

石炭灰を用いたセメント硬化体の有害元素溶出抑制対策の盛土工事への適用

安藤ハザマ 正会員 ○高木 亮一 正会員 坂本 守
 正会員 林 俊斉 田所 治
 東京電力ホールディングス 荒川 大樹
 九州大学 笹木 圭子

1. はじめに

著者らは、石炭灰（原粉）（以下、石炭灰）を多量に用いたセメント硬化体（アッシュクリート）の有害元素溶出抑制について、溶出抑制用混和材の添加によるエトリンタイト（以下、AFt）の生成に着目した検討を進めてきている^{1) 2)}。本稿では、福島第一原子力発電所港湾関係工事で盛土製造時に適用した有害元素の溶出抑制対策の検討結果について報告する。

2. 試験概要

本工事では専用プラント（写真-1）にて製造した硬練りの盛土材料をダンプトラックにて運搬し（写真-2）、バイバックを用いた振動締固めによって施工した（写真-3、図-1）³⁾。工事における品質管理項目と管理基準値は試験練りの結果から、施工性（付着性、作業性、成形性）を考慮して設定した（表-1）。有害元素溶出抑制用混和材としては、既往の検討結果^{1) 2)}やコスト面を考慮し、火力発電所から発生する脱硫石膏（以下、石膏）を用いた。2日間で石膏の使用量を変化させた水準（表-2）にて盛土材料を製造した。本工事では石膏の使用量を石炭灰の3%とした配合を基準としており、今回はこの使用量



写真-1 専用プラント



写真-2 材料製造状況



写真-3 施工状況

表-1 品質管理項目と管理基準値

項目	測定時期	頻度	管理基準値
Wf140	製造開始前	1回/日	石炭灰の品質指標 配合修正用
振動フロー値 Vf20	練上がり時	1回/日	施工性評価 200±25mm
単位体積重量	材齢 28 日	1回/日	17.0 kN/m ³ 程度
圧縮強度	材齢 28 日	1回/日	材齢 28 日 10 N/mm ² 以上
有害元素溶出量	材齢 28 日	1回/ 5000m ³	水底土砂基準 環告 14 号

表-2 試験水準

石膏使用量	ダンプトラック(台目)						
	1	2	3	4	5	6	7
石炭灰×3%	○	—	—	○	—	—	○
石炭灰×6%	—	○	○	—	○	○	—

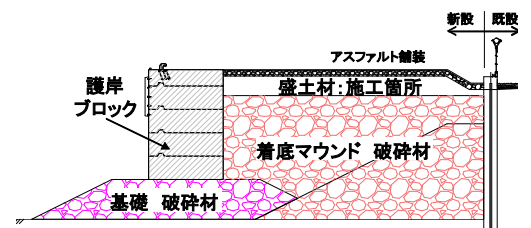


図-1 施工断面図

キーワード 石炭灰（原粉）、脱硫石膏、エトリンタイト、有害元素、福島第一原子力発電所

連絡先 〒305-0822 茨城県つくば市荻間 515-1 安藤ハザマ 技術研究所 TEL 029-858-8813

をさらに増加させた場合の諸物性について確認した。なお、対象とした有害元素は石炭灰単体からの溶出量が高い六価クロム、砒素、セレン、ふっ素、ほう素（以下、Cr⁶⁺、As、Se、F、B）の5項目とした。

(1) 使用材料

使用材料を表-3に示す。セメントには材料単体からの六価クロムの溶出量抑制の観点から高炉セメントB種を用いた。使用した石炭灰は分級等の前処理を実施していない原粉（JIS II種相当品）である。石炭灰材料単体の有害元素溶出量は、Cr⁶⁺、Se、F、Bが土壤環境基準値を超えていた（表-4）。

(2) 配合

セメント硬化体の配合例を表-5に示す。練混ぜは公称容量3.0m³の強制二軸ミキサによって1バッチ2.1m³で90秒行った。

(3) 石炭灰の品質管理 (Wf140)

