

(74) エージング作用による石炭灰中の有害元素の不溶化効果とセレン(Se)の挙動に関する研究

斉藤 栄一^{1*}・叶 琢磨²・坂井 仁³・島岡 隆行³

¹株式会社間組 環境部 (〒305-0822茨城県つくば市荻間515-1)

²パシフィックコンサルタンツ株式会社 環境・エネルギー部 (〒541-0052大阪市中央区安土町2-3-13) (元, 九州大学)

³九州大学大学院工学研究院 (〒819-0395福岡県福岡市西区元岡744)

* E-mail: msaito@hazama.co.jp

本研究では、石炭灰の有効利用推進の立場から、湿潤で静置されるといった、エージング作用による石炭灰中の有害元素の挙動変化を調べた。エージング作用を受けた石炭灰に対する溶出試験を実施し、エージングによる有害元素 (Se, B, F) の不溶化効果を示した。また、Seの溶出挙動に着目した試験・解析を実施し、石炭灰粒子の表面に一樣に分布するSeが、同表面の近傍に偏在するCa, Fe, Al, Siと共に、粒子表面の付着物や吸着物として取り込まれると共に、特にCaやFeに取り込まれたものは強固な不溶化となり、AlやSiに取り込まれたものは再溶出性が高いことを示唆した。また、数年以上といった長期のエージング中には、CaやFeが徐々に溶脱し、それに取り込まれていたSeが再溶出する可能性があることを示した。

Key Words : coal ash, aging, leaching, hazardous element, selenium

1. はじめに

国内電気事業において副産する石炭灰の総量は 2007 年度で約 880 万 ton に達し¹⁾、その内 96%は再利用されているものの、利用分野はセメントの原材料分野に偏っている¹⁾。しかし、公共工事縮減等の影響で近年のセメント需要が減少している中、リサイクル法の指定副産物でもある石炭灰を安定的に有効利用していくためには、今後、幅広い有効利用分野を模索していく必要がある。しかし石炭灰には、セレン(以降、“Se”と記述する)やホウ素(以降、“B”と記述する)等の有害元素が含有されており、これら有害元素が基準値以上に溶出する場合がある。したがって、石炭灰の新規有効利用分野の開拓においては、これら有害元素の不溶化処理が必要になる。

その様な背景の下、著者らは、石炭灰の有効利用推進の立場から、湿潤状態で静置されるといった、エージング作用を受けた石炭灰の性状変化に着目した。エージング作用を受けた石炭灰は、水分の存在による灰中の化学変化等により、有害元素を新しい化合物に取り込まれる

等して、より安全な性状に変化していると考えられる。したがって、石炭灰をより安全かつ低コストで再利用できる可能性がある。この視点に関し著者らは、管理型の海面埋立処分場に埋め立てられることによりエージング作用を受けた石炭灰の、化学的性状や物理的性状を調べ、石炭灰表面に生成されたカルシウム (以降、“Ca”と記述する) 水和物による有害元素の溶出抑制効果を示した²⁾。また室内におけるエージング試験を実施し、石炭灰中のCaに起因するCa水和物による有害元素の溶出抑制効果を示し、同水和物の中でもEttringiteの効果が高いことを示した³⁾。また井野場らは、陸上の管理型処分場に埋め立てられた石炭灰の土工資材への適用性について検討し、少ないセメント添加率で土工資材に適用できることを示している⁴⁾。ただし既往の研究では、エージングに伴う有害元素の溶出抑制効果について、いくつかの知見を報告しているものの、エージング作用と有害元素の溶出挙動の関係について報告した例は極めて乏しい。

そこで本研究では、エージング作用を受けた石炭灰に対する著者らの既往データ^{2) 3)}に加え、更なる試験、解

析を行うことで、エージングが有害元素の溶出抑制に及ぼす影響を示しつつ、特に石炭灰からの溶出の挙動予測が困難とされている $\text{Se}^{9, 9)}$ のエージングによる挙動を明らかにする。

2. 実験方法

(1) 石炭灰の定義

本研究では石炭灰の中でも、電気集塵機で捕捉された石炭灰フライアッシュを対象とする。また、エージング作用の有無や採取場所による石炭灰の分類を明確にするため、①エージング作用を受けていない生の石炭灰を『新生灰』、②室内エージング試験により得られた石炭灰を『エージング灰』、③管理型の海面埋立処分場から採取された石炭灰を『埋立灰』として記述する。

(2) エージング試験

新生灰と蒸留水を固液重量比 1:1 で混合し、ポリエチレン製のボトルに詰めた状態で、室温 20℃の恒温室内に静置した。ボトルの口は密閉した条件（以降、“密閉条件”と記す）で行い、一部比較のため開口した条件（以降、“開口条件”と記す）でも試験を行った。新生灰は、事前に実施した蛍光X線分析(XRF 分析)の結果から、

CaO 含有量が小さいものから大きいものまで 8 種類選定した。静置期間は 4 週間とし、試験開始後 1 週および 4 週経過時に、環境庁告示第 46 号試験（以降、“JLT46”と記す）に則った溶出試験を行った。試験の状況を図-1 に、使用した新生灰の性状を溶出試験（JLT46）の結果と併せて表-1 に示す。また、エージング灰の溶出試験のケースについてまとめたものを表-2 に示す。

