

港湾技研資料

TECHNICAL NOTE OF
THE PORT AND HARBOUR RESEARCH INSTITUTE
MINISTRY OF TRANSPORT, JAPAN

No. 432 Sept. 1982

石炭灰溶出液に関する室内実験

莊 司 喜 博
富 樹 浩 一

運輸省港湾技術研究所



目 次

要 旨	3
1. まえがき	3
2. 実験の目的	3
2.1 石炭灰の一般的性質と本研究の背景	3
2.2 実験の構成と目的	7
3. 実験材料	7
3.1 フライアッシュ	7
3.2 ろ材砂	8
3.3 使用水	8
4. 石炭灰溶出液の希釈実験	9
4.1 実験内容	9
4.2 実験結果および考察	9
5. 石炭灰溶出液の放置実験	11
5.1 実験内容	11
5.2 実験結果および考察	11
6. 砂ろ過実験	12
6.1 実験内容	12
6.2 予備実験	14
6.3 実験ケースおよび実験条件	15
6.4 実験結果および考察	16
7. フライアッシュの透水試験	20
7.1 試験内容	20
7.2 試験結果および考察	20
8. まとめ	21
9. あとがき	22
参考文献	22

Laboratory Tests on the Solution Alkalized by Coal Ash

Yoshihiro SHOJI*
Koichi TOGASHI**

Synopsis

In order to examine the influence of coal ash disposed into the sea on the surrounding environments, some fundamental tests on the solution alkalized by coal ash were carried out in the laboratory.

In these tests fly ash was adopted as a representative of coal ash, and the change of pH-value of the solution was investigated under such conditions as diluted by sea water, disposed in air, or filtered through sand. At the same time, the permeability of fly ash was evaluated. The results are as follows;

1. The effect of dilution by sea water on the pH-value has been clarified.
2. Carbon dioxide in air decreases the pH-value. So, this effect must be taken into account in some experiments in laboratory.
3. Filtering through sand decrease the pH-value, though not infinitely.
4. The coefficient of permeability of fly ash has been evaluated, which shows a tendency to decrease with time in sea water.

* Chief of Foundation Laboratory, Soil Division.

** Member of Foundation Laboratory, Soil Division.

石炭灰溶出液に関する室内実験

莊司 喜博*

富樫 浩一**

要　旨

石炭灰を海面埋立処分する場合に発生する、アルカリ性の溶出液に関する影響評価に必要な知見を得るため、フライアッシュの溶出液に関する室内実験を行った。

実験の内容は、溶出液を海水で希釈した場合、放置して空気に接触させた場合、砂ろ過した場合などにおけるpHの変化とフライアッシュの透水係数を把握しようとするものである。その結果、溶出液の海水による希釈効果の特徴と大きさ。空気中の炭酸ガスによるpH低減効果があるため、現地においてその効果が期待できるが、一方では室内実験を行う場合その影響を考える必要があること。砂ろ過によるpH低減効果はあるが、その効果は有限であること。フライアッシュの透水係数のオーダー的数値と海水中に放置しておくと透水係数が変化し、小さくなること。—などがわかった。

1. まえがき

石炭がエネルギー源の大半を占めた時代は昭和30年代半ばまであり、その後は次第に石油にとって代わられた。しかし過去2回にわたる石油危機による石油価格の高騰をへて、今までその利用がみなおされるに至っている。このような背景で、各地において石炭火力発電所の新規立地・増設の動きが具体化してきている。ところで石炭火力発電力の立地上の要件は大量の海外炭を経済的に搬入する輸送システムが可能であること、石油火力に比べてもなお広い施設用地の確保、そして、灰捨て場の確保の3点であり、このような条件を満たしうる場所は、現状国内では臨海部しかないと考えられる。前二者の要件は、具体的には、大型港湾施設の建設および、臨海部における用地造成を行うことにより、満たしうるものであり、その場合の技術的問題は、これまで港湾社会において蓄積された、または、その延長上の技術によって対処できるものであると思われる。最後の灰捨て場の確保は、具体的には、海面埋立処分によるのが現実的な方法である。すなわち、石炭灰という廃棄物の海面埋立処分である。石炭灰を廃棄物としてみた場合、有害物質はほとんど含まない無機物であり、処分するにあたっては問題の少ないものであるが、その溶出液のアルカリ度が高いということから埋立処分地内からの流出水または浸出水のpH値の

問題についての検討が必要となる。ところが、港湾関係の分野での、石炭灰埋立処分に関するこの種の知見の蓄積は極めてとぼしい。そのために、石炭灰の埋立処分に関する未解決問題の抽出とその解決に早急にとりくむことが望まれている。

本文は、このような背景のもとで実施された石炭灰溶出液に関する基礎的な知識を得るためにいくつかの室内実験の結果をとりまとめたものである。

2. 実験の目的

2.1 石炭灰の一般的性質と本研究の背景

(1) 火力発電所の立地と石炭灰の処分

石炭火力発電所が操業している限り、石炭の燃焼に伴って発生する灰、すなわち石炭灰の発生は宿命的なものである。したがって石炭灰の処理が長期的に可能であることが、石炭火力発電所成立の不可欠の要因である。

一般に発電用石炭の灰分含有量は重量比で10～20%であり、消費石炭量に対して、これだけの割合の石炭灰が発生する。火力発電規模と石炭灰発生量の関係の概略を知る意味で、出力100万kWの発電を例にとり試算した結果を表-2.1に示す。一方、文献¹⁾によると、昭和56年3月現在、火力発電所の立地状況は、発電能力でみると、稼動中約530万kW、建設中約300万kWである。また、新規立地や石油から石炭へ転換するものなど今後の

* 土質部 基礎工研究室長

** 土質部 基礎工研究室

表-2.1 石炭灰発生量および処分地面積の試算(出力 100万kW)

石炭消費量	225万tf／年*	石炭混焼率95%で湿炭ベース(湿分7%)の場合
年間発生灰量	36万tf／年 36万m ³ ／年	灰分含有量17%(乾炭ベース)を想定 乾燥単位体積重量1.0tf/m ³ を想定
処分地必要面積	3.6万m ³ ／年 (15年操業で 54万m ³) (30年操業で 108万m ³)	発生石炭灰全量の処分を想定 処分地の平均堆積厚さ10mを想定

註* ; 某発電所立地計算案を参考とした。

計画があるものの合計は出力で約1150万kWとなっている。これらの数字から発生する石炭灰の量の多さと必要処分地面積の広さを知ることができよう。

このように多量に発生する石炭灰の一部は再利用されている。その多くは、石炭灰のなかのフライアッシュをセメント混和材として利用するものであり、昭和53年実績で約41万トンである(昭和54年4月、日本フライアッシュ協会調査による)。その他としては、土壌改良剤、珪酸カリ肥料として少量の利用がある。しかし再利用の総量は石炭灰発生量の4分の1強にすぎない。そして、今後の石炭灰発生量が増大する動向からみて、たとえ再利用技術の開発があったとしても、再利用率が大幅に上がることは期待できないものと思われる。そのため、大量に発生する石炭灰の処理は、大部分が廃棄処分によることになる。

廃棄処方法として考えられるのは、陸上埋立、海上埋立および海洋投棄の3つの方式である。海洋投棄については、石炭灰の物性(本節(2)参照)からみて法的には許容されるものである。しかし現状では海洋投棄されていないし、今後も同様と思われる。埋立方式では、現状は陸上埋立が多い²⁾ものの、今後は海面埋立が圧倒的に増える動向にある。

石炭灰を埋立処分地まで搬入する方法は、乾燥状態でトラックによって運搬する方式と、スラリー状にしてパイプ輸送する方式があるが、現状の海面埋立方式では、海水を用いたスラリー輸送方式が多く、今後も海面埋立の場合はこの方式によるものと思われる。

以上のことから、今後の石炭灰の処方法としては海面埋立処分地に、海水を使用してスラリー輸送するというのが典型的な方法になるものと考えられる。

(2) 石炭灰の一般的性質

石炭灰の性質は、燃焼方式と炭種によって異なる。現在、我国では燃焼方式として、微粉炭燃焼方式が一般

表-2.2 フライアッシュの物理的性質

銘柄	比重	単位体積重量 kgf/m ³	
		つき固め*	軽るもり
A	2.15	1107	914
B	2.24	1132	947
C	2.28	1062	877
D	2.01	1057	882
E	2.34	1122	917
F	2.22	1157	932
G	2.28	1237	1026
H	2.21	1147	947

* : JIS A1104骨材の単位容積重量試験方法による。

的に用いられている。その場合、石炭灰は発生個所によって次の3種類に分類される。

① フライアッシュ；電気集塵装置により捕集されたもので、平均粒径が0.02～0.03mm程度であり、発生量は、重量比で、全石炭灰の75～85%程度である。

② シリンダーアッシュ；節炭器(エコノマイザー)下部にたまるもので、粒径が0.1～1mm程度であり、発生量は、重量比で、全石炭灰の5%程度である。

③ クリンカーアッシュ；ボイラー底部にたまるスラッキング灰をクラッシャーで粗碎したものであり、発生量は、重量比で、全石炭灰の10～20%程度であり、平均粒径0.5～1.0mm程度である。

これらの3種の灰は粒径が異なるものの、化学成分、化学的性質は大きな差がないものである。

フライアッシュには、気泡を内蔵したガラス質の粒子が多量に含まれているため、比重が、通常の土粒子(2.6～2.8)に比較して小さく、単位体積重量も小さい^{3～5)}表-2.2に我国の8か所の発電所で生産されたフライアッシュについての比重および単位体積重量についての試験結果

表-2.3 石炭灰の化学成分

単位: %

銘柄 項目	国内炭		国外炭	
	A	B	A	B
SiO ₂	52.7 ~ 64.5	47.2	52.9 ~ 73.5	63.8 ~ 69.6
Al ₂ O ₃	21.8 ~ 24.2	22.5	15.6 ~ 25.1	25.2 ~ 30.4
Fe ₂ O ₃	4.4 ~ 6.8	6.7	3.0 ~ 10.0	1.0 ~ 1.4
CaO	2.8 ~ 5.6	7.3	1.2 ~ 5.8	0.1
MgO	0.6 ~ 1.2	1.2	1.0 ~ 1.6	0.2
Na ₂ O	1.4 ~ 1.9	1.9	0.5 ~ 1.5	1.3 ~ 1.9
K ₂ O	1.3 ~ 2.1	1.3	0.4 ~ 1.1	0.02 ~ 0.04

分析者: 国内炭～電源開発㈱ Aは5銘柄, Bは1銘柄

国外炭～三井鉱山㈱ (オーストラリア炭)

出典: 海外炭中継供給基地調査報告書(昭和55年10月, 通産省)

