

石炭灰埋立地間隙水のドライアイスによる中和対策

黒木 泰貴 久保 博
 今野 宣二 熊谷 祐一
 (相馬土木工事事務所) (相馬土木工事事務所)

Neutralization of Leachate pH by Dry Ice on Coal Fly Ash Landfill Site.

Yasutaka Kuroki Hiroshi Kubo
 Senji Konno Yuichi Kumagai

Abstract

Drainage of a landfill site has high pH due to alkali dissolved from coal fly ash. Landfill sites can't be used if the pH of the drainage is outside the range of 5.8 ~ 8.6. It is thought that this can be achieved by neutralizing the coal fly ash. This paper describes how neutralization is achieved using carbon dioxide, and examines a method of using dry ice as the carbon dioxide source. It first describes a neutralization method using dry ice as the carbon dioxide source. The relation between the water content of the ash, the amount of added dry ice, and the neutralization efficiency are examined to investigate the effect on the leachate. Finally, the influence range of dry ice is determined from field examination.

概要

石炭灰埋立地を早期に有効活用するためには、従来のような間隙水の回収・処理だけでなく、石炭灰を積極的に中和する技術の開発が望まれている。本研究では、炭酸ガスを用いた中和処理方法に着目し、大量使用における運搬効率や施工性を考慮して炭酸ガスの供給源としてドライアイスを用いる方法について検討した。室内試験で、石炭灰の加湿状況、ドライアイス添加量などの施工条件についての基礎データを取得するとともに、ドライアイスの影響範囲、効率および処理灰からの浸出水の水質を確認し、現場試験で施工方法についても確認した。

1. はじめに

石炭灰は、火力発電所などから年間約900万トンが発生し、その約60%がセメント分野などで有効利用されているが残りは埋立処分されている。石炭灰は自硬性があり、最適含水比付近で締固めると良好な力学性状を示すため、盛土材や土地造成材として有効活用することができる。一方、石炭灰から溶出するアルカリ成分の影響で埋立地の間隙水が長期間にわたって排水基準値 (pH5.8~8.6) を上回る高pHを示し、水処理施設を長期間必要とする場合がある。埋立地を早期に有効活用するためには、従来行われてきたような間隙水の回収・処理だけでなく、石炭灰自体を積極的に中和する技術の開発が望まれる。

アルカリ排水の中和処理としては、硫酸や塩酸などの強酸を用いる方法があるが、強酸を過剰に加えると酸性になり過ぎて、石炭灰から重金属などが溶出する可能性もある。また、石炭灰を中和する場合は、灰からのアルカリ溶出が緩速で長期間にわたるため、一旦、中和しても高pHに戻ってしまう。中和剤として炭酸ガスを用いる

方法では、過剰に加え過ぎても支障をきたすほどpHが低下することはなく、硫酸や塩酸に比べて安全性が高い¹⁾。そこで、本研究では石炭灰の中和処理に炭酸ガスを用いる方法に着目し、大量使用における運搬効率や施工性を考慮して炭酸ガスの供給源としてドライアイスを用いる方法について、室内および現場試験を実施した。

2. 使用材料

室内および現場試験に用いた石炭灰の物理的・化学的性状をTable 1に示す。室内試験には、A, B, C, D灰の4種類を用い、現地試験では、B灰とE灰の2種を用いた。このうちE灰は、既存の埋立灰地盤を掘削した灰である。間隙水のpHに対して、最も影響するカルシウム含有量とアルカリ度をみると、A灰とB灰およびE灰が高アルカリ灰、C灰とD灰が中アルカリ灰である。なお、同表において、カルシウム含有量とpHの関係が必ずしも対応していないが、石炭灰の加湿状態および、保存期間の違いなどが影響していると考えられる。

