

# エージング石炭灰の活用に向けた重金属類溶出抑制に関する基礎的検討

村田 博一 浅田 素之 川口 正人 大野 文良 栢山 広幸  
(技術研究所) (技術研究所) (技術研究所) (土木技術本部) (土木営業本部)

## Variability in Heavy Metal Leaching from Fly Ash after Simulated Aging

Hirokazu Murata, Motoyuki Asada, Masato Kawaguchi, Fumiyoshi Ohno and Hiroyuki Tochiyama

東日本大震災以降、石炭火力発電による電力供給割合が拡大したことにより、その燃料である石炭の使用量が増加した。燃焼に伴って発生する石炭灰は主にセメント原料などに利用されているが、利用しきれない石炭灰の貯灰場への搬入量も増加している。

貯灰場で湿潤化された既成灰(エージング灰)は、新生灰(埋立処分前の石炭灰)に比べ、重金属類の溶出量が少ないなどの効果が確認されている。しかし、廃棄物としての取り扱いの複雑さもあり、現状では再資源化の取組みは限られている。新生灰は原料炭の変化や運転条件の変化など、性状の変動があり、利用時の性状を事前に予測することが困難であるが、エージング灰はボーリング調査によって活用する部位の性状を随時把握することが可能であることから、配合設計などが容易となる。

本報告では、エージング灰を積極的に活用することを目的に、全国各地から集めた様々な石炭灰に対して、加湿することで、エージング灰を模擬し、エージングによる重金属類の溶出抑制効果に関する基礎的検討結果を報告する。

The ratio of electrical power supplied by coal-fired thermal power plants has increased since the Great East Japan Earthquake. As a result, the production of coal ash (the combustion residue of coal) has increased and landfill disposal sites are having to accept greater quantities of ash. This points to a need for discussion about the effective use of buried coal ash (aged ash) from such sites, which has so far not been utilized.

Leachate from aged ash is found to have lower concentrations of heavy metals compared with that from fly ash (coal ash before burial). This suggests that aged ash offers reduced risk and greater stability. Another advantage of aged ash is that its characteristics can be confirmed before use simply by collecting samples from the landfill site. Consequently, there are expectations that aged ash may find application as an effective geo-material for urban infrastructure maintenance.

This report clarifies the variability of heavy metal elution from coal ash materials destined for such applications as urban infrastructure maintenance. Various samples of fly ash collected from all over Japan are subjected to simulated aging through humidification and tests are carried out that demonstrate reduced heavy metal leaching with aging.

### 1. はじめに

東日本大震災以降、全国の原子力発電所の再稼働が滞っており、ベース電源として、石炭火力発電への依存度が増す傾向にある。それに伴い、輸入石炭量も増加し、副生する石炭灰量も増加している。石炭では一般的に灰が10%発生しており、全国で1年間に発生する石炭灰量は1200万トンにも及ぶ<sup>1)</sup>。石炭灰の種類には電気集塵装置などで回収され、セメント原料等に

使用されるフライアッシュやボイラ底部に排出されるクリンアッシュなどがある。セメント原料の他、海面埋立資材など、副生する石炭灰のほとんどが有効利用されているが、そのうち約4%にあたる50万トンは利用されずに貯灰場で埋め立て処理が行われている。震災の結果、貯灰場への埋立量が増加する一方で、地盤沈下による沿岸部の嵩上げや築堤など、多量の資材需要の増加に伴って、過去に貯灰場へ搬入された既成灰(エージング灰)の掘り起しによる有効利用が求めら

れるようになった。

貯灰場に埋め立てられる前のフレッシュで乾燥した石炭灰を新生灰、埋立てにより湿潤化した石炭灰をエージング灰と分類し、表-1に石炭灰種別を示す。

表-1 石炭灰種別

石炭灰	種別	性状
新生灰	フライアッシュ(FA) クリンカアッシュ(CA)など	フレッシュ 乾燥状態
エージング灰	既成灰(FAやCA等の混合物)	湿潤状態

新生灰については今まで、資源化に関する多くの知見<sup>2)~4)</sup>があり、重金属類についても不溶化の検討がされている。エージング灰に関しては、廃棄物としての取り扱いの複雑さもあり、現状では再資源化への取り組み<sup>5)~7)</sup>は限られている。

