

石炭灰フライアッシュからの重金属類溶出について

新潟大学工学部 正会員 ○林 錦眉

山形県庁 長岡 壮明

太平洋セメント(株)中央研究所 正会員 田野崎 隆雄

新潟大学工学部 正会員 佐伯 竜彦

1. はじめに

世界で毎年5億トンもの排出がある石炭灰フライアッシュの有効利用を促進し、限りある資源の保全に努めねばならない。その際には有効利用時の環境影響評価をする必要がある。報告者らは、前回の報告にフライアッシュがモノリスではなく、従来の規格されたパッチリーチング試験による溶出評価は安全性を担保できていない可能性が高いと指摘した¹⁾。適切な評価方法を探索するためには、フライアッシュにおける重金属類の存在位置と安定性を調べる必要がある。本報告では、更に多くのフライアッシュを用い、ほう素（以下Bとする）とクロム（以下Crとする）の溶出とフライアッシュ中の難水溶性物質の相関性を検討した。

2. 評価試料

本研究で評価したフライアッシュは2000年以降に発生した微粉炭燃焼海外炭石炭灰フライアッシュ22種(NF1～NF22)、1999以前に発生した微粉炭燃焼フライアッシュ23種(OF1～OF23、国内炭石炭灰含む)および海外発生フライアッシュ3種(1633b、No70、No75)である。

3. 実験方法

アルカリ溶融法により各試料のB、Cr含有量分析、BET法による比表面積測定及び大沢の方法²⁾により不溶残分測定を行った。

環境庁告示46号法(L/S=10、振とう時間6時間)により各試料に対して溶出試験を行った。一部の試料については、溶出試験で得られたろ過ケーキを110℃で乾燥し、その乾燥物のB、Cr含有量を測定した。

また、NF17、No70、No75灰についてはBCR逐次抽出法³⁾によりフライアッシュ各相からのCr抽出量を分析した。

4. 実験結果及び考察

表-1に各試料のB、Cr含有量、BET比表面積及び不溶残分の測定結果を示す。図-1は各試料の不溶残分とBET比表面積をプロットしたもので

表-1 評価フライアッシュの化学・物理分析値

試料灰	B (mg/kg)	Cr (mg/kg)	BET (m ² /g)	Insol* (%)	試料灰	B (mg/kg)	Cr (mg/kg)	BET (m ² /g)	Insol* (%)
OF1	160	52	1.63	90.6	NF1	39	30	2.69	91.2
OF2	45	44	5.43	79.7	NF2	169	72	1.36	87.1
OF3	140	42	1.08	80.6	NF3	260	290	1.09	87.3
OF4	71	39	1.88	80.8	NF4	57	84	4.95	80.8
OF5	600	51	2.45	64.4	NF5	140	67	2.09	88.7
OF6	250	36	8.90	78.6	NF6	160	68	2.07	89.2
OF7	146	91	4.31	89.7	NF7	140	42	0.96	92.5
OF8	110	43	5.69	87.7	NF8	380	59	1.08	84.6
OF9	110	33	3.24	90.9	NF9	140	54	1.83	91.4
OF10	430	55	0.63	65.3	NF10	420	300	1.03	87.6
OF11	300	67	1.31	96.3	NF11	120	85	1.86	92.1
OF12	212	88	3.23	91.2	NF12	580	98	1.64	86.6
OF13	27	24	9.60	91.6	NF13	330	69	1.61	84.7
OF14	24	55	6.56	92.3	NF14	210	65	1.90	90.0
OF15	2200	69	8.90	76.0	NF15	320	80	1.22	87.7
OF16	43	36	1.08	94.4	NF16	260	34	1.39	87.7
OF17	55	66	1.36	86.5	NF17	440	73	0.83	86.0
OF18	1900	96	1.08	77.0	NF18	160	39	1.82	90.3
OF19	450	110	1.18	87.3	NF19	120	39	1.60	89.0
OF20	75	88	3.29	78.4	NF20	100	39	2.19	92.9
OF21	380	533	7.05	78.3	NF21	69	21	0.87	94.1
OF22	450	56	9.78	86.0	NF22	54	20	2.58	94.6
OF23	590	83	1.21	91.5	最大	580	300	4.95	95
最大	2200	533	9.78	96.3	最小	39	20	0.83	81
最小	24	24	0.63	64.4	平均	212	79	2	89
平均	381	81	4	84	1633b	69	202	1.28	-
No70	160	540	0.84	-	No75	745	83	1.12	45

*Insol:不溶残分

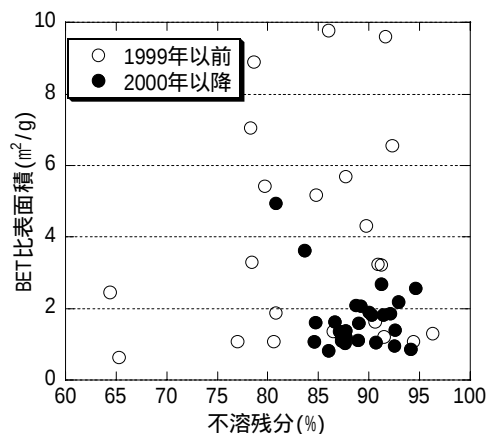


図-1 不溶残分とBET比表面積

キーワード：フライアッシュ、ほう素、クロム、溶出、元素の存在位置、不溶残分

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

ある．表-1 により，フライアッシュの B，Cr 含有量及び BET 比表面積のばらつきが相当に大きいことがわかる．図-1 により，2000 年以後発生フライアッシュは以前のフライアッシュにより，全体的に不溶残分が高く，BET 比表面積が低いことがわかる．その原因は，2000 年以後では 2000t/h 以上の大型ボイラーが増加した影響ではないかと考えられる．

