

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 ～石炭灰中のホウ素・フッ素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 汚染土壌やリサイクル材の環境安全性評価手法として、従来の単一バッチ試験だけではなく、上向流カラム通水試験¹⁾ (以下、カラム試験) による評価が注目されている。しかし、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、試験時間短縮化や簡易的に溶出挙動を予測することのできる解析モデルの構築が求められている。筆者ら²⁾は、評価対象とする地盤材料に対して液固比を所定の範囲で段階的に割り振って行う「液固比バッチ試験」の結果から移流分散解析の際のパラメーターを取得する手法について検討を行っており、これにより、カラム試験結果 (溶出挙動) の再現および汚染物質の溶出挙動の予測を試みている。本研究では、指定副産物として有効利用が求められている石炭灰を用いて、ホウ素とフッ素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 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 (原粉) を用いた。カラム試験は ISO 21268-3³⁾ に準拠しており、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 になるように充填する。その後、カラムの下端から溶媒 (1mM の CaCl_2 溶液) 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、所定の分画にて採取を行った。

2-2 移流分散方程式を用いた液固比バッチ試験 カラム出口における浸出濃度の測には、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、 C : 液相濃度 (mg/L)、 C_0 : 初期濃度 (mg/L) ($C_0 = M_T / (K_d + V_L/m)$)、 M_T : 吸脱着関与総量 (mg/kg)、 K_d : 分配係数 (L/kg)、 V_L : 液相体積 (L)、 m : 充填量 (kg)、 R : 遅延係数 ($R = 1 + \rho_d K_d/n$ 、 ρ_d : 乾燥密度 (kg/L)、 n : 間隙率)、 D : 分散係数 (m^2/s)、 v : 間隙内流速 (m/s) であり、解析に用いた入力パラメーターを表-2 に示す。筆者ら²⁾は図-1 に示すように液固比バッチ試験を実施することにより、吸脱着関与総量 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 (図はヘンリー型) を求める手法を提案している。本実験では、汚染物質の連続的な濃度変化を確認するために連続液固比バッチ試験を実施した。図-2 に連続液固比バッチ試験の流れ、表-3 に連続液固比バッチ試験条件を示す。溶出操作は、プロペラ攪拌 (200 回転/分) で行い、採水は 0.5, 1, 3, 6, 24 時間の計 5 回で行った。なお、各段階における採水直後は、採水量に等しい溶媒 100 mL を追加した後に試験を行っている。

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 ρ_s (Mg/m ³)		2.29
初期含水比 w (%)		0.38
細粒分含有率 F_c (%)		86.2
環告 46号法	pH	9.70
	Cr(VI) (mg/L)	0.05
	B (mg/L)	1.8
	F (mg/L)	2.1

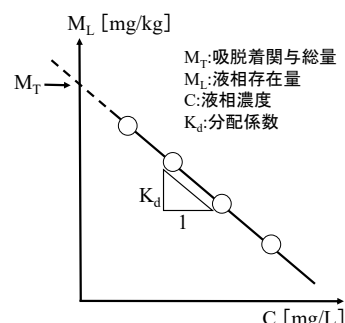


図-1 汚染物質の液相存在量と液相濃度の関係 (ヘンリー型)²⁾

表-2 入力パラメーター

α_L	分散長 (m)	0.03, 0.3
K_d	分配係数 (L/kg)	試験より取得
M_T	吸脱着関与総量 (mg/kg)	
τ	屈曲率	1
D_m	分子拡散係数 (m^2/m)	1.0×10^{-10}

表-3 連続液固比バッチ試験の条件

液固比 (L/S)	5	10	30	50	75	100	200
試料量 (g)	1000	500	167	100	67	50	25
溶媒量 (mL)	5000						
容器容量 (mL)	5000						
溶出時間 (h)	0.5, 1, 3, 6, 24						

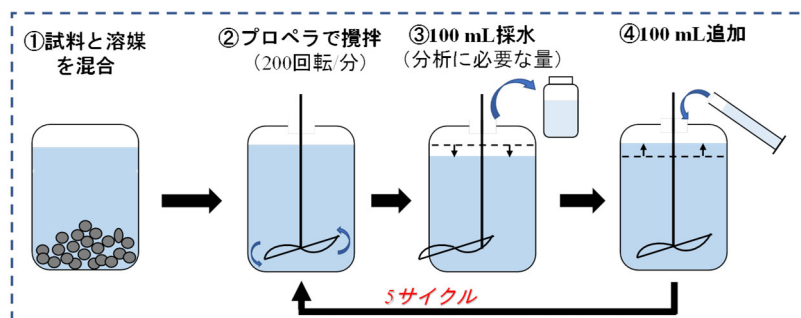


図-2 連続液固比バッチ試験の流れ

3. 実験結果及び考察 図-3 に連続液固比バッチ試験で得られた溶出時間と溶出濃度の関係を示す。

(a) ホウ素はいずれの液固比においても、溶出時間が増加しても溶出濃度の時間的増加は見られなかった。(b) フッ素は溶出初期にかけて僅かに濃度の増加が見られたが、それ以降、溶出濃度の増加は見られなかった。このことから、本実験に使用した石炭灰中のホウ素やフッ素は粒子表面に多く存在し、内部拡散³⁾は見られず吸脱着反応支配で溶出が進行したと考えられる。図-4 は、図-3 の結果を用いて横軸に濃度、縦軸に溶出量を示したものである。

