

石炭灰フライアッシュの環境影響評価(化学物質)について

新潟大学工学部 学生会員 ○林 錦眉

新潟大学工学部 正会員 佐伯 竜彦

太平洋セメント(株)中央研究所 正会員 田野崎 隆雄

愛知工業大学総合技術研究所 正会員 長瀬 重義

1. はじめに

石炭灰に限らず副産物・廃棄物からの重金属類溶出等の環境問題が大きく意識されている現在、適切な評価方法による安全性の検証が必要である。報告者らは、現在各国において実施されているコンプライアンス（規範遵守）判定法の、有効利用指標としての適用性について検討している。本報告では、日本の環境庁告示法と欧州で規格化されたバッチリーチング試験法の比較を石炭灰フライアッシュに対して行った。

2. 評価試料

環太平洋地域で微粉炭燃焼ボイラーより発生し、電気集塵機で捕集されたフライアッシュから選択した 10 種を評価した。No52-53 はNo51に、またNo55-56はNo54に石炭燃焼時に CaCO_3 粉末を吹き込んだものの集塵回収物である。

3. 実験方法

アルカリ溶融法により各試料の化学分析と BET 法による比表面積の測定を行った。No40 灰などについて、波長分散型の X 線マイクロアナライザ（EPMA）で、表面の化学分析を行った。土壌及び廃棄物のコンプライアンス判定に用いられる環境庁告示 46 号法（ $L/S=10$ 、振とう時間 6 時間）と EN12457-3 規格試験（ $L/S=10$ 、振とう時間 24 時間）により各試料からの Cr（クロム）及び B（ホウ素）の溶出量を測定した。

4. 実験結果及び考察

4-1 含有量および元素存在位置について

表-1 に各試料の化学・物理分析結果を示す。石炭灰中 CaO 含有量あるいは Cr 、 B といった微量成分含有量は、使用した石炭の生成年代に関係し、石炭の年代が新しい程それら成分が多いことが指摘されていたが¹⁾、今回もその傾向が把握できた。古生代に生成された豪州炭は生成年代が古く、中/新生代の日本炭やインドネシア炭・米西部炭はそれよりも新しい生成年代である。

No51-53 灰及び No54-56 灰では、燃焼時に CaCO_3 を添加することにより、石炭灰フライアッシュ中の Ca 並びに F-Lime（遊離石灰）含有量が増加した。これに伴い、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、及び Cr の含有量は減少している。これらの成分含有量の減少は、 CaCO_3 の添加による希釈効果と考えられる。

しかしこれらの元素の挙動と異なり B 含有量は、 CaCO_3 添加に

表-1 評価フライアッシュの化学・物理分析値

使用石炭	Cr	B	CaO	F-Lime	ig.los.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	比表面積
産地	mg/kg	mg/kg	%	%	%	%	%	%	m ² /g
No51 豪州	280	110	3.9	1.4	6.0	52.7	35.0	1.1	5.18
No52 豪州+LS	190	280	24.8	12.4	4.1	39.3	27.4	1.4	4.88
No53 豪州+LS	89	320	31.8	18.2	5.1	34.4	23.8	0.9	3.33
No54 米西部	116	1200	20.3	5.6	6.5	43.2	19.5	4.7	1.96
No55 米西部+LS	101	1200	32.7	12.7	3.6	35.0	16.2	4.0	1.43
No56 米西部+LS	91	1100	45.7	20.4	2.5	28.0	11.8	3.2	1.28
No57 中国南部	88	861	33.8	7.2	12.8	28.8	19.7	7.4	9.66
No31 豪州+九州	533	380	4.9	0.5	10.5	49.0	25.2	5.2	7.05
No33 インドネシア	98	580	3.2	0.1	1.1	56.1	28.6	5.1	1.64
No40 日本九州	82	912	6.2	0.6	2.3	52.3	27.8	5.0	3.50

