

薬品添加によるフライアッシュの六価クロム溶出抑制効果

九州産業大学 学生会員 秋武重飛
九州産業大学 正会員 林 泰弘
九州産業大学 正会員 松尾雄治

1. はじめに

フライアッシュは主に石炭火力発電所から産業廃棄物として産出され、セメント原料の一つとして使用されることが多いが、これからセメント需要は低下していくため新たな使用方法を見つけ普及していくことが必要である。フライアッシュからは土壤環境基準を超える重金属類の溶出が確認されることが多い。

本研究では、六価クロム(Cr^{6+})の溶出量が土壤環境基準値 0.05mg/L を超えるフライアッシュに薬剤を添加した場合の六価クロムの溶出抑制を目指した。土壤の汚染に係る環境基準を評価する方法として環告 46 号試験、重金属類の長期的な溶出挙動を評価する方法として上向流カラム通水試験を用いて六価クロムの溶出量および溶出挙動を検証した。

2. 不溶化のための薬品

土に硫化物（多硫化カルシウム）を添加すると酸化還元電位が下がることで六価クロムを三価クロムに還元することができるとされる。そこで使用する薬品は硫化物を含むことを条件とし、硫化水素ナトリウム

(NaSH) と亜硫酸カルシウム(CaSO_3)を選定した。硫化水素ナトリウムは強い還元性かつ潮解性があるため均一に混合しやすいという利点もある。亜硫酸カルシウムは多硫化カルシウムを生産する際の残渣であり、本来は産業廃棄物として処分されるが、多硫化カルシウムと同様の効果が得られると考え採用した。また六価クロムの溶出抑制には pH を中性にすることも効果的であることから、フライアッシュの pH を下げるために酢酸を添加することも検討した。この他にも活性炭による六価クロムの吸着や三価クロムへ還元する方法¹⁾や、重金属等に吸着させクロムを沈殿させる方法²⁾も検討したが、吸着量に制限があったり沈殿したものを回収する必要があるなど六価クロムの溶出抑制には最適とは言えなかった。

3. 環告 46 号試験による六価クロム溶出量評価

薬品を加えたフライアッシュに環告 46 号試験にもとづき液固比 $L/S=10$ になるように超純水を加え、振とう機で 6 時間振とう、その後遠心分離機で 15 分分離させ、ろ過して検液を作製し、六価クロムの溶出量、pH、酸化還元電位 (Eh) を測定した。

図-1 にフライアッシュに加えたそれぞれの薬品の添加率と環告 46 号試験で得られた六価クロムの溶出量の関係を表している。六価クロムの溶出量は外部機関に分析を依頼し、ICP 質量分析法かジフェニルカルバジド吸光光度法で求めた。

図-1 より硫化水素ナトリウムを 1%.2%.5%添加した場合は検出限界 (0.02mg/L 以下) まで溶出量が抑えられており、環境基準値を下回っていた。亜硫酸カルシウムを添加することでフライアッシュ単体の溶出量に比べて溶出抑制はできているが、土壤環境基準

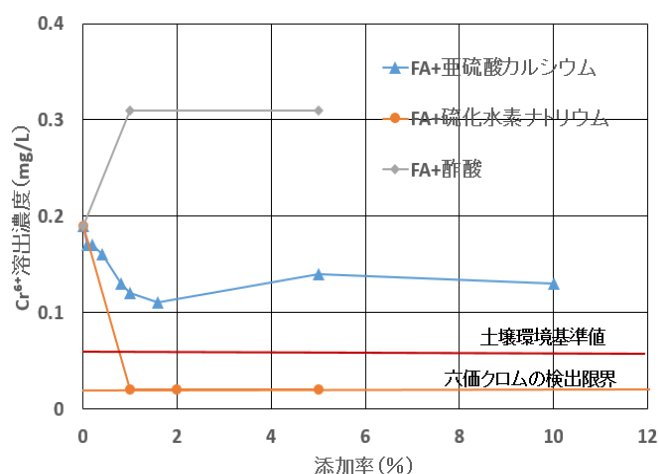


図-1 薬品添加率の六価クロム溶出量の関係

以内に収まることはなかった。酢酸を添加した場合は逆に溶出量が増加する結果になった。

図-2 は気温 25°C 気圧 0.987 の水中のクロム状態図であり、環告 46 号試験で得た結果をプロットした。フライアッシュに硫化水素ナトリウムを添加した時は pH はあまり変わらず Eh が約 -500 mV に下がった。、亜硫酸カルシウムを添加した場合は pH と Eh とともにあまり変化しなかった。酢酸を添加した場合は pH を下げることはできたが、Eh はあまり変化しなかった。以上より、薬品添加による六価クロムの溶出抑制という点において Eh を下げることが効果的であることが確認された。