(3) 埋立灰に対する試験

長期間のエージング作用を受けた石炭灰として、管理型の海面埋立処分場から埋立灰を採取した。採取位置を図-2 に示す²⁾。採取ポイント(A~D)は、処分場の年毎の

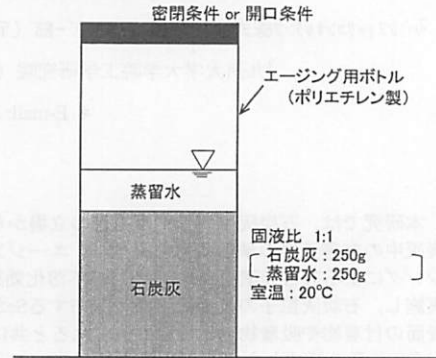


図-1 エージング試験の状況

表-1 エージング試験に使用した新生灰の性状

試料名	強熱減量 (wt%)	化学組成(wt%)				溶出量 JLT46 (mg/L)			
		SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	Se	B	F	Cr^{6+}
A	3.73	44.9	23.8	7.7	13.5	< 0.001	0.2	0.34	0.075
B	0.64	54.7	17.1	5.8	13.1	0.11	31	1.8	0.23
C	1.57	68.4	18.5	3.4	3.0	0.11	0.3	0.97	0.13
D	1.95	51.4	21.4	5.7	12.6	0.12	0.2	0.90	0.14
E	1.51	61.5	19.8	4.5	6.9	0.064	0.2	1.10	0.089
F	1.94	61.3	29.3	2.5	1.1	0.22	1.6	1.50	0.013
G	7.72	45.4	31.7	4.0	5.1	0.47	14	2.00	0.13
H	16.67	29.4	16.3	3.1	24.9	0.001	< 0.1	2.40	0.46

※1 溶出試験における定量下限値は、Se: 0.001mg/L、B: 0.1mg/L、F: 0.08mg/L、 Cr^{6+} : 0.005mg/Lである。

※2 < 表示は定量下限値未満を示す。

表-2 溶出試験のケース

ケース名	使用試料名	エージング条件	測定項目			
			Se	B	F	Cr^{6+}
A	A	密閉条件	○	○	○	○
B	B		○	○	○	○
C	C		○	○	○	○
D	D		○	○	○	○
E	E		○	○	○	○
F	F		○	○	○	○
G	G		○	○	○	○
H	H		○	○	○	○
B'	B	開口条件	○	○		○
D'	D		○			○
E'	E		○			○
F'	F		○	○		○
H'	H					○

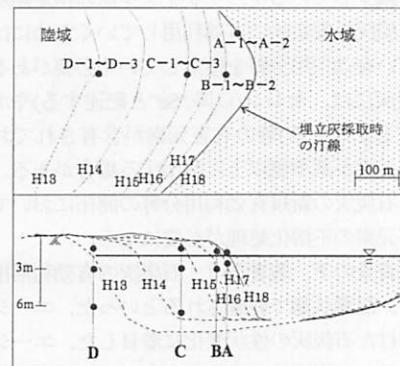


図-2 埋立灰の採取位置

深淺測量の結果をもとに、埋立経過年数、すなわちエージング年数の異なる埋立灰がそれぞれ得られる様に決定した。A、B ポイントからは人力により直接試料を採取した（一部小型のバックホウを使用）。C、D ポイントからはボーリングマシン（（株）ybm 製 ECO-3V）を用いて試料を採取した。採取試料に対して実施した試験を表-3 に示すとともに、採取試料の性状を表-4 にまとめる²⁾。

(4)表面元素分析

石炭灰粒子表面の定性的な元素の濃度分布を、電子線マイクロアナライザ（日本電子ハイテック JXA-8600S/M）（以降、“EPMA”と記す）を用いて測定した。また、同粒子表面の任意の微小領域および点における元素の定量的な組成比率をエネルギー分散型X線分析装置（島津製作所 Genesis2000）（以降、“SEM-EDX”と記す）を用いて測定した。対象試料は、表-1 中の試料 B（新生灰）および 4 週のエージング試験後の試料 B（エージング灰）である。

3. 実験結果と考察

(1)エージングによる溶出低減効果

エージング日数による Se、B、フッ素（F）、六価クロム（Cr⁶⁺）の溶出量の変化を図-3 に示す（凡例は表-2 を参照）。なお、新生灰時の溶出量が土壌汚染に係る環境基準値を下回ったケースについては、図示を省略した。また測定結果が定量下限値（表-1 中の※1 と同値）未満になったケースについては、定量下限値の 1/2 の値を図示に使用している（以降の図も同様）。Se、B、F につ

表-3 埋立灰に対する試験項目

試験項目	試験方法
強熱減量	JIS A 1226
比表面積	BET法
フロー値比	JIS R 6201 附属書2
活性度指数	JIS R 6201 附属書2
化学組成	蛍光X線分析(XRF)
鉱物組成	X線回折分析(XRD)
溶出試験	環境庁告示第46号

表-4 採取した埋立灰の性状

試料名	採取ポイント	埋立深さ (cm)	埋立経過 年数(年)	強熱減量 (%)	比表面積 (m ² /g)	フロー値比 (%)	活性度指数(%)				化学組成(Wt%)			
							材齢 28日	材齢 91日			SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO
A-1	A	30	0.5	2.14	3.64	112	75.5	82.2	62.3	20.5	5.2	4.0		
A-2		60	0.5	2.30	4.50	108	79.7	81.4	61.8	20.5	5.1	4.2		
B-1	B	100	1.0	3.23	5.25	103	78.7	82.9	52.4	26.9	4.9	4.7		
B-2		200	1.5	3.19	5.61	101	72.0	82.2	60.9	20.3	4.0	4.3		
C-1	C	95	3.0	4.25	14.22	93	68.9	79.4	53.0	21.8	5.2	7.9		
C-2		205	3.5	3.70	7.02	108	73.0	81.7	55.4	22.4	4.8	6.1		
C-3		615	4.0	2.91	1.33	107	77.1	88.5	71.9	16.3	3.6	0.8		
D-1	D	105	5.0	1.93	2.82	101	80.2	86.8	69.9	17.7	4.3	1.7		
D-2		250	5.5	3.35	7.10	99	83.7	90.1	59.0	22.5	2.4	5.4		
D-3		585	6.0	2.64	4.31	101	79.2	86.8	64.4	20.5	3.5	2.6		