エージング灰について、筆者らは物理特性と化学特性について確認を進めてきた。これまでの研究結果<sup>8)</sup>から都市基盤整備資材としての物理的な要求事項は、セメント等の適切な配合により満足することが示されてきた。今回は、さらにその化学特性を確認するために、エージング灰の溶出抑制に着目した。例えば、エージング灰の溶出特性に関する研究は、井野場らの研究<sup>9)</sup>や齊藤らの研究<sup>10)</sup>などにより実施されているものの、再利用に向けてはさらに多くの種類の石炭灰に関するエージングの効果を広く確認する必要がある。

当社では、石炭灰の有効利用に向けた技術開発として、石炭スラリー化技術により、新生灰を使った柱脚建設用のスラリー打設人工島の構築<sup>11)</sup>をはじめ、石炭灰の有効利用に関する実績がある。また、エージング灰についても、物理強度試験等により、都市基盤材料としての要求水準を満たしていることを確認<sup>8)</sup>するなど、多くの知見を有している。

今回はエージング灰の利用促進を目的に、エージング灰利用のメリットと考えられている重金属溶出抑制効果を明らかにするため、全国20種類の石炭灰を用いて、エージングによる抑制効果(エージング効果)と重金属種による特徴を室内試験にて検討した。

## 2. 試験方法

### 2.1 エージング灰の調達

今回使用した新生灰は、経済産業省資源エネルギー庁から委託された石炭利用技術振興費補助事業<sup>12)</sup>等で日本全国から収集したものである。20種類の新生灰に対して、蛍光X線分析(XRF)、強熱減量(750℃、1時間)、含水率(110℃、24時間)、pH測定を実施し、初期状態の比較を行った。

### 2.2 エージング灰の調整方法

新生灰とエージング灰の比較を行うために、実際の貯灰場でのエージング灰の含水率約24%<sup>3)</sup>にあわせて、新生灰に精製水で含水率が24%になるよう調整したサンプルを試験用のエージング灰として用いた。エージング灰は湿潤状態を保つため、密閉容器に保存し、20℃の恒温室内で湿潤養生させた。

### 2.3 重金属溶出試験方法

6ヶ月後と12ヶ月後に採取したサンプルに対して、新生灰とエージング灰の溶出試験を実施した。環境庁告示46号に基づき、下記に示す溶出試験検液作成手順により検液を作成し、JIS K 0102:2013により、重金属類の溶出試験を実施した。

エージング効果を確認するため、全国の新生灰に対する溶出試験に加え、湿潤養生で6ヶ月と12ヶ月経過したサンプルを風乾せずに、湿潤状態での溶出試験を実施した。さらに、12ヶ月間湿潤養生していたサンプルの再乾燥による溶出特性の変化を確認するため、風乾サンプルに対する溶出試験も実施した。

#### 【溶出試験検液作成手順】

- ① 溶出試験を実施するサンプル(石炭灰)はドラフトチャンバ内で1週間風乾したサンプルと湿潤状態のままのサンプルを使用した。
- ② サンプルと精製水を重量体積比10%の割合で混合し、混合液を作成した。
- ③ 混合液に対し常温常圧下で振とう幅4~5cm、振とう回数200回/分に調整した振とう機により、6時間の連続振とうを実施した。
- ④ 連続振とう後、30分静置させ、その上澄み液を孔径が0.45μmのメンブレンフィルターでろ過し、検液とした。

## 3. 試験結果

### 3.1 サンプルの主要成分と性状

20種類の新生灰に対して実施した性状試験結果を表-2に示す。

XRF分析より、その主要成分は石炭灰ごとに異なるものの、ケイ素(Si)、鉄(Fe)、カルシウム(Ca)、アルミニウム(Al)がその約80%を占めた。

その他、カリウム(K)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)等の元素が含まれていることが確認できた。

