論文　石炭灰硬化体からの六価クロムの溶出とその抑制に関する研究

林　錦眉[*1]・余　其俊[*2]・久田　真[*3]・長瀧 重義[*4]

要旨：本研究は，石炭灰硬化体からの六価クロム（以下，Cr(VI)）の溶出特性とその抑制策としてのセメント並びに混和材等の添加効果に関して検討を行ったものである。その結果，各試料からの溶出量は水和活性に関わる原灰の物理化学特性及び硬化体の成型方法によって異なるが，原灰の Cr 含有量との直接な関係は本研究では認められなかった。また，石炭灰に水を添加し，硬化させることにより Cr(VI)溶出量が低減できること，高炉スラグ微粉末の還元作用によって Cr(VI)の溶出が抑制されることがわかった。なお，本研究を通じて，高炉スラグ微粉末の還元能力の評価方法を提案した。

キーワード：石炭灰，六価クロム，高炉スラグ微粉末，還元能力

1.　はじめに

日本では，石炭火力発電の拡大に伴い石炭灰の発生量が増加しつつあり，その有効利用が望まれている。しかしながら，原料となる石炭の多くは海外産の物であり，石炭灰の性状も多様化しているのが現状である。この結果，重金属類などの含有量も様々なものがあり，その中で，重金属の溶出量が環境基準を超える例もある。

本研究では，異なる火力発電所から産出された 3 種類の石炭灰を対象とし，灰そのもの，及びこれらを使用したスラリー供試体と締固め供試体に対して，環境庁告示第 46 号試験法に準じて Cr(VI)の溶出実験を行った。また，Cr(VI)の溶出抑制策として高炉スラグ微粉末及びセメントの添加効果についての検討を行った。

2.　実験概要

2.1　使用材料の基本的性質

表-1 に本研究で使用した 3 種類の石炭灰（以下，A 灰，B 灰，C 灰），市販の普通ポルトランドセメント（以下，OPC）及び高炉スラグ微粉末 4000，8000（以下，S4000，S8000）の物理特性と結晶化度を，**表-2** に石炭灰の主成分含有量を示す。なお，本研究で対象とした 3 種類の石炭灰について行った XRD 測定結果から，いずれの灰の主要結晶鉱物も石英とムライトであることがわかった。

表-1　材料の物理特性と結晶化度

材料	ブレーン比表面積(cm^2/g)	平均粒径*（μm）	Cr 含有量(mg/kg)	結晶化度(%)
A 灰	4000	31.8	55	46.9
B 灰	4110	10.9	140	35.5
C 灰	3210	23.8	100	35.7
OPC	3320	14.5	53	未測定
S4000	4260	14.9	16	非結晶体
S8000	8360	5.8	未測定	非結晶体

＊：レーザー回折によるメディアン径

2.2　供試体の作製と養生

(1)　スラリー供試体

A 灰及び B 灰に対して，S4000，S8000 及び OPC をそれぞれ添加し，純水を用いてφ50×100mm の円柱形スラリー供試体を作製した。供試体は 20±2℃の恒温室内で 1 週間の密封養生

*1　新潟大学大学院　自然科学研究科（正会員）
*2　華南理工大学教授　材料学院　工博
*3　新潟大学助教授　工学部建設学科　工博（正会員）
*4　新潟大学教授　工学部建設学科　工博（正会員）

表-2 石炭灰主成分含有量(%)

種類	Ig.loss	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	P_2O_5	MnO	TiO_2	V_2O_5	Na_2O	K_2O	Total
A 灰	1.30	47.70	5.21	23.00	10.30	2.80	0.29	0.83	0.06	1.06	0.04	2.15	1.09	95.83
B 灰	0.70	49.20	9.67	26.00	3.97	2.15	0.22	0.46	0.02	0.96	0.04	0.80	1.92	96.11
C 灰	3.30	48.40	12.40	22.90	4.30	1.00	0.20	未測定	0.08	1.20	未測定	0.40	1.20	95.38

を行った後に脱型し，更に所定材齢（28 日,120 日）まで同一の恒温室内にて湿布養生を行った。S4000 及び S8000 の添加量は 0, 3 及び 6%とし，OPC は 0 及び 3%に設定した。純水（電気抵抗 18.0MΩ・cm 以上）を用い，スラリーを JIS A 5201 に準じたフローで 240 となるように調節した。なお, 使用水比は灰の種類と配合により 23.8～36.4%の範囲であった。更に，高炉スラグ微粉末の Cr(VI)溶出抑制効果を確認するため，純水の代わりに濃度 0.10ppm の Cr(VI)水溶液を用い，同様の配合で供試体を作製した。