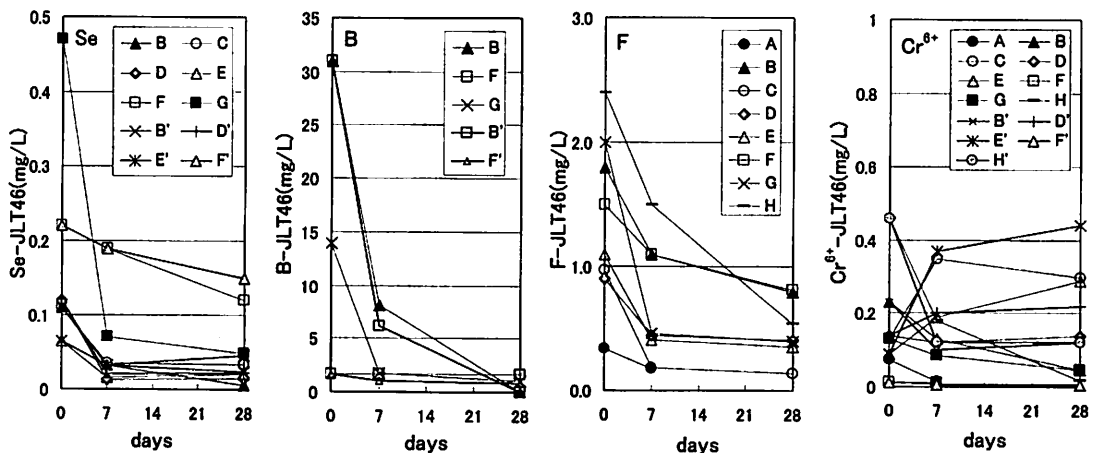


図-3 エージング日数による溶出量の変化

いては、エージング日数の経過とともに溶出量が低減する傾向がある。また、エージング開始後1週間で大きく低減し、その後は緩やかに低減する傾向である。

次に、密閉条件における、4週後のエージング溶液中のSeとBの濃度(JIS K 0102に定める方法で定量)、および溶液のpHについてまとめたものを表5に示す。なお、試料G、Hについては、エージング期間中に、エージング溶液が石灰灰との反応に消費され、測定に十分な量が確保されなかったため測定は行っていない。ちなみに、エージング溶液のpH値は、溶出試験(JLT46)時のpH値とほとんど変わりがなく、両値の差は最大で0.5程度で、大小の係に特別の傾向はなかった。

表5より、試料Fを除きエージング溶液のSe濃度は定量下限値未満(<0.001)で、溶液中への溶出はほとんど見られない。エージングによる溶出量低減分〔新生灰Se-JLT46(mg/L)] - [エージング灰Se-JLT46(mg/L)]〕のほとんどがエージング灰に取り込まれたことが分かる。

表5 エージング試験におけるSe、B溶出量とpH値

試料	エージング溶液の濃度 (4週後)		エージング溶液のpH値 (4週後)
	セレン(Se) (mg/L)	ホウ素(B) (mg/L)	
A	< 0.001	0.38	12.2
B	< 0.001	3.91	12.2
C	< 0.001	※	11.7
D	< 0.001	0.39	12.5
E	< 0.001	0.28	12.3
F	0.02	33.6	9.7
G	※	※	※
H	※	※	※

(< 表示は定量下限値未満を示す。)

※溶液量不足のため測定不可能

一方、ホウ素Bについては溶液への溶出が認められ、エージング灰に取り込まれたものと、溶液中に溶出したものがある。特に試料B、Fについては値が相対的に大きい。試料Bについては、新生灰時のB-JLT46値が31.0mg/Lと、他の試料に比べて非常に大きく、その影響で溶液中に多く溶出したものと考えられる。試料Fについては、溶液のpH値の影響が大きいと考えられる。Bはその溶出に溶液のpH値の影響を受けやすく、特に中性～酸性では電荷を持たなくなり、試料表面から脱着し溶出し易くなる⁷⁾。

次に(1)式で示すエージングによる溶出量低減率 α を、蛍光X線分析(XRF分析)で定量した各元素の含有量で整理したものを図4に示す。図では、XRF分析で得られた酸化物ベースでの含有量を、原子量を用いて各元素含有量に補正した値を使用している(以降の元素含有量についても同様)。

$$\alpha(\%) = \frac{[\text{新生灰 JLT46(mg/L)}] - [\text{エージング灰 JLT46(mg/L)}]}{[\text{新生灰 JLT46(mg/L)}]} \times 100 \quad (1)$$

エージング灰のJLT46値には、基本的には4週時の値を使用した。1週のエージング期間で環境基準値を下回ったものについては1週の値を用いた。Ca含有量および鉄(降, “Fe”と記述)含有量の増加とともに α が増加しており、CaおよびFeの化合物にSe、Bが取り込まれたことが示唆される。一方、アルミニウム(以降, “Al”と記述)含有量、ケイ素(以降, “Si”と記述)含有量に対してはその様な傾向が見られない。

