

Ettringite 生成促進による石炭灰中有害物質の不溶化に関する研究

九州大学工学部 学生会員 ○叶 琢磨

九州大学大学院工学研究院 正会員 井手元 真吾 斉藤 栄一 島岡 隆行

1. はじめに

火力発電に伴い発生する石炭灰は平成17年度で約830万トンにのぼり、そのうち約95%は有効利用されているが、残りの約5%は主に灰捨場に埋立処分されている¹⁾。今後は、さらなる有効利用の促進を行うとともに、灰捨場の跡地利用や延命化の観点から、一旦埋立処分された石炭灰(以下、埋立灰と呼ぶ)の有効利用についても検討が必要となっている。石炭灰の有効利用に際しては、石炭灰中に土壤環境基準に定められた有害物質が微量ながら含有されており、しばしば土壤環境基準値を上回る濃度で溶出される。しかし、微量有害物質に関しては、セメントや石膏等を混合することによって、生成される Ettringite($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)中に取り込まれることで、溶出が抑制されることが知られている²⁾。本研究では、Ettringite の生成を促す埋立工法として、添加材との混合埋立を提案し、混合埋立に伴う石炭灰中の微量有害物質の不溶化について検討した。

2. 試験の概要

2-1 試験試料および試験方法

試験に用いた石炭灰フライアッシュ(以下、原灰と呼ぶ)の成分組成を表-1に示し、試験ケースを表-2に示す。成分組成の分析には、波長分散型蛍光 X 線分析装置(XRF)を用いた。Ettringite の生成式は $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ で表される³⁾。原灰の CaO および S の含有量はそれぞれ 1.9、0.1%であり、 Al_2O_3 の含有量(30.8%)と比較すると低い値を示した。そこで、Ettringite の生成を促すための添加材として、生石灰(CaO)および石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を選定し任意の割合で混合した。なお、石膏は火力発電所に設けられた排脱装置から副生される石膏(脱硫石膏)を用いた。また、エージングの際に用いる混練水については、純水および海面埋立を想定した人工海水を用い、固液比1、エージング期間7日間の条件でエージングを行った。

2-2 分析項目および分析方法

原灰およびエージング後の試料について、X 線回折分析装置(XRD)による鉱物種の同定および環告 46 号溶出試験による微量有害物質(As, Se, B)の溶出濃度分析を行った。

3. 結果および考察

3-1 XRD による鉱物種の同定

XRD による分析の結果を表-3に示す。分析を行った全ての試料から Quartz、Mullite および Magnetite が同定された。また、添加材として生石灰を添加したケースでは、Lime および Portlandite が同定され、No.15 および No.16 を除いて Calcite も同定された。次に、添加材に石膏を用いたケースでは、Gypsum が同定された。また、生石灰と石膏を混合し

表-2 試験ケース

No.	石炭灰(%)	添加物(%)		混練水
		生石灰	石膏	
1	100	-	-	純水
2	95	5	-	
3	95	-	5	
4	90	10	-	
5	90	-	10	
6	90	5	5	
7	80	10	10	
8	85	10	5	
9	85	5	10	
10	100	-	-	
11	95	5	-	人工海水
12	95	-	5	
13	90	10	-	
14	90	-	10	
15	90	5	5	
16	80	10	10	
17	85	10	5	
18	85	5	10	

表-1 原灰の成分組成

化学種	含有量(%)
SiO_2	57.2
Al_2O_3	30.8
FeO	3.7
CaO	1.9
TiO_2	1.9
MgO	0.9
K_2O	0.7
P_2O_5	0.7
Na_2O	0.3
S	0.1
$\text{H}_2\text{O(LOI)}$	1.4

表-3 XRD による分析の結果

+++ 1000cps以上, ++ 500~1000cps, + 500cps以下

鉱物	化学式	原灰	純水								人工海水									
			No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18
Quartz	SiO ₂	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	
Mullite	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	
Magnetite	Fe ₃ O ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Lime	CaO			+		+		+	+	+	+		+		+		+	+	+	
Gypsum	CaSO ₄ ・2H ₂ O				+++		+++	+	++	+	+++			+++		+++	++	+++	+++	
Halite	NaCl											+	++		++	++	++	++	++	
Portlandite	Ca(OH) ₂			++		+++		++	+++	+++	++		++	++	+++		++	+++	++	
Calcite	CaCO ₃			+		+		++	+	+	++		++	+	++			++	++	
Ettringite	3CaO・Al ₂ O ₃ ・3CaSO ₄ ・32H ₂ O							+			+					+				
Hydrocalumite	3CaO・Al ₂ O ₃ ・CaCl ₂ ・10H ₂ O												+		+					

て添加した諸ケース(No.6～No.9 および No.15～No.18)のうち3ケース(No.6、No.8およびNo.15)からは Ettringite が同定されたが、生石灰または石膏を単独で添加した諸ケース(No.2～No.5 および No.11～No.14)では Ettringite は同定されなかった。この結果から、Ettringite の生成を促すためには、生石灰と石膏を混合して添加することが必要であることが示された。また、混練水に人工海水を用いて、生石灰を単独で添加したケースでは、別の Ca 系水和物である Hydrocalumite が検出された。