(2) 締固め供試体

A 灰, B 灰及び C 灰に S4000, S8000 及び OPC をそれぞれ添加し，純水を用い，JIS A 1210 の第一方法に準じ, 2.5kg のランマーを使用して 3 層×25 回で締め固めた φ100×127mm の円柱形締固め供試体を作製した。供試体は，締固め後直ちに脱型して, 20±2℃の恒温室内で所定材齢（28 日，91 日）まで湿布養生を行った。S4000 及び S8000 の添加量は 0, 3, 及び 6%とし, OPC の添加量は 0 及び 3%に設定した。使用水比は, 供試体が最適含水比となるように調整した。なお，使用水比は灰の種類と配合により 15.0～19.8%の範囲であった。

2.3 振とう抽出実験

スラリー供試体及び締固め供試体は，所定の材齢において，2mm 以下となるように粉砕し，60℃に設定した乾燥炉で 24 時間, 続いて真空デジケータ中に 2 時間静置して乾燥させた後，粉砕試料 50g を質量比 10 倍の純水に投入し, 電動式水平振とう機（回転数 200rpm，ストローク 50mm）により 6 時間の連続振とうを行った。その後，遠心分離装置を用いて回転数 3000rpm にて 20 分間の遠心分離を行い，孔径 0.45μm のメンブレンフィルタでろ過した液体を抽出液として試験に供した。石炭灰及び OPC の粉体材料についても，同様の方法で振とう抽出実験を行った。

2.4 クロムの定量

抽出液体中の全 Cr 濃度の定量は ICP 発光分光分析法によって行い，Cr(VI)はジフェニルカルバジド吸光光度法によって定量した。

2.5 高炉スラグ微粉末による Cr(VI) の固定・還元実験

一定濃度（0.00，0.10，0.20 及び 0.50ppm）の Cr(VI)水溶液に S4000 及び S8000 をそれぞれ 2, 4，6，10，15 及び 20%入れ，20±2℃の温度下で 20 時間攪拌した後，ろ過して得た溶液の全 Cr 濃度と Cr(VI)濃度を測定した。

2.6 高炉スラグ微粉末の還元能力評価実験

高炉スラグ微粉末 50g と蒸留水 100ml を混合し，24 時間振とうした後，ろ過した液体の酸化還元電位 ORP1 を測定する。この後，振とう液と同じ pH となるように調節した蒸留水の酸化還元電位 ORP2 を測定する。ここで,

$$\Delta ORP = ORP2 - ORP1 \geqq 50\,mV \qquad (1)$$

であれば，高炉スラグ微粉末が還元性を持つと判断する [1)]。

次に 0.1M 硫酸四価セリウム水溶液 40ml に高炉スラグ微粉末 2.0g を混合したものを 2 時間振とうし，1/40M の酸化還元指示薬（フェロイン）を用い, 振とう液中の残存四価セリウムを 0.1M 硫酸第一鉄で滴定する。ここで,

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+} \qquad (2)$$

によって，高炉スラグ微粉末により還元された四価セリウム量が得られるが，この値を酸素消費量に換算し, 高炉スラグ微粉末の還元能力(表示単位： $mmolO_2/g$）を求める [1) 2)]。

3.　添加材を用いない場合の Cr(VI)の溶出

3.1　粉体自体からの Cr(VI)の溶出

粉体材料の石炭灰 A，B，C の振とう抽出液体の Cr(VI)濃度はそれぞれ 0.176，0.063 及び 0.048ppm であり，A 灰及び B 灰の溶出量は環境基準限値の 0.05ppm を超える結果となった。ここで，A 灰の Cr 含有量は対象とした 3 種類の石炭灰の内で最も小さく，比表面積も B 灰と同じレベルであるが，Cr(VI)の溶出量は他の 2 種を大きく上回った。これは，**表-1** に示すように A 灰の結晶化度が高い，即ちガラス化率が低いこと，また，**表-2** に示すように A 灰は Ca 含有量が多く，水和活性が比較的高いこと等が原因であると考えられる。これに対し，B 灰並びに C 灰はガラス化率が高く，Cr 成分がガラス化した粒子中に固定されて溶出し難いため，溶出量が少なかったと考えられる。これらの結果から，灰中の Cr 含有量と溶出量の直接な関係は認められなかった。これに対して，ICP によって測定した各試料の全 Cr 溶出量は試料それぞれの Cr(VI)溶出量とほぼ同じレベルであった。以上の結果から，石炭灰から溶出する Cr は主として Cr(VI)であると推察される。