筆者らは、使用する石炭灰において最も強度が高くなる水粉体比と締固めによる最適水粉体比との関係性を明らかにしている。また、汎用的な試験方法であるモルタルフロー試験（JIS A 5201「セメントの物理試験方法」）によって測定される石炭灰の品質指標（Wf140：フロー値140mmとなる水粉体比）との相関関係から、最適水粉体比を求める方法を見出し、セメント添加率によって強度を調整する方法を用いた配合設計手法を確立させた⁴⁾。この手法は、石炭灰入手後1時間以内の短時間の間に配合設計に必要な石炭灰の品質を判断できることが特徴である。本工事でもこの配合設計手法をもとに、石炭灰の品質指標であるWf140を測定することで配合修正を行った。

(4) 混練物の状態管理 (Vf20)

混練物は練上がり直後から無振動状態では流動性が無いため、従来は混練物の状態管理は技術者による目視判断としていたが、フレッシュ性状の定量的な評価として、振動フロー試験を実施することとした。振動フロー試験とは、テーブルバイブレータ（以下、TB）の上で、フローコーン（以下、FC）（JIS A 5201）に混練物を詰め、FCを静かに鉛直に引き上げ、TBを20秒加振させ、その広がり（直径）を1mm単位で測定する試験である。この測定値をVf20と称し、フレッシュ性状の管理項目とした。施工性を考慮して、品質管理値は200±25mmとした。

(5) 試験項目および試験方法

試験項目および試験方法を表-6に示す。有害元素溶出試験は工事の管理基準である環告14号に加え、より厳しい条件の試験となる環告46号も実施した。

表-3 使用材料

材料名称	記号	密度 (g/cm ³)	備考
水	W	1.03	海水
セメント	C	3.04	高炉セメントB種
石炭灰	FA	2.24	広野火力発電所産、原粉 強熱減量3.4%
石膏	GS	2.37	広野火力発電所産、脱硫石膏

表-4 石炭灰の有害元素溶出量

項目	溶出量(mg/L)		土壤環境 基準値 環告46号
	1日目	2日目	
六価クロム(Cr ⁶⁺)	0.11	0.11	0.05以下
砒素(As)	0.006	0.005	0.01以下
セレン(Se)	0.043	0.043	0.01以下
ふっ素(F)	1.8	2.0	0.8以下
ほう素(B)	2.7	2.3	1以下

※着色箇所：基準値超過，ND：検出下限値以下

表-5 セメント硬化体の配合例

石膏使用量	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)			
		W	C	FA	GS
石炭灰×3%	31.2	409	182	1093	34
石炭灰×6%				1060	68

表-6 試験項目および試験方法

項目	試験方法
振動フロー	・TBの上でFCに混練物を詰め、FCを静かに鉛直に引き上げ、TBを20秒間加振させ、その時の広がりをVf20(mm)として測定した。
圧縮強度	・JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」
単位体積重量	・試験体寸法：φ5×10cm、試験材齢：28日 ・脱型：打設2日後、養生：水中
有害元素溶出	・環告14号(水底土砂基準) ・環告46号(土壤環境基準) ・5項目(Cr ⁶⁺ 、As、Se、F、B)

3. 試験結果

(1) フレッシュ性状

フレッシュ性状(Vf20)試験結果を図-2に示す。Vf20はすべての水準で目標管理値の範囲内で、連続した製造の間に石膏の使用量が増減してもフレッシュ性状に与える影響は少なく、適切な製造が可能であったと考えられる。石膏量を増やした場合、若干流動性が増す傾向にあり、単位水量低減の可能性が示唆された。

(2) 圧縮強度

圧縮強度試験結果を図-3に示す。圧縮強度はすべての水準で目標管理値を満足していた。石膏の使用量による影響は見られず、約20 N/mm²程度と安定した結果が得られていた。