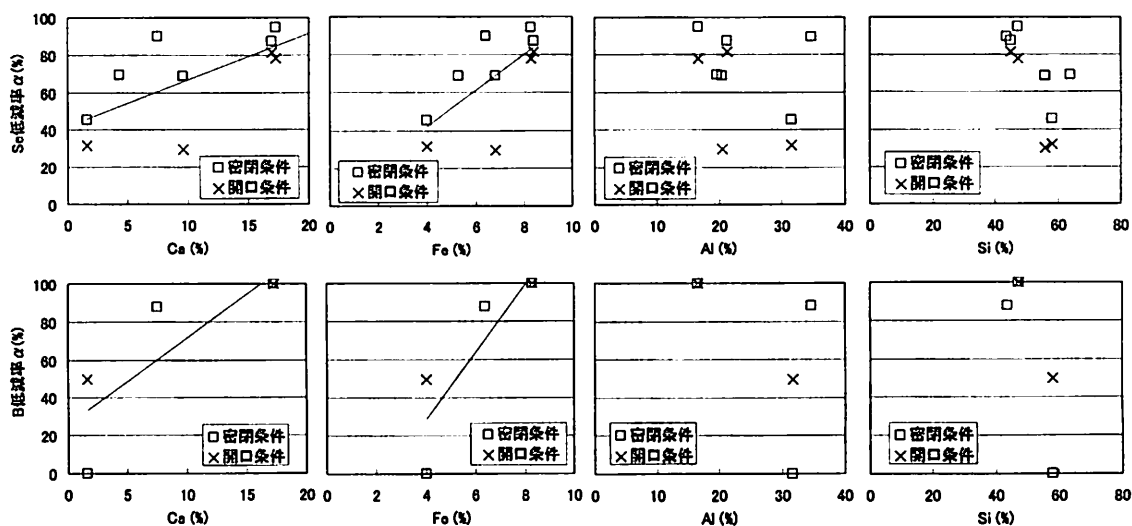


図4 溶出低減率 α と各元素含有量の関係

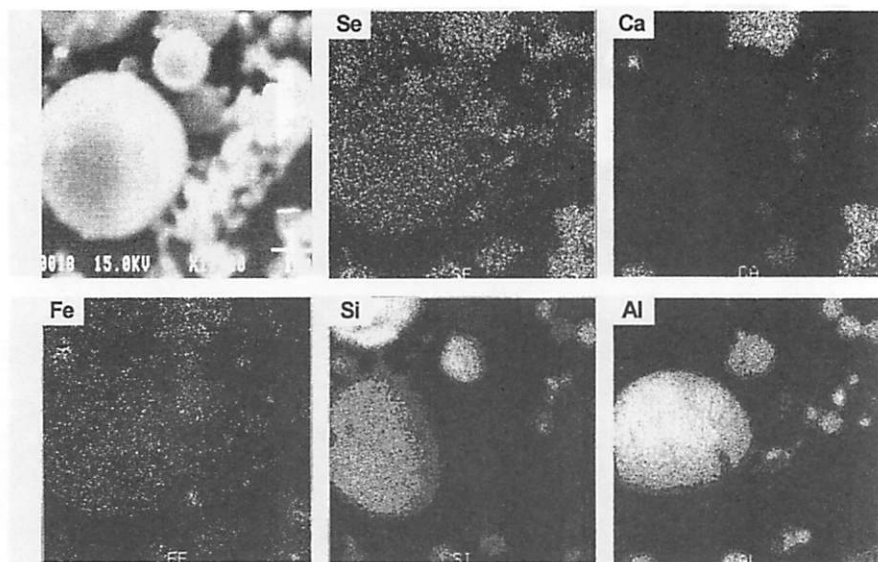
(2) エージングによる Se の不溶化メカニズム

前節までの検討で、エージングによる有害元素の不溶化効果について示すとともに、これらの有害元素の内 Se と B は、Ca もしくは Fe の化合物に取り込まれた可能性を示した。そこで本節では、対象とする有害元素として、特に Se に着目し、エージングによるその挙動の解明を試みる。

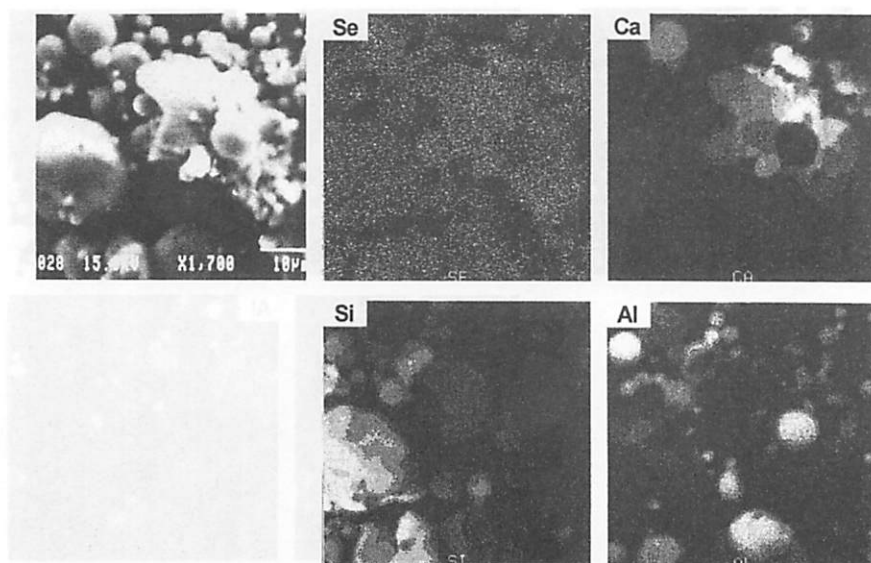
a) EPMA による石炭灰表面の元素分布

粒子表面での Se と各元素の分布状況を調べるため、

EPMA を用いた表面分析を行った。新生灰（試料 B(表-1 参照)）に対して実施した分析の結果を、観察試料の写真とともに図-5(a),(b)に示す。今回は同一の試料に対してそれぞれ2箇所の分析を行ったので、それぞれの結果を示す。図では、灰色から白色になる程濃度が高い。分析は石炭灰に含有される代表的な元素 (Si, Al, Ca, Fe) および Se に対して実施した。なお、分析その2 (同図(b)) については、Fe の測定を行っていない。画像に若干のノイズが含まれていることは否めないが、Se