強熱減量測定は1.0~5.4、pH測定では7.0~12.9までのばらつきが確認できた。

これらは、使用した石炭の産地や種別などに影響されていると考えられる。

表-2 全国石炭灰の主要成分及び初期条件

サンプル	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
Si	23.3	32.5	17.7	15.3	17.5	26.0	26.8	11.9	25.1	29.9	17.2	17.3	25.4	22.5	29.5	27.9	16.7	30.0	16.0	11.8
Fe	26.3	25.9	23.7	27.9	27.7	25.9	19.5	27.8	28.9	25.9	31.0	27.0	25.3	30.7	21.9	23.4	23.2	26.6	32.5	44.0
Ca	6.9	4.4	20.8	28.8	15.4	7.2	10.3	24.2	6.6	6.5	12.2	18.4	7.4	6.7	2.8	6.6	17.1	11.4	16.4	20.5
Al	20.4	21.3	16.5	12.2	17.4	20.5	23.1	15.7	20.5	17.8	19.3	18.0	21.2	20.5	28.9	22.6	17.2	14.6	16.3	11.4
K	8.6	4.8	3.1	3.3	4.0	3.8	2.6	1.8	4.7	4.8	2.3	3.8	3.8	4.2	1.5	4.9	2.7	2.8	4.8	2.5
Ti	4.4	4.7	3.8	2.5	3.9	4.9	7.4	6.2	3.9	4.0	4.2	4.3	4.9	3.8	7.3	4.9	5.4	3.1	3.1	2.5
Mg	2.8	0.8	2.3	2.2	2.3	1.6	3.2	1.9	3.0	2.0	0.7	2.8	2.0	0.0	2.2	2.9	2.4	0.9	2.8	3.0
強熱減量 (%)	1.2	1.8	2.7	1.8	4.0	2.1	1.1	2.8	1.6	3.2	3.2	1.7	1.6	3.6	1.7	2.0	1.6	5.4	3.4	1.0
含水率 (wt%)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1
pH	9.5	8.7	7.0	12.9	12.1	8.8	10.4	12.9	9.8	10.3	11.6	12.0	7.2	9.8	7.2	10.6	11.6	11.9	11.7	11.2

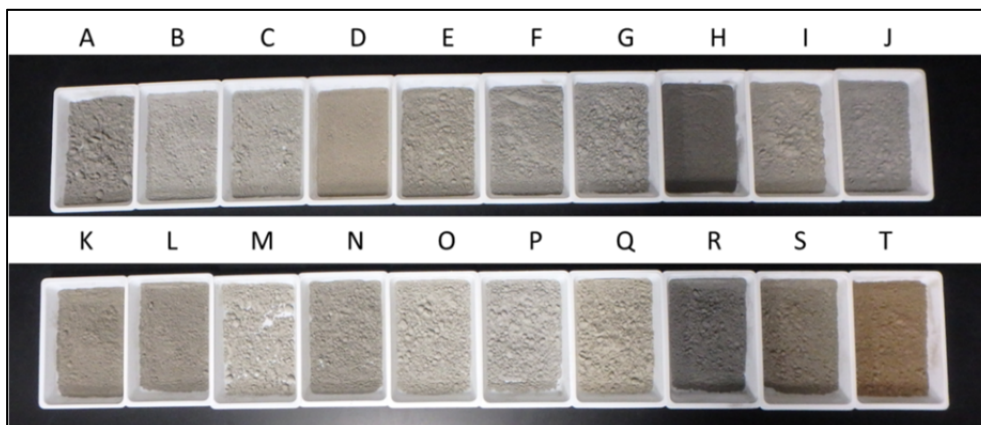


写真-1 全国石炭灰サンプル

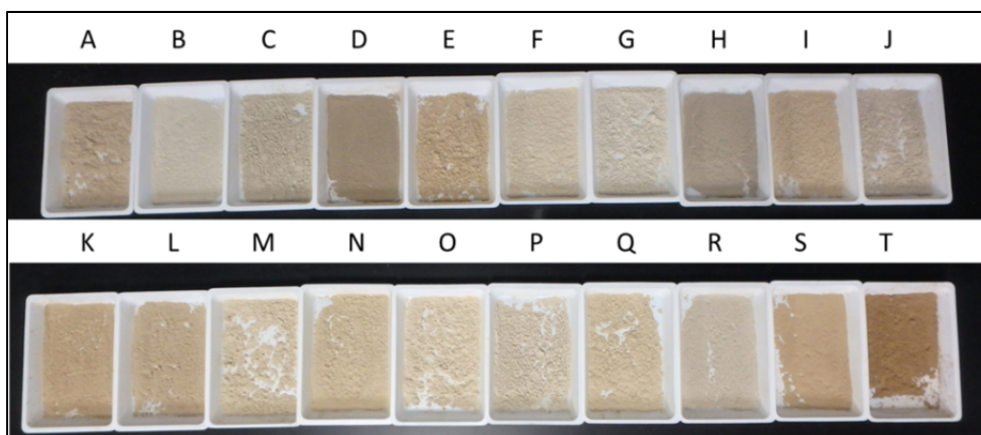


写真-2 強熱減量分析後の全国石炭灰サンプル

強熱減量測定に使用したサンプルを写真-1に、強熱減量測定後のサンプルを写真-2にそれぞれ示す。強熱減量測定前後でサンプルの変色が確認でき、主要成分に鉄分比率の高いサンプルでは褐色を帯びる傾向を示し、全体として白桃色に変化した。