(3) 単位体積重量

単位容積質量試験結果を図-4に示す。単位体積重量は17.0 kN/m³程度で配合による違いは見られず、安定した結果が得られていた。

(4) 有害元素溶出量

有害元素溶出試験結果を図-5(Cr⁶⁺, As)および図-6(Se, F, B)に示す。Cr⁶⁺, Asは石膏量を増やしても溶出量はほぼ同等であった。一方、Se, F, Bについては石膏量を増やすことで溶出量が減っていた。

なお、本試験では溶出量に着目するため、敢えて試験条件の厳しい環告46号を実施した結果、Seの土壤環境基準値を上回る水準があった。しかし、本工事は海洋構造物であり、環告14号(水底土砂基準値)が適用される。この環告14号の試験では全ての項目が検出下限値以下であり、十分な環境安全性

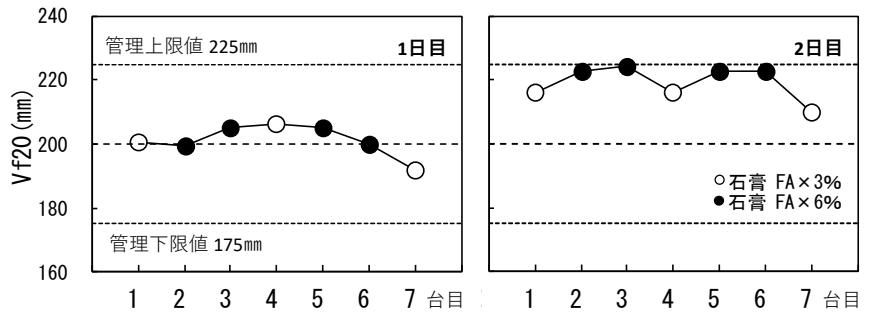


図-2 フレッシュ性状(Vf20)試験結果

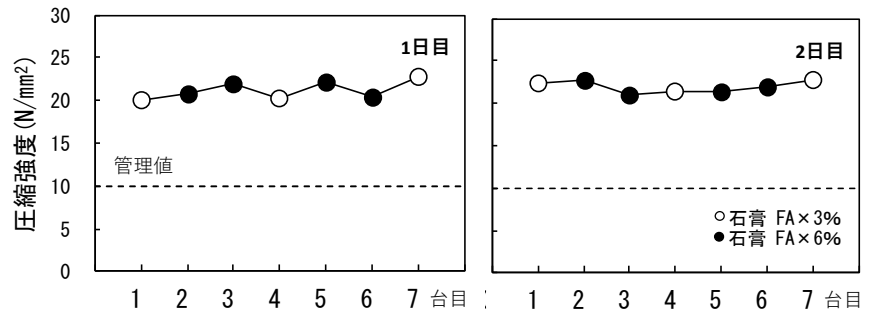


図-3 圧縮強度試験結果

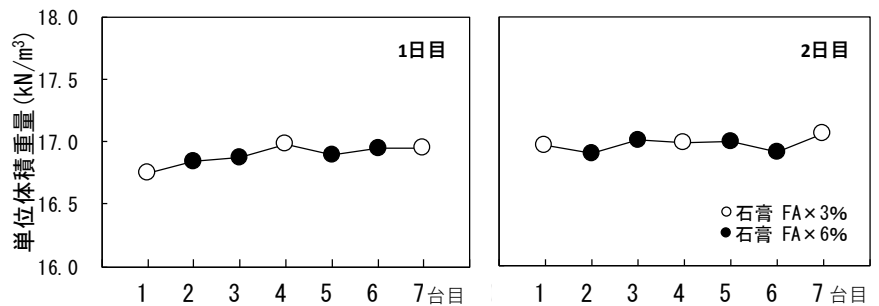


図-4 単位体積重量試験結果

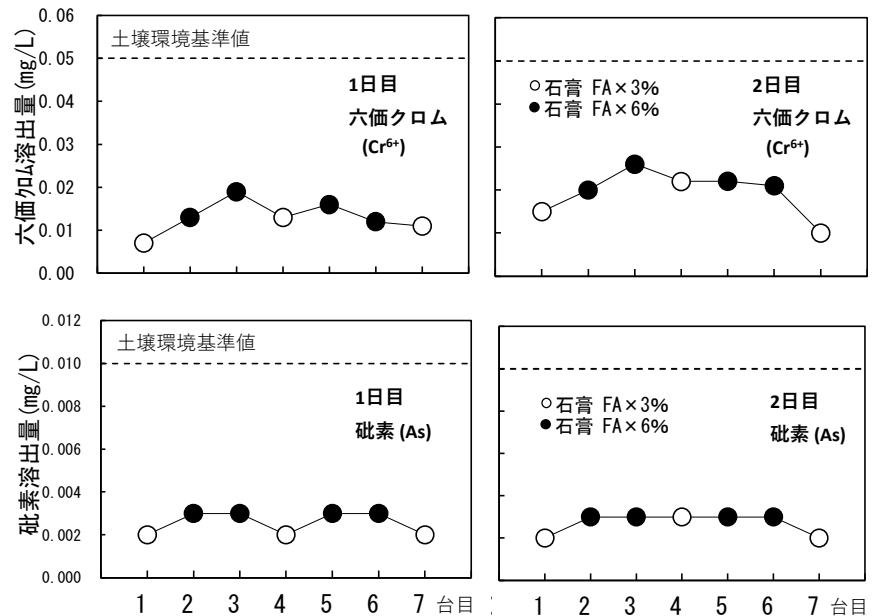


図-5 有害元素溶出試験結果(環告46号)

(石膏添加率: ○ FA×3%, ● FA×6%)

を確認している。

図-3 で示した通り、石膏の使用量の違いによる圧縮強度の影響は確認できなかったことから、有害元素溶出量を抑制した要因としては生成される水和物の影響が高いと考えられたことから、Aft (エトリンガイト) の生成量に着目した検討を実施した。

(5) エトリンガイト生成量

著者らは Aft の生成が有害元素溶出抑制に及ぼす影響についての検討を進めてきており、針状結晶である Aft の構造中に有害元素が取り込まれていることを可視化により確認している¹⁾。透過型電子顕微鏡 (TEM-EDX) 観察結果を図-7 に示す。この画像中央に映る針状結晶であるエトリンガイト ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) の構成元素であるカルシウム、酸素、アルミニウム、硫黄 (上段) と有害元素であるクロム、砒素、セレン、ふっ素、ほう素 (下段) が重なり合っていた。

なお、ほう素については、サンプル台である網目状のマイクログリッド上にも反応が認められるが、これは、マイクログリッドがカーボンを含んでおり、カーボンとほう素の原子番号が近い為、誤認識されてしまったことが原因と考えられる。