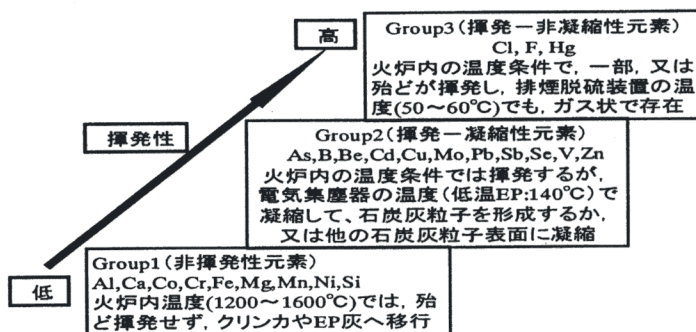


図-1 横山 2) の石炭燃焼中の元素の挙動による分類

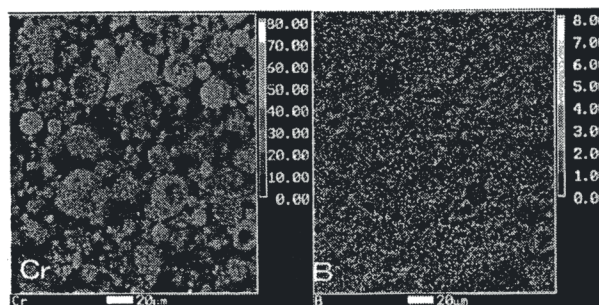


図-2 No40 灰の表面 EPMA 分析結果（色が白いほど含有量多）

伴い、No51-53 灰では増加、No54-56 灰では横ばいの傾向が認められた。この現象は石炭中の元素の挙動を示した横山 2) の分類（図 1 参照）における、B が揮発性元素であり、焼成中に粒子表面に付着する成分であることに関係するものと考えられる。燃焼中の非揮発性元素である主要成分量が、フライアッシュ中の総量の中で増減しバランスするのにに対し、揮発性元素は冷却中に付着するため、総量とバランスしていない。

キーワード：石炭灰フライアッシュ、環境影響評価、ホウ素、クロム、溶出、元素の存在位置

連絡先：〒950-2181 新潟県新潟市五十嵐二の町 8050 番地 新潟大学工学部建設学科 TEL 025-262-7279

図2に No.40 灰の EPMA 分析例を示すが、Cr が鉱物ガラス中に濃集する傾向があるのに対し、B は広く分散している傾向が伺えた。

各試料の ig_{loss} 量には多寡があり、No51, No54, No57, No31 で 5% を超えていた。 ig_{loss} 量の増加に伴う未燃焼カーボン量の増加が認められ、それに伴い比表面積も増加している。

4-2 溶出実験結果について

表 2 に溶出試験結果を示す。No31 灰は評価した 10 試料の中で Cr 含有量が最大であるものの、その水系移行量は少なかった。また、No57 灰と No40 灰は同程度の Cr 含有量であったが、水系への移行量には大きな差がある。これは大きい比表面積を持つ No31 灰や No57 灰に含まれる未燃カーボンなどの多孔質部分に、Cr が吸着されるため¹⁾と考えられる。表 2 からは環告 46 号法と EN12457-3 法の違いが見られる。環告 46 号法（6 時間）と EN12457 法（24 時間）の振とう時間の差により、水系移行量が増えるものと減るものがあった。大部分のものでは EN12457-3 法の方で、環告 46 号法よりも高めの結果が得られていた。しかし大きい比表面積を持つ No31 灰や No57 灰の B 溶出量の場合では、EN12457 法の結果が環告 46 号法よりも低いものとなっていた。

図 3 に本報告で測定した pH と電気伝導度のデータに、田野崎ほか³⁾のデータを加えまとめたものを示す。pH がアルカリ性域にあっては、pH が増加するに伴い電気伝導度も増加するが、pH 12.5 付近を境にその増加の程度が高まることからわかる。これは遊離石灰分の増加に伴う Ca^{2+} イオンの供給があるためと考えられる。

表 2 の No54—56 灰の溶出結果から、B の溶出量は Ca 添加量の増加に従い減る傾向にある。No51-53 灰の B 水系移行量があまり変わらなかった理由として、含有量が増加と多孔質部分への吸着の結果による複合効果が考えられる。

Cr の溶出は pH 依存性があるものと考えられ、pH が増加するにつれ、Cr の水系への移行量は増加するが、pH13 以上ではほぼ一定となる傾向が認められ、No54—56 灰のように低下することもあった。これは Cr 吸着反応などが生じていることを予想させる。

このような複雑な現象が溶出実験の間に生じているならば今回の評価結果は、コンプライアンス判定法（バッチ Leaching テストによる化学物質の環境中への移行度予想）の前提になる、「モノリス」モデルが適用できないケースであったと判断される。吸脱着特性、pH 特性ともこれらの試験条件では、大きく平衡からずれていることが予想される。