3.2　スラリー供試体からの Cr(VI)の溶出

図-1 に添加材を混合していない A 灰及び B 灰のスラリー供試体からの Cr(VI)溶出量を示す。**図-1** によれば，A 灰を用いたものは B 灰を用いたものより Cr(VI)の溶出量が大きくなっていることが明らかである。また，いずれの石炭灰を使用したものについても，スラリー供試体からの Cr(VI)溶出量は粉体そのものからの溶出量より低く，かつ測定時材齢の増加に伴って，Cr(VI)の溶出量が低下していることがわかる。これらの結果から，石炭灰に水のみを加えて硬化させるだけでも，ある程度は Cr(VI)の溶出を低減できると考えられる。

図-2 に材齢 28 日における A 灰並びに B 灰を用いたスラリー供試体の SEM 画像を示す。これによれば，B 灰を用いたスラリー供試体中の石炭灰粒子の表面は，供試体作製時の状態とほぼ変化していないことが確認されたが，A 灰を用いたスラリー供試体中の粒子の表面は破裂現象があり，針状水和物を生成したことが認められる。なお，粉末 XRD 回折分析から，A 灰を用いたスラリー供試体中には AFt の生成を確認できた。以上の結果から，A 灰が B 灰より高い水和活性を有すると考えることができる。

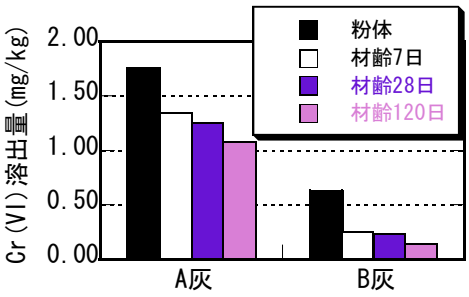

図-1　スラリー供試体からの Cr(VI)溶出量

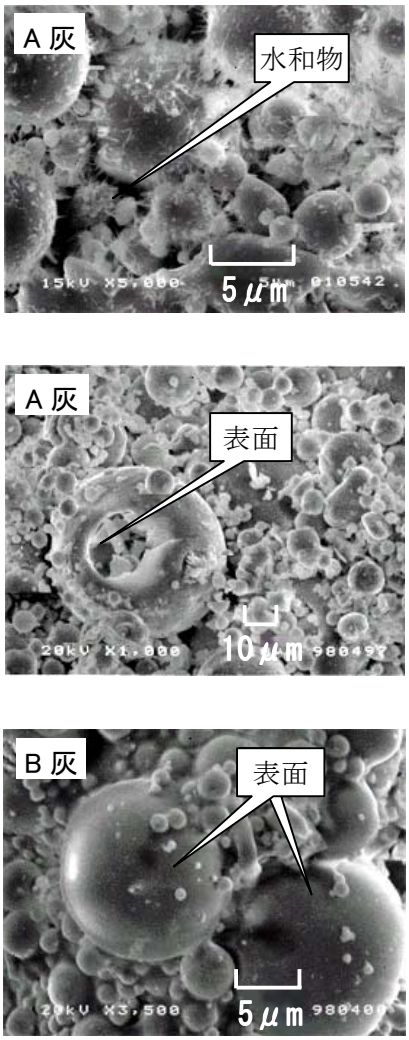

図-2　材齢 28 日スラリー供試体の SEM 画像

3.3　締固め供試体からの Cr(VI)の溶出

図-3 に，添加材を混合していない締固め供試体からの Cr(VI)溶出量の分析結果を示す。この図と図-2 を比較すると，全体の傾向として，スラリー供試体より締固め供試体の方が Cr(VI)の溶出量が多いことが認められる。また，A 灰及び C 灰を用いた締固め供試体からの溶出量は，スラリー供試体からの溶出量(図-2)と異なり，材齢の進行に伴って溶出量が低減せず，逆に増加の傾向が見られた。更に，図中ではそれぞれ A，B，C 各灰の粉体としての溶出量をあわせて示しているが，B 灰を用いた締固め供試体については，粉体自身からの溶出量よりも増加する傾向にあり，このような傾向は C 灰を用いた供試体においても同様である。