表-2.4 石炭灰の溶出試験結果*

(有害物質) 国別銘柄 項目	単位: mg/l		(生活環境項目)		単位: pH値以外mg/l	
	国内炭	国外炭	有害物質に係る判定基準 埋立 海洋投入**	国別銘柄 項目	国内炭	国外炭
アルキル水銀 (R-Hg)	ND	ND	ND ND	pH	12.5	10.6
全水銀 (T-Hg)	ND	ND	<0.005 <0.005	COD	0.7	1.6
カドミウム (Cd)	ND ~ 0.018	ND	<0.3 <0.1	BOD	1.6	—
鉛 (Pb)	ND ~ 0.02	ND	<3 <1	フェノール	ND	ND
有機リン (O-P)	ND	ND	<1 <1	銅	0.18	ND
六価クロム (Cr ⁺⁶)	ND ~ 0.20	ND ~ 0.10	<1.5 <0.5	亜鉛	0.08	ND
ヒ素 (As)	ND ~ 0.012	ND ~ 0.38	<1.5 <0.5	鉄	0.01	0.05
シアソ (CN)	ND ~ 0.01	ND	<1 <1	マンガン	0.02	ND
P C B	ND	ND	<0.003 <0.003	全クロム	ND	0.18
				フッ素	0.11	1.02
						15

* 分析者: 国内炭～㈱中国環境分析センター

国外炭～三井鉱山㈱

出典: 海外炭中継供給基地調査報告書(昭和55年10月, 通産省)

** 船舶から埋立場所に排出する場合を含む

を載せる。⁶⁾これによると、フライアッシュの比重は2.0～2.3、単位体積重量(乾燥)は0.88～1.24tf/cm³の範

囲にある。シリンドーアッシュ、クリンカーアッシュの物理的性質は、炭種や燃焼方式の差によって変動がある

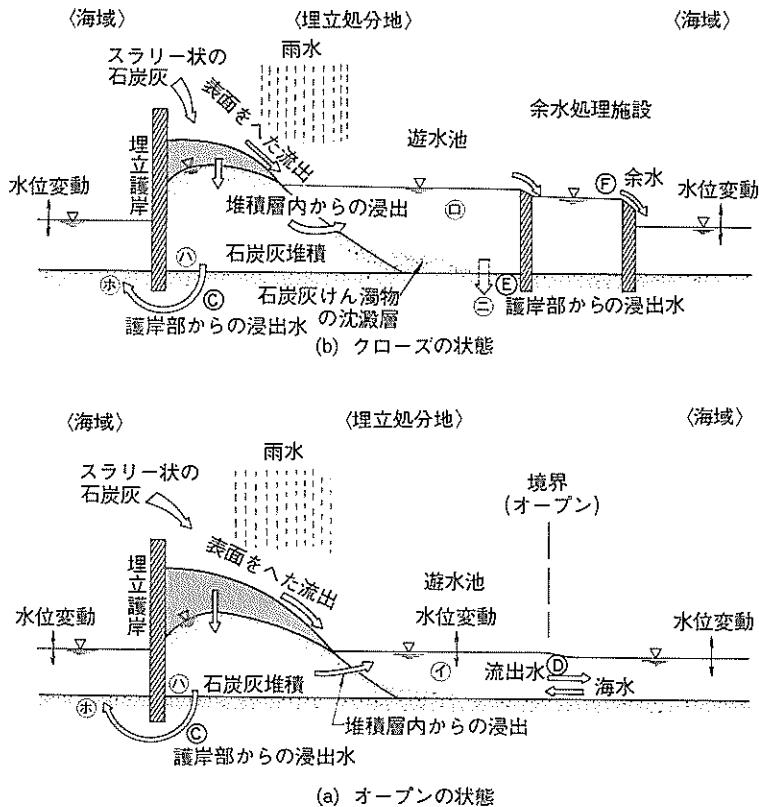


図-2.1 海面埋立処分地からの流出水・浸出水についての概念図

ようである。国内炭の例では、比重がフライアッシュとらず、単位体積重量は、フライアッシュより小さな値を示すものがある。外国炭の例では、比重・単位体積重量とも、フライアッシュより大きいという報告^{7~8)}がある。

石炭灰の化学成分は、石炭の種類によって多少の差があるが、一般的に、50%前後のシリカと20%前後のアルミナが主成分である。その他の成分として鉄分およびカルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含んでいる。化学成分の分析結果は、各種の文献^{9~13)}に紹介されているが、ここでは、一例として表-2.3を載せる。

次に石炭灰の溶出物質についてみる。表-2.4に溶出試験結果の例を載せた。同表の左半分についてみると、有害物質はほとんど検出されないか、微量しか検出されていない結果になっており、有害物質の含有という点では、問題のないことがわかる。また、有害物質以外の生活環境項目については、pH値を除いては、水質汚濁防止法による排水基準と比較してみても、問題となるものはないことがわかる。

(3) 海面埋立処分における石炭灰溶出水の問題

石炭灰を海面埋立処分するにあたって、環境影響の面から他の埋立材料の場合と異なる石炭灰特有の問題は、石炭灰がアルカリ成分を含んでいるということであり、埋立地からの流出水や浸出水のpH値の問題であることが、本節(2)に述べた石炭灰の化学的性質からわかる。そこで、石炭灰の海面埋立処分がおこなわれる場合の、流出水・浸出水に関して、どのような事項が未解決な問題として存在しているか、具体的に海面埋立処分地の状態を想起して、整理してみる。

図-2.1は、海面埋立処分にあたって、埋立地内から海域への流出水、浸出水がどのような経路をへてくるかについて、概念的にまとめたものである。図-2.1(a)は、埋立岸の一部がオープンで、埋立処分地と海域との境界に仕切りがなく、潮の干満に従って下げ潮時には埋立処分地内の水が流出し、上げ潮時には、海域から海水が流入する状態にある。図-2.1(b)は、埋立処分地が全周護岸等で囲われ、処分地内水位が余水処理施設からのオーバーフローによってコントロールされてい

る状態にある。

図-2.1において、埋立処分地から海域への流出水について考えると、⑩の流出水および、⑪の余水の水質が許容されうるものとなるかどうかが検討の対象となる。⑫の流出水の水質は遊水池内の水質⑬と密接な関連がある。⑪の余水は、遊水池内の水質⑭に応じて、必要な余水処理が決定され、実施される。したがって流出水の問題は、遊水池内のpH値の把握の問題に帰着するといえる。遊水池内のpH値は、スラリー中の水分および淡水である雨水が、石炭堆積層の表面をへて流出してくるとき、または堆積層内を浸透してくるときのpH値と浸出量、遊水池内への降雨と海水の流入の程度等々の要因が複雑に影響しあった結果である。したがって、遊水池のpH値を、関係する各種の要因を考慮して推算するということは、極めて困難である。現状では、対象とする埋立処分地と類似の条件にある、実際の処分地における遊水池内のpHの実測値をもとに推測するという方法によるしかないように思われる。当面そのためのデータの蓄積が望まれる。

次に、護岸部から海域への浸出水について考える。これは、護岸部から海域へ浸出するときの浸出水の水質と浸出量が許容されうるものかが検討の対象となる。

浸出量の検討にあたっては、現地盤の透水性と埋立護岸そのものの透水性を知る必要がある。さらに、石炭灰堆積層に接している護岸部からの浸出水⑮の場合は、石炭灰堆積層の透水性を、石炭灰堆積層に接していない背後が水面である護岸部からの浸出水⑯の場合は、石炭灰けん濁物の沈殿層の透水性を知る必要がある。これらのうち、石炭灰堆積層の透水性および石炭灰けん濁物の沈殿層の透水性については、現状では十分な把握がなされていない。

浸出性の水質の検討にあたっては、まず、護岸部に浸入してくる間げき水のpH値の把握が必要である。すなわち、⑮については石炭灰堆積層から浸出してくる間げき水のpH値(⑰)を、また⑯については遊水池内水のpH値(⑱)を把握する必要がある。次に護岸部分を浸透してくる間に生ずるpHの低減現象の有無について把握が必要となる。⑰のpH値については、浸透してきた堆積層の厚さ、淡水である雨水の影響、経時的变化など各種の要因がからんでいることが考えられるが、それらの関数としての⑰のpH値の把握はできていない。また、護岸部分を浸透してくる間に生ずるpH値の低減現象があるとすると、現地盤の土砂や裏込め土砂のpH低減効果などが思われるが、その効果については十分にわかっていない。

以上のことから、課題としてとりあげるべきものとし

て次のものが挙げられる。

- ① 埋立処分地内遊水池のpH値の把握（オープンの状態およびクローズの状態）
- ② 石炭灰堆積層を浸出し、護岸部分に浸入しようとする間げき水のpHの把握
- ③ 護岸部分（現地盤や護岸の裏込めなどをも含めた意味での）を浸透する間に生ずるpHの低減作用の把握
- ④ 石炭灰堆積層（石炭灰けん濁物の沈殿層をふくむ）の透水性の把握

2.2 実験の構成と目的

今回行った実験は、2.1(3)で述べた問題の一部の解決のために行ったものである。各実験と2.1(3)で整理した項目との関係は次のとおり

石炭灰溶出液の希釀実験……第4章

pH値の異なる溶出液を作成し、これを海水で希釀してpHの変化を調べた。——2.1(3)①のオープン状態での埋立地内遊水池のpH値把握に参考となるもので、海水混入効果の程度を調べることを目的とする。またこの結果は護岸からの浸出水が海域の海水で希釀される効果の判断にも資するものとなる。

石炭灰溶出液の放置実験……第5章

海水と淡水を用いてpH値の異なる溶出液を作成し、放置条件を変えてpH値の経時変化を調べた。主として2.1(3)①の埋立地内遊水池のpH値把握のために、遊水池内での滞留時間によるpH値の変化の程度を調べることを目的とする。

砂ろ過実験……第6章

ある海岸砂をろ材に用い、pH値のちがう溶出液を、ろ材砂層厚、流出速度を変えてろ過しpH値の変化を調べた。2.1(3)③の護岸部分を浸透してくる間に生ずるpHの低減作用の把握のための参考となる、現地盤の砂、裏込め砂などによるpH低減効果の有無を調べることを目的とする。

石炭灰の透水実験……第7章

フライアッシュをペースト状にして作成した供試体の透水係数の経時変化を調べた。2.1(3)④の石炭灰堆積層の透水性の把握に資することを目的とする。

3. 実験材料

3.1 フライアッシュ

石炭灰として実験に用いたのは、火力発電の過程で発生する石炭灰のうち、量的に多くを占めるフライアッシュ

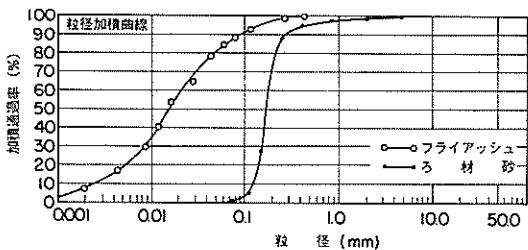


図-3.1 フライアッシュおよびろ材砂の粒径加積曲線

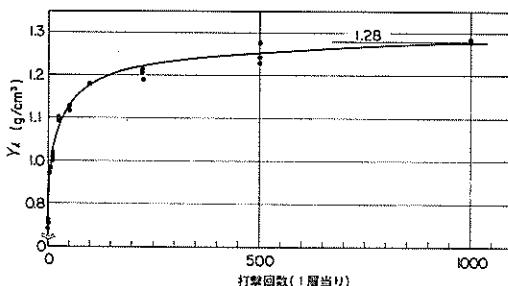


図-3.2 フライアッシュの密度試験結果

表-3.1 実験用材料の基礎分析結果一覧

分析項目 材料	pH		カルシウム (%)*4)	アルミニウム (%)*5)
	I	II 12.4 *2)		
石炭灰		III 9.9 *3)	1.98	13.0
ろ材砂	8.4 *1)		0.96	7.29