4. 上向流カラム通水試験における六価クロムの溶出挙動
直径 5cm×高さ 30cm のカラム内に試料を 5 層に分け、125g のランマーを使用して 1 層あたり 15 回突き固めて締固めを行った。カラム下部から 30cm/d の速さとなるように超純水を下部から通水し、液固比 L/S=10 になるまで継続した。設定した液固比ごとに上部のタンクで回収した水の六価クロム溶出濃度をジフェニルカルバジド吸光光度法に基づいて吸光光度計で計測し、その時の pH と Eh を計測した。

液固比と六価クロムの溶出濃度の関係性を図-3 に示す。いずれも液固比が小さい範囲で溶出濃度が上昇し最大値を示したのち徐々に下降するアーチの形状を示した。アーチ形の特徴は、酸化・酸性化の影響による溶出傾向であることが報告されている²⁾。

いずれも $0.1 < L/S < 0.5$ の時は六価クロムの溶出量が多くなる傾向があり、 $0.5 < L/S < 5$ の時は硫化水素ナトリウムを添加した時を除き全て減少していった。

$5 < L/S$ では再びフライアッシュから六価クロムの溶出

量が増加するが、これはフライアッシュ内部での六価クロムの拡散によって表面濃度が再上昇した六価クロムが溶出しているためだと考える²⁾。亜硫酸カルシウムを添加することで溶出濃度を減らせているが添加率 5% では環境基準値を下回することはできなかった。硫化水素ナトリウムを添加することで液固比が低い場合でも環境基準値を下回っていたが、pH と Eh は環告 46 試験と同じ様の結果だった。

5. まとめ

環告 46 号試験と上向流カラム通水試験によりどちらも硫化水素ナトリウムを添加する事で酸化還元電位を下げ六価クロムの溶出量を基準値以内に収めることができた。これらの研究により六価クロムの溶出抑制をするには、硫化水素ナトリウムを添加することが最善だと結論づける。

参考文献：

- 1) 石田浩介ら：活性炭による六価クロム (VI) の吸着と溶離、https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunseki-kagaku/53/10/53_10_1061/_pdf, 2021/06/04.
- 2) 肴倉宏史ら：「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ー取得法、第 53 回地盤工学研究発表会平成 30 年度発表講演集、pp.2167-2168、2018.7.
- 3) 田島考敏ら：石炭灰の重金属不溶化と改良盛土材の環境安全性、https://www.obayashi.co.jp/technology/shoho/079/2015_079_28.pdf, 2021/07/11

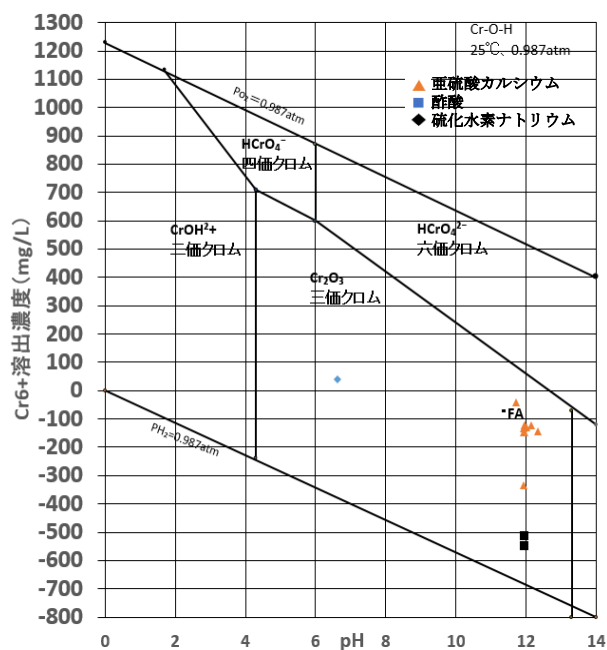


図-2 クロム状態図

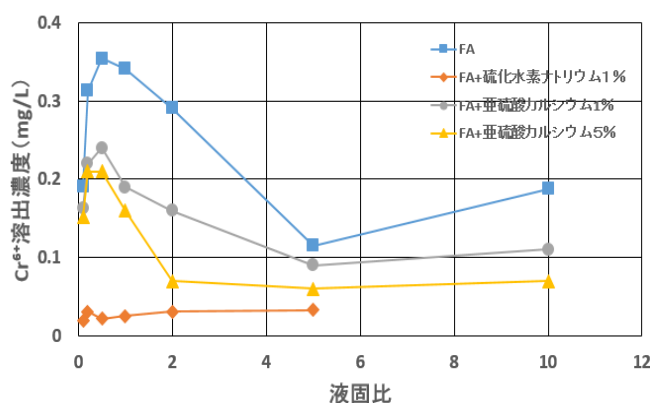


図-3 上向流カラム通水結果