これらの理由としては，締固め実験中に与える外力により，石炭灰の粒子構造が破壊され，含有している Cr(VI)が溶出しやすくなるからであると考えられる。特に，粉体レベルでの Cr 含有量が相対的に大きい B 灰及び C 灰においてこの外力の影響が大きいと推察される。なお，各供試体からの溶出量の経時変化については，現在のところ不明確な点が多く，これまで得られたデータで説明するのが困難であり，今後の課題である。

4.　Cr(VI)の溶出に対する高炉スラグ微粉末の吸着と還元作用

4.1　高炉スラグ微粉末の添加による Cr(VI)吸着と還元

図-4 に，S4000 及び S8000 を添加した Cr(VI)水溶液を 20 時間攪拌した後の残留 Cr 濃度の測定結果を示す。これらの図から，S4000 を添加した場合，全 Cr 濃度は変化せず，Cr(VI)濃度は S4000 の添加率に伴って減少した。この結果から，Cr(VI)は S4000 の添加によって三価 Cr に還元され，攪拌溶液中に残留したと考えることができ，Cr(VI)に対する S4000 の還元作用を示すものであると判断できる。これに対し，S8000 を添加した場合には，Cr(VI)の減少量が S4000

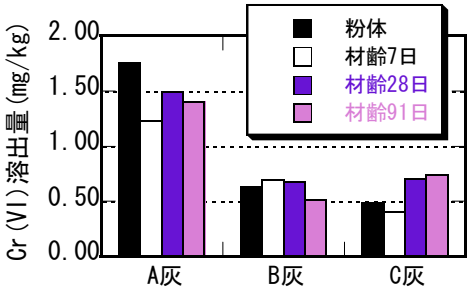

図-3　締固め供試体からの Cr(VI)溶出量

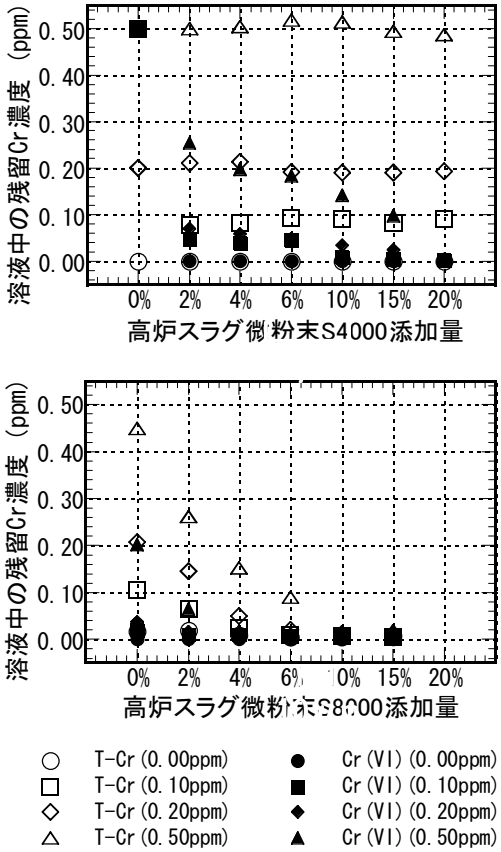

図-4　高炉スラグ微粉末の添加による溶液中の Cr 濃度の変化

表-3　高炉スラグ微粉末振とう液の pH，ORP 及び高炉スラグ微粉末の酸素消費量

種類	pH	ORP2 (mV)	ORP1 (mV)	△ORP (mV)	酸素消費量 ($mmolO_2/g$)
S4000	11.6	11	-252	263	0.30
S8000	12.6	-41	-297	256	0.44

を添加した場合より大きいだけでなく，全 Cr 濃度も減少しており，攪拌溶液中に全量が残留していないことを示す結果となった。以上より，S4000 よりも比表面積の大きな S8000 の場合には，Cr(VI)に対して効果的な還元作用を持つ上，