そこで報告者らは、石炭灰フライアッシュを図 4 のようにイメージし、フライアッシュからの化学物質の溶出過程を、

- 1) 水溶性成分 (F-lime など) が瞬時に溶解し初期 pH を決める段階、
- 2) 次ので活性炭化している未燃焼カーボンとの間に吸脱着が生じる段階、
- 3) そしてボゾラン反応が生じて、アルミノ珪酸塩粒子が反応をはじめる段階の 3 段階に区分し、時間の経過と共にこれら 3 組成系の割合が変化し、それぞれに固着・脱着作用があり、部分平衡がとられているモデルを提案したい。これはまだ定量データを

伴わないが、この考えかたに基づくフライアッシュからの溶出現象の解明を期待したい。

5. まとめ

- 1) 石炭灰フライアッシュは、化学的に均質ではなく、環境影響評価にあたっては、各元素毎の挙動を把握する必要がある。
- 2) ホウ素とクロムといった微量成分の含有では、石炭燃焼中の性状が灰フライアッシュ中の存在形態を決めると考えられ、前者は分散して付着する、後者は鉱物ガラス相に集中する傾向が認められた。
- 3) 水と接した場合の初期溶出条件は pH が大きな要素であり、その原因は遊離石灰分にあることがわかった。
- 4) また一度水系に展開した成分も、未燃焼カーボンなど多孔質の部分に吸着される現象が認められた。そのため各種コンプライアンス評価試験では見かけ上、低めの溶出試験結果が得られる恐れがある。
- 5) モノリスでない石炭灰フライアッシュの表現方法として、「水溶性部分」+「未燃焼カーボン」+「難水溶性粒子」の複合系を提案する。

	pH	EC (mS/cm)	Cr 濃度 (mg/kg)	B 濃度 (mg/kg)
No51	12.4 / 12.4	3.9 / 4.1	0.152 / 0.286	0.3 / 0.3
No52	13.0 / 13.0	10.7 / 11.0	0.633 / 1.141	0.3 / 0.2
No53	12.9 / 12.9	9.2 / 9.3	0.824 / 1.378	0.3 / 0.4
No54	12.9 / 12.9	9.9 / 9.9	0.613 / 1.169	5.5 / 5.7
No55	13.0 / 12.9	11.1 / 12.2	0.458 / 0.682	1.3 / 1.4
No56	13.0 / 12.9	11.1 / 11.4	0.387 / 0.696	0.8 / 1.0
No57	12.8 / 12.8	7.5 / 7.5	0.042 / 0.030	0.06 / <0.05
No31	12.6 / 12.8	6.8 / 6.6	0.098 / 0.132	2.2 / 2.0
No33	11.6 / 11.7	1.5 / 1.3	0.198 / 0.222	9.4 / 9.7
No40	12.3 / 12.2	2.8 / 2.5	0.389 / 0.454	7.8 / 9.4

表-2 フライアッシュの溶出試験結果（環告 46 号法結果/EN12457-3 法結果）

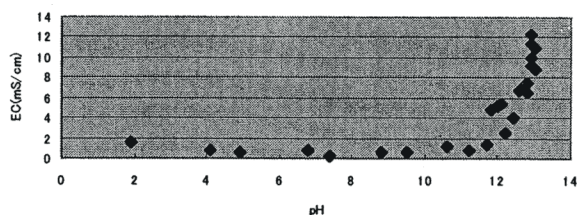


図-3 フライアッシュの pH と電気伝導度 (EC) の関係

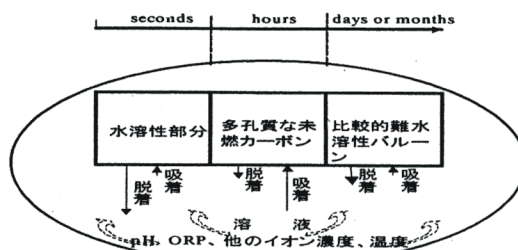


図-4 フライアッシュからの溶出イメージ図

参考文献

- 1) 田野崎ほか：石炭灰フライアッシュのキャラクターゼーション(1)、第 38 回地盤工学研究発表会要旨(2002)
- 2) 横山隆壽：石炭火力排ガス中の微量成分のマスバランスについて、石炭灰有効利用シンポジウム講演集(2003)
- 3) 田野崎ほか：コンクリート混和用石炭灰の品質について、コンクリート工学年次論文集（1996）