Table 1 石炭灰試料の物理的・化学的性状

| | | A灰 | B灰 | C灰 | D灰 | E灰 |
|---------------------------|--|------|------|------|------|------|
| 使用 | 室内試験 | | | | | |
| | 現地試験 | | | | | |
| 含水比 (%) | | 15 | 25 | 0 | 0 | 24 |
| 粒子密度 (g/cm ³) | | 2.36 | - | 2.18 | 2.13 | - |
| 水懸濁液 (1:2) | pH | 12.3 | 13.6 | 13.8 | 12.8 | - |
| | EC(mS/cm) | 3.4 | 6.6 | 6.2 | 3.4 | - |
| 化学組成 (%) | CaO | 9.2 | 9.5 | 4.8 | 2.9 | 11.4 |
| | Na ₂ O+K ₂ O+MgO | 2.4 | 3.6 | 2.3 | 2.0 | - |
| | SO ₃ | 1.9 | 1.4 | 0.73 | 0.71 | - |
| アルカリ度* (mol/ton) | | 900 | 1170 | 560 | 360 | - |

*灰/水懸濁液をpH7まで中和するために要した塩酸量からOH⁻量を求め、灰の単位質量当りのモル数で表示。一旦、中和してもpH上昇するため、安定するまで塩酸を繰返し添加した。

3. 室内試験

3.1 石炭灰の加湿状態，ドライアイス添加量の影響

A, C, D灰の3種類を用いて、灰の水分条件、加湿期間、ドライアイス添加量がpH低下効果に及ぼす影響を調査した。試験の要因のうち、灰の含水比は、0(乾灰)、10、20、30%とし、含水比調整後の養生時間(加湿期間)は、2~3時間、28日とした。また、ドライアイス添加量は2、4、6%(灰の乾燥質量当り)とし、処理時間は1日とした。灰(乾燥質量で50g)に所定量のドライアイス(粒状:5mm)を加え、ビニール袋の中で密閉養生した。処理前・後の灰の質量を測定して質量増大をCO₂固定量とし、処理灰のpH(水懸濁液、1:2)とアルカリ度(Table 1の脚注参照)を測定した。

ドライアイス添加量と処理後のpH、アルカリ度、CO₂固定量の関係をFig 1に示す。同図から明らかなように、3種の灰とも加湿灰の場合にpHが大幅に低下し、ドライアイス処理によるpH抑制効果が認められた。一方、乾灰の場合はドライアイス処理によるpH低下はほとんどなく、石炭灰の炭酸化反応には水分が必須である。

灰の含水比10、20、30%の差がpH低下に与える影響はなかった。灰のアルカリ度は、ドライアイス処理によってかなり低下し、その効果はカルシウム含有量の多い灰ほど大きかった。CO₂固定量は、アルカリ度の低下量と対応しており、灰粒子表面の水膜に炭酸ガスが溶解して、水膜中のアルカリイオンと反応して炭酸塩を生成したことが示唆される。この実験では、灰の加湿時間の違いによるpH、アルカリ度の差異は小さかった。なお、ドライアイス処理を行わない場合でも加湿期間によってアルカリ度の低下が認められる。これは、大気中の炭酸ガスによる炭酸化のためと考えられる²⁾。C灰とD灰のドライアイス0、2、6%処理灰について環告13号法による重金属等の溶出試験を行った結果、ドライアイス添加により六価クロムとヒ素の溶出量が若干増大したが、埋立基準を

