脱着の両方を考慮したモデルの開発が必要である。 $L/S=3$ 付近からはカラム試験結果と移流分散解析結果は類似した傾向を示した。また、解析結果は液固比バッチ試験での M_T が 6 時間と比べ 48 時間の方が僅かに高くなっており、カラム試験結果により近い挙動を示している。この理由として、カラム試験では 48 時間初期飽和後に通水しているためと考えられる。

4. まとめ 1) 液固比バッチ試験での溶出時間をカラム試験の初期飽和と等しく 48 時間で行うことにより、精度の高いパラメータ (K_d , M_T)を得ることができる。2) カラム試験によって得られる石炭灰中の六価クロムの溶出は、灰粒子表面付近における吸脱着反応だけでなく、内部拡散も関与していると考えられる。3) カラム試験によって得られる石炭灰中の六価クロムの溶出挙動は、液固比バッチ試験を用いた移流分散解析では、低液固比領域($L/S=0\sim3$ 付近まで)を再現することは難しいものの、ピーク以降の挙動は概ね再現できた。石炭灰の溶出特性は炭種の影響を強く受けるため、今後も更なるデータの蓄積が必要である。

謝辞: 本研究は、令和二年度科学研究費助成事業(課題番号: 19K04606)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) 肴倉宏史・伊藤健一:「液固比バッチ試験」による汚染物質を保有する材料の吸脱着パラメータの取得法, 第 53 回地盤工学研究発表会, pp.2167-2168, 2018. 2) 崎山ら: 液固比バッチ試験を用いた移流分散解析によるカラム試験結果の再現性とその適用範囲の検討, 土木学会第 75 回年次学術講演会, III-459, 2020. 3) ISO 21268-3 Soil quality-Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials, Part3:Up-flow percolation test.

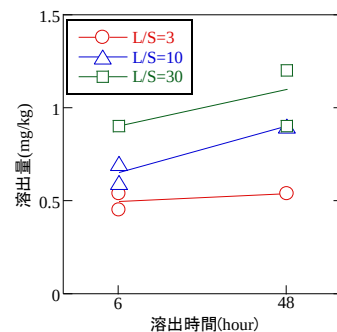


図-3 溶出時間と溶出量の関係

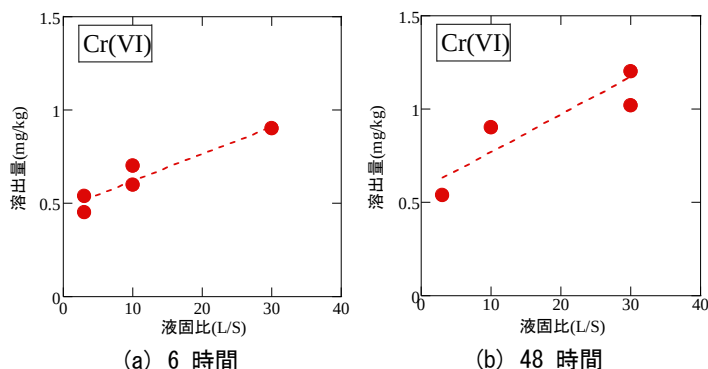


図-4 液固比バッチ試験での液固比と溶出量の関係(Cr(VI))

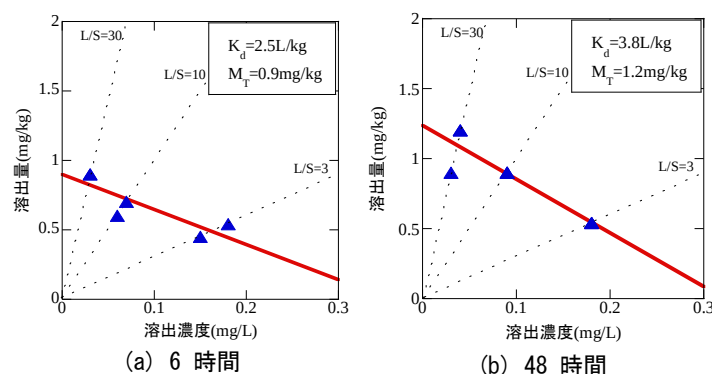


図-5 液固比バッチ試験での溶出濃度と溶出量の関係(Cr(VI))

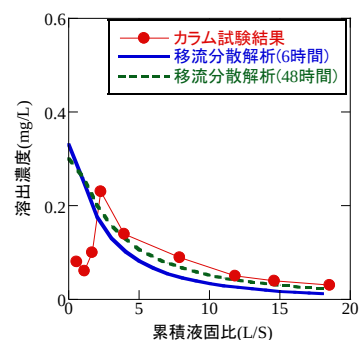


図-6 カラム試験結果と解析結果の比較(Cr(VI))