

石炭灰利用再生材からの重金属類の溶出に関する研究

山口大学工学部○今井 剛、赤澤吉郎、山本俊美
山口大学工学部 浮田正夫、関根雅彦、樋口隆哉

1. はじめに

近い将来に石油資源が枯渇することは自明の理であり、それゆえ石炭はウランに次ぐ石油の代替燃料として期待されている。今後、我が国における火力発電所の主要燃料が石炭に切り替わり、主なエネルギー源となることが予測されている。事実、石炭灰の発生量は年々増大しており、2010年には総計約1300万tが発生すると予測されている。この膨大な石炭灰の処理が今後の石炭火力発電所の建設計画等における大きな問題である。また昨今、資源のリサイクルに対する社会的意識の高まりや、平成3年に制定された「再生資源の利用の促進に関する法律」で、石炭灰も再生資源として利用できるように品質等を工夫すべき副産物として定められたことから、石炭灰の有効利用量を拡大する必要性はますます大きくなっている。石炭灰の有効利用量は現在発生量の約65%で、このうちセメント利用が大半を占めている。しかし、セメント市場は今後、需要の落ち込みが予想されており、その利用量の増加は期待できない。このため、セメント分野以外の用途、例えば、石炭灰を樹脂に混入して利用しようとするものや、ろ床・路盤材に混入して利用するなどといった方法が研究・開発されている。しかし、このような産業廃棄物を再生利用していく上で、それらが環境へ与える影響をでき得る限り正確に把握する必要がある。

そこで本研究では、石炭灰および石炭灰を混入した樹脂の重金属類の含有量、溶出量を測定し、石炭灰を混入した樹脂を使用する際にそれらが環境へ与える影響について検討した。

2. 実験方法

石炭灰(原粉(主として粒径が74 μ 以下のフライアッシュ)、極細粉(原粉を分級選別した後の細かい灰))および表1に組成を示した樹脂を分解(王水分解等)、環境庁告示第46号、TVA(スイス)法に沿った溶出試験を行い(環告法における溶媒の初期pHは5.8~6.3、2、12に調整)、その後JISハンドブック(10. 環境測定)にしたがい前処理を行い、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析装置、電気加熱(フレームレス)原子吸光光度計、フレーム原子吸光光度計、水銀計により含有量、溶出量の測定を行った。

3. 実験結果および考察

表2に実験結果の一例としてカドミウムと水銀の含有量、表3に水銀の溶出結果、表4および図1(初期pH2のみ)にカドミウムの溶出結果を示す。

水銀について、表2より極細粉での含有量が原粉での含有量に比べ少ないことがわかる。これは、発電施設で石炭を燃焼させたときに水銀は一度大気中に飛散するが、灰の冷却にともない再吸着する。吸着量はサイズによって異なることから、灰の粒径の違いにより、水銀の含有量に差が生じたと考えられる。また表3より、溶出結果から灰、樹脂いずれの結果も

表1 樹脂の組成表

名称	組成
CAPE	ポリエチレン+灰(原粉)40%
CAPP	ポリプロピレン+灰(原粉)40%
灰混入再生ビールケース	ビールケース(PE)+灰(極細粉)20%
灰混入再生クランプカバー	クランプカバー(PP)+灰(極細粉)20%
灰混入再生PET	ペットボトル(PET)+灰(極細粉)50%

表2 水銀およびカドミウムの含有量(g/g)

分析元素	カドミウム	水銀
原粉	1.6565	0.2323
極細粉	1.3633	0.0929
CAPE	0.0216	0.0534
CAPP	0.0194	0.0209
灰混入再生ビールケース	0.7274	0.0023
灰混入再生クランプカバー	0.0910	0.0743
灰混入再生PET	0.0070	0.0813

表3 水銀の溶出結果($\mu g/\ell$)