価数にかかわらず Cr イオンを吸着或いは固定する効果もあると考えることができる。

4.2 高炉スラグ微粉末の還元性の確認と還元能力の評価方法

表-3 に S4000 及び S8000 を混合した振とう液の pH, ΔORP と酸素消費量の測定結果を示す。これより，S4000 と S8000 の振とう液の ΔORP が 50mV 以上であることから，高炉スラグ微粉末がいずれも還元性であることが確認できた。また，S4000 及び S8000 の酸素消費量の分析結果は 0.30 及び 0.44 mmolO_2/g となったことから，S8000 の方が S4000 より還元能力が高いことがわかった。酸素消費量と Cr(VI)に対する還元能力との定量的な関連性については今後の課題である。

5. 添加材の混合による石炭灰硬化体からの Cr(VI)溶出量の変化に関する検討

5.1 スラリー供試体

図-5 に，0.10ppmCr(VI)水溶液を練り混ぜ水として使用し，A 灰及び B 灰を用いた材齢 28 日スラリー供試体に対して S4000 及び S8000 をそれぞれ所定量混合した場合の Cr(VI)の溶出量の変化を示す。なお，添加材の併用による効果を確認する目的で，図中には S4000 及び S8000 をそれぞれ単独で混合したもののほか，これらの添加材に OPC を併用した場合の Cr(VI)の溶出量の分析結果も示した。

これらの結果から，高炉スラグ微粉末の添加によって，石炭灰スラリー供試体からの Cr(VI)溶出量が低減し，0.10ppm Cr(VI)水溶液を混入しても，S4000 又は S8000 を単独で 3%添加することで，材齢 28 日以後，各供試体からの Cr(VI)溶出量も環境基準値以下とすることが確認できた。また，S8000 を混合したスラリー供試体の Cr(VI)溶出量は，S4000 を混合した場合よりも更に低減していることが確認でき，Cr(VI)の溶出に対する S8000 の抑制効果がより優れることが認められた。なお，S4000 或いは S8000 と OPC を併用した配合については，Cr(VI)溶出量の更