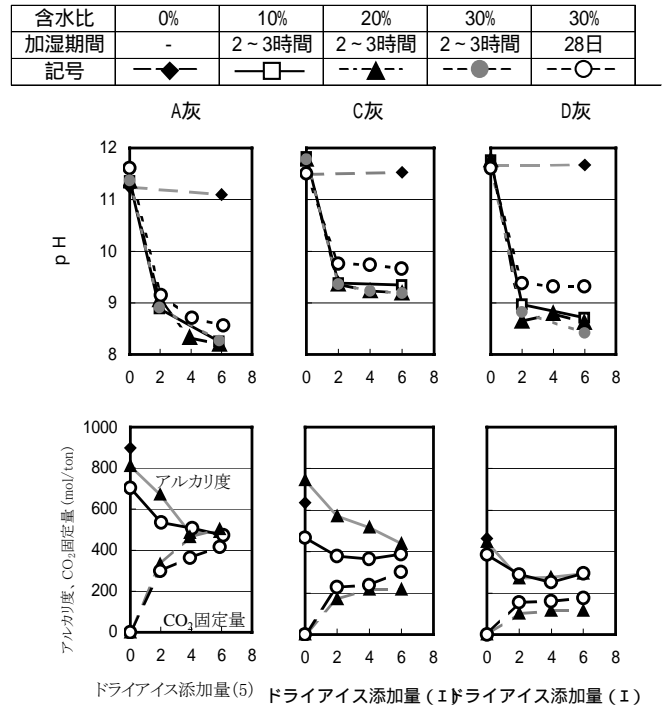


Fig 1 ドライアイス量とpH、アルカリ度、CO₂固定量の関係

Table 2 50L容器試験のケース

| No | 灰種 | 灰含水比と加湿期間 | ドライアイス処理 |
|-----|----|-----------|----------|
| 2-1 | A灰 | 18%, 5ヶ月 | 2.6%, 3日 |
| 2-2 | " | " | 4.4%, " |
| 2-3 | C灰 | 20%, 7日 | 2.3%, " |

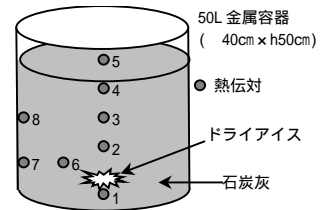


Fig 2 50L容器試験

Table 3 ガス浸透試験のケース

| No | 灰種 | 灰含水比と加湿期間 | ドライアイス処理 |
|-----|----|-----------|----------|
| 2-4 | A灰 | 18%, 5ヶ月 | 1%, 5日 |
| 2-5 | C灰 | 20%, 7日 | " |
| 2-6 | " | 20%, 21日 | " |
| 2-7 | D灰 | 20%, 7日 | " |
| 2-8 | " | 20%, 21日 | " |

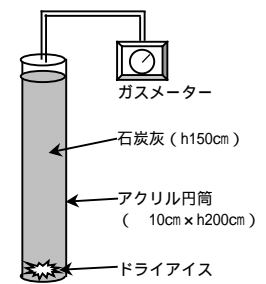


Fig 3 ガス浸透試験

上回るレベルではなかった。なお、カドミウム、鉛、水銀は、いずれの場合も検出限界以下であった。

3.2 影響範囲とガスおよびアルカリ収支

ドライアイスの影響範囲とガスの収支を調査するため、50L容器試験 (Table 2) とガス浸透試験 (Table

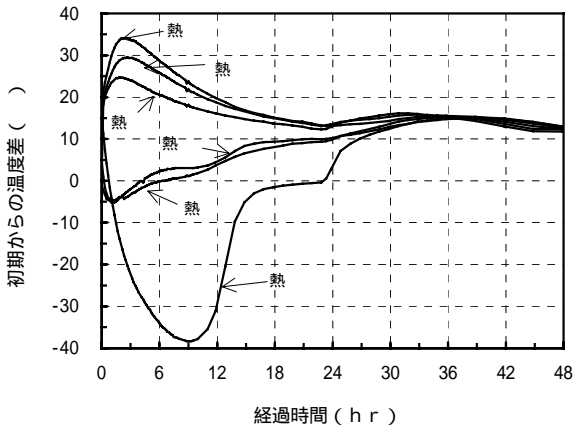


Fig 4 ドライアイス添加後の灰の温度変化(No.2-2)