(a)分析結果その1

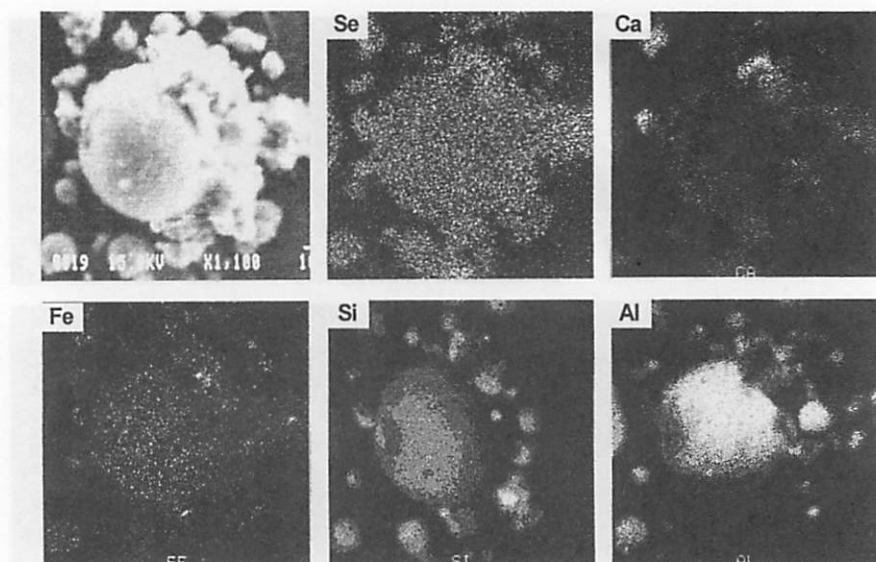


(b)分析結果その2

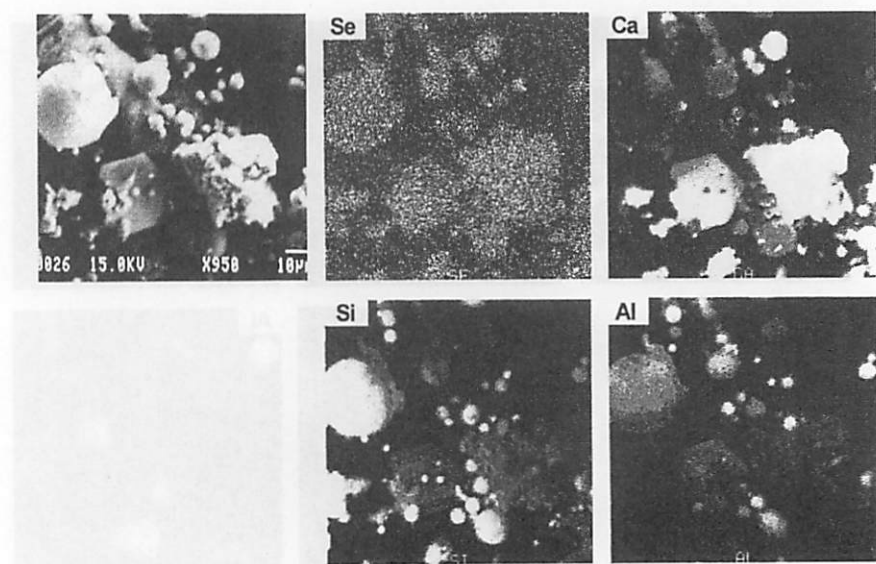
図-5 EPMA による面分析の結果(新生灰)

はフライアッシュの粒子表面全体に広く分布している様である。Hansen らは Se がフライアッシュ表面に偏在することを示している⁸⁾が、そのことも踏まえると、EPMA で測定された Se がフライアッシュ中の多くの割合の Se を捉えているものと考えられる。Si, Ca, Al は、ほぼ別々に分布しており、球形のフライアッシュ等、表面の滑らかな部分に Si や Al が、いびつなフライアッシュや付着物等、表面が粗い部分に Ca が多い様にみえる。球形粒子の一部で、Si と Al が同じ場所に分布している

例もあるが、分布の傾向が異なり、それぞれの濃度の高い場所が別々になっている場合が多い。Fe は Se と同様、粒子表面に広く分布している。同じく試料 B のエージング灰（密閉条件）の結果を図-6 に示す。分布の傾向は図-5 と同様である。どちらも、表面に広く分布する Se に対して、Si, Al は比較的滑らかな部分、Ca は粗い部分に多く分布している。また、球形粒子の表面の Si と Al の分布傾向も同様である。Fe も粒子表面に広く分布している。Bool らは、Se は亜セレン酸鉄 ($\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$ ・



(a)分析結果その1



(b)分析結果その2

図-6 EPMAによる面分析の結果(エージング灰：密閉条件)

2H₂O) として石炭灰中に存在する⁹⁾ことを示しているが、Se と Fe の分布傾向より、粒子表面において同水和物として存在する可能性も考えられる。

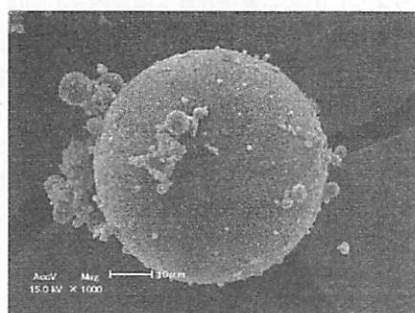
以上述べた様に、①エージング前後とも Se が粒子表面全体に分布すること、②エージングにより Se の溶出量が低減し、かつエージング溶液への溶出がほぼ無いこと、さらに③EPMA の結果からエージングの前後で、Si, Al, Ca, Fe の分布の傾向に大きな変化がないことを考慮すれば、Se は、水分との接触により、近傍に分布する Ca や Si, Al, そして Fe にそれぞれ取り込まれたか、もしくは吸着されたものと推察される。

b) SEM-EDX による石炭灰表面の元素分布

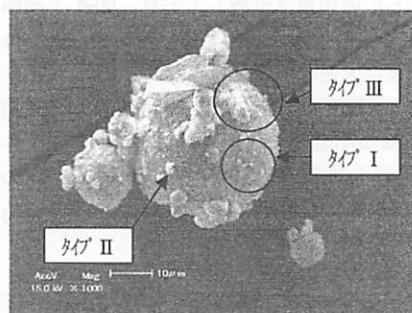
SEM による前項と同じケースの観察結果を図-7 に示す。エージング灰の方がフライアッシュ表面への付着物が多く粗度が大きい。今回、新生灰について 2 種類、エージング灰について 5 種類の画像を観察したが、どれも同様の傾向が見られた。斉藤らは、埋立灰の比表面積と

Ca 含有量が 1 次の正の相関にあることを示している²⁾が、同じエージング作用を受けたエージング灰においても同様の傾向があるものと考えられる。次に、SEM-EDX を用いて、エージング灰表面の主要な元素の重量比率 (wt%) を調べた。対象の観察画像は、SEM で使用したものと同じである。SEM-EDX は、フライアッシュ表面の微小範囲もしくは点の、元素組成比率を求めることができる。そこで SEM-EDX 解析では、エージング灰粒子表面の代表的な状態や付着物に着目した。粒子表面を、①粒子球面の表面でエージング等の理由で粗度が粗くなったと考えられる部分 (タイプ I)、②粒子表面の球形の付着物 (タイプ II)、③粒子表面に面的に付着した溶けた岩溶状の付着物 (タイプ III) の 3 種類に分類し、それぞれを解析の対象とした。典型的なタイプ I, II, III の形状を図-7(b) に示す。SEM-EDX 解析から求めた各元素の重量比率の相関を図-8 に示す。