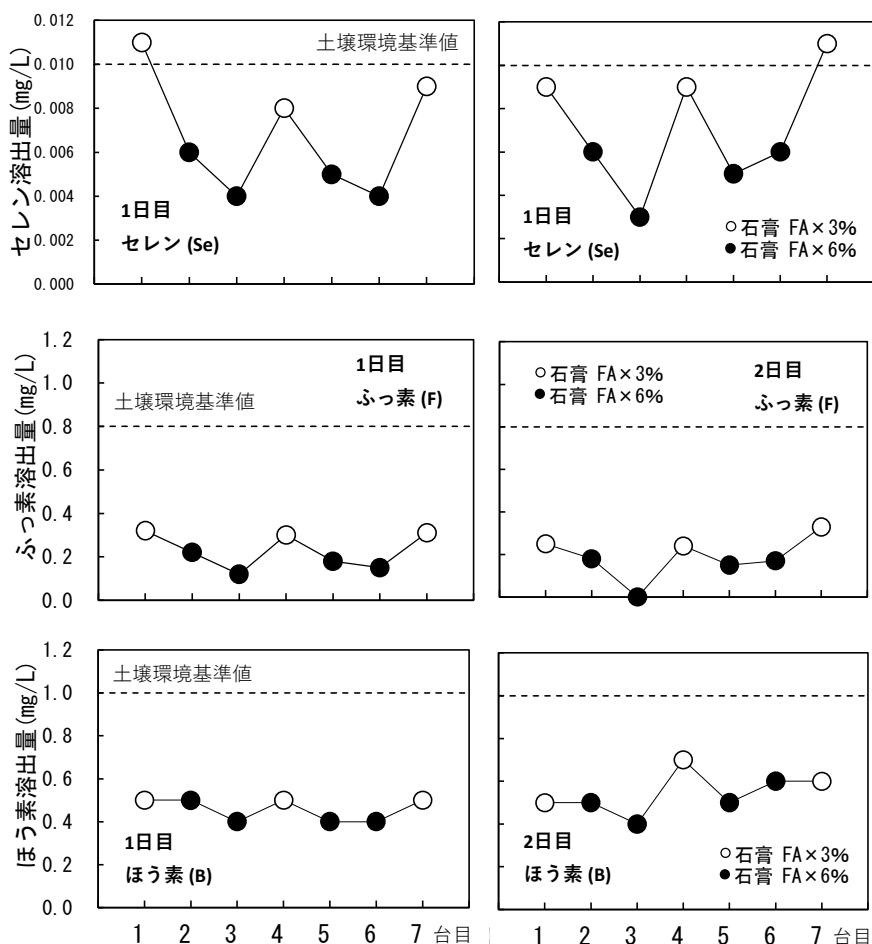


図-6 有害元素溶出試験結果 (環告 46 号)
(石膏添加率 : ○ FA×3%, ● FA×6%)

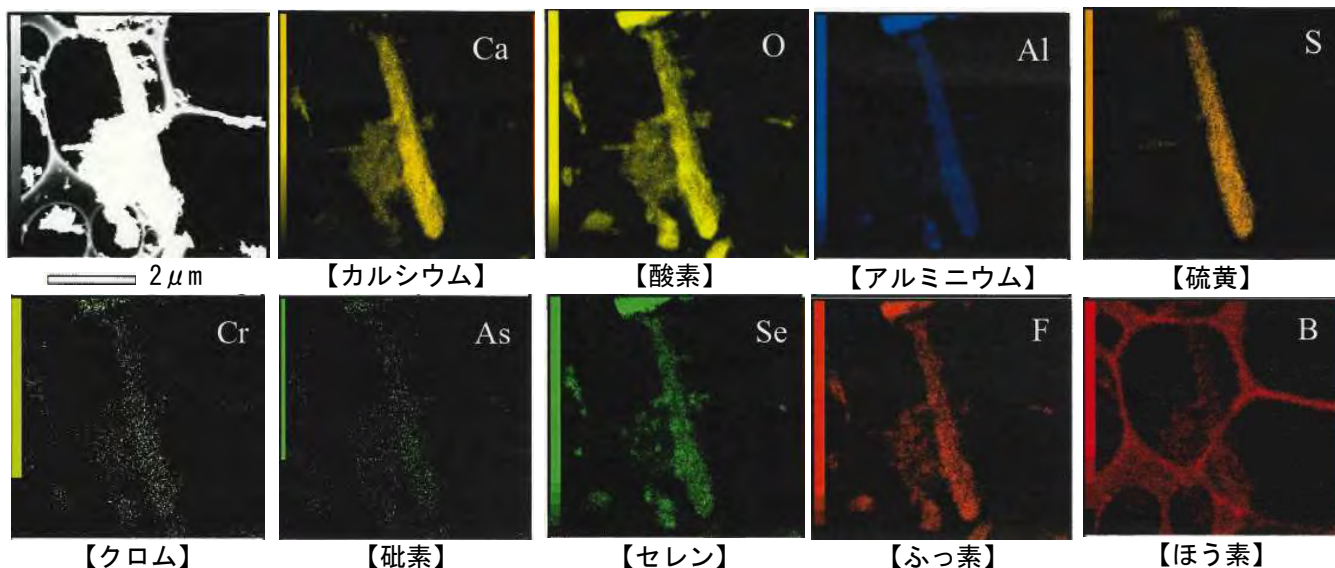


図-7 透過型電子顕微鏡 (TEM-EDX) 観察結果
(上段 : エトリンガイト ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) の構成元素, 下段 : 有害元素)

