

エージング作用を受けた石炭灰フライアッシュ中の有害元素の挙動に関する研究



Study on Behavior of Trace Hazardous Elements in Coal-Fly Ash Which Received the Aging Action

齋藤栄一 Eiichi SAITO *

要 旨

国内において副産する石炭灰の総量は平成 19 年度で約 1,200 万 t に達し、その内 97.7% は再利用されているものの、利用用途はセメントの原材料に偏っている。近年の公共工事縮減等の影響で、セメントの需要が減少している中、資源有効利用促進法（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、幅広い利用分野を開拓していく必要がある。しかし、石炭灰には、Se や B 等の有害元素が含有されており、しかも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、石炭灰の新規利用分野・用途の開拓に際しては、有害元素を不溶化させるための対策が不可欠である。

このような背景のもと、本研究では、石炭灰の中でも特にその発生量が多い石炭灰フライアッシュ（以降、フライアッシュ）を対象にし、エージングによるフライアッシュの性状変化に着目した。エージングとは、フライアッシュが湿潤状態で自然環境下等に曝露や静置されている間に化学・鉱物学的作用（エージング作用）を受けることを示す。エージング作用を受けたフライアッシュは、有害元素が新しい化合物の生成に伴い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。本研究では、エージングによる有害元素の溶出抑制効果とそのメカニズムを明らかにすることを目的に、エージング作用を受けたフライアッシュ、およびフライアッシュ硬化体の性状や環境特性を実験的に明らかにした。

本論文は第 1 章から第 6 章までの 6 つの章で構成されている。各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章では、研究の背景として、エネルギー政策や温暖化対策における石炭の位置づけ、および石炭燃焼の副産物であるフライアッシュの有効利用に係る問題点を述べた上で、本研究の目的および構成を示した。

第 2 章では、湿潤状態で定置された複数種のフライアッシュに対する溶出試験結果等より、フライアッシュはエージング作用を受けることで、有害元素の溶出量が低減し、灰種による溶出量のばらつきも小さくなることを示した。また、エージング後のフライアッシュ粒子表面に生成された、フライアッシュ中の Ca 分に起因する Ca 水和物が、有害元素の溶出抑制に寄与している可能性を示唆し、第 3 章以降において詳細に検討した。

第 3 章では、Ca 含有量の異なる複数種のフライアッシュに対して実施したエージング試験より、有害元素の溶出抑制には Ca 水和物である Ettringite の生成が大きく関与していることを示した。また、Se と B に着目した溶出試験データの解析を行い、両元素の溶出抑制に寄与する化学成分として Ca と Fe を特定した。さらに、Se と B はフライアッシュ粒子の表面に多く存在するという既往の研究結果を踏まえ、粒子表面の EPMA および SEM/EDX による分析を行い、エージングによる Se の不溶化には、粒子表面上で Se の近傍に分布する Ca, Fe, Al, Si が関与することを示した。また、Ca および Fe は Se を化学的に取り込み強固に不溶化する反面、Al や Si は強固には不溶化せず再溶出の可能性が高いことが示唆された。さらに、粒子表面の形状や付着物を、SEM による観察から大きく 3 つの種類に大分類し、各種の主要な構成元素を Ca, Fe, Al, Si から同定し、それぞれの生成場所における Se の不溶化機構を示した。B については、Ca 化合物や Fe 化合物に取り込まれるものがある一方、粒子表面の粗度の影響等によって物理的に吸着されているものもあることを示した。

第 4 章では、現場位置に造成されたフライアッシュ硬化体の盛土試験体を、自然環境下に曝露した後、盛土体表面よりコア試験体を採取し、深さ方向の元素組成、鉱物組成や溶出量等を測定した。その結果、硬化体の表面では、エージングに伴い炭酸化が進行することで Ettringite が分解され、同水和物の構成成分である Ca や S の溶脱が生じること、Ettringite に取り込まれていた Se や B 等の有害元素が再溶出することを明らかにした。これらの知見をもとに、フライアッシュの硬化体としての有効利用においては、エージングによる Ettringite の分解を抑制するため、①硬化体表面のセメント添加率を大きくする、②硬化体表面を覆土する等の措置をとることが有効であることを示した。