図-8 より、タイプ I, II には Si, Al 分が多く Ca 分が



(a)新生灰



(b)エージング灰

図-7 SEM による石炭灰の観察結果

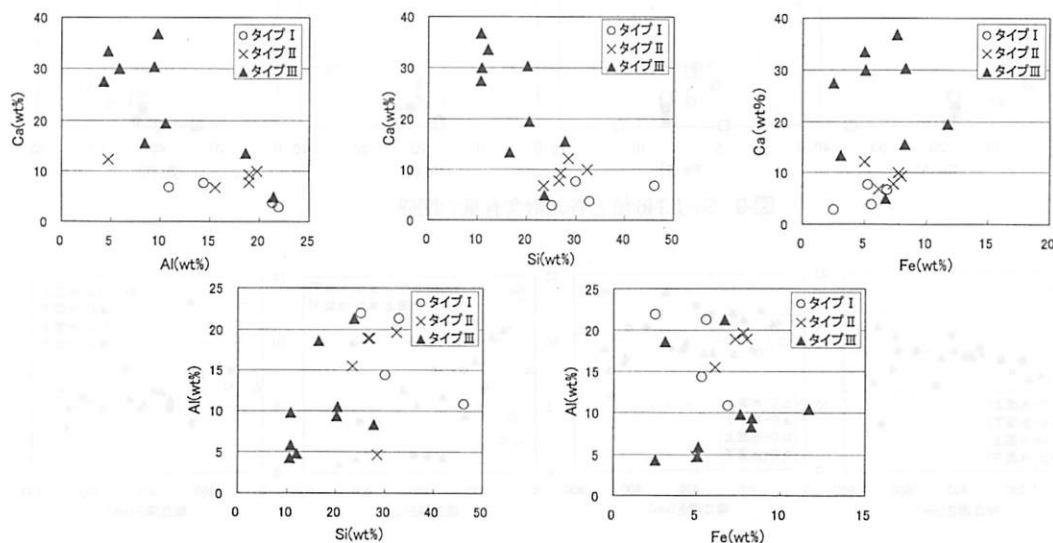


図-8 エージング灰表面の各元素の重量比率の関係

少ないが、タイプⅢにはCa分が多くSi、Al分が少ないことが分かる。この傾向はEPMAの分析結果とも合致する。Feには特別な傾向は見られない。全体的に、タイプⅠ、ⅡはSi、Alの化合物、タイプⅢはCaの化合物が主な組成であると考えられる。EPMAの解析結果と併せて考えれば、粒子表面全体に分布するSeが、エージング作用により、タイプⅠやⅡが形成されている場所ではSiやAlの化合物に、タイプⅢが形成されている場所ではCaの化合物に多く取り込まれたか吸着された可能性がある。

c)各元素含有量とSeの関係

前項までの議論を確かめるため、各成分とSeの関係について調べた。4週経過後のエージング灰におけるSe-JLT46値と各元素含有量の関係を図9に示す。図は、密閉条件と開口条件で分類し、密閉条件については、さらにX線回折分析(XRD)でEtringiteが同定されたものを抽出している。開口条件においては、Etringiteはどの試料からも同定されなかった。CaとFeについては含有量の増加とともに溶出量は低減しており、図4と同様、Ca、Feによる不溶化効果が伺える。密閉条件と開口条件では溶出量に大きな差は見られない。また、Caとの関係図から、同程度のCa含有量を有する試料と比較すれば、Etringiteが同定された条件の溶出量が若干小さく、Etringiteの不溶化効果が認められる。しかし、分布の傾向はどの条件も同様であり、Etringite以外のCa化合物も

不溶化に関与していると考えられる。次にSi、Alについては、含有量の増加とともに、Se-JLT46値が増加する傾向がある。EPMAによる分析結果より、SiやAlの分布域にもSeの存在が認められること、エージング溶液への溶出がほとんど無いこと、および図9より、Si、Alの含有量、Se-JLT46値にある程度の相関性が認められることから、SiやAlの分布域に存在したSeは、表面吸着等、一旦はSiやAlに捉えられたものの、JLT46で実施する6時間の振とうで再溶出した可能性も考えられる。ただしこれは、ある程度のばらつきのある、本研究の限定されたデータから導き出した一つの推論である。

以上より、フライアッシュ表面に広く分布するSeの内、CaおよびFe化合物に取り込まれたSeは強固な不溶化となる反面、AlおよびSi化合物へは吸着等に留まり再溶出性が高いことが一つの仮説として示唆される。

(3)埋立灰中のセレン(Se)の挙動

図10にはボーリングマシンで採取した埋立灰(図2中CDライン)の各元素含有量と埋立深さの関係を示す。この含有量測定に使用した試料は、図2や表4に示した試料とは別で、ボーリングにより得られた層状に分布する柱状試料の各層から少量ずつ採取したものである。埋立深さは、埋立期間とも置き換えられるが、Caのデータで若干の例外があるものの、全体的に埋立期間が経過するとCaやFe含有量の多い埋立灰が少なくなる傾向