*1) JSF T-7-T「土のpH試験法(案)」による。

*2) 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法(環境庁告示第13号、昭和48年)」の第1、第1号にもとづいて(但し試験液の作成は表中による)、作成した溶出液について測定する。

*3)*2)において蒸留水のかわりに海水を用いて作成した溶出液について測定する。

*4) 土壌養分分析法(土壤養分測定法委員会編、養賢堂)の15.2の炭酸ナトリウム溶融法による前処理を行ったのちJIS K-0101-49による。

*5) 土壌養分分析法(土壤養分測定法委員会編、養賢堂)の8.4による前処理を行ったのちJIS K-0101-59による。

である。このフライアッシュの粒度試験結果は図-3.1に示すとおりである。比重は2.245であった。密度試験結果は、図-3.2に示すとおりである。同試験は、土質工学会基準案「砂の最大密度・最小密度試験方法」にもとづいて作成した自動化された最大密度試験装置と最小密度試験装置^{14~15)}を用いて行ったものである。図-3.2の横軸は、試料を10層に分けて詰めるときの一層当たりの打撃回数である。

化学分析を実施した項目と結果は表-3.1に示す。カルシウム、アルミニウムをCaO、Al₂O₃という状態でふくまれているものとして換算すると、それぞれ2.8%，24.5%となり、表-2.3に示した数値と合致したものとなっている。

3.2 ろ材砂

ろ過実験に用いた砂は比重2.72で、図-3.1に示す粒

径分布をもつものである。この砂は、海岸近くの浅海部海底で採取し、湿潤状態のままビニール袋で密封し、こん包、搬入された。底質分析を実施した項目および結果を表-3.1に示す。

3.3 使用水

海水；港湾技術研究所前面で採取したものである。水質分析の結果は表-3.2のとおりである。

淡水；水道水を用いた。水質分析の結果は表-3.2に示してある。表中、淡水Iは希釈実験に用いたものである。淡水IIと淡水IIIは砂ろ過実験に用いたものであり、淡水IIIの方がワットマンGF/Cでろ過したものである。淡水IVは、水道水をイオン交換処理したものであり、放置実験における溶出液作成用溶媒の淡水として用いた。

表-3.2 使用水の水質分析結果一覧

分析項目 使用水の種類		pH	Ca^{2+} (mg/l)	Al^{3+} (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	$\text{Fe}^{2+,3+}$ (mg/l)
海	水	8.2	312	0.023	2390	86.9	0.20
淡	I	7.1	20.4	0.020	33.1	58.9	1.73
	II	6.8	15.6	0.026	—	—	0.69
	III	7.0	15.4	0.020	—	—	0.34
	IV	—	—	—	—	—	—

註) 水質分析法

pH ; JIS K-0102-8 SO_4^{2-} ; JIS K-0101-42
 Ca^{2+} ; JIS K-0101-49 HCO_3^- ; JIS K-0101-25
 Al^{3+} ; JIS K-0101-59 $\text{Fe}^{2+,3+}$; JIS K-0101-60

4. 石炭灰溶出液の希釈実験

4.1 実験内容

(1) 実験概要

表-4.1に示す5種類の石炭灰溶出液を作成し、その溶出液(溶出原液)の一部について化学分析を行った。次に、溶出原液を海水を用いて希釈して、各希釈段階ごとにpHを測定した。

(2) 溶出液作成方法

ケースI～Ⅲについては、フライアッシュを溶出液作成用容器し容量約15lのポリバケツに投入し、これに溶媒を液面がフライアッシュの表面を越えない範囲で表面近くになる注ぎこみ(約1.5lを要した)、16時間密封放置したのち吸引ろ過装置を用いて溶出液を分離してた。ケースIV、Vについては、溶出液が目標のpH値となるように混合し、同様の方法で溶出液を作成した。

(3) 予備実験

表-4.1 石炭灰溶出液(溶出原液)の種類

ケース	溶媒	目標とするpH値	呼称
I	淡水		淡水溶液
II	50%海水	作成しうる最高値	50%海水溶液
III	海水		海水溶液
IV	海水	pH 11	海水溶液(A)
V	海水	pH 10	海水溶液(B)

表-4.2 予備実験結果(放置時間による溶出液のpH値の変化)

放置時間(分)	0	10	60	120	240	420
pH	12.5	12.6	12.6	12.7	12.8	12.9

ケースI～IVの溶出液は作成しうる最高のpH値のものを得ようとしたものである。しかし、溶媒と石炭灰を混合した後どの程度の放置時間をとれば、一定のpH値に達するのか不明であった。そのため、予備実験をおこなった。

すなわち、1lのポリバケツにフライアッシュ800kgfを投入し、これに溶媒として淡水300mlを注入(淡水の液面は本実験のケースI～Ⅲと同様に、フライアッシュの表面に出ない状態)し、所定の放置時間後に吸引ろ過装置で溶出液を分離抽出しpH値を測定した。その結果は表-4.2のとおり。この結果からみると放置時間によるpHの変化は少なく放置時間0においても最高値に近い値を示しており、240分(4時間)程度おけばほぼ最高値に達するものと判断してよいと思われる(16時間放置して得られた本実験のケースIの溶出原液のpH値が12.8であったことからも裏づけられる)。この結果から本実験では、実験の段取りのつごうのことを考えて16時間放置することとした。

4.2 実験結果および考察

各溶出原液および海水で希釈したときのpHの測定結果は、表-4.3である。これを図にしたのが図-4.1である。

淡水溶液、50%海水溶液および海水溶液について溶出

表-4.3 希釈実験pH測定結果(海水による希釈効果)

溶液の種類		1 (溶出原液)	1.5	2	5	10	50	100	1000
pH									
pH	淡水溶液	12.8	—	10.7	10.3	10.3	9.2	8.8	8.3
	50%海水溶液	12.7	—	10.6	10.3	10.3	9.2	8.8	8.2
	海水溶液	12.6	—	10.6	10.4	10.2	9.1	8.8	8.2
	海水溶液(A)	10.9	9.9	9.1	8.6	8.4	8.2	8.2	8.2
	海水溶液(B)	10.0	9.1	8.8	8.5	8.3	8.2	8.2	8.2

表-4.4 希釈実験溶出原液の水質分析結果

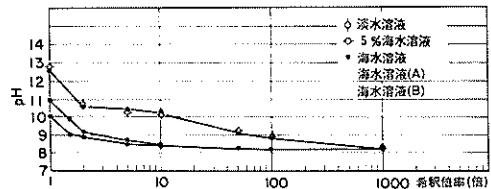


図-4.1 pHと希釈倍率の関係(海水による希釈)

分析項目		Ca ²⁺ (mg/l)	Al ³⁺ (mg/l)
溶液の種類			
海水溶液		1160	0.802
50%海水溶液		1820	0.672
海水溶液		2200	0.949

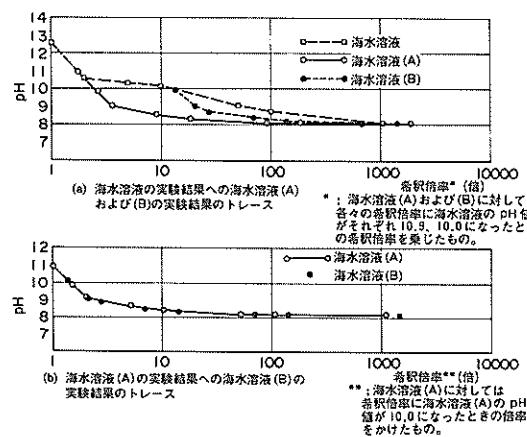


図-4.2 希釈効果の比較

原液の水質を比較すると、表-4.4に示すようにカルシウム、アルミニウムの分析結果が若干異なっている。しかし、溶出原液のpH値はほとんど差がなく、12.6～12.8と13を若干下まわる値を示し、かつ、希釈によるpHの低下傾向は同一とみなせるものである。また、すべてのケースで希釈によるpH低下は希釈倍率の小さい初期において著しいことがわかる。かりに、pH 9を希釈の目標pH値とすると、初期pH値が13程度の場合は、50倍、初期pH値が11程度で2倍、初期pH値が10程度で1.5倍といふ

希釈を行えばよいという結果である。

海水で希釈した場合のpH値の変化と、淡水でのそれとのちがいについて考えてみる。一般に、淡水といつてもその含有するイオン等の種類、量などが多様であるはずで、その違いによって希釈効果が異なってくるはずである。そのため、ここでは、理想的な純水で希釈した場合を考えることにする。

今、水溶液中の水素イオン濃度を $[H^+](mol/l)$ 、水酸イオン濃度を $[OH^-](mol/l)$ とすると

$$[H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} (mol/l)^2 \text{ at } 25^\circ C$$

$$pH = -\log [H^+] = 14 + \log [OH^-]$$

の関係がある。希釈まえと、 10^n 倍希釈したときの値を、それぞれ、サフィックスA、Bをつけてあらわすことすると、純水はpH 7であるので

$$[OH^-]_B = \frac{[OH^-]_A + 10^{-n} \times (10^n - 1)}{10^n}$$

pH値が13.0～10.0の範囲のとき $[OH^-]_A$ は $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4} (mol/l)$ であるので、 $n < 3$ では分子の第2項は第1項と比較して微小とみなせるので、

$$[OH^-]_B = [OH^-]_A / 10^n$$

$$pH_B = 14 + \log [OH^-]_B = 14 - \log [OH^-]_A - n$$

$$= pH_A - n$$

すなわち、10倍希釈するごとにpH値が1低下するということになる。このように、純水での希釈に比較して、海水で希釈した場合のpHの変化が著しいことがあらためてわかる。これは、海水自体に含まれるイオンの働きにより、アルカリ性、または酸性溶液を混入しても海水自体のpH値を変えにくいという性質、いいかえれば、海水に混入したものを単なる希釈によるpH値の変化以上に海水のpH値に近づけようとする性質を有しているためである。これは、海水の緩衝効果と一般にいわれているものである。

図-4.2(a)は、海水溶液(初期pH値12.6)の希釈に伴うpH変化の曲線と同曲線上の海水溶液(A)および(B)の初期pH値と一致する点に、海水溶液(A)および(B)の希釈に伴うpH変化の曲線の原点をそれぞれシフトして重ねたものである。図-4.2(b)は同様の方法で、海水溶液(A)の希釈に伴うpH変化の曲線と海水溶液(B)の希釈に伴うpH変化の曲線を重ねたものである。

図-4.2(a)によると、13弱程度の高い初期pH値の溶出原液を海水で希釈して得られたあるpH値の溶液と、それと同一のpH値の溶出原液とでは、希釈効果がちがっていることがわかる。