### 3.2 溶出試験結果

エージング効果については、溶出試験結果から式(1)に示す溶出量の比を求めることにより評価した。

$$\text{溶出量の比} = \frac{\text{エージング(6ヶ月、12ヶ月)後の石炭灰の溶出量(mg/L)}}{\text{乾燥した原灰の溶出量(mg/L)}} \dots (1)$$

溶出量の比は湿潤養生によりエージングさせた石炭灰の溶出量を、乾燥した石炭灰の原灰の溶出量で割ったものである。例えば、エージング灰の溶出量が乾燥した原灰の溶出量の50%に留まれば溶出量の比は0.5となる。乾燥した原灰の溶出量を基準に比較するため、エージングさせていない石炭灰(養生期間0カ月)の溶出量の比はすべてのサンプル(A~T)において1となり、各サンプルの溶出量の比の基準値とした。

溶出試験項目は、これまでの研究<sup>3)</sup>において、水銀(Hg)や鉛(Pb)などの重金属類が確認できていないことから、六価クロム(Cr(VI))、セレン(Se)、ヒ素(As)、フッ素(F)、ホウ素(B)の5種類に絞り、分析を行った。

エージングによる溶出抑制効果を確認するため、湿潤養生期間が6ヶ月と12ヶ月の各サンプルを用いて溶出量の比を求めた。溶出量の比が基準値1より小さくなった場合には、溶出抑制効果があるものとみなす。

表-3に、溶出量の比が基準値1より小さくなったサンプルの割合を%で示すとともに、溶出量の比の平均値を示した。

表-3 重金属の溶出抑制がみられたサンプル数

重金属類	六価クロム	セレン	ヒ素	フッ素	ホウ素
溶出抑制効果	50%	100%	80%	100%	80%
溶出量の比	0.89	0.14	0.58	0.15	0.39
上段: 6ヶ月養生	0.98	0.19	0.55	0.15	0.52
下段: 12ヶ月養生					

### 3.2.1 セレン及びフッ素

全てのサンプルで溶出量の比が1より小さくなり、顕著なエージング効果が確認できたセレンとフッ素について、縦軸に溶出量の比を、横軸に湿潤状態での養生期間を示したグラフを図-1、図-2に示す。

セレンとフッ素については、溶出量の比で比較すると、セレンでは6ヶ月後が平均で0.14、12ヶ月後が平均で0.19、フッ素では6ヶ月後と12ヶ月後がともに平均で0.15に低下した。長期安定性についても、6ヶ月後と12ヶ月後の結果から、その溶出抑制効果が持続していることが確認できた。

### 3.2.2 六価クロム

六価クロムは、半数のサンプルで溶出量の比が1より小さくなったが、原灰の溶出量に比べて、湿潤状態でエージングさせた溶出量の比が単純に減少するような傾向はみられなかった。この原因を検討するために、表-2に示すサンプル中の主要元素、特にケイ素とカルシウムに着目し、その含有量と六価クロムの溶出抑制効果との関連性を検討した。

ケイ素含有量と六価クロムの溶出量の比の関係を図-3に示す。ケイ素含有量と溶出量の比には相関関係がみられ、ケイ素含有量が低いほど、六価クロムに対するエージング効果がみられ、ケイ素含有量が20wt%より低ければ、その溶出量の比は基準値1よりも低くなる傾向を示した。

カルシウム含有量と六価クロムの溶出量の比の関係を図-4に示す。カルシウム含有量が高いほど、六価クロムに対するエージング効果がみられ、カルシウム含有量が15wt%より高ければ、その溶出量の比は基準値1よりも低くなる傾向を示した。