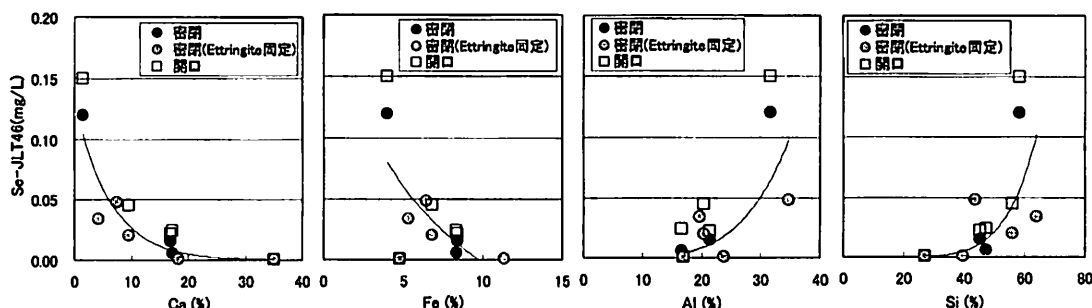


図9 Se-JLT46値と各元素含有量の関係

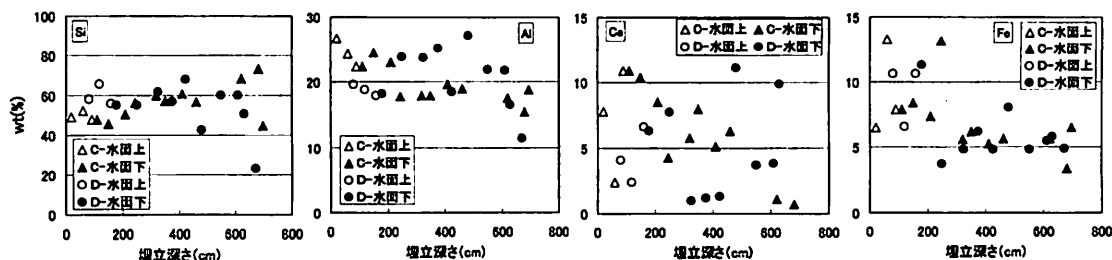


図10 埋立灰の各元素含有量と埋立深さの関係

が伺える。処分場における、海水や雨水との接触により、当該成分が溶脱した可能性がある。

埋立灰の Se-JLT46 値と Ca, Fe 含有量の関係を図-11 に示す。Ca でまとめたものは Ettringite が同定されなかった試料で、Fe でまとめたものは全体的に、含有量の増加に伴い、Se 溶出量が増加する傾向がある。エージング灰とは傾向が異なる。そこで、溶出溶液中の Ca 濃度と Fe 濃度を調べた。JLT46 溶出溶液中の Se 濃度と Ca 濃度の関係を図-12 に示す。Ettringite が同定されなかった試料において、Ca 濃度が増えると Se 濃度も増加している。エージング灰の結果とは異なり、Se を取り込んだ Ca 化合物が Se を離し、Ca イオンとして溶出した可能性が示唆される。一方、Fe についてはその溶出が認められなかった。今回埋立灰の JLT46 溶出溶液に対して測定した酸化還元電位 Eh は 0.2V 程度、pH 値は 10~11 であった。例えば竹野が熱力学データベースを用いてまとめた Fe に関する Eh-pH 図の例 (図-13) ¹⁰⁾ によれば、○印

で示した通り、Fe は固相種 (Hematite : Fe_2O_3) としての存在・析出が予測される。したがって、濃度としては検出されなかったものと考えられる。

続いて、埋立灰の SEM 観察結果を図-14 に示す。対象はケース C-2 で、埋立期間 (エージング期間) 約 3.5 年に相当する試料である。図中に○印で示した様に、フライアッシュの表面が浸食された様な部分が見られる。埋立期間 3~3.5 年の埋立灰 (C-1 および C-2) について 5 種類の画像を確認したが、この様な状況は、その内 4 種類の画像において確認され、また、水面上 (C-1)、水面上 (C-2) のどちらの試料にも見られた。これに対し、新生灰 (2 種類観察) やエージング灰 (5 種類観察) では、この様な状況は観察されなかった。

以上より、数年以上とエージング期間が長い埋立灰においては、海水や降雨水との接触により、フライアッシュ表面の一部が浸食される等、Ca, Fe が溶脱し易い状態になっていたものと考えられる。その影響で、固液比

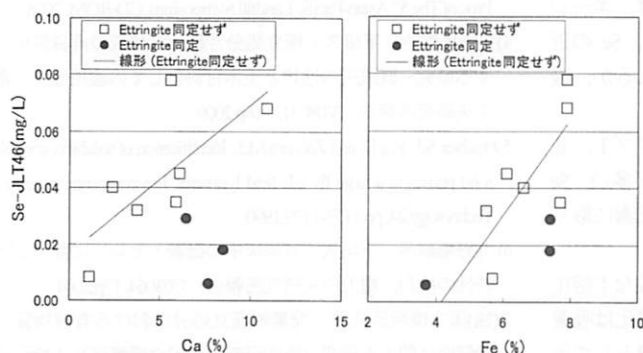


図-11 Se-JLT46 値と Ca, Fe 含有量の関係 (埋立灰)

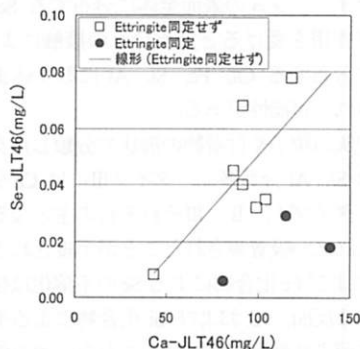


図-12 溶液中の Se 濃度と Ca 濃度の関係

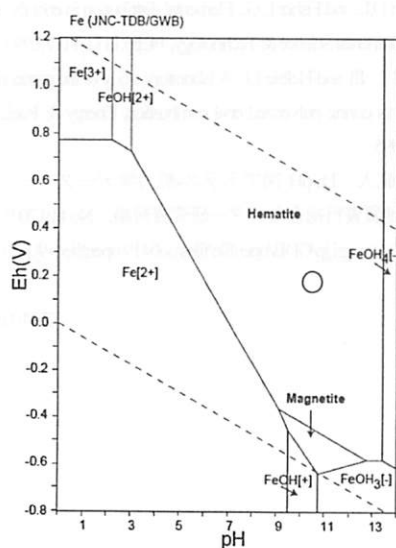


図-13 Eh-pH 図の例 ¹⁰⁾

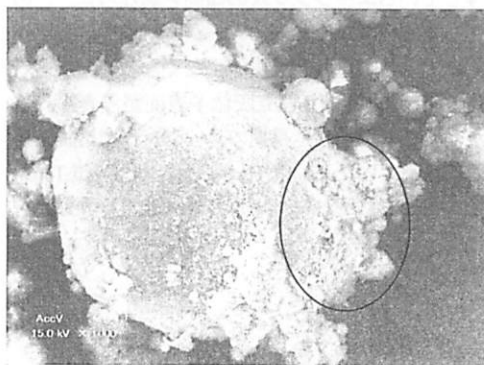


図-14 埋立灰の浸食部

1:10 で 6 時間の振とう試験を行う JLT46 試験において、Ca や Fe が溶液に溶出・析出し、それに伴い、取り込まれていた Se も溶出したものと考えられる。ただし、これらの状況は、海水が作用する海面埋立処分場特有の傾向である可能性もあるので、今後、さらなる検討が必要である。