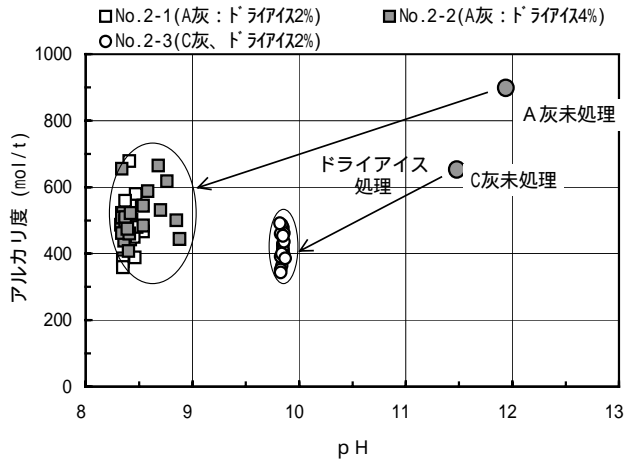


Fig 5 石炭灰のpHとアルカリ度の変化

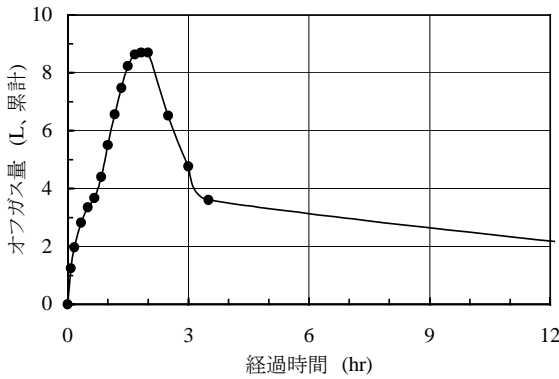


Fig 6 オフガス量の経時変化 (No.2-6)

3)を行った。50L容器試験では、Fig 2に示すように、加湿灰とドライアイス（粒状）を入れて灰を突固め（ $d=0.76\sim 0.81\text{g/cm}^3$ ）、熱伝対で温度を測定した。3日後に解体し、灰のpHとアルカリ度を測定した。また、ガス浸透ラム試験では、Fig 3に示す要領でオフガス量を計測し、5日後に解体して灰のpHとアルカリ度を測定した。

熱伝対による灰の温度変化の一例をFig 4に示す。温度変化は、スタート時を基準として+と-で示している。ドライアイスの周辺（熱伝対、）では、一旦、温度低下した後を上昇しており、特にドライアイスの直下の冷却が著しかった。また、ドライアイスは、約12時間で消失したことが示唆される。一方、比較的離れた他の位置では、試験開始時から温度上昇した。これは、水酸化カルシウムの炭酸化反応が $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 74\text{kJ}$ の発熱反応³⁾であることによる。

ドライアイス処理前後のpHとアルカリ度の対比をFig 5に示す。処理灰のpHが比較的狭い範囲に収れんするのに比べて、アルカリ度は幅が大きかった。これは、両者の試験法の違いによると考えられる。すなわち、pHは比較的、灰粒子表面に近いアルカリによるのに対し、アルカ

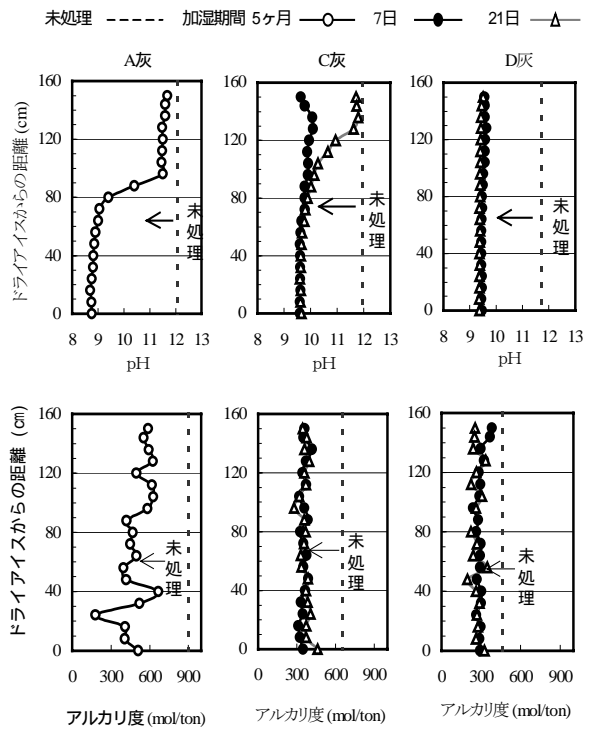


Fig 7 CO₂ガス浸透後のpH、アルカリ度の分布

リ度は塩酸滴定によって、より内部のアルカリまで評価しているためと考えられる。A灰ではpHが約12から8~9に低下し、アルカリ度が約900mol/tonから300~700mol/tonに減少した。C灰のpHとアルカリ度もそれぞれ低下したが、pHの低下幅が小さいという特徴があった。これは、A灰が加湿後かなり時間経過した湿灰であったのに対し、C灰はカルシウム含有量がA灰より少なく、加湿期間も短かいことから、処理時のカルシウム溶出量が少なかったためと考えられる。なお、いずれの場合も処理灰のpHは、