これに対して図-4.2(b)によれば、海水溶液(B)は海水溶液(A)の曲線とほとんど一致しており、初期pH値が11~10の溶出液では初期pH値のちがいによらず、あるpH値の溶液の希釈によるpH低減効果は同一であるという結果となっている。数少ない実験結果であるので断言することはできないが、上述の傾向が一般的なものとすると、石炭灰溶出液の海水による希釈効果を考えるときには、対象となる溶液のpH値のみでなく、そのpH値に到った履歴をも考慮する必要のあることを示唆するものと考えられる。

5. 石炭灰溶出液の放置実験

5.1 実験内容

ろ過海水および淡水(イオン交換水)に目標pH値となるよう適量のフライアッシュを混合かく拌し、溶出液を作成し、後述する形態でコンクリート養生用保温室(室温24°C)内に放置しておき、pHの経時変化を測定した。実験のケースおよび実験の条件を表-5.1にまとめている。

ふたありという放置条件のものは、広口瓶(容量1100cm³)に溶出液をろ過したものを瓶内部にほとんど空気が残らない状態(実際には2~3mm程度の空気は存在)になるように注入し、ふたをして放置した。開放という放置条件のものは、500cm³ビーカー(口径18.4cm)に、実験条件に合わせてろ過またはろ過しない溶液を500cm³注入し、ふたをせず空気に接したままの状態で放置した。

放置期間中、開放状態の試料は水分が蒸発して減少する、そのため、蒸発分に相当する淡水(イオン交換水)を補給した。ふたありの条件のものは、70日以上経過したのちも水分の減少は肉眼でみとめられるほどにはなかった。

5.2 実験結果および考察

pHの経時変化を図-5.1~5.3にまとめた。まず、図-5.1はろ過溶液で開放の場合をまとめたものであるが、これから経過日数約10日間でpHが急激に低下している。そしてその後はほぼ一定になり、海水溶液・淡水溶液ともpH8程度におちついている。海水溶液と淡水溶液では淡水溶液のほうが、初期のpH低下が早く生じている。

図-5.2は非ろ過溶液で開放の場合であるが、ろ過溶

表-5.1 石炭灰溶出液放置実験ケース一覧

ケース名	放置条件	溶液のろ過 非ろ過の別	溶媒の種類	溶液の設定 目標pH値	溶液の初期 測定pH値
閉 海 10.0	ふたあり	ろ過	海水	10.0	9.8
閉 海 9.5		ろ過	海水	9.5	9.3
閉 淡 11.0		ろ過	淡水	11.0	11.0
閉 淡 10.0		ろ過	淡水	10.0	10.2
開 海 10.0	開 放	ろ過	海水	10.0	9.8
開 海 9.5		ろ過	海水	9.5	9.5
開 淡 11.0		ろ過	淡水	11.0	11.0
開 淡 10.0		ろ過	淡水	10.0	10.0
開非海 10.0	開 放	非ろ過	海水	10.0	10.1
開非淡 11.0		非ろ過	淡水	11.0	11.1

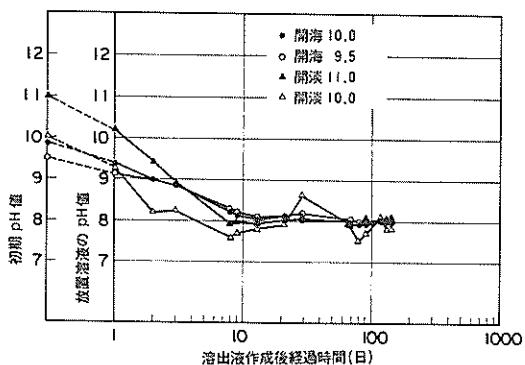


図-5.1 フライアッシュ溶出液のpH値経時変化
(ろ過溶液で開放の場合)

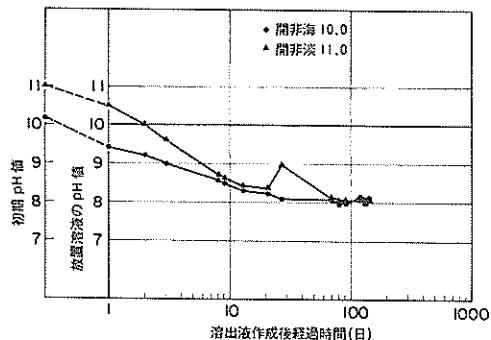


図-5.2 フライアッシュ溶出液のpH値経時変化
(非ろ過溶液で開放の場合)

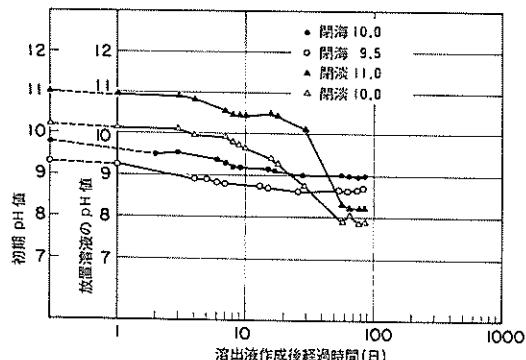


図-5.3 フライアッシュ溶出液のpH値経時変化
(ろ過溶液でふたありの場合)

液で開放の場合と比較すると、海水溶液の場合、pHの低下がいくぶんおそいが、淡水溶液の場合はほとんど変わらないという傾向がみられる。

図-5.3にまとめたふたありの場合についてみると、

開放の場合と比較して、pHの低下がずっとおそくなっている。そして、ろ過海水の場合は特にゆるやかな変化になっている。また、最終のpH値は、淡水溶液のものが開放とほぼ同じ程度まで下がるのでに対して、海水溶液のほうは初期pH 9.8 のものが9.0、初期pH 9.3 のものが8.6と相当高いところにとどまっている。

以上のような実験結果にみられるpH値の低下の原因は、空気中の炭酸ガスが溶液にとけこむことによるものと考えられる。(ふたありの放置条件下でも完全な密閉状態とはいえないのに空気の出入りはあると考えられる。)

今回の実験における放置条件が、現地の条件、たとえば遊水池における状態とどう対応するかは明らかにできないので、現地における空気中の炭酸ガスによるpHの低減効果を定量的に議論できる資料とはならない。しかし、広口瓶にふたをした状態のように空気との接触がかなりおさえられている場合でもpHの低減効果がみられることが、そして、pHの高い溶液ほどpHの変化が大きいことを考えると、現地でのpH低減効果を期待できるものと思われる。しかし、一方、石炭灰溶出液に関する室内実験等においては、空気中の炭酸ガスが実験結果に及ぼす影響に、十分注意を払わないと、誤った結論を出す危険性があることを示すものもある。

6. 砂ろ過実験

6.1 実験内容

(1) 実験の概要

実験の概念図を図-6.1に示す。アクリル製のろ過筒にろ材砂を詰め、そのろ過筒に一定のpH値の実験溶液を、一定の水頭のもとで自然流下によって連続的に流入させ、ろ過筒から流出するろ過溶液を所定の時間間隔で採水し、流出量と流出水の水質を測定するものである。このような実験を、試験水の種類、実験用溶液のpH値、ろ材砂の厚さ、水頭などを変えて行った。

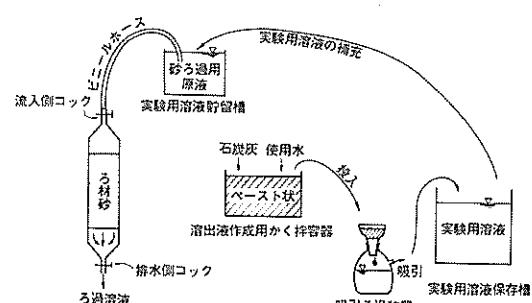


図-6.1 砂ろ過実験概念図

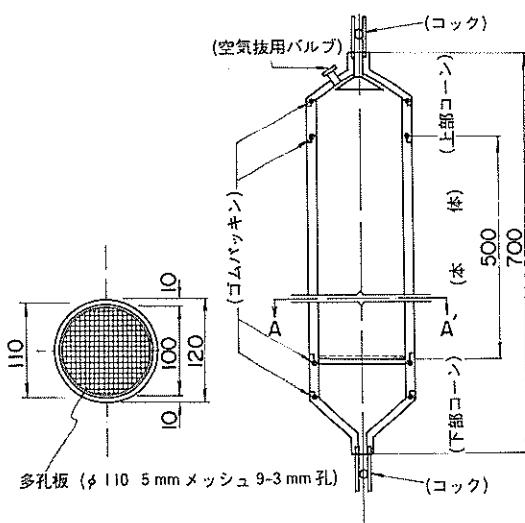


図-6.2 アクリル製ろ過筒(断面図), 単位 mm

(2) 実験用溶液の作成方法と管理

実験用溶液の作成は、まずフライアッシュと使用水を目標とする pH 値の実験用溶液を得るために、適量ずつ、かく拌用容器(容量 30 l のポリバケツ)に投入し、木製の棒でかく拌混合する。この混合物はペースト状であり、高 pH 値を得るための配合の場合には、含水率の低いモルタル状のものとなる。次に、このペースト状の混合物から、吸引ろ過装置により、ワットマン GF/C でろ過したろ過液を採取する。これが実験用溶液であり、実験用溶液保存槽(容量 30 l のポリバケツ)にためて、必要に応じて pH 値の調整を行った。pH 値の調整方法は、後述する実験ケース S-10-II の場合を除き次の方法をとった。すなわち、フライアッシュと使用水の混合比を適宜に変えて pH 値が高い、または低い溶液を上述と同じ方法でつくり、それを実験用溶液保存槽に適量混入・かく拌して pH 値を調整する方法であり、使用水または、フライアッシュのみを直接実験用溶液保存槽に混入する方法はとらないこととした。ただし、実験ケース S-10-II のみはこの方法によらず、目標 pH 値より高かった実験用溶液にろ過海水を直接混入して pH 値の調整を行った。実際には、あらかじめフライアッシュと試験水の混合比を何度も変えて実験用溶液の作成を試みて、本実験に入っているので、pH 値の調整を必要とするとはすぐなかった。以上のような実験用溶液の作成方法により、結果的に実験用溶液の pH 値は、目標とする pH 値の ± 0.1 以下の変動内におさめることができた。

上述のように作成、管理された実験用溶液を実験用溶液貯留槽(容量 30 l のポリバケツ)に移し、これから、ろ過筒中にビニールホースにより自然流下させた。ここでは、実験用溶液貯留槽内の溶液を砂ろ過用原液と称している。実験中の砂ろ過用原液の流出による減少分は、実験用溶液保存槽から、ポリバケツでくみあげて、補充するという断続的方法である。実験用溶液貯留槽の水位変動は 10 cm 以下におさえるという目標で行い、おおむね目標を達している。