4. まとめ

本研究ではエージング作用を受けた石炭灰に着目し、その性状や有害元素の溶出量等を調べるとともに、有害元素の中でも特にセレン (Se) に着目し、エージング作用によるその挙動を調べた。本研究で得られた主な結論は以下の通りである。

- ①エージングにより有害元素 (Se, B, F) の不溶化効果が現れる。溶出量は、エージング開始後最初の 1 週間で大きく低減し、後は緩やかに低減する傾向である。
- ②フライアッシュの表面全体に分布する Se は、エージング作用を受けると、水分との接触により、Se の近傍に分布する Ca, Fe, Si, Al に取り込まれるか、吸着される可能性がある。
- ③石炭灰の粒子や付着物の形状で分類したタイプ I, II には Si, Al 分が多く、タイプ III には Ca 分が多い。Se は、タイプ I, II, III それぞれの主となる元素に取り込まれたか吸着等されたことが示唆される。
- ④Ca および Fe 化合物による Se の不溶化は強固な不溶化となる反面、Al および Si 化合物による不溶化は吸着等に留まり再溶出性が高いことを一つの仮説として示した。
- ⑤長期間のエージング作用を受けた埋立灰においては、Ca および Fe 含有量の増加とともに、Se の溶出量 (Se-JLT46 値) が増加する傾向があり、Ca, Fe が溶出抑制に関与しているエージング灰の傾向と異なった。この理由として、埋立灰においてエージング期間が長くなると Ca や Fe 含有量の多い灰が少なくなる傾向があることや、SEM 観察より埋立灰粒子表面が浸食される場合があることを示し、長期のエージングで溶脱し易い状態になっていた Ca や Fe が、溶出試験 (JLT46) で溶出・析出し、それに伴い取り込まれていた Se も

溶出した可能性を示した。

本研究では、エージング時の石炭灰フライアッシュにおける、Ca と Fe による Se, B 等の不溶化効果や不溶化に係る Se の挙動を示した。しかし、使用したデータや画像データには若干のばらつきやノイズを有することは否めず、推論を含む部分もある。今後は、より多くのデータを蓄積することで有害元素の挙動をより明確にし、事前エージングによる石炭灰のリサイクル手法を確立したいと考えている。

参考文献

- 1) (財)石炭エネルギーセンター：石炭灰発生量データ
(http://www.jcoal.or.jp/coalash/pdf/CoalAsh_H19productiondata.pdf)
- 2) 斎藤栄一, 島岡隆行, 井手元真吾, 長 稔：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.
- 3) Saito E, Shimaoka T, Idemoto S, Kano T. and Osa M.: A study on the behavior of heavy metal in the coal ash which received the aging action, Proc.of The 5th Asian-Pacific Landfill Symposium, CD-ROM, 2008.
- 4) 井野場誠治, 下垣久：埋立処分された石炭灰の再資源化に関する研究—既成灰の性状と土木材料としての適用性—, 電力中央研究所報告, V08031, 16p, 2009.
- 5) Fruchter S.J., Rai D. and Zachara M.J.: Identification of solubility controlling solid phases in a large fly ash field lysimeter, Environmental Science and Technology, 24, pp.1173-1179, 1990.
- 6) 井野場誠治, 下垣久：石炭灰中の砒素・セレンに関する溶出特性の検討, 電力中央研究所報告, U03064, 17p, 2004.
- 7) (独)国立環境研究所：廃棄物埋立処分における有害物質の挙動解明に関する研究 (特別研究), 国立環境研究所特別研究報告, SR-40-2001, 65p, 2001.
- 8) Hansen D.L. and Fisher L.G.: Elemental distribution in coal fly ash particles, Environmental Science & Technology, 14, pp.1111-1117, 1980.
- 9) Bool E. L. III and Helble J.J.: A laboratory study of the partitioning of trace elements during pulverized coal combustion, Energy & Fuels, 9, pp.880-887, 1995.
- 10) 竹野直人：Eh-pH 図アトラス-熱力学データベースの相互比較, 地質資料総合センター研究資料集, No.419, 2005.
(<http://www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419j.pdf>)

(2010.5.21 受付)

Study on Leaching Inhibition Effect of Hazardous Elements and Behavior of Selenium in the Coal Ash which Received the Aging Action

Eiichi SAITO¹, Takuma KANO², Hitoshi SAKAI³ and Takayuki SHIMAOKA³

¹Hazama Corporation

²Pacific Consultants Co., LTD.

³Faculty of Engineering, Kyushu University

Promoting the effective utilization of coal ash is urgently needed. In this situation, the authors focused on changes in the properties of coal ash that has undergone aging action. Coal ash that has undergone aging is considered suitable for recycling in terms of environmental safety. In this study, laboratory aging tests, in which the aging conditions were controlled, were carried out. From these tests, it was suggested that there was a general tendency for the concentration of trace hazardous elements leached to be reduced due to the coal ash undergoing an aging process. And selenium (Se), which is uniformly distributed on the surface of the coal ash particles, was fixed by Ca, Fe, Al and Si-based compound which were distributed on each area of the surface of the particles. In addition, it was suggested that Se which was fixed Ca and Fe based compound was stable fixed, while Se which was fixed Al and Si based compound was easily re-leached. Furthermore, in the case of landfilled coal ash, which had undergone aging in seawater for a long period, it was predicted that Se, which was fixed Ca and Fe based compound, was leached concurrently with Ca and Fe.