Table 4 ガス浸透試験の灰アルカリ収支

| No | 灰種 | 灰のアルカリ度 (mol) | | | ドライアイス 1kg当りの アルカリ減少量 (mol/kg) |
|-----|----|---------------|------|------|---|
| | | 処理前 | 処理後 | 減少量 | |
| 2-5 | A灰 | 8.53 | 4.76 | 3.77 | 37.7 |
| 2-6 | C灰 | 6.07 | 3.30 | 2.77 | 27.7 |
| 2-7 | " | " | 3.39 | 2.68 | 26.8 |
| 2-8 | D灰 | 4.32 | 2.74 | 1.58 | 15.8 |
| 2-9 | " | " | 2.49 | 1.83 | 18.3 |

Table 5 浸透水水質試験ケース

| No | 灰種 | 含水比 | ドライ アイス 処理 |
|-----|----|---------|------------------|
| 3-1 | C灰 | 20%, 1日 | 0% |
| 3-2 | " | " | 2.5%, 1日 |
| 3-3 | " | " | 5.1%, " |

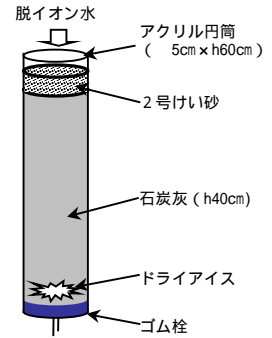


Fig 8 浸透水水質試験

50L容器内でほぼ均一に低下し、影響範囲の境界はみられなかった。

オフガス量の経時変化をFig 6に例示する。約2時間後まではガスが排出されたが、それ以降は逆にカラム内に大気を引き込み、最終的には約2Lの排気であった。ガスの排出は、ドライアイスからの炭酸ガスのうち灰の炭酸化に使われた残りのガスと炭酸化の発熱反応に伴いカラム内のガスが体積膨張したことが考えられる。ガスの流入は、炭酸ガスの固定と、発熱反応後の温度降下によるガスの体積収縮と考えられる。

ドライアイス処理後のpHおよび、アルカリ度とドライアイスからの距離との関係をFig 7に示す。A灰のpHでみると、80cmの位置までが炭酸化反応を顕著に受けた。一方、A灰のアルカリ度は、80cmまでが平均約450mol/ton、95cmより上部が平均約300mol/ton減少し、上部での低下も見られた。C灰の加湿期間7日 (No.2-6) のpHは、カラム上端までがpH9.5~10に低下したが、加湿期間21日 (No.2-7) のpHは、100 cmまでがpH約10に低下し、130 cmより上部はほとんど不変であった。No.2-6では、オフガス量もNo.2-7に比べて少なかった。このことは、加湿期間を長くしたことで灰からのカルシウム溶出量が増えたためと考えられる。D灰のpHは、加湿期間7日、21日のともにカラム全体にわたりpH約9.5に低下した。Table 4は、ドライアイス処理に伴う灰のアルカリ収支を計算した結果である。A灰では、ドライアイス1kg当り37.7モルの灰アルカリ (OH⁻換算) が低下したことになり、理論値 (ドライアイス1kgで45.5モルのOH⁻を中和) の約80%とかなり高い値を示し、最も少ないD灰は、平均値17.1mol/kgで理論値の約38%に相当する。この結果は、灰のアルカリ含有量と加湿状況を反映しており、A灰は高アルカリ灰で長期加湿状態にあったため多量のカルシウムが溶出していたと考えられ、C灰とD灰は加湿期間が比較的小さいためA灰よりカルシウム溶出量が少なく、また、D灰の方がC灰よりカルシウム含有量が少ないため、溶出量も少なかったと考えられる。