(3) 砂詰め方法およびろ過筒の処理

砂ろ過実験に用いたろ過筒は、図-6.2 に示す内径 100 mm 長さ 500 mm のアクリル製の円筒に、アクリル製で、出入側コックと空気抜き用のコックの取付けた上部コーンと、排水側コックの取付けた下部コーンを、ねじこみで取付けできるようになっている。下部コーンとの接合箇所には、多孔板が取り付けるようになっており、この多孔板の上面に黄銅網やガラスクロスのフィルターをセットできるようになっている。

このろ過筒にろ材砂を詰める手順は次のように行った。まず、ろ過筒の上部コーンをはずした状態で、排水側コックを閉じて、空気室を海水で満たし、水面がフィルター(多孔板)面を若干越える程度にしておく。次に、多孔板上にろ材砂の漏れを防ぐため、2 枚の黄銅網ふるい(0.105 mm と 0.25 mm のもの)とガラスクロスを敷いたのち、砂を 1 にぎりずつかんで円筒の口から自然落下状態で投入し、砂が 5 cm 詰まるごとに木製の棒(直径 2.5 cm、長さ 20 cm、重量 50 gf)で 25 回ずつ突いた。ただし、砂層厚 12.5 cm の実験ケースの場合は最後の砂層厚は 2.5 cm とした。この砂詰めの間、砂が飽和状態になるように配慮し、必要な場合、海水を加えて、常に水面が砂面よりも若干上まわるように保っていた。また、投入した砂の量を把握するために、投入砂の重量と砂の含水比の測定を行った。

砂詰め終了後、上部コーンを取りつけ、実験用溶液貯留槽からろ過用原液を流入させ、上室内にみたすとともに、上室内の空気を排除した。これが実験の初期状態で、初期状態に達したのちすみやかに実験を開始した。

(4) 測定項目と測定方法

a) 砂ろ過用原液の初期採水および水質分析

実験開始直前に砂ろ過用原液を採水し、水質分析を行った。水質分析項目は pH、カルシウム、アルミニウムである。

b) ろ過溶液の採水および水質分析

所定の採水時刻に 500 ml または 1 l のメスリンダーで採水し、採水量と採水時間を計測し、流出量を測定し

表-6.1 砂ろ過予備実験ケース一覧

項目 ケース名	実験溶液	砂層厚	水頭差	測定項目
予備実験 I	非ろ過水道水 *1)			採水量
" II	ろ過水道水 *2)	25 cm	265 cm	採水量, pH値 (ろ過原液とろ過溶液)
" III	ろ過海水 *3)			採水量, pH値 (ろ過原液とろ過溶液) Ca^{+2} および Al^{+3} (ろ過原液 1 検体, ろ過溶液 2 検体)

註 *1) は表-3.3 の淡水 II

*2) は表-3.3 の " III

*3) は表-3.3 の海水をワットマン GF/C でろ過したもの

た。また、採水の水質分析を行った。水質分析は、pH 値はすべての採水について、カルシウムとアルミニウムは 1 ケースにつき 2 検体程度（ケースにより検体数のより多いもの、測定しなかったものもある。）行った。

c) 砂ろ過中の砂ろ過用原液の水質分析と水位測定
砂ろ過中に砂ろ過用原液の水位を測定するとともに、流出による減少分の補充を行ったが、そのたびごとに砂ろ過用原液を採水して pH を測定した。

d) 水質の分析方法

水質の分析方法は、表-3.2 の註に示した方法と同一である。

6.2 予備実験

(1) 実験ケースおよび実験条件

石炭灰溶出液を用いる本実験に先だち、実験用溶液作成用の使用水を用いて砂ろ過実験を行った。実験条件と測定項目を表-6.1 に示すが、実験の方法は 6.1 で述べた本実験と基本的に同じ方法である。

(2) 実験結果

予備実験 I は本実験の採水時間その他の実施細目を決定する目的で行ったもので、ろ過しない水道水を用いて行った実験である。その結果である平均流量の時間的変化を図-6.3 に示す。図中の T のしるしは、ろ材砂面以下に含まれる水の総量相当の流出量があった時間を示す。したがって、T のしるし以降は砂ろ過用原液がろ過されて流出してきたものとみなしてよいものと考えられる。（図-6.4～6.16 中の T のしるしも同様）。図-6.3 をみるとわかるようにこの実験では何らかの原因による目詰まりにより流出量の低下が激しかったため、本実験の採水時間を決めるのに参考とならなかった。目詰まりの原因の 1 つに考えられる水道水中の固形物の存在という要因を除くため、ワットマン GF/C でろ過した水道水を砂ろ過用実験溶液にして予備実験 II を行った。その結果を図-

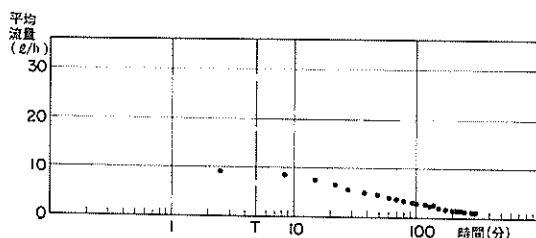


図-6.3 平均流量の経時変化—予備実験 I
(使用水；非ろ過水道水、ヘッド差；265cm)

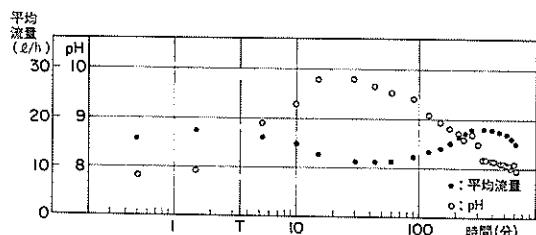


図-6.4 pH および平均流量の経時変化—予備実験 II
(使用水；ろ過水道水、ヘッド差；265 cm,
砂ろ過用原液の pH；7.1～7.6)

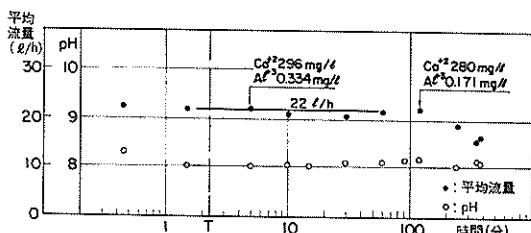


図-6.5 pH および平均流量の経時変化—予備実験 III
(使用水；ろ過海水、ヘッド差；265 cm)
(砂ろ過用原液の水質-pH；8.1～8.2, 初期
採水の Ca^{+2} は 296 mg/l, Al^{+3} は 0.102 mg
/l)

6.4に示すが、これによるろ過溶液のpH値は砂ろ過用原液のpH値(7.1~7.6)より高い値を示しており、最大9.8にまで上昇し、その後低下して8.1程度におちつく。また平均流出量はpH値が上昇する過程で低下し、pH値が低下する過程で上昇するというpH値の変化と関連した動きを示している。

次に、ろ過海水を砂ろ過用実験溶液とする予備実験Ⅲを実施した。その結果は、図-6.5に示すとおりである。すなわち、ろ過海水は、砂ろ過によってpH値の変化を示さないし、平均流量は、実験開始後300分以降に低下しているが、それ以前では大きな変動がみられないことがわかった。

以上の予備実験結果をもとに、本実験の水頭差、ろ材砂層厚、採水時間などの決定を行った。

ところで、予備実験ⅡにみられたpH値と、平均流量の変動という思いがけない現象について考えてみる。この原因として思いつくのは、まず水道水に原因となる物質が混入していたのではないかということである。今回使用した水道は極めて古く、使用頻度も多くないのである。その可能性があると思われる。次に、ろ材砂中の物質に原因があって、今回の使用水ではなくとも淡水を砂ろ過すれば、必ず生ずるということが考えられる。

たとえば、かりに少量の酸化カルシウム(CaO)が砂に混入していたとする。酸化カルシウムは砂層中に流れてきた淡水によって水酸化カルシウムとなり、pH値の高い状態となる。するとろ材砂中に含まれるアルミニウムやマグネシウムなどが反応して水酸化物をつくる。水酸化物は若干は水に溶融するので溶解した水酸イオンが流出すると、ろ過溶液のpH値が上がる。一方、水酸化物の沈殿は砂の透水性を低下させ、流出量は減少する。しかし、酸化カルシウムの量がわずかであるので、このような反応は長くおきないので、時間がたち沈殿物が流出してしまえば、透水性も回復し pH 値ももとにもどる。というように現象を説明することが可能である。このような現象を説明できる物質はCaOだけでなく他にもあるものと思われる。いずれが原因か、または、他に原因があるのか、実際のところはわからない。

6.3 実験ケースおよび実験条件

実際ケースは全部で11ケースである(表-6.2参照)。そのうち使用水がろ過水道水のものは2ケース、使用水がろ過海水のものは8ケースである。後者のうち、ろ材砂の層厚が25cmで砂ろ過用原液の設定pH値を変えたものは5ケースある。ただしこのうちケースS-10-IIは、本章6.2(2)で述べたように砂ろ過用原液のpH値を

表-6.2 砂ろ過実験ケース一覧

項目 ケース名	実験の条件			砂詰め結果			ろ過溶液の 最大pH値	実測の平均流量から 逆算した透水係数 (cm/s)	*4) 実測平均流 量 (l/h)
	使 用 水	砂ろ過 用原液の 設定pH 値	砂 層 厚 (cm)	水 頭 差 (cm)	砂詰めしたろ過 砂の乾燥重量 (kgf)	中詰砂乾燥単体 重量 (tf/m ³)			
F-9.0	ろ過水道水 ^{*1)}	9		265	2.721	1.386	1277	9.7	4.5~3.5×10 ⁻³
F-12.5		12.5		265	2.599	1.324	1393	12.3	4.5~3.0×10 ⁻³
S-9.5	ろ過海水 ^{*2)}	9.5	25	265	2.416	1.230	1314	9.4	6.0~7.0×10 ⁻³
S-10-I				265	2.324	1.184	1366	9.6	7.0~8.5×10 ⁻³
S-10-II ^{*3)}	ろ過海水	10.0		265	2.098	1.069	1334	8.8	0.5~4.5×10 ⁻³
S-10-III				265	2.431	1.238	1351	9.8	6.0~7.5×10 ⁻³
S-9.1-h		9.1		180	1.281	1.305	874	9.1	5.0~5.5×10 ⁻³
S-9.5-h		9.5		180	1.260	1.283	890	9.3	5.0~5.5×10 ⁻³
S-10-h-I			12.5	130~180 →165	1.199	1.221	893	9.5	4.5~5.0×10 ⁻³
S-10-h-II		10		135	1.266	1.290	954	9.4	3.5~4.5×10 ⁻³
S-10-h-s				68	1.325	1.350	915	9.4	2.5~3.0×10 ⁻³

注 *1) ; 表3-3の淡水IV

*2) ; 表3-3の海水をワットマンGF/Cでろ過したもの

*3) ; 砂ろ過用原液のpH調整にあたりろ過海水を直接混入したケース

*4) ; 実験中pH値の変化の大きい間における平均的流量であり、この間で流出量の変化の大きいものについては記載していない。

調整するのに実験用溶液にろ過海水を直接混入したケースであり、溶液中に白色の固形浮遊物が混入していることが目視で確認されている。そのため砂ろ過実験中、ろ材砂表面に沈殿物がたまり、その結果、流出量の低下が著しかったものである。あの5ケースはろ材砂の層厚が12.5 cm のものであり、表中の S-9.1-h ~ S-10.0-h-I の3ケースはろ過速度を同程度に調整し、砂ろ過用原液の設定値を変えたものである。ケース S-10-h-II と S-10-h-s は、ろ過速度のちがいをみるために行った実験ケースである。