水銀基準値 0.5 $\mu g/\ell$									
溶出条件	環境庁告示第13号								スイス法
初期pH	5.8~6.3		2		12		4.5		
前処理	有	無	有	無	有	無	有	無	
原粉	0.07	0.00	0.19	0.04	0.19	0.04	0.15	0.05	
極細粉	0.14	0.00	0.16	0.02	0.17	0.02	0.07	0.02	
CAPE	0.05	0.00	0.01	0.01	0.09	0.00	0.04	0.00	
CAPP	0.02	0.00	0.14	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	
灰混入再生ビールケース	0.00	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	
灰混入再生クランプカバー	0.00	0.00	0.09	0.00	0.09	0.00	0.04	0.00	
灰混入再生PET	0.02	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	

表4 カドミウムの溶出結果($\mu g/\ell$)

カドミウム基準値 10 $\mu g/\ell$									
溶出条件	環境庁告示第13号								スイス法
初期pH	5.8~6.3		2		12		4.5		
分析器	ICP	加熱原子吸光	ICP	加熱原子吸光	ICP	加熱原子吸光	ICP	加熱原子吸光	
原粉	1.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.49	0.64	
極細粉	21.60	24.67	26.49	27.34	2.16	0.00	27.88	19.51	
CAPE	0.51	0.05	1.31	0.40	0.00	0.00	0.12	0.25	
CAPP	0.68	0.00	0.66	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	
灰混入再生ビールケース	6.43	9.75	10.95	15.45	0.19	0.44	5.22	8.09	
灰混入再生クランプカバー	0.70	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.13	0.10	
灰混入再生PET	0.71	0.15	0.71	0.55	0.00	0.00	0.97	0.54	

キーワード：石炭灰、リサイクル、重金属、溶出試験、環境影響評価

連絡先：山口大学工学部社会建設工学科 〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1・Tel.0836-35-9430・Fax.0836-35-9429

基準値を超えておらず、環境へ与える影響は少ないと考えられる。また、表3の結果において前処理の有無との記述があるが、これは前処理を行っている最中に水銀が大気中に飛散した可能性があることを考慮し、溶出試験のみを行った検液を測定したものである。

カドミウムについて、表3より石炭灰を混入したビールケース(以下、灰混入ビールケースと略す)中の含有量が他のものに比べ多いことがわかる。表4より初期 pH12(一般に強アルカリ性ではカドミウムは溶出しにくい)以外の灰混入ビールケースからの溶出量が基準値を超える、もしくは基準値に近い値となっており、危険であると判断される。このような結果となった理由としては、石炭灰そのもののカドミウムの含有量が多いために溶出量が多くなったと考えるのが妥当であるが、それ以外の理由として、1) 石炭灰を混入していないビールケース(以下、製品ビールケースと略す)そのものに、カドミウムが含まれている可能性、2) 樹脂断面の形状が中空であり灰混入ビールケースの表面積が他のものより大きいことが考えられる。

1) については、カドミウムは染色用の顔料(赤色、黄色)として使用されることがあり、製品ビールケースにも使用されている可能性があるためである。したがって製品ビールケースを灰混入ビールケースと同程度の大きさに裁断し、環境庁告示第46号による溶出試験を行い、製品ビールケースからの溶出量を測定し、灰混入ビールケースからの溶出量と比較した。この結果を表5に示す。これより、製品ビールケースからの溶出は極めて微量であり、製品ビールケースそのものに、カドミウムが含まれている可能性はないと判断された。

2) については灰混入ビールケースのみ他の樹脂と異なり、樹脂中央部に空洞がある。そのため、他の樹脂よりも溶媒と接触する面積が大きく、その結果として溶出量に影響を及ぼす可能性がある。そこで灰混入ビールケースおよび灰が混入されている割合が同じ(極細粉 20%混入)である灰混入クランプカバーを1/4に裁断し、樹脂が溶媒と接触する面積を大きくし、環境庁告示第46号による溶出試験を行い、溶出量を測定した。その結果を表6に示す。これより、灰混入ビールケースについては、裁断したものの方が溶出量が幾分多かったが、灰混入クランプカバーについては少なかった。このため、樹脂断面の形状の違いによる溶出量の増加もないと判断された。