3.3 ドライアイス処理灰の浸透水水質

Fig 8に示す装置を用いて処理灰の浸透水水質試験を行った。試験ケースをTable 5に示す。カラム底部にろ紙

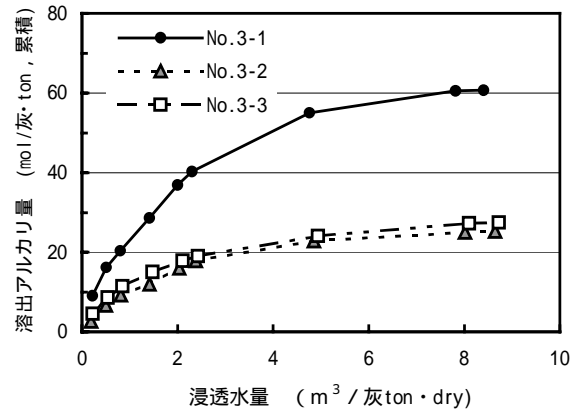
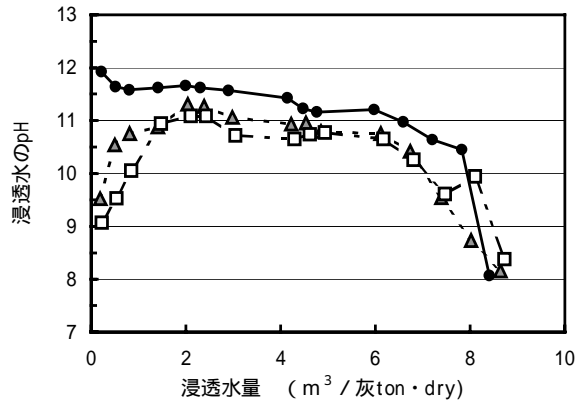


Fig 9 浸透水のpH、溶出アルカリ量

Table 6 現場試験ケース

| No | 灰種 | 処理方式 | ドライアイス | |
|-----|----|---------|--------|-----|
| | | | 形状 | 添加量 |
| 4-1 | B灰 | 盛灰, 敷並べ | ブロック | 2% |
| 4-2 | E灰 | 埋戻, 敷並べ | " | " |
| 4-3 | " | " | ペレット | " |
| 4-4 | " | 埋戻, 攪拌 | " | " |

を敷き、その上加湿灰とドライアイス(粒状)を充填した ($d = 0.83g/cm^3$)。カラムをビニール袋で密封して1晩養生した後、カラム上部より注水(200or400mL/日)し、200~400mL毎に浸透水のpHを測定した。また、浸透水をpH7まで中和するために要した塩酸量からOH⁻量を求め、灰の単位質量当りの溶出アルカリ量とした。

浸透水のpHと溶出アルカリ量をFig 9に示す。ドライアイス無添加の場合、初期浸透水のpHは約pH12であったが、ドライアスを2.5, 5.1%添加した場合は約pH9.5まで低下した。ドライアイス処理灰の浸透水のpHは、浸透水量とともに上昇(リバウンド)したが、ドライアイス無添加の場合よりも低い値を示した。浸透水量が8m³/tonに達すると、アルカリ分の溶出のため無添加の場合でもpH約8まで低下した。浸透水の累積アルカリ量は、ドライアイス処理によって減少し、無添加の場合に比べて1/2程度になった。なお、ドライアイス添加量2.5~5%の範囲では、添加量の違いによるpH, アルカリ量の差は小さかった。

4. 現場試験

試験ケースをTable 6に示す。No.4-1は、新規排出灰を対象としたケースで、Photo 1およびFig 10に示すように敷き並べたドライアイスの上にバックホウを用いて灰を被せて転圧し、成形した ($d = 1.43g/cm^3$)。7日後に盛灰の一部を掘削し、ドライアイス位置の形状を観察し、試料を採取してpHを測定した。No.4-2, 4-3, 4-4は、既設の埋立灰地盤を対象としたケースで、ドライアイスの形状(ブロック状: 25cm角, ペレット状: 2cm)と添加方法を要因とした(Fig 11)。No.4-2, 4-3では、ドライアスをトレンチ底部に敷き並べてから灰を埋戻し、No.4-4では、ドライアイスと掘削した灰を攪拌混合して埋戻した。その後、埋戻した灰の一部を掘削し、新規排出灰と同様の調査を行った。ドライアイス添加量は、いずれのケースも2% (灰の乾燥質量当り)とした。