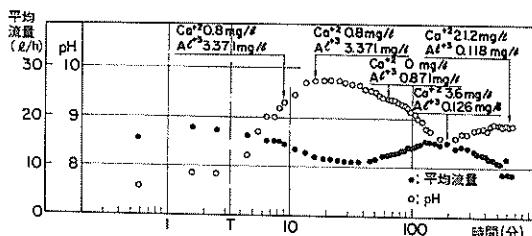


図-6.6 pH および平均流量の経時変化—ケースF-9.0
(砂ろ過用原液の水質-pH; 9.0 ~ 9.1, 初期採水の Ca^{+2} は 21.1 mg/l , Al^{+3} は 0.109 mg/l)

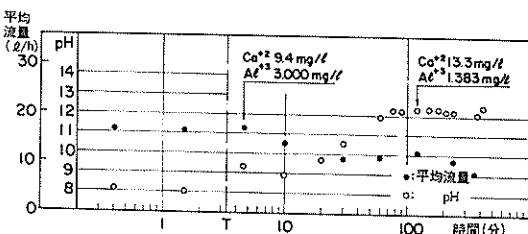


図-6.7 pH および平均流量の経時変化—ケースF-12.5
(砂ろ過用原液の水質-pH; 12.3 ~ 12.5, 初期採水の Ca^{+2} は 536 mg/l , Al^{+3} は 1.663 mg/l)

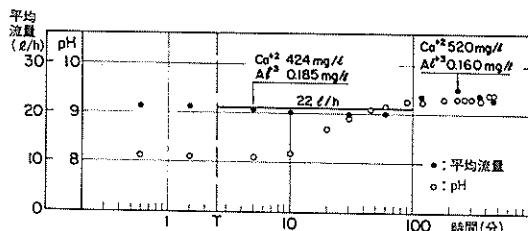


図-6.8 pH および平均流量の経時変化—ケースS-9.5
(砂ろ過用原液の水質-pH; 9.4 ~ 9.6, 初期採水の Ca^{+2} は 528 mg/l , Al^{+3} は 0.192 mg/l)

6.4 実験結果および考察

(1) 実験結果

実験ケースごとにろ過溶液の pH および平均流量の時間変化について、図-6.6 ~ 6.16 にまとめた。また同図中には、カルシウムとアルミニウムについての水質分析結果についても記入してある。また、表-5.2 には、以下の項目をまとめてある。砂詰め結果についてのデータ、ろ過溶液の最大 pH 値、実測の平均流量と水頭差をもとにダルシー則によって逆算した透水係数、および図-6.6 ~ 6.16 にみられる pH 値の変化のはげしい範囲における平均的流量（実測平均流量と称する）などである。なお、実測平均流量は、流出量の変化が著しいものについては記載していない。

はじめに、使用水としてろ過水道水を用いたケースについてみる。ケース F-9.0 の pH と平均流量の時間変化をみると（図-6.6 参照）、図-6.3 の予備実験 II と同じ傾向で、pH の最大値も同じ 9.8 を示している。ちがっているのは pH が最大値をすぎて 8.6 程度におちたあとで予備実験 II では砂ろ過用原液の pH 値に近づいてさらに低下するのに対して、ケース F-9.0 では 9.0 に近づいて上昇していくところだけである。ケース F-12.5 は平均流量の変化についてみれば、予備実験 II、ケース F-9.0 と同様の変動傾向を示すものの、pH 値のほうは、増減する傾向はみられず、砂ろ過用原液の pH に近づいて増加している（図-6.7 参照）。

次に使用水としてろ過海水を用いたケースについて述べる。まず、ケース S-10.0-II については 6.3 でも言及したように、砂ろ過用原液の pH 値の調整方法が他のケースとちがっており、そのため平均流量が目詰まりによって、時間とともに大きく減少する傾向を示している。また pH 値の変化は、だいぶ增加していく傾向は他のケースと同様であるが、平均流量が小さかったために、砂ろ過用原液の pH 値に近づくようなところまで達しない範囲でしか、データの取得ができなかった。他のケースについては、平均流量の変化の面でみると、実験の終了近くになって流量が低下する傾向はみられるものの、それ以前では大きな流量の変動はないといえよう。そして、pH 値が大きく変化する範囲ではほぼ一定とみなせる程度である（この領域については各図中に破線で記入しており、その範囲の平均的な流量は、同図中および表-6.2 に記載してある）。

pH の変化の傾向は、初期においては各ケースとも、海水の pH 値に近い 8.0 を若干上まる程度の値を示している。砂詰め終了時におけるろ過筒内の総水量に相当ろ過溶液が流出した以降（各図中の T 印以降）、除々に pH 値

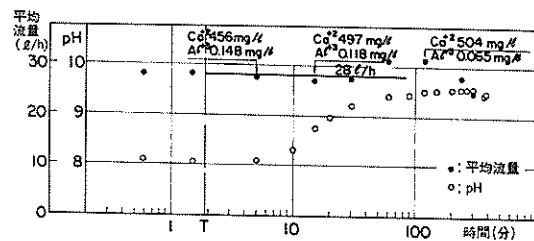


図-6.9 pHおよび平均流量の経時変化—ケースS-10.0
- I (砂ろ過用原液の水質-pH; 10.0～10.1,
初期採水のCa²⁺は584 mg/l, Al³⁺は0.315
mg/l)

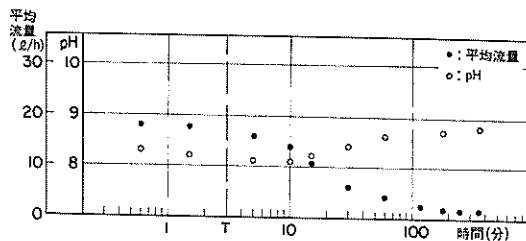


図-6.10 pHおよび平均水量の経時変化—ケースS-10.0
- II (砂ろ過用原液の水質-pH; 9.9～10.0)

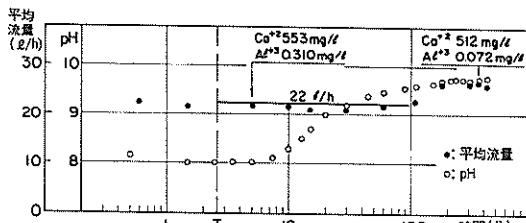


図-6.11 pHおよび平均水量の経時変化—ケースS-10.0
- III (砂ろ過用原液の水質-pH; 10.0～10.1,
初期採水のCa²⁺は821 mg/l, Al³⁺は0.267 mg/
l)

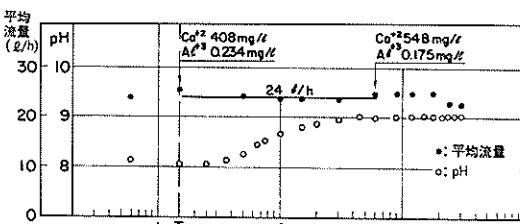


図-6.12 pHおよび平均流量の経時変化—ケースS-9.1
- h (砂ろ過用原液の水質-pH; 9.1, 初期採水
のCa²⁺は456 mg/l, Al³⁺は0.114 mg/l)

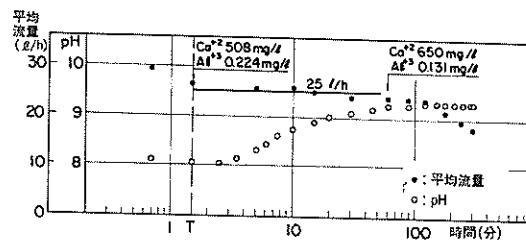


図-6.13 pHおよび平均流量の経時変化—ケースS-9.5-
h (砂ろ過用原液の水質-pH; 9.4～9.5, 初
期採水のCa²⁺は700 mg/l, Al³⁺は0.145 mg/
l)

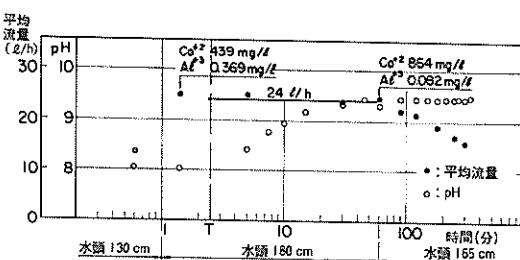


図-6.14 pHおよび平均流量の経時変化—ケースS-10.0
- h - I (砂ろ過用原液の水質-pH; 9.9～
10.0, 初期採水のCa²⁺は712 mg/l, Al³⁺は
0.139 mg/l)

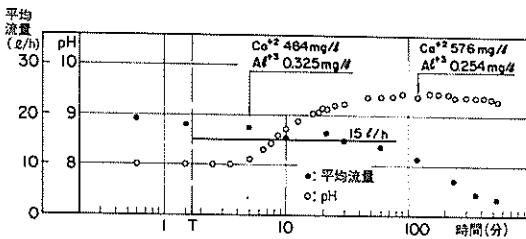


図-6.15 pHおよび平均流量の経時変化—ケースS-10.0
- h - II (砂ろ過用原液の水質-pH; 9.9～
10.0, 初期採水のCa²⁺は683 mg/l, Al³⁺は
0.195 mg/l)

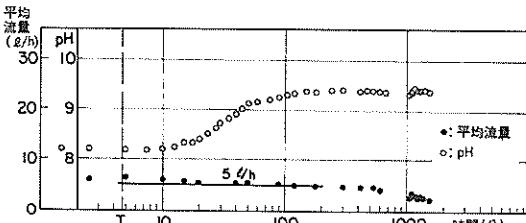


図-6.16 pHおよび平均流量の経時変化—ケースS-10.0
- h - s (砂ろ過用原液の水質-pH; 9.9～
10.0)

が上昇して砂ろ過用原液の pH 値に近づき、砂ろ過用原液の pH 値より若干低い値でおちついている。おちついたときの pH 値と砂ろ過用原液の差は、設定 pH 値 9.1 (ケース S-9.1-h) ではほとんど 0 であるのに、設定 pH 値 9.5 (ケース S-9.5, S-9.5-h) で 0.1 ~ 0.2、設定 pH 値 10.0 (ケース S-10-I と II, ケース S-10-h-I と II, ケース S-10-h-s) では 0.2 ~ 0.6 となっており、設定 pH 値が高いほど、差が大きい傾向を示す。