AFt の生成量に着目した検討で使用した石炭灰の有害元素溶出量を表-7 に、セメント硬化体の配合を表-8 に示す。使用した石炭灰は有害元素溶出量がすべての項目で基準値を超過しているものを選定した。これは溶出抑制メカニズムを解明することを目的にするために、あえて有害元素を多く含む低品質の石炭灰を用いたためである。

石膏使用量と AFt 生成量の関係を図-8 に示す。なお、AFt の生成量は X 線回析 (XRD) リートベルト解析より算出した結果である。石膏の使用量が増えることで、AFt 生成量も増える結果であった。

石膏使用量と有害元素溶出量の関係を図-9 に示す。石膏の使用量の増加とともに、As, Se および F の溶出量は減少しており、Se および F については、前述した有害元素溶出量の試験結果とも同じ傾向であった。特に Se については有害元素溶出抑制効果が非常に高かった。

AFt 生成量と有害元素溶出量の関係を図-10 に示す。AFt の生成量が増加すると、As, Se および F の溶出量は減少しており、AFt と有害元素溶出量の間には負の相関関係が確認された。その際の相関係数 (R^2) は、As が 0.74, Se が 0.99, F が 0.97 となり、特に Se と F は高い値であった。以上の結果から、石膏を用いることで AFt が生成され、この AFt の構造中に有害元素が取り込まれることで溶出量が減少したと考えられた。

表-7 石炭灰の有害元素溶出量

項目	溶出量 (mg/L)	土壤環境基準値 環告 46 号
六価クロム (Cr^{6+})	0.240	0.05 以下
砒素 (As)	0.025	0.01 以下
セレン (Se)	0.570	0.01 以下
ふっ素 (F)	3.3	0.8 以下
ほう素 (B)	2.1	1 以下

※着色箇所：基準値超過

表-8 セメント硬化体の配合

W/C (%)	W/P (%)	単位量 (kg/m ³)			
		W	C	FA	GS
451	32.3	424	94	1219	0
				1199	20
				1179	40
				1139	80