ドライアイスからの距離と処理灰のpHの関係をFig 12に示す。No.4-1では、原灰のpHが12.2であったが、ドライアイス処理7日後のpHは上方向に約40cm, 横方向に約140cmまでの範囲においてpH8.4~9.8まで低下しており、横方向については、さらに遠くまで炭酸化が及ぶと推察される。一方、下方向は、ほとんど効果がみられなかった。これは、下方向が密実で強固な既設の埋立灰地盤であったためと考えられる。なお、原灰のpHが前述の室内試験の値より低かったのは、試料保存条件の違いによるものと考えられる。

No.4-2では上方向のpHは、約75cm(最上層)まで約pH8.5に低下したが、横方向と下方向のpH低下はなかった。このことは、トレンチを掘削した既設の埋立灰地盤が密実で強固(N値: 約20~30)であったため、炭酸ガスが埋立灰地盤にはほとんど浸透せず、埋戻し灰の方へ浸透したためと考えられる。

No.4-3, 4-4においても上方向のpHが原灰に比べて明ら



Photo 1 新規排出灰の試験 (No.4-1)

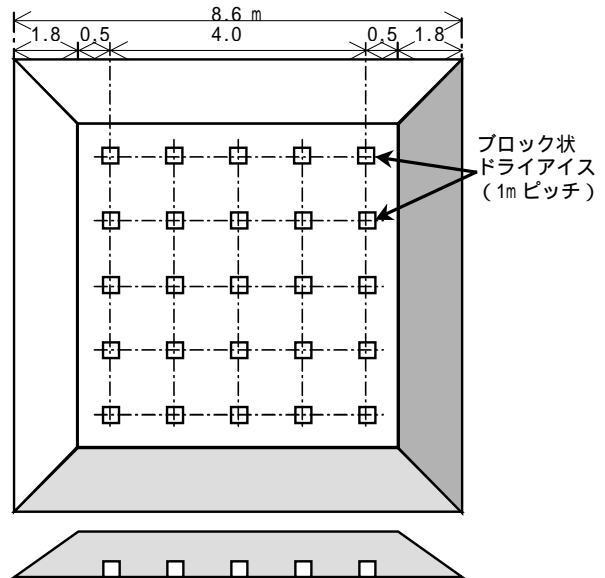


Fig 10 新規排出灰の試験 (No.4-1)

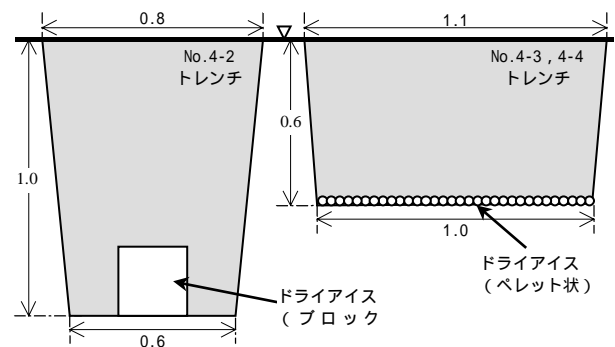


Fig 11 既設埋立灰地盤の試験 (No.4-2,4-3,4-4)

かに低下した。No.4-3, 4-4ともにトレンチ底部から約60cm(最上層)までの範囲においてpHが約10~10.5に低下した。また, No.4-3ではドライアイスから離れるにしたがってpHが若干上昇する傾向を示したが, No.4-4では最上層までほぼ均一に低下しており, 灰とドライイスを混合する方法も効果が認められた。

ブロック状ドライアイスを用いたNo.4-2とペレット状を用いたNo.4-3の上方向のpHを比較すると, No.4-2の方がより低い値を示している。pH測定位置の直下に置いたドライアイス量は, ブロック状の方が多くなるが, No.4-1の横方向の結果から, 埋戻し灰の横方向のpHは, ほぼ均一になると推察され, 直下のドライアイス量による影響は少ないと考えられる。ブロック状の方がより効果があった原因の一つとして, ペレット状の方が細かいため表面積が大きくなり, 灰を被せるまでの間に大気中へ気散した炭酸ガス量が多くなったものと考えられる。

5. まとめ

加湿した石炭灰に対して質量比で2~4%のドライイスを炭酸化材として添加することにより, カルシウム含有量の多い高pH灰においても, 灰のアルカリ度が短時間で減少し, pHが低下する改善効果が認められた。