以上の結果から、ケイ素含有量が20wt%以下の新生

灰とカルシウム含有量が15wt%以上の新生灰に対しては、湿潤養生による六価クロムへのエージング効果が期待できると推測された。

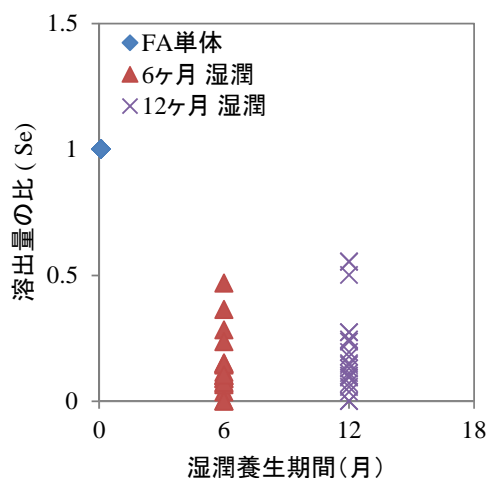


図-1 湿潤養生による溶出量変化 (セレン)

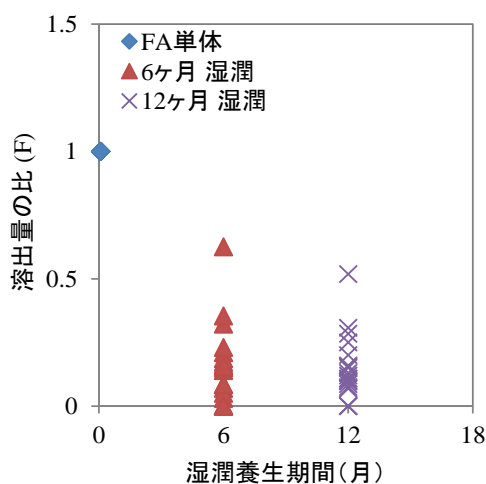


図-2 湿潤養生による溶出量変化 (フッ素)

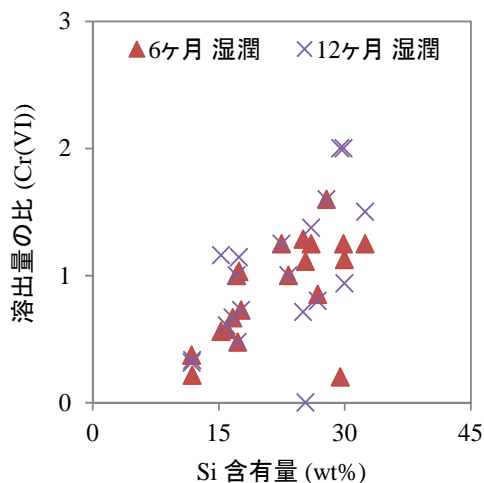


図-3 溶出量の比と主要成分との相関 (ケイ素)

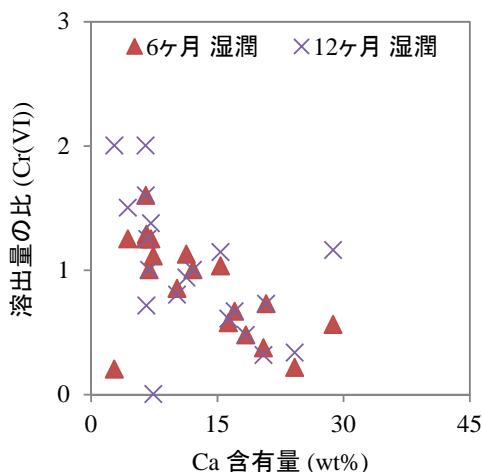


図-4 溶出量の比と主要成分との相関 (カルシウム)

### 3.2.3 ヒ素及びホウ素

ヒ素とホウ素については、溶出抑制効果を示すサンプルは表-3に示すように80%であった。各養生期間での溶出量の比で比較すると、ヒ素では6ヶ月後が平均0.58、12ヶ月後が平均0.55となり、ホウ素では6ヶ月後が平均0.39、12ヶ月後が平均0.52となり、セレンやフッ素よりも低い値を示した。また、再乾燥時の溶出量の比は他の重金属同様に増加する傾向を示したが、石炭灰中にある金属類の含有量やpHとの関連性もみられず、他の要因も含め、今後さらに検討する必要がある。

### 3.2.4 エージング灰の乾燥による影響

「エージング効果が顕著であったセレンとフッ素」、「エージング効果よりもケイ素やカルシウムの含有量に相関を持つ六価クロム」に対し、エージング後の再乾燥における溶出について検討を行った。12ヶ月養生の各サンプルを用いて、縦軸に乾燥後の溶出量の比、横軸に乾燥前の溶出量の比を取り、図-5、図-6、図-7に示した。各図中の破線は乾燥前後でその溶出量が等しい値を示している。