表-4 は図-4 の近似線から取得できるパラメーター (K_d , M_T) をまとめたものである。各溶出時間における溶出量と溶出濃度を直線近似した結果を示しているが、ホウ素・フッ素ともに時間変化に伴う M_T の変動があまり見られないことから、先述したように内部拡散が生じていないと考えられる。なお、ホウ素については僅かに近似線の傾き (K_d) が変化しているように見えるが、これは高液固比 ($L/S=100$, 200) での僅かなばらつきが影響したことが要因と

考えている。表-2 及び表-4 で得られたパラメーターを用いて移流分散解析を行うにあたり、内部拡散が見られず時間経過に伴うパラメーターの変動が小さいことから、0 hour の値を用いて解析を行った。図-5 にカラム試験結果と解析モデル結果の比較を示す。移流分散モデルを用いることで、ホウ素・フッ素どちらもカラム試験での溶出挙動(単調減少)を再現できることが分かる。また、解析に用いる分散長についても一般的にはカラム長の 1/10 (0.03 m) が用いられるが、本試験ではカラム長と等しく 0.3 m においてカラム試験結果により近い傾向を示した。今後、適切な分散長の設定について検討が必要であるが、液固比バッチ試験を用いた移流分散モデルは、カラム試験によって得られる汚染物質の溶出挙動を予測することが可能であり、約 1 ヶ月を要する試験時間を 2 日に短縮できる可能性が示唆された。

4. まとめ 1) 連続液固比バッチ試験を行うことで、対象元素の溶出メカニズムを把握することが可能である。2) 連続液固比バッチ試験から取得できるパラメーターを移流分散モデルに用いることでカラム試験結果を予測することが可能となり、約 1 ヶ月を要する試験時間を 2 日に短縮できることが示された。

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) ISO 21268-3 Soil quality-Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials, Part3:Up-flow percolation test. 2) 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. 3) 肴倉宏史・細野賢一・河原裕徳・横山裕之：固相内拡散を接続した移流分散モデルによる見掛けの分配係数の評価, 第 14 回環境地盤工学シンポジウム, pp.21-26, 2021.

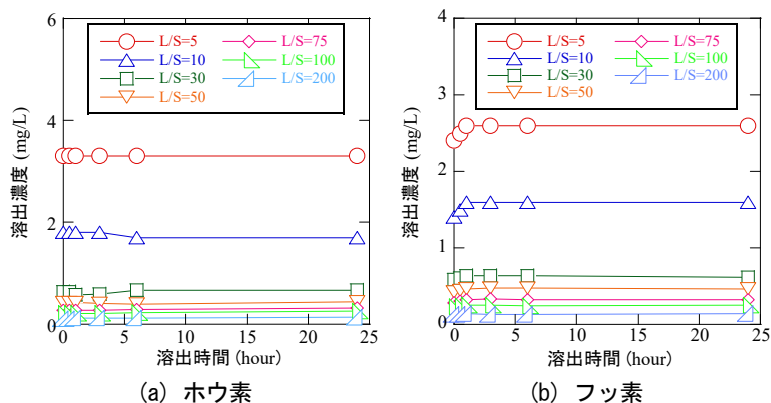


図-3 溶出時間と溶出濃度の関係

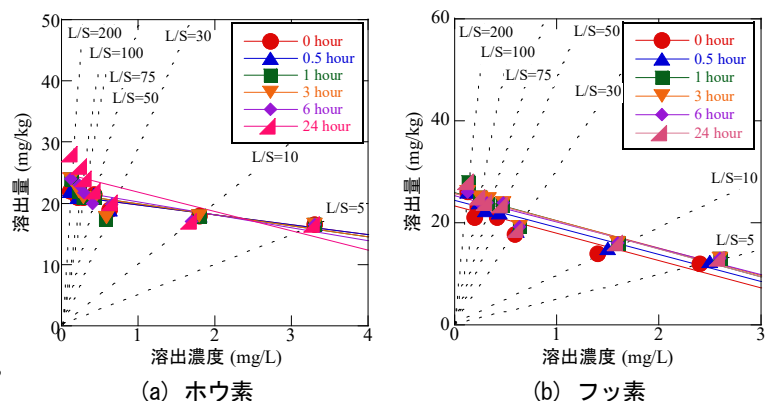


図-4 溶出濃度と溶出量の関係

表-4 連続液固比バッチ試験から取得したパラメーター

(hour)	ホウ素		フッ素	
	K_d (L/kg)	M_T (mg/kg)	K_d (L/kg)	M_T (mg/kg)
0	1.6	21.4	5.4	23.4
0.5	1.6	21.4	5.3	24.4
1	1.8	21.7	5.5	26.0
3	1.8	21.7	5.3	25.7
6	2.1	22.3	5.1	25.3
24	3.1	25.0	5.5	25.8

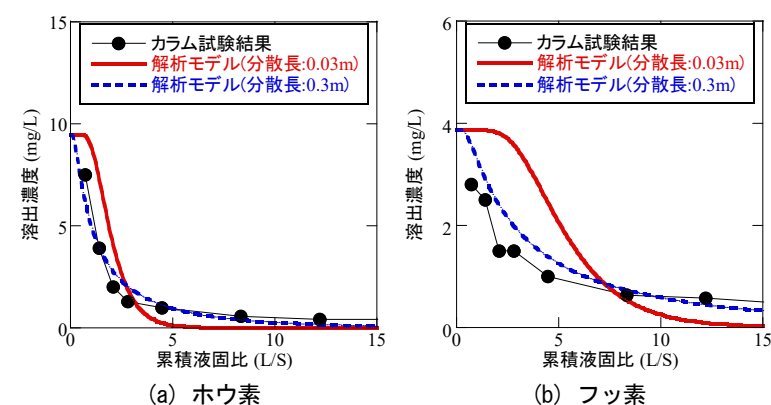


図-5 カラム試験結果と解析モデル結果の比較