以上から、カドミウムの溶出量が多くなった理由としては、単純に含有量が多かったためと判断された。しかし、灰混入再生 PET には極細粉が 50% 混入されており、このことから考えると灰混入再生 PET から最も溶出するはずである。しかし、実験結果からは灰混入再生 PET からの溶出は少なかった。この理由としては、プラスチック製造時等における混和剤等の影響があるのではないかと考えられる。

また、これとは別に長期間における溶出挙動を把握するためオランダの Serial Batch 試験を参考にした溶出試験(Serial Batch 変法と呼称)を灰混入ビールケースについてのみ行った。その結果を表7および図2に示す。これらより、試験開始から5日後でもカドミウムは溶出し続けており、全溶出量が確認できていない。これは今後の課題として捉えたい。

4. まとめ

灰混入ビールケースからのカドミウムの溶出に関する実験結果より、製品ビールケースからの溶出、樹脂断面の形状の違いによる溶出ともに大きな影響を及ぼさず、単純に石炭灰そのもののカドミウム含有量が多かったためと考えられる。また水銀、カドミウムの2つの元素以外にも、クロム、鉛、ホウ素、ヒ素、セレンの測定も行ったが、灰混入ビールケースからのカドミウムの溶出量以外の測定結果は、全て基準値よりもかなり低い値となっており、ビールケース以外の樹脂を使用することで環境へ与える影響は少ないと考えられる。しかし、石炭灰そのものからの溶出量は基準値を超えているものもある(例えば初期 pH2 の極細粉からのクロム、鉛等)ので、樹脂の摩耗などによって石炭灰が環境中に飛散するような場合についてはその危険性を考慮しなければならない。

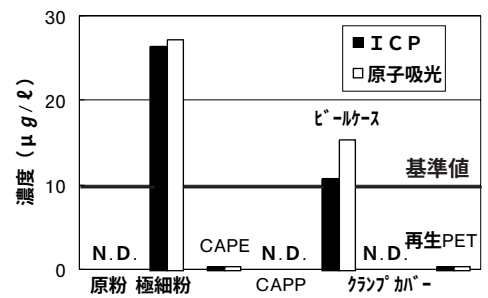


図1 初期 pH 2 におけるカドミウムの溶出量(μg/ℓ)

表5 製品ビールケースからのカドミウムの溶出結果(μg/ℓ)

カドミウム基準値 10 μg/ℓ			
諸条件	溶出後 pH	分析器	
		ICP	加熱原子吸光
初期 pH 5.8~6.3	5.6	0.182	0.131
初期 pH 2	1.9	0.323	0.284

表6 灰混入再生樹脂 1/4 裁断によるカドミウムの溶出結果(μg/ℓ)

カドミウム基準値 10 μg/ℓ			
諸条件	溶出後 pH	分析器	
		ICP	加熱原子吸光
灰混入再生ビールケース	7.6	5.149	4.094
灰混入再生ビールケース(1/4 裁断)	7.4	6.931	5.332
灰混入再生クランプカバー	6.9	0.627	0.391
灰混入再生クランプカバー(1/4 裁断)	7.8	0.205	0.169

表7 Serial Batch 変法によるカドミウムの溶出結果(μg/ℓ)

カドミウム基準値 10 μg/ℓ			
諸条件	溶出後 pH	分析器	
		ICP	加熱原子吸光
1 Day	7.6	7.239	8.289
2 Day	7.5	2.308	2.916
3 Day	7.4	1.495	1.855
4 Day	7.8	1.286	1.446
5 Day	7.4	1.268	1.373

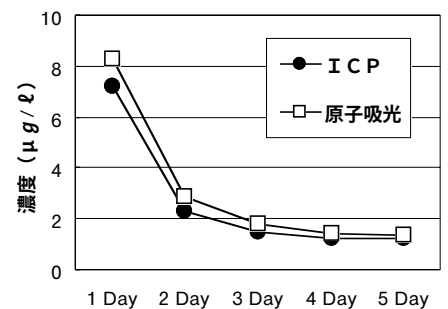


図2 Serial Batch 変法によるカドミウムの溶出結果