ほぼ全ての点が、破線よりも上部に存在しており、湿潤状態でのサンプルに対する溶出量の比に比べ、湿潤状態から再乾燥させたサンプルに対する溶出量の比は高い傾向を示した。

セレンは湿潤状態での溶出量の比が0.5であっても乾燥することで溶出量の比が増加する傾向がみられる。一方、フッ素は同様な傾向がみられるものの、乾燥時でも溶出量の比が基準値1より小さく、溶出抑制効果を維持しやすい重金属と言える。いずれにしても湿潤状態での溶出抑制効果が高いため、石炭灰の管理には湿潤状態を保つことが重要となる。

図-7により、六価クロムに対しても、乾燥後の溶出量の比が増加していることから、湿潤状態での養生が溶出抑制に有効であることがいえる。

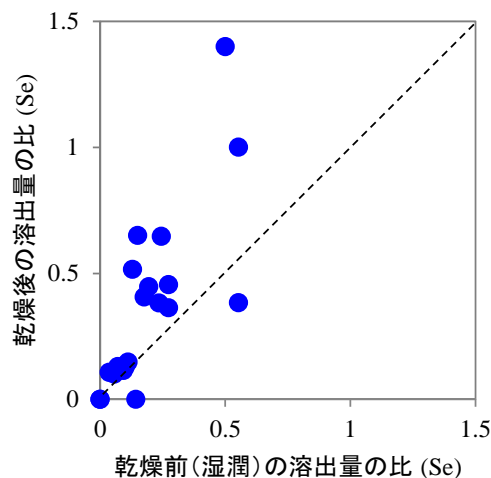


図-5 湿潤サンプルと乾燥サンプルの溶出量の相関 (セレン：12ヶ月養生比較)

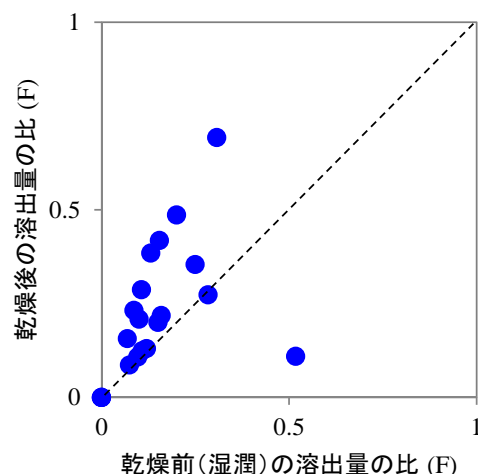


図-6 湿潤サンプルと乾燥サンプルの溶出量の相関 (フッ素：12ヶ月養生比較)

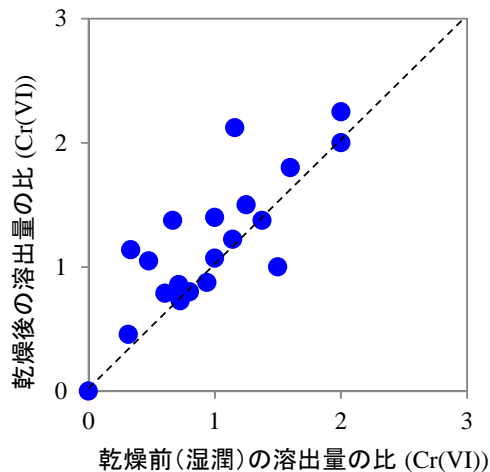


図-7 湿潤サンプルと乾燥サンプルの溶出量の相関 (六価クロム：12ヶ月養生比較)

### 3.2.5 新生灰とエージング灰の特徴比較

石炭灰はたとえ同じ火力発電所由来であっても使用する石炭の産炭地が様々であり、かつ混合燃焼も実施されていることから、その性状を特定、定義することは難しい。これまで得られたエージング灰に関する特性をこれまで知られている情報と併せて表-4に示す。

エージング灰は新生灰に比べ、性状が安定しており、既に大量に埋め立てられているので、需要量に応じた資材の安定供給が期待できる。原料として考えた場合、既にストックされており、性状も事前のボーリング調査等で確認できる。以上のことから、新生灰に加え、エージング灰も再資源化に有用な材料となりうる。