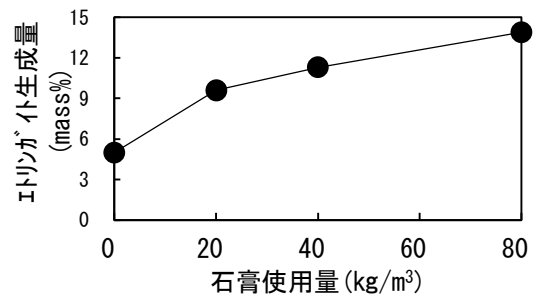


図-8 石膏使用量とエトリンガイト生成量の関係

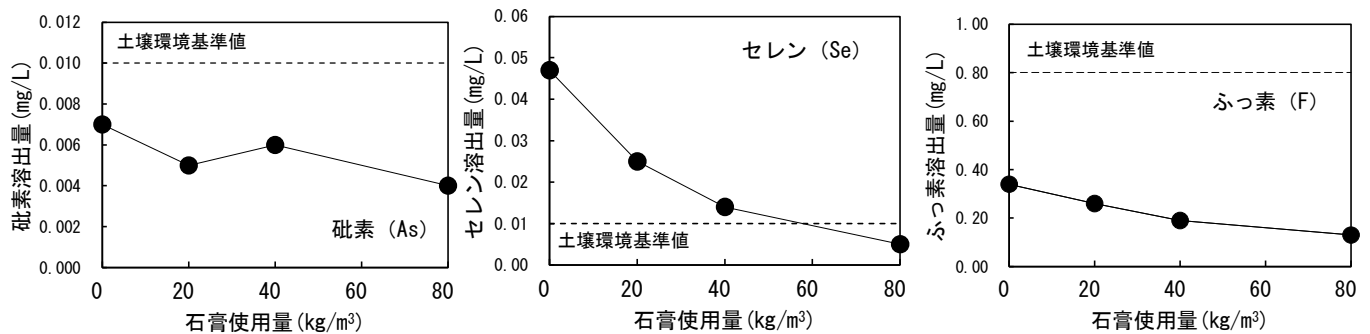


図-9 石膏使用量と有害元素溶出量の関係

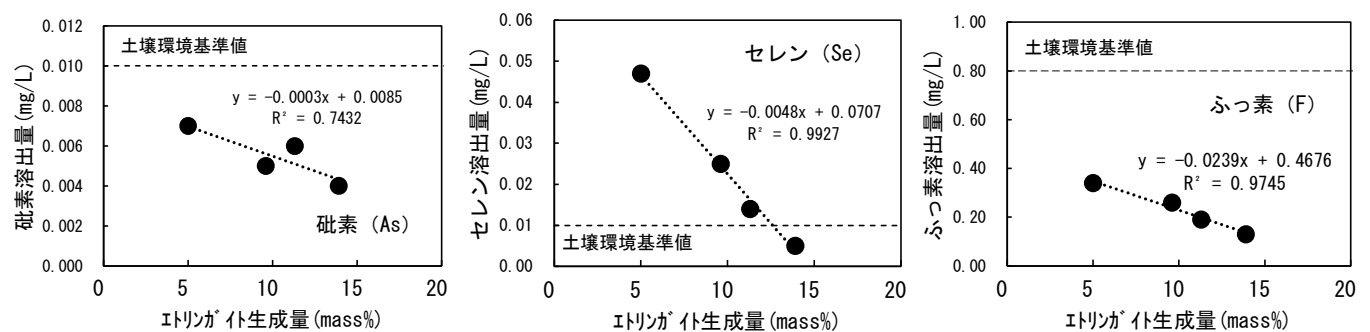


図-10 エトリンガイト生成量と有害元素溶出量の関係

(6) 製造および施工状況

石膏量を増やした場合でも製造時間は変わらなかった。また、運搬および施工時もフレッシュ性状が同等であったことから、石膏量の違いによる影響は確認されなかった。石膏量を石炭灰の6%とした水準について累計で107m³を施工することができた（写真-4）。

4. まとめ

石炭灰（原粉）を用いたセメント硬化体の脱硫石膏を用いた有害元素溶出抑制対策を適用した。この対策による有害元素の溶出抑制効果は高く、実施工への適用が可能であることを確認した。また、生成されたエトリングライトがセレンやふっ素の溶出抑制に寄与していたと考えられた。

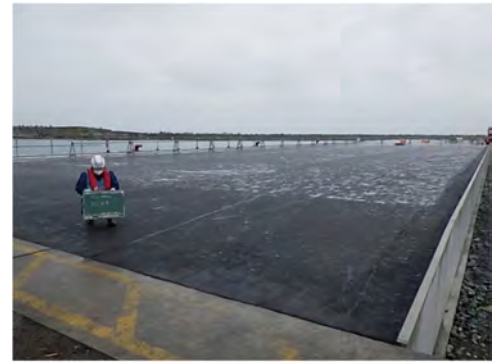


写真-4 施工完了後

参考文献

- 1) 高木他：石炭灰を用いたセメント硬化体の有害元素溶出抑制に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol. 41，2019
- 2) 高木他：石炭灰を用いたセメント硬化体のエトリングライト生成量が有害元素溶出抑制に及ぼす影響，土木学会全国大会第75回年次学術講演会 2020.9，V-36
- 3) 高木他：福島第一原子力発電所工事における石炭灰活用の取組，コンクリート工学，Vol.58，No.12，2020(4)
坂本守：アッシュクリート技術の開発と展開，安藤ハザマ研究年報，Vol.4，2016