石炭灰の炭酸化反応は, 間隙水に溶出したアルカリ成分と炭酸ガスとの反応であるため水分が必須であるが, 含水比が高いほど効果が大きいというわけではなく, 含水比20~30%程度で充分であった。また, 石炭灰に加水してからの時間の影響については, 最大1ヶ月程度の試験では明瞭な差が認められなかったが, 間隙水へのアルカリ溶出促進という観点では加水時間の長い方が優位と考えられる。

現場試験として, 盛灰方式とトレンチ方式の試験を行い, ドライアイス添加の施工性と効果を調査した結果, ドライイスは石炭灰の炭酸化材として施工性がよく, 良好なpH改善効果を発揮することが認められた。ただし, 密実・強固な既設埋立灰地盤中へは炭酸ガスが浸透し難かった。

この技術は, 石炭灰のアルカリ中和処理技術として, 中和効果, 施工性, 経済性に優れた方法の一つであり, 同技術は, セメントや石灰による改良土などのアルカリ中和にも適用できると考えられる。

参考文献

1) 丸山俊郎, 下水道協会誌, 15-169, 58 (1978).
 2) 宮脇健太郎, 松藤敏彦, 田中信寿, 松尾孝之, 増田

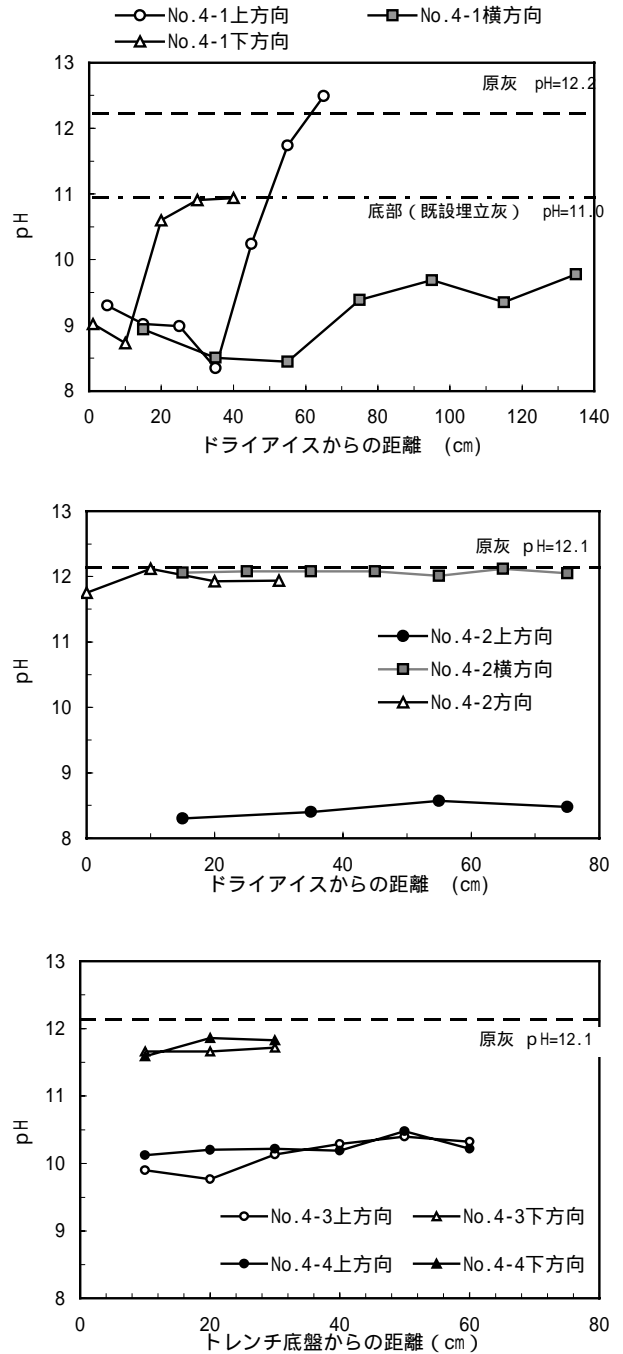


Fig 12 現場試験処理灰のpH分布(7日後)

剛, 環境工学研究論文集, 32, 417 (1995).
 3) 無機マテリアル学会, “セメント・石膏・石灰ハンドブック”, p125 (1995) 技法堂.