次に、ろ過溶液中の金属に着目する。まず、アルミニウムについてみると、ケース S-10-I を除いて、ろ過開始後早い時期に、初期採水より多くなる。そして、時間がたつと、しだいに少なくなり、初期採水に近づく傾向がみられる。一方、カルシウムについては、使用水が水道水のケース F-9.0 と F-12.5 の場合、使用水が海水のケースに比較してろ過溶液のカルシウムが初期採水に比べて非常に少なくなる特徴がある。そして、時間経過とともにその量が増加する傾向がみられる。使用水が海水のケースでは、水道水の場合ほど極端ではないが、ろ過によりカルシウムの量が減少し、しだいに回復していく傾向は同じである。以上のことから、砂ろ過によりろ材砂中で起こる何らかの化学反応の結果、ろ過溶液中のカルシウムが減少し、アルミニウムが増加することが推察される。

(2) 考察

はじめに、使用水としてろ過水道水を用いた実験結果について言及する。ケース F-9.0 では、予備実験 II と同様にろ過溶液の pH 値が砂ろ過用原液の pH 値より高くなるという現象がみられた。この原因としては、本章の 6.2 (2) で述べたと同様に、ろ材砂中に、たとえば CaO のような物質が含まれていること、あるいは使用水中に原因となる何らかの含有物があることなどが考えられるがはっきりしない。

ケース F-12.5 の結果では、初期に pH の低いろ過溶液が流出しているが、その値は 9 以下にならない。ケース F-12.5 の実験結果は、予備実験 II およびケース F-9.0 における現象を含んだ結果であると思われる。

今回行った少ない実験ケースおよび砂ろ過用原液とろ過溶液についての少ない水質分析項目と検体数では、この原因を明らかにすることは困難である。また、今回の実験結果だけで淡水による砂ろ過効果を評価することも適切ではない。したがって、淡水による溶出液の砂ろ過効果を考える場合は、ろ材砂に含まれている物質によっては pH 値を高くする可能性があるという点を指摘するにとどめ、以下は、使用水としてろ過海水を用いた実験結果について考察する。

砂ろ過による pH 値の低減効果を考える場合、平均

流量、砂層厚などが実験ケースによって異なるため、pH と時間変化の関係だけでは比較考察できない。そこで、次式で定義した換算ろ過水量と pH の関係で整理して砂の pH 低減効果を考察することとした。

$$v_c = \frac{\Sigma V'}{\Sigma V_s}$$

$$\Sigma V' = \Sigma V - V_0$$

ここで

v_c : 換算ろ過水量 (cm^3/cm^3)

$\Sigma V'$: 総ろ過水量 (cm^3)

ΣV : 推定総流出水量。実測の平均流量 (cm^3/h) と測定時間間隔をもとにして、各測定時刻の間の流出量は、先の測定時刻での平均流量と測定時間間隔の積であるとして計算した実験開始後の総流出水量である。

V_0 : 砂詰め終了時のろ過筒内の流水量 (cm^3)。ろ材砂の含水量と砂詰めにあたってろ過筒へ注入した水量の合計。

V_s : 砂詰めしたろ材砂の体積

上式のように定義した換算ろ過水量は、いわば、単位体積のろ材砂がろ過した総水量といえるものである。

海水を使用水とした実験ケースについて、砂層厚 25 cm と 12.5 cm のケースに分けて、換算ろ過水量とろ過溶液

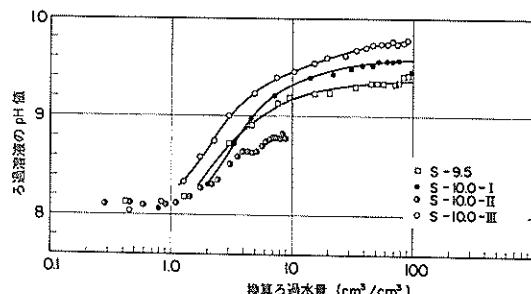


図-6.17 換算ろ過水量と pH の関係 (砂層厚 25 cm)

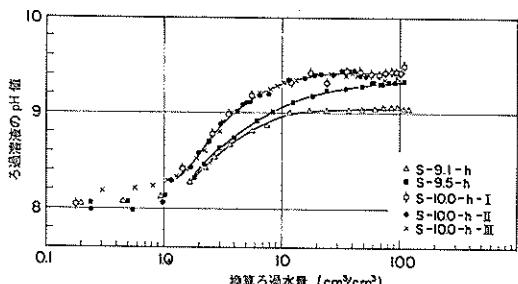


図-6.18 換算ろ過水量と pH の関係 (砂層厚 12.5 cm)

のpH値の関係をまとめたのが図-6.17と6.18である。最初に、砂層厚12.5cmで砂ろ過用原液のpH値が10.0という同一条件下的ケースS-10-h-I, S-10-h-II, S-10-h-sの3ケースについて比較してみる(図-6.18参照)。この3ケースは実測の平均流量がそれぞれ24l/h, 15l/h, 5l/hと差があるが、結果はほとんど同一とみなせるほどに差が出ていない。ところが、砂層厚が25cm、砂ろ過用原液のpH値が10.0という同一条件下のケースS-10-IとS-10-IIIについて比較すると、実測の平均流量は、それぞれ28l/hと22l/hと先の3ケースほどの差がないにもかかわらず、pHの変化の傾向は相当ちがっている(図-6.17参照)。そのため砂層厚12.5cmの結果から、この程度の流速のちがいは、pH値の変化の傾向に影響を与えないと考えるべきか、砂層厚25cmの2ケースの差をみて、この種の実験は結果がばらつくとみるべきか判断にまようところである。

砂ろ過用原液のpH値が10.0である5ケースをまとめたのが図-6.19である。同図中ではケースS-10-h-I, S-10-h-II, およびS-10-h-sの3ケースは、それらの結果を平均した1つの曲線で示した。この図から、砂層厚12.5cmの3ケースの結果は、pH値が急変する8.4~9.25の範囲で砂層厚25cmの2ケースの平均的曲線となっており、それ以降は砂層厚25cmの2ケースよりpH値の上昇の割合が小さくなっている。

次に、砂層厚のちがう砂ろ過用原液のpH値が9.5の2つのケースであるS-9.5とS-9.5-hの2ケースを図-6.20にまとめた。これをみると砂層厚の25cmのほうがpHの上昇がいくぶんはやくなっている傾向があるが、大きな差はみられない。

図-6.19と図-6.20から、砂ろ過溶液を、pH9.0以下におさえることのできる限界の換算ろ過水量 v_c (以下、限界換算ろ過水量と称する)をもとめると、砂ろ過用原液のpHが10.0と9.5の場合について、それぞれ4cm³/

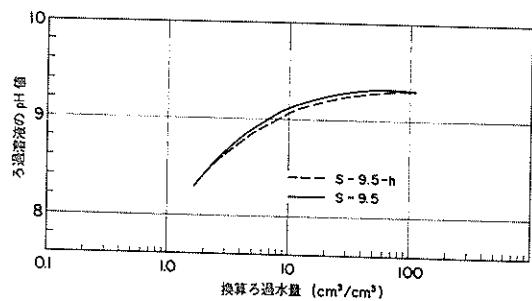


図-6.20 換算ろ過水量とpHの関係
(砂ろ過用原液のpH値9.5)

cm³と7.5 cm³/cm³となる。

今回の実験結果にみられたpH低減効果が定量的にみてどの程度のものであるのか認識するため、ろ材層厚や流出速度の条件を想定してpH10.0と9.5の溶出液が、砂ろ過効果によってpH9.0以下におさえられる時間を概略試算してみる。

石炭灰溶出液が厚さHの土砂によってろ過される時間をT、土砂中の流線に直角な単位断面積当たりの単位時間当たり流量をV、換算ろ過水量 v_c とすると

$$v_c = V \cdot T / H$$

上式を変形すると

$$T = H \cdot v_c / V$$

を得る。

実際の土砂が、本実験に使用した砂と同一で厚さHが本実験と同じ25cm程度のものであれば、換算ろ過水量と砂ろ過溶液のpH値の関係は今回の実験結果そのままであり、前述した限界換算水量の値をそのままとり、上式の v_c に代入してTを計算すればよい。しかし、現地の土砂に相当するろ材砂の厚さは、一般に10~30m、あるいはそれ以上であることもある。そのようにろ材砂の厚さが大きい場合は、同じ砂であっても厚さのちがいで換算ろ過水量とろ過溶液のpHの関係が、今回の実験結果と違ってくるものと考えられる。そして、定性的には、限界換算ろ過水量は小さくなると考えるのが妥当である。現地に近いろ材砂の厚さでの砂ろ過実験の実施は非常に難しいし、今回は実施していないので、そのような場合の限界換算ろ過水量は把握できていない。ここでは、本実験で得られた限界換算ろ過水量とみかけ上等しい限界換算ろ過水量を与える、実際のろ過層厚より小さな仮想のろ材の厚さを、有効ろ過層厚と称することとし、想定したいいくつかの有効ろ過層厚に対して試算する。

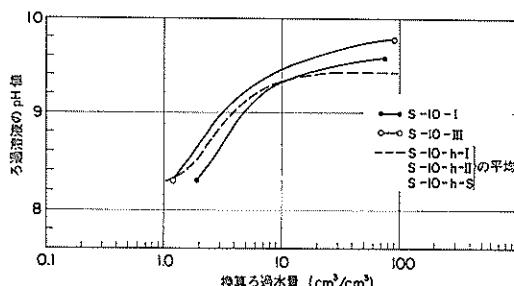


図-6.19 換算ろ過水量とpHの関係
(砂ろ過用原液のpH値10.0)

表-6.3 ろ過効果の試算（ろ過溶液のpH値が9以下である期間）

単位：日

有効ろ過層厚	25 cm	1 m	5 m	10 m
ろ過される溶出液のpH 10.0の場合 (限界換算水量4.0)	1.2 ~ 120	4.6 ~ 460	23 ~ 2300	46 ~ 4600
ろ過される溶出液のpH 9.5の場合 (限界換算水量7.5)	2.2 ~ 220	8.7 ~ 870	43 ~ 4300	87 ~ 8700

また、 V を支配する動水勾配 i は $1/10 \sim 1/100$ を、ろ材砂に相当する土砂の透水係数 k は透水性のよい場合の $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ cm/s}$ を想定する。すると、 V は $V = k \cdot i$ でもとまり

$$\begin{aligned} V &= 10^{-2} \times (1/10) \sim 10^{-3} \times (1/100) (\text{cm}^3/\text{s}, \text{cm}^2) \\ &= 10^{-3} \sim 10^{-5} (\text{cm}^3/\text{s}, \text{cm}^2) \\ &= 86.4 \sim 0.864 (\text{cm}^3/\text{d}, \text{cm}^2) \end{aligned}$$

となる。

このような想定のもとに試算した結果を表-6.3に示す。この結果から、砂ろ過によるpH低減効果の大略がわ推測できるものと思われる。

7. フライアッシュの透水試験

7.1 試験内容

(1) 試験の概要

石炭灰の堆積地盤の透水性を把握するため、海水を用いて作成したフライアッシュの飽和供試体について変水位透水試験を行った。試験は、同一供試体について、供試体作成後9週間で6回行い、経時変化をみた。この期間中、透水試験を行っている以外の時間は、透水円筒ごと上ぶた及び底版を取付けたままの状態で、海水に浸して静置しておいた。また、最後の試験後に、供試体の含水比と単位体積重量を測定した。