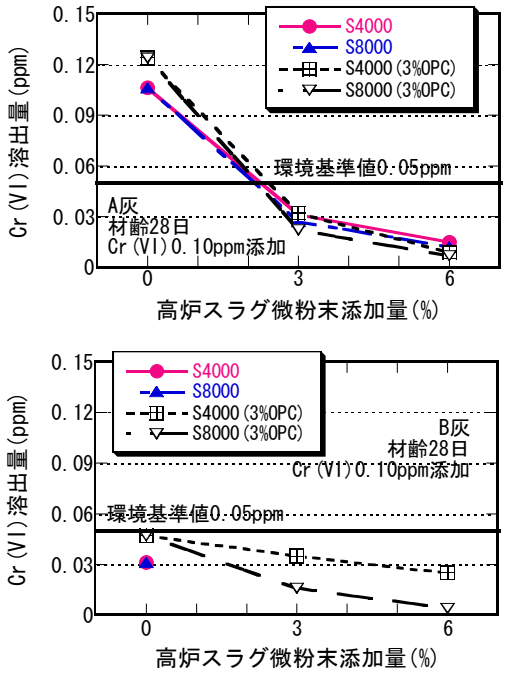

図-5 添加材の混合によるスラリー供試体からの Cr(VI)溶出量の変化

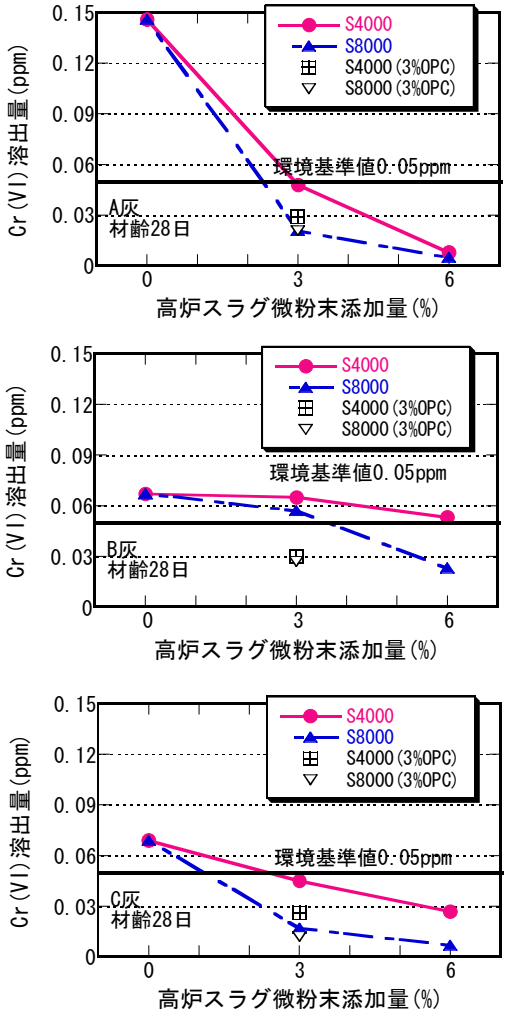

図-6 添加材の混合による締固め供試体からの Cr(VI)溶出量の変化

なる低減効果は認められなかった。

5.2 締固め供試体

図-6 に，A 灰，B 灰及び C 灰を用いた材齢 28 日締固め供試体に対して S4000 及び S8000 をそれぞれ所定量混合した場合の Cr(VI)の溶出量の変化を示す。なお，**図-5** と同様に添加材の併用による効果を確認する目的で，図中には S4000 及び S8000 をそれぞれ単独で混合したもののほか, これらの添加材に加えて OPC を使用した場合の Cr(VI)の溶出量の分析結果も示した。

これらの結果から，全体的な傾向として，締固め供試体からの Cr(VI)溶出量は S4000 あるいは S8000 の添加により低減し，その低減効果はスラグの添加量を増加させるほど増大することが認められる。

使用した石炭灰の種類別に評価すると，粉体のみからの溶出量が最も大きい A 灰を用いた締固め硬化体では，高炉スラグ微粉末の添加による Cr(VI)溶出量の低減効果が著しく，S4000 或いは S8000 を 3%混合することで，環境基準値以下とすることができた。また，B 灰及び C 灰を用いた締固め硬化体では，Cr(VI)溶出量の低減効果は小さいものの，S4000 或いは S8000 を 6%混合することで環境基準値以下とすることができた。なお，締固め供試体に関しては，添加材として S8000 を使用した方が S4000 を使用した場合よりも Cr(VI)の溶出量を低減させる効果が高いようである。

なお，添加材を併用した場合の分析結果については，B 灰及び C 灰の場合には添加材の併用によって Cr(VI)の溶出量が減少し，併用の効果が認められたが，A 灰の場合には添加材の併用による Cr(VI)溶出量の更なる低減効果は認められなかった。これについては，高炉スラグ微粉末の添加量を増加させて得られる還元作用よりも, 高炉スラグ微粉末と OPC を併用することで, Ca 含有量が少ない B 灰及び C 灰がポゾラン反応を生じて強度が増加し，硬化体が物理的に緻密になったためと考えることができる。

6. まとめ

本研究で得られた主な結論を以下に示す。

(1) 石炭灰及びその硬化体からの Cr(VI)溶出量は，石炭灰硬化体の成型方法によって異なる。また，締固め供試体からの Cr(VI)溶出量は，スラリー供試体よりも大きく，石炭灰の種類によっては，粉体単独からの溶出量を超えるものもある。

(2) 高炉スラグ微粉末或いは OPC を添加材として適切に混合することにより，石炭灰硬化体からの Cr(VI)溶出量が環境基準値以下に低減できる。ただし，この低減効果は石炭灰の種類によって異なる。

(3) 比表面積が大きな高炉スラグ微粉末は Cr(VI)に対する還元能力が高い。なお，比表面積の大きな高炉スラグ微粉末は，吸着能による Cr(VI)溶出抑制効果が期待できる。

(4) 高炉スラグ微粉末の還元能力を酸化還元滴定試験により求める酸素消費量で評価できる。

謝辞

本研究は，日本石炭利用総合センターの共同研究「石炭灰の有効利用技術に関する研究」成果の一部であり，関係各位に感謝いたします。

参考文献

1） Mizutani，S.，van der Sloot，H.A.，Sakai，S. : Evaluation of treatment of gas cleaning residues from MSWI with chemical agents, Studies in Environmental Science Vol.71 , Waste Materials In Construction ，pp.95-104，1997

2） 本浄高治　ほか : 基礎分析化学, 化学同人, pp.71-82，1998