3-2 微量有害物質の溶出挙動の変化

環告 46 号溶出試験の結果を図-1 に示す。定量下限値以下のデータについては、定量下限値の 1/2 の値としてグラフ化した。まず、混練水に純水を用いたケースは、添加材なしで7日間のエージングを行った場合に、原灰に比べて全ての元素の溶出濃度が高くなった。これは、当初懸念していた混練水への微量有害物質の洗い出しによる溶出濃度の低下を否定する結果となったが、詳しい要因は今後も検討を行う予定である。次に、添加材に生石灰を用いたケースと石膏を用いたケースを比較すると、添加率が同じであれば生石灰を用いたケースの方が各元素の溶出濃度は低下する結果となった。また、

混練水に純水を用いたケースと人工海水を用いたケースを比較すると、As および Se では、添加材の種類に関わらず人工海水を用いたケースで溶出濃度が低くなる結果となり、B に関しては逆に人工海水を用いることで溶出濃度が高くなる結果となった。この結果は齊藤ら⁴⁾による、埋立灰は埋立前の石炭灰と比較すると微量有害物質の溶出濃度が低下するという知見と一致した。B に関しては、今回使用した人工海水中に比較的、高濃度(6.5 mg/l)に含有されていたため、試料からの溶出濃度も高い結果になったと考えられる。次に、生石灰と石膏を混合して添加したケースでは、全ての元素の溶出濃度が定量下限値以下となり、土壤環境基準値を満足する結果となった。さらに、混練水に人工海水を用い、生石灰を単独で添加した2ケースについても同様に、全ての元素で定量下限値以下となり、土壤環境基準値を満足する結果となった。これは、人工海水中に S が 0.2%程度含まれるため、石膏の添加と同様の効果をもたらしたものと考えられる。

4. まとめ

石炭灰に生石灰および石膏を添加し、水中で7日間のエージングを行った結果、以下の知見を得た。

(1) 生石灰と石膏を混合して添加することで、石炭灰中の微量有害物質の溶出が定量下限値以下に抑制されていた。

また、このうちのいくつかのケースからは Ettringite のピークが同定された。

(2) 混練水に人工海水を用いたケースは、生石灰と石膏を混合して添加したケースのみでなく、生石灰を単独で添加したケースにおいても、微量有害物質の溶出が定量下限値以下に抑制された。ただし、生石灰を単独で添加したケースでは、Ettringite のピークは同定されず、他の Ca 系水和物である Hydrocalumite が同定された。

このことから、Ettringite の他に Hydrocalumite も微量有害物質の溶出抑制に寄与することが示唆された。

これらの知見から、実際の海面埋立地においては、生石灰を単独で、もしくは石膏と混合して添加することで、比較的短い期間に微量有害物質の溶出を抑制することが可能であると考えられる。

<参考文献> 1)(財)石炭エネルギーセンター：石炭灰全国実態調査報告書(平成17年版)、p.20, 2)甚野智子ら：石炭灰のホウ素不溶化に関する研究、大林組技術研究所報、No.66、pp.89-94、2003, 3)深谷泰文ら：セメント・コンクリート材料化学、pp.43-45、2003, 4)齊藤栄一ら：海面埋立石炭灰の性状と有効利用に関する基礎的研究、第18回廃棄物学会研究発表会講演論文集、pp.633-635、2007

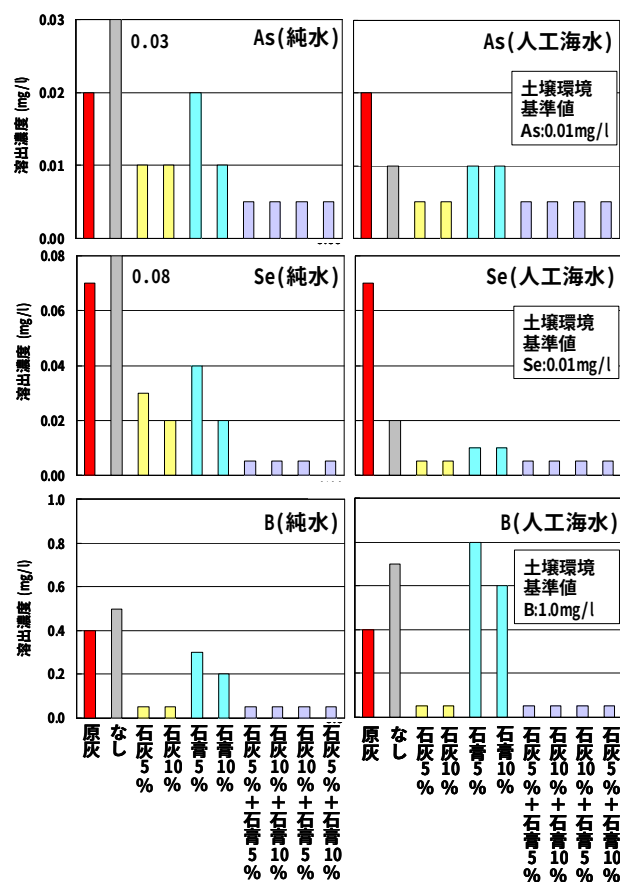


図-1 環告 46 号溶出試験の結果