(2) 試料の準備と供試体の作成

試料の調整は、まず、フライアッシュに海水を加えて混合かく拌する。その後、混入している空気を除去するため、試料表面が乾燥しないように海水を張った状態で、一晩（約15時間）脱気した。

供試体の作成は、前記のとおり、脱気した試料をカラーを取り付けたままの状態のモールドに、カラー上面まで詰めこみ、一昼夜海水中に放置し、翌日カラーをはずし、モールドをそのまま透水円筒に用いることとし、フィルター、上ぶたを取付けた。

(3) 試験の方法

試験方法は、変水位透水試験で「土の透水試験方法

(案)(土質工学会, 土の透水試験方法基準化委員会)に準拠している。なお、試料は海水を用いて作成しており、試料の養生も海水で行っているが、透水試験の使用水は脱気した水道水である。そのため、透水試験の開始まえに、モールド内試料の間げき水を水道水で置換するまで、通水したのちに透水試験を行い、試験終了後は間げき水を海水で置換するまで通水したのち、透水円筒（上ぶた及び底版を固定取付けたまま）を次の試験まで海水中に放置養生しておいた。

7.2 試験結果および考察

実験結果である透水係数の経時変化を図-7.1に示す。供試体作成後1日めの透水係数は $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ である。この値はハーゼン(Hazen)の式で $C = 100 \text{ cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ として、 $D_{10} = 0.003 \text{ cm}$ 用いて計算した透水係数 $9 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ と近い値になっている。そして放置しておくと透水係数は低下する傾向を示し、9週後には、 $5.3 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ と2分の1以下になった。供試体作成後63日めに測定した試料の乾燥密度(γ_d)は 1.327 g/cm^3 、含水比(w)は30.6%であった。フライアッシュ粒子の比重(G_s)は2.245であるので、フライアッシュの物性の変化がなしと仮定すれば、供試体の間げき比(e)は0.692、飽和度(S_r)は99.2%と計算される。

透水係数が時間経過とともに低下するという原因としては、化学反応による生成物が透水性を下げたものと考えるのが妥当であると思われる。その化学反応としては、

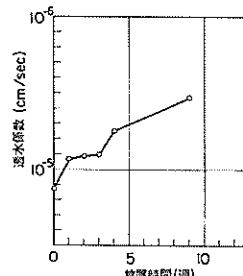


図-7.1 フライアッシュ透水係数(経時変化)

フライアッシュがポゾランの性質を有していることからみて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との水和反応により水和生成物ができたものと推測することができる。このような原因によるものであれば、一般に、フライアッシュの種類により、活性がちがうし、海水ではなく淡水において場合には、反応速度もちがってくると考えられるので、放置とともに透水係数の変化の程度は、それに応じて違ってくるものと思われる。

供試体の作成方法を決めるに先だち、ビーカーに乾燥したフライアッシュを詰め、これに注水して観察を行った。すると、フライアッシュに含まれる空気が、水に置き変わるため、気泡となって上昇してぬけていき、その過程で、フライアッシュの配列が変わり、堆積層内に空洞が形成される。また、空気は完全にぬけきらず、一部エントラップドエアーとして堆積層内にとどまるのが見られた。そのため乾燥した状態で供試体を作成し、あとで通水するという方法では、飽和状態でかつ空洞のない均一な供試体についての試験を行うことがむずかしいと考えて、今回のような供試体の作成方法をとった。そして、このようにして作成した供試体の密度測定結果と図-3.2に示した密度試験結果とを比較することで、透水試験供試体の締固まり状態と現地におけるそれとの大まかな対比ができるものという予想をたてた。しかし、透水試験供試体の9週放置後の乾燥密度は 1.327 g/cm^3 であり、図-3.2に示される最大乾燥密度 1.28 g/cm^3 よりも大きいという結果になった。

この結果について考えてみると、フライアッシュのような粒度と比重をもつ粒状体の場合、図-3.2の結果を得た試験方法は最大密度をもとめるのに適切な方法でなく、真の最大乾燥密度は 1.28 g/cm^3 より大きく 1.327 g/cm^3 をこえるものであるということが考えられる。残念ながら、今回はこの点について究明ができなかった。

以上のようなことから、今回行った透水試験の供試体と現地地盤との対応は不明である。しかし、フライアッシュの透水係数は $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}\text{ cm/s}$ という報告^[16]もあることを考慮すると、石炭灰堆積層は透水係数が 10^{-4} cm/s 程度以下の透水性の低い地層であると推測することができよう。そうすると、護岸背面に石炭灰堆積層がある状態の護岸断面では、浸出水量が石炭灰堆積層に支配されることが多いものと思われる。このことを考えると、今回の試験結果では精確に評価できなかった石炭灰堆積層の透水係数を精度よく把握することが重要であることがわかる。そのために、現地の採取試料を用いた透水試験あるいは現場試験の実施が今後望まれる。

今回の試験では、供試体製作にあたって海水を用い、

養生も海水を用いた。これは現地で海水を用いた石炭灰のスラリーを、海中に投棄する場合を想定したものである。一方、透水試験には水道水を用いた。これは、試験結果の整理で水の粘性係数の補正を行うのに既存のデータを用いることができるためであった。しかし、海水と淡水がときどき入れかわるという今回的方法は、フライアッシュが経時に化学変化をすることを考えると適切な方法であったかという疑問が残るし、実験実施がめんどうでもある。そのため、供試体作成と養生に海水と淡水を用いる場合の透水係数に与える影響はどの程度かという点をふくめて、今後の検討すべき事項を考える。

8.まとめ

今回、実施した室内実験の結果から得られた主な結論は以下のとおりである。

石炭灰溶出液の希釈実験の結果から

①溶出液で得られる最大pH値は、溶媒が海水淡水いずれでも $12.6 \sim 12.8$ とはほぼ一定値であった。そして、その溶出液の海水による希釈効果は、溶媒によらず同じであった。

②溶出液を海水で希釈していくと、純水で希釈よりもpHの低下が著しい。特に、希釈倍率の小さな範囲で、その傾向がみられる。

③ある初期pH値をもった溶出液と、これと同じpH値となるように初期pH値の高い溶出液を海水で希釈して得た溶液とでは、海水で希釈した場合のpH値の低下傾向が必ずしも一致しない。

石炭灰溶出液の放置実験の結果から

①放置とともに、溶出液のpH値の低下がみられた。これは、空気中の炭酸ガスの影響と考えられる。したがって現地においても、同様の効果が期待できる。一方、石炭灰溶出液に関する室内実験を行う場合、この影響について配慮する必要がある。

砂ろ過実験の結果から

①淡水を使用して作成した溶出液を砂ろ過する場合、ろ材砂に含まれる物質によってはろ過溶液のpH値が上昇する可能性があることが指摘された。

②海水を使用して作成した溶出液の砂ろ過実験では(①も同様)、初期において、ろ過溶液のpH値の低下がみられ、砂ろ過によるpH低減効果があることが分った。

③ろ過開始後の総ろ過水量をろ材砂体積で除したもの換算ろ過水量(cm^3/cm^3)とかりに呼ぶこととすると、今回の実験の結果ではろ過溶液のpH値を、9以下におさえられるのは、ろ過までの溶液のpH値が10, 9.5の場合、換算ろ過水量がそれぞれ4, 7.5までであった。この結果を

もとに、砂ろ過によるpH低減効果の定量的評価を試みた。

フライアッシュの透水試験結果から

①今回の試験結果および過去のデータからみて、石炭灰堆積層の透水性は低い。このため石炭灰堆積層をふくんだ護岸断面の透水計算においては、石炭灰堆積層の透水係数が、浸出量計算結果に与える影響が大きいと思われる所以、現地試験等による透水係数の正確な把握が重要である。

②海水中に放置すると、透水係数は低下する傾向がみられた。

9. あとがき

石炭灰の埋立処分に関する溶出液のpH値の問題は2.1において整理したとおりである。そして、それらの問題点と今回の実験の目的の関連についても、2.1で述べたとおりである。しかし、今回行った実験は、内容的にみてもケース数の面でみても不十分なものであることは明瞭である。したがって実験結果から得られた知見は、溶出液の処分に関する問題を、断片的に、かつ、定性的に判断するものにとどまっている。しかし、エネルギー源としての石炭のみなおしという政策的動向と関連し、各方面において、石炭灰埋立処分に関する問題の解決をせまられている状況にある。そこで問題点をいくぶんなりとも整理し、今回の実験結果から得た情報を提供することによって、今後、類似の問題の解決にとりくまれる各方面的参考となればと思い、あえてとりまとめたしだいである。そのようなわけで、限定された実験条件での数少ないデータをもとに、推測をまじえた考察を加えているところが多い。各位の御批判を仰ぐところである。

(1982年6月30日受付)

参考文献

- 1) 広瀬定康：石炭火力促進の諸課題、経済現代、第4巻、第7号、7月、1981年、p. 34.
- 2) 文献1) 参照、p. 39.
- 3) 奥田 徹：淡・海水を溶媒としたフライアッシュ溶出液のpHに関する実験、電力中央研究所報告、依頼報告380566、12月、1980年、p. 5.
- 4) Gray, D. H. and Y-K Lin: *Engineering properties of compacted fly ash, Journal of Soil Mechanics and Foundations Division, ASCE*, April 1972, p.368.
- 5) A. M. Digioia, Jr., J. F. Meyers, and J. E. Niece: *Design and Construction of Bituminous Fly Ash Disposal Sites, Proc., Geotechnical Practice for Disposal of Solid Waste Materials, Specialty conference of the geotechnical Engineering Division, ASCE*, 1977, pp. 269 ~ 270.
- 6) 文献3) 参照
- 7) Seals, R. K and L.K.Moulton : *Benton ash: An engineering material, Journal of Soil Mechanics and Foundations Division ASCE*, April 1972, pp. 315 ~ 321.
- 8) 文献5) 参照 p. 270
- 9) 山崎寛司、佐藤 健：ボゾラン・フライアッシュがコンクリートに及ぼす影響、コンクリート工学、Vol. 19, No. 11, Nov. 1981, p. 69.
- 10) 文献3) 参照、p. 4.
- 11) 文献4) 参照、pp. 364 ~ 366.
- 12) 文献5) 参照、p. 269.
- 13) 文献6) 参照、p. 315.
- 14) 陶野郁雄：漏斗を用いた最小密度試験装置の製作とその適用性、第17回土質工学研究発表会講演集、昭和57年、pp. 113 ~ 116.
- 15) 陶野郁雄・社本康広・金子 治：水平打撃による砂の最大密度試験装置、第17回土質工学研究発表会講演集、昭和57年、pp. 117 ~ 120
- 16) 文献5) 参照、p. 271.

港湾技研資料 No.432

1982.9

編集兼発行人　運輸省港湾技術研究所

発行所　　運輸省港湾技術研究所
横須賀市長瀬3丁目1番1号

印刷所　　阿部写真印刷株式会社

Published by the Port and Harbour Research Institute
Nagase, Yokosuka, Japan.