表-4 新生灰とエージング灰の特性比較

項目	新生灰	エージング灰
性状変動	激しい	安定している
重金属溶出量	多い	少ない (エージング効果など)
事前性状把握	できない	ボーリングで可能
一日当たりの供給量	上限あり	上限なし
土工材料としての活用	量的ミスマッチング	需要に合わせられる
安定供給のための ストックヤード	必要	不要 (貯灰場がストック ヤード換わり)
最適配合決定	リスク回避のため 安全側の配合	事前性状把握から 最適配合化

## 4. まとめ

石炭灰に含まれる重金属に対するエージング効果について、日本全国から収集した石炭灰を用いて、加湿により模擬エージング灰を作成し、溶出抑制効果を確認するため試験を行った。その結果を以下にまとめる。

- 1) セレン、フッ素に対しては、エージング効果により、全てのサンプルに対して溶出抑制効果と長期安定性がみられた。また、溶出抑制効果は湿潤状態での養生により保持されることから、養生方法に注意が必要である。
- 2) 六価クロムに対する、エージング効果による溶出抑制は、エージング灰中のケイ素含有量とカルシウム含有量に影響され、ケイ素含有量が20%以下、カルシウム含有量が15%以上の石炭灰に、抑制効果が高いと推測された。
- 3) ヒ素、ホウ素に対しては、他の重金属と同様に、80%のサンプルに対して溶出抑制効果がみられた。抑制効果の機構については石炭灰中にある金属の含有量やpH以外の要因も含め、検討する必要がある。
- 4) エージング効果が顕著であったセレンやフッ素、

エージング効果が低い六価クロムに対しても、再乾燥により溶出量の比は高くなる傾向を示したことから、湿潤状態での養生が溶出抑制に有効であることがいえる。

湿潤状態で貯灰場に埋め立てられていたエージング灰を掘り起して活用する際には乾燥状態になることも考えられる。確実にエージング灰からの溶出を制御するためには、セメントや不溶化材の利用もあわせて検討する必要がある。今後は様々な材料を組合せ、石炭灰混合材料の開発を進めていきたい。

## 謝辞

本稿をまとめるにあたり、支援頂いた経済産業省資源エネルギー庁ならびに財団法人石炭エネルギーセンターの関係各位に深く感謝いたします。

## <参考文献>

- 1) 一般財団法人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25年度実績)”，2014。
- 2) 川口正人，浅田素之，堀内澄夫，堀尾正毅：“前処理を変化させたセメント系固化材改良土の六価クロム溶出特性”，廃棄物学會論文誌，Vol.15，No.1，pp37-44，2004。
- 3) 林錦眉，長岡壮明，田野崎隆雄，佐伯竜彦：“石炭灰フライアッシュからの重金属溶出について”，土木学会第60回年次学術講演会講演概要集，pp859-860，2005。
- 4) 田島隆俊，井手一貴，千野裕之，山田祐樹，佐々木徹，熊谷祐一：“石炭灰の重金属不溶化と改良盛土材の環境安全性”，大林組技術研究所報，No.79，2015。
- 5) 一般財団法人石炭エネルギーセンター：“港湾工事における石炭灰混合材料の有効利用ガイドライン”，2011。
- 6) 一般財団法人石炭エネルギーセンター：“石炭灰混合材料有効利用ガイドライン(震災復興資材編)”，2014。
- 7) 一般財団法人石炭エネルギーセンター：“石炭灰混合材料有効利用ガイドライン(高規格道路編)”，2015。
- 8) 平成26年度石炭灰利用技術振興費補助事業 調査報告書 石炭灰有効利用調査(都市基盤整備資材としての利用に関する基礎調査)，2015。
- 9) 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-既成灰の性状と土工材料としての適用性”，電力中央研究所報告，No.V08031，2009。
- 10) 齊藤栄一，叶琢磨，島岡隆行：“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”，環境工学研究論文集・第47巻，pp615-625，2010。
- 11) 堀内澄夫，玉置克之，尾上篤夫，後藤茂：“フライアッシュの強度特性に関する研究”，清水建設研究報告・第39号，pp1-9，1984。
- 12) 平成23年度石炭灰利用技術振興費補助事業 試験研究成果報告書 石炭灰の有効利技術に関する研究(石炭灰有効利用促進調査石炭灰基礎特性等調査)，2011。他