環境庁告示 46 号法により得られたフライアッシュからの B 溶出量及び Cr 溶出量と不溶残分との関係を図-2 と図-3 に示す．図-2 と図-3 により，以前のフライアッシュと比べて，近年発生灰のほうが溶出が低下していることが伺える．フライアッシュの不溶残分の増大に連れ，B，Cr 溶出量も低下していく傾向がある．それは，不溶残分が多く，つまり易溶性物質が少ないためと考えられる．

表-2 に溶出試験を行う前後の B，Cr 含有量の変化を示す．溶出試験後のフライアッシュ中の B 含有量は溶出試験前のそれと比べて，明らかに低減したことにに対し，Cr 含有量には変化が小さかった．その原因について，フライアッシュ中の B は粒子の表面に付着しているのが多く，Cr は粒子の中に集中していることが考えられる¹⁾．試験後のほう Cr 含有量が大きい例もあった，それは，溶出試験によりフライアッシュ中の水溶性物質が水に溶け，ろ過で得られる残留物に難溶性物質が濃縮しているためである．

表-3 に BCR 逐次抽出試験によりフライアッシュからの Cr 抽出量を示す．表-3 に示しているように，3 種類のフライアッシュ中の Cr は，この BCR 抽出法よりほとんど抽出されず，残渣に残った．この残渣はアルミノケイ酸塩と見られる．フライアッシュの使用環境は通常アルカリ性である．アルカリの存在によりアルミノケイ酸塩にボゾラン反応が起こると，その中の Cr が溶出してくるかどうなるかが懸念されている．フライアッシュのボゾラン反応率が不溶残分の減少率より求められる²⁾．このため，フライアッシュの不溶残分は重金属類の溶出に大きく関わると予想される．

5. まとめ

以前のフライアッシュと比べて，近年発生灰は，比表面積が小さく，不溶残分が大きく，B 及び Cr 溶出量が低下しているという面で品質が変わったことがわかった．フライアッシュ中 Cr の大部分は難溶性物質に存在することが確認した．B の場合はフライアッシュ粒子の表面に付着しているのが多いため，水洗により一部除去することができる．また，フライアッシュからの B，Cr 溶出は，灰の不溶残分と相関している傾向が見える．今後，不溶残分をフライアッシュからの重金属類溶出評価の一つ指標となる可能性を更に検討すべき．

参考文献

- 1) 林錦眉，佐伯竜彦，田野崎隆雄，長瀧重義：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，土木学会第 59 回年次学術講演集，2003．
- 2) 大沢栄也，坂井悦郎，大門正機：フライアッシュセメント系水和におけるフライアッシュの反応率，セメント・コンクリート論文集，No53，1999．
- 3) 貫上佳則，雑賀弘晃，島貴富：強アルカリ性を呈する再生資源からの重金属溶出特性を把握するための BCR 逐次抽出試験，環境技術 2004 年大会要旨．

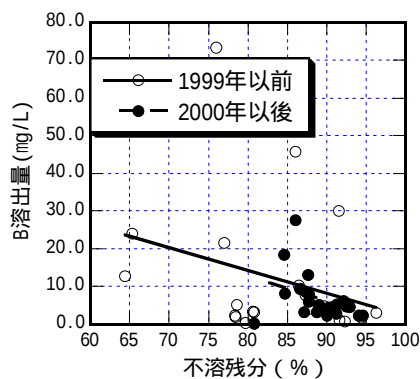


図-2 不溶残分と B 溶出量

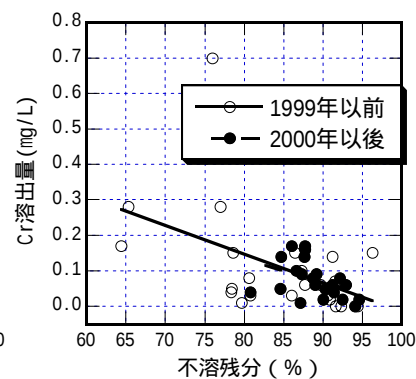


図-3 不溶残分と Cr 溶出量

表-2 溶出試験前後フライアッシュ中の B，Cr 含有量

試料	B含有量(mg/kg)		Cr含有量(mg/kg)		試料	B含有量(mg/kg)		Cr含有量(mg/kg)	
	試験前	試験後	試験前	試験後		試験前	試験後	試験前	試験後
1633b	69	45	202	190	OF5	600	380	51	60
NF7	140	85	42	37	OF7	181	74	91	78
NF9	140	76	54	62	OF8	110	72	43	44
NF17	440	290	73	69	OF12	212	130	88	94
NF22	54	27	20	<20	OF16	55	31	62	36

表-3 BCR 逐次抽出法試験の結果(単位:mg/kg)

	NF17	No70	No75
水溶性画分	3	5	0
中和画分	1	3	5
酸可溶性画分	1	8	5
還元性画分	3	12	6
酸化性画分	2	2	2
残渣	90	500	65
全体	100	530	83