第 5 章では、エージングで得られる効果として、第 4 章までに得られた有害元素の溶出抑制効果に加え、フライ

* 環境部

「九州大学大学院学位論文 2010.8」の要旨を掲載

アッシュによる CO₂ の固定効果についても定量的に示した。またこれら 2 つの効果は、Ca 含有量の多いフライアッシュほど顕著であることを示した。Ca 含有量の多いフライアッシュを pH 試験等で簡易に選別しながら、エージングを施した後に硬化体や地盤材等の資材として利用する方法を示し、エージング作用を活用した新たなフライアッシュのリサイクル手法として提案した。

第 6 章では、本研究で得られた知見を総括し、本論文の結論とした。

キーワード：石炭灰，フライアッシュ，有害元素，溶出，エージング，セレン，ホウ素

Summary

Within Japan's overall energy policy, coal is ranked alongside nuclear power in terms of being one of the mainstays of alternative energy to oil. However, the total amount of coal ash discharged from coal-fired power plants in Japan reached approximately 12 million tons in fiscal 2007, and there is a need to promote its effective utilization.

In this situation, the authors focused on changes in the properties of coal-fly ash that has undergone the aging process of being left to stand in moist conditions, from the perspective of promoting the effective utilization of coal-fly ash. Coal-fly ash that has undergone aging is not only chemically stable due to mineral transformation in the ash, but it is also predicted to be transformed into a safe form due to insolubilization of trace hazardous elements, and is thought to be a material able to be easily recycled.

In this study, experimental investigations were conducted for the purpose of clarifying the leaching inhibition effect and behavior of trace hazardous elements in coal-fly ash which received aging action.

This paper consists of 6 chapters. The summary of each chapter is as follows.

In the first chapter, the purpose and frame of this study were shown after the background and the point at issue of this study were described.

In the second chapter, properties of coal-fly ash which had undergone aging in outdoor condition were examined. In addition, laboratory aging tests were carried out. From these tests, it was suggested that there was a general tendency for the amount of chromium (**Cr⁶⁺**), arsenic (**As**), selenium (**Se**), fluorine (**F**) and boron (**B**) leached to be reduced due to the coal-fly ash undergoing an aging process. And since there was a tendency for the amount of **As**, **Se** and **B** leached to be reduced as the **CaO** content increased, the leaching inhibition effect of calcium-based hydrates was also suggested.

In the third chapter, from the laboratory tests, in which the aging conditions were controlled, it was suggested that ettringite, which is one of the calcium-based hydrates, showed an excellent leaching inhibition effect on **Se** and **B**. And it was also suggested that there was a general tendency for the concentration of trace hazardous elements leached to be reduced due to the coal-fly ash undergoing an aging process. And **Se**, which is uniformly distributed on the surface of the coal-fly 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 leached under leaching test condition.

In the fourth chapter, the authors performed the study of changes in the leaching behavior of trace hazardous elements due to the carbonation of ettringite. From the test of the leaching behavior of hazardous elements within a coal-fly ash solid hardened by using cement mixing, it was found that carbonation of the ettringite in the solid progressed slowly in the surface area and calcite was generated as the result. And a minute increase in the leaching concentration of the hazardous elements, such as **As**, **Se**, **F** and **B**, was observed in the surface area of the solid where the ettringite had degraded. Based on these knowledge, on the occasion of use as the hardened body of coal-fly ash, it was suggested that increasing cement addition rate in the surface area of the hardened body or covering the surface of hardened body with soil is effective.

In the fifth chapter, in addition to the leaching inhibition effect of hazardous elements, the fixation effect of CO₂ to coal-fly ash by aging action was also shown quantitatively. These two effects were shown remarkably in the coal-fly ash with much Ca content. Based on these properties, new coal-fly ash recycling method by using aging action was suggested.

In the sixth chapter, all conclusions obtained in this study were summarized and the